

Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus umweltrelevanter Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO₂

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Dissertation

vorgelegt von:

Dipl.-Chem. Martin Klare

aus Dortmund

Referent: Prof. Dr. José A. C. Broekaert

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Jacobs

Tag der mündlichen Prüfung: 17.05.1999

Universität Dortmund

1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1996 bis Dezember 1998 im Fachbereich Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie der Universität Dortmund, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert durchgeführt, bei dem ich mich für die Aufgabenstellung und die gute Betreuung bedanken möchte.

Herrn Prof. Dr. H. Jacobs möchte ich an dieser Stelle für die zusätzliche Betreuung und die Übernahme des Korreferates danken.

Für die Finanzierung des Projektes, in dessen Rahmen die Arbeit angefertigt wurde, danke ich der Arbeitsgemeinschaft Solar des Landes Nordrhein-Westfalen. Darüberhinaus danke ich dem DAAD für die Finanzierung eines Forschungsaufenthaltes am Institut für Physikalische Chemie der TU Wien. Bedanken möchte ich mich ausdrücklich bei Herrn Prof. Dr. R. Bauer, von dem ich sowohl fachlich als auch außerfachlich lernen durfte. Meinen Kollegen aus der AGPC, insbesondere G. Waldner, P. Maletzky, H. Fallmann, A. Brüger, M. Davis und T. Krutzler danke ich für die freundliche Aufnahme und in jeder Hinsicht anregende Diskussionen. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. H. Hutter, unter dessen fachkundiger Einweisung die SIMS-Messungen durchgeführt wurden, für die gute fachliche und persönliche Betreuung. Dr. C. Schickling, Dr. G. Trötscher, Dr. A. Muth, Dr. C. Andrie, Dr. S. Schroeter, Dr. P. Heitland, Dr. F. Kohl und Dr. S. Luge verdienen meine Hochachtung für ihre allzeitige fachliche und außerfachliche Diskussionsbereitschaft. Darüberhinaus danke ich C. Bayer, K. Vogelsang und A. Saiz Zens für ihre Hilfe zur Charakterisierung der Photokatalysatoren. Herrn Dr. Krengel-Rothensee und der Fa. SPECTRO (Kleve) bin ich für die zur Verfügung gestellten Meßzeiten und Geräte zu Dank verpflichtet. Ferner möchte ich meinen Praktikanten M. Löflund, A. Hintz und S. Vadura für ihre experimentelle Leistung und viele Anregungen danken. Für die experimentelle Hilfe und angenehme Zusammenarbeit bedanke ich mich bei J. Scheen, T. Ebbinghaus, J. Baran und S. Krebs. Bei Herrn Prof. Dr. J. Pohl bedanke ich mich für die anregenden Diskussionen. Ferner gilt mein Dank für die DEMS-Messungen Herrn Dr. P. Bogdanoff vom Hahn-Meitner Institut (Berlin). Weiter bedanke ich mich bei allen, die einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben. Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die ein wesentliches zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Nicht zuletzt danke ich K. Simon, die die Höhen und Tiefen dieser Arbeit mitgetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Problem und Aufgabenstellung	1
1.2 Bedeutung des Stickstoffs	2
1.2.1 Anthropogener Eintrag von Stickstoffverbindungen in die Biosphäre	5
1.2.2 Toxikologie von Stickstoffverbindungen	7
1.3 Behandlung von Abwässern mit Stickstofffracht.....	9
2 Theoretische Grundlagen	12
2.1 Photochemie	12
2.1.1 Photokatalytische Behandlung von Abwässern und Umweltchemikalien	16
2.1.2 Vorkommen und Darstellung von TiO ₂	17
2.1.3 Physikalische und chemische Eigenschaften des TiO ₂	18
2.1.4 TiO ₂ als Photokatalysator	19
2.1.5 Modifizierung der photokatalytischen Eigenschaften von TiO ₂	22
2.1.6 Photokatalytische Güteziffern	24
2.1.7 Kinetik photokatalytischer Abbaureaktionen	25
3 Verwendete Analysemethoden	27
3.1 Bewertung von Analyseverfahren.....	27
3.2 Monitoring der photokatalytischen Abbauprozesse	28
3.2.1 Grundlagen der Chromatographie	28
3.2.2 Ionenchromatographie	32
3.2.3 Gaschromatographie	36
3.2.4 Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC).....	41
3.3 Charakterisierung der eingesetzten Photokatalysatoren.....	41
3.3.1 Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma	41
3.3.2 Cyclovoltammetrie	44
3.3.3 Ionensonden-Methoden	45
3.3.4 Diffuse Reflexionsspektrometrie	46
4 Experimenteller Teil.....	47
4.1 Analytischer Teil.....	47

4.1.1 Bestimmung anorganischer und organischer N-Verbindungen mittels HPIC.....	47
4.1.1.1 Bestimmung von NO_2^- und NO_3^- mittels HPIC.....	47
4.1.1.2 Bestimmung von NH_3 / NH_4^+ und aliphatischer Amine mittels HPIC.....	49
4.1.2 Bestimmung organischer N-Verbindungen mittels Gaschromatographie.....	51
4.1.2.1 Einfluß der Ofentemperatur.....	52
4.1.2.2 Einfluß des Luftvolumenstroms	54
4.1.2.3 Einfluß des H_2 -Volumenstroms.....	56
4.1.2.4 Einfluß des „Make-Up“-Volumenstroms	58
4.1.2.5 Einfluß der gleichzeitigen Veränderung von Luft- und H_2 -Zuführung.....	60
4.1.2.6 Simplexoptimierung	61
4.1.2.7 Bestimmung der Trennstufenzahl nach Kaiser.....	62
4.1.2.8 Bestimmung der Nachweisgrenze für Pirimicarb und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	62
4.1.3 Bestimmung der Quanteneffizienz photokatalytischer Reaktionen	64
4.1.4 Bestimmung der aus den TiO_2 -Pulvern ausgelaugten Dotierungselemente mittels ICP-OES	67
4.2 Photokatalytischer Abbau von Stickstoffverbindungen	70
4.2.1 Aufbau der Bestrahlungsapparaturen	70
4.2.1.1 Photokatalytischer Abbau von Alkyl- und Alkanolaminen.....	73
4.2.1.2 Photokatalytischer Abbau von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	74
4.2.1.3 Photokatalytischer Abbau von $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$, $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	77
4.2.1.4 Vergleich der photokatalytischen Abbaureaktionen von Alkyl- und Alkanolaminen .	80
4.2.1.5 Photokatalytischer Abbau weiterer N-Verbindungen.....	88
4.2.1.6 Bestimmung gasförmiger Abbauprodukte mittels DEMS.....	93
4.2.2 Photokatalytischer Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ unter Einsatz Pt- beschichteter und kommerzieller TiO_2 -Pulver	96
4.2.2.1 Darstellung photoplatinierter TiO_2 -Pulver	96
4.2.2.2 Charakterisierung der eingesetzten TiO_2 -Pulver	97
4.2.2.3 Abbauersuche unter Einsatz reiner und photoplatinierter TiO_2 -Pulver.....	101
4.2.3 Photokatalytischer Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ unter Einsatz dotierter TiO_2 -Pulver	105
4.2.3.1 Mit Al dotierte TiO_2 -Pulver.....	105
4.2.3.2 Mit Ga dotierte TiO_2 -Pulver	112
4.2.3.3 Mit In dotierte TiO_2 -Pulver	116
4.2.3.4 Mit Fe dotierte TiO_2 -Pulver.....	119

4.2.3.5 Mit V dotierte TiO ₂ -Pulver.....	123
4.2.3.6 Mit Zr dotierte TiO ₂ -Pulver.....	127
4.2.3.7 Vergleich der dotierten TiO ₂ -Pulver.....	129
4.2.3.8 Berechnungen der Elektronendichte p-dotierter TiO ₂ -Pulver	135
4.2.3.9 Elution von Dotierungselementen aus TiO ₂ -Pulvern	140
4.2.3.10 Reines TiO ₂	141
4.2.3.11 Mit Al, Ga und In dotiertes TiO ₂	142
4.2.3.12 Mit Fe dotiertes TiO ₂	150
4.2.3.13 Mit V und Zr dotiertes TiO ₂	152
4.2.4 Photokatalyse unter Einsatz von immobilisiertem TiO ₂	153
4.2.4.1 Herstellung und Charakterisierung des immobilisierten TiO ₂	153
4.2.4.2 Photokatalytischer Abbau von (C ₂ H ₅) ₂ NH und ClC ₆ H ₄ NH ₂ unter Einsatz reiner und dotierter TiO ₂ -Schichten.....	167
4.2.5 Photokatalytischer Abbau von C ₂ H ₅ NH ₂ und (C ₂ H ₅) ₂ NH mit Hilfe von Sonnenstrahlung im Technikumsmaßstab.....	170
4.3 Einsatz der Photokatalyse mit anderen Abwasserbehandlungsverfahren.....	174
4.3.1 Kombination von Photokatalyse und Ozonolyse.....	174
4.3.1.1 Optimierung der Abbaubedingungen	175
4.3.1.2 Vergleich der Abwasserreinigungsverfahren	178
4.3.1.3 Einfluß der Struktur der N-Verbindung auf die Mineralisierungseffizienz	185
4.3.1.4 Vergleich der Photokatalyse mit TiO ₂ und paralleler Ozonolyse mit dem Photo- Fenton-Verfahren.....	193
4.3.1.5 Abbau einer realen Gülleprobe.....	194
4.3.2 Kombination von Photokatalyse und biologischer Abwasserreinigung.....	195
5 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.	203
5.1 Analytische Untersuchungen.....	203
5.2 Photokatalytische Detoxifizierung	204
6 Ausblick	208
7 Chemikalien und Geräte.....	211
7.1 Chemikalien und Lösungen	211
7.2 Geräte.....	214
7.3 Sonstige Hilfsmittel	216

8 Anhang	217
9 Literatur	218

Abkürzungsverzeichnis

AFM	„Atomic Force Microscopy“
AOP	„Advanced Oxidation Process“
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CB	„Currence Band“
C_{DS}	Doppelschichtkapazität
DEMS	„Differential Electrochemical Mass Spectrometry“
e_{cb}^-	„Currence Band Electron“
e_{tr}^-	„Trapped Conduction Band Electron“
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDX	„Energy Dispersive X-Ray Analysis“
ESI	„Elektrospray-Ionisation“
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HETP	„Height Equivalent to a Theoretical Plate“
HPIC	„High Performance Ion Chromatography“
HPICE	„High Performance Ion Chromatography Exclusion“
HPLC	„High Performance Liquid Chromatography“
h_{vb}^+	„Valence Band Hole“
IC	Ionenchromatographie
ICP	„Inductively Coupled Plasma“
ICP-OES	„Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry“
LC-MS	„Liquid Chromatoraphy – Mass Spectrometry“
LD ₅₀	Letale Dosis für 50 % der Individuen

MS	„Mass Spectrometry“
NTA	Ntrilotriacetat
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PE	Polyethylen
pH _{zpc}	„zero point of charge“
PND	Phosphor- / Stickstoff-Detektor
PROPHIS	Parabolrinnenanlage für organische, photochemische Synthesen im Sonnenlicht
PTFE	Polytetrafluoroethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SCIC	„Single Column Ion Pair Chromatography“
SIMS	„Secondary Ion Mass Spectrometry“
SNMS	„Sputtered Neutrals Mass Spectrometry“
TISAB	„Total ionic strength adjustment buffer“ (Ionenstärkepuffer)
TRIS	Tetra-(hydroxymethyl)-aminomethan
VB	„Valence Band“
XBO	Xenonbogen

1 Einleitung

1.1 Problem und Aufgabenstellung

Die Belastung von Oberflächen- und Grundwasser durch Abwässer mit hoher Stickstofffracht wird zunehmend problematisch. Erhöhte Konzentrationen an Stickstoffverbindungen können zu erheblichen Umweltproblemen führen, da diese häufig eine ökotoxikologische, in einigen Fällen sogar humantoxikologische Wirkung haben. Ihre Beseitigung stellt in zunehmenden Maße eine wichtige Aufgabe unserer hochtechnisierten Gesellschaft dar.

Zur Abwasserbehandlung stehen heutzutage bereits eine Reihe unterschiedlicher Verfahren zur Verfügung, aus denen, je nach Zusammensetzung und Konzentration der zu entfernenden Schadstoffe, ein optimales Verfahren oder Verfahrenskombination ausgewählt werden kann. Die Möglichkeiten der Abwasserbehandlung lassen sich in mechanisch-physikalische Abtrennungsverfahren, mikrobiologische und abiotische, chemisch-physikalische Verfahren einteilen. Die mechanisch-physikalischen Abtrennungsverfahren bieten, wie schon der Name sagt, nur die Möglichkeit zur Abtrennung der Schadstoffe ohne deren Zerstörung und machen deshalb eine Nachbehandlung erforderlich. Der Einsatz mikrobieller Verfahren ist durch spezielle Kombinationen und wechselnde Konzentrationen der Schadstoffe stark begrenzt. Ein anderer Weg zum Abbau umweltbelastender Stoffe führt über die Zugabe chemischer Oxidantien. Dieser Weg ist insbesondere bei großen Abwassermengen mit hohen Kosten verbunden und kann zu einer Reihe toxischer Nebenprodukte führen. Eine Alternative dazu kann die photokatalytische Detoxifizierung darstellen, bei der dem Abwasser ein Halbleitermaterial als Photokatalysator zugesetzt wird. Durch Strahlung hinreichender Energie in Verbindung mit O_2 kann eine Oxidation nahezu aller organischen und einiger anorganischer Schadstoffe realisiert werden.

Der bereits gelungene photokatalytische Abbau von NH_3/NH_4^+ mit TiO_2 als Photokatalysator sollte hier auf den Abbau aliphatischer und aromatischer Stickstoffverbindungen erweitert werden [1]. Der Einfluß der Struktur der Stickstoffverbindungen auf die Abbaugerichte war dabei zu beachten und die entsprechenden Mechanismen zu klären. Darüber hinaus war der Einfluß relevanter Parameter auf Abbauraten und Produktbildung zu untersuchen. Für die Bestimmung der eingesetzten und während der Experimente gebildeten Stickstoffverbindungen waren Analyseverfahren zu entwickeln. Desweiteren sollte im Rahmen dieser Arbeit die Einsatzmöglichkeiten dotierter und photoplatinierter TiO_2 Photokatalysa-

toren studiert werden. Der Einfluß der Dotierung auf die elektronische Struktur des Photokatalysators war zu untersuchen. Ferner waren Studien zum Abbau von Stickstoffverbindungen mit immobilisierten Photokatalysatoren durchzuführen. Die erzeugten Schichten sollten mittels oberflächenanalytischer Methoden charakterisiert werden. Im Hinblick auf eine technische Anwendung war die Kombination der Photokatalyse mit anderen Abwasserreinigungsverfahren zu prüfen. Darüberhinaus sollte ein Weg für die Übertragung des Abbauverfahrens auf reale Bedingungen anhand eines Upscalings und durch Abbauversuche an realen Proben aufgezeigt werden.

1.2 Die Bedeutung des Stickstoffs in der Umwelt

Stickstoff steht an 11. Stelle der Häufigkeitsverteilung der Elemente und ist mit ca. 0,33 Gew.-% am Aufbau der Erdrinde beteiligt. In elementarer Form kommt Stickstoff als wesentlicher Bestandteil der Luft vor (78,09 Vol.-%, bzw. 75,51 Gew.-%). Gebunden tritt er hauptsächlich in Form von Nitraten (z.B. NaNO_3 , Chilesalpeter) auf [2,3]. In Verbindungen mit anderen Elementen kann Stickstoff prinzipiell alle Oxidationsstufen zwischen -3 und +5 annehmen. Obwohl sein Anteil an lebender Materie nur ca. 3-Gew.-% beträgt ist Stickstoff für den Aufbau und Erhalt von menschlichem, tierischem und pflanzlichen Leben von zentraler Bedeutung.

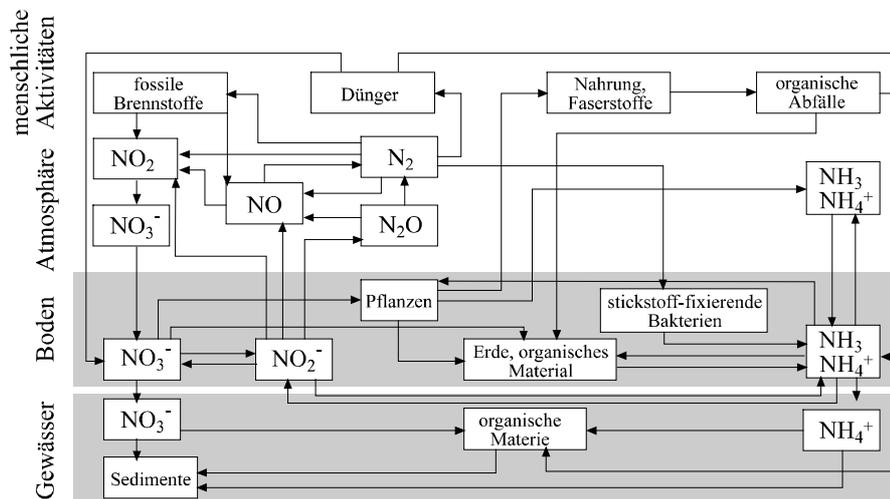


Abb.1.-1: Stickstoffkreislauf

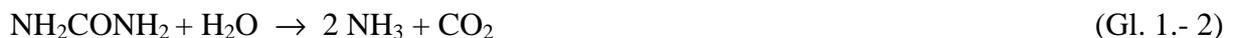
Während die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Kohlendioxid und Wasser leicht bioverfügbar sind, liegt der Stickstoff in der Atmosphäre hauptsächlich in einer für Pflanzen - als Primärproduzenten der Nahrungskette - nicht verwertbaren Form vor.

Unverzichtbar ist er aber für den Aufbau von DNA, RNA und Proteinen. Der Stickstoff und seine Verbindungen sind in einen Kreislauf eingebunden, der zu einem Gleichgewicht zwischen den N-Spezies führt. Dieser wird als Stickstoffkreislauf bezeichnet und ist in Abb.1.-1 dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, daß die zum Gleichgewicht zwischen den N-Spezies führenden Prozesse sowohl in der Atmosphäre, im Boden und Gewässer stattfinden und direkt miteinander verknüpft sind. Aus diesem Grunde werden nicht nur die wichtigsten Gleichgewichtsprozesse im Gewässer beschrieben, sondern auch kurz auf die Vorgänge in der Atmosphäre und im Boden eingegangen. Stickstoff liegt in der Atmosphäre zu 99,9999 % als N_2 vor. Der verbleibende Anteil besteht im wesentlichen aus N_2O und NO . Der Hauptanteil des N_2O und NO ist auf Emissionen von N_2O an der Erdoberfläche zurückzuführen, die überwiegend aus mikrobiologischen Vorgängen im Boden und in den Meeren resultieren (z.B. Denitrifikation). Das N_2O ist relativ reaktionsträge und wird deshalb in der Troposphäre chemisch nicht umgesetzt, fördert aber den Treibhauseffekt. Durch atmosphärische Bewegungen gelangt es in die Stratosphäre. Als Folge photochemischer Reaktionen nimmt seine Konzentration in der Stratosphäre ab und es kann weiter zur Bildung von N_2 und NO führen. Die Bildung von NO spielt eine bedeutende Rolle beim Abbau der stratosphärischen Ozonschicht. Als weitere N-Spezies sind NO_2 und HNO_3 wichtig bei der Steuerung und Begrenzung des Ozonreaktionszyklus. Gemäß Gl. 1.-1 kann sich NO_2 mit OH^\bullet -Radikalen zu HNO_3 umsetzen. HNO_3 wirkt als sogenanntes „Reservoirmolekül“, durch das Radikale wie z.B. OH^\bullet in einer im Hinblick auf den Abbau von O_3 unreaktiven Form erhalten bleiben können.



Darüberhinaus kann durch Blitzentladungen oder durch photolytische Spaltung ($\lambda < 420 \text{ nm}$) aus NO_2 NO gebildet werden [4]. Sowohl NO_x als auch HNO_3 sind Bestandteil komplexer Reaktionszyklen bei der Smogbildung und tragen zur Bildung von saurem Regen bei. Die Fixierung von Stickstoff in Böden kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Durch Blitzenergie kann z.B. N_2 gespalten, oxidiert und durch Regen in den Boden eingetragen werden. Der Großteil des Stickstoffs (>90%) liegt jedoch in Form organischer N-Verbindungen vor, die zum einen durch bakterielle Zersetzung tierischer und pflanzlicher Eiweiße und Enzyme entstehen. Zum anderen können stickstoff-fixierende Bakterien z.B. der Gattung *Rhizobium* atmosphärischen Stickstoff in seine Verbindungen umwandeln. Sowohl die bakterielle Umwandlung von N_2 als auch die weitere Mineralisierung der organischen N-Verbindungen

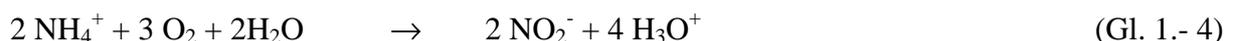
führen zu NH_4^+ , das in Stoffwechselreaktionen weiter umgesetzt werden kann [5]. In gut belüfteten Böden ist das NO_3^- die stabilste N-Spezies, da die Oxidation von N_2 zu NO_3^- thermodynamisch begünstigt ist. Unter reduzierenden Bedingungen wird die Gegenreaktion, die Reduktion von NO_3^- zu N_2 bevorzugt. Diese verläuft über Zwischenstufen wie das NO_2^- und N_2O und kann speziell in feuchten Böden zu einem Stickstoffverlust führen. Eine weitere Reduktion zu NH_3 ist unter stark reduzierenden Bedingungen thermodynamisch möglich und kann sowohl auf mikrobiellem als auch auf pflanzlichem Wege (z.B. bei Leguminosen) enzymkatalysiert ablaufen. Erhöhte Konzentrationen an Stickstoffverbindungen können zu einer Versauerung des Bodens beitragen. Bei einer Übersäuerung gehen dem Boden dann Spurenelemente verloren. Eine weitere Folge ist die Mobilisierung von Schwermetallen, die dann in das Grundwasser und so letztendlich auch in die Trinkwasservorräte gelangen können. In natürlichen Gewässern liegt Stickstoff hauptsächlich in Form des NO_3^- oder als NH_4^+ vor. Das Gleichgewicht der einzelnen N-Spezies wird im wesentlichen durch mikrobielle Aktivitäten bestimmt. Organische Stickstoffverbindungen werden durch heterotrophe Bakterien (z.B. Pseudomonas) mineralisiert. Dieser Vorgang wird als Ammonifikation bezeichnet und ist am Beispiel des Harnstoffabbaus in Gl. 1.- 2 angegeben [6].



NH_3 hydrolysiert im Wasser zu NH_4^+ :



Die NH_4^+ -Verbindungen können bakteriell zu NO_3^- oxidiert werden. Die Oxidation verläuft in zwei Schritten, wobei in einem ersten Schritt durch Nitrosomasbakterien aus NH_4^+ als Zwischenprodukt NO_2^- gebildet wird [7]. Die weitere Oxidation des NO_2^- zu NO_3^- erfolgt dann durch Nitrobacter. Beide Prozesse werden unter dem Begriff Nitrifikation zusammengefaßt und sind in Gl. 1.-4 und Gl. 1.-5 wiedergegeben.



Die biologische Reduktion von NO_3^- zu N_2 ist als Denitrifikation bekannt und ist in den Gl. 1.- 6 bis Gl. 1.-9 dargestellt. Dabei wird der erste Schritt, die Reduktion von NO_3^- zu NO_2^- , auch Nitratatmung genannt. Eine zwingende Voraussetzung für die Denitrifikation ist das

Vorhandensein von Wasserstoffdonatoren (z.B. Kohlenwasserstoffe), die in den Gl. 1.-6 bis 1.-9 als {H} angegeben werden.



In den beiden Reaktionsschritten der Gl. 1.- 4 und Gl 1.- 5 wird O_2 umgesetzt. In stehenden Gewässern kann der erhöhte Sauerstoffverbrauch bei hohen Konzentrationen an oxidierbaren N-Verbindungen zu einem sogenannten „Umkippen“ des Gewässers führen. Dieser Vorgang kann durch erhöhte Temperaturen (z.B. in den Sommermonaten), die zu einer Verringerung der Löslichkeit des O_2 im Wasser beitragen, noch verstärkt werden. In Kombination mit Phosphaten fördert der fortwährende Eintrag der N-Verbindungen in stehende Gewässer wie Teichen, Seen und Meeresbuchten sogenannte Algenblüten. Ihre anschließende Zersetzung verursacht eine weitere Sauerstoffzehrung. Ferner produzieren ausgewählte Algenarten (z.B. *Microcystis*, *Gonyaulax*) Phytoplanktontoxine, die, bei einer Aufnahme über das Trinkwasser, neurotoxisch wirken können. Darüberhinaus können diese Verbindungen mit herkömmlichen Wasseraufbereitungsmethoden nur schwierig, teilweise gar nicht abgebaut werden. Der Stickstoffkreislauf besitzt für jegliches Wachstum und für den Erhalt von Leben fundamentale Bedeutung und reagiert empfindlich auf Eingriffe. Aus den für die Atmosphäre, den Boden und die Gewässern skizzierten Gleichgewichtsprozessen wird deutlich, daß der massive Eintrag von N-Verbindungen vielfältige Folgen hat und deshalb ein sorgfältiger Umgang mit reaktiven Stickstoffverbindungen geboten ist.

1.2.1 Anthropogener Eintrag von Stickstoffverbindungen in die Biosphäre

In den Stickstoffkreislauf wird durch den Menschen vielfältig eingegriffen. Dieses ist der Fall bei der intensiven Bewirtschaftung von Agrarflächen mit hohem Düngemiteleinsatz und durch die Massentierhaltung, bei der große Mengen an N-haltigen Abfällen (Gülle) entstehen [7-9]. Ungefähr 60 % des Gesamtstickstoffeintrages ist landwirtschaftlichen Aktivitäten zuzuordnen. Dies ist unter anderem auf den im 20. Jahrhundert stark gestiegenem Einsatz an stickstoffhaltigen Düngemitteln zurückzuführen [5]. Man unterscheidet prinzipiell zwischen

Mineraldüngern und organischen Düngern. In Mineraldüngern wird der Stickstoff meist als NH_4^+ , als Kondensationsprodukt des $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ oder als NO_3^- eingesetzt [10]. Mit dem Oberbegriff organische Dünger werden Düngemittel, die in landwirtschaftlichen Betrieben direkt anfallen (z.B. Jauche, Gülle, Tiermehle und Ernteabfälle), bezeichnet. Diese besitzen häufig hohe Konzentrationen an Stickstoff (z.B. Schweinegülle ca. 80 g l^{-1}). Der auf Düngung beruhende Stickstoffeintrag liegt wesentlich über dem Stickstoffentzug durch Ernten. Dieser Überschuß wird entweder denitrifiziert oder gelangt durch Auswaschung in das Oberflächen- bzw. Grundwasser und damit letztendlich auch in das Trinkwasser [7, 11]. Darüberhinaus zählen die privaten Haushalte, insbesondere in Ballungsgebieten, zu einer der Haupteintragsquellen von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ in Gewässer [12, 13]. Neben häuslichen Abwässern führen auch Emissionen von Stickoxiden durch die Verbrennung fossiler Energieträger aus den o.g. Gründen indirekt zu einem Eintrag von N-Verbindungen in Böden und Gewässer. In der metallverarbeitenden und galvanischen Industrie werden HCN , CN^- und Nitrile zur Gewinnung, Reinigung und Härtung von Metallen benutzt. Diese können über Abwässer in die Biosphäre eingetragen werden. N_2H_4 findet als Raketentreibstoff und auch als Korrosionsinhibitor in Dampfmaschinen Anwendung. Ferner werden N_2H_4 und seine Derivate zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln verwendet [2, 9, 14]. Das klimaaktive Gas N_2O entstammt vorwiegend mikrobiellen Aktivitäten (z. B. Denitrifikation), die nicht nur in natürlichen Gewässern stattfinden, sondern auch zur Behandlung stickstoffbelasteter Abwässer eingesetzt werden. Die Emission von NH_3 ist zum größten Teil landwirtschaftlichen Aktivitäten wie Massentierhaltung und Düngung zuzuordnen. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ entstammt vorwiegend der Massentierhaltung (Gülle) und gelangt so als flüchtige Verbindung in die Biosphäre. Unter den Alkylaminen haben die Ethylamine die größte industrielle Bedeutung und sind mit ca. 35 - 40 % an der jährlichen Aminproduktion beteiligt. Das primäre $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ wird bei der Produktion von Herbiziden verwendet. Das sekundäre $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ kommt bei der Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern und als Stabilisator von Lackrezepturen zum Einsatz [15]. Dieses gilt auch für tertiäres $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, welches darüberhinaus bei der Produktion von Polyurethankatalysatoren und Textilhilfsstoffen eingesetzt wird. Von industrieller Bedeutung ist auch die Gruppe der Alkanolamine, die in Form der Ethanolamine als Kühlschmiermittelzusatz verwendet werden [16]. Alkanolamine treten auch als Nebenprodukte bei der Methanol- und Ethanol-synthese auf. Aromatische Amine wie z.B. Anilin dienen bei der Herstellung von Farbstoffen, Pestiziden und Arzneimitteln als Edukte oder Zwischenprodukte. Ähnliches gilt für die heterocyclischen Amine. In Waschmitteln werden Komplexbildner wie NTA oder EDTA als Ersatzstoffe für Phosphate eingesetzt und können so in kommunale Abwässer ge-

langen. Nitroaromaten wie z.B. das 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) werden bei der Produktion von Sprengstoffen verwendet. Sie liegen zuweilen als Altlasten auf militärisch genutzten Flächen vor [17]. Durch Auswaschungen können sie in den Wasserkreislauf gelangen. Dort können sie biologisch nicht vollständig abgebaut und durch Photolyse in toxischere und persistente Aminonitroaromaten umgewandelt werden. Biozide N-Heterocyclen finden Anwendung in der metallverarbeitenden Industrie [16]. Darüberhinaus werden diese zur Darstellung N-haltiger Pestizide wie beispielsweise Atrazin oder Pirimicarb eingesetzt. Die Pestizide werden großflächig auf landwirtschaftliche Nutzflächen aufgebracht und können so in Oberflächengewässern eingetragen werden [18]. Als weitere Substanzklasse stellen die Azofarbstoffe, die Bestandteil von Farben und Lacken sind, eine Eintragsquelle für Stickstoff in Gewässern dar.

1.2.2 Toxikologie von Stickstoffverbindungen

Die verschiedenen Stickstoffverbindungen verhalten sich toxikologisch höchst unterschiedlich und können ökotoxikologische, in einigen Fällen sogar humantoxikologische Wirkungen aufweisen. Als toxische Wirkung werden die durch chemische Substanzen ausgelösten Veränderungen an Organismen bezeichnet. Diese werden im folgenden kurz beschrieben. Von ökotoxikologischer Relevanz sind die bei der Mineralisierung organischer Stickstoffverbindungen entstehenden $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ -Spezies. Hohe Konzentrationen können eine Übersäuerung von Böden induzieren und verursachen so einen verstärkten Verlust an Spurenelementen. Daraus resultiert häufig eine Schädigung der Flora. In Gewässern kann je nach pH-Wert zu einem erheblichen Anteil NH_3 vorliegen. NH_3 kann bei Konzentrationen $> 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ fischtoxisch wirken. Die Nitrifikation von $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ zu NO_3^- findet unter hohem O_2 -Verbrauch statt ($4,5 \text{ mg O}_2$ pro mg NH_4^+ [19]). Dieses führt bei hohen Temperaturen und in Kombination mit Phosphaten häufig zu einer Eutrophierung von Gewässern, wobei ein Absterben vieler Fisch- und Krebsarten stattfinden kann. Der Eintrag von Pestiziden wie z.B. Pirimicarb in Gewässer kann ähnliche Folgen haben. Heterocyclische N-Verbindungen wie z.B. das biozide Atrazin können durch N-Hydroxylierung und Acylierung auf die Fauna sowohl mutagen als auch cancerogen wirken. Dies gilt auch für ausgewählte Azofarbstoffe (z.B. 4-Dimethylaminoazobenzol). Stickstoffhaltige Komplexbildner können mit einer Reihe von Elementen stabile Komplexe bilden. So kann infolge seiner guten Wasserlöslichkeit Ca^{2+} aus Zellmembranen von Bakterien herausgelöst werden. Letztendlich kann dieses zum Absterben von Bakterienstämmen führen.

Gasförmiges NH_3 wirkt stark reizend auf den Atmungstrakt und gilt als Atemgift. Im Trinkwasser besitzen $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Verbindungen für den Menschen nur ein geringes Gefährdungspotential. Als Nährsubstanz für Algen und Bakterien fördert $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ die Verkeimung von Trinkwasserbehältern. Ferner reagiert es mit eingesetztem Chlor zu Chloramin und behindert so die Trinkwasseraufbereitung. Deshalb ist im Rahmen der Trinkwasserverordnung ein Grenzwert von 50 mg l^{-1} einzuhalten. Wird NO_3^- vom menschlichen Organismus aufgenommen, so ist es in dieser Form humantoxikologisch irrelevant. Im Darmtrakt findet jedoch eine bakterielle Umwandlung von NO_3^- in NO_2^- statt, die zu einer erheblichen Gesundheitsgefährdung führen kann. Durch NO_2^- kann Hämoglobin zu Methämoglobin oxidiert und so der O_2 -Transport im Blut unterbunden werden. Insbesondere bei Neugeborenen, die erst nach drei Monaten die Fähigkeit zur Rückbildung von Hämoglobin entwickeln, kann so die Ernährung mit $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ -belastetem Trinkwasser zu Methämoglobinämie und demzufolge bis zum Tode führen. Weiterhin kann NO_2^- in Anwesenheit bestimmter Amine und Eiweiße im Organismus Nitrosamine bilden. Diese sind in epidemiologischen Studien mit einigen Krebsarten in Verbindung gebracht worden. Aus diesen Gründen darf die NO_3^- -Konzentration 50 mg l^{-1} nicht überschreiten. Die aliphatischen Amine können die Haut reizen und stark ätzend wirken. Diese sind gut wasserlöslich und dringen dementsprechend schnell in untere Hautschichten ein. Alkylamine wie z.B. Diethylamin reizen die Atemwege, führen zu schweren Verätzungen der Haut und können als Allergene wirken. Ähnliches gilt auch für die Gruppe der Alkanolamine. Heterocyclische Stickstoffverbindungen wie das Pyridin reizen die Augen, die Haut und die Atemwege. Bei schweren Vergiftungen kann es zu Blutdruckabfall, in seltenen Fällen sogar zu Leber-, Herz- und Nierenschäden kommen. N-Heterocyclische Verbindungen werden u.a. zur Herstellung von Pestiziden als Edukte benutzt (z.B. Paraquat). Neben den o.g. humantoxikologischen Wirkungen können diese bei Aufnahme über die Lunge in einigen Fällen letal wirken (z.B. Pirimicarb). Darüberhinaus werden einigen stickstoffhaltigen Pestiziden auch cancerogene Wirkungen zugeordnet. Die Toxizität von Azofarbstoffen ist differenziert zu betrachten. Neben Verbindungen wie z.B. Gelborange (E110), die im Organismus reaktiv gespalten und in Form kurzkettiger N-Verbindungen ausgeschieden werden können, sind bei anderen Verbindungen in Tierversuchen Tumore beobachtet worden (bereits bei Verabreichung von 1 mg 4-Dimethylaminoazobenzol pro Ratte). Aus den dargelegten öko- und humantoxikologischen Aspekten ist es notwendig, die Konzentration anorganischer und organischer Stickstoffverbindungen in Gewässern möglichst gering zu halten. Dazu müssen effiziente Abwasserbehandlungsmethoden entwickelt und weiterverfeinert werden.

1.3 *Behandlung von Abwässern mit Stickstofffracht*

Zur Begrenzung des Stickstoffeintrags in den Wasserkreislauf werden neben mechanisch-physikalischen Abtrennungsv erfahren mikrobiologische und seltener abiotische, chemisch-physikalische Verfahren eingesetzt.

Aus wirtschaftlichen Gründen werden heutzutage in den meisten Fällen mechanisch-biologische Abwasserbehandlungsverfahren eingesetzt. Den biologischen Abwasserreinigungsverfahren liegen im wesentlichen die in Abschnitt 1.2 vorgestellten Oxidations- und Reduktionsvorgängen (Nitrifikation / Denitrifikation) zugrunde. Um sowohl NH_4^+ als auch NO_3^- aus dem Abwasserstrom entfernen zu können, werden dabei die Nitrifikation und die Denitrifikation gekoppelt. Da die Nitrifikation ein aerober und die Denitrifikation ein anaerober Prozeß ist, müssen beide Prozesse getrennt voneinander ablaufen. Dies setzt dementsprechend einen getrennten, aufwendigen Aufbau der einzelnen Klärstufen voraus. Darüberhinaus verläuft die Nitrifikation relativ langsam. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die freigesetzte Energie der Oxidationsreaktion der limitierende Faktor für das Wachstum der eingesetzten, autotrophen Bakterien ist. Diese ist vergleichsweise gering. Ferner verbleibt je nach Schaltung der einzelnen Klärstufen eine der N-Spezies im Ablauf der Kläranlage. Beispielsweise ergibt sich bei nachgeschalteter Denitrifikation das Problem, daß durch die im Belebungsbecken (Nitrifikation) stattfindende Kohlenstoffreduktion die Wasserstoffdonatoren für den in Gl. 1.-6 bis Gl. 1.-9 dargestellten Reaktionsweg fehlen. Es ist deshalb unumgänglich, daß ca. 15 - 20 % des Abwasserzulaufs um das Belebungsbecken herum direkt in die Denitrifikationsstufe eingeleitet werden müssen. Die darin enthaltenen NH_4^+ -Verbindungen gelangen neben den Wasserstoffdonatoren so direkt in das Denitrifikationsbecken und somit in den Ablauf der Kläranlage. Im Falle einer vorgeschalteten Denitrifikation gelangen die NH_4^+ -Verbindungen, ohne oxidiert zu werden, in das Belebungsbecken. Nach Nitrifikation der NH_4^+ -Verbindungen zu NO_3^- wird der Abwasserstrom mit dem Rücklauf abermals in die Denitrifikationsstufe eingeleitet. Demzufolge hängt der Wirkungsgrad der Denitrifikation vom Rücklaufverhältnis ab. Hohe Abwasserzuflüsse in Verbindung mit einer stark schwankenden Stickstofffracht des Abwassers können dazu führen, daß die nötigen Rücklaufverhältnisse nicht eingehalten werden können und so NO_3^- die Kläranlage unbehandelt verlassen kann. Die Abnahme der Stickstoffkonzentration bei den vorgestellten Verfahren liegt bei ca. 50 % [8]. Eine weitere Möglichkeit der Abwasserbehandlung ergibt sich aus der Kombination der beiden o.g. Verfahren und wird als simultane Denitrifikation bezeichnet. Dabei wird der Ab-

wasserstrom in ein Umlaufbecken geleitet und abwechselnd nitrifiziert und denitrifiziert. Mit dieser Technik kann ein Abbau von bis zu 95 % realisiert werden. Biologische Abwasserreinigungsverfahren sind jedoch unabhängig von der Anordnung der Klärstufen mit weiteren Problemen behaftet. Starke Schwankungen in der Zusammensetzung des Abwasserstromes können die Nitrifikation (z.B. durch Ni [20]) hemmen oder sogar zum Absterben der Mikrobiologie führen. Darüberhinaus gibt es eine Reihe persistenter N-Verbindungen, die nicht abgebaut werden können (z.B. Pirimicarb). Weiterhin kann es durch Nebenreaktionen bei der Denitrifikation (N_2O -Entstehung) zu Störungen kommen. Diese Probleme können teilweise durch den Einsatz abiotischer, chemisch-physikalischer Abwasserbehandlungsmethoden vermieden werden.

Alternativ zu den biologischen Abwasserreinigungsverfahren können die mechanisch-physikalische Abtrennungs- und die physikalisch-chemischen Verfahren eingesetzt werden. Zu den mechanisch-physikalischen Abtrennungsverfahren zählen Ultrafiltration, Reversosmose, Adsorption an Aktivkohle, Extraktion und Abscheidung (z.B. Ölabscheider). Ein weiteres Verfahren ist das sogenannte „Air-Stripping“, bei dem im Falle von $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ der pH-Wert des Abwassers auf einen Wert von ca. 10-11 angehoben und dann NH_3 ausgetrieben wird. Darüberhinaus können zur Behandlung von $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ -belasteter Abwässer Ionenaustauscher in Form von Zeolithen eingesetzt werden [21]. Die mechanisch-physikalischen Abtrennungsverfahren erlauben keine Zerstörung der Schadstoffe. Somit findet dabei eine Verlagerung des Abwasserproblems statt. Die Schadstoffe werden in einer anderen Phase angereichert und müssen anschließend nachbehandelt werden (thermische Entsorgung oder Deponierung). Aus diesem Grunde wird nicht näher auf diese Verfahren eingegangen. Schadstoffsinken sind Prozesse, bei denen eine „echte“ Reduzierung der Schadstoffmenge stattfindet. Dieses ist bei Chemisch-physikalischen Verfahren der Fall. Dazu zählen elektrochemische Verfahren oder aber auch die Behandlung von Abwässern mit Elektronen- und Gammastrahlen. Letzteres Verfahren ist umstritten, da durch hochenergetische Bestrahlung teilweise unbekannte oder aber hochreaktive Spezies entstehen können. Die Gefahren, die von diesen Spezies ausgehen, sind nicht immer einzuschätzen. Die Nassoxidation und die Abwasserverbrennung bieten weitere Möglichkeiten zur Aufreinigung von Abwässern. Diese Methoden sind jedoch sehr energieaufwendig und insbesondere bei großen Abwassermengen mit hohen Kosten verbunden. Weiterhin werden teilweise toxische Nebenprodukte gebildet (z.B. chlorierte Amine). Die sogenannten „Advanced Oxidation Processes“ (AOP`s) stellen zu den o. g. Verfahren einen alternativen Weg dar [22, 23]. Laut Turchi und Ollis sind AOP`s Prozesse, bei denen mit Hilfe von Hydroxylradikalen bei Raumtemperatur Wasserschadstoffe oxidiert werden

[24]. Ein charakteristischer Parameter für die Leistungsfähigkeit eines Oxidationsverfahrens ist das Oxidationspotential des eingesetzten Reagens. Aus Tab.1.-1 kann entnommen werden, daß das OH^\bullet -Radikal, vom elektrischen Strom abgesehen, das effektivste der praktisch einsetzbaren Oxidationsmittel ist.

Tab.1.-1: Oxidationspotentiale unterschiedlicher Oxidationsmittel

Oxidationsmittel	Oxidationspotential, V vs. NHE
F_2	3,03
$\bullet\text{OH}$	2,80
$\bullet\text{O}$ (atomarer Sauerstoff)	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,78
$\bullet\text{OOH}$	1,70
MnO_4^-	1,68
ClO_2	1,57
Cl_2	1,36

Diese Radikale können auf unterschiedlichen Wegen generiert werden, wie es in Tab. 1.-2 wiedergegeben ist. Abgesehen von der Vakuum-UV-Oxidation ermöglichen alle genannten Methoden hohe Abbaueffizienzen. Es kann so eine vollständige Mineralisierung organischer Schadstoffe zu CO_2 und Mineralsäuren realisiert werden. Ihnen ist aber auch die Notwendigkeit eines Chemikaliensatzes bzw. der Entfernung von Rückständen eingesetzter Chemikalien (z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei Photo-Fenton) gemein. Deshalb ist die Kombination von TiO_2 und UV-Strahlung verstärkt in das Forschungsinteresse gerückt [22, 23, 25-27].

Tab.1.-2: Verfahren zur Generierung von Hydroxylradikalen (I= industriell eingesetzt, P = Pilotanlage, V = Versuchsstadium, G = Grundlagenforschung)

Verfahren	Einsatz	Radikalgenerierung	λ , nm
H_2O_2 / UV	I	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet\text{OH}$	$\lambda < 300$ nm

O ₃ / UV (Ultrox)	I	O ₃ + hν → O ₂ + O(¹ D)	λ < 310 nm
		O(¹ D) + H ₂ O → 2 •OH	
H ₂ O ₂ /O ₃ /UV (Peroxone)	P	O ₃ + H ₂ O ₂ + hν → O ₂ + •OH + H O ₂ •	
H ₂ O / UV	G	H ₂ O + hν → •OH + •H	λ < 180 nm
(Vakuum-UV-Oxidation)			
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton)	P	H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + •OH + OH ⁻	
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV	P	H ₂ O ₂ + Fe ²⁺ → Fe ³⁺ + •OH + OH ⁻	λ < 580 nm
(Photo-Fenton)		Fe ³⁺ + H ₂ O + hν → Fe ²⁺ + •OH + H ⁺	
TiO ₂ / UV	V	TiO ₂ + hν → TiO ₂ (e ⁻ _{CB} + h ⁺ _{VB})	λ < 384 nm
		TiO ₂ (h ⁺) + OH ⁻ _{ads} → TiO ₂ + •OH _{ads}	

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Photochemie

Ein bedeutendes Arbeitsgebiet der Photochemie ist die Photokatalyse mit Halbleiterpartikeln. Dabei hat die Photochemie die chemische Wirkung langwelliger elektromagnetischer Strahlung (mit λ > 100 nm) zum Thema. Bei der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie können Absorption, Emission oder Streuung eintreten. Wird dabei z.B. von einem Molekül elektromagnetische Strahlung der Energie hν absorbiert, so geht es in einen angeregten Zustand über. Gemäß den Auswahlregeln wird dabei ein Elektron des Moleküls aus dem Grundzustand in ein höheres Energieniveau angehoben. Das angeregte Molekül ist hochreaktiv und kann die Energie z.B. in Form von Strahlung emittieren, sich umlagern, zerfallen, oder an bimolekularen Reaktionen teilnehmen, bei denen die chemische Zusammensetzung des Moleküls verändert oder elektronische Energie übertragen wird. Diese Photoreaktionen werden als Elementarprozesse bezeichnet [28]. Zum Abbau organischer Schadstoffe können heterogene Photoreaktionen, die unter Mithilfe strahlungsempfindlicher Halbleiterpartikel verlaufen, eingesetzt werden.

Diese Photoreaktionen verlaufen nach:



mit E_{bg} als Bandlücke des Halbleiters, A (Acceptor) und D (Donator).

Gilt bei Abwesenheit des Halbleiters und Strahlung mit $\lambda \geq E_{BG}$, für die Reaktion $\Delta G^\circ < 0$, so wird die Reaktion als Photokatalyse bezeichnet [29]. Im Falle von $\Delta G^\circ > 0$ handelt es sich um eine photosynthetische Reaktion [30]. Der Begriff Photokatalyse ist Gegenstand fortwährender, kontroverser Diskussionen und wird deshalb im Rahmen dieser Arbeit immer wie oben angegeben verwendet.

Die elektronische Struktur des Photokatalysators spielt eine besondere Rolle bei den o.g. Photoreaktionen. Der Abb. 2.-1 kann man entnehmen, daß mit Erhöhung der Anzahl der monomeren Einheiten (N) eines Partikels, die zu seiner photonischen Anregung benötigte Energie abnimmt [31]. Für ein Partikel mit $N \gg 2000$ kann die elektronische Struktur eines Halbleiters angenommen werden. Anders als bei Metallen, die ein teilweise besetztes Valenzband (VB) und unbesetztes Leitungsband (CB) besitzen, ist im Falle von Halbleitern das Valenzband voll besetzt und das Leitungsband leer. Desweiteren liegt das Fermi-Niveau beim Halbleiter zwischen Valenz- und Leitungsband. Für den intrinsischen Fall gilt, daß die Anzahl der h_{VB}^+ (N_p) gleich der Anzahl der e_{CB}^- (N_n) ist.

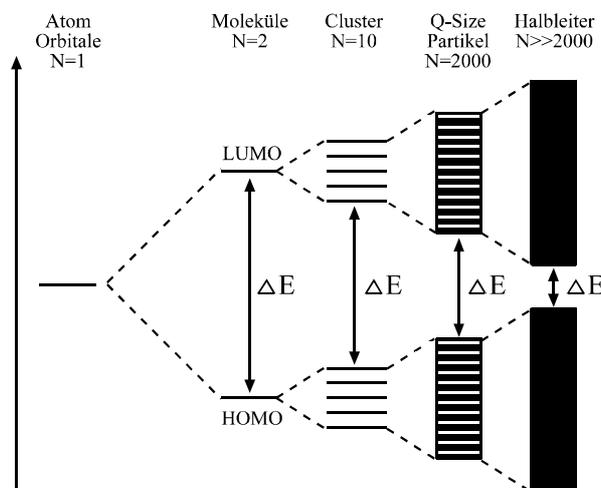


Abb. 2.-1: Veränderung der elektronischen Struktur eines Halbleiterpartikels als Funktion der Zahl der monomeren Einheiten (N)

Die Anregung des Halbleiters kann durch die Absorption eines Photons mit $\lambda > E_{BG}$ erfolgen. Dabei wird ein Elektron e^- vom Valenzband des Halbleiters in das Leitungsband angehoben und parallel dazu ein Defektelektron h^+ im Valenzband erzeugt. Der Halbleiter absorbiert elektromagnetische Strahlung unterhalb einer für jeden Halbleiter spezifischen Grenzwellenlänge λ_G . Diese ist über Gl. 2.-2 mit der Bandlückenenergie E_{BG} verknüpft.

$$\lambda_G = 1240 / E_{BG} \text{ (eV)} \quad (\text{Gl. 2.- 2})$$

Dieser angeregte Zustand des Halbleiterpartikels besitzt eine Lebensdauer von wenigen Nanosekunden. Aus dem angeregten Zustand können die in Abb.2.-2 dargestellten Reaktionen folgen.

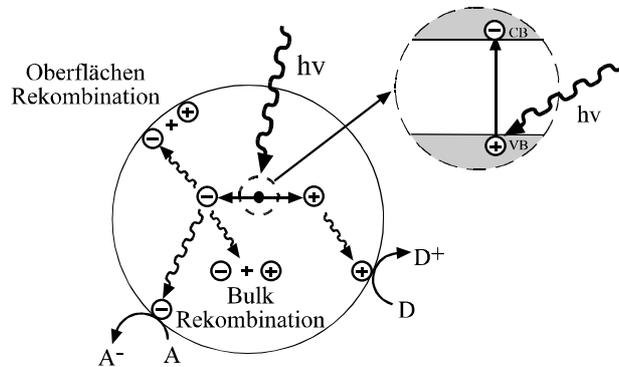


Abb.2.-2: Elektrochemische Prozesse in einem Halbleiterpartikel nach elektronischer Anregung

Die erzeugten Ladungsträger können nun im Bulk oder an der Oberfläche des Halbleiterpartikels rekombinieren. Ist das n-Halbleiterpartikel in einen Elektrolyten eingetaucht so bildet sich an der Halbleiter / Elektrolyt-Grenzfläche spontan ein elektrisches Feld aus. Die in dieser Raumladungszone generierten Ladungsträgerpaare werden effizienter getrennt, bevor sie rekombinieren. In einem n-Halbleiter resultiert daraus eine Wanderung des photogenerierten e^- in den Bulk des Partikels. Von dort aus kann das e^- über einen Oberflächenplatz zu einem Acceptor (A) transferiert werden. Es findet eine Reduktion statt:



Das photogenerierte Defektelektron (h^+) wandert, unter Einfluß des elektrischen Feldes, an einen Oberflächenplatz des Halbleiterpartikels und kann dort mit einem entsprechendem Donor abreagieren.

Es findet eine Oxidation statt:



Dabei gilt aus elektrochemischen Gründen, daß im Falle eines Oxidationsprozesses das Potentialniveau des Donors D über dem Niveau des Valenzbandes des Halbleiters liegen muß.

Umgekehrt gilt für Reduktionsreaktionen, daß sich das Potential des Acceptors A unterhalb des Leitungsbandpotentials des Halbleiters befinden muß.

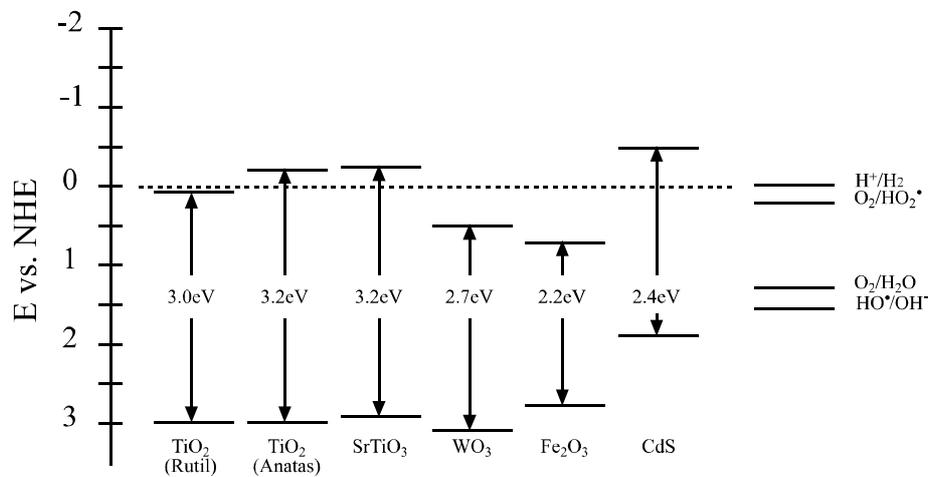
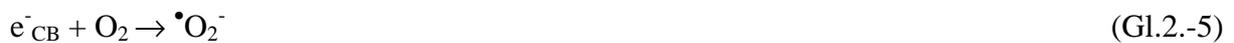


Abb. 2.-3: Valenz- und Leitungsbandniveaus unterschiedlicher Halbleiter und relevanter Redoxpaare bei $pH=0$ [32].

Im Falle von Redoxreaktionen in O_2 -gesättigten, wäßrigen Lösungen ist im allgemeinen O_2 der Elektronenacceptor:



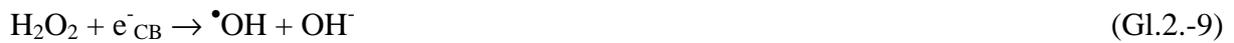
Die Oxidation eines adsorbierten Donors verläuft an Oberflächenplätzen des Halbleiterpartikels über Oberflächendefektelektronen, z.B. beim TiO_2 über $>TiOH^{\bullet}_{(surf)}$. Es ist jedoch nicht nur eine direkte Oxidation an der Oberfläche des Halbleiters möglich. Diese kann auch über die Bildung reaktiver Intermediate erfolgen.



Die dabei gebildeten $\bullet OH$ -Radikale sind hochreaktiv und in der Lage, nahezu alle organischen und viele anorganische Verbindungen zu oxidieren (siehe auch Tab.1.-2). Sie können darüberhinaus gemäß folgenden Gleichungen aus adsorbierten H_2O -Molekülen generiert werden.



Als Zwischenschritt wird dabei die Bildung von H_2O_2 angenommen [33].



H_2O_2 wird auch über die Reduktion von O_2 durch Leitungsbandelektronen generiert:



Alle o.g. Prozesse verlaufen parallel und spielen eine wichtige Rolle bei der photokatalytischen Oxidation. Viele Faktoren wie pH-Wert, Art des Photokatalysators, O_2 -Konzentration und Art sowie Konzentration der Donormoleküle in der Lösung beeinflussen das Ausmaß der einzelnen Reaktionen.

2.1.1 Photokatalytischer Behandlung von Abwässern und Umweltchemikalien

Der Beginn der Photoelektrochemie geht auf die Arbeiten von Becquerel und sein nach ihm benanntes Experiment zurück. Seit den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts ist bekannt, daß das Weißpigment TiO_2 für das Ausbleichen von Farben verantwortlich ist [34]. Ausgehend von diesen Arbeiten wurde die Photochemie des TiO_2 eingehender untersucht. Der Einsatz von Halbleitern als Photokatalysator wurde am Beispiel des ZnO von Markham und Leidler [35] 1953 aufgezeigt. Die Arbeiten Honda's und Fushijama's, bei denen TiO_2 als Photoelektrode in einer photoelektrochemischen Zelle zur Wasserspaltung genutzt wurde, lenkten das Forschungsinteresse verstärkt auf den Einsatz von TiO_2 als Photokatalysator [36]. Insbesondere Bard et.al. [37] leisteten grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der photokatalytischen Oxidation organischer Verbindungen mit suspendiertem TiO_2 . In einer Vielzahl von Publikationen wurde seit den 80er Jahren über den Abbau aliphatischer und aromatischer Kohlenstoffverbindungen berichtet [38-80]. Dabei fand besonders der photokatalytische Abbau halogenierter Kohlenwasserstoffe Beachtung [81-95]. Diese Verbindungen sind als Modellsubstanzen für komplexer aufgebaute Pestizide und Herbizide zu betrachten [96, 97]. Darüberhinaus sind am Abbau dieser Modellsubstanzen eine Reihe von kinetischen und mechanistischen Studien zur heterogenen Photokatalyse durchgeführt worden. Anders als die photokatalytische Oxidation der o.g. Verbindungsklassen ist der Abbau stickstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe bisher weniger systematisch studiert worden. Von Fox. et. al. [98] wurden

die Mechanismen der photokatalytischen Oxidation primärer und sekundärer Amine in organischen Lösungsmitteln untersucht. Ferner konnte eine Mineralisierung ausgewählter Nitroaromaten, Azofarbstoffen und Herbiziden durchgeführt werden [99 - 102]. Für alle diese Abbaureaktionen konnte die Rolle des N-Atoms auf die Abbaumechanismen bisher nur teilweise geklärt werden. Dies liegt vor allen Dingen an der komplexen Photochemie der stickstoffhaltigen Mineralisierungsprodukte [103]. Darüberhinaus konnten Bard und Frank [104, 105] den photokatalytischen Abbau des toxischen CN^- über das CNO^- zum CO_3^{2-} und weiterer anorganischer Spezies wie SO_3^{2-} realisieren. Yoneyama et. al. [106] zeigten die photokatalytische Reduktion von Cr^{VI} zu Cr^{III} auf, die ihre Fortsetzung in vielen Arbeiten zur Abscheidung von Übergangsmetallen auf TiO_2 und den Abbau organometallhaltiger Abwässer (z.B. Mercurochrom) fand [107, 108]. Vor dem Hintergrund, daß neben chemischen Wasserinhaltsstoffen auch viele Bakterienstämme bei der Aufbereitung von Trinkwasser stören, wurde die desinfizierende Wirkung von TiO_2 unter UV-Bestrahlung im Hinblick auf *Eschericia Coli* demonstriert [109]. In den letzten Jahren konnte die technische Anwendbarkeit des TiO_2 /UV-Verfahrens auf reale Abwässer wie Deponiesickerwässer, Abwässer der Papier-, der textilverarbeitenden und lebensmittelproduzierenden Industrie aufgezeigt werden [110 - 113]. Neben dem TiO_2 /UV-Verfahren ist das Photo-Fenton-Verfahren für die Abwasserbehandlung von grossem Interesse [114 - 118]. Ferner wurde die Behandlung von Abwässern mit Singulettisauerstoff $^1\text{O}_2$ von verschiedenen Autoren beschrieben [119 - 121].

2.1.2 Vorkommen und Darstellung von TiO_2

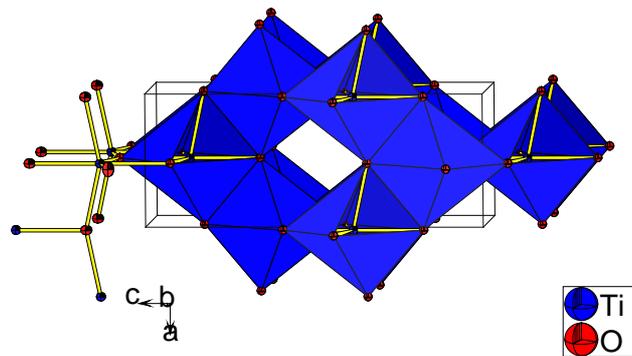
In der Häufigkeitsverteilung der Elemente steht Titan an 9. Stelle und ist mit 0,63 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Zu den wichtigsten Titanmineralien zählen Ilmenit (FeTiO_3), Rutil (TiO_2), Titanit ($\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$) und Perowskit (CaTiO_3). Das TiO_2 kommt in der Natur in 3 Kristallmodifikationen vor, als Rutil, Anatas und Brookit. Von diesen weist die Rutilmodifikation die höchste thermodynamische Stabilität auf. Bei Temperaturen $> 700\text{ }^\circ\text{C}$ gehen alle anderen Modifikationen in Rutil über. Auf Grund seiner hohen Brechungsahl findet TiO_2 hauptsächlich als Pigment (z. B. in Farben, Kunststoffen, Papieren) Anwendung. In den meisten Fällen wird dabei die Rutilmodifikation verwendet, da diese den höchsten Brechungsindex und die geringste photokatalytische Aktivität aufweist. Zur großtechnischen Herstellung von TiO_2 werden im wesentlichen 2 Verfahren eingesetzt. Beim Sulfatverfahren wird TiO_2 hauptsächlich aus Ilmenit und beim Chloridverfahren aus Rutil gewonnen [2, 122].

Neben der Verwendung als Weißpigment nutzt man TiO_2 auch zur Herstellung von Elektrokeramiken, optischen Gläsern und keramischen Überzügen [123].

2.1.3 Physikalische und chemische Eigenschaften des TiO_2

TiO_2 ist chemisch relativ inert. Es wird von heißer konzentrierter H_2SO_4 und von HF angegriffen. TiO_2 kann in sauren Schmelzen gelöst und in Abwesenheit von O_2 unter hohem Druck reduziert werden. In den drei Kristallmodifikationen Rutil, Anatas und Brookit ist Titan verzerrt oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert und Sauerstoff von drei Titanatomen umgeben (Abb. 2.-4).

a)



b)

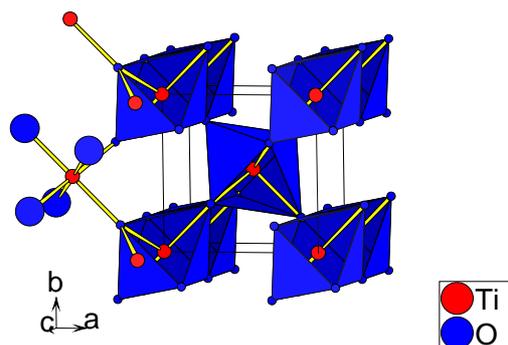


Abb. 2.-4: Kristallstruktur von Anatas (a) und Rutil (b)

Die Kristallstrukturen können als Ketten von TiO_6 -Oktaedern aufgefaßt werden, die im Falle des Rutils leicht orthorhombisch und im Falle des Anatas signifikant verzerrt sind. Daraus ergibt sich eine niedrigere Symmetrie für die Anatasmodifikation. Jedes Oktaeder ist im Rutil von 10 weiteren Oktaedern umgeben. Von diesen sind jeweils zwei kantenverknüpft und acht eckenverknüpft angeordnet. In der Anatasmodifikation ist jeder Oktaeder von acht weiteren

umgeben, vier davon kanten- und vier eckenverknüpft. Im Vergleich zur Anatasmodifikation sind im Rutil die Ti-Ti-Abstände kürzer und die Ti-O-Abstände länger.

2.1.4 *TiO₂ als Photokatalysator*

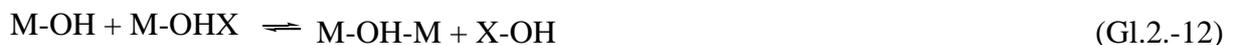
Üblicherweise werden Metalloxid-Katalysatoren über Fällungs- und Mitfällungsreaktionen oder über Sol-Gel-Verfahren dargestellt. Großtechnisch werden TiO₂-Photokatalysatoren auch über die Gasphasenpyrolyse von TiCl₄ hergestellt [124]. Im Labormaßstab erfolgt die Präparation von TiO₂-Photokatalysatoren häufig über eine Hydrolyse von TiCl₄ [125]. Die photokatalytischen Eigenschaften der TiO₂-Katalysatoren sind eng mit ihrer Darstellung verbunden. Insbesondere die Partikelgröße, die spezifische Oberfläche, die Porosität und Phasenzusammensetzung beeinflussen die photokatalytische Aktivität der erzeugten Katalysatoren und sind deshalb besonders zu berücksichtigen [126, 127]. Zur Darstellung setzten Nicolaon und Teichner [128] erstmals Metallalkoxide in alkoholischer Lösung ein. So kann die zur Hydrolyse notwendige Wassermenge kontrolliert werden. Diese Art der Reaktionsführung erlaubt es, die Bildung des Hydrogels zu steuern und so ein Zusammenfallen der gebildeten Strukturen im Gel zu vermeiden. Folglich wird ein Schrumpfen der Poren des Materials und die damit verbundene Verringerung der Oberfläche und der aktiven Katalysatorplätze verhindert. Die Reaktion führt über folgende Schritte [129]:

a) Hydroxylierung des Metallalkoxids



(M=Metall oder Si; R=Alkyl)

b) Kondensation unter Bildung von Hydroxybrücken



(X=H oder R)

c) Kondensation unter Bildung von Sauerstoffbrücken



(X=H oder R)

Anschließend wird zur Darstellung von Aerogelen das Lösungsmittel unter superkritischen Bedingungen entfernt. Zur Herstellung von TiO_2 -Pulvern mit definierter Partikelgrößenverteilung kann die langsame Hydrolyse der Ti-Alkanolate auch nach einem modifiziertem Sol-Gel-Verfahren durchgeführt werden [130]. Dabei kann die Partikelgröße über die Menge an Alkohol in der Reaktionslösung beeinflusst werden. Anschließend wird das Wasser und der Alkohol durch Tempern unter moderaten Bedingungen entfernt. Bei diesem Schritt ist darauf zu achten, daß zum einen keine organischen oder anorganischen Verunreinigungen auf der Katalysatoroberfläche zurückbleiben. Zum anderen ist die Temperatur so zu wählen, daß die gewünschte Modifikation des TiO_2 (Anatas) überwiegend vorliegt und bei ca. $T = 700^\circ\text{C}$ kein Phasenübergang vom Anatas zum Rutil eintritt. So wird auch eine Dehydroxylierung der TiO_2 -Oberfläche vermieden, aus der eine geringere Anzahl an Oberflächenhydroxylgruppen und eine Verringerung der photokatalytischen Aktivität resultieren kann [131, 132]. Darüberhinaus ist auch die spezifische Katalysatoroberfläche von der Tempertemperatur abhängig. Dies ist u. a. auf die Sinterungsprozesse der Pulver zurückzuführen. Um photokatalytische Abbaureaktionen verstehen und vorhersagen zu können, sind genaue Kenntnisse der Oberfläche der TiO_2 -Photokatalysatoren nötig. In Lösung ist die Oberfläche von Metalloxiden mit einer monomolekularen Schicht von H_2O -Molekülen bedeckt. Diese sind an den aktivierten Oberflächenzentren chemisorbiert und besitzen Adsorptionswärmen der Größenordnung von $600\text{-}680 \text{ kJ mol}^{-1}$. In Abhängigkeit der Stärke der Van-der-Waals-Kräfte können darüber ca. 50 - 300 weitere Schichten physisorbiert sein (Adsorptionswärme ca. $10\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$). Im Falle des TiO_2 kann es in der ersten Schicht zur Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen kommen. Diese sind durch Oberflächenladungen polarisiert und verhalten sich deshalb wie Brønstedt-Säuren [131]. Je nach pH-Wert der Lösung können die Oberflächenhydroxylgruppen von Metalloxiden aufgrund ihres amphoteren Charakters protoniert oder deprotoniert werden:



Die Zahl der Hydroxylgruppen wird auf ca. $4\text{-}5 \text{ nm}^{-2}$ geschätzt [29, 133]. Der isoelektrische Punkt der Oberfläche (IEPS), „auch zero point of charge“ genannt (pH_{zpc}), hängt von der Standardbildungsenergie folgender Reaktion ab [134, 135]:



$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} \times \left| \frac{-\Delta G^{\circ}}{2,3RT} \right| \quad (\text{Gl.2.-17})$$

Dabei ist pH_{zpc} der pH-Wert des Metalloxids in H_2O , bei dem die Konzentration an MO^- gleich der des MOH_2^+ ist. Für TiO_2 liegt dieser Wert bei 3,5 bis 6,7 [149]. Bei pH-Werten oberhalb des pH_{zpc} stellt man eine erhöhte photokatalytische Aktivität für kationische Elektronendonatoren und -acceptoren fest, während für $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ die Aktivität für anionische Elektronendonatoren und -acceptoren höher ist.

Die Rutil- und Anatasmodifikationen des TiO_2 besitzen unterschiedliche photokatalytische Aktivitäten. Die Anatasmodifikation besitzt trotz einer um 0,3 eV größeren Bandlücke die besseren photokatalytischen Eigenschaften. Dies liegt teilweise an der elektronischen Struktur der beiden Modifikationen. Das Leitungsband des Anatas liegt über dem des Rutils, so daß sein Reduktionspotential ausreicht, um durch einfallende Strahlung gebildete e^-_{CB} mit O_2 in der Lösung abreagieren zu lassen. Dadurch wird die Rekombination der Ladungsträger vermindert und so die photokatalytische Aktivität erhöht [138, 150]. Die kommerziell erhältlichen TiO_2 -Photokatalysatoren bestehen häufig aus einem Gemenge unterschiedlicher Phasen und weisen höhere photokatalytische Aktivitäten auf als reine Anataspulver. Dies kann ebenfalls auf eine verminderte Rekombination der durch einfallende Strahlung erzeugten Ladungsträger zurückgeführt werden. Das als Photokatalysator häufig genutzte TiO_2 -Pulver P25 besteht beispielsweise größtenteils aus Anatas (85%), Rutil (ca. 15%) und zu einem geringen Teil aus amorphem TiO_2 . Durch das Aneinandergrenzen unterschiedlicher Phasen ergibt sich ein komplexes System gekoppelter Zonen. Diese unterscheiden sich in der Größe der Bandlücke und der Lage der Fermi-Niveaus. Die kleinere Bandlücke des amorphen TiO_2 wird durch die geringe Teilchengröße aufgeweitet, so daß das Fermi-Niveau über dem des Anatas liegt. Dadurch kann eine Ladungstrennung und eine Verminderung der Rekombinationsraten erreicht werden. Dabei ist aber auch zu berücksichtigen, daß durch das Aneinandergrenzen einer Vielzahl unterschiedlicher Zonen die Wanderung der Ladungsträger eingeschränkt wird.

2.1.5 Modifizierung der photokatalytischen Eigenschaften von TiO_2

Eines der Hauptprobleme der photokatalytischen Oxidation mit TiO_2 unter UV-Bestrahlung ist die noch immer geringe Effizienz des Verfahrens. Dies beruht darauf, daß ein hoher Energieeinsatz pro Abbauschritt erforderlich ist. Die Quanteneffizienz photokatalytischer Abbauprozesse wird im wesentlichen von der Rekombination der generierten Ladungsträger und

auch von der Rekombination schon eingefangener („trapped“) Ladungsträger bestimmt [138, 139]. Diese Prozesse stehen in Konkurrenz zum Einfangen der Ladungsträger bzw. zum Transfer zu geeigneten Redoxpaaren. Die Zeitskala reicht dabei von Pikosekunden für die Rekombination bis zu Nanosekunden für das Einfangen der Ladungsträger. Diese Prozesse sind ferner mit den konkurrierenden Reaktionen, Rekombination der eingefangenen Ladungsträger und Ladungsträgertransfer zu den entsprechenden Redoxpaaren gekoppelt. Die Geschwindigkeit für die Rekombination der eingefangenen Ladungsträger liegt im Bereich von Mikrosekunden und die für den Ladungsträgertransfer bei Millisekunden. Um die Effizienz des Verfahrens zu erhöhen, können deshalb zwei Strategien verfolgt werden. Zum einen kann durch Erhöhung der Ladungsträgertransferrate und zum anderen durch Verminderung der Rekombinationsrate der Ladungsträger die Abbaueffizienz des TiO_2 /UV-Verfahrens gesteigert werden. Um dies zu erreichen, kann der Photokatalysator auf verschiedene Weisen modifiziert werden. Die Möglichkeiten reichen dabei von Farbbeschichtung („Sensitizing“) des Halbleitermaterials, Kopplung mit anderen Halbleitern, Verkleinerung der Halbleiterpartikel („Q-Sizing“) bis zum Beschichten mit Metallen (z.B. „Photoplatinizing“) und Dotieren („Doping“) des Halbleitermaterials. Die in dieser Arbeit verwendeten Modifizierungen und ihr theoretischer Hintergrund werden im folgenden kurz vorgestellt. Die grundlegenden Eigenschaften von Photokatalysatoren können durch Kopplung verschiedener Phasen oder unterschiedlicher Halbleitermaterialien beeinflusst werden. Dabei wird durch die Kopplung zweier Halbleiterkolloide mit unterschiedlichen Energieniveaus eine zusätzliche Ladungstrennung erzielt. Durch Beschichtung von TiO_2 mit Metallen kann die photokatalytische Aktivität aus mehreren Gründen erhöht werden [140 - 142]. Zum einen kann durch die katalytische Aktivität des Metalls ein additiver Effekt zur photokatalytischen Wirkung des Halbleitermaterials erzielt werden. So kann u. a. Einfluß auf die Reaktionswege und die Produktbildung genommen werden. Zum anderen können durch die Beschichtung die elektronischen Eigenschaften des Photokatalysators entscheidend beeinflusst werden. Wird ein Metall auf einem Halbleiterpartikel aufgebracht, so gleichen sich die unterschiedlichen Fermi-Niveaus durch Wanderung von Ladungsträgern an. Bei dem am besten untersuchten Pt / TiO_2 -System wandern beispielsweise e_{CB}^- vom TiO_2 zum elektronenaffineren Pt. Auf Seiten des TiO_2 bildet sich demzufolge eine Verarmungsschicht und auf der Seite des Pt eine negative Überschußladung auf. Die so erzeugte Raumladungsschicht wird Schottky Barriere genannt [143]. Wird das Halbleitermaterial angeregt, so wird die Rekombination der generierten Ladungsträger durch die o.g. Ladungstrennung vermindert. Die Pt-Beschichtung wirkt als Elektronenfalle. Die Oberfläche des TiO_2 ist dabei nur zu einem geringen Teil mit Clustern

von Pt bedeckt, so daß der Halbleiter weiterhin angeregt werden kann [144-151]. Zur Beschichtung von TiO_2 wurde bisher eine Vielzahl von Metallen wie Ag, Pd, Au, Os und Hg untersucht [152-156]. In der Literatur wird als weitere Möglichkeit zur Reduktion der Rekombinationsrate die Dotierung des Halbleitermaterials mit Fremdionen wie z.B. Fe(III) , W^{4+} , Co^{3+} und V^{5+} diskutiert [157 - 159]. Dabei kann die Konzentration des Dotierungselementes die Löslichkeit des Kations im Kristallgitter des Anatas beträchtlich übersteigen [160]. Das Dotieren von TiO_2 kann sich auf verschiedene Weise auswirken, wobei die Theorien einander zum Teil widersprechen [161 - 168]. Dotieren beeinflußt stark die freie Diffusions-Weglänge der Minoritätsladungsträger (z.B. im undotierten TiO_2 : 1,2 μm , und für TiO_2 dotiert mit Cr^{3+} : 0,2 μm , Fe^{3+} : 2 μm , Al^{3+} : 4,5 μm). In Nanokristallen befinden sich die Dotierungen ca. 1-2 nm unter der Oberfläche und können den Ladungstransport zur Grenzfläche erleichtern [169]. Dies führt zu einer erhöhten Ladungstrennung und verminderten Rekombinationsrate. In der Literatur wird häufig die Dotierung von Anatas mit Fe(III) erwähnt. Grätzel [143] führt die Verzögerung der Rekombination der photogenerierten Ladungsträger auf ein mögliches Einfangen der Defektelektronen durch Fe^{3+} zurück :



Weiterhin wurden Dotierungen von Rutil mit Mo und V untersucht [170]. Diese führten zu einer Erhöhung der Rekombinationsrate der generierten Ladungsträger, die auf das Einfügen zusätzlicher Energieniveaus innerhalb der verbotenen Zone (Bandlücke) zurückzuführen ist. Diese Energieniveaus wirken als Rekombinationszentren, da aus diesen Elektronen eingefangen werden können. Darüberhinaus fanden Nortier et. al. [164], daß Dotierungen mit Al^{3+} die Porosität und gleichzeitig die thermische Instabilität von Anatas verringern. Als Folge daraus ergibt sich, daß die Anzahl katalytisch aktiver Zentren und somit auch die photokatalytische Aktivität vermindert wird. Aus den o. g. Beispielen wird deutlich, daß die Wirkungen von Dotierungen auf die photokatalytische Aktivität von Halbleitermaterialien höchst komplex sind und sich heutzutage mit einer allgemeingültigen Theorie nicht erklären lassen. Im Hinblick auf die Anwendung in der Abwassertechnik sind jedoch beim Einsatz von dotierten Photokatalysatoren immer die Stabilität und die umwelt- und humantoxikologischen Wirkungen der Dotierungselemente zu berücksichtigen.

2.1.6 Photokatalytische Güteziifferm

Zur Charakterisierung von „Advanced Oxidation Prozessen“ auf der Basis der Photokatalyse mit Halbleitern sind Verfahrenskenngrößen unerlässlich. Diese werden im folgenden vorgestellt. Zum Vergleich der o.g. Verfahren mit gängigen Abwasserreinigungstechnologien ist als Güteziffer die „Elektrische Energie pro Einheitsmasse“ (EE / M) für Reaktionen 0. Ordnung vorgeschlagen worden [32]. Diese wird als die elektrische Energie, die zum Abbau von 1 kg eines Schadstoffes benötigt wird, definiert. Für geringe Schadstoffkonzentrationen und Reaktionen 1. Ordnung wurde die „Elektrische Energie pro Größenordnung“ (EE / O) eingeführt. Diese ist die elektrische Energie, die zur Verringerung der Anfangsschadstoffkonzentration um eine Größenordnung erforderlich ist. Mit Hilfe dieser Güteziffern kann zwar die Effizienz aller AOP's verglichen werden, die Effizienz, mit der ein Photon der Wellenlänge $h\nu \geq E_{bg}$ die Abbaureaktion (Gl.2.-19) antreibt, wird durch die o.g. Kenngrößen jedoch nur indirekt beschrieben.



Diese wird durch die „Quantenausbeute“ (Φ_{overall}) charakterisiert, die wie folgt definiert ist.

$$\Phi_{\text{overall}} = \text{Reaktionsrate} / \text{Strahlungsabsorptionsrate} \quad (\text{Gl. 2.- 20})$$

Die Bestimmung der Quantenausbeute ist im Falle der heterogenen Photokatalyse sehr aufwendig und wird deshalb selten durchgeführt. Der Hauptgrund liegt darin, daß die Bestimmung der reinen Absorptionsrate von Photonen mit $h\nu \geq E_{bg}$ schwierig ist, da in Abhängigkeit der Wellenlänge neben Absorption auch Streuung und Reflexion der einfallenden Strahlung an den Halbleiterpartikeln stattfinden. Eine gebräuchlichere Kenngröße ist deshalb die Photoneneffizienz (ξ). Sie wird als Zahl der umgewandelten Moleküle pro Zahl Photonen einer monochromatischen Strahlung definiert (Gl. 2.- 21).

$$\xi = \text{Reaktionsrate} / \text{Intensität monochromatischer Strahlung} \quad (\text{Gl. 2.- 21})$$

Für die Reaktion (Gl. 2.- 19) folgt deshalb aus den Gl. (Gl. 2.- 20) und (Gl. 2.- 21), daß $\Phi_{\text{overall}} \geq \xi$ ist. Vor dem Hintergrund, daß der Anteil gestreuter und reflektierter Strahlung an einfallender Strahlung zwischen 13 - 76 % betragen kann, gibt es deshalb signifikante Unterschiede zwischen Quantenausbeute und Photoneneffizienz.

In der Praxis werden häufig polychromatische Strahlungsquellen wie z.B. Xenonbogenlampen eingesetzt, so daß die Photoneneffizienz nicht bestimmt werden kann. Ein Maß für die Effizi-

enz eines Photons mit $h\nu \geq E_{bg}$, die Abbaureaktion (Gl.2.- 19) anzutreiben, ist im Falle polychromatischer Strahlung die „Quanteneffizienz“ (Φ) oder „formale Quanteneffizienz“ (FQE) (Gl. 2.-22).

$$\Phi = \text{Reaktionsrate} / \text{einfallende Strahlungsintensität} \quad (\text{Gl. 2.- 22})$$

Für polychromatische Strahlung gilt $FQE < \xi$ und für monochromatische Strahlung $FQE = \xi$. Für photochemische Untersuchungen ist die Bestimmung der Quanteneffizienz häufig von zentraler Bedeutung und setzt die Kenntnis des Quantenstromes voraus. Dieser kann z.B. durch photoelektrische Messungen bestimmt werden. Eine andere Möglichkeit bietet die chemische Aktinometrie. Diese besitzt den großen Vorteil, daß sie unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei Proben durchgeführt werden kann. An das chemische Aktinometer wird die Voraussetzung gestellt, daß die photochemische Umwandlung des Quantenstromes in einem größeren Bereich der Intensität proportional sein muß. Ferner muß gewährleistet sein, daß das Aktinometer von der Intensität der Strahlung in weiten Grenzen unabhängig ist und reproduzierbare Werte liefert. Ein chemisches Aktinometer, das diese Forderungen erfüllt ist das von Hatchard und Parker entwickelte Kaliumferrioxalat-System [171]. Neben den o.g. Voraussetzungen bietet es noch zusätzlich den Vorteil, daß durch Änderung der Konzentration an $K_3Fe(C_2O_4)_3$ der Spektralbereich von 250 nm bis 580 nm abgedeckt werden kann. Aus diesen Gründen wurde in der vorliegenden Arbeit dieses System zur Bestimmung der Quantenausbeute genutzt.

2.1.7 Kinetik photokatalytischer Abbaureaktionen

In den meisten Fällen gehorchen photokatalytische Abbaureaktionen organischer Substanzen einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-1. Ordnung. Dieses läßt sich wie folgt beschreiben:

$$-\frac{dC_i}{dt} = k \times C_i \quad (\text{Gl. 2.- 23})$$

Dabei sind C_i die Startkonzentration und k die Geschwindigkeitskonstante.

Die Reaktionsordnung resultiert daraus, daß die Bildung des Oxidationsmittels ($\bullet OH$ -Radikal) im Vergleich zur Oxidation der organischen Verbindung wesentlich schneller verläuft. Unter der Voraussetzung, daß zu jedem Zeitpunkt in der Reaktionslösung ausreichend O_2 vorhanden

ist, können die zur Oberfläche des Katalysatorpartikels wandernden e_{CB}^- immer abreagieren. Deswegen ist die Konzentration an Oxidationsmittel zu jedem Zeitpunkt der Reaktion hoch und konstant. Wird hingegen die O_2 -Zufuhr zur Reaktionslösung unterbrochen, so sind die oberflächengebundenen $>TiOH^*_{(surf)}$ das primäre Oxidationsmittel und die Reaktionsraten nehmen stark ab. Die Bildung der oberflächengebundenen $>TiOH^*_{(surf)}$ wird durch ihre relative Effizienz als Haftstellen für h_{VB}^+ zu wirken und durch den Photonenfluß bestimmt. Im Verlauf der Abbaureaktionen verändert sich die Zusammensetzung der Reaktionslösung stark. Aus diesem Grunde ist es oft notwendig, die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion aus Abbaubersuchen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen zu bestimmen. Zur Vereinfachung ist es häufig sinnvoll, das Langmuir-Hinshelwood-Modell anzuwenden.

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{k_r K C_i}{1 + K C_i} \quad (\text{Gl. 2.- 24})$$

In Gl. 2.- 24 ist dabei r_i die Anfangsreaktionsrate des organischen Substrates und C_i die Anfangskonzentration. K ist die Adsorptionsgleichgewichtskonstante des organischen Substrates auf der TiO_2 Oberfläche und k_r spiegelt die Grenzreaktionsrate bei maximaler Bedeckung der Katalysatoroberfläche wider. Zur Bestimmung der Konstanten wird im allgemeinen r_i^{-1} gegen C_i^{-1} aufgetragen. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang laut Gl. 2.- 25 :

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K} \frac{1}{C_i} \quad (\text{Gl.2.- 25})$$

Die Anfangsreaktionsraten werden dabei aus den Abbaudaten ermittelt. Hierzu kann entweder eine polynomische Näherung aus den C-t Daten vorgenommen oder r_i aus einer multilinearen Regression und der integrierten Form von Gl. 2.- 26 bestimmt werden:

$$t = \frac{1}{k_r K} \ln \frac{C_i}{C} + \frac{1}{k_r} (C_i - C) \quad (\text{Gl. 2.- 26})$$

3. *Verwendete Analysemethoden*

3.1. *Bewertung von Analyseverfahren*

Ein Analyseverfahren wird durch die analytischen Güteziffern Präzision, Empfindlichkeit, Nachweisvermögen, Richtigkeit und linearer Bereich charakterisiert. Die Präzision hängt mit

der Größe der statistischen Zufallsfehler zusammen und gibt die Streuung der Analysenwerte wieder. Im Falle einer Normalverteilung ist die Standardabweichung σ ein Maß für die Streuung der Meßwerte. Für eine Anzahl von n unabhängigen Bestimmungen mit den Einzelergebnissen n_i wird σ nach Gl. 3.- 1 definiert.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{Gl. 3.- 1})$$

Hierbei ist \bar{x} der arithmetische Mittelwert der Einzelbestimmungen und wird nach (Gl. 3.- 2) berechnet.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Gl.3.- 2})$$

Die Richtigkeit eines Verfahrens wird durch die systematischen Fehler bestimmt. Die Verfahrensvalidierung kann nur über die Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien erfolgen. Bei Relativverfahren wird zur Bestimmung der Analytkonzentration unter Zuhilfenahme externer Standards von einer Kalibrierfunktion Gebrauch gemacht. Da häufig ein linearer Zusammenhang zwischen den Analysensignalen und der Konzentration des Analyten besteht, kann die Kalibrierfunktion durch eine Gleichung 1. Grades beschrieben werden. Diese wird über eine lineare Regression ermittelt und gehorcht allgemein der Form $y = mx + b$. Achsenabschnitt b und Steigung m werden hierbei über die folgenden Gleichungen erhalten:

$$m = \frac{y_i - b \times x_i}{n} \quad (\text{Gl.3.- 3})$$

$$b = \frac{(y_i \times x_i) - x_i \times y_i}{n \quad x_i^2 - (x_i)^2} \quad (\text{Gl.3.- 4})$$

Der sogenannte Korrelationsfaktor r ist ein Maß für die Linearität:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{y_i \times x_i}{i}}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\frac{x_i}{i})^2) \times (\sum_{i=1}^n y_i^2 - (\frac{y_i}{i})^2)}} \quad (\text{Gl.3.- 5})$$

Der lineare dynamische Bereich ist das Konzentrationsintervall, in dem es einen linearen Zusammenhang zwischen der Signalintensität und der Konzentration gibt. Die Empfindlichkeit S eines analytischen Verfahrens ist der erste Differentialquotient der Kalibrierfunktion und beschreibt somit die Änderung des Signals mit der Konzentration [173, 174].

$$S = \frac{\partial x}{\partial c} \quad (\text{Gl. 3.- 6})$$

Nach Kaiser und Specker [175] ist die Nachweisgrenze eines analytischen Verfahrens die kleinste Konzentration c_L , bei der das Analysensignal noch mit hinreichender Sicherheit vom Untergrundsignal unterschieden werden kann. Im Falle einer 99,86 %-igen Sicherheit ist dies der Fall, wenn das Signal dreimal größer als die maßgebliche Standardabweichung des Untergrundsignals ist. Nachweisgrenze und reziproke Empfindlichkeit hängen über folgende Beziehung zusammen [176-178]:

$$c_L = \left(\frac{\partial x}{\partial c}\right)^{-1} \times 3 \times \sqrt{2} \times \sigma_B \quad (\text{Gl. 3.- 7})$$

3.2 *Monitoring der photokatalytischen Abbauprozesse*

3.2.1 *Grundlagen der Chromatographie*

Der Begriff Chromatographie stammt vom griechischen Wort „Chromos“ = Farbe ab. Die ersten Anwendungen der Chromatographie basierten auf der farblichen Unterscheidung zweier Phasen. Das Wort Chromatographie wird heutzutage als Oberbegriff für eine Vielzahl physikalisch-chemischer Trennverfahren benutzt.

Grundsätzlich unterscheidet man zwei verschiedene Arten der Chromatographie, die Verteilungs- und die Adsorptionschromatographie [179]. In der Verteilungschromatographie wird die unterschiedliche Verteilung einer Substanz zwischen zwei flüssigen Phasen ausgenutzt. Dem liegt das Nernstsche Verteilungsgesetz zugrunde.

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{const} \quad (\text{Gl. 3.- 8})$$

Hierbei ist c_1 die Konzentration einer Substanz in der Flüssigkeit 1 und c_2 die Konzentration der Substanz in der Flüssigkeit 2 [180].

Die Adsorptionschromatographie beruht auf unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften verschiedener Analyten an einer stationären Phase. Dabei benutzt man häufig einen Feststoff (z.B. Polyesterharz) als Adsorbens. Die mobile Phase besteht aus einem Gas- oder Flüssigkeitsstrom, der das aufzutrennende Substanzgemisch enthält. Bei einer konstanten Durchflußrate der mobilen Phase haften die Analyten aufgrund ihrer unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase unterschiedlich lang auf der Oberfläche. Die Adsorption läßt sich durch verschiedene Modelle beschreiben. Die Langmuir-Theorie geht von einer Monoschichtadsorption aus, die BET-Theorie berücksichtigt Mehrschichtadsorption. Andere Modelle, wie das Freundlich-Modell beschreiben Sonderfälle der Adsorption. In der Chromatographie haben sich das Modell der Langmuir-Adsorption und das Modell der Freundlich Adsorption bewährt [181].

Um einen Vergleich unterschiedlicher Methoden der Chromatographie zu ermöglichen, wurde die Trennstufenhöhe eingeführt, die über die Van-Deemter-Theorie mit den Arbeitsbedingungen zusammenhängt. Die Van-Deemter-Gleichung beschreibt die relative Bandenverbreiterung in der Chromatographie mit Hilfe der theoretischen Trennstufenhöhe H . Diese Bandenverbreiterung wird durch Diffusions- und Strömungsvorgänge verursacht. Die Trennstufenhöhe H ist:

$$H = A + \frac{B}{v} + C \times v \quad (\text{Gl. 3.- 9})$$

Die einzelnen Summanden sind in unterschiedlicher Weise von der linearen Strömungsgeschwindigkeit v abhängig. A beschreibt die Signaldispersion durch den Mehrweg-Effekt. Diese ist zurückzuführen auf die unterschiedlichen Wege, welche die Moleküle durch die mobile Phase nehmen können. Die von den Molekülen benutzten Wege sind unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Durch den Summanden B/v wird die Diffusion in Längsrichtung der Säule beschrieben. Der letzte Summand stellt die lineare Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von der Querdiffusion und der Stoffaustauschverzögerung zwischen mobiler und stationärer Phase dar. Die Gesamtbodenhöhe kann schließlich mit folgender Formel berechnet werden [180]:

$$H = 2 \lambda d_p + \frac{2\gamma_m D_m}{v} + \frac{fk_e d_f^2}{D_s} \times v + \frac{\omega d_p^2}{D_m} \times v \quad (\text{Gl. 3.- 10})$$

wobei λ eine Maßzahl für die Qualität der Packung ist ($\approx 0,5 - 0,8$) und d_p der Partikeldurchmesser, γ_m der Verzögerungsfaktor, der die Unterbrechung der freien Longitudinaldiffusion durch Zusammenstoß der Teilchen des Säulenbettes berücksichtigt, D_m der Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase, D_s der Diffusionskoeffizient der Soluten in der stationären Phase, f der Formfaktor für die stationäre Phase, k_e das Kapazitätsverhältnis, d_f die Dicke der stationären Phase und ω der Säulenoeffizient sind. Experimentelle Befunde haben gezeigt, daß die Van-Deemter-Gleichung strenggenommen nur für die Gaschromatographie gültig ist. Deshalb wurde diese Gleichung weiterentwickelt. Dabei stellte sich heraus, daß die experimentellen Befunde zwar mit mathematischen Funktionen verknüpft werden können, eine sinnvolle physikalische Interpretation der Funktion aber in den meisten Fällen nicht möglich ist. Für die Flüssigkeitschromatographie entwickelten Scott et. al. [179] folgende Funktion.

$$H = 2 \lambda d_p + \frac{2\gamma_m D_m}{v} + \frac{(a + bk_e + ck_e^2)d_p^2}{24(1 + k_e)^2 D_m} \times v \quad (\text{Gl. 3.- 11})$$

Darin sind λ und γ ein Maß für die Qualität der Packung und a , b und c Proportionalitätsfaktoren.

Die Effizienz einer Trennsäule wird durch das HETP („Height Equivalent to a Theoretical Plate“) beschrieben. Dieses ist als Länge des Säulenabschnitts definiert, innerhalb dessen sich ein Verteilungsgleichgewicht einstellt. Diese Kennziffer wird aus der Länge der chromatographischen Säule L und der Anzahl der theoretischen Böden bestimmt.

$$\text{HETP} = \frac{L}{N} \quad (\text{Gl. 3.- 12})$$

N kann aus einem Chromatographie-Peak ermittelt werden.

$$N = \left(\frac{t_{ms}}{\sigma}\right)^2 \quad (\text{Gl. 3.- 13})$$

Dabei wird σ durch die Peakbasisbreite bestimmt. Zur Charakterisierung chromatographischer Verfahren wurden weitere Kennziffern eingeführt. Die Güte einer Trennung von Substanzen hängt von der Verweilzeit der einzelnen Substanzen in oder an der stationären Phase der Säule ab. Die Zeit, die eine Substanz in oder an der stationären Phase festgehalten wird, wird als Nettoretentionszeit bezeichnet. Als Totzeit wird die Zeit definiert, die eine Substanz für den Durchlauf durch die Säule benötigt, ohne in Wechselwirkung mit der stationären Phase zu

treten. Mit der Gesamtretentionszeit oder auch Bruttoretentionszeit bezeichnet man die gesamte Zeit, während der sich eine Substanz in der Säule befindet. Sie berechnet sich aus:

$$t_{ms} = t_m + t_s \quad (\text{Gl. 3.- 14})$$

In erster Näherung kann man die Form eines chromatographischen Signals in Abhängigkeit von der Zeit durch eine Gauß-Funktion beschreiben. In der Praxis wird dieser Verlauf selten erreicht. Es tritt häufig eine Asymmetrie im Verlauf des Signals auf, die definiert ist als:

$$A_s = \frac{b}{a} \quad (\text{Gl. 3.- 15})$$

A_s ist der Asymmetriefaktor. Hier wird zwischen zwei Fällen unterschieden. Wenn der A_s -Wert größer als 1 ist bezeichnet man die Asymmetrie als „Tailing“. Dieser Effekt ist vorwiegend auf Adsorptionskräfte zurückzuführen. Bei älteren Säulen können auch Verstopfungen in der Packung diesen Effekt verursachen. Wenn der A_s -Wert kleiner als 1 ist wird dies als „Leading“ oder „Fronting“ bezeichnet. Eine Ursache dafür kann in einem Überladen der Säulenkapazität liegen. Bei älteren Säulen kann dies aber auch auf Kanalbildung in der Packung hindeuten. Die Güte einer chromatographischen Trennung wird im wesentlichen durch die Auflösung R zweier benachbarter Signale charakterisiert. Sie kann aus der mittleren Signalbreite auf der Basislinie als Abschnitt der Wendetangenten (w_1 und w_2) und aus der Differenz der Retentionszeiten der beiden Substanzen Δt_{ms} berechnet werden:

$$R = \frac{t_{ms1} + t_{ms2}}{\frac{w_1 - w_2}{2}} = \frac{2\Delta t_{ms}}{w_1 + w_2} \quad (\text{Gl. 3.- 16})$$

Die relative Retention zweier Komponenten wird durch die Selektivität α beschrieben.

$$\alpha = \frac{t_{s2}}{t_{s1}} \quad (\text{Gl. 3.- 17})$$

Im Gleichgewichtsfall ist α in einem gegebene System aus stationärer und mobiler Phase für eine konstante Temperatur nur von stofflichen Eigenschaften abhängig. Der Kapazitätsfaktor k' wird im wesentlichen von der Verteilung einer Komponente (gegeben durch den Nernstschen Verteilungskoeffizienten) zwischen stationärer und mobiler Phase bestimmt [182].

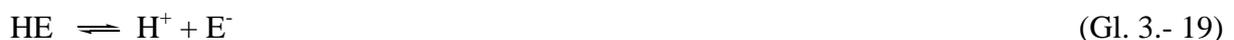
$$k' = K \frac{V_s}{V_m} = \frac{C_s}{C_m} \times \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_{ms} - t_m}{t_m} = \frac{t_s}{t_m} \quad (\text{Gl. 3.- 18})$$

Dabei sind V_s und V_m die Volumina von stationärer und mobiler Phase und C_s und C_m die Konzentration des Analyten in der stationären und mobilen Phase. Bei großen Werten von k' ist die Trennung der Komponenten gut, die Empfindlichkeit durch Bandenverbreiterung schlecht und die Analysenzeit lang. Im anderen Falle gilt für k' das genaue Gegenteil.

3.2.2 Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie läßt sich prinzipiell unterteilen in Ionenaustausch- (HPIC), Ionenausschluß- und Ionenpaarchromatographie. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich von der Ionenaustauschchromatographie in Verbindung mit der Leitfähigkeitsdetektion Gebrauch gemacht. Aus diesem Grunde wird im folgenden auf diese Form der Ionenchromatographie näher eingegangen. Eine gute Übersicht der anderen Chromatographiearten ist in Ref. [182, 183] wiedergegeben.

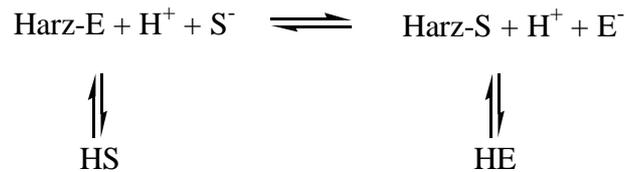
Die Grundlage der HPIC ist die Trennung auf der Basis des Austausches von Ionen zwischen einer mobilen Phase und den an das Trägermaterial gebundenen Austauschgruppen. Dabei wird ein Gegenion der Austauschgruppe gegen ein Solution ausgetauscht und letzteres an der fixierten Ladung vorübergehend zurückgehalten. Die dabei vorliegenden reversiblen Gleichgewichtsreaktionen sind in den Gl. 3.- 19 bis Gl. 3.- 21 wiedergegeben. Das Dissoziationsgleichgewicht in der mobilen Phase zwischen dem Elution E^- und der Säure HE kann wie folgt formuliert werden:



Zwischen Analytion S^- und der Säure HS gilt:



In der stationären Phase werden die Elutionen durch Analytionen ausgetauscht und umgekehrt.



(Gl. 3.- 21)

Durch die unterschiedliche Affinität zur stationären Phase werden die Analytioneen einer Probenlösung unterschiedlich lange auf der Säule festgehalten. Dadurch ist eine Trennung der Komponenten möglich. Die Gleichgewichtskonstante, die diese Selektivität beschreibt, wird als Selektivitätskoeffizient bezeichnet.

$$K = \frac{c(\text{S}^-)_s \times c(\text{E}^-)_m}{c(\text{E}^-)_s \times c(\text{S}^-)_m} \quad (\text{Gl. 3.- 22})$$

Die HPIC wird hauptsächlich für die Trennung von anorganischen Anionen und Kationen verwendet [183].

Stationäre und mobile Phase in der Ionenaustauschchromatographie

In der Ionenchromatographie werden für unterschiedliche Anwendungen die verschiedensten Säulenmaterialien eingesetzt. Diese lassen sich in Ionenaustauscher auf Silica-Basis, Ionenaustauscherharze, agglomerierte Ionenaustauscher und Hydroxidionenaustauscher unterteilen. Als Anionen- oder Kationenaustauschermaterialien finden am häufigsten mit polymerem Austauschermaterial beschichtete Kieselgele oder funktionalisierte Austauschermaterialien Verwendung. Diese werden nach ihrer Austauscherkapazität (in mequiv. g⁻¹) und im Falle organischer Austauschermaterialien entsprechend dem Grade der Vernetzung des Materials klassifiziert [184]. Mit zunehmender Quervernetzung nimmt die chromatographische Effizienz einer Säulenpackung ab. Mit steigender Quervernetzung nimmt hingegen ihre Stabilität gegenüber Schrumpfungs- bzw. Quellprozessen beim Einsatz unpolarer, bzw. polarer Lösungsmitteln zu. Aus diesen Gründen wird i.a. als Kompromiß ein Vernetzungsgrad von 2 - 8 % gewählt. Dabei werden als Ionenaustauscherharze hauptsächlich Styrol / Divinylbenzol-Copolymere, Polymethacrylate und Polyvinylharze eingesetzt. Diese sind fast im ganzen pH-Bereich verwendbar [184]. Im Gegensatz dazu weisen Ionenaustauscher auf der Basis von Kieselgel eine höhere mechanische Stabilität und höhere chromatographische Effizienz auf. Ihr Einsatz ist jedoch auf den schwachsauren bis neutralen pH-Bereich beschränkt (pH 2 bis 8). Dementsprechend sind die Wahl der Elutionsmittel und infolgedessen die Zahl

der Verwendungsmöglichkeiten eingeschränkt. In der Anionen- und Kationenaustauschchromatographie werden prinzipiell die gleichen Austauschermaterialien eingesetzt. Diese unterscheiden sich nur durch ihre Funktionalisierung. Kationenaustauschermaterialien werden üblicherweise oberflächensulfoniert, sie können aber auch andere Reste wie $-\text{CO}_2^-$, $-\text{HPO}_3^-$ und $-\text{PO}_3^{2-}$ tragen. Anionenaustauschermaterialien funktionalisiert man mit primären, sekundären, tertiären und quartären Amininen und Alkanolaminen. Die zu bestimmenden Ionen werden mit der mobilen Phase durch die stationäre Phase geleitet. Dazu muß die mobile Phase Elutionen enthalten, deren Affinität zur stationären Phase größer ist als die der Analytionen. Dabei läßt sich die Effektivität eines Ions zur Elution über den Selektivitätskoeffizienten K abschätzen [183, 184]. Bei der Auswahl des Eluenten muß auf die Natur der zu eluierenden Analytionen, deren Konzentration und auch auf die Kompatibilität mit der Detektionsmethode geachtet werden [185]. Als orientierende Größen für die Auswahl eines Eluenten dienen der pH-Wert, die Pufferkapazität, die Konzentration an organischem Modifier und im Falle der Kationenaustauschchromatographie auch die Komplexbildung der Analytionen. Je nach analytischer Fragestellung können eine Vielzahl unterschiedlicher Eluenten, die von komplexierenden Eluenten über organische Basen bis zu anorganischen Säuren reichen, zum Einsatz kommen. Die in dieser Arbeit genutzte Austauschchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion stellt besondere Anforderungen an den Eluenten. Zur empfindlichen und möglichst störungsfreien Detektion sollte der Eluent eine niedrige Grundleitfähigkeit und eine hohe Effizienz zur Trennung der Analytionen besitzen. Dazu werden in der Kationenaustauschchromatographie Komplexbildner wie EDTA, anorganische Säuren oder Salze (H_3PO_4) und organische Basen (heterocyclische Verbindungen) verwendet. Bei der Anionenaustauschchromatographie setzt man dazu die Salze ein- oder mehrwertiger, aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren oder auch Sulfonsäuren ein (z.B. Phthalate, Benzoate oder Octansulfonate). Eine Verbesserung der Nachweisgrenzen kann in der Ionenchromatographie durch den Einsatz sogenannter Suppressionstechniken erreicht werden. Dabei wird die Grundleitfähigkeit des Eluenten durch eine chemische Reaktion herabgesetzt. Als Folge dessen verbessert sich das Signal / Untergrund-Verhältnis. Eine Übersicht der Suppressionstechniken wird von Weiß in Ref. [182] gegeben.

Detektionsmethoden

In der Ionenchromatographie werden hauptsächlich elektrochemische und spektrometrische Detektionsmethoden genutzt. Eine gute Übersicht findet man in Ref. [182]. Da in dieser Ar-

beit im wesentlichen die Leitfähigkeitsdetektion zum Einsatz kam, wird auf diese Methode näher eingegangen. Diese ist die am universellsten einsetzbare Methode und kann sowohl mit als auch ohne die o.g. chemische Suppression verwendet werden. Die Leitfähigkeitsmessung beruht auf dem Ohmschen Gesetz [182 - 185]. In Abhängigkeit ihrer unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften (Ladung, Größe, Polarisierbarkeit und Beweglichkeit) leiten Ionen in einer wäßrigen Lösung bei einem angelegten Potential den elektrischen Strom. So kann durch Messung des elektrischen Stromflusses die Konzentration der Ionen bestimmt werden. Die für die Leitfähigkeitsdetektion maßgebliche Größe ist die spezifische Leitfähigkeit κ . Diese wird gegeben durch:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{A \times R} = \frac{L \times I}{A \times U} \quad (\text{Gl. 3.- 23})$$

L ist die Länge, A ist der Querschnitt des Leiters. ρ ist der spezifische Widerstand der Lösung. Dabei ist die spezifische Leitfähigkeit mit der Äquivalentleitfähigkeit Λ der Elektrolytionen, deren Konzentration und Wertigkeit verknüpft.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c \times z} = F \times (u_+ + u_-) \quad (\text{Gl. 3.- 24})$$

Darin sind die Beweglichkeiten u_+ und u_- der einzelnen Ionen enthalten. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Einsäulen-Ionenchromatographie wird der Effluent der Trennsäule direkt in die Leitfähigkeitszelle geleitet. Die spezifische Leitfähigkeit des Effluents steht mit der Teilleitfähigkeit der einzelnen An- und Kationen λ_- und λ_+ , mit deren Konzentration, dem Dissoziationsgrad α des Elutionsmittels und der Zellkonstanten K in folgendem Zusammenhang:

$$\kappa = \frac{(\lambda_+ + \lambda_-) \times c \times \alpha}{10^{-3} \times K} \quad (\text{Gl. 3.- 25})$$

Die in dieser Arbeit verwendete Leitfähigkeitszelle hat 2 Arbeits- und 2 Hilfselektroden. Zwischen den beiden Arbeitselektroden wird eine hochfrequente Wechselspannung angelegt, so daß ein elektrisches Feld induziert wird. Die beiden Hilfselektroden befinden sich in dem elektrischen Feld. Die resultierende Potentialdifferenz wird mittels eines μV -Meters hochpräzise gemessen [185].

3.2.3 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) findet als Trennmethode mit einem hohen Trennvermögen vielfältige Anwendung. Sie eignet sich zur Auftrennung komplexer Gemische flüchtiger Verbindungen, die unzersetzt verdampft werden können. Beim heutigen Stand der Technik ist es möglich, Verbindungen zu trennen, die eine molare Masse von bis zu 500 g mol^{-1} besitzen und deren Siedepunkte nicht höher als 400 °C liegen [186]. In der Gaschromatographie wird die zu analysierende Probe über ein Injektionssystem vor der Trennstrecke als Pfropf in das Trägergas injiziert. Der Trägergasstrom reißt den Pfropf mit und transportiert diesen über die Trennsäule. Hier entsteht ein dynamisches Gleichgewicht der Probenmoleküle zwischen mobiler und stationärer Phase. Dieses Gleichgewicht ist von den Betriebsparametern des Systems (insbesondere der Temperatur) abhängig. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Wechselwirkungen mit der stationären Phase durchwandern die Probenkomponenten die Trennstrecke mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die so getrennten Pfröpfe erreichen als Einzelkomponenten den am Ende der Trennstrecke positionierten Detektor zeitlich versetzt. Dort wird in Abhängigkeit des Detektionssystems ein massen- oder konzentrationsabhängiges Signal erzeugt und mittels einer Auswerteeinheit registriert. Der Aufbau eines Gaschromatographen ist in Abb.3.- 1 wiedergegeben. Der Gaschromatograph besteht aus einem Gasversorgungssystem mit den entsprechenden Zuleitungen und Regelventilen, die eine reproduzierbare Einstellung der Gasströme gewährleisten. In Abhängigkeit vom Detektorsystem werden häufig H_2 , He, N_2 oder eine Ar / CH_4 -Mischung als Trägergase verwendet [187]. Oft ist der Gaschromatograph modular aus den Betriebseinheiten Injektor, Ofen, Säule, Detektor und Auswerteeinheit aufgebaut [188]. Diese Einheiten werden im folgenden kurz beschrieben. An das Injektionssystem des Gaschromatographen werden unterschiedliche Anforderungen gestellt. Zum einen muß gewährleistet sein, daß eine reproduzierbar Probenmenge injiziert und zum anderen ein möglichst einheitlicher Substanzpfropf erzeugt wird. Diese Voraussetzungen sind unerlässlich, da die Injektion die Form der erhaltenen Signale im Chromatogramm (Fronting, Tailing) und somit auch die analytischen Güteziffern der Methode beeinflusst. Darüberhinaus muß das verwendete Injektionssystem auf den ausgewählten Säulentyp abgestimmt sein. Man unterscheidet bei den Injektoren zwischen dem Direkt-, dem „On-Column-“, dem „Split / Splitless-“ und dem „Split“-Injektor. Der Direktinjektor wird meistens in Verbindung mit gepackten Säulen und großen Probenvolumina eingesetzt.

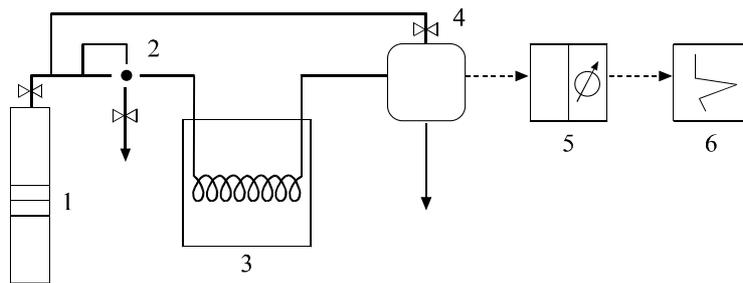


Abb.3.-1: Aufbau eines Gaschromatographen (1 Gas, 2 Injektor, 3 Ofen mit Säule, 4 Detektor, 5 Verstärker und 6 Schreiber)

Bei der Direktinjektion wird das Probenvolumen schlagartig verdampft und die Probendämpfe gelangen vollständig als Dampfzopf mit dem Trägergas in die Trennsäule. Dieses System hat den Nachteil, daß ein Septum aus Silikonkautschuk verwendet werden muß, welches durch die hohe thermische und mechanische Beanspruchung Substanzen an das Trägergas abgibt. Diese können dann als sogenannte Geisterpeaks im Chromatogramm erscheinen und die Analyseergebnisse verfälschen. Im Gegensatz dazu kommt der „On-Column“-Injektor ohne ein Septum aus. Hier wird die Probe direkt in flüssiger Form in den oberen Teil der Säule injiziert und anschließend ein Temperaturprogramm gestartet. Der Außendurchmesser einer „On-Column“-Nadel liegt bei mindestens 0,2 mm, so daß das Verfahren nur für Kapillarsäulen ab 320 µm geeignet ist. Der „Split“-Injektor kann als eine Weiterentwicklung des o.g. Direktinjektors betrachtet werden. Hier verläßt das in den Injektor geleitete Trägergas diesen durch drei separat regelbare Gasauslässe. Dabei gelangt nur ein kleiner Teil („Split“) des Trägergases auf die Säule. Ein weiterer Teil wird zum kontinuierlichen Spülen des Septums verwendet, so daß aus dem Septum austretende Substanzen nicht in die Säule gelangen. Bei einer Injektion erreicht so nur der Teil an Probendampf die Säule, der dem Anteil des Säulengases am gesamten einströmenden Gases entspricht.

Das „Split“-Verhältnis ist gegeben durch [189, 190].

$$\text{„Split“-Verhältnis} = \frac{\text{Gasfluß am "Split"-Ausgang} + \text{Gasfluß am Säulenausgang}}{\text{Gasfluß am Säulenausgang}} \quad (\text{Gl. 3.- 26})$$

Demzufolge kann die auf die Säule aufgebrauchte Probenmenge der verwendeten Säule angepaßt und eine Überladung von Säulen mit geringer Probenkapazität verhindert werden. Der „Split“-Injektor eignet sich gut für den Betrieb mit Kapillarsäulen. Dabei liegen typische „Split“-Verhältnisse zwischen 1000:1 (\varnothing Säule = 150 μm) und 5:1 (\varnothing Säule = 530 μm). Ein bauartbedingter Nachteil des „Split“-Injektors liegt darin, daß es bei großen Unterschieden in den Siedepunkten der einzelnen Probenkomponenten zu einer Peakdiskriminierung kommen kann. Dies ist darauf zurückzuführen, daß höher siedende Komponenten bei der Injektion langsamer verdampfen und so langsamer mit dem Spülgas ausgetrieben werden. Demzufolge wird die leichter siedende Komponente in der Probe angereichert. Unter Berücksichtigung der thermischen Stabilität der Probenkomponente kann jedoch die Einpritztemperatur erhöht und die Peakdiskriminierung stark reduziert werden. Eine spezielle Betriebsart des „Split“-Injektors ist die „Split / Splitless“-Injektion. In diesem Falle wird der „Split“-Betrieb während der Injektion unterbrochen und die Säule nicht beheizt. Das verdampfte Lösungsmittel zusammen mit den Probenkomponenten kondensiert so am Anfang der Säule aus. Zu einem definierten Zeitpunkt wird ein Temperaturprogramm gestartet und der „Split“-Betrieb wieder aufgenommen. Das leichter siedende Lösungsmittel verdampft und wird mit dem Spülgas ausgetragen. Es findet eine Anreicherung der schwerer verdampfenden Probenkomponenten im restlichen Lösungsmittel statt. Diese verdampfen dann bei weiterer Erhöhung der Temperatur. Diese Injektionsmethode ist insbesondere für Trennungen bei verdünnten Proben mit hohen Siedepunkten in einem leichter flüchtigen Lösungsmittel einsetzbar. In der Chromatographie ist die Temperatur der Säule von besonderer Bedeutung. Sie beeinflußt die Lage des Gleichgewichts zwischen stationärer und mobiler Phase und somit u.a. die Retentionszeiten der Probenkomponenten. An den Ofen wird deshalb die Anforderung gestellt, daß das vom Anwender vorgegebene Temperaturprogramm möglichst genau eingehalten wird. Nur so kann gewährleistet werden, daß bei jeder chromatographischen Trennung reproduzierbare thermische Bedingungen und somit Gleichgewichtsbedingungen herrschen. In modernen Öfen können Temperaturen bis zu 500 °C eingestellt und mit einer Toleranz von maximal $\pm 0,2$ °C eingestellt werden. Man unterscheidet prinzipiell zwischen einer isothermen und einer temperaturprogrammierten Betriebsweise von Öfen. Der isotherme Betrieb ist für Trennungen von Komponenten geeignet, deren Siedepunkte nahe beieinander liegen. Besitzen die Probenkomponenten sehr unterschiedliche Siedepunkte, so wird auf eine temperaturprogrammierte Betriebsweise zurückgegriffen. Auf der Trennsäule soll eine Auftrennung der Probenkomponenten durch aufeinanderfolgende Sorptions- und Desorptionsprozesse am Füllmaterial der Säule erfolgen. In der GC kann es sich dabei sowohl

um eine Verteilung der Probendämpfe zwischen dem Gas und einer immobilisierten Flüssigkeit (GLC) als auch um eine reine Adsorption an Adsorptionszentren des Füllmaterials (GSC) handeln. Die Säulen werden hinsichtlich ihres Aufbaus, des verwendeten Trennmaterials und der Art der Trennstofffixierung eingeteilt. In der GLC werden Säulen eingesetzt, bei denen die Trennflüssigkeit auf einem Träger in der Säule fixiert ist. Man unterscheidet hier zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen. Der Durchmesser von gepackten Säulen liegt zwischen 2 und 4mm bei einer Länge von 1-5 m. Als Träger für die Trennflüssigkeit werden Kieselgur, Spezialgläsern oder Polymeren verwendet. Gepackte Säulen besitzen eine verhältnismäßig große Menge an stationärer Phase, so daß sie mit hohen Probenkonzentrationen und Proben volumina betrieben werden können. Nachteilig wirkt sich jedoch der hohe Strömungswiderstand im Trägermaterial aus, der zur verstärkten Ausbildung von Strömungswirbeln und Stofftransport durch Diffusion beiträgt. Daraus resultieren dann im Chromatogramm verbreiterte und weniger aufgelöste Peaks. Im Falle der Kapillarsäulen wird die Trennflüssigkeit entweder als Film auf der Säulenwand fixiert („Wall Coated Open Tubular“-WCOT) oder als dünne Schicht auf einen porösen Träger („Support Coated Open Tubular“-SCOT) aufgezogen. Typische Kapillarsäulen besitzen Innendurchmesser von 150 - 750 μm und Längen von 10-100 m. Im Vergleich zu gepackten Säulen ist der Strömungswiderstand bei Kapillarsäulen wesentlich geringer. Als Folge dessen wird die Wirbeldiffusion innerhalb der Säule vermindert und so die Effizienz erhöht. Dies gilt insbesondere für WCOT-Säulen. Im Vergleich zu diesen besitzen die SCOT-Säulen eine größere Oberfläche und mehr Trennflüssigkeit. Daraus ergeben sich zum einen eine höhere Probenkapazität und zum anderen auch eine höhere Wirbeldiffusion. Hinsichtlich der Effizienz nehmen SCOT-Säulen deshalb eine Stellung zwischen WCOT- und gepackten Säulen ein. Die Kapazität der Kapillarsäulen ist deutlich geringer als die der gepackten Säulen, so daß es schneller zur Überladung der Säule mit den Probenkomponenten kommt. Dieser Nachteil kann in vielen Fällen durch den Einsatz von Probenteilern („Split“-Injektoren) umgangen werden. In der GLC werden unterschiedlichste, auf das Trennproblem abgestimmte, stationäre Phasen eingesetzt. In vielen Fällen werden Silikonöle, Polyether oder langkettige Kohlenwasserstoffe verwendet. Eine Übersicht findet sich z. B. in Ref. [191].

In der GSC finden ebenfalls sowohl gepackte als auch Kapillarsäulen Anwendung. Die Auftrennung des Substanzgemisches erfolgt über Adsorption und Desorption an Oberflächen. Analog zur GLC können als Säulen mit Adsorptionsmitteln beschichtete („Porous Layer Open Tubular“-PLOT) oder leere Kapillaren verwendet werden, deren Oberflächen zur Adsorption aktiviert wurden. Als stationäre Phase werden Adsorptionsmittel mit großer Oberfläche

(z.B. Aluminosilikate oder Aktivkohle) eingesetzt. Die GSC wird vor allem zur Auftrennung niedrig siedender Gase (z.B. N_2 , CO_2 , O_2 , CO) verwendet. Vorteilhaft bei der GSC sind die schnelle Einstellung der Adsorptionsgleichgewichte sowie der große Temperaturbereich, in dem sie betrieben werden kann. Nachteilig kann sich bei der GSC die hohe Adsorptionsenthalpie der Gase auf den Oberflächen auswirken, die zu einer Verzögerung der Desorption und so zu niedrig aufgelösten Peaks führt. Ferner treten häufig asymmetrische Peaks auf, die auf den oft eingeschränkten linearen Bereich der Adsorptionsisothermen zurückzuführen sind [186]. In der Gaschromatographie können eine Vielzahl von Detektoren eingesetzt werden. In allen Fällen wird aus dem ankommenden Substanzpfropf ein analoges Signal erzeugt, das entweder massen- oder konzentrationsabhängig ist. Für die Auswahl des Detektors ist dessen Empfindlichkeit und Selektivität gegenüber der zu detektierenden Substanz maßgeblich. Die am häufigsten in der GC verwendeten Detektoren sind der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der Elektroneneinfangdetektor (ECD), der Atomemissionsdetektor (AED), der Flammenionisationsdetektor (FID) und der in dieser Arbeit benutzte Phosphor-Stickstoff-Detektor (PND). Dieser ist bauartverwandt mit dem FID. Aus diesem Grunde werden diese beiden Typen nachfolgend kurz beschrieben. Beim FID brennt eine H_2 /Luft-Flamme, an deren Spitze eine Sammelelektrode angebracht ist. Die in der Flamme ionisierten Probenkomponenten führen zu einem Abfall der dort angelegten Spannung. Der FID eignet sich für die Bestimmung von Substanzen, die bei der Verbrennung Ionen bilden (wie z. B. C-H haltige Verbindungen). Dieser wird deshalb universell zur Bestimmung organischer Verbindungen eingesetzt. Der sogenannte PN-Detektor ist im Aufbau dem FID ähnlich. Oberhalb der Brennerdüse befindet sich hier zusätzlich eine beheizbare Alkalimetallsalzperle. Anders als beim FID sind die Gasströme jedoch so klein, daß keine brennbare Gasmischung mehr vorliegt. Durch Anlegen einer Heizspannung an die Alkalisalzperle (z.B. $RbCl$) wird diese teilweise verdampft. Das Alkalisalz dissoziiert und in der reduzierenden Wasserstoffumgebung entsteht um die Perle dann ein Plasma, in dem sich angeregte Alkalimetallatome und -ionen befinden. Der genaue Mechanismus ist bis heute nicht bekannt. Man geht davon aus, daß durch den Eintrag eluierter Verbindungen das Ionisierungsgleichgewicht beeinflusst wird. Da das Ionisierungspotential der Probenkomponenten im allgemeinen über dem der Alkaliatome liegt, werden diese bevorzugt ionisiert. Die resultierenden Änderungen des Ionenstroms können als Signal verwendet werden. Die hohe Selektivität des PN-Detektors im Hinblick auf die Bestimmung von stickstoff- oder phosphorhaltige Verbindungen ist möglicherweise mit den Eigenschaften der entsprechenden Verbrennungsprodukte, Radikale zu bilden, verknüpft.

Durch Stöße mit Alkaliatomen können diese dann Elektronen einfangen und so das Ionisierungsgleichgewicht gezielt beeinflussen [192, 193].

3.2.4 Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC)

Der Mineralisierungsgrad der eingesetzten Modellverbindungen wurde über die Änderung der Konzentration an organischem Kohlenstoff bestimmt. Diese wird im allgemeinen mit dem Summenparameter „organischer Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC)“ erfaßt. Die Bestimmung des TOC's erfolgte durch Differenzbildung zwischen der Gesamtkohlenstoffkonzentration (TC) und der Konzentration an anorganischem Kohlenstoff (IC). Dazu wird die Probe über einen Pt-Katalysator geleitet und bei 680°C verbrannt. Das bei der Verbrennung entstehende CO₂ wird anschließend mit der NDIR-Spektrometrie (nicht dispersives Infrarot) bestimmt. Der so ermittelte Wert entspricht der Summe aus organischem und anorganischem Kohlenstoff (TOC). Zur Bestimmung der Konzentration an anorganischem Kohlenstoff leitet man die Probe durch H₃PO₄. Der als Carbonat oder Hydrogencarbonat vorliegende Kohlenstoffanteil der Probe wird so als CO₂ ausgetrieben und ebenfalls über NDIR ermittelt.

3.3 Charakterisierung der eingesetzten Photokatalysatoren

3.3.1 Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma

In der Plasmaemissionsspektrometrie wird von der Emission elementspezifischer elektromagnetischer Strahlung bei Elektronenübergängen von angeregten Niveaus eines Atoms zu tieferen Energiezuständen Gebrauch gemacht. Diese Strahlung kann nach spektraler Zerlegung als Analysensignal detektiert werden. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge λ der emittierten Strahlung und der Energiedifferenz ΔE der beteiligten Energiezustände wird durch das Planck'sche Gesetz beschrieben. Aus diesem ergibt sich, daß jedes Element ein von ihm emittiertes, charakteristisches Linienspektrum besitzt. Ferner ist die Intensität der emittierten Elementlinien proportional zu der Anzahl der beteiligten Atome. So kann über eine Messung der Linienintensität bei bekannter Elementkonzentration das Verfahren kalibriert und neben qualitativen auch quantitative Analysen durchgeführt werden. Der Strahlungsquelle kommt in der optischen Emissionsspektrometrie eine zentrale Bedeutung zu,

da in ihr sowohl Verdampfung als auch Anregung des Analyten stattfinden. In der ICP-OES dient ein Hochtemperaturplasma als Strahlungsquelle. Als Plasma bezeichnet man dabei ein teilweise ionisiertes Gas, in dem Atome, Moleküle, positive Ionen und frei bewegliche Elektronen vorliegen. Die zur Plasmaerzeugung notwendige Energie wird beim ICP von einem HF-Feld geliefert und mittels einer Spule eingekoppelt. Die mit dem ICP erreichten Temperaturen liegen dabei zwischen ca. 5000 und 10000 K [194]. Wegen der hohen Temperaturen im ICP können eine effiziente Verdampfung und Anregung der Probensubstanz stattfinden. Nachteilig ist dabei jedoch das Auftreten spektraler Interferenzen, die durch Überlagerungen der zahlreichen Atom- und Ionenlinien verursacht werden. Diese müssen deshalb bei der Auswahl der Analysenlinien berücksichtigt werden. Eine ICP-Apparatur für die optische Emissionsspektrometrie besteht im wesentlichen aus einem Hochfrequenzgenerator, einem ICP-Brenner, einer geeigneten Probenzuführungstechnik und einem Spektralapparat. Um das Plasma zu erzeugen und aufrecht zu erhalten liefert ein Hochfrequenzgenerator über eine HF-Spule kontinuierlich die benötigte Leistung. Hochfrequenzgeneratoren für die ICP-Atomspektrometrie ermöglichen es, Leistungen im Bereich von 0,5-10 kW bei Frequenzen von 1-100 MHz zu erzeugen [195]. Dabei wird im Aufbau zwischen quarzgesteuerten und freischwingenden HF-Generatoren unterschieden [196]. Beim freischwingendem oder leistungsstabilisiertem HF-Generator wird die Resonanzfrequenz der Plasmaimpedanz angeglichen, während die Leistung konstant bleibt. Im Gegensatz dazu wird beim quarzgesteuerten oder frequenzstabilisiertem HF-Generator die Frequenz mittels eines quarzgesteuerten Oszillators konstant gehalten. Das ICP-Brennersystem besteht aus drei gasführenden konzentrischen Quarzrohren, die von einer Induktionsspule umgeben werden. Durch diese wird die HF-Leistung des Generators auf die durch die Quarzrohre strömenden Gase übertragen. Es entsteht so ein elektrodenloses Plasma. Damit das HF-Feld die Energie auf die Gase übertragen kann müssen zunächst freie Ladungsträger erzeugt werden. Dies geschieht durch einen Funken hoher Energiedichte (Tesla-Funken). Der Aufbau des ICP-Brenners und seiner Gasdurchflüsse ist in Abb. 3.- 2 wiedergegeben.

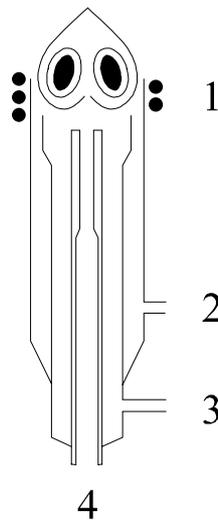


Abb. 3.-2: Die ICP-Torch mit Gasflüssen (1 HF Spule, 2 äußeres Gas, 3 mittleres Gas, 4 Zerstäubergas)

Als innerer Gasstrom dient das Träger- oder Zerstäubergas. Mit diesem wird das aus der Probenlösung erzeugte Aerosol in das Plasma eingetragen. Der mittlere Gasstrom dient zur Anhebung des Plasmas über die Austrittsöffnung des inneren Rohres. Der äußere Gasstrom bewirkt die Plasmabildung. Darüberhinaus kühlt dieser Gasstrom die Außenwände des Brenners. Durch die Führung aller drei Gasströme bildet sich ein toroidales Plasma aus, bei dem das Probenaerosol axial in den Kern des Plasmas eindringt. Aufgrund der Geometrie hat das Aerosol eine relativ lange Verweilzeit (ca. 1 ms) in einer Zone hoher Temperatur. So kann eine effektive Übertragung von Energie aus den Plasmagasen auf die Probensubstanz erreicht werden. Die ICP-Torch ist über einen Kugelschliff mit der Sprühkammer verbunden, in der die bei der Zerstäubung anfallenden, größeren Flüssigkeitströpfchen abgeschieden werden und so die Stabilität des Plasmas nicht beeinflussen.

Die Probenzuführung ist eine wichtige Komponente bei allen atomspektrometrischen Methoden [197 - 201]. Als Probenzuführungstechniken können u.a. die pneumatische Zerstäubung, die Ultraschallzerstäubung, die Hydridherzeugung, die elektrothermische Verdampfung, die Verdampfung mit Lasern oder die Funkenerosion eingesetzt werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich von der pneumatischen Zerstäubung Gebrauch gemacht, die im folgenden kurz beschrieben wird. Bei der pneumatischen Zerstäubung wird die Probenflüssigkeit durch einen Gasstrom zerstäubt, der auch das Trägergas des entstandenen Aerosols ist. Dabei erfolgt der Transport der Flüssigkeit zum Zerstäuber entweder nach dem Venturi Effekt des Trägergases oder mittels einer peristaltischen Pumpe. Unter den pneumatischen

Zerstäubern finden der konzentrische (Meinhard-Zerstäuber) und der Cross-Flow-Zerstäuber am häufigsten Anwendung. Im Falle des konzentrischen Zerstäubers wird das Proben-aerosol durch eine Glaskapillare gefördert, an deren Spitze das Trägergas vorbeiströmt und winzige Tröpfchen mitreißt. Ein ähnliches Funktionsprinzip besitzt der „Cross-Flow“-Zerstäuber, bei dem Trägergas und Probenlösung in zwei Kapillaren im rechten Winkel zueinander strömen. Im Spektralapparat wird die für das zu bestimmende Element ausgewählte Analyselinie aus der von der Strahlungsquelle emittierten Strahlung durch einen Monochromator oder Polychromator spektral ausgesondert. Monochromatoren werden für Einzelelementbestimmungen oder für sequentielle Multielementbestimmungen eingesetzt. Dabei liegt der Vorteil in der flexiblen Auswahl der Analyseelemente und -linien. Polychromatoren werden für simultane Mehrelementbestimmungen genutzt. Diese ist zwar schneller, ist aber durch die eingeschränkte Linienauswahl für komplexere und stark wechselnde analytische Fragestellungen weniger geeignet.

3.3.2 *Cyclovoltammetrie*

Die Cyclovoltammetrie zählt zu den quasi-stationären elektrochemischen Methoden. Sie wird auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet. Bei dem zu untersuchenden System wird ein zeitlich linear variables Potential an eine Meßelektrode angelegt (dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf). Dabei ist die Potential-Durchlaufgeschwindigkeit v gleich dem Betrag der zeitlichen Änderung des an die Arbeitselektrode angelegten elektrischen Potentials:

$$v = \left| \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right| \quad (\text{Gl. 3.- 27})$$

Durch einen Potentiostaten mit integriertem Dreiecksspannungsgeber wird der gewünschte Potentialverlauf an der Meßelektrode erzeugt. In wäßrigen Elektrolyten liegt der Potentialbereich an der Meßelektrode häufig zwischen den Potentialen bei denen O_2 - und H_2 -Entwicklung stattfinden. Daraus folgt, daß sich die Elektrode automatisch aktiviert und somit die Blockierung aktiver Oberflächenzentren durch Verunreinigungen verhindert wird.

Die Potentialangaben werden im allgemeinen auf das H_2 - Elektrodenpotential φ_{RHE} , das für einen H_2 -Partialdruck von 100 hPa und dem eingestellten pH-Wert der Lösung gilt, bezogen. Zur Umrechnung des Normalwasserstoff-Elektrodenpotentials φ_{NHE} dient die folgende Gleichung :

$$\varphi_{\text{RHE}} = \varphi_{\text{NHE}} - 0,059 \text{ V} \times \text{pH}, \quad T = 298 \text{ K} \quad (\text{Gl. 3.- 28})$$

Sind im wäßrigen Elektrolyten keine Substanzen vorhanden, die zwischen den beiden Extrempotentialen elektrolytisch umgesetzt werden können, so lassen sich die auftretenden Ströme ausschließlich auf den Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten in Form von Deckschichten auf der Elektrode zurückführen.

3.3.3 Ionensonden-Methoden

Zur Charakterisierung der eingesetzten TiO_2 -Schichten wurde sowohl von der „Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)“ als auch von der Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS)“ Gebrauch gemacht. Diese Direktmethoden für Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen gehören zur Gruppe der „Ionensondenmethoden“ und basieren auf einem ähnlichem Grundprinzip, welches anhand des in Abb. 3.-3 dargestellten „In- / Output“-Schemas erläutert werden kann.

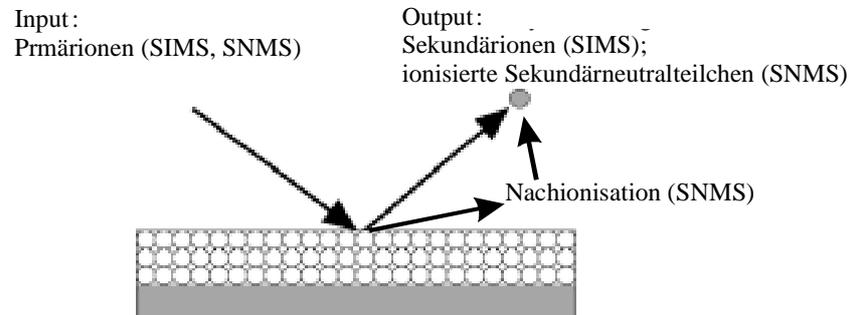


Abb.3.-3: Grundprinzip der oberflächenanalytischen Methoden SNMS und SIMS

In beiden Fällen wird die Oberfläche des zu analysierenden Festkörpers mit energiereichen Primärionen beschossen und es kommt zur Emission von Sekundärteilchen. Im Falle der SIMS können die emittierten Sekundärionen direkt massenspektrometrisch detektiert werden, während im Falle der SNMS die emittierten Sekundärneutralteilchen über eine Nachionisierung der massenspektrometrischen Analyse zugänglich gemacht werden. Zur Nachionisierung können ein Elektronenstrahl, ein HF-angeregtes Niederdruckplasma oder Photoionisierung mit Hilfe von Lasern eingesetzt werden.

Beide Methoden sind sehr aufwendig. Hervorragende Übersichten über die apparativen Voraussetzungen und Kombinationsmöglichkeiten dieser Methoden werden in den Ref. [202 - 207] wiedergegeben.

3.3.4 Diffuse Reflexionsspektrometrie

Anders als bei der Spektralphotometrie wird bei der diffusen Reflexionsspektrometrie die Reflexion von Strahlung an matten Oberflächen gemessen. Dabei hängt die diffuse Reflexion R_{diff} mit der Intensität der reflektierten (I) und der einfallenden (I_0) Strahlung wie folgt zusammen [208 – 210]:

$$R_{\text{diff}} = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Gl. 3.- 29})$$

Das diffuse Reflexionsvermögen hängt wiederum vom Streukoeffizienten S und vom Absorptionskoeffizienten A ab. Für undurchlässige Schichten (d.h. bei Pulvern $\approx 1\text{mm}$ Schichtdicke) wird es durch die Kubelka -Munk-Funktion beschrieben:

$$\frac{(1 - R_{\text{diff}})^2}{2R_{\text{diff}}} = \frac{A}{S} \quad (\text{Gl. 3.- 30})$$

Zur Bestimmung des diffusen Reflexionsvermögens einer stark absorbierenden Probe wird diese mit einem nichtabsorbierendem Weißpigment (z.B. BaSO_4) verdünnt und mittels eines Probenträgers in eine sogenannte Ulbrichtkugel eingespannt. Diese befindet sich im Strahlengang eines UV/VIS-Spektrometers und dient zur Verstärkung der reflektierten Strahlung. So kann für Pigmente die Wellenlängenabhängigkeit von A / S ermittelt werden. Gl. 3.- 31 gibt den Zusammenhang zwischen der Bandlückenenergie des Halbleiterpartikels mit der Wellenlänge:

$$E = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Gl. 3.- 31})$$

4. *Experimenteller Teil*

4.1 *Analytischer Teil*

4.1.1 *Bestimmung anorganischer und organischer N-Verbindungen mittels HPIC*

Die Anwendbarkeit von Bestimmungsmethoden für gängige Standardionen, wie sie in der Literatur beschrieben sind, soll für das Monitoring photokatalytischer Abbauprobversuche von Stickstoffverbindungen untersucht werden. Ziel war es, sowohl die anorganischen Mineralisierungsprodukte NO_2^- und NO_3^- der Abbauprobversuche von N-Verbindungen bis zu Konzentrationen von $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ mittels Anionenchromatographie als auch kurzkettige Alkyl- und Alkanolamine bis zu Konzentrationen von $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ mittels Kationenchromatographie zu bestimmen. Dazu wurden die chromatographischen Kenngrößen und analytischen Güteziffern der Ionenchromatographie ermittelt. Für das Monitoring bei den photokatalytischen Abbauprobversuchen von Stickstoffverbindungen wurde eine Einsäulen-Ionenaustauschchromatographie ohne chemische Suppression mit Leitfähigkeitsdetektion verwendet. Die zur Elution der zu bestimmenden Ionen verwendeten Lösungen wurden jeweils mittels Wasserstrahlvakuum durch einen Membranfilter (0,2 μm Porendurchmesser) filtriert und anschließend 60 Minuten im Wasserstrahlvakuum entgast. Alle eingesetzten Eluenten wurden täglich frisch angesetzt, um das Wachstum von Algen auf der Trennsäule durch Keime im Eluenten zu vermeiden. Ferner konnte so einer Zersetzung der organischen Zwitterionenpuffer vorgebeugt werden. Diese werden zur Stabilisierung des pH-Wertes in niedrigleitenden Eluenten eingesetzt und können sich innerhalb weniger Stunden zersetzen.

4.1.1.1 *Bestimmung von NO_2^- und NO_3^- mittels HPIC*

Im Falle der Anionenbestimmung wurde ein Eluent, bestehend aus $300 \text{ mmol l}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$, $1,5 \text{ mmol l}^{-1}$ Phthalsäure und Tris-(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) ($\text{pH} = 4$), verwendet. Der Durchfluß des Eluenten betrug $1,3 \text{ ml min}^{-1}$ bei einem Probenvolumen von $50 \mu\text{l}$ und einer Säulentemperatur von 35°C . Als Anionentrennsäule wurde eine Polyspher[®]IC AN 1 mit Vorsäule (Fa. Merck) verwendet. Die Kalibriergeraden wurden als arithmetisches Mittel aus 5 Konzentrationsreihen bestimmt, die je vier Standard-Lösungen enthielten. Alle Standard-

lösungen wurden unabhängig voneinander angesetzt und es wurden jeweils 3 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die für NO_2^- und NO_3^- erhaltenen Kalibrierkurven sind in Abb.4.-1 wiedergegeben. Die Kalibrierkurven für NO_2^- und NO_3^- sind im relevanten Konzentrationsbereich linear ($r > 0,99$ in beiden Fällen), so daß die Ionenchromatographie für die o.g. Aufgabenstellung problemlos eingesetzt werden kann.

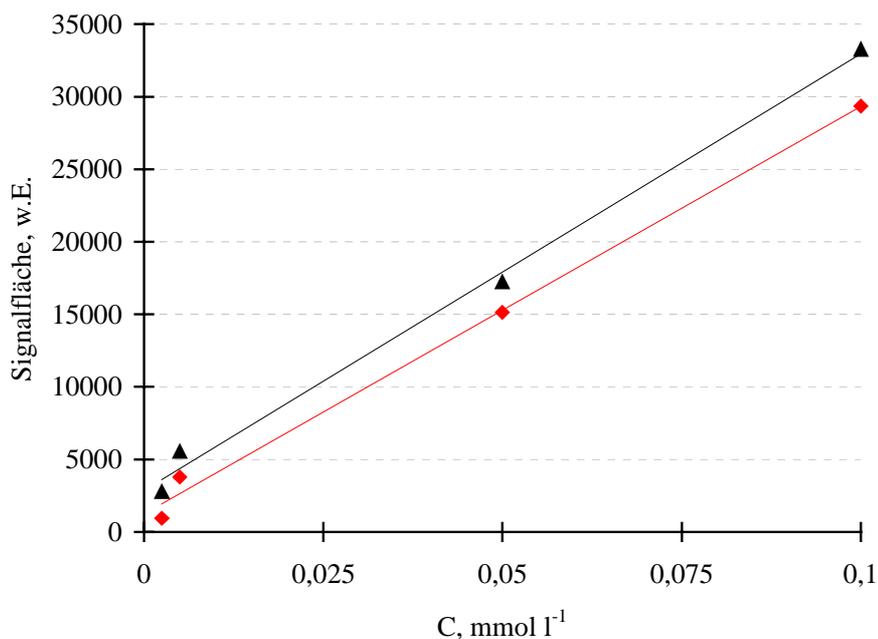


Abb.4.-1: Kalibrierkurven für NO_2^- (—◆—) und NO_3^- (—▲—)

Tab.4.-1: Chromatographische Kenngrößen bei der Bestimmung von NO_2^- und NO_3^-

Kenngröße	Nitrit (NO_2^-)	Nitrat (NO_3^-)
t_{ms} , min	4,95	7,41
t_{s} , min	3,73	6,19
w, min	0,47	0,71
N	1775	1743
N_{eff}	1007	1216
H, cm	0,0067	0,0068
H_{eff} , cm	0,0119	0,00987
k	2,9	4,83
NWG, mol l ⁻¹	$1,1 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$

Die Nachweisgrenzen wurden nach dem 3σ -Kriterium (Tab.4.-1) bestimmt. Zur Ermittlung der Standardabweichung des Blindwertes wurden die Messungen jeweils 10 mal wiederholt. Die erhaltenen chromatographischen Kenngrößen sind in Tab.4.-1 aufgeführt.

4.1.1.2 Bestimmung von $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ und aliphatischer Amine mittels HPIC

Analog zu den o.g. Bestimmungen wurden die Kalibrierfunktionen und die chromatographischen Kenngrößen für die Alkyl- und Alkanolamine ermittelt. Die Kalibrierkurven und chromatographischen Kenngrößen für die Alkylamine sind in Abb.4.-2 bzw. Tab. 4.-2 wiedergegeben.

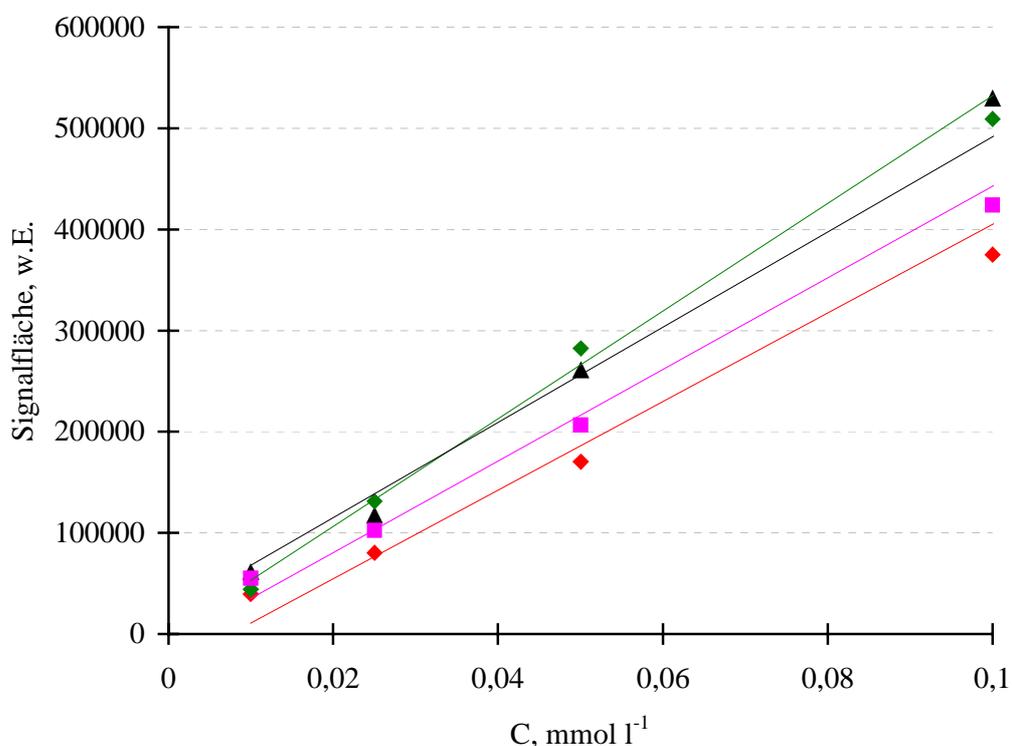
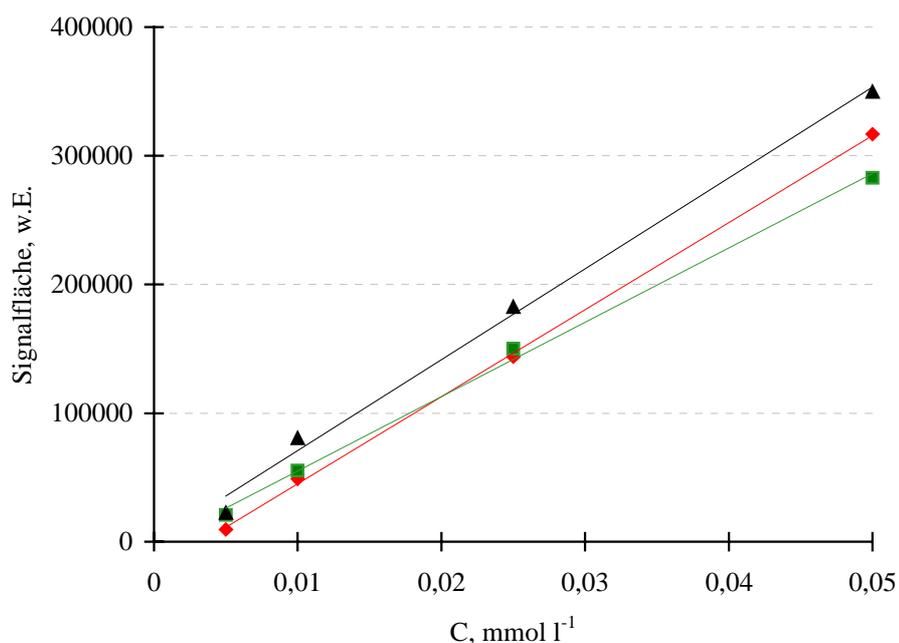


Abb.4.-2: Kalibrierkurven für NH_4^+ (—◆—), CH_3NH_3^+ (—◆—), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (—■—) und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ (—▲—)

Als Eluent wurde eine Lösung verwendet, die 5 mmol l^{-1} Weinsäure und 1 mmol l^{-1} 2,6-Pyridindicarbonsäure enthielt. Die Flußrate des Eluenten durch eine Lichrosil[®] Kationentrennsäule (Fa. Merck) betrug 1 ml min^{-1} . Unter Beibehaltung dieser Betriebsparameter wurden die in Abb.4.-3 wiedergegebenen Kalibrierkurven für die Reihe der Ethanolamine erhalten.

Tab.4.-2: Chromatographische Kenngrößen bei der Bestimmung von N-Verbindungen

Kenngröße	NH_4^+	CH_3NH_3^+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$
t_{ms} , min	3,31	3,95	4,94	11,15
t_{s} , min	2,04	2,68	3,67	9,88
w, min	0,33	0,38	0,47	1,32
N	1610	1729	1767	1141
N_{eff}	611	796	975	896
H, cm	0,0075	0,0069	0,0068	0,010
H_{eff} , cm	0,0196	0,0151	0,0123	0,0134
k	1,61	2,11	2,89	7,78
NWG, mol l ⁻¹	$2,0 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$

**Abb.4.-3:** Kalibrierkurven für $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$ (—◆—), $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2^+$ (—▲—) und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{NH}^+$ (—■—)

Sowohl für die Bestimmung der Alkyl- als auch Alkanolamine sind die Zusammenhänge zwischen Konzentration der Probenkomponente und der erhaltenen Signalfäche linear ($r > 0,99$). Die Nachweisgrenzen liegen dabei im Konzentrationsbereich von 10^{-6} mol l⁻¹ (Tab.4.-3). Im Hinblick auf die photokatalytischen Abbauversuche, bei denen die Startkonzentrationen der Amine im Konzentrationsbereich von 5×10^{-4} bis 10^{-3} mol l⁻¹ lagen, können demzufolge Verminderungen der Ausgangskonzentration um 95 % noch problemlos

erfasst werden. Dies liegt auch im Bereich des Fehlers der Probennahme und Proben-
vorbereitung bei den photokatalytischen Abbauxperimenten, so daß sich das Verfahren zur
routinemäßigen Bestimmung von Alkyl- und Alkanolamine beim Monitoring der Abbau-
prozesse eignet.

Tab.4.-3: *Chromatographische Kenngrößen bei der Bestimmung von Alkanolaminen*

Kenngröße	(HOC ₂ H ₄)NH ₂	(HOC ₂ H ₄) ₂ NH	(HOC ₂ H ₄) ₃ N
t _{ms} , min	3,61	4,15	5,84
t _s , min	2,34	2,88	4,57
w, min	0,28	0,43	0,40
N	2659	1490	3410
N _{eff}	1117	718	2088
H, cm	0,0045	0,0081	0,0035
H _{eff} , cm	0,0107	0,0167	0,0057
k	1,84	2,27	3,59
NWG, mol l ⁻¹	6,3 × 10 ⁻⁶	1,4 × 10 ⁻⁶	6,7 × 10 ⁻⁶

4.1.2 *Bestimmung organischer N-Verbindungen mittels Gaschromatographie*

Das Ziel dieser Untersuchungen war die Entwicklung und Optimierung eines Verfahrens zur
Bestimmung organischer Stickstoffverbindungen in Wasserproben, die den Reaktions-
lösungen beim photokatalytischen Abbau entnommen wurden. Die Bestimmung von N-Ver-
bindungen mittels Gaschromatographie ist aus mehreren Gründen problematisch. Zum einen
können N-Verbindungen häufig an den Oberflächen der GC-Komponenten (z.B. Injektor,
Säule) stark adsorbieren. Dies kann dann zu asymmetrischen Peakformen und Memory-
effekten führen. Dadurch nimmt das Nachweisvermögen ab und der Anwendungsbereich des
entwickelten Verfahrens wird eingeschränkt. Zum anderen ist die Injektion und die gleich-
mäßige Verdampfung wässriger Proben oft mit Problemen behaftet, die ebenfalls zu den
o.g. Folgen beitragen. Ferner ist bei der Trennung der stickstoffhaltigen Probenkomponenten
häufig eine Derivatisierung erforderlich. Diese ist in vielen Fällen sowohl zeitlich als auch
präparativ aufwendig und mit hohen Kosten (z.B. Derivatisierungsreagenzien) verbunden.
Insbesondere für das Monitoring der photokatalytischen Abbaubersuche ist jedoch eine nach-

weisstarke, routinemäßig einsetzbare Bestimmungsmethode bei hohem Probendurchsatz erforderlich. Aus diesem Grunde ist die Möglichkeit der Einspritzung wässriger Proben ohne zusätzliche Probenvorbereitungsschritte wünschenswert. Diese Anforderungen an das analytische Verfahren setzen folglich eine Charakterisierung und Optimierung aller für die Bestimmung relevanten Betriebsparameter voraus. Ausgehend von der vom Hersteller angegebenen Grundeinstellung des Gaschromatographen wurde in einem ersten Schritt der Einfluß der Ofentemperatur, des Luftvolumenstroms, des H₂-Volumenstroms und des Make-Up-Volumenstroms auf die Signale aliphatischer Alkylamine in organischen Lösungsmitteln bestimmt. Anschließend wurde eine Simplexoptimierung des Verfahrens durchgeführt und die analytischen Güteziffern ermittelt. Unter den so ermittelten optimalen Betriebsbedingungen wurden dann N-Verbindungen in wässrigen Lösungen injiziert und die analytischen Güteziffern bestimmt.

4.1.2.1 *Einfluß der Ofentemperatur*

Als Ausgangswerte für die Charakterisierung und Optimierung der Gaschromatographie wurden die vom Hersteller angegebenen Betriebsparameter gewählt (Tab.4.-4). Die Gasströme wurden mit einem Blasenähler gemessen. Dazu wurde jeweils zehnmal die Zeit gestoppt, in der ein Volumen von 90, 10 bzw. 1 ml des entsprechenden Gases ausströmte und der entsprechende Gasstrom ermittelt. Bei allen Messungen wurde versucht, den Detektorgrundstrom von 25 pA einzuhalten. So konnte die Lebensdauer des aktiven PN-Elementes maximal ausgenutzt werden. Die verwendeten Gasströme sind in Tab.4.-4 wiedergegeben. In einem ersten Schritt wurde ein Temperaturprogramm zur Auftrennung eines Gemisches der homologen Reihen primärer, aliphatischer Amine mit bis zu fünf Kohlenstoffatomen erarbeitet [211, 212]. Bei einem „Split“-Verhältnis von 200:15 und einem Injektionsvolumen von 1 µl wurde jeweils eine Lösung chromatographiert, die 10 µg an CH₃NH₂, C₂H₅NH₂, C₃H₇NH₂, C₄H₉NH₂ und C₅H₁₁NH₂ in 1 ml n-Hexan enthielt. Unter Vernachlässigung von Diskriminierungseffekten gelangten so 10⁻⁸ g eines jeden Amines auf die Säule. Um einen optimalen Temperaturverlauf zu ermitteln, wurde das Gemisch fünfmal bei den Ofentemperaturen von 60, 80, 100 und 120 °C isotherm aufgetrennt. Die Peakidentifizierung und Bestimmung der Retentionszeiten der einzelnen Stickstoffverbindungen erfolgte über Vergleichslösungen, die jeweils die Amine einzeln enthielten.

Tab.4.-4: Gasflüsse bei der gaschromatographischen Trennung von Alkylaminen

Gas	Herstellerwert, ml min ⁻¹ (soll)	Volumenstrom, ml min ⁻¹ (ist)	Fehler, ml min ⁻¹
Total Flow	200	198	1
Carrier	15	14,8	0,2
Septum Purge	5	5,24	0,03
Make Up	15	15,3	0,3
Luft	100-130	110	1
H ₂	2-3	3,0	0,2

Unter isothermen Bedingungen ($T = 60^\circ\text{C}$) konnten CH_3NH_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ optimal getrennt werden. Für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ wurde ein Tailing der Peaks beobachtet. Durch eine höhere Ofentemperatur von 120°C konnte die Auftrennung von BuNH_2 und PeNH_2 erheblich verbessert werden. Zusätzlich verminderte sich durch die höhere Temperatur das Tailing. Mit steigender Temperatur verringert sich jedoch auch die Trennwirkung der Säule, so daß CH_3NH_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ koeluierten. Um die optimale Trennwirkung der Säule sowohl für CH_3NH_2 und EtNH_2 bei $T = 60^\circ\text{C}$ als auch für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ bei $T = 120^\circ\text{C}$ realisieren zu können wurde deshalb eine temperaturprogrammierte Betriebsweise gewählt. Zu Anfang wurde die Temperatur 60 Sekunden lang auf 60°C gehalten und dann mit einem Gradienten von $10^\circ\text{C min}^{-1}$ auf 120°C erhöht. Dieses führte zu einer geringeren Retentionszeit für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$. Bei der Elution von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ lag die Temperatur noch deutlich unter dem Siedepunkt (105°C) des Amins, so daß durch Tailing für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ ein asymmetrisches Signal erhalten wurde. Dieses konnte auch durch Einstellung eines höheren Temperaturgradienten von $40^\circ\text{C min}^{-1}$ nicht vermieden werden. Demzufolge mußte eine höhere Starttemperatur gewählt werden. Bei der Wahl der Starttemperatur mußte berücksichtigt werden, daß sich MeNH_2 und EtNH_2 noch auftrennen lassen und daß anschließend eine Temperatur erreicht wird, die oberhalb der Siedepunkte aller Amine liegt. So wurde 100°C als Ausgangstemperatur gewählt. Diese wurde dann für 0,8 Minuten gehalten bis CH_3NH_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ eluierten. Mit einem Temperaturgradienten von $20^\circ\text{C min}^{-1}$ wird daraufhin in 15 s die Siedetemperatur von $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$ erreicht. Nachdem die Endtemperatur von 120°C erreicht wurde, zeigte sich, daß Verunreinigungen auf dem Säulenmaterial zurückbleiben, die nur durch Verwendung einer Ausheizphase entfernt werden konnten. Die Endtemperatur von 120°C wurde 0,5 min gehalten. Anschließend wurde dann die Säule mit einer Schrittgeschwindigkeit von $40^\circ\text{C min}^{-1}$ auf 200°C aufgeheizt. Dieser Schritt erwies sich als aus-

reichend um sämtliche Verunreinigungen zu entfernen. Das Temperaturprogramm für die Trennung der Amine bis C5 ist in Abb. 4.-4 dargestellt. Bei Abwesenheit von $C_4H_9NH_2$ und $C_5H_{11}NH_2$ stellte sich eine isotherme Betriebsweise bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ als ausreichend heraus.

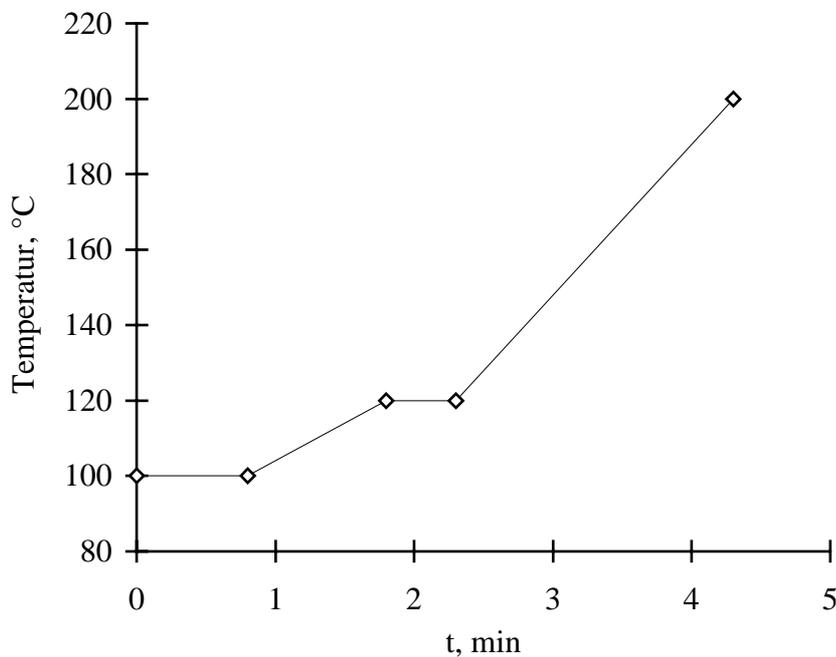


Abb.4.-4: Temperaturprogramm für die Elution der Alkylamine bis C5

Die so ermittelten Temperaturen wurden dann bei der nachfolgenden Optimierung eingehalten.

4.1.2.2 Einfluß des Luftvolumenstroms

Der Luftvolumenstrom beeinflusst den Detektorgrundstrom und somit auch die erhaltenen Signale. Aus diesem Grunde wurde zuerst der Einfluß des Luftvolumenstromes auf den Basislinienstrom untersucht. Die Abhängigkeit des Detektorgrundstromes vom Luftvordruck ist in Abb. 4.-5 wiedergegeben. Man erkennt ein Maximum des Detektorgrundstromes bei einem Luftvordruck von 270 kPa. Die Zunahme des Basislinienstromes wird durch eine Zunahme der Ionenanzahl im aktiven Detektorzentrum hervorgerufen. Diese können dann in zunehmenden Maße mit einer in den Detektor eluierten Substanz reagieren und so zu einer Zunahme der Signale beitragen. Demzufolge wurde erwartet, daß der Luftvolumenstrom einen ähnlichen Einfluß auf die Signalflächen der Amine haben würde wie auf den Basis-

linienstrom. Zur Ermittlung dieses Einflusses wurden Lösungen von je 10 μg CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ in 1 ml n-Hexan / $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ chromatographiert.

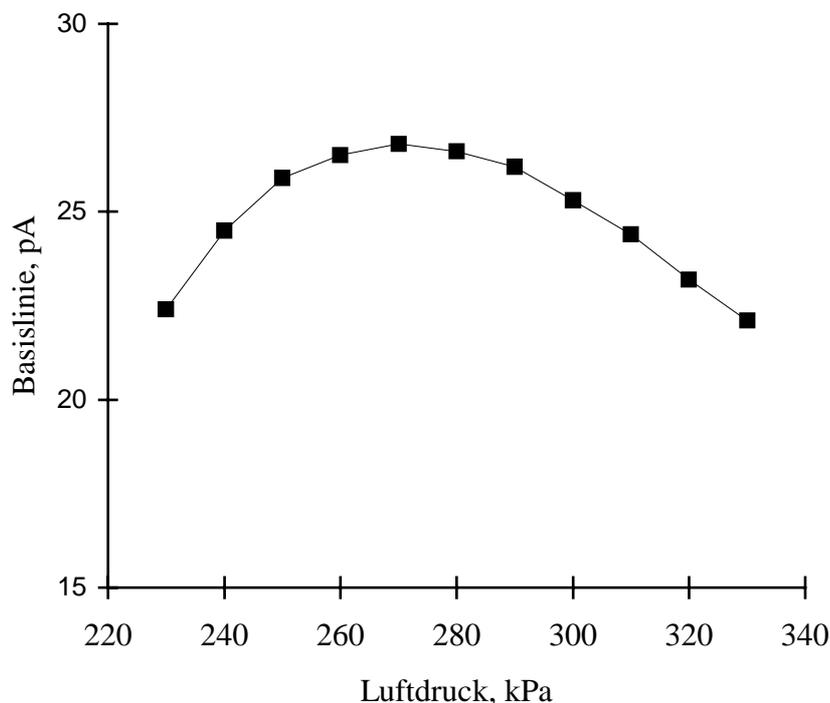


Abb.4.-5: Basislinienstrom *I* in Abhängigkeit vom Luftvordruck

Durch die Verwendung einer Mischung aus n-Hexan und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ im Volumenverhältnis 7:3 als Lösungsmittel wurde die Stabilität der Amine in der Lösung gesteigert und Verflüchtigungen minimiert. Der Volumenstrom wurde entsprechend den Herstellerangaben im Bereich von 90 bis 130 ml min^{-1} über den Druck eingeregelt. Aus dem Mittelwert von 3 Wiederholungsmessungen je Vordruck wurden dann die Signalflächen ermittelt. Die Experimente wurden bei konstanter Heizspannung durchgeführt, wobei der Grundstrom zwischen 24 und 29 pA lag. Der Einfluß des Luftvolumenstroms auf die Signalflächen der Amine ist in Abb.4.-6 wiedergegeben. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Signale für alle Amine im Bereich von 260-270 kPa ein Maximum haben. Zur genauen Bestimmung der Maxima wurden die ermittelten Werte mittels Regressionsrechnung an eine Funktion 2. Ordnung angepasst. Der Mittelwert von 264 kPa stellte das Optimum dar. Dieser Wert wurde in allen weiteren Messungen als Grundeinstellung für den Luftvordruck gewählt und entspricht einem Volumenstrom von 103 ml min^{-1} an Luft. Analog zum Luftvolumenstrom wurde der Einfluß des H_2 -Volumenstrom auf den Basisliniengrundstrom und die Peakflächen ermittelt.

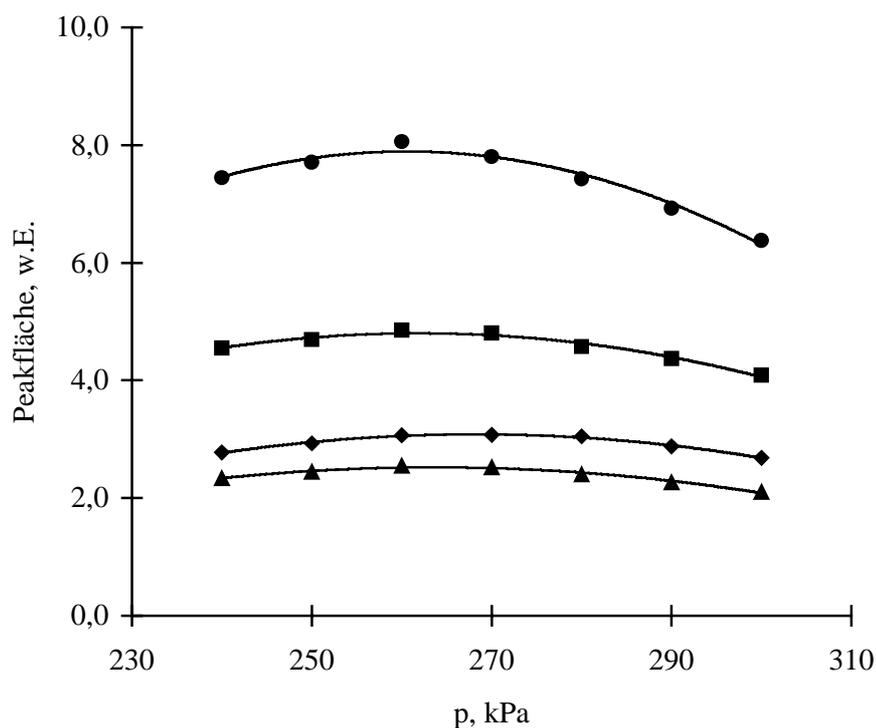


Abb.4.-6: Einfluß des Luftvolumenstroms auf die Signalfläche von CH_3NH_2 (●), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (■), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ (◆) und $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (▲)

4.1.2.3 Einfluß des H_2 -Volumenstroms

In einem ersten Schritt wurde der Einfluß des H_2 -Volumenstroms auf den Basislinienstrom untersucht. Dazu wurde der Gasdruck im Bereich von 90-160 kPa in Schritten von 10 kPa variiert und bei konstanter Heizspannung der Detektorgrundstrom registriert. Aus den Daten in Abb.4.-7 geht hervor, daß der Basisliniengrundstrom mit steigendem H_2 -Volumenstrom exponentiell zunimmt.

Dies kann jedoch nur die Grenzen der H_2 -Einstellung aufzeigen, da eine Zunahme des Detektorgrundstromes zu einer starken Verminderung der Lebensdauer des aktiven Detektorelementes führt. Bei H_2 -Vordrücken von 80 bis 120 kPa wurde die Abhängigkeit der Signalfläche vom H_2 -Volumenstrom bestimmt. Dabei wurde der Vordruck in Schritten von 10 kPa variiert. Eine weitere Druckerhöhung hätte zu einer Beschädigung des Detektors geführt und wurde deshalb vermieden. Bei diesen Messungen wurde eine Lösung von 10 μg an $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ in 1 ml n-Hexan / $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ eingesetzt. Je Vordruckeinstellung wurden 3 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Wie der Abb.4.-8 zu entnehmen ist, verläuft die Abhängigkeit ähnlich der des Basislinienstroms vom Vordruck des H_2 .

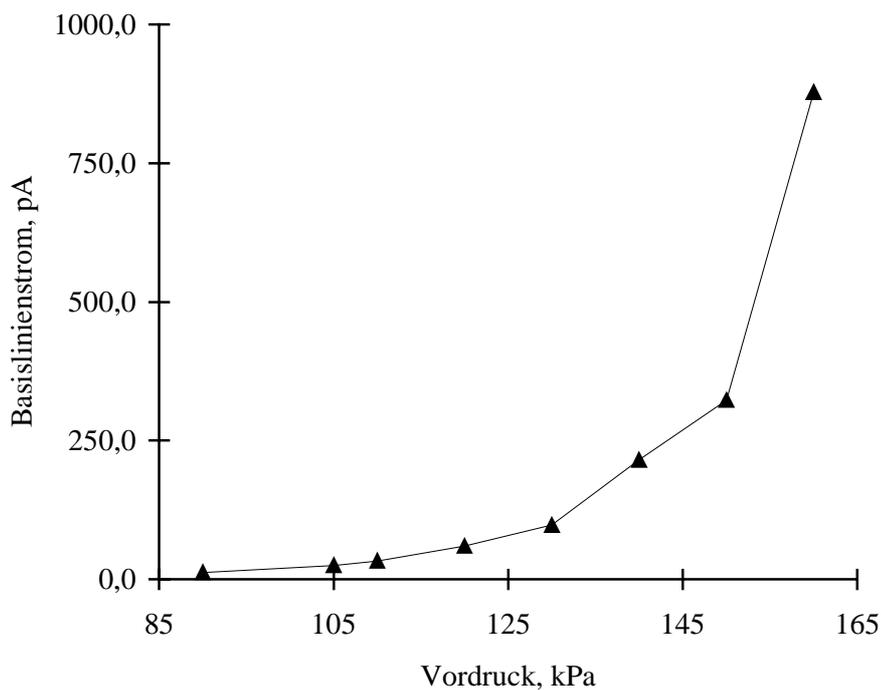


Abb.4.-7: *Einfluß des H₂-Volumenstroms auf den Detektorgrundstrom*

Um den Detektor nicht zu beschädigen, ist es sinnvoll, den Einfluß des H₂-Volumenstroms auf die Signalfäche bei einem konstanten Detektorgrundstrom im Bereich von 20-30 pA zu ermitteln. Dabei nimmt mit steigendem H₂-Volumenstrom sowohl der Basislinienstrom als auch das Analytsignal zu. Der Einfluß des H₂-Volumenstroms auf die Signalfäche von C₂H₅NH₂ bei konstantem Basisliniengrundstrom wurde im Bereich von 50-90 kPa bestimmt. Dabei wurde der Volumenstrom an H₂ in Schritten von 10 kPa erhöht (Abb.4.-9). Nach Einstellung des entsprechenden Vordrucks wurde so lange gewartet, bis die Basislinie stabil war. Anschließend wurde ein Basisliniengrundstrom von 25 pA eingestellt. Es wurden für jede Einstellung 3 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Man beobachtet, daß bei konstantem Basislinienstrom und steigendem H₂-Volumenstrom die Signalfäche abnimmt. Diese Abhängigkeit steht im Gegensatz zu den Ergebnissen bei variablem Basisliniengrundstrom. Es ergibt sich daraus die Möglichkeit, durch Nachregeln der Heizspannung bei einer einheitlichen Basislinie das Optimum für den H₂-Volumenstrom zu bestimmen. Als optimaler Gasstrom wurde für alle weiteren Experimenten ein H₂-Volumenstrom von 2,5 ml min⁻¹ verwendet.

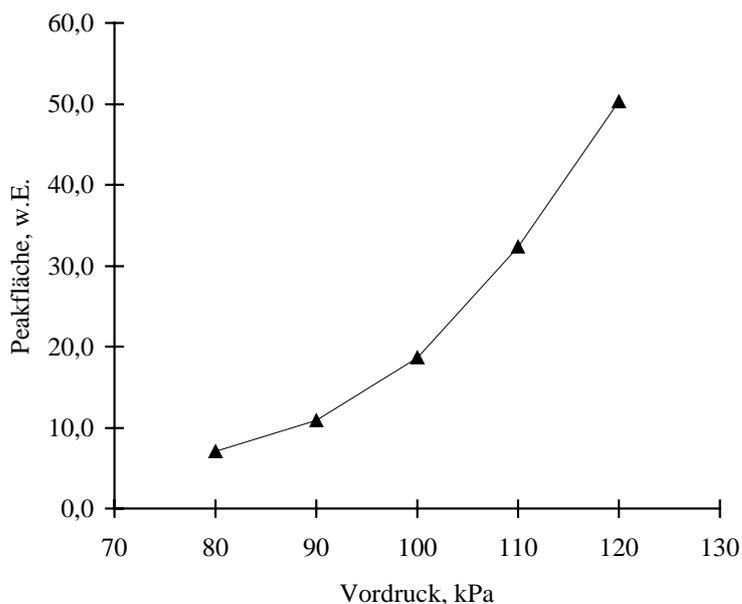


Abb.4.-8: *Einfluß des H_2 -Volumenstroms auf die Signalflächen für $EtNH_2$*

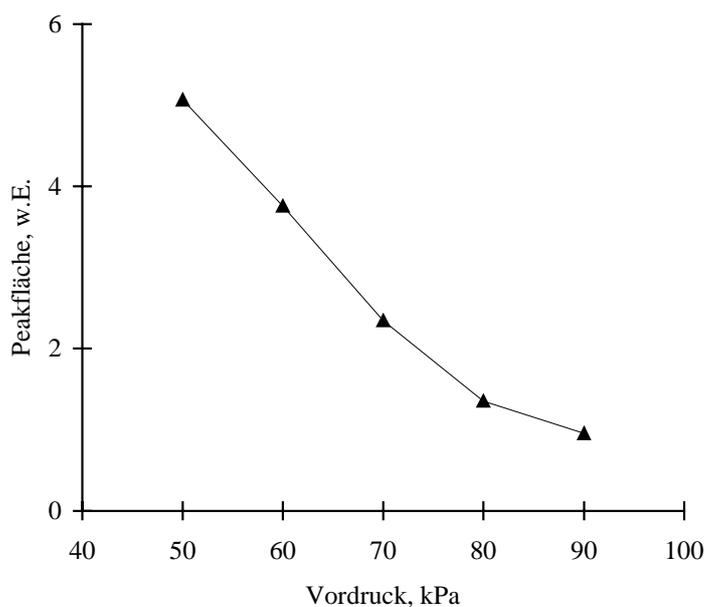


Abb.4.-9: *Einfluß des H_2 -Volumenstroms bei $I_0 = \text{konst}$ (25 pA) auf die Signalfläche von $EtNH_2$*

4.1.2.4 *Einfluß des „Make-Up“-Volumenstroms*

Beim Einsatz von Kapillarsäulen ist der Trägergasstrom häufig nicht ausreichend, um die eluierten Substanzen von der Säule schnell in den Detektor zu transferieren. Dabei verursachen Diffusion und Rückvermischung eine Peakverbreiterung. Die Auflösung nimmt ab. Dies kann vermieden werden indem dem Trägergas am Säulenausgang ein sogenanntes „Make-Up“-Gas beigemischt wird. Die daraus resultierende Zunahme der Strömungs-

geschwindigkeit führt auf der einen Seite zu einem beschleunigten Eintrag des Analyten in den Detektor. Auf der anderen Seite findet aber auch eine Verdünnung der zu bestimmenden Substanzen und somit eine Verminderung der Signalflächen statt.

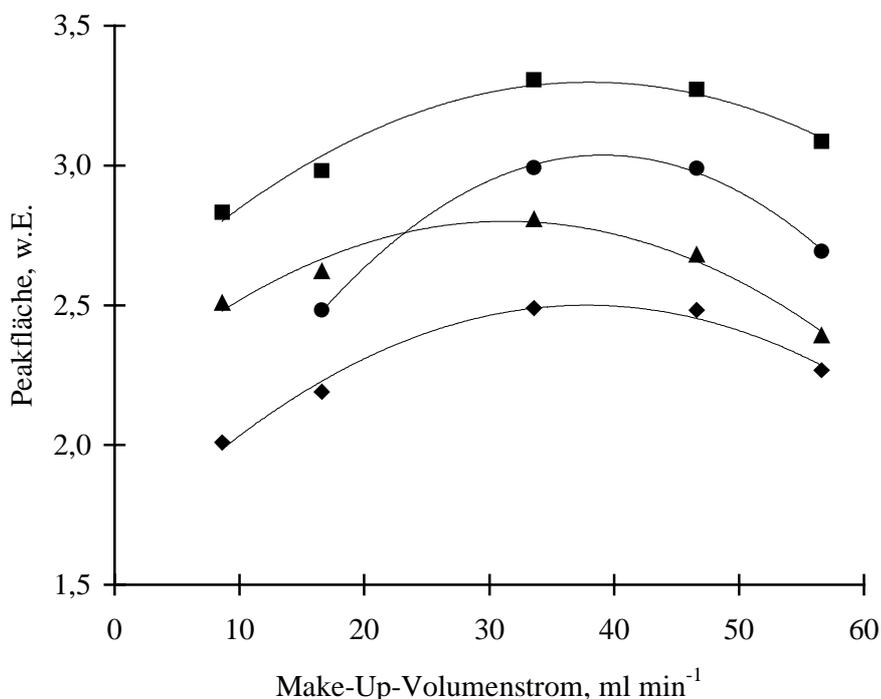


Abb.4.-10: Einfluß des „Make-Up“-Volumenstroms auf die Signalflächen von CH_3NH_2 (—●—), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (—■—), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ (—◆—) und $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ (—▲—)

Unter Beibehaltung der o.g. optimierten Parameter wurde der Einfluß des „Make-Up“-Volumenstroms auf die Signalflächen von C_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ studiert. Bei jeder Gaseinstellung wurde die Signalfläche für die Amine je 3 mal anhand einer Lösung von $10 \mu\text{g}$ C_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ in 1 ml n-Hexan / $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ermittelt. Es ergeben sich Maxima der Signale in Abhängigkeit vom eingestellten „Make-Up“-Volumenstrom (Abb.4.-10). Die Auswertung und Bestimmung der Maxima erfolgte über Kurvenanpassung und Differenzierung (s. o.). Es ergibt sich so ein optimaler „Make-Up“-Volumenstrom von 37 ml min^{-1} . Wenn nicht anders erwähnt, wurde dieser bei allen anderen Bestimmungen verwendet.

4.1.2.5 *Einfluß der gleichzeitigen Veränderung von Luft- und H₂-Zuführung*

Zur Vervollständigung der Optimierung aller Parameter wurde zum Abschluß der Einfluß einer parallelen Änderung von Luft- und H₂-Zufuhr auf die Peakfläche von C₂H₅NH₂ untersucht. Als Standardlösung wurde eine Lösung von 10 µg an C₂H₅NH₂ in 1 ml n-Hexan / C₅H₁₁OH verwendet. Dabei wurde der H₂-Vordruck im Bereich von 30-130 kPa in Schritten von 20 kPa variiert.

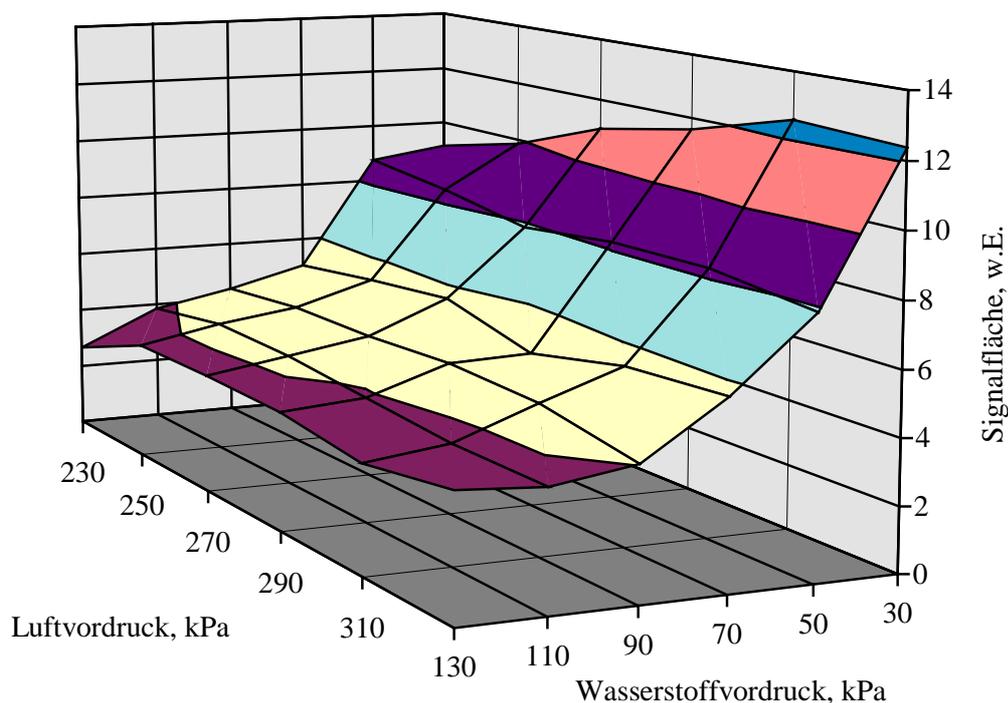


Abb.4.-11: *Einfluß des Luft- und H₂-Vordrucks auf die Signalfläche*

Bei jeder Einstellung wurde daraufhin der Luftvordruck im Bereich von 230-330 kPa bei Schrittweiten von 20 kPa eingeregelt und ein Basislinienstrom von 25 pA eingestellt. Nach Stabilisierung der Basislinie wurde dann die Peakfläche des C₂H₅NH₂ 3 mal bestimmt und der Mittelwert der erhaltenen Signale gebildet. Man erhält so eine Oberfläche, die in Abb.4.-11 wiedergegeben ist. Es ist zu erkennen, daß bei sinkender H₂-Zufuhr die Signale aufgrund erhöhter Heizspannung zunehmen. Bei höheren H₂-Volumenströmen kann der Grundstrom von 25 pA eingehalten werden. Dieses führt dann zu niedrigeren Signalen. Ferner beobachtet man eine leichte Krümmung der Oberfläche parallel zur Luftvordruck-Achse, deren eindeutiges Maximum jedoch nicht ermittelt werden konnte (vgl. Kap.4.1.2.2).

4.1.2.6 Simplexoptimierung

Zur Absicherung der o.g. univarianten Optimierungen wurde eine Simplexoptimierung durchgeführt. Dabei wurden die H₂-, Luft- und „Make-Up“-Volumenströme optimiert. Bei einem ersten Optimierungsversuch stellte sich heraus, daß die Einstellung der durch das Simplexprogramm vorgeschlagenen Betriebsparameter für den „Make-Up“-Gasfluß aufgrund der fehlenden Skalierung nicht möglich war. Deshalb wurde die Variation dieses Gasstromes in folgenden Versuchen nicht mehr berücksichtigt. Die Variationsgrenzen und Schrittweiten für die einzelnen Parameter sind in Tab.4.-5 aufgeführt.

Tab.4.-5: Parameter, Grenzen und Startwerte für die Simplexoptimierung

Parameter	Minimum	Maximum	Schrittweite	Start
H ₂ -Vordruck	60 kPa	150 kPa	10 kPa	260; 230; 330 kPa
Luftvordruck	230 kPa	330 kPa	10 kPa	150; 60; 100 kPa
Heizspannung	450 w. E.	650 w. E.		

Für die Optimierungsschritte wurde als Analyt eine Lösung von 10 µg C₃H₇NH₂ in 1 ml n-Hexan / C₅H₁₁OH (Volumenverhältnis 7:3) eingesetzt. C₃H₇NH₂ wurde deshalb verwendet, weil in diesem Falle keine Koelutionen mit den Lösungsmittelkomponenten auftreten. In Anlehnung an die Arbeiten von Zlakis wurde als Optimierungsgröße das Signal-Untergrundverhältnis gewählt [213]. Es wurden je Einstellung 3 Messungen durchgeführt. Der Untergrundstrom wurde über die Detektorheizspannung auf 25 pA eingeregelt. Das Untergrundsignal ergibt sich aus dem Detektorbasislinienstrom und wurde vor jeder Bestimmung über ein Zeitintervall von 10 Minuten nach Gleichgewichtseinstellung ermittelt. Um das globale Maximum aufzufinden, wurde die Simplexoptimierung insgesamt mit 3 verschiedenen Startparametersätzen durchgeführt. Es ergeben sich aus allen drei Simplexoptimierungen Optima für den Luftvordruck von 260 kPa und für den H₂-Vordruck 60 kPa. Der Durchfluß der Gase beträgt dementsprechend 99,0 bzw 1,1 ml min⁻¹. Ferner beobachtet man eine Zunahme der Signal-Untergrundverhältnisse bei Abnahme der H₂-Zufuhr bis hin zur Parametergrenze. Eine weitere Verbesserung ist zwar möglich, wird aber durch die Parametergrenze für die Heizspannung von 650 w. E. limitiert. Die erhaltenen Ergebnisse korrelieren gut mit denen der univarianten Optimierungen.

4.1.2.7 Bestimmung der Trennstufenzahl nach Kaiser

Zur Bestimmung der Trennstufenzahl wurde auf das von Kaiser vorgeschlagene ABT-Konzept zurückgegriffen [214]. Dazu wurde eine Lösung injiziert, die C_3NH_2 , $C_2H_5NH_2$, $C_3H_7NH_2$ und $C_4H_9NH_2$ mit einem gleichen Massenanteil von $1\mu g$ an Stickstoff in 1ml n-Hexan / $C_5H_{11}OH$ (Volumenanteile 7:3) enthielt. Um die Nettoretentionszeiten der Amine bestimmen zu können, wurde mit Luft die „Hold-Up“-Zeit der Säule ermittelt. Aus einer Auftragung der Halbwertsbreiten in Abhängigkeit der Nettoretentionszeit kann die Halbwertsbreite eines hypothetischen Peaks bei 10 Minuten durch Extrapolation bestimmt und damit die reale Trennstufenzahl berechnet werden. Es wurden jeweils 10 Wiederholungsmessungen für die Temperaturen $60\text{ }^\circ C$ und $100\text{ }^\circ C$ durchgeführt. Es ergeben sich die in Tab.4.-6 angegebenen Werte.

Tab.4.-6: HETP nach Kaiser

Temperatur, $^\circ C$	Steigung	Abschnitt, min	$W_{1/2}$, min	N_{real}	HETP, mm
60	$3,24 \times 10^{-2}$	$8,27 \times 10^{-2}$	0,334	2150	14,0
100	$3,17 \times 10^{-2}$	$5,43 \times 10^{-2}$	0,322	2700	11,1

4.1.2.8 Bestimmung der Nachweisgrenzen für Pirimicarb und $C_6H_5CH(CH_3)NH_2$

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Monitoring des photokatalytischen Abbaus eines stickstoffhaltigen Pestizides (Pirimicarb) und eines biogenen Amins (Phenylethylamin) mittels Gaschromatographie durchgeführt werden. Es war deshalb erforderlich die Anwendbarkeit der entwickelten Methode für diese Substanzen zu untersuchen. Dies mußte im Hinblick auf die Einspritzung wässriger Proben im für die photokatalytischen Abbaubersuche relevanten Konzentrationsbereich von 10^{-3} - 10^{-5} mol l^{-1} erfolgen. Unter denen in den vorangegangenen Kapiteln erwähnten optimierten Betriebsbedingungen wurden die Nachweisgrenzen für das Pestizid Pirimicarb (Pestanal[®]) und für das biogene Amin Phenylethylamin bestimmt. Im Falle des Pirimicarbs wurden dazu wäßrige Standardlösungen mit Konzentrationen von 5×10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} und 5×10^{-4} mol l^{-1} angesetzt. Die Konzentrationen der wäßrigen Phenylethylaminstandards waren 5×10^{-6} , 5×10^{-5} , 5×10^{-4} und 1×10^{-3} mol l^{-1} . Die Anzahl der Wiederholungsmessungen betrug 10. Es wurden die in Abb.4.-12 angegebenen Kalibrierkurven erhalten.

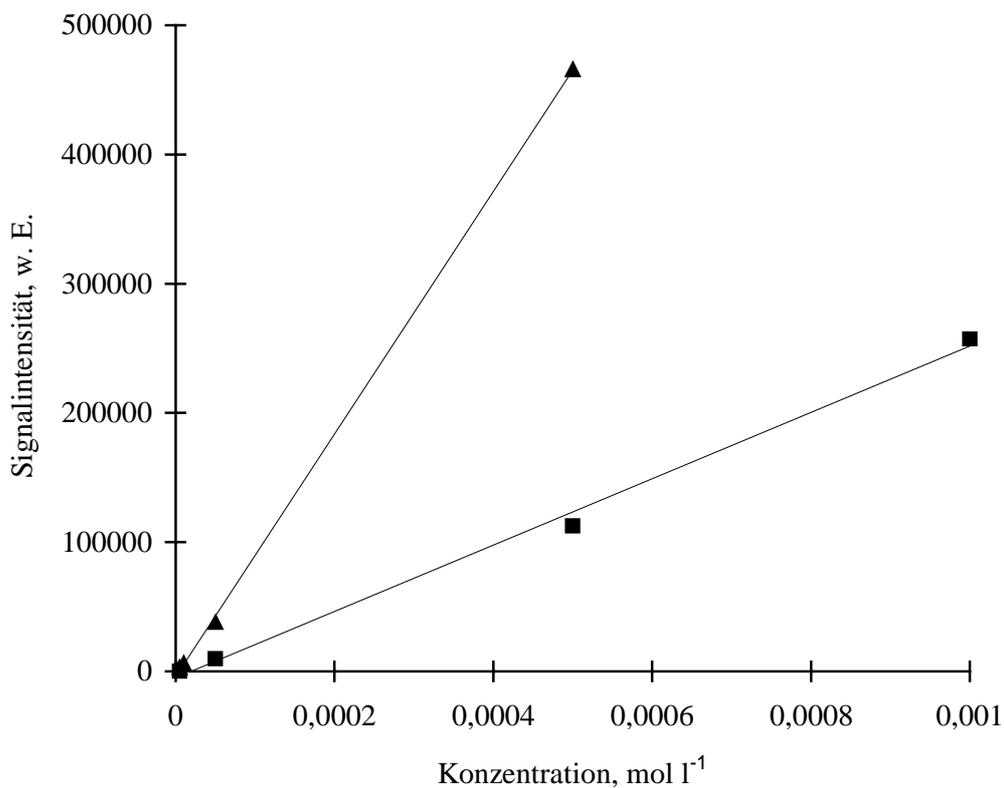


Abb.4.-12: Kalibrierkurven für Pirimicarb (—▲—) und Phenylethylamin (—■—) in der Gaschromatographie

Beide Kalibrierkurven sind im relevanten Konzentrationsbereich linear. Die Korrelationskoeffizienten r betragen für die Bestimmungen von Pirimicarb 0,999 und für Phenylethylamin 0,996.

Tab.4.-7: Nachweisgrenzen für Pirimicarb und Phenylethylamin

Nachweisgrenze	Pirimicarb	Phenylethylamin
relative NWG, $\mu\text{g l}^{-1}$	1,96	4,15
absolute NWG, g s^{-1} (bezogen auf das Amin)	$6,32 \times 10^{-12}$	$3,17 \times 10^{-12}$
absolute NWG, g s^{-1} (bezogen auf N)	$1,5 \times 10^{-12}$	$3,7 \times 10^{-13}$

Die Ermittlung des Untergrundrauschens erfolgte rechnergesteuert über den gesamten Meßbereich während 5 Minuten (nach ASTM) und in Intervallen von 1 Minute als 1 / 5 „Peak-to-

Peak“-Entfernung. Beide Methoden führten für die Standardabweichungen des Untergrundes zu den gleichen Ergebnissen. Die Nachweisgrenze wurde nach dem 3σ -Kriterium bestimmt. Die in den Detektor gelangte Menge an N-Verbindung wurde berechnet wie von Sevcik und Lips beschrieben [214]. Die ermittelten Nachweisgrenzen sind in Tab.4.-7 aufgeführt. Aus diesen wird deutlich, daß das entwickelte Bestimmungsverfahren die geforderten analytischen Anforderungen erfüllt und daß ein Monitoring der photokatalytischen Abbauprobversuche problemlos möglich ist.

4.1.3 *Bestimmung der Quanteneffizienzen photokatalytischer Abbaureaktionen*

Ziel der Untersuchung war es, über die Gütezahl „Quanteneffizienz“ den photokatalytischen Abbau diverser Stickstoffverbindungen zu charakterisieren und zu vergleichen. Als chemisches Aktinometer wurde das $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -System gewählt. Trifft Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 250 - 580 nm auf eine $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Lösung, so werden Fe^{2+} -Ionen freigesetzt. Diese können nach Komplexierung mit 1.10-Phenanthrolin spektral-photometrisch bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Quanteneffizienzen mittels $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Aktinometrie wurde in einem ersten Schritt $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Dazu wurden unter intensivem Rühren und gelindem Erwärmen 3 Volumenteile $1,5 \text{ mol l}^{-1} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und 1 Volumenteil $1,5 \text{ mol l}^{-1} \text{FeCl}_3$ vermischt. Der ausgefallene grüne, kristalline Niederschlag ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$) wurde anschließend 4 mal aus warmen H_2O umkristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle wurden dann unter Strahlungsausschluß bei ca. $45 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h im Luftstrom getrocknet. Ihre Lagerung erfolgte in einer braunen Pulverflasche. Zur Herstellung der Aktinometerlösung wurden 73,63 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ in 800 ml H_2O gelöst, 100 ml 1N H_2SO_4 hinzugefügt und auf 1000 ml mit H_2O aufgefüllt. Zur Herstellung der Fe^{2+} -Stammlösung wurde 0,1 mol FeSO_4 in $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ gelöst und auf eine Fe^{2+} -Konzentration von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ mit $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ verdünnt. Die Kalibrierstandards bestanden aus den entsprechenden Volumina der Stammlösung zu denen dann 2 ml einer 0.1 % (w/v) 1.10.-Phenanthrolinlösung und 5 ml eines Natriumacetatpuffers zugegeben wurden. Der Puffer setzte sich zu 60 % (v/v) aus einer 1 N CH_3COONa -Lösung, zu 36 % (v/v) aus 1 N H_2SO_4 und 4 % (v/v) H_2O zusammen. Anschließend wurde mit 0.1 N H_2SO_4 auf 20 ml verdünnt. Bei der Kalibrierung wurde die Absorption in Abhängigkeit von der Anzahl an

gebildeten Fe^{2+} -Ionen in Abb. 4.-13 aufgetragen. Die Nachweisgrenze des Verfahrens beträgt $1,1 \times 10^{18}$ an Fe^{2+} -Ionen.

Die aktinometrische Messung wurde mit einer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Lösung mit einer Konzentration von $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ durchgeführt. Dazu wurden 1000 ml der Aktinometerlösung in die in 4.2.1 beschriebene Bestrahlungsapparatur eingefüllt und unter Strahlungsausschluß 30 min mit Ar gespült. Daraufhin wurde die Aktinometerlösung 1-15 s lang bestrahlt. In Abb. 4.-14 sind die Ergebnisse der Bestrahlungsversuche zusammengefaßt. Es ergibt sich eindeutig eine der Bestrahlungsdauer proportionale Bildung an Fe^{2+} -Ionen innerhalb der ersten 15 s. Der Zusammenhang ist linear. Der Korrelationskoeffizienten beträgt 0,993. Aus den Ergebnissen läßt sich dann über Gl.4.-1 die Strahlungs-dosis ermitteln.

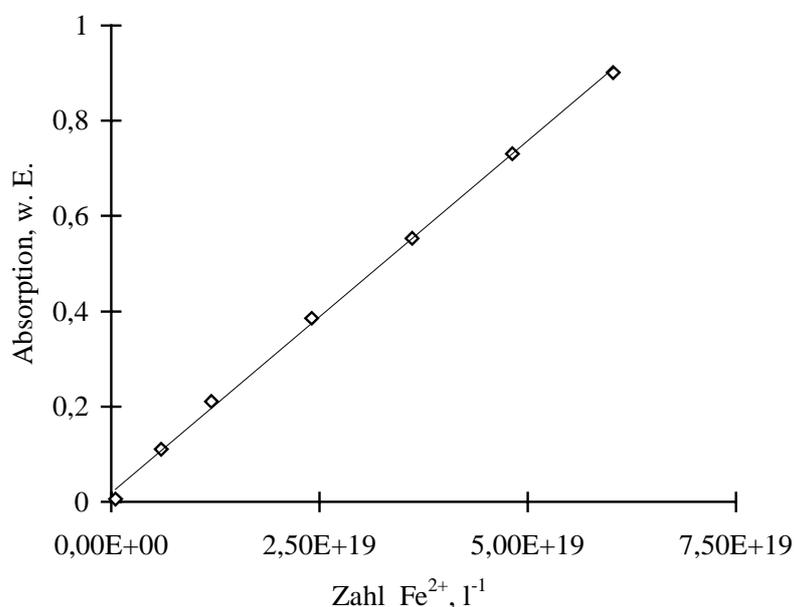


Abb.4.-13: Kalibrierfunktion für die spektralphotometrische Bestimmung von Fe^{2+} als $\text{Fe}^{2+} / 1.10.$ -Phenanthrolinkomplex

Dazu wurde die Annahme gemacht, daß die gesamte emittierte Strahlung in das Reaktionsgefäß gelangt. Um dies zu gewährleisten, wurde die komplette Bestrahlungsapparatur mit Al-Folie ummantelt. Desweiteren wurde eine vollständige Absorption der einfallenden Strahlung vorausgesetzt. Diese ist von der Schichtdicke der Reaktionslösung abhängig. Es konnte gezeigt werden, daß für Schichtdicken $> 10 \text{ cm}$ bei einer Konzentration von $0,006 \text{ mol l}^{-1}$ an $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Lösung die Absorption im Wellenlängenbereich von 240 nm bis 550 nm gleich

1 ist. Bei dem gewählten Versuchsaufbau war die Schichtdicke der Reaktionslösung > 10 cm, so daß diese Voraussetzung gewährleistet war.

$$J_0 = \frac{N}{\phi_{\text{overall}} \times t \times \eta} \quad \text{Gl.(4.-1)}$$

Dabei sind ϕ_{overall} die Quantenausbeute der Fe^{2+} -Ionen, t die Bestrahlungsdauer und η der Bruchteil der absorbierten Strahlung. Dieser ist abhängig von der Wellenlänge, der Schichtdicke und der Konzentration der Aktinometerlösung.

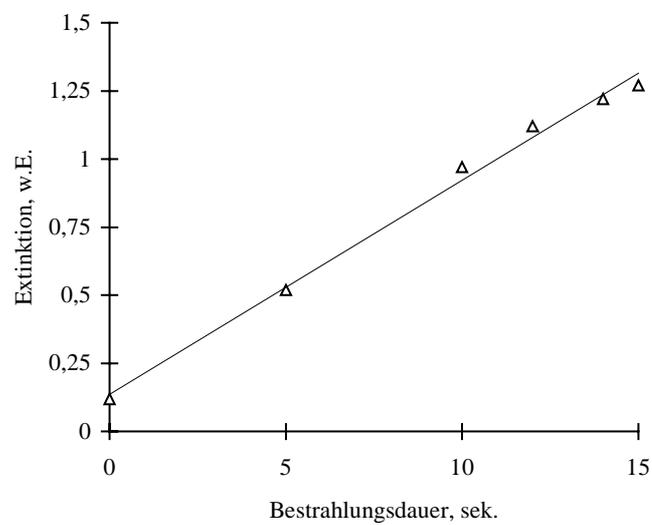


Abb.4.-14: Fe^{2+} -Bildung während der Bestrahlung einer $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Lösung ($0,006 \text{ mol l}^{-1}$) mit einer 450 W Xenonkurzbogenlampe

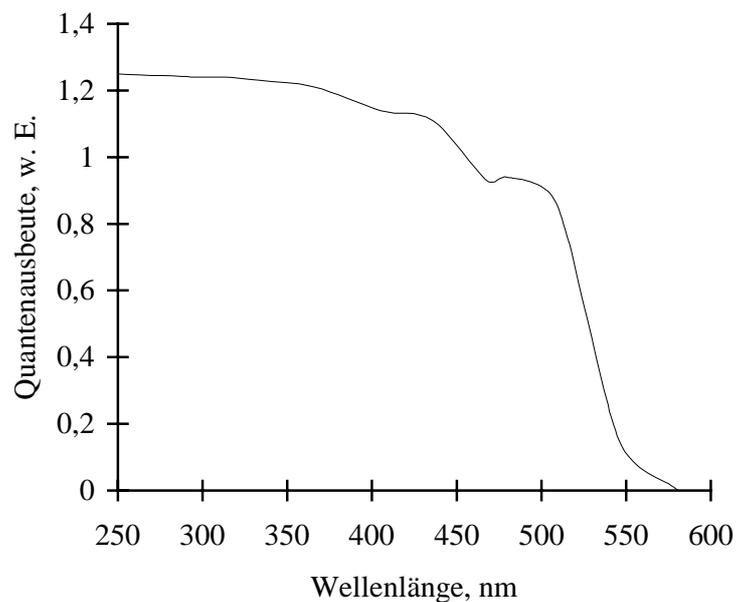


Abb.4.-15: Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute des $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ -Zerfalls

Zur Berechnung der Strahlungsdosis einer polychromatischen Strahlungsquelle ist deshalb die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute ϕ_{overall} , mit der Fe^{2+} aus dem 1.10.-Phenanthrolinkomplex gebildet wird, von zentraler Bedeutung (Abb.4.-15). Der Abbildung kann man entnehmen, daß bei $\lambda > 550 \text{ nm}$ keine Bildung von Fe^{2+} -Ionen stattfindet. Darüberhinaus ist im Bereich von $\lambda = 250 \text{ nm} - 430 \text{ nm}$ die Quantenausbeute nahezu konstant. Kennt man nun die Intensitätsverteilung innerhalb des Lampenspektrums der Bestrahlungsquelle, so kann die Strahlungsdosis bestimmt werden. Die Intensitätsverteilungen für die benutzten Xenonkurzbogenlampen sind im Abschnitt 4.2.1 aufgeführt. So ergeben sich Strahlungsdosen von $1,7 \times 10^{19} \text{ hv s}^{-1}$ für die Lampe des Typs XBO 450 W OFR und $0,59 \times 10^{19} \text{ hv s}^{-1}$ für die Lampe des Typs XBO 150 W OFR.

4.1.4 *Bestimmung der aus TiO_2 -Pulvern ausgelaugten Dotierungselemente mittels ICP-OES*

Um die Abbaueffizienz des Photokatalysators TiO_2 zu erhöhen, bietet sich die Möglichkeit der Dotierung [215, 216]. In der vorliegenden Arbeit wurden Abbauxperimente mit TiO_2 -Pulvern durchgeführt, die mit Al-, Ga-, In-, Fe- und V dotiert wurden. Im Hinblick auf die technische Nutzung dieser Photokatalysatoren muß geklärt sein, ob durch Auslaugung der Dotierungselemente keine zusätzliche Umweltbelastung entsteht und sich die Zusammensetzung des Photokatalysators in möglichst engen Grenzen bewegt. Dazu ist eine Bestimmung der o.g. Elemente und von Ti im unteren $\mu\text{g l}^{-1}$ -Bereich erforderlich. Desweiteren sollte die ausgewählte Analysenmethode einen möglichst weiten linearen Bereich für die Bestimmungen bieten. Diesen Anforderungen wird insbesondere die ICP-OES gerecht. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden mit einem ICP-OES-Spektrometer des Typs SPECTROFLAME ICP MONO 120 der Fa. SPECTRO mit radialer Plasmabeobachtung durchgeführt. Dabei erfolgte die Energieeinkopplung auf die Plasmagase mit einem freilaufendem Generator bei einer Frequenz von 27,12 MHz. Die Probenlösungen wurden mit Hilfe eines „Cross-flow“-Zerstäubers (Fa. Spectro) pneumatisch zerstäubt. Die instrumentellen Parameter des Gerätes sind in Tab. 4.-8 aufgeführt [217]. Das SPECTROFLAME ICP MONO 120 ist ein sequentielles Gerät mit einer Paschen Runge-Anordnung. Dieses Spektrometer ist in einen vakuumdichten Kessel eingebaut, welcher mit hochreinem N_2 gefüllt ist. Eine nachweisstarke Bestimmung der Elemente Al, Ga und In ist

durch Verwendung ihrer empfindlichen Spektrallinien im VUV-Bereich zwischen 140-200 nm somit möglich.

Tab.4.-8: Instrumentelle Arbeitsparameter der ICP-OES

Arbeitsparameter	
Vorwärtsleistung	1,2 kW
äußeres Gas	12 l min ⁻¹
mittleres Gas	1 l min ⁻¹
Zerstäubergas	0,9 l min ⁻¹
Zerstäubervordruck	3,1 bar
Probenezuführungsrate	1,5 ml min ⁻¹
Schlauchdurchmesser	1 mm

Die erhaltenen Kalibrierkurven für diese Elemente sind in Abb.4.-16 wiedergegeben. Die ausgewählten Nachweislinien und die erhaltenen Nachweisgrenzen sind in Tab 4.- 9 aufgelistet.

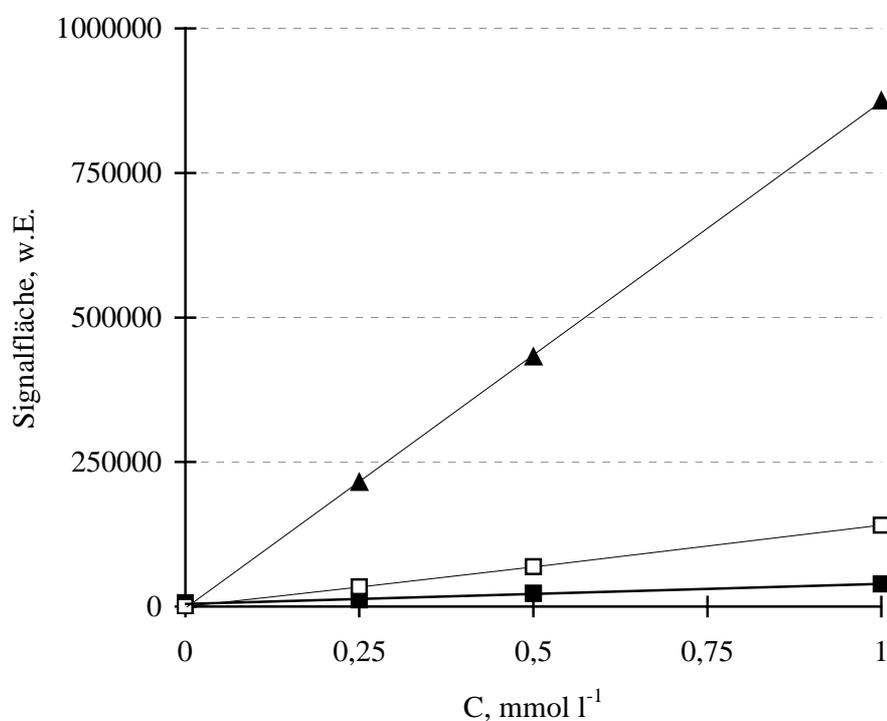


Abb.4.-16: Kalibrierkurven für Al (167,1-nm-Linie) (—▲—), Ga (141,4-nm-Linie) (—■—) und In (158,6-nm-Linie) (—□—) bei der sequentiellen ICP-OES

Um zu gewährleisten, daß die experimentell erhaltenen Ergebnisse nicht außerhalb des linearen Bereiches der Kalibrierkurven liegen, wurde die Linearität der Kalibrierkurven für die o.g. Dotierungselemente in Anwesenheit von Ti (500 mg l^{-1}) bis zu einer Konzentration von 1000 mg l^{-1} überprüft. In allen Fällen wurden lineare Kalibrierfunktionen bis zu Konzentrationen von 1000 mg l^{-1} gefunden. Damit war gewährleistet, daß das entwickelte Analysenverfahren zur Bestimmung des ausgelaugten Anteils der Dotierungselemente die analytischen Anforderungen erfüllt.

Tab.4.-9: Nachweislinien und Nachweisgrenzen (3σ -Kriterium) für die untersuchten Elemente

Element	Spektrallinie, nm	Nachweisgrenze, $\mu\text{g l}^{-1}$
Al	167,1	0,045
Ga	141,4	3,1
In	158,6	1,7
Fe	238,2	1,2
V	311,1	2,6
Ti	334,9	0,35

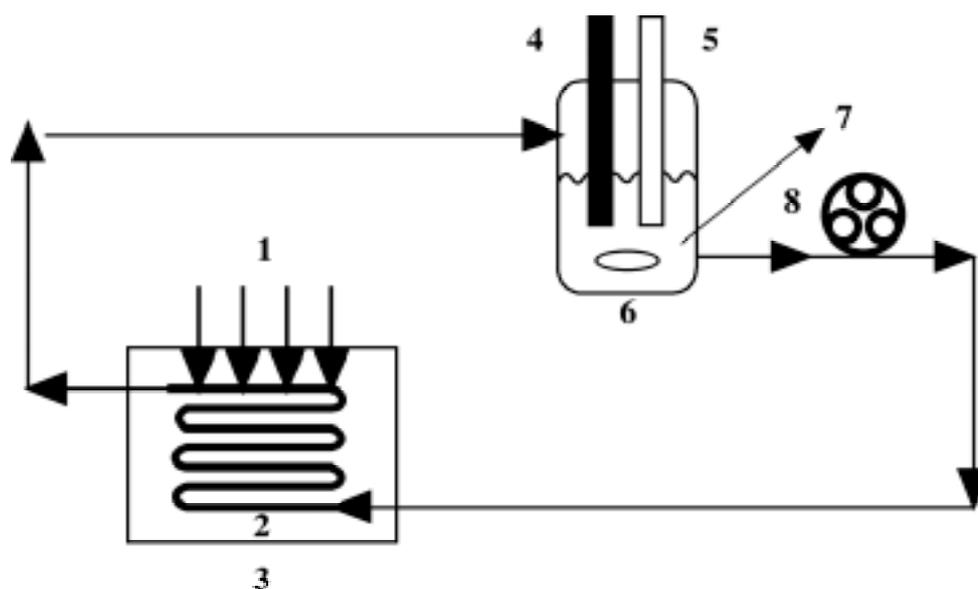
4.2. *Photokatalytischer Abbau von Stickstoffverbindungen*

4.2.1 *Aufbau der Bestrahlungsapparaturen*

Die bei den Laborexperimenten genutzten Bestrahlungsapparaturen werden im folgenden kurz beschrieben. Die genutzten Apparaturen unterscheiden sich grundsätzlich in der Art der Photoreaktoren. Hier ist zwischen Rohrreaktoren und Batchreaktoren zu differenzieren. Für die in Kap. 4.2.1.1 beschriebenen Abbauversuche wurde eine Bestrahlungsapparatur mit einem Rohrreaktor verwendet. Diese Bestrahlungsapparatur besteht aus einer Xe-Lampe (1100 W Leistung) als Bestrahlungsquelle, einem Quarzglas-Rohrreaktor ($V = 1,7$ ml), einer pulsationsarmen peristaltischen Pumpe und einem Vorratsgefäß mit Digitalthermometer und pH-Glaselektrode. Die Proben werden mittels einer PE-Spritze dem wassergekühltem Vorratsgefäß entnommen. Das Emissionsspektrum der Xenon-lampe ähnelt dem Solarspektrum im für die Aktivierung des Photokatalysators relevanten Spektralbereich ($\lambda < 385$ nm). Der schematische Aufbau der Laborapparatur und das Spektrum der Emissionsquelle sind in Abb.4.-17 dargestellt. Die einzelnen Teile der Bestrahlungsapparatur sind durch PTFE-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm über PTFE-Kupplungen miteinander verbunden. Soweit nicht anders erwähnt, wurde die Reaktionslösung aus einer auf $\approx 25^\circ\text{C}$ gekühlten Vorlage mit 50 ml Volumen bei einem Fluß von 4 ml min^{-1} durch die Bestrahlungsapparatur gepumpt.

Die Einsatzmöglichkeiten von immobilisiertem TiO_2 und dotierter Photokatalysatoren, sowie die Kombination der Photokatalyse mit anderen Abwasserbehandlungsmethoden (z.B. Ozonierung) wurden unter Verwendung von Batchsystemen studiert. Da während der Abbauversuche in solchen Systemen kein Massetransport stattfindet bietet der Einsatz von Batchreaktoren im Vergleich zu Rohrreaktoren die Möglichkeit, Quanteneffizienzen zu bestimmen [32]. Die Bestimmung dieser Kenngröße ist für den Vergleich unterschiedlicher Photokatalysatoren und Abwasserbehandlungsmethoden erforderlich. Der Aufbau der genutzten Batchsysteme ist in Abb.4.-18 wiedergegeben. Bei der Durchführung der Versuche wurden wahlweise eine Hg-Hochdruckdampflampe (Osram Ultramed 400) mit 400 W Leistung oder Xenon-Kurzbogenlampen (ORIEL XBO-OFR) mit 150 W bzw. 450 W Leistung als Strahlungsquellen verwendet. Bei den Xenon-Kurzbogenlampen handelte es sich jeweils um ozonfreie Typen. Diese waren mit einem Kondensator und einem Wasserfilter ausgerüstet. So konnte die Strahlung auf das Reaktionsvolumen fokussiert und der IR-Anteil der Emissionsspektren der Lampen eliminiert werden.

a)



b)

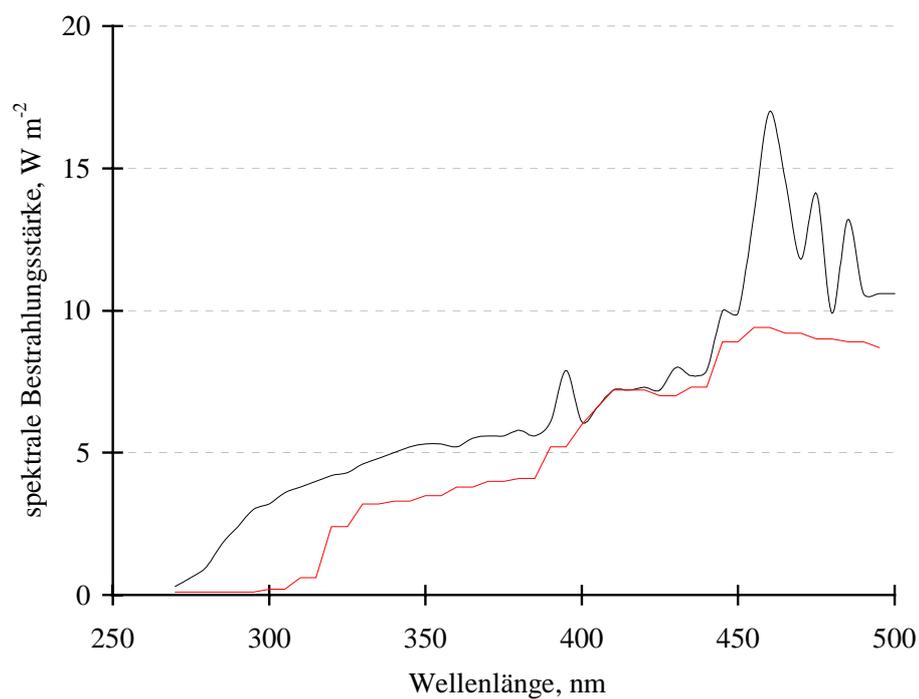


Abb.4.-17: Verwendete Bestrahlungsapparatur mit Rohrreaktor (a) (1 Xe-Lampe, 2 Quarzrohrreaktor, 3 Bestrahlungsapparatur, 4 Thermometer, 5 pH-Glaselektrode, 6 Vorratsgefäß, 7 Probenahme und 8 peristaltische Pumpe) und Emissionsspektrum der eingesetzten Bestrahlungsquelle (—) im Vergleich zum Sonnenspektrum (—) (b)

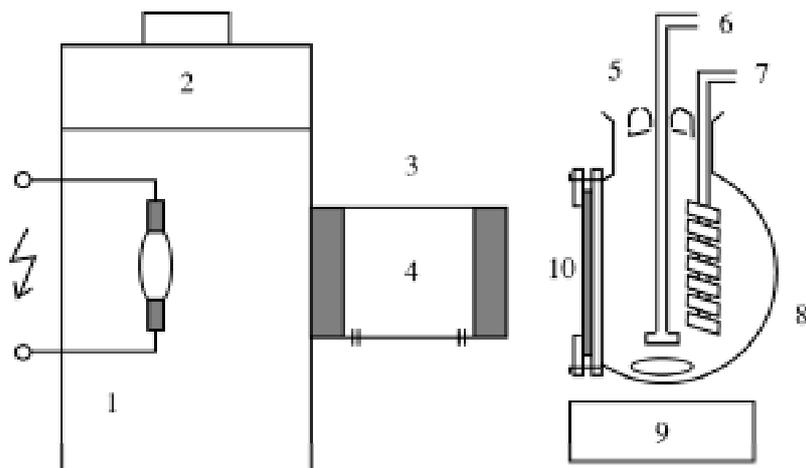


Abb.4.-18: Verwendeter Versuchsaufbau für Abbauversuche im Batchsystem (1 Xe-Bogenlampe, 2 Ventilator, 3 opt. Linsensystem, 4 Wasserkühlung, 5 Probenahme, 6 O₂-Einleitung, 7 Kühlung, 8 Reaktionsgefäß, 9 Magnetrührer und 10 Quarzglasscheibe)

Als Reaktionsgefäß diente ein Dreihalskolben mit einer runden Öffnung. Auf diese wurde im Falle des Reaktors mit 250 ml Volumen eine Quarzglasscheibe von 3mm Dicke und einem Durchmesser von 40 mm aufgeklebt.

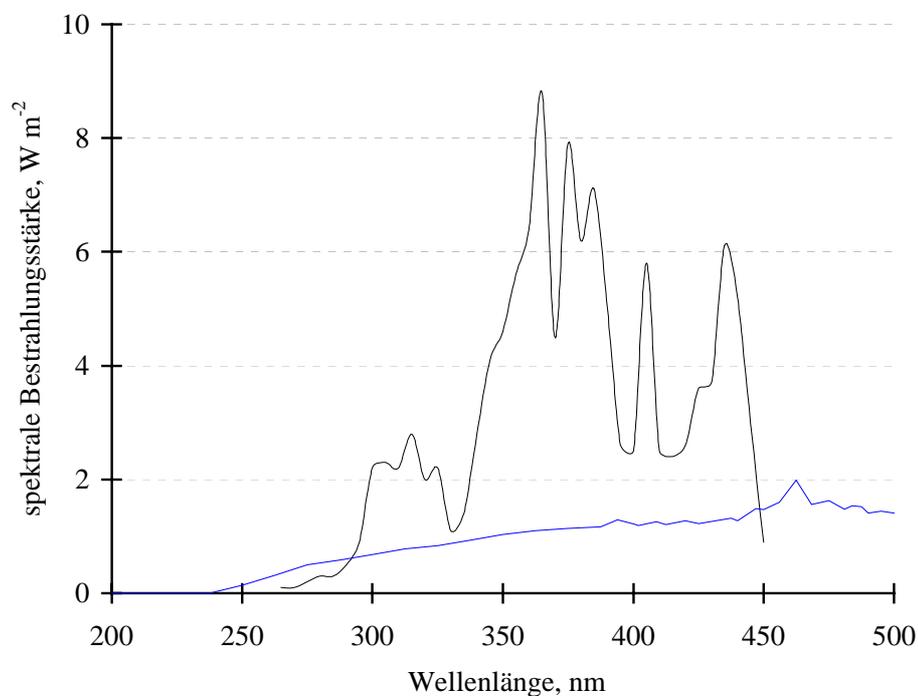


Abb.4.-19: Emissionsspektren der eingesetzten Strahlungsquellen Osram Ultramed 400 (—) und ORIEL XBO-OFR (—)

Für die in Kap.4.2.4 und 4.3 beschriebenen Abbauprobungen wurde ein Photoreaktor mit 1 l Volumen verwendet. In diesen konnte mit einem Kunststoffflansch eine Quarzglasscheibe mit einem Durchmesser von 120 mm eingespannt werden. Das Reaktionsvolumen wurde mit einem Kühlfinger thermostatisiert und mit einem Magnetrührer homogenisiert. Die Umwicklung des Reaktionskolbens mit Al-Folie diente zur Minimierung von Strahlungsverlusten. Während der Experimente wurde kontinuierlich O₂ eingeleitet. Da die spektrale Intensitätsverteilung der verwendeten Lampentypen unterschiedlich sind und die Art und Lebensdauer der angeregten Zustände der eingesetzten Halbleiterpartikel und somit die Abbauraten beeinflussen, sind diese in Abb. 4.- 19 wiedergegeben.

4.2.1.1 *Photokatalytischer Abbau von Alkyl- und Alkanolaminen*

Um den photokatalytischen Abbau organischer N-Verbindungen zu studieren und Voraussagen über die Photooxidation bisher nicht untersuchter N-Verbindungen machen zu können, wurden Ethyl- und Ethanolamine systematisch abgebaut. Ein für den photokatalytischen Abbau relevanter Parameter ist die Konzentration des Photokatalysators, die im wesentlichen die Strahlungsverhältnisse und somit die Aktivierung der Halbleiterpartikel in der Reaktionslösung bestimmt. Diese ist abhängig von der Reaktorgeometrie. Deshalb wurde in einem ersten Schritt die Photokatalysatorkonzentration für den Fall des Abbaus von (C₂H₅)₂NH im Bereich von 0,1 g l⁻¹ bis 3 g l⁻¹ am bei einem pH-Wert von 9,5 variiert. Es ergab sich eine optimale Abbaugeschwindigkeit bei einer Katalysatorkonzentration von 0,2 g l⁻¹. Diese Konzentration wurde, falls nicht ausdrücklich erwähnt, bei den in diesem Kapitel dargestellten Abbauprobungen eingesetzt. Als abzubauenen Modellsubstanzen wurden (C₂H₅)NH₂, (C₂H₅)₂NH, (HOC₂H₄)NH₂, (HOC₂H₄)₂NH und (HOC₂H₄)₃N untersucht. Ein weiterer wesentlicher Arbeitsparameter ist die Startkonzentration der Modellsubstanzen. Zum einen ist der photokatalytische Abbau von N-Verbindungen ein diffusionskontrollierter Prozeß, so daß die Abbaurate auch von der Konzentration der Modellsubstanzen abhängig ist. Zum anderen können durch die zur pH-Wert Einstellung eingesetzten Chemikalien auch Matrixeffekte auftreten, die insbesondere die Bestimmung der anorganischen Mineralisierungsprodukte stören und den Abbau durch z.B. Scavenging beeinflussen [218]. Aus diesen Gründen mußten Kompromißbedingungen gewählt werden, mit dem Ziel, möglichst hohe Abbauraten in Verbindung mit geringen Störungen bei der Bestimmung der Abbauprodukte zu erhalten. Deshalb wurden die Abbauprobungen bei einem pH-Wert von 9,5 und bei den o.g. optimierten Photokatalysatorkonzentrationen bei variablen Konzentrationen der Modellsubstanzen im Bereich

von $5 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ bis $5 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ durchgeführt. Dabei stiegen die Abbauraten bis zu Konzentrationen von ca. $5 \times 10^{-4} - 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ an und näherten sich bei höheren Schadstoffkonzentrationen einem Grenzwert. Vor dem Hintergrund der o.g. Problematik wurde deshalb bei einer Konzentration von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ der Modellsubstanzen gearbeitet.

Sowohl $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ als auch die organischen Stickstoffverbindungen wurden mit Hilfe der Kationenchromatographie bestimmt (siehe Kap.4.1). Die anorganischen Abbauprodukte NO_2^- und NO_3^- wurden mittels Anionenchromatographie bestimmt. In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, daß der pH-Wert einen entscheidenden Einfluß auf die Abbaugeschwindigkeit der Modellsubstanz und auf die Bildung der Zwischen- und Endprodukte besitzt. Aus diesen Gründen wird in den folgenden Abschnitten der photokatalytische Abbau der Modellsubstanzen immer in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Daran anschließend wird im Hinblick auf die Mineralisierungsraten, auf den Abbaumechanismus und die Kinetik der Abbaureaktionen eine vergleichende Betrachtung des Abbaus von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ angestellt. Darauf aufbauend wurden Abbaueversuche an komplexeren N-Verbindungen durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse mit denen des Abbaus kurzkettiger Alkyl- und Alkanolamine verglichen. Parallel zu den Abbaueversuchen wurden immer Blindversuche durchgeführt. Dazu wurde zum einen dem abzubauenen Amin unter Strahlungsausschluß die gleiche Photokatalysatorkonzentration zugegeben und zum anderen die entsprechende Modellsubstanz ohne Photokatalysator bestrahlt. Parallel zur Probenahme während der Abbaueexperimente wurden diesen Reaktionslösungen Proben entnommen. Bei diesen Experimenten lag der Einfluß der Probenahme auf die eingesetzten Aminkonzentration im ersten Falle nie über $\pm 2 \%$ und bei Bestrahlung nie über $\pm 3 \%$. Aus Übersichtlichkeitsgründen sind diese Konzentrationsverläufe in den folgenden Diagrammen nicht separat aufgeführt. Vor jedem Abbaueexperiment wurden die Reaktionslösungen zur Adsorptionsgleichgewichtseinstellung 20 min unter Strahlungsausschluß durchmischt.

4.2.1.2 *Photokatalytischer Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$*

Unter den o.g. optimierten Versuchsbedingungen wurden in einem ersten Schritt $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ bei verschiedenen pH-Werten photokatalytisch abgebaut.

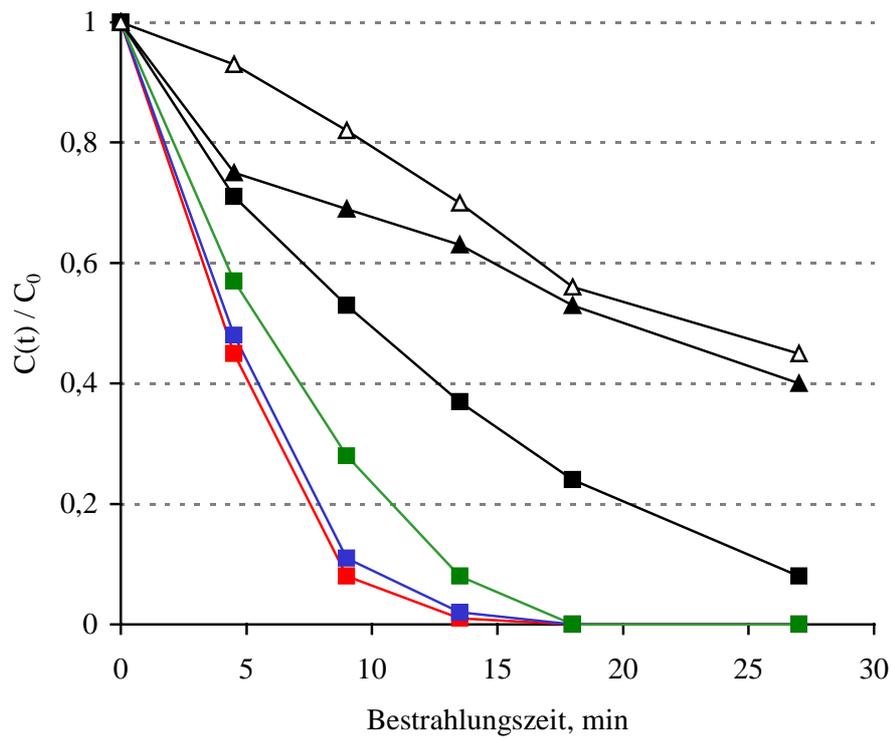
Die Reaktionslösungen wurden durch Verdünnung der Stammlösungen der reinen Amine hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte entweder mit $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ oder mit $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiOH}$. Der photokatalytische Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ wurde zur statistischen Absicherung für jeden pH-Wert 4 mal wiederholt. Die Mittelwerte der

Messungen für die Abbauxperimente bei pH-Werten im Bereich von pH = 3 bis pH = 11,5 sind in Abb.4.-20 wiedergegeben. Die Abbaukurven zeigen, daß die Abbauraten vom pH-Wert abhängen. Für beide Modellsubstanzen sind die Abbauraten bei einem pH-Wert von 10 optimal. Nach einer Bestrahlungsdauer von ca. 15 min sind beide Amine quantitativ abgebaut. Im Vergleich dazu liegen die Abbauraten bei einem pH-Wert von 3 um einen Faktor von 5 – 9 niedriger. Dabei ist zu bemerken, daß die Geschwindigkeit photokatalytischer Abbaureaktionen im sauren Milieu häufig erhöht wird, da neben einer direkten Generierung des OH^\bullet -Radikals auch eine zusätzlich Generierung dieses Radikals über folgende Reaktionsschritte möglich ist [219].



Diese Reaktionsschritte scheinen aber auf den Abbau der beiden Modellsubstanzen keinen signifikanten Einfluß auszuüben. Vielmehr ist im Falle von $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ im sauren Milieu die Aminfunktion durch Protonierung für den elektrophilen Angriff des OH^\bullet -Radikals deaktiviert, so daß bei niedrigen pH-Werten die Abbauraten vermindert werden. Wie aus der Abb.4.-20 hervorgeht, unterscheiden sich die Abbauraten des photokatalytischen Abbaus von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ im basischen und sauren Milieu stärker als dieses für den Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ der Fall ist. Dies ist u.a. mit der höheren Basizität von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ im Vergleich zu $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ zu erklären. Die geringeren Abbauraten von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ resultieren aber auch aus der stärkeren sterischen Abschirmung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs im Vergleich zum $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$. Der elektrophile Angriff wird so stärker behindert.

a)



b)

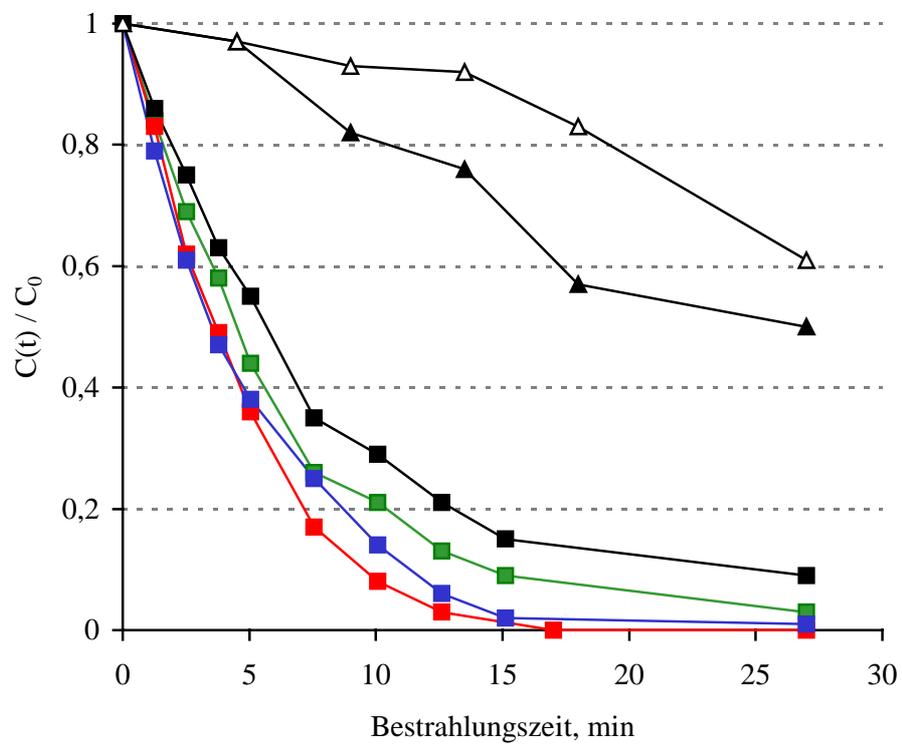


Abb.4.-20: Abbau von $(C_2H_5)NH_2$ (a) und $(C_2H_5)_2NH$ (b) bei unterschiedlichen pH-Werten: $pH = 3$ (\triangle), 6 (\blacktriangle), 7 (\blacksquare), 9 (\blacksquare), 10 (\blacksquare) und $11,5$ (\blacksquare)

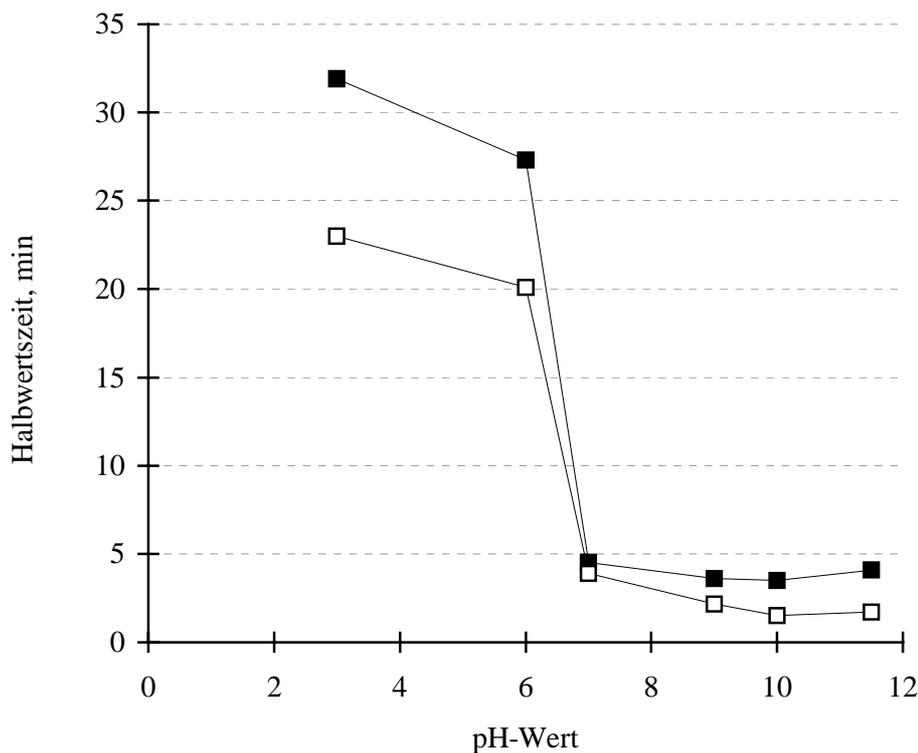
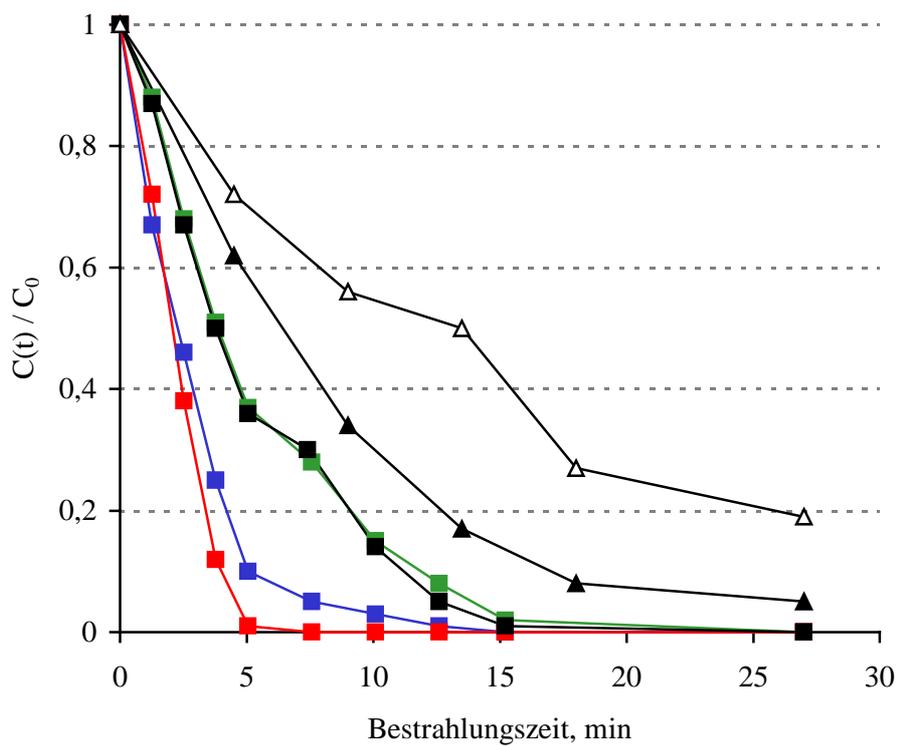


Abb.4.-21: Einfluß des pH-Wertes auf die Halbwertszeit der Modellsubstanzen: $C_2H_5NH_2$ (—□—) und $(C_2H_5)_2NH$ (—■—)

4.2.1.3 Photokatalytischer Abbau von $(HOC_2H_4)NH_2$, $(HOC_2H_4)_2NH$ und $(HOC_2H_4)_3N$

Es wird angenommen, daß ein relevanter Reaktionsschritt beim photokatalytischen Abbau von Alkylverbindungen die Hydroxylierung des Kohlenstoffgerüsts ist [164,165]. Um den Einfluß von Hydroxylgruppen zu studieren, wurden Abbauprobe mit hydroxylierten Alkylaminen durchgeführt. Dazu wurden die zu den o.g. Aminen analog aufgebauten Alkanolamine $(HOC_2H_4)NH_2$ und $(HOC_2H_4)_2NH$ ausgewählt. Darüberhinaus wurde zu Vergleichszwecken auch die Photooxidation des tertiären Alkanolamines $(HOC_2H_4)_3N$ untersucht. Die Versuchsbedingungen waren mit den o.g. vergleichbar. Die Abbaukurven für $(HOC_2H_4)NH_2$ und $(HOC_2H_4)_2NH$ sind in Abb. 4.-22 und die von $(HOC_2H_4)_3N$ in Abb. 4.-23 wiedergegeben. Der Abbildung 4.-22 kann man den Abbaukurven der Alkylamine vergleichbare Kurvenverläufe entnehmen. Der im Hinblick auf die Abbaurate optimale pH-Wert ist in allen Fällen 10. Die Abbauraten für $(HOC_2H_4)_3N$ liegen signifikant niedriger als die für $(HOC_2H_4)NH_2$ und $(HOC_2H_4)_2NH$ gefundenen. Die sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs könnte hier in besonderem Maße den elektrophilen Angriff des OH^\bullet -Radikals behindern.

a)



b)

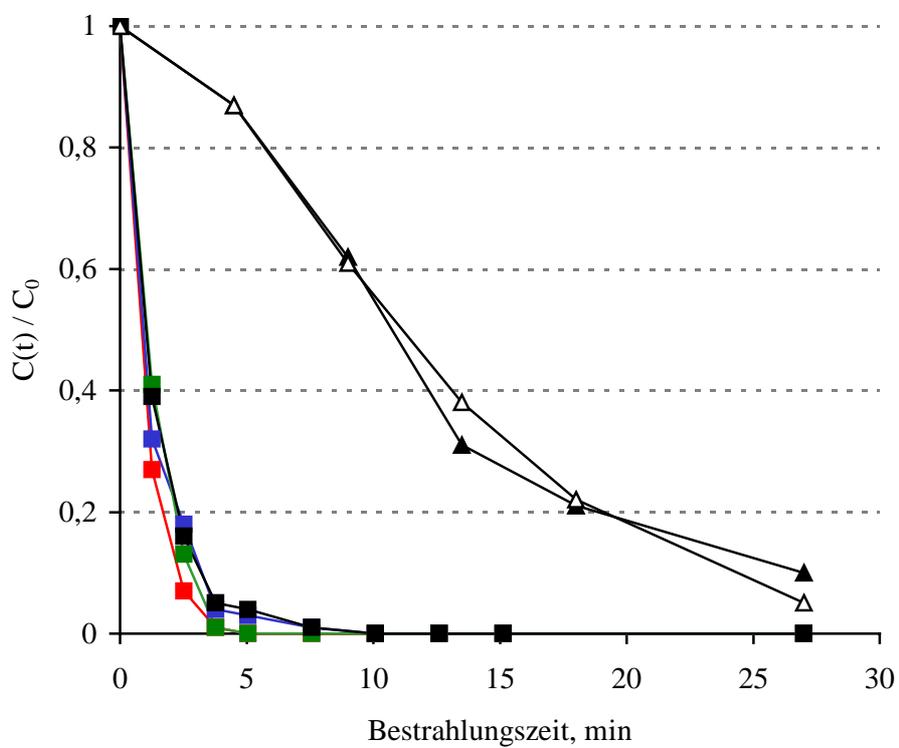


Abb.4.-22: Abbau von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$ (a) und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ (b) bei unterschiedlichen pH-Werten: pH = 3 (\triangle), 6 (\blacktriangle), 7 (\blacksquare), 9 (\blacksquare), 10 (\blacksquare) und 11,5 (\blacksquare)

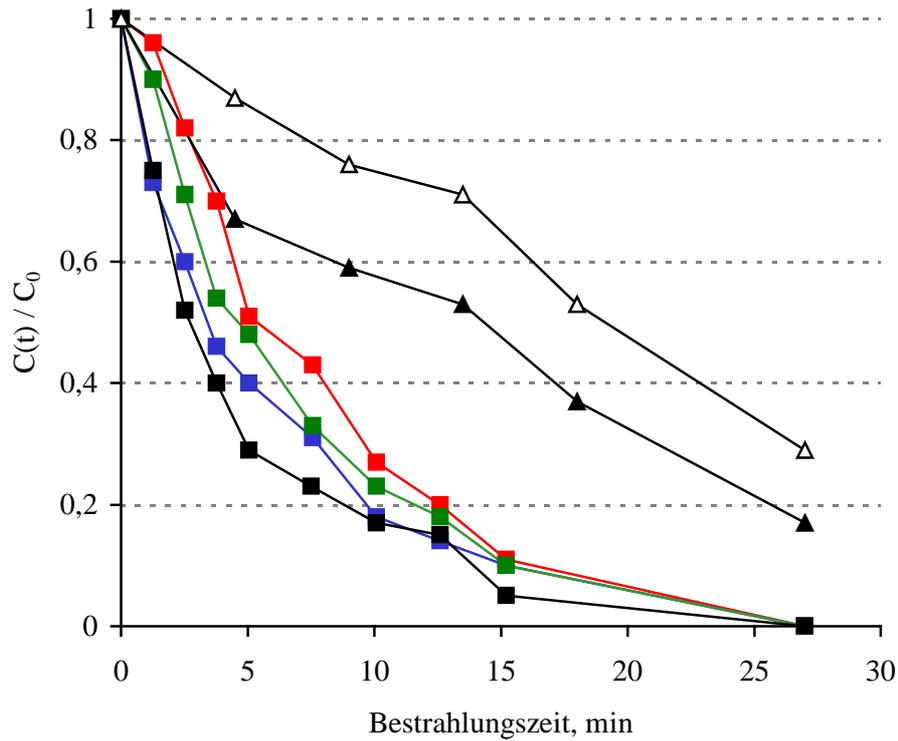


Abb.4-23: Abbau von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ bei unterschiedlichen pH-Werten: pH = 3 ($-\triangle-$), 6 ($-\blacktriangle-$), 7 ($-\blacksquare-$), 9 ($-\blacksquare-$), 10 ($-\blacksquare-$) und 11,5 ($-\blacksquare-$)

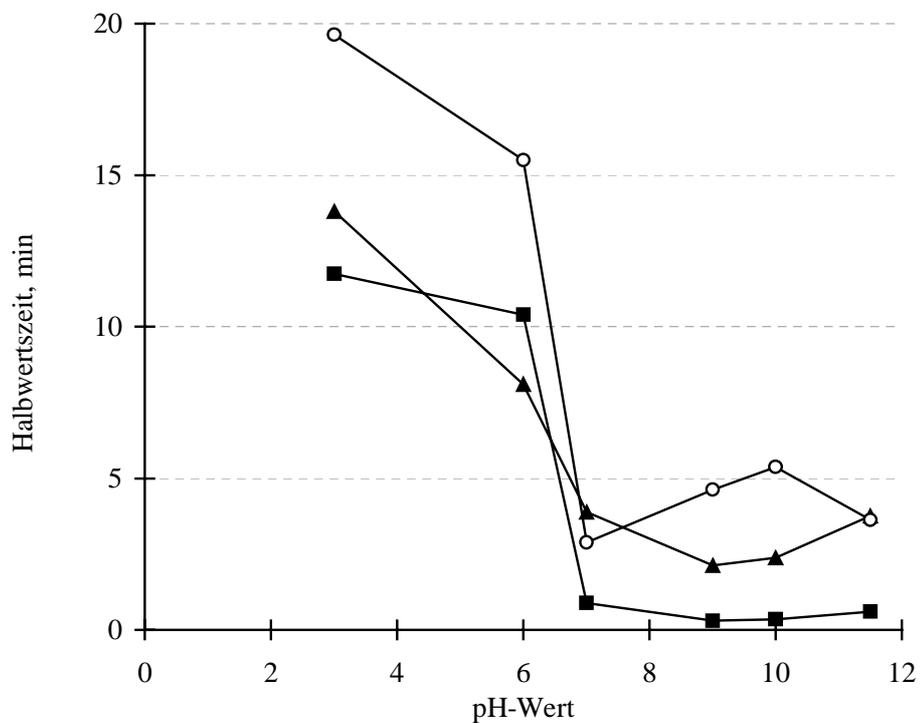


Abb.4-24: Einfluß des pH-Wertes auf die Halbwertszeit der eingesetzten Modellsubstanzen: $(\text{HOC}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$ ($-\blacktriangle-$), $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ ($-\blacksquare-$) und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ ($-\circ-$)

Weiterhin fällt auf, daß die höchsten Abbauraten im Falle des $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ bei einem pH-Wert von 7 realisiert werden konnten. Im Vergleich zu den Alkylaminen findet man für die Alkanolamine höhere Abbauraten. Auf diesen Unterschied wird im folgenden Kapitel gesondert eingegangen. Desweiteren unterscheidet sich für $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ der Verlauf der Halbwertszeit in Abhängigkeit des pH-Werte von dem für die anderen Alkanolamine. Die Abhängigkeiten der Halbwertszeiten vom pH-Wert der Reaktionslösungen sind in Abb.4.-24 wiedergegeben.

Im Gegensatz zu den Alkylaminen beobachtet man jedoch im Falle des sekundären Alkanolamines niedrigere Halbwertszeiten. Dies kann mit dem induktiven Effekt der Hydroxylgruppen und dem daraus resultierenden Einfluß auf die C-H-Bindung des α -C-Atoms erklärt werden.

4.1.2.4 *Vergleich der photokatalytischen Abbaureaktionen von Alkyl- und Alkanolaminen*

Zur weiteren Charakterisierung des photokatalytischen Abbaus der o.g. Alkyl- und Alkanolamine wurde die Reaktionskinetik bei den Photooxidationen studiert. Dazu wurden die Anfangsgeschwindigkeiten der Abbaureaktionen anhand von Abbauversuchen mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen der eingesetzten Modellsubstanzen ermittelt. Dementsprechend wurden Abbauxperimente unter Beibehaltung der o. g. optimierten Versuchsparameter durchgeführt. Die eingesetzten Anfangskonzentrationen der Modellsubstanzen und die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in der Tab. 4.-10 wiedergegeben. Für diese Ergebnisse wurde zur Überprüfung der Kinetik das Langmuir-Hinshelwood-Model angewendet. Aus der Auftragung der reziproken Anfangsgeschwindigkeiten der Abbaureaktionen gegen die reziproken Anfangskonzentrationen der Modellsubstanzen ergab sich in allen Fällen ein linearer Zusammenhang ($r > 0,95$ in allen Fällen) (siehe Abb.4.-25). So konnte gezeigt werden, daß die photokatalytischen Abbaureaktionen einer Langmuir-Hinshelwood-Kinetik gehorchen. Die aus den Kurven ermittelten kinetischen Größen sind in Tab.4.-11 aufgeführt. Man fand für die sekundären Amine höhere Grenzreaktionsraten im Vergleich zu den primären Aminen. Darüberhinaus kann der Tab.4.-11 entnommen werden, daß die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten des HOEtNH_2 und des $(\text{HOEt})_2\text{NH}$ im Vergleich zu den analogen Alkylaminen höher liegen.

Tab.4.-10: Reaktionsraten des photokatalytischen Abbaus von Alkyl- und Alkanolaminen

Amin	$C_{\text{start}}, \text{ mol l}^{-1}$	$r_{\text{start}}, \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$
EtNH ₂	5×10^{-5}	$9,6 \times 10^{-6}$
EtNH ₂	1×10^{-4}	$1,7 \times 10^{-5}$
EtNH ₂	5×10^{-4}	$6,1 \times 10^{-5}$
EtNH ₂	1×10^{-3}	$8,9 \times 10^{-5}$
Et ₂ NH	5×10^{-5}	$1,3 \times 10^{-5}$
Et ₂ NH	1×10^{-4}	$2,3 \times 10^{-5}$
Et ₂ NH	5×10^{-4}	$8,8 \times 10^{-5}$
Et ₂ NH	1×10^{-3}	$1,2 \times 10^{-4}$
HOEtNH ₂	5×10^{-5}	$4,9 \times 10^{-5}$
HOEtNH ₂	1×10^{-4}	$5,9 \times 10^{-5}$
HOEtNH ₂	5×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-4}$
HOEtNH ₂	1×10^{-3}	$1,3 \times 10^{-4}$
(HOEt) ₂ NH	5×10^{-5}	$5,1 \times 10^{-5}$
(HOEt) ₂ NH	1×10^{-4}	$7,1 \times 10^{-5}$
(HOEt) ₂ NH	5×10^{-4}	$1,7 \times 10^{-4}$
(HOEt) ₂ NH	1×10^{-3}	$2,8 \times 10^{-4}$
(HOEt) ₃ N	5×10^{-5}	$9,9 \times 10^{-6}$
(HOEt) ₃ N	1×10^{-4}	$1,7 \times 10^{-5}$
(HOEt) ₃ N	5×10^{-4}	$5,9 \times 10^{-5}$
(HOEt) ₃ N	1×10^{-3}	$8,6 \times 10^{-5}$

Offensichtlich weisen die Alkanolamine andere Adsorptionseigenschaften als die analogen Alkylamine auf. Dies kann mit dem Vorhandensein der Hydroxylgruppen begründet werden. Unter der Annahme, daß die Hydroxylierung ein wesentlicher Schritt bei den photokatalytischen Abbaureaktionen darstellt, sollte die Mineralisierbarkeit der Alkanolamine im Vergleich zu denen der Alkylamine begünstigt sein. Unter den o.g. optimierten Bedingungen wurde dazu eine Lösung mit $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ an Et₂NH und (HOEt)₂NH photokatalytisch abgebaut und der Konzentrationsverlauf der Amine mit dem Verlauf der Konzentrationen an gelöstem organischen Kohlenstoff (TOC) verglichen (Abb.4.-26).

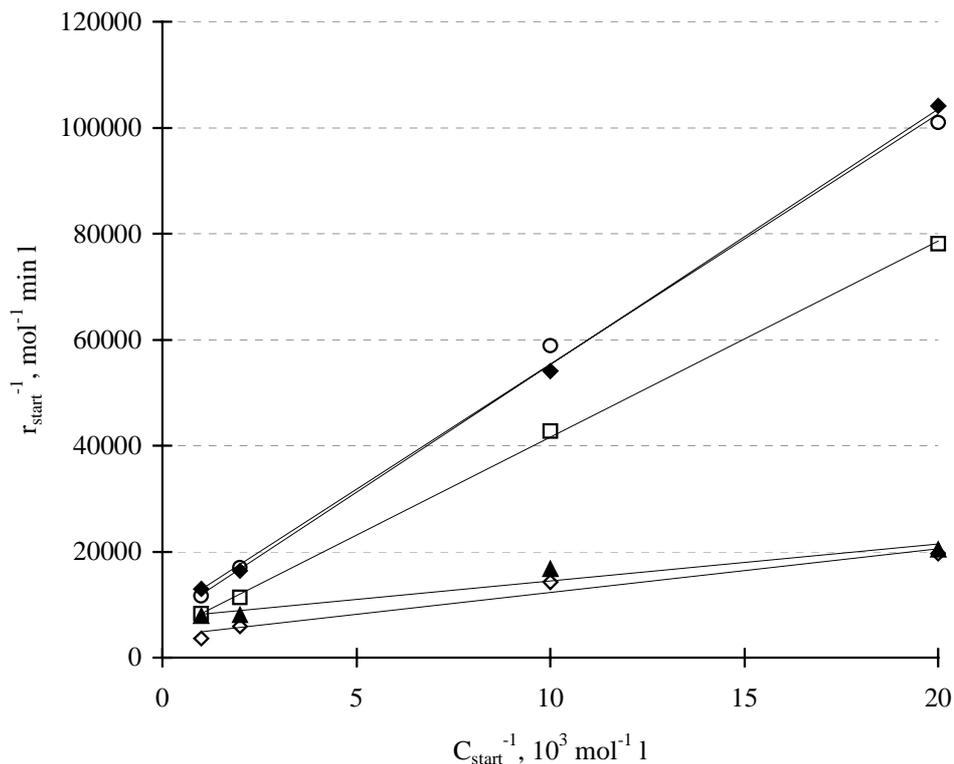


Abb.4-25: Auftragung der reziproken Abbaurates gegen die reziproke Konzentration für die Modellsubstanzen EtNH_2 (\blacklozenge), Et_2NH (\square), HOEtNH_2 (\blacktriangle), $(\text{HOEt})_2\text{NH}$ (\diamond) und $(\text{HOEt})_3\text{N}$ (\circ)

Tab.4-11: Kinetische daten für den Abbau von Alkyl- und Alkanolaminen

Amin	$k_r, \text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$K, \text{l mol}^{-1}$	R^2
EtNH_2	$1,4 \times 10^{-4}$	1482	0,99
Et_2NH	$2,2 \times 10^{-4}$	1227	0,99
HOEtNH_2	$1,3 \times 10^{-4}$	11148	0,95
$(\text{HOEt})_2\text{NH}$	$2,5 \times 10^{-4}$	4836	0,96
$(\text{HOEt})_3\text{N}$	$1,2 \times 10^{-4}$	1765	0,99

Es stellte sich heraus, daß die Konzentrationen der Modellsubstanzen schneller abnehmen als der TOC. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß durch den primären Angriff des OH^\bullet -Radikals in einem ersten Schritt die Abstraktion eines Protons bewirkt wird. Durch Addition werden dann eventuell hydroxylierte Produkte gebildet, was durch wiederholten elektrophilen Angriff zur Mineralisierung der Ausgangssubstanz führen kann.

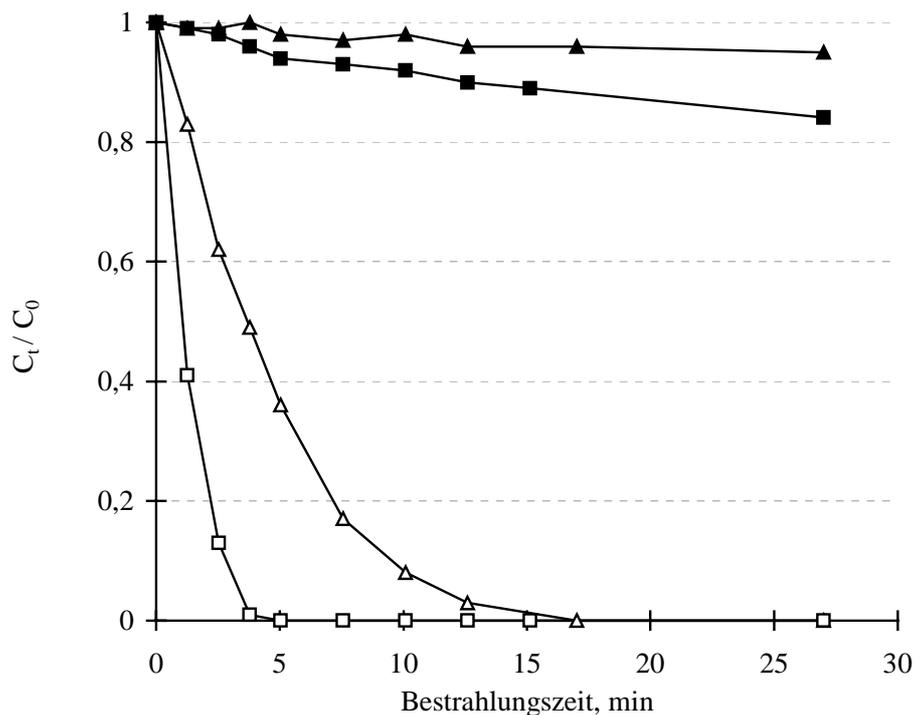


Abb. 4-26: Photokatalytischer Abbau von Et_2NH und $(\text{HOEt})_2\text{NH}$: Verlauf der Konzentration an Et_2NH (\triangle), $(\text{HOEt})_2\text{NH}$ (\square) und der Konzentration an gelöstem Kohlenstoff von Et_2NH (\blacktriangle) und $(\text{HOEt})_2\text{NH}$ (\blacksquare)

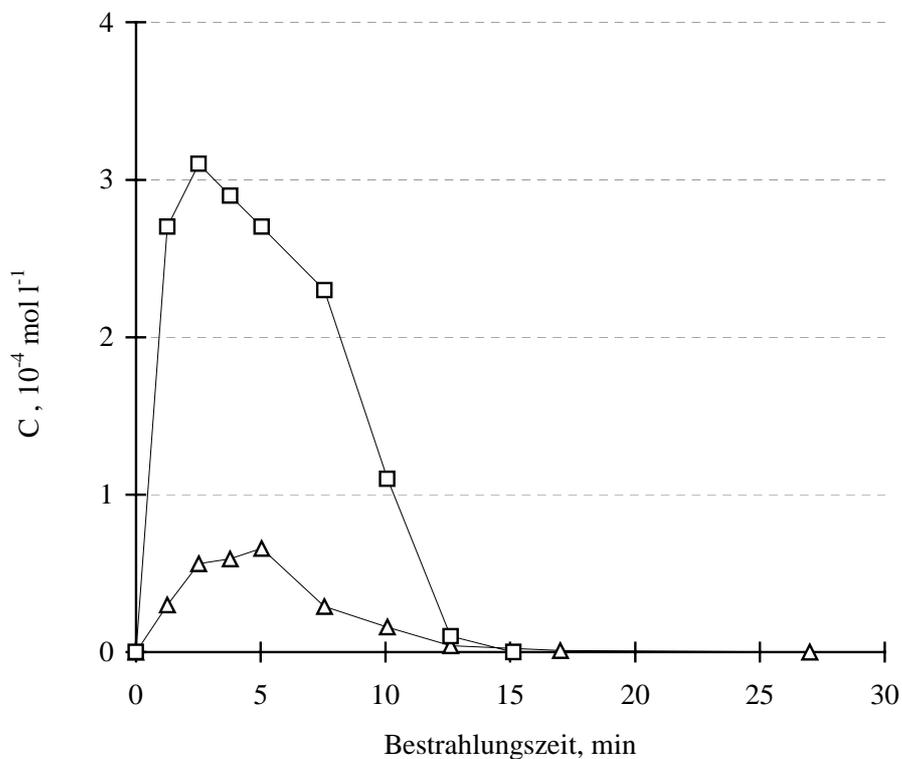


Abb. 4-27: Konzentrationsverlauf für EtNH_2 und $(\text{HOEt})\text{NH}_2$ beim photokatalytischen von Lösungen mit $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ an Et_2NH (\triangle) und $(\text{HOEt})_2\text{NH}$ (\square) bei $\text{pH} = 10$

Außerdem können die als Zwischenprodukte gebildeten Substratradikale auch untereinander und mit anderen vorhandenen Abbauprodukten reagieren, so daß der elektrophile Angriff nur selten zu einer direkten Mineralisierung führt. Der Abbau des Et_2NH und $(\text{HOEt})_2\text{NH}$ ist demzufolge effektiver als der der Zwischenprodukte. Eine Erklärung dafür wäre, daß die Spaltung der C-N-Bindung schneller verläuft als die der C-C-Bindungen im Kohlenstoffrest. Im Falle der o.g. Modellsubstanzen sollte der Bruch der C-N-Bindung zu den primären Zwischenprodukten $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ und $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ führen. Der Konzentrationsverlauf für diese Zwischenprodukte beim photokatalytischen Abbau der entsprechenden Modellsubstanzen ist in Abb.4.-27 dargestellt. Man erkennt, daß innerhalb der ersten 5 Bestrahlungsminuten die Konzentrationen an $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ und $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ stark ansteigen, ein Maximum durchlaufen und anschließend als Folge einer weiteren Photooxidation der Zwischenprodukte abnehmen. Diese konnten nach ca. 15 min Bestrahlungsdauer dann nicht mehr quantitativ nachgewiesen werden. Ferner ist die Konzentration des $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ deutlich höher als die des $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, da dessen Abbau effektiver ist als der des gesättigten Amins (vgl. dazu Tab.4.-11).

Analog zum Abbau des Et_2NH und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ sollte im Falle des photokatalytischen Abbaus der primären Zwischenprodukte der Bruch der C-N-Bindung zu NH_3 und NH_4^+ als Zwischenprodukt führen. Der Konzentrationsverlauf des NH_3 und NH_4^+ ist in Abb. 4.- 28 wiedergegeben.

Der Verlauf der Konzentration an NH_3 und NH_4^+ strebt im Falle des Abbaus von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ nach einer Bestrahlungsdauer von ca. 12 min einem Grenzwert zu. Im Vergleich dazu steigt die Konzentration dieses Zwischenproduktes während des Abbaus von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ innerhalb von ca. 18 min und durchläuft ein Maximum. Anders als für die primären Zwischenprodukte beobachtet, liegt die Konzentration an NH_3 und NH_4^+ beim Abbau der hydroxylierten Modellsubstanz signifikant niedriger. Dieser Befund resultiert ebenfalls aus dem effektiveren Abbau der hydroxylierten Modellsubstanz bzw. der hydroxylierten Zwischenprodukte, so daß $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ effektiver photooxidiert werden könnte. Demzufolge würde auch die Photooxidation von NH_3 und NH_4^+ früher einsetzen. Dies wird durch das Sinken der Konzentration an NH_3 und NH_4^+ im Falle des Abbaus von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ auch beobachtet. Der photokatalytische Abbau von NH_3 und NH_4^+ führt bekanntlich zu den anorganischen Abbauprodukten NO_2^- und NO_3^- [1]. Deren Konzentrationsverläufe sind in den Abb. 4.-29 und 4.-30 wiedergegeben. Man beobachtet erwartungsgemäß im Falle des effektiveren Abbaus von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ höhere Konzentrationen der Mineralisierungsprodukte.

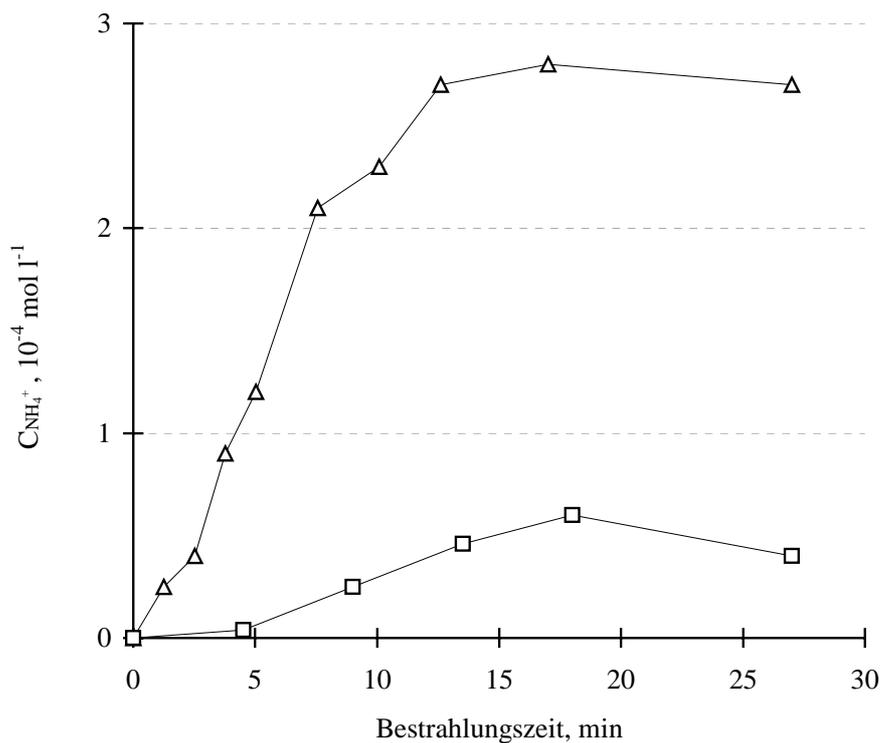


Abb.4-28: Konzentrationsverlauf für NH_3 und NH_4^+ beim photokatalytischen Abbau einer Lösung von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ an Et_2NH - (\triangle) und $(\text{HOEt})_2\text{NH}$ (\square) bei $\text{pH} = 10$

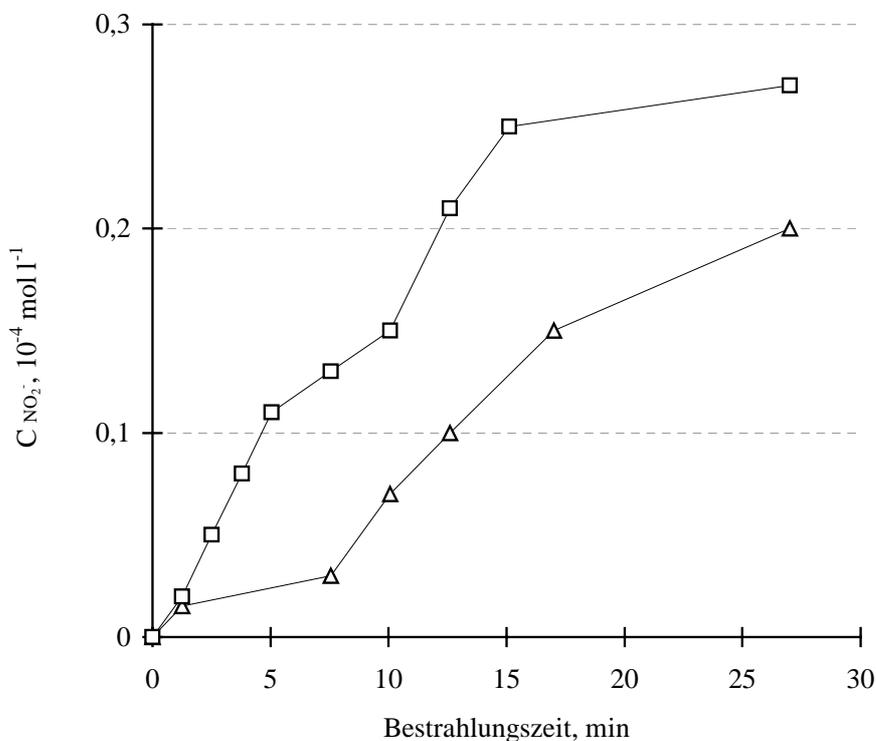


Abb.4-29: Konzentrationsverlauf des NO_2^- beim photokatalytischen Abbau einer Lösung von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ an Et_2NH - (\triangle) und $(\text{HOEt})_2\text{NH}$ (\square) bei $\text{pH} = 10$

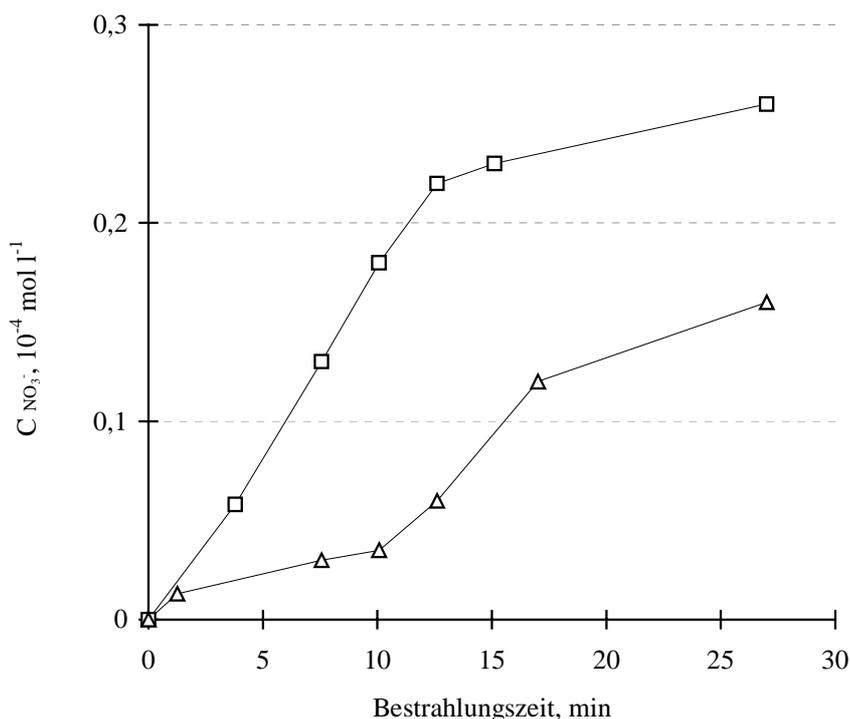


Abb.4.-30: Konzentrationsverlauf von NO_3^- beim photokatalytischen Abbau einer Lösung von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ an Et_2NH - (\triangle) und $(HOEt)_2NH$ (\square) bei $pH = 10$

Darüberhinaus ist zu bemerken, daß die Bildung von NO_2^- und NO_3^- in beiden Fällen annähernd parallel verläuft. Dies deutet darauf hin, daß die Bildung der beiden Mineralisierungsprodukte miteinander gekoppelt ist. Den Abbildungen kann man entnehmen, daß die Bildung von NO_3^- zeitverzögert zur NO_2^- -Bildung verläuft. Offensichtlich wird in einem ersten Schritt NH_3 und NH_4^+ zu NO_2^- und daran anschließend zu NO_3^- photooxidiert. Im Falle des photokatalytischen Abbaus von $(HOEt)_2NH$ findet man ferner, daß sich die Konzentrationen an NO_2^- und NO_3^- nach ca. 15 Bestrahlungsminuten einem Grenzwert nähern. Die Bildung und das Verhältnis der Konzentrationen von NO_2^- zu NO_3^- wird im wesentlichen vom pH-Wert bestimmt. Die pH-Wert abhängige Bildung dieser Abbauprodukte bei den Abbauprodukten stimmt mit den in vorangegangenen Arbeiten gezeigten Konzentrationsverläufen annähernd überein [1, 218, 220]. Die Bildung der Abbauprodukte wird weiterhin durch photochemische Umwandlungen von NO_3^- zu NO_2^- beeinflusst [Ref. [33] und die darin enthaltenen Literaturangaben]. Analoge Konzentrationsverläufe wurden auch beim photokatalytischen Abbau von $(HC_2H_5)NH_2$ und $(HOC_2H_4)_2NH$ beobachtet. Auf der Basis dieser Abbauergebnisse kann der folgende, mögliche Abbaumechanismus für die Alkyl- und Alkanolamine postuliert werden (Abb.4.-31). Es ist dabei nicht auszuschließen, daß auch andere parallele Reaktionswege existieren, bei denen durch Radikalreaktionen z.B. di-

merisierte Zwischenprodukte auftreten. Der für den Abbau von sekundären Alkylaminen exemplarisch dargestellte Weg ist aber als einer der Hauptabbauwege zu betrachten und er kann auf den photokatalytischen Abbau der o.g. primären Alkyl- und Alkanolamine übertragen werden. Der Abb.4.-31 kann man entnehmen, daß durch elektrophilen Angriff des OH^\bullet -Radikals eine Spaltung der C-H Bindung am α -C-Atom erfolgt. Im Falle der Alkanolamine verursacht die Hydroxylgruppe einen negativen induktiven Effekt, der zu einer Schwächung der C-H-Bindung führt. Demzufolge wäre die Spaltung der Bindung im Vergleich zu den Alkylaminen begünstigt.

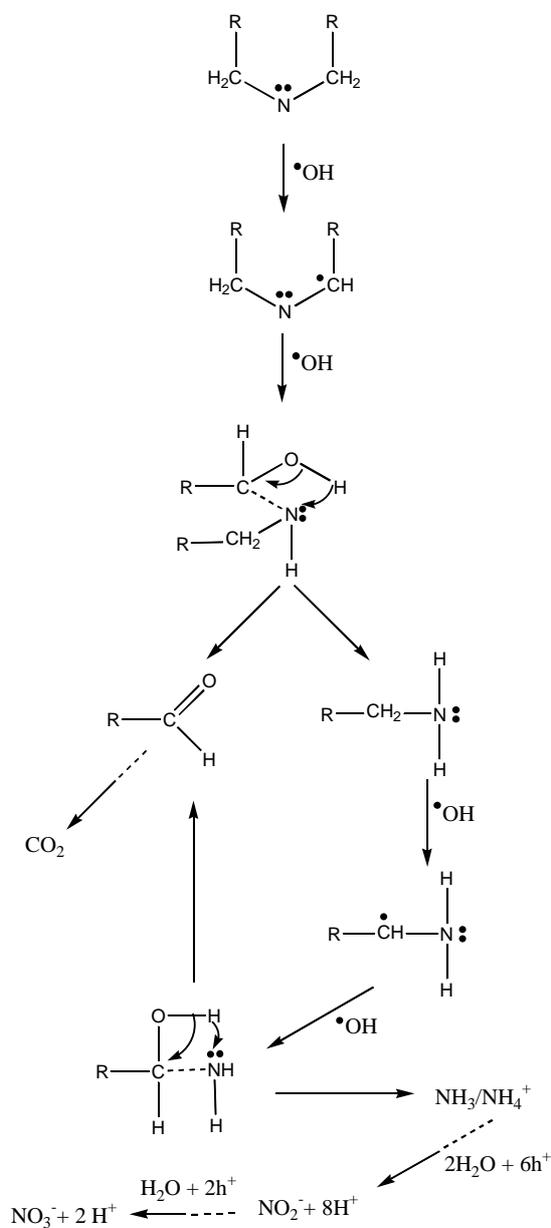


Abb.4.-31: Mechanismus des photokatalytischen Abbaus eines sekundären Alkylamins

Ein weiterer Faktor, der zu einem effektiveren photokatalytischen Abbau der hydroxylierten Amine führen könnte, ist das Adsorptionsverhalten der Alkanolamine am Photokatalysator. Durch die freien Elektronenpaare des O-Atoms der Hydroxylgruppe kann, anders als beim Abbau der Alkylamine, eine zusätzlich Wechselwirkung der Hydroxylgruppe mit positiv geladenen Katalysatoroberflächenplätzen stattfinden. Daraus ergibt sich eine stärkere Adsorption der hydroxylierten Modellsubstanzen am Photokatalysator. Die an der Katalysatoroberfläche generierten OH^\bullet -Radikale könnten so effektiver mit den hydroxylierten Modellsubstanzen reagieren. Diese Annahme wird durch die experimentell gefundenen höheren Abbauraten und höheren Adsorptionsgleichgewichtskonstanten im Falle des photokatalytischen Abbaus der Alkanolamine bestätigt.

4.2.1.5 *Photokatalytischer Abbau weiterer N-Verbindungen*

Zur Überprüfung, ob die Ergebnisse aus den Abbaupersonen der Alkyl- und Alkanolaminen auf andere N-haltige Verbindungen übertragbar sind, wurden Abbaupersonen für weitere umweltrelevante N-Verbindungen durchgeführt. Häufig sind substituierte, aromatische N-Verbindungen ökotoxisch. Als Modellsubstanzen wurden deshalb das N-haltige Pestizid Pirimicarb (vgl. dazu Anhang) und das in Abwässern der lebensmittelverarbeitenden Industrie vorkommende biogene Amin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ bei unterschiedlichen pH-Werten photooxidiert [221]. Beim Abbau dieser Modellsubstanzen wurde die Gaschromatographie zum Monitoring eingesetzt (siehe 4.1.2.8). Darüberhinaus wurde die Mineralisierung des in Farbstoffen enthaltenen substituierten Aromaten $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ über die Veränderung des Summenparameters TOC studiert. Die erhaltenen Mineralisierungseffizienzen wurden anschließend mit denen im Falle des photokatalytischen Abbaus von H_2NCONH_2 gefundenen Daten verglichen. Neben dessen Umweltrelevanz war der photokatalytische Abbau des H_2NCONH_2 aufgrund der Struktur dieser Verbindung von besonderem Interesse. Die Abbaupersonen wurden unter den o.g. Arbeitsbedingungen durchgeführt. Der Konzentrationsverlauf für das Pestizid Pirimicarb während der photokatalytischen Behandlung ist in Abb.4.-32 wiedergegeben. Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß das Pestizid innerhalb einer Bestrahlungsdauer von ca. 25 min nahezu quantitativ abgebaut wird. Im Vergleich zu den Alkyl- und Alkanolaminen beobachtet man aber keine ausgeprägte Abhängigkeit der Photooxidation vom pH-Wert. Nach einer Bestrahlungsdauer von 27,5 min ist die Konzentration der Modellsubstanz im Rahmen der Fehlergenauigkeit in allen Fällen gleich.

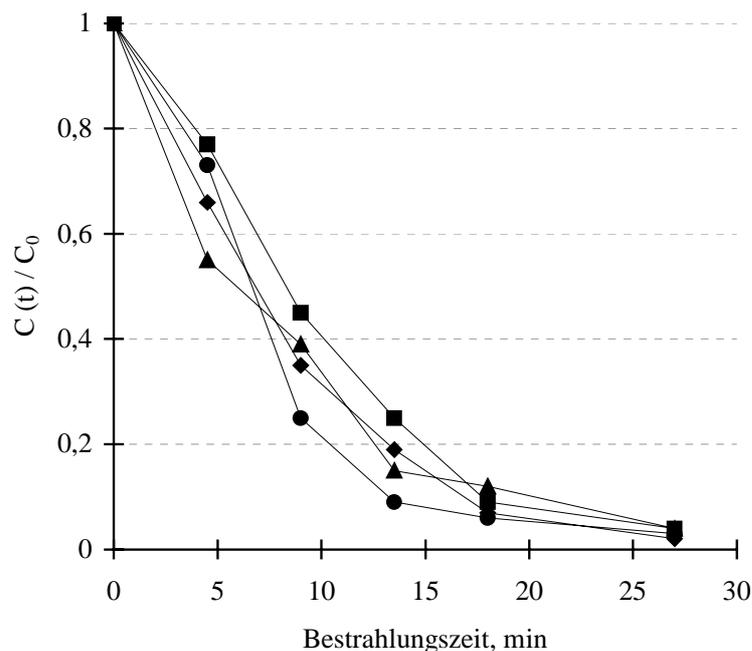


Abb. 4.-32: Konzentrationsverlauf für Pirimicarb bei dessen photokatalytischem Abbau bei unterschiedlichen pH-Werten: pH = 4 (◆), 6 (■), 8 (●) und 10 (▲)

Im Gegensatz dazu findet man für die Bildung zweier bisher nicht identifizierten Zwischenprodukte eine ausgeprägte Abhängigkeit vom pH-Wert. Bei der gaschromatographischen Bestimmung des Pestizides wurden diese beiden Zwischenprodukte bei Retentionszeiten von 3,78 min (Zwischenprodukt 1) und 5,39 min (Zwischenprodukt 2) beobachtet. Der Verlauf der Signale für diese Zwischenprodukte beim photokatalytischen Abbau des Pirimicarb ist in den Abb.4.-33 und 4.-34 wiedergegeben. Die höchsten Signalintensitäten für die Zwischenprodukte werden bei pH-Werten von 4 und 6 gefunden. Bei allen Abbauprobeexperimenten haben die Signale für diese Zwischenprodukte bei 9 min Bestrahlungszeit ein Maximum. Es ist daher anzunehmen, daß die Photooxidation des Pestizides zur Bildung dieser Zwischenprodukte führt. Der Signalverlauf für die Zwischenprodukte läßt auf eine Reaktion erster Ordnung schließen.

Zur Überprüfung der Kinetik des photokatalytischen Abbaus von Pirimicarb wurden Abbauprobeexperimente mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen der Modellsubstanz durchgeführt. Es wurde analog zur Bestimmung der kinetischen Konstanten beim Abbau der Alkyl- und Alkanolamine verfahren. Auch im Falle des Abbaus von Pirimicarb gab es eine lineare Abhängigkeit der reziproken Abbaurate von der reziproken Startkonzentration der Modellsubstanz. Die Kinetik des photokatalytischen Abbaus von Pirimicarb läßt sich somit ebenfalls

mit dem Langmuir-Hinshelwood-Modell beschreiben. Die kinetischen Konstanten k_r und K besitzen dabei die Werte $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und $497 \text{ l}^{-1} \text{ mol}$.

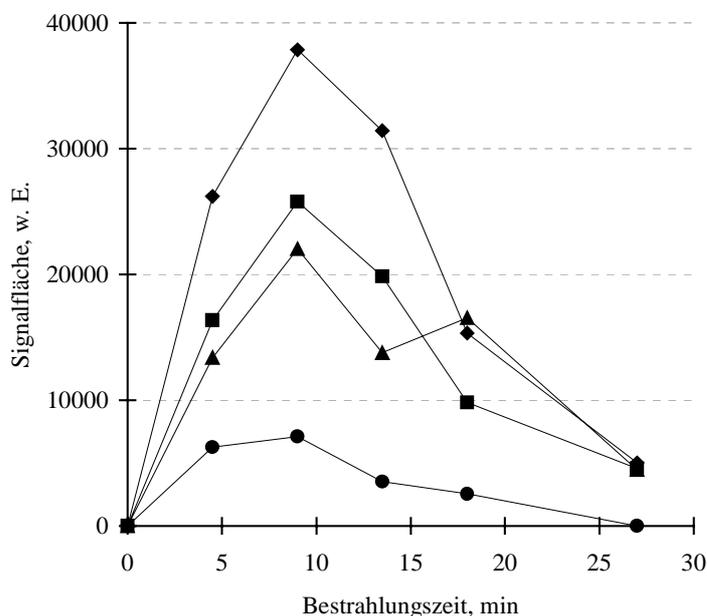


Abb. 4.-33: Konzentrationsverlauf für das Zwischenprodukte 1 beim photokatalytischen Abbau von Pirimicarb bei unterschiedlichen pH-Werten: $pH = 4$ (—◆—), 6 (—■—), 8 (—●—) und 10 (—▲—)

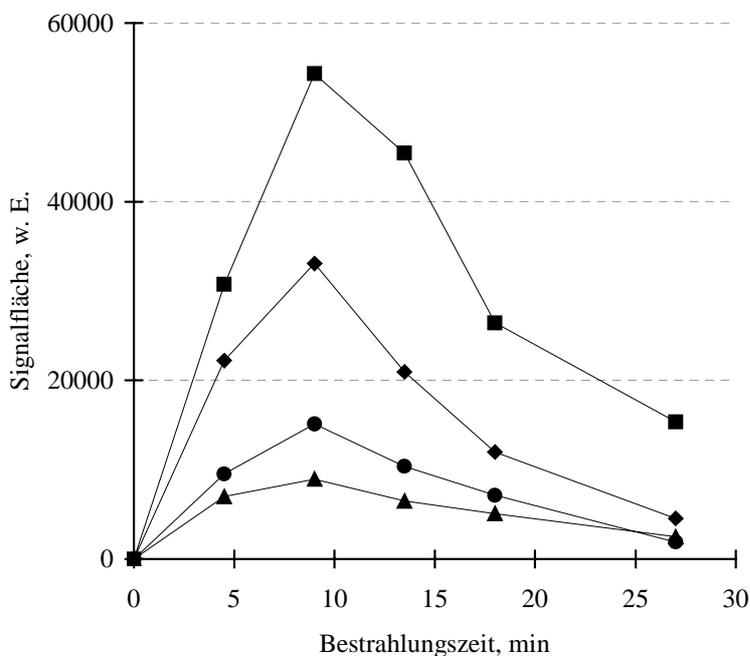


Abb. 4.-34: Konzentrationsverlauf für das Zwischenprodukt 2 beim photokatalytischen Abbau von Pirimicarb bei unterschiedlichen pH-Werten: $pH=4$ (—◆—), 6 (—■—), 8 (—●—) und 10 (—▲—)

Der Abbau des $C_6H_5CH(CH_3)NH_2$ ist stärker vom pH-Wert abhängig, als der von Pirimicarb (Abb.4.-35). Dieses ist möglicherweise damit zu erklären, daß neben dem direkten elektrophilen Angriff des OH^\bullet -Radikals am aromatischen System auch ein Angriff am freien Elektronenpaar der Aminogruppe möglich ist. Im basischen Milieu liegt diese unprotoniert vor und ist dementsprechend für einen elektrophilen Angriff aktiviert. Die höchsten Abbaueffizienzen werden deshalb unter basischen Reaktionsbedingungen beobachtet. Bei pH-Werten von 8 und 10 war nach 27,5 min Bestrahlung der Modellschadstoff abgebaut.

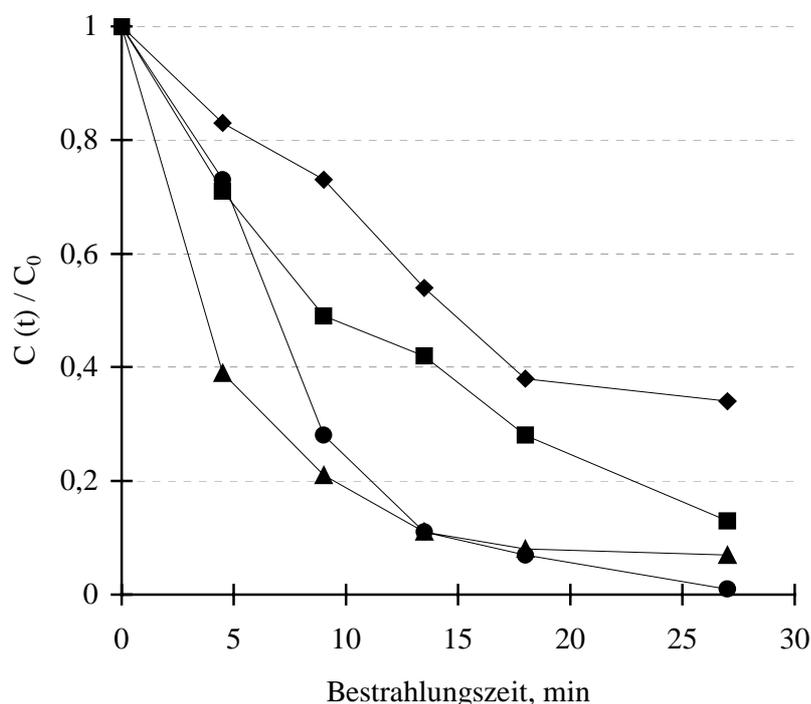


Abb. 4.-35: Konzentrationsverlauf für $C_6H_5CH(CH_3)NH_2$ bei dessen photokatalytischem Abbau bei unterschiedlichen pH-Werten: pH=4 (—◆—), 6 (—■—), 8 (—●—) und 10 (—▲—)

Aus diesem Grunde hängt auch die Mineralisierungseffizienz beim photokatalytischen Abbau von H_2NCONH_2 vom pH-Wert ab. Bei einem pH-Wert von 10 kann so nach einer Bestrahlungsdauer von 27,5 min eine Verminderung des eingesetzten TOC's um 76 % erreicht werden, während in einer sauren Reaktionslösung nach gleicher Bestrahlungsdauer nur 19 % des TOC's abgebaut werden (Abb.4.-36). Beim photokatalytischen Abbau von $O_2NC_6H_4OH$ wird eine geringere Abhängigkeit der Mineralisierungseffizienz vom pH-Wert beobachtet.

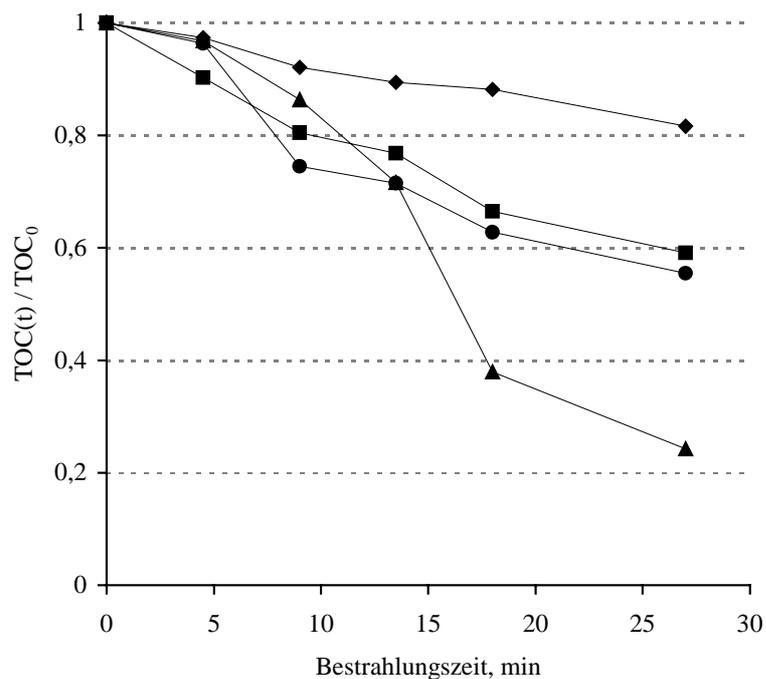


Abb.4.-36: Konzentrationsverlauf des TOC beim photokatalytischen Abbau von H_2NCONH_2 bei unterschiedlichen pH-Werten: pH=4 (◆), 6 (■), 8 (●) und 10 (▲)

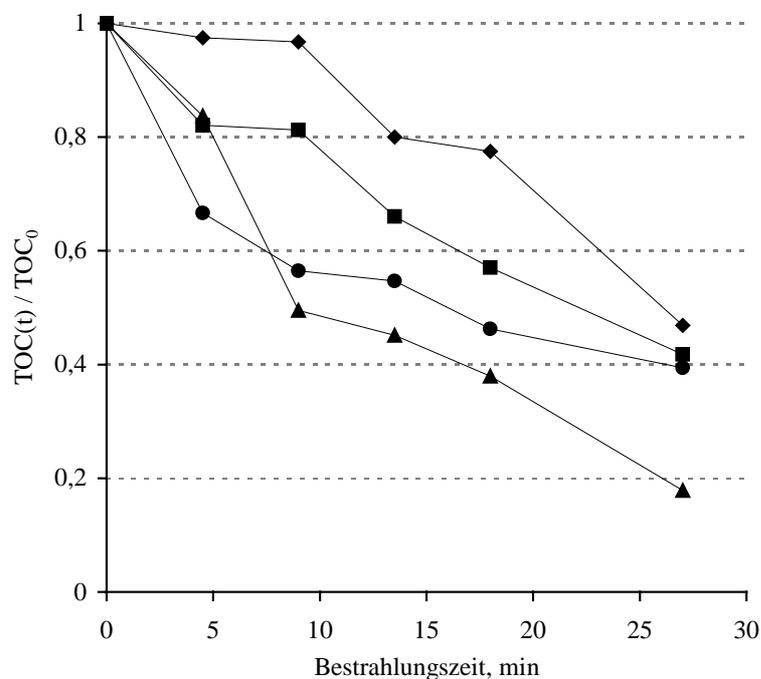


Abb.4.-37: Konzentrationsverlauf des TOC beim photokatalytischen Abbau von $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ bei unterschiedlichen pH-Werten: pH = 4 (◆), 6 (■), 8 (●) und 10 (▲)

Obwohl bei einem pH-Wert von 10 die höchsten Abnahmen des TOC's von 83 % nach 27,5 Bestrahlungsminuten erzielt wurden, fällt der Unterschied zu den Abbauraten bei niedrigeren pH-Werten geringer aus.

Den Ergebnissen in Abb.4.-37 kann man entnehmen, daß bei einem pH-Wert von 4 eine Abnahme des TOC's um 54 % zu beobachten ist. In diesem Falle ist die geringere Abhängigkeit der Photooxidation vom pH-Wert wahrscheinlich auf das Fehlen einer Aminofunktion, die abhängig vom pH-Wert in protonierter oder unprotonierter Form vorliegt, zurückzuführen.

4.1.2.6 *Bestimmung gasförmiger Abbauprodukte mittels DEMS („Differential Electrochemical Mass Spectrometry“)*

Die Stickstoffsummenbilanz der bei den Abbauversuchen bestimmten N-Spezies war in nahezu allen Fällen unvollständig. Es wird deshalb angenommen, daß während der photokatalytischen Behandlung der N-haltigen Lösungen gasförmige N-Verbindungen wie z.B. N_2O , NO und N_2 entstehen können [222]. Eine ideale „on-line“ Bestimmungsmethode für gasförmige Produkte, die photoelektrooxidativ entstehen, ist die DEMS-Methode [226, 227]. Aus diesem Grunde wurde die Möglichkeit der Bildung der o.g. gasförmigen Abbauprodukte am Beispiel ausgewählter N-Verbindungen mit Hilfe der DEMS untersucht. Der Aufbau der gewählten Versuchsanordnung ist in Abb. 4.-38 schematisch wiedergegeben. Die Versuchsanordnung bestand im wesentlichen aus einem Massenspektrometer, das über ein „Inlet“-System mit der elektrochemischen Zelle verbunden war. Diese konnte über eine Optik mit einer Bestrahlungsquelle gekoppelt werden. Das Massenspektrometer setzte sich aus den Komponenten QMI 420, QME 125 und QMA 125 der Fa. Balzers zusammen und war über ein Ventil und eine Vakuumkammer mit dem „Inlet“-System verbunden. Das „Inlet“-System enthielt einen Fühler, der über eine poröse gasdurchlässige Membran mit der Elektrolytlösung in Kontakt stand. Die Membran bestand aus einem Ethylen / Tetrafluorethylen-Copolymer und besaß Poren mit einem Durchmesser von $0,2 \mu\text{m}$. Als Referenz- und Gegenelektrode dienten eine Kalomel- bzw. Platinelektrode.

Die mit TiO_2 beschichtete Arbeitselektrode wurde wie folgt hergestellt: Auf eine Scheibe aus Al_2O_3 mit der Dicke 3 mm und einem Durchmesser von 6 mm wurde „Brennplatin“ aufgetragen und bei 550°C 16 Stunden eingebrannt. Die Leitfähigkeit der ableitenden Platinschicht wurde anschließend überprüft. Darauffolgend wurde eine TiO_2 -Schicht nach dem „Dip-Coating“-Verfahren aufgetragen und bei 500°C für 1 Stunde getempert. Dieser Schritt wurde 3 mal wiederholt. Die ableitende Platinschicht wurde auf der Außenkante der beschichteten

Tablette aus Al_2O_3 mittels eines Ag-Epoxyharz mit einem Platindraht kontaktiert. Die so präparierte Elektrode wurde abschließend mit einem Epoxyharz abisoliert, so daß nur noch die TiO_2 -Schicht mit der Elektrolytlösung in Kontakt stand.

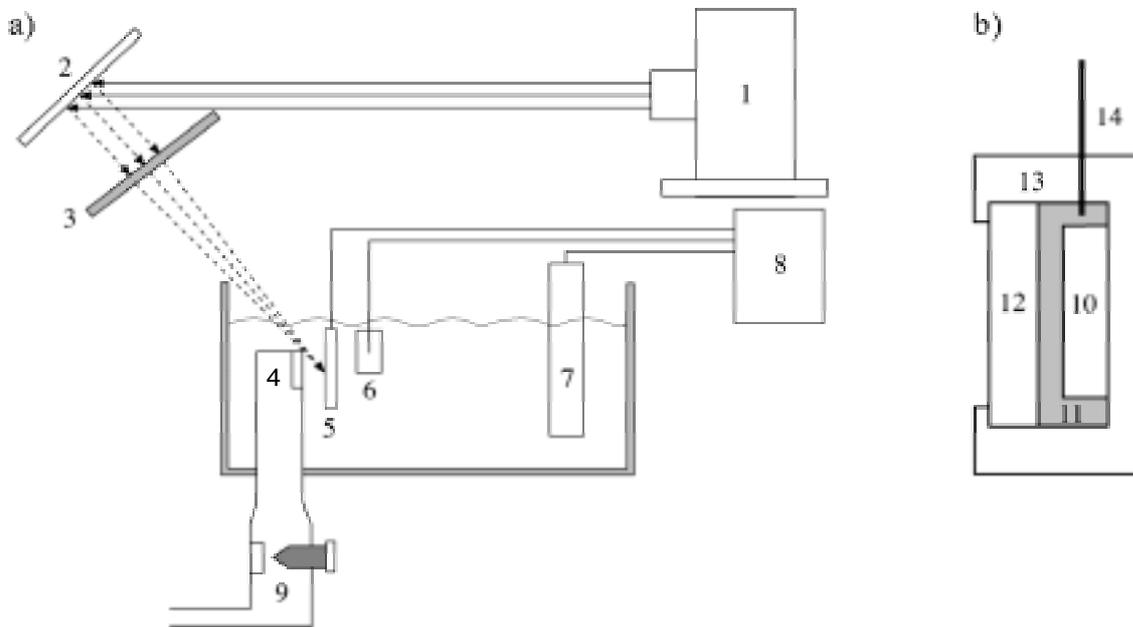


Abb.4.-38: Aufbau der DEMS-Apparatur (a) (1 Bestrahlungsquelle, 2 Umlenkspiegel aus Al, 3 Sammellinse, 4 Membran, 5 Arbeitselektrode, 6 Gegenelektrode, 7 Referenzelektrode, 8 Potentiometer und 9 Vakuumkammer zum MS) und der Arbeitselektrode (b) (10 Al_2O_3 -Substrat, 11 Pt-Schicht, 12 TiO_2 -Schicht, 13 Epoxyharz und 14 Kontaktierung)

Mit den so angefertigten Arbeitselektroden konnte bei Bestrahlung ein Photostrom im Bereich von $65\text{-}170\ \mu\text{A}$ erzeugt werden. Als Strahlungsquelle diente dabei eine 150W Xenonkurzbogenlampe des Typs XBO OFR der Fa. Oriol. Die emittierte Strahlung konnte über einen Al-Spiegel und eine Sammellinse auf die Arbeitselektrode fokussiert werden. Als Elektrolytlösung ($80\ \text{ml}$) wurde eine $10^{-3}\ \text{mol l}^{-1}\ \text{N}^{15}\text{H}_4\text{Cl}$ -Lösung, die mit LiOH auf einen pH-Wert von $9,9$ eingestellt wurde, eingesetzt. Während der Abbauxperimente wurden die Signale bei den Massen 46 (N^{15}_2O), 31 (N^{15}O) und 30 (N^{15}_2) in Abhängigkeit vom angelegten Potential verfolgt. Das angelegte Potential diente dabei zur Ableitung der photogenerierten e^- und somit zur Verringerung der Rekombination der erzeugten Ladungsträger. Die Effizienz des photokatalytische Abbauprozesses sollte so erhöht werden. Aus demselben Grunde wurden Vergleichsexperimente mit einer analog angesetzten Elektrolytlösung, der zusätzlich $5\ \text{ml}$ einer Lösung von $30\ \text{Gew.}\% \text{ an H}_2\text{O}_2$ zugegeben wurden, durchgeführt.

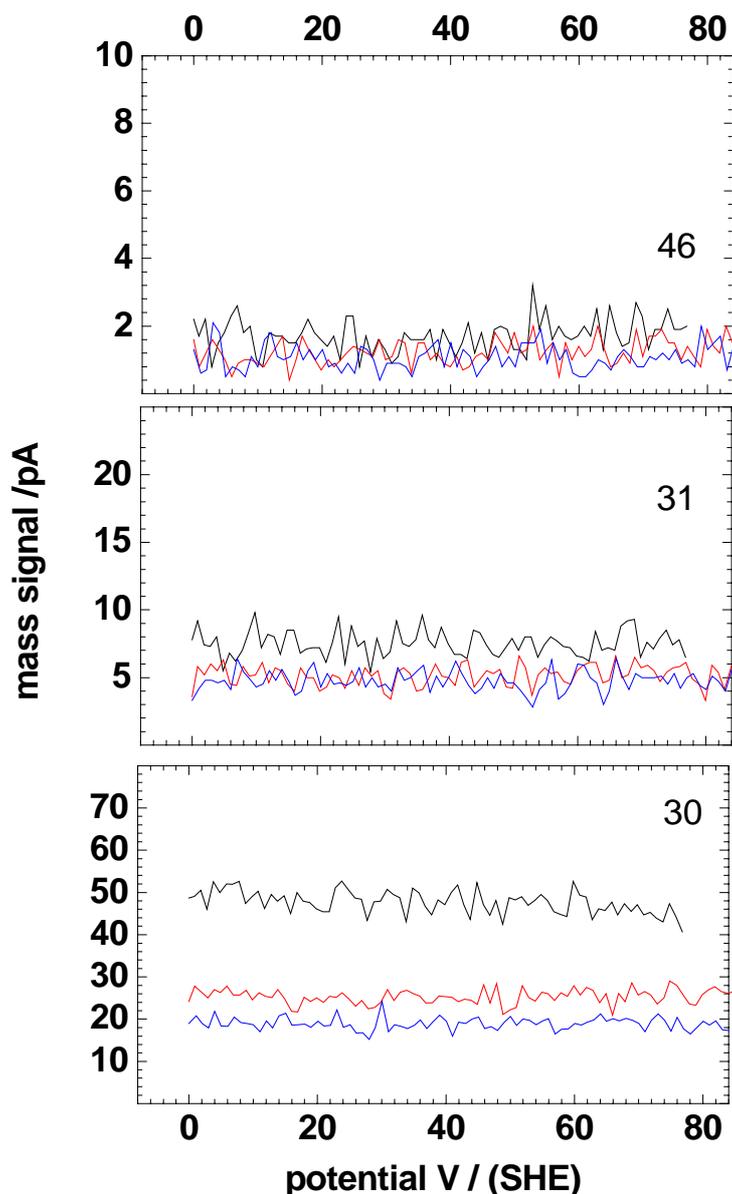


Abb.4.-39: Abhängigkeit der Signale bei den Massen 46, 31 und 30 vom Potential beim photokatalytischen Abbau einer Lösung von $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ an $\text{N}^{15}\text{H}_4^+$ bei einem pH-Wert von 9,9: (—) Blindversuch, (—) Photokatalyse mit TiO_2 und (—) Photokatalyse mit TiO_2 und H_2O_2

Darüberhinaus wurden die potentialabhängigen Verläufe der Signale beim Einsatz einer Elektrolytlösung, die kein $\text{N}^{15}\text{H}_4\text{Cl}$ enthielt, untersucht. Wie in Abb.4.-39 wiedergegeben, beobachtet man keine vom Rauschen unterscheidbare Erhöhung der o.g. Signale während der Abbauexperimente. Vergleichbare Ergebnisse wurden ebenfalls beim Abbau von CH_3CONH_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ erhalten. Man kann deshalb davon ausgehen, daß unter den optimierten

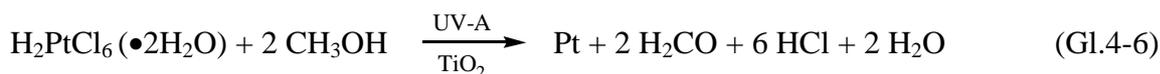
Bedingungen beim photokatalytischen Abbau von N-Verbindungen an reinen TiO₂-Schichten die o.g. gasförmigen Reaktionsprodukte in keinem signifikantem Maße entstehen.

4.2.2 *Abbau von (C₂H₅)₂NH und (HOC₂H₄)₂NH unter Einsatz Pt-beschichteter und kommerzieller TiO₂-Pulver*

Um weitere Verbesserungen der Abbauraten beim photokatalytischen Abbau von Alkyl- und Alkanolaminen zu erzielen, wurden bei den Abbauxperimenten verschiedene reine TiO₂-Katalysatoren eingesetzt und diese hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität mit einem reinen, nach Ref. [225] hergestelltem TiO₂-Pulver verglichen. Daraus sollten sich Hinweise auf die notwendigen Eigenschaften neu zu synthetisierender TiO₂-Photokatalysatoren ergeben. Darüberhinaus wird in der Literatur die Beschichtung von TiO₂-Halbleiterpartikeln mit Pt als ein Weg zur Erhöhung der Quanteneffizienz der eingesetzten Photokatalysatoren aufgezeigt [226]. Die erhöhten photokatalytischen Aktivitäten der platinieren Photokatalysatoren werden dabei der beschleunigten Bildung des Radikals O₂[•] durch Platincluster an der Oberfläche des Halbleiterpartikels zugeschrieben [172, 173].

4.2.2.1 *Darstellung photoplatinierter TiO₂-Pulver*

In Anlehnung an die Arbeiten von Didier et. al. [144] wurde eine Konzentration an Pt von 1 Gew.- % gewählt. Höhere Konzentrationen an Pt können zu einer Verringerung der Konzentration von O₂ an der Oberfläche und somit zu geringeren FQE's führen. Dazu wurden die o. g. reinen TiO₂-Pulver photoplatinieren und ebenfalls im Hinblick auf die erzielten Abbauleistungen bewertet. Eine Photoplatinieren der eingesetzten Halbleiterpartikel wurde gemäß folgendem Reaktionsweg erreicht:



Hierbei wurde in einem ersten Schritt eine Lösung von 10⁻³ mol l⁻¹ an H₂PtCl₆(•2H₂O) angesetzt und unter Lichtausschluß gelagert. Anschließend wurden zur Darstellung von Pt-beschichtetem Katalysatormaterial 1,25 g des jeweilige Photokatalysators in 125 ml H₂O suspendiert und 64 ml der Lösung mit 10⁻³ mol l⁻¹ an H₂PtCl₆(•2H₂O) unter konstantem

Rühren der Reaktionslösung zugegeben. Der mit einem Quarzglasfenster versehene Reaktionskolben ($V = 250$ ml) wurde dann mit H_2O auf 250 ml aufgefüllt. Im letzten Schritt wurde eine im Verhältnis zur Anzahl an H_2PtCl_6 -Molekülen 500-fach höhere Zahl an CH_3OH -Molekülen (1,3 ml) der Suspension zugefügt und das Reaktionsgemisch 16 h bestrahlt. Nach ca. 1h Bestrahlungsdauer beobachtete man eine Verfärbung der Reaktionslösung von weiß zu „orange-braun“. Diese weist auf die Bildung von kolloidalen Partikeln elementaren Platins hin. Zum Ende der Bestrahlung besaß die Reaktionsmischung dann eine graue Farbe. Das so erhaltene, ebenfalls graue Halbleitermaterial wurde anschließend abfiltriert, viermal mit H_2O gewaschen, über Nacht bei $60^\circ C$ getrocknet und zu einem feinen Pulver gemörsert.

4.2.2.2 *Charakterisierung der eingesetzten TiO_2 -Pulver*

In einem ersten Schritt wurden die eingesetzten Photokatalysatoren hinsichtlich Phasenverhältnis, BET-Oberfläche und Partikelgrößenverteilung charakterisiert. So sollte die Reproduzierbarkeit der Abbauxperimente gewährleistet werden. Neben der Reproduzierbarkeit mußte zusätzlich die prinzipielle Möglichkeit der Photoplatinierung von TiO_2 -Pulvern mit dem ausgewählten Beschichtungsverfahren überprüft werden. Dazu wurden von den reinen und photoplatinierten TiO_2 -Pulvern REM-Aufnahmen angefertigt. Der Unterschied der Oberflächenbeschaffenheit eines reinen und photoplatinierten TiO_2 -Pulvers ist in Abb.4.-40 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Oberflächenbeschaffenheit des Photokatalysators durch die Photoplatinierung wesentlich verändert wird. Wie erwartet wird durch das Abscheiden von Platinclustern auf der Oberfläche der Halbleiterpartikel die Oberflächenstruktur unregelmäßiger als beim reinen TiO_2 . Diese Unterschiede wurden ebenfalls für die kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren beobachtet. Weiterhin stellte es sich heraus, daß die Partikelgrößen für das selbst dargestellte TiO_2 im Bereich von ca. 50 – 200 μm liegen. Die Partikelgrößenverteilung beeinflusst die Strahlungsverhältnisse in der Suspension und somit u. a. die photokatalytischen Abbauraten. Aus diesem Grunde wurden Partikelgrößenverteilung mittels Laserstreuung für die kommerziellen TiO_2 -Pulver und für den eigens synthetisierten Photokatalysator bestimmt. Die Ergebnisse für das eigens synthetisierte TiO_2 und das P25 bzw. AK1-Pulver sind in Abb. 4.-41 und Abb.4.-42 wiedergegeben.

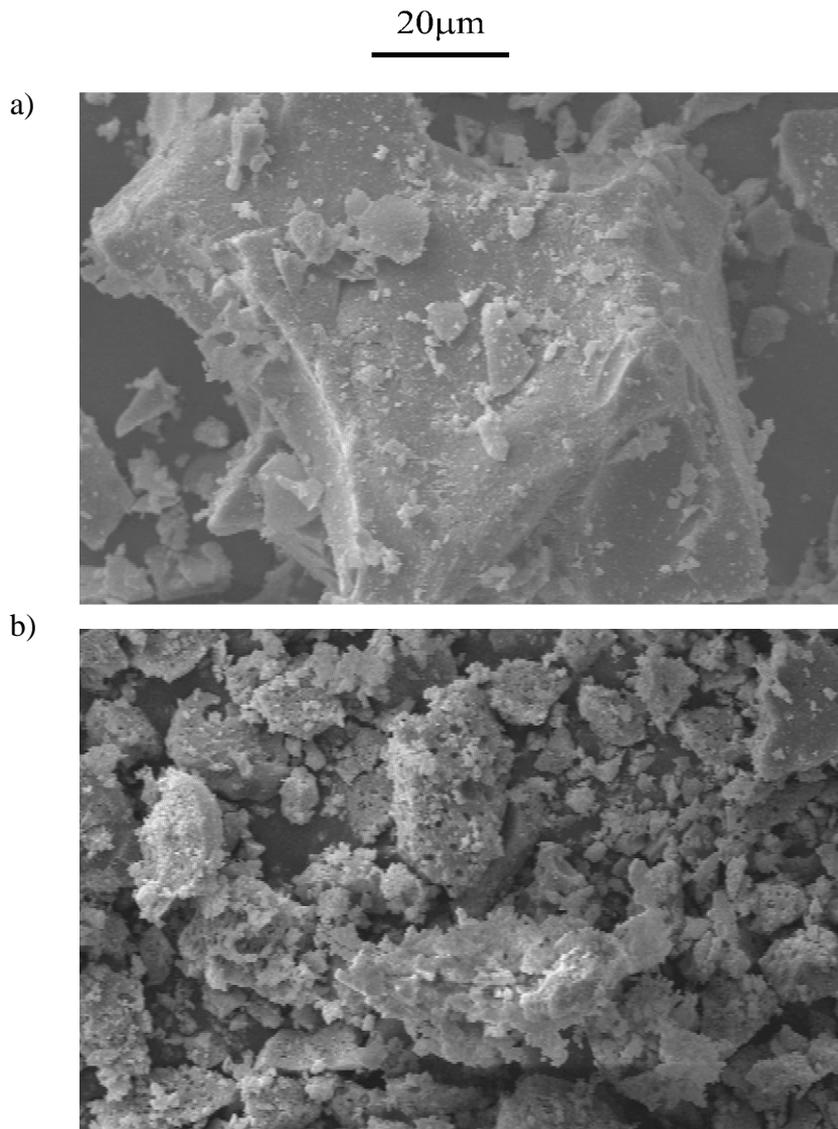


Abb.4.-40: REM-Aufnahme des synthetisierten TiO_2 -Pulvers vor (a) und nach der Photo-
platinierung (b)

Wie aus der Abb.4.-41 zu entnehmen ist, liegen bei dem eigens synthetisiertem TiO_2 -Pulver Partikelgrößen im Bereich von ca. 50 – 200 μm vor. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen aus den REM-Aufnahmen ermittelten Werten überein. Die breite Partikelgrößenverteilung kann auf ein unvollständiges Zerkleinern des getemperten Produktes zurückzuführen sein.

Im Falle der kommerziell erhältlichen TiO_2 -Pulver beobachtet man wesentlich engere Partikelgrößenverteilungen und niedrigere Partikelgrößen. Die Größen der Halbleiterpartikel liegen dabei im Bereich von 2 – 8 μm . Demzufolge verlaufen die Kurven der Häufigkeitssummen hier wesentlich steiler als für das im Labor synthetisierte TiO_2 -Pulver (Abb.4.-42). Bei der Bewertung der photokatalytischen Aktivität der eingesetzten TiO_2 -Pulver muß deshalb berücksichtigt werden, daß beim Einsatz der kommerziellen Photokatalysatoren homo-

genere Suspensionen und deshalb auch gleichmäßigere Strahlungsverhältnisse innerhalb der Suspensionen auftreten.

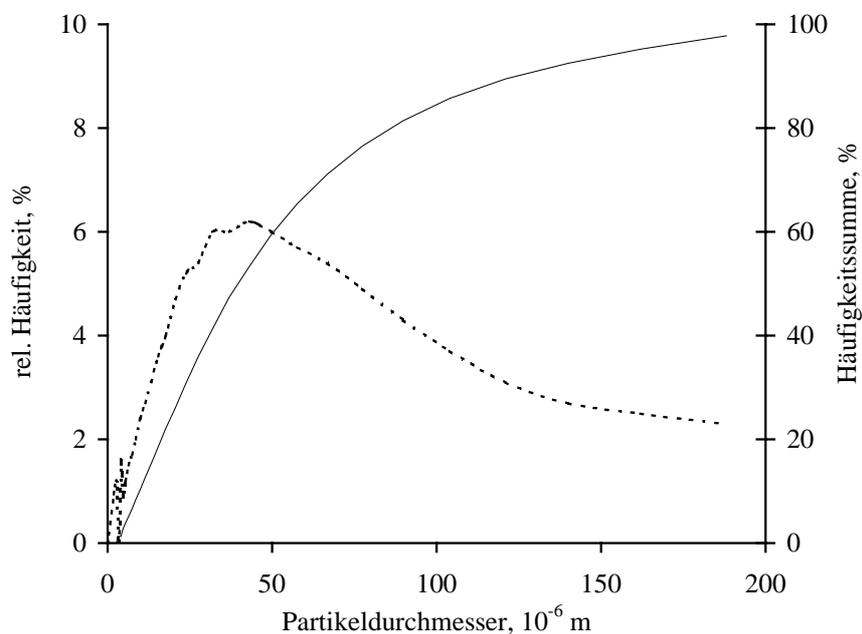


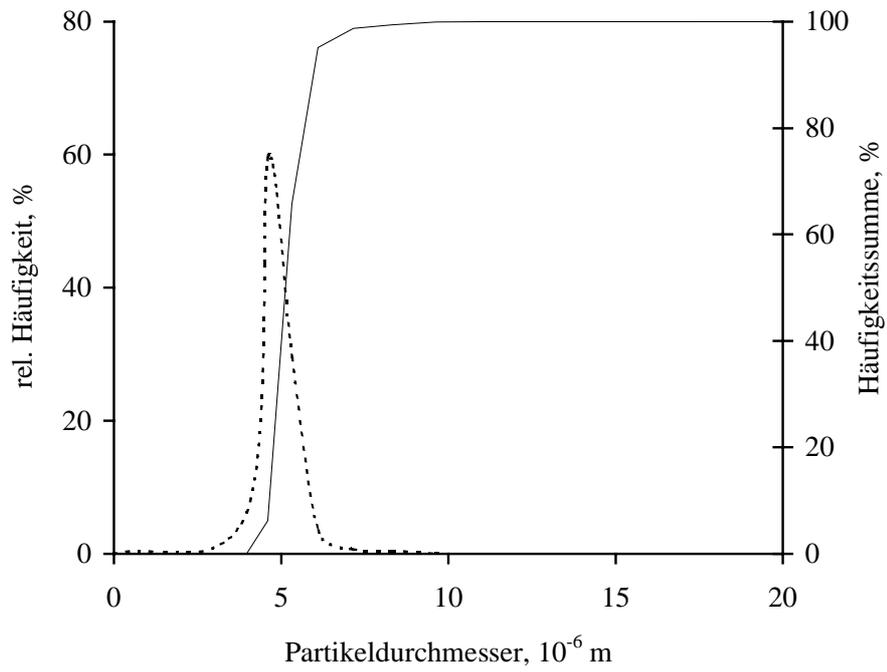
Abb.4.-41: Partikelgrößenverteilung für das synthetisierte TiO_2 : relative Häufigkeit (----) und Häufigkeitssumme (—)

Die für die photokatalytische Aktivität von TiO_2 -Partikeln bedeutsame Konzentration an Anatas und die BET-Oberfläche der eingesetzten Katalysatoren sind in Tab. 4.-12 aufgelistet. Aus Tab. 4.-12 kann man entnehmen, daß durch die Photoplatinierung die BET-Oberfläche der eingesetzten TiO_2 -Pulver um ca. 10 - 20 % zunimmt. Diese Beobachtung wird ebenfalls durch die angefertigten REM-Aufnahmen bestätigt.

Tab.4.-12: Konzentration an Anatas und BET-Oberfläche der eingesetzten TiO_2 -Pulver

Katalysator	Konzentration an Anatas, %	BET-Oberfläche, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	BET-Oberfläche der platinieren Form, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
P25	~ 80	61	67
AK1	100	90	104
Hombikat UV	100	220	261
$\text{TiO}_2(\text{synth.})$	100	52	56

a)



b)

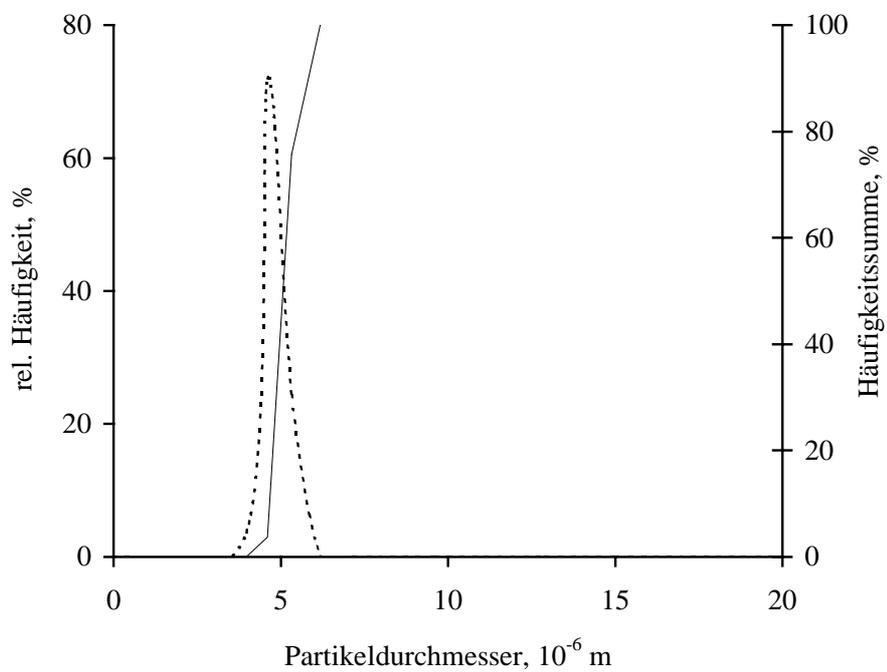


Abb.4.-42: Partikelgrößenverteilung bei den kommerziell erhältlichen TiO₂-Pulvern P25 (a)

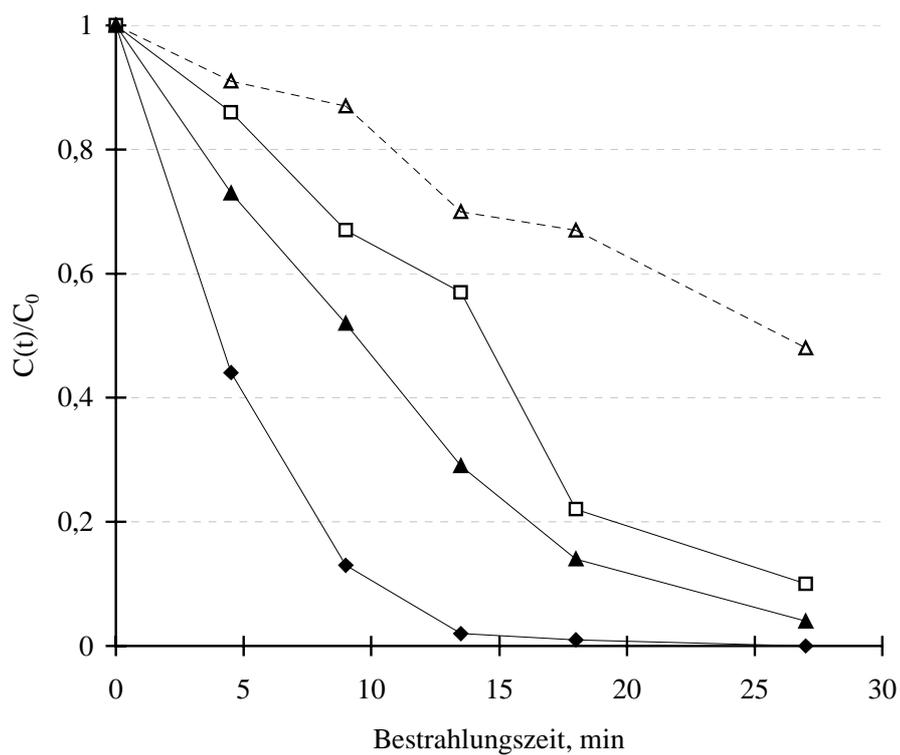
und AK1 (b): relative Häufigkeit (----) und Häufigkeitssumme (—)

4.2.2.3 *Abbauversuche unter Einsatz reiner und photoplatinierter TiO₂-Pulver*

Zur Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften von Alkyl- und Alkanolaminen auf die Abbauraten wurden sowohl mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ als auch mit $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ Abbauversuche durchgeführt. Die Abbauexperimente wurden in der in Kap. 4.2.1 beschriebenen Bestrahlungsapparatur bei einer Ausgangskonzentration von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ des entsprechenden Amins durchgeführt. Die Ergebnisse des photokatalytischen Abbaus der beiden sekundären Amine unter Einsatz der kommerziell erhältlichen TiO₂-Pulver P25 (Fa. Degussa), Hombikat UV (Fa. Sachtleben), Bayertitan AK1 (Fa. Bayer) und dem eigens synthetisierten TiO₂ sind in Abb.4.-43 wiedergegeben. Als Bestrahlungszeit ist in den Diagrammen die Zeit angegeben, während der die Reaktionslösung im Rohrreaktor der Strahlung ausgesetzt ist. Im Falle des photokatalytischen Abbaus von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ergeben sich große Unterschiede im Hinblick auf die Abbauraten bei den eingesetzten Photokatalysatoren. Während unter Einsatz des P25 nach einer Bestrahlungszeit von 9 min die Ausgangskonzentration der Modellsubstanz um 87 % vermindert ist, wird im Falle des selbst synthetisierten TiO₂-Pulvers lediglich eine Verringerung um 13 % beobachtet. Es ergibt sich für den Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ folgende Reihenfolge der Abbaueffizienz bei den eingesetzten TiO₂-Pulvern: P25 > AK1 > Hombikat UV > synthetisiertes TiO₂. Beim photokatalytischen Abbau von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ sind die Unterschiede in der Abbauleistung der verwendeten TiO₂-Pulver geringer.

In Bezug auf die Photooxidation von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ werden mit dem P25- und dem AK1-Pulver eine annähernd identische Abbauleistung von 65 % bzw. 77 % der Ausgangskonzentration an $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ nach einer Bestrahlungsdauer von 4,5 min erreicht. Im gleichen Zeitraum beobachtet man unter Einsatz des Hombikat UV und des synthetisierten TiO₂ einen Abbau von 42 % bzw. 21 %. Die quantitative Photooxidation der Ausgangssubstanz ist bei Verwendung der kommerziell erhältlichen TiO₂-Pulvern nach einer Bestrahlungsdauer von 18 min erreicht, während bei Einsatz des selbst synthetisierten TiO₂-Pulvers dafür Bestrahlungszeiten von 27 min benötigt werden. Es ergibt sich für den photokatalytischen Abbau von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ folgende Reihenfolge in der Abbaueffizienz der TiO₂-Pulver: AK1 = P25 > Hombikat UV > synthetisiertes TiO₂. Die Verringerung der Unterschiede in den Abbauleistungen der eingesetzten TiO₂-Pulver für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ im Vergleich zu $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ sind auf den wesentlich effektiveren Abbau des hydroxylierten $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ und die deshalb schnellere Abspaltung von CO₂ zurückzuführen.

a)



b)

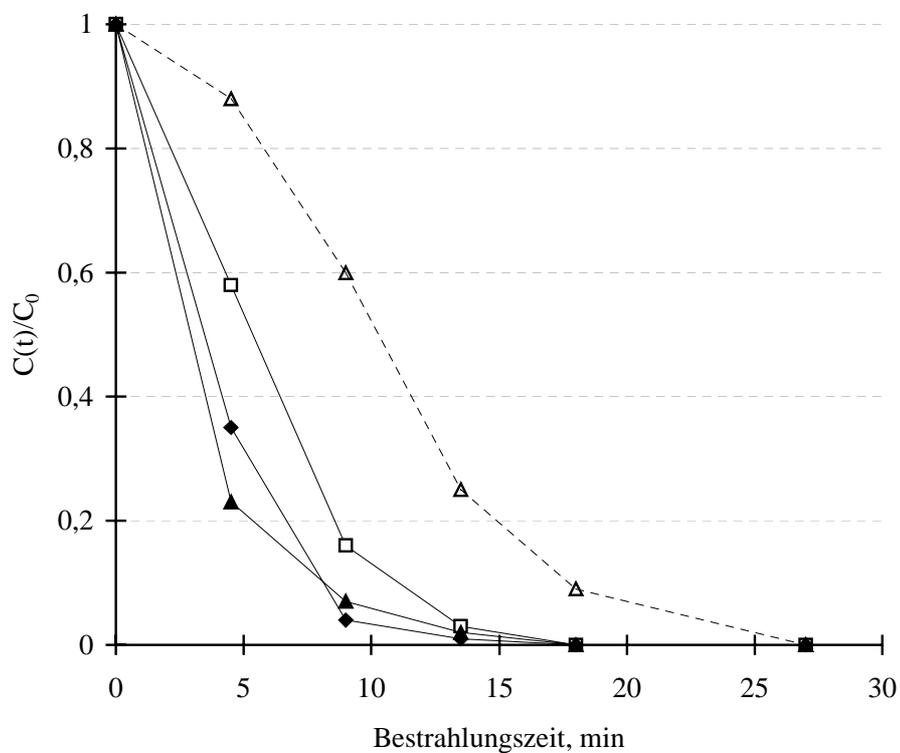


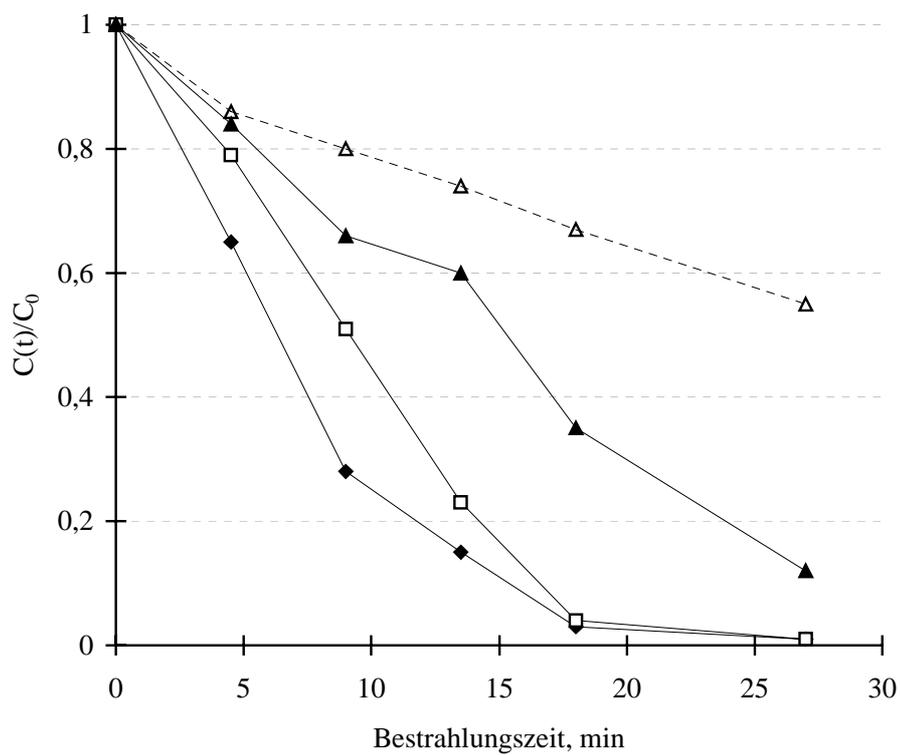
Abb.4.-43: Photokatalytischer Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ (a) und $(HOC_2H_4)_2NH$ (b) unter Einsatz von unterschiedlichen TiO_2 -Pulvern: P25 (—◆—); Hombikat UV (—□—), AKI (—▲—) und einem selbst hergestellten TiO_2 (---△---)

Darüberhinaus ist zu bemerken, daß das TiO_2 -Pulver Hombikat UV von allen Pulvern die höchste BET-Oberfläche besitzt und doch geringere Abbaueffizienzen als die kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren P25 und AK1 vorweist. Als Resultat der um einen Faktor von ca. 4 - 5 größeren Oberfläche des Hombikat UV - Photokatalysators sollte sich eine signifikant erhöhte Anzahl an aktiven Oberflächenplätzen ergeben, die zu einer Erhöhung Abbauraten führen sollte. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Aus den o. g. Ergebnissen läßt sich ableiten, daß die BET-Oberfläche eines Halbleiterpartikels als Bewertungsgrundlage für die Anzahl an aktiven Oberflächenplätzen des Photokatalysators problematisch ist. Dies kann damit erklärt werden, daß bei der Bestimmung der BET-Oberfläche die Wechselwirkungen zwischen Halbleiterpartikel und Gasphase maßgeblich sind. Die in der Reaktionslösung vorliegenden Verhältnisse werden jedoch so nicht wiedergespiegelt. Insbesondere die unterschiedliche Agglomeration der Halbleiterpartikel im Abwasser, die zu einer erheblichen Verringerung von aktiven Oberflächenplätzen führen kann, findet so keine Berücksichtigung.

Im Vergleich zu den o.g. Versuchen wurden, mit Ausnahme des Pt-beschichteten Hombikat UV-Photokatalysators, mit den photoplatinierten TiO_2 -Pulvern in etwa gleiche Ableistungen für die eingesetzten Modellsubstanzen gefunden. Bei den platinieren P25-, AK1- und synthetisierten TiO_2 -Pulvern sind im Vergleich zu den reinen Pulvern die Abbauraten etwas niedriger (Abb.4.-44).

Dieses könnte mit einer niedrigeren Konzentration an O_2 auf der Oberfläche des Halbleiterpartikels infolge der Platinierung zusammenhängen. Diese Annahme wird durch die Abbauexperimente mit Pt-beschichtetem Hombikat-UV unterstützt. Durch die höhere BET-Oberfläche findet eine stärkere Verteilung der Platincluster an der Katalysatoroberfläche statt. Unter der Annahme, daß das Pt über alle Partikel homogen verteilt ist, ergibt sich, auch unter Berücksichtigung der Agglomeration der Halbleiterpartikel, ein höheres Oberflächenverhältnis von TiO_2 zu Pt. Daraus resultiert eine höhere Anzahl an $\text{O}_{2(\text{ads})}$ im Verhältnis zur Platinoberfläche. Dieses könnte einen effektiveren Übertrag der photogenerierten e^- und somit geringere Rekombinationsraten zur Folge haben. Aus Abb. 4.-44 kann man entnehmen, daß die Ausgangskonzentrationen der Modellsubstanzen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ unter Einsatz des photoplatinierten Hombikat UV-Pulvers nach einer Bestrahlungsdauer von 9 min um 49 % bzw. 98 % abgenommen haben. Im Vergleich zum reinen Hombikat UV - Pulver stellt dies eine Erhöhung des Abbaus von 16 % und 14 % für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ bzw. $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ dar.

a)



b)

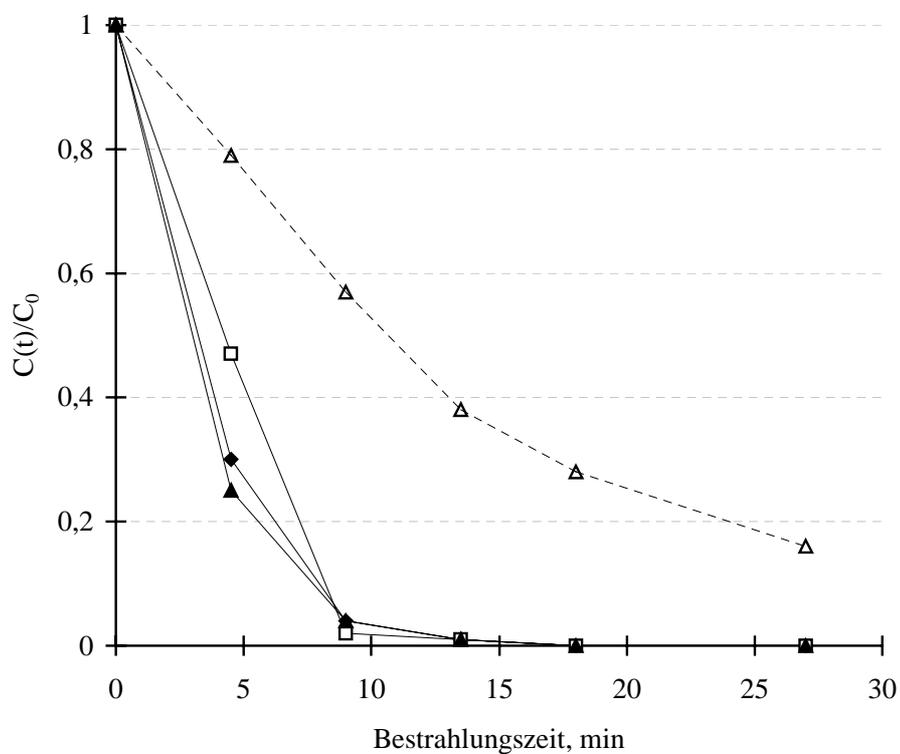


Abb.4.-44: Photokatalytischer Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ (a) und $(HOC_2H_4)_2NH$ (b) unter Einsatz unterschiedlicher photoplatinierter TiO_2 -Pulver: P25 / Pt (—◆—); Hombikat UV / Pt (—□—), AK1 / Pt (—▲—) und einem selbst hergestellten TiO_2 / Pt (---△---)

4.2.3 *Abbau von (C₂H₅)₂NH unter Einsatz dotierter TiO₂-Pulver*

Im Folgenden wurde der Einsatz von mit Al, Ga, In, Fe, V und Zr dotierter TiO₂-Pulver als Photokatalysatoren untersucht [227, 228]. Dazu wurde die relativ stabile N-Verbindung (C₂H₅)₂NH als Modellsubstanz für den photokatalytischen Abbau ausgewählt. Alle Lösungen von (C₂H₅)₂NH besaßen eine Konzentration von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Mit Ausnahme des mit Zr dotierten TiO₂-Pulvers enthielten die eingesetzten Photokatalysatoren Dotierungselementkonzentrationen von 0,5 mol %, 1 mol %, 2 mol % und 3 mol %. In Anlehnung an die Untersuchungen von Lin et. al. [229] kamen TiO₂-Photokatalysatoren mit Dotierungskonzentrationen an Zr von 0,05 mol %, 0,1 mol %, 0,5 mol % und 1 mol % zum Einsatz. Zum Vergleich der dotierten Photokatalysatoren wurde neben Berechnungen zur Elektronendichte angereger, mit trivalenten Ionen dotierter TiO₂-Katalysatoren auch die formalen Quanteneffizienzen bestimmt. Der Einfluß der jeweiligen Dotierung auf die photokatalytische Aktivität der dotierten TiO₂-Pulver wurde durch Vergleichsmessungen mit unter gleichen Bedingungen hergestellten reinen TiO₂-Photokatalysatoren studiert.

4.2.3.1 *Mit Al dotierte TiO₂-Pulver*

Die p-Dotierung von TiO₂-Photokatalysatoren mit trivalenten Ionen wie Al³⁺, Ga³⁺ und In³⁺ kann zu einer Verminderung der Elektronendichte und somit zur Verringerung der Rekombinationsraten der Ladungsträger im Halbleiter führen. Weiterhin wird die freie Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger erhöht [230, 231]. Diese kann zu einer Erhöhung der photokatalytischen Aktivität führen. Neben der Dotierungselementkonzentration ist diese aber auch von der Herstellungsmethode, insbesondere von der Brenntemperatur des Photokatalysators, abhängig. Die Brenntemperatur beeinflusst die spezifische Oberfläche, die Kristallinität, die Phasenverteilung und somit letztendlich die photokatalytische Aktivität des TiO₂-Pulvers. Ferner erfolgt bei der Darstellung der dotierten TiO₂-Pulvers über Hydrolyse von Ti[OCH(CH₃)₂]₄ eine Reinigung des Produktes auf thermischem Wege. Während des Brennens des Photokatalysators wird die organische Matrix durch Pyrolyse zerstört. Aus diesen Gründen wurde die Brenntemperatur im Hinblick auf die Abbauraten am Beispiel eines mit Al dotierten Photokatalysators im Bereich von 400°C bis 650°C optimiert. Wie in Abb.4.-45 wiedergegeben, wurde die höchste Abbaurate für (C₂H₅)₂NH mit dem bei 500°C getemperten Al dotierten Photokatalysator erhalten. Die photokatalytische Aktivität der TiO₂-Pulver steigt bei einer Erhöhung der Brenntemperatur des Photokatalysators von 400°C auf

500°C. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf eine Bildung kristalliner Bereiche der photokatalytisch aktiven Anatasmodifikation des TiO₂ zurückzuführen. Dies wird auch durch die Steigerung der Kristallitgröße der eingesetzten Photokatalysatoren von 0,14 nm³ bei 400°C auf 0,20 bei 500°C Brenntemperatur bestätigt. Es konnte gezeigt werden, daß der Phasenanteil der Anatasmodifikation in beiden Fällen > 99 % beträgt.

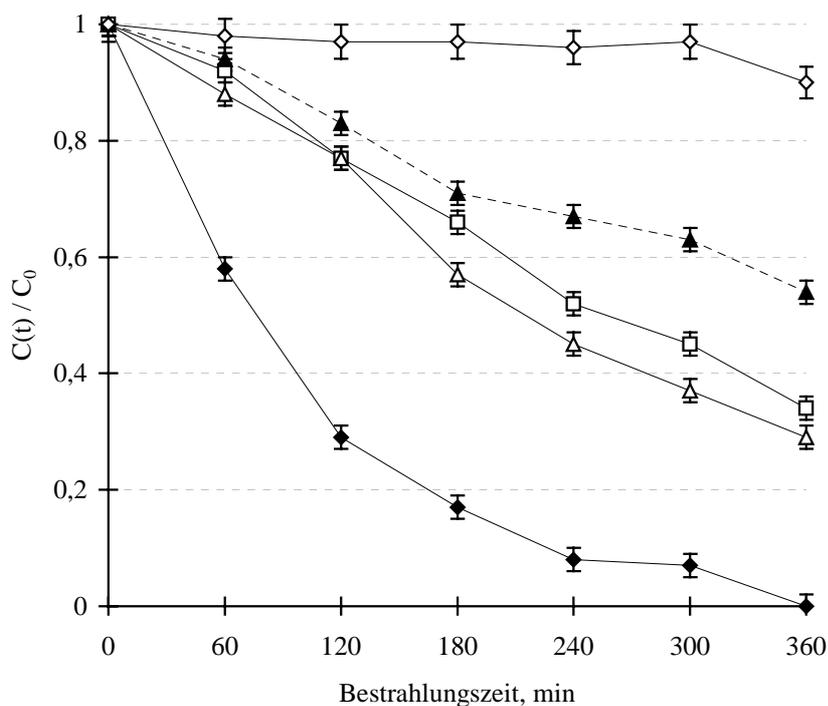


Abb.4.-45: Einfluß der Brenntemperatur bei der Herstellung eines mit Al dotierten TiO₂-Pulvers (0,5 mol %) auf den photokatalytische Abbau von (C₂H₅)₂NH mit Brenntemperaturen von: 400°C (—□—), 450°C (—△—), 500°C (—◆—), 550°C (—▲—) und 650°C (—◇—)

Bei der Verwendung höherer Brenntemperaturen sinken die Abbauraten stark ab. So wurde nach einer Bestrahlungszeit von 240 min im Falle des bei 500°C gebrannten mit Al dotierten TiO₂-Pulvers 96 % der Ausgangskonzentration des (C₂H₅)₂NH abgebaut. Im Vergleich dazu wird bei Einsatz der mit Al dotierten Photokatalysatoren, die bei 550°C bzw. 650°C getempert wurden, die Startkonzentration an (C₂H₅)₂NH nach 240 min Reaktionsdauer um 46 % und 4 % abgebaut. Dieses ist verständlich, da sich im Falle von Brenntemperaturen > 500°C vermehrt die thermodynamisch stabilere Rutilmodifikation des TiO₂ ausbildet. Die temperaturabhängige Bildung der Modifikationen konnte durch Pulverdiffraktogramme bei

unterschiedlicher Temperatur im Bereich von 40°C bis 750°C am Beispiel eines mit Al dotierten (0,5 mol %) TiO₂-Pulvers nachgewiesen werden (Abb.4.- 46).

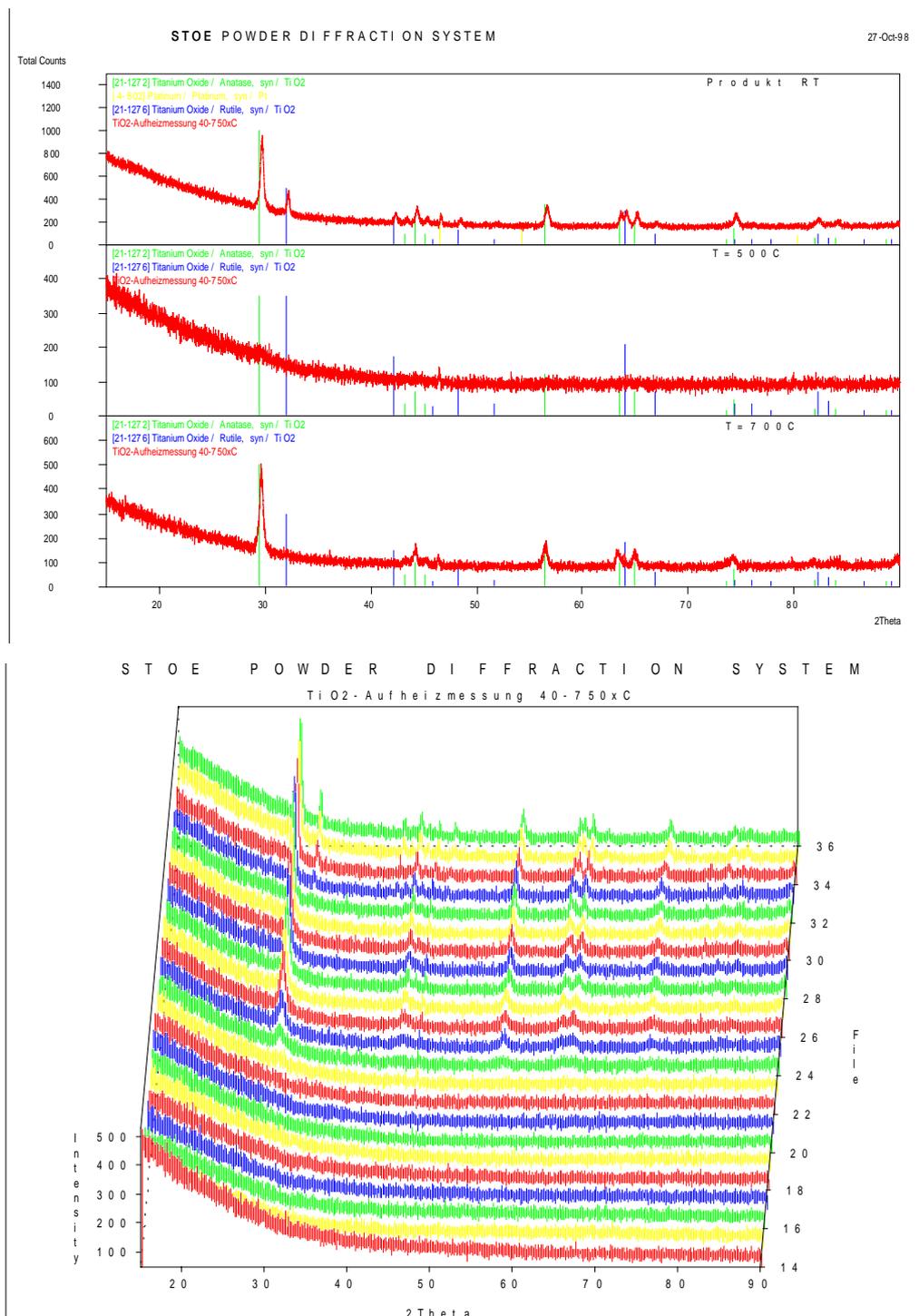


Abb.4.-46: Pulverdiffraktogramme bei unterschiedlichen Temperaturen (40-750°C) für ein mit 0,5 mol % an Al dotiertes TiO₂-Pulver

Dabei wurde die Temperatur in Schritten von 50°C erhöht. Man kann deutlich erkennen, daß ab Temperaturen > 570°C die Rutilmodifikationen gebildet wird. Die Rutilmodifikation besitzt aufgrund der Lage ihrer Valenz- und Leitungsbänder eine verminderte photokatalytische Aktivität, die so zu verminderten Abbauraten führt. Darüberhinaus nimmt die Löslichkeit des Al im TiO₂ beim Übergang vom Anatas zum Rutil ab. Dieses kann zu einer verstärkten Abscheidung von z.B. Al₂O₃ an der Katalysatoroberfläche führen. Die an der Oberfläche des Halbleiterpartikels abgeschiedene Al-haltige Phase kann die einfallende elektromagnetische Strahlung absorbieren, so daß die darunterliegende, photokatalytisch aktive TiO₂-Phase nicht mehr aktiviert werden kann.

Alle bei den weiteren Versuchen eingesetzten dotierten TiO₂-Pulver wurden deshalb bei der als optimal ermittelten Brenntemperatur von 500°C vorbehandelt. Zur Bestimmung der optimalen Konzentration der Dotierungselemente wurde der Abbau einer Lösung von (C₂H₅)₂NH unter Einsatz von mit Al dotierten TiO₂-Pulvern durchgeführt. Die unterschiedlichen Konzentrationen an Al lagen im Bereich von 0,5 mol % bis 3 mol %. Der Konzentrationsverlauf der Modellsubstanz während der Abbauxperimente ist in Abb.4.-47 wiedergegeben. Für alle dotierten TiO₂-Pulver beobachtet man eine Erhöhung der Abbauraten im Vergleich zum undotierten Photokatalysator. Diese kann u.a. durch die Verminderung der Rekombinationsraten der Ladungsträger als Folge der p-Dotierung erklärt werden. Die optimale Konzentration an Al liegt im Bereich zwischen 0,5 mol % und 1 mol %. Bei höheren Konzentrationen an Al wird das Löslichkeitsprodukt von Al in TiO₂ wesentlich überschritten, so daß es aus den o.g. Gründen zu einer Verringerung der Abbaueffizienz kommen könnte. Neben der Konzentration an (C₂H₅)₂NH wurde während der Abbauxperimente auch die Bildung der relevanten Zwischenprodukte (C₂H₅)NH₂ und NH₄⁺ überwacht. Die Konzentrationsverläufe sind in Abb.4.-48 wiedergegeben. Wie schon in Kap. 4.2.1 erläutert, durchlaufen die Konzentrationskurven für (C₂H₅)NH₂ ein Optimum. Dieses liegt zwischen 60 min und 120 min an Bestrahlungsdauer. Bei Einsatz der mit geringeren Konzentrationen an Al dotierten Photokatalysatoren sind die Höchstwerte jedoch signifikant niedriger. Das Zwischenprodukt (C₂H₅)NH₂ wird folglich schneller abgebaut. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit dem beobachteten, effizienteren Abbau bei Einsatz der mit 0,5 mol % und 1 mol % an Al dotierten TiO₂-Pulver. Die Verwendung dieser TiO₂-Pulver führt auch zu höheren Konzentrationen des Zwischenproduktes NH₄⁺.

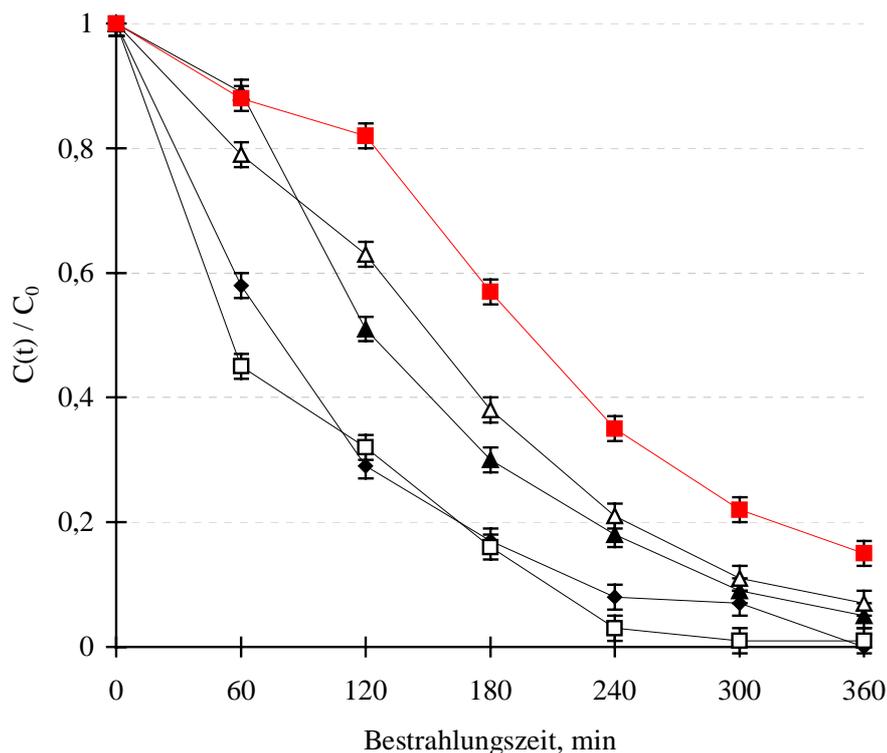
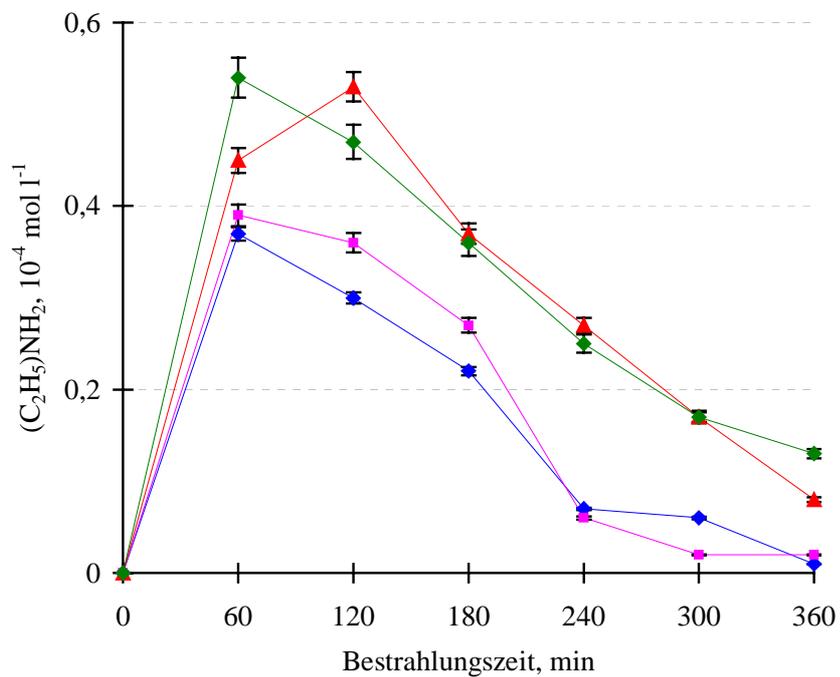


Abb.4.-47: Konzentrationsverlauf für $(C_2H_5)_2NH$ bei dessen photokatalytischem Abbau unter Einsatz von mit Al dotiertem TiO_2 : 0 mol % Al (—■—), 0,5 mol % Al (—◆—), 1 mol % Al (—□—), 2 mol % Al (—▲—) und 3 mol % Al (—△—)

Bei Einsatz aller mit Al dotierten TiO_2 -Pulver verläuft die Bildung des NH_4^+ linear bis zu einer Bestrahlungszeit von ca. 240 min. Im Anschluß daran nähert sich die Konzentration des NH_4^+ einem Grenzwert an. Dieser wird im Falle der geringer dotierten Photokatalysatoren früher erreicht und liegt im Vergleich zu den mit 2 mol % und 3 mol % mit Al dotierten TiO_2 -Pulvern höher. Die höheren Konzentrationen an NH_4^+ resultieren aus dem nahezu vollständigen Abbau der o.g. Zwischenprodukte. Im Vergleich zu denen mit 0,5 und 1 mol % an Al dotierten TiO_2 -Pulvern liegen nach einer Bestrahlungszeit von 240 min unter Einsatz der mit 2 mol % und 3 mol % an Al dotierten Photokatalysatoren um den Faktor 3 höhere Konzentrationen an $(C_2H_5)NH_2$ vor. Da der Abbau der organischen N-Verbindung schneller als die nachfolgende Photooxidation des NH_4^+ verläuft, wird die Grenzkonzentration zu einem späteren Zeitpunkt erreicht.

a)



b)

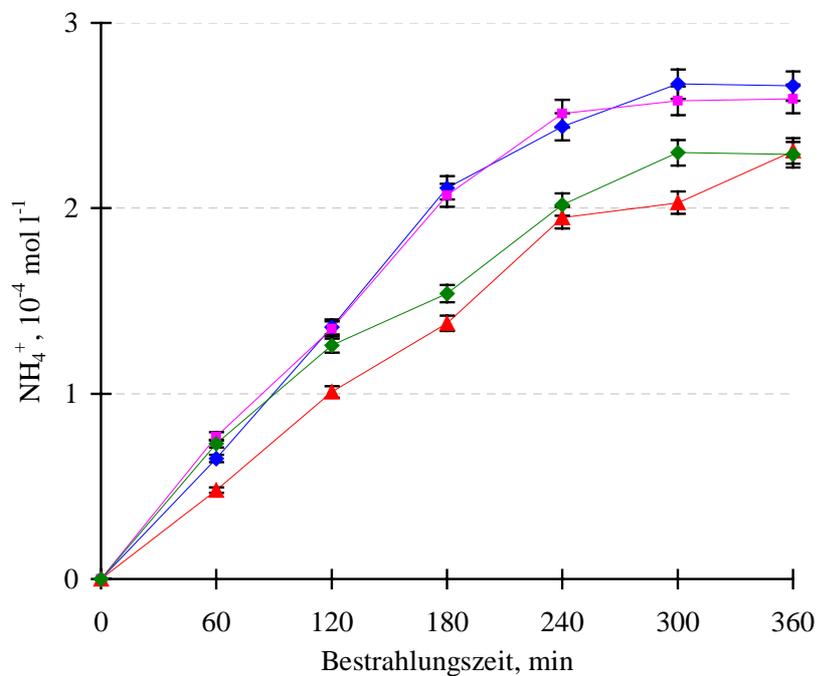
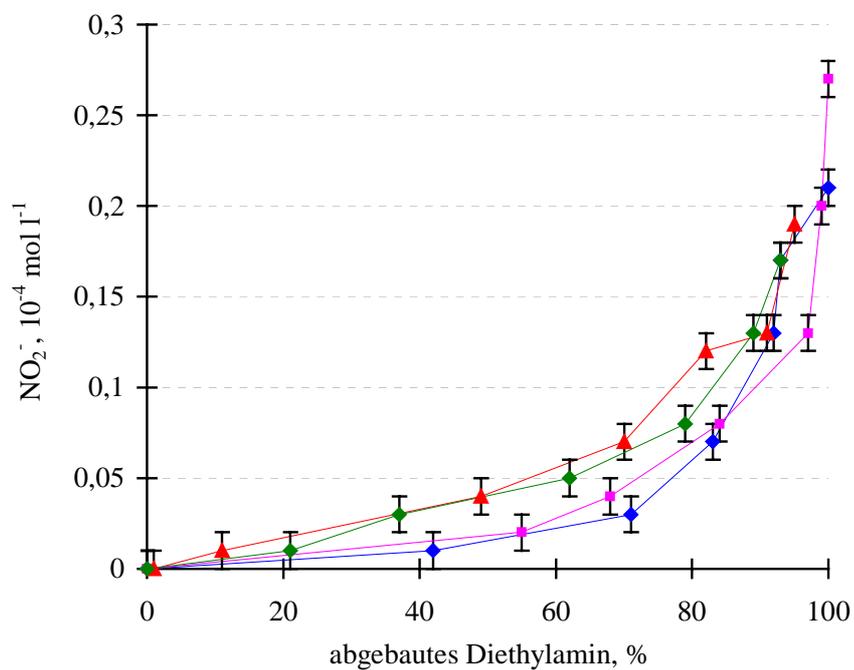


Abb.4.- 48: Konzentrationsverlauf für $C_2H_5NH_2$ (a) und NH_4^+ (b) beim photokatalytischen Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ unter Einsatz von mit Al dotierten TiO_2 -Pulvern mit 0,5 mol % Al (\blacklozenge), 1 mol % Al (\blacksquare), 2 mol % Al (\blacktriangle) und 3 mol % Al (\blacklozenge)

a)



b)

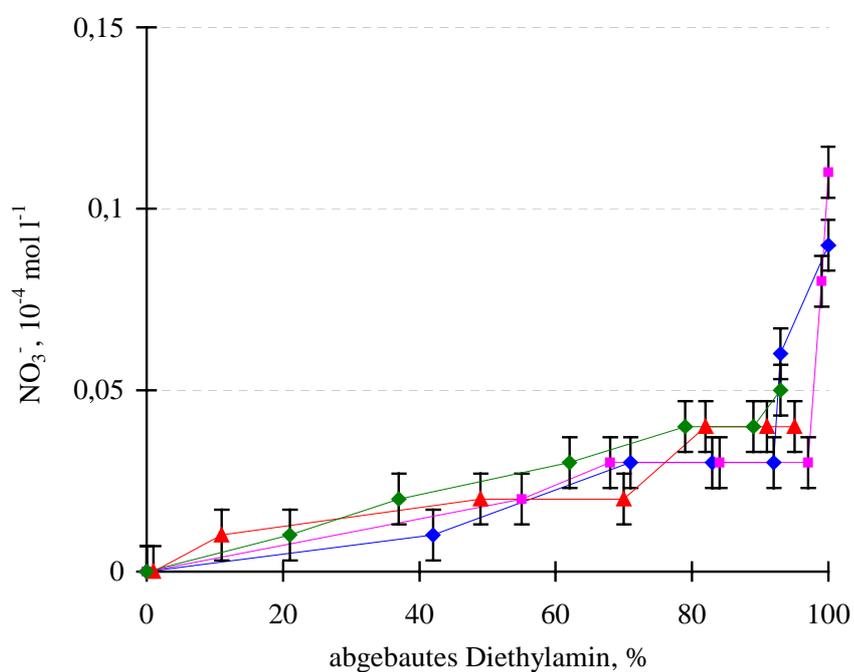


Abb. 4.- 49: Konzentrationsverlauf für NO_2^- (a) und NO_3^- (b) beim photokatalytischen Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ unter Einsatz von mit Al dotierten TiO_2 -Pulvern mit 0,5 mol % Al (—◆—), 1 mol % Al (—■—), 2 mol % Al (—▲—) und 3 mol % Al (—◆—)

Der Konzentrationsverlauf für die anorganischen Mineralisierungsprodukte in Abhängigkeit vom Abbaugrad der Modellsubstanz ist in Abb.4.-49 dargestellt. Die Konzentrationen an NO_2^- liegen bei allen Experimenten um einen Faktor von ca. 2 höher als die NO_3^- -Konzentrationen. Es ist anzunehmen, daß das NH_4^+ in einem ersten Schritt zu NO_2^- und dieses dann nachfolgend zu NO_3^- photooxidiert wird. Weiterhin verlaufen im Rahmen der Meßgenauigkeit die Konzentrationen der Mineralisierungsprodukte in Abhängigkeit vom abgebauten $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ parallel. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf weitgehende, und von der Konzentration des Dotierungselementes unabhängige Übereinstimmung des Abbaumechanismus. Ähnliche experimentelle Befunde ergeben sich auch für die Ga-dotierten TiO_2 -Photokatalysatoren.

4.2.3.2 *Mit Ga dotierte TiO_2 -Pulver*

Der Verlauf der Konzentration einer $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Lösung während der Photooxidation unter Einsatz von mit Ga dotierten TiO_2 -Pulvern ist in Abb.4.- 50 wiedergegeben. Analog zu den Abbauxperimenten mit den mit Al dotierten Photokatalysatoren wurden hier höhere Abbauraten für die dotierten TiO_2 -Pulver als beim undotierten TiO_2 erhalten. Im Falle der mit Ga dotierten TiO_2 -Pulver sind die Unterschiede in den Abbauraten für unterschiedliche Dotierungskonzentrationen geringer als bei den mit Al dotierten TiO_2 -Pulvern. Dies kann möglicherweise auf den Ionenradius der Dotierungselemente zurückgeführt werden. Das Al^{3+} besitzt einen im Vergleich zum Ti^{4+} um 0,7 nm [177] kleineren, Ga^{3+} einen um 0,1 nm größeren Ionenradius. Aus der geringeren Differenz zum Radius des Ti^{4+} -Ion sollten deshalb bei den Dotierungen mit Ga geringere Verzerrungen im Kristallgitter des dotierten TiO_2 vorliegen, was zu einem kleineren Einfluß auf die photokatalytische Aktivität (z.B. durch kleinere Anzahl an Fehlstellen im Kristallgitter) des Halbleiterpartikels führen könnte. Wie bei den Dotierungen mit Al findet man optimale Abbauraten für Konzentrationen an Ga zwischen 0,5 mol % und 1 mol %. Höhere Konzentrationen an Ga führen aus den schon o.g. Gründen zu einer Verringerung der Abbaugeschwindigkeit der Modellsubstanz. Analog zu den Abbauversuchen mit den mit Al dotierten TiO_2 -Pulvern führen beim Einsatz der mit 2 mol % und 3 mol % dotierten Photokatalysatoren zu höheren Konzentrationen des Zwischenproduktes $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$. Die Unterschiede fallen jedoch geringer aus als bei den Al-Dotierungen (Abb.4.-51). Daraus resultiert auch ein nahezu identischer Konzentrationsverlauf für das NH_4^+ , dessen Konzentration bis zu einer Bestrahlungszeit von 240 min linear

ansteigt und dann einer Grenzkonzentration zustrebt. Die nachfolgende Photooxidation des NH_4^+ führt so ebenfalls zu ähnlichen Kurven für die Konzentration an NO_2^- in Abhängigkeit vom Abbau der Modellsubstanz (Abb.4.-52).

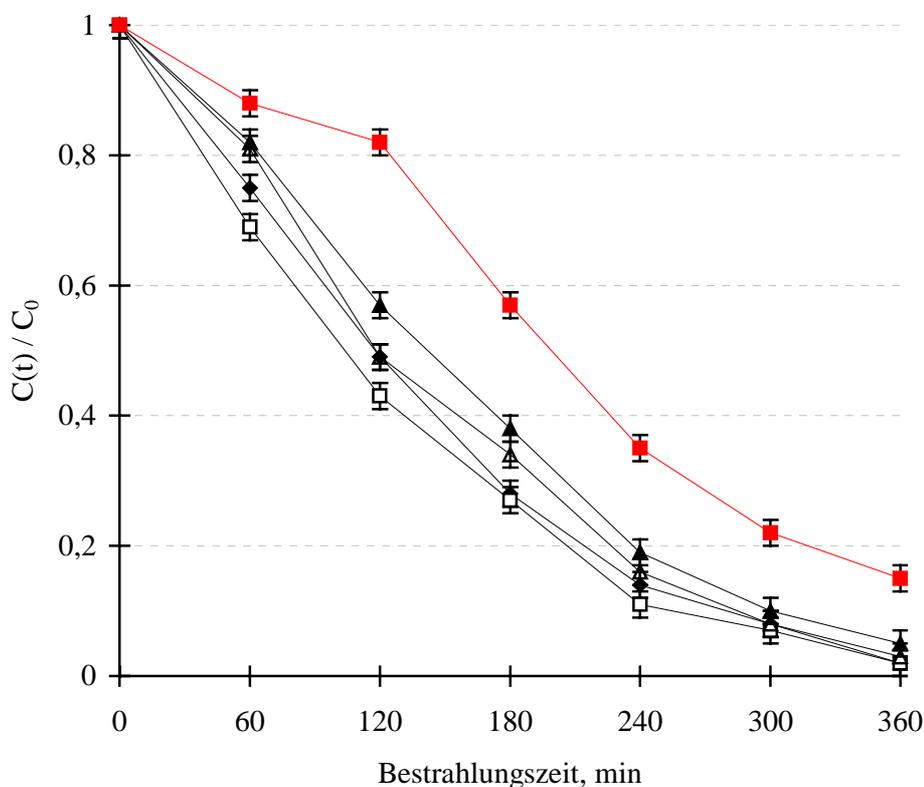
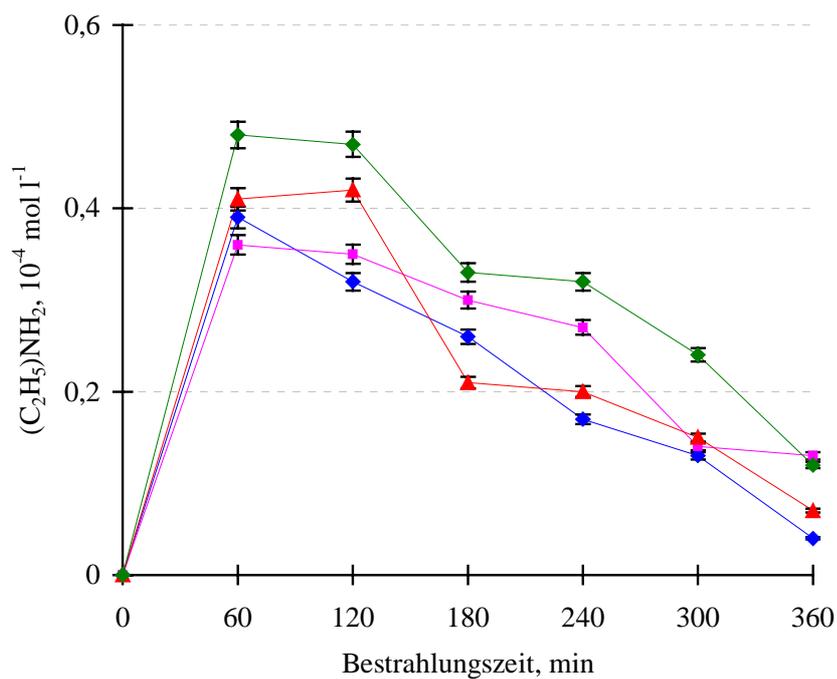


Abb.4.-50: Konzentrationsverlauf für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit Ga dotierten TiO_2 -Pulvern: 0 mol % Ga (—■—), 0,5 mol % Ga (—◆—), 1 mol % Ga (—□—), 2 mol % Ga (—▲—) und 3 mol % Ga (—△—)

Man beobachtet für die Bildung von NO_3^- in Abhängigkeit vom Abbaugrad der Modellsubstanz ebenfalls keine signifikanten Unterschiede bei unterschiedlichen Konzentrationen des Dotierungselementes. Dies unterstützt die Annahme, daß alle Abbaueversuche nach dem gleichen, im wesentlichen über OH^\bullet -Radikale verlaufenden Reaktionsmechanismus verlaufen. Weiterhin wird diese Annahme auch durch die Ergebnisse der Abbaueversuche unter Einsatz von mit In dotierten TiO_2 -Pulvern bestätigt. Aus diesen geht hervor, daß die Dotierung mit trivalenten Ionen der Reihe Al, Ga und In keinen signifikanten Einfluß auf die Verteilung der anorganischen Mineralisierungsprodukte hat.

a)



b)

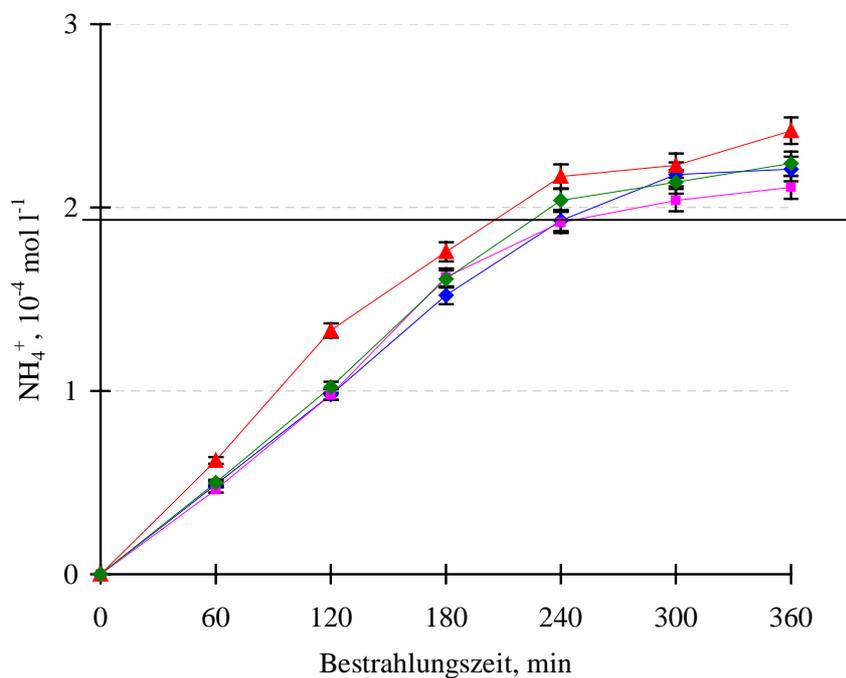
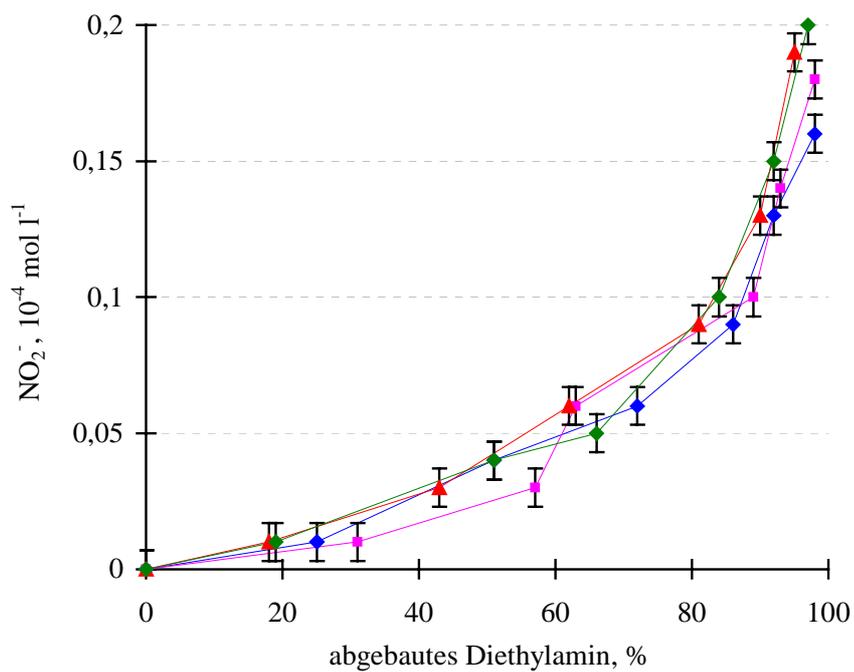


Abb. 4-51: Abb.4.-: Konzentrationsverlauf für $(C_2H_5)NH_2$ (a) und NH_4^+ (b) beim photokatalytischen Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ unter Einsatz von mit Ga dotierten TiO_2 -Pulvern mit 0,5 mol % Ga (\diamond), 1 mol % Ga (\blacksquare), 2 mol % Ga (\blacktriangle) und 3 mol % Ga (\blacklozenge)

a)



b)

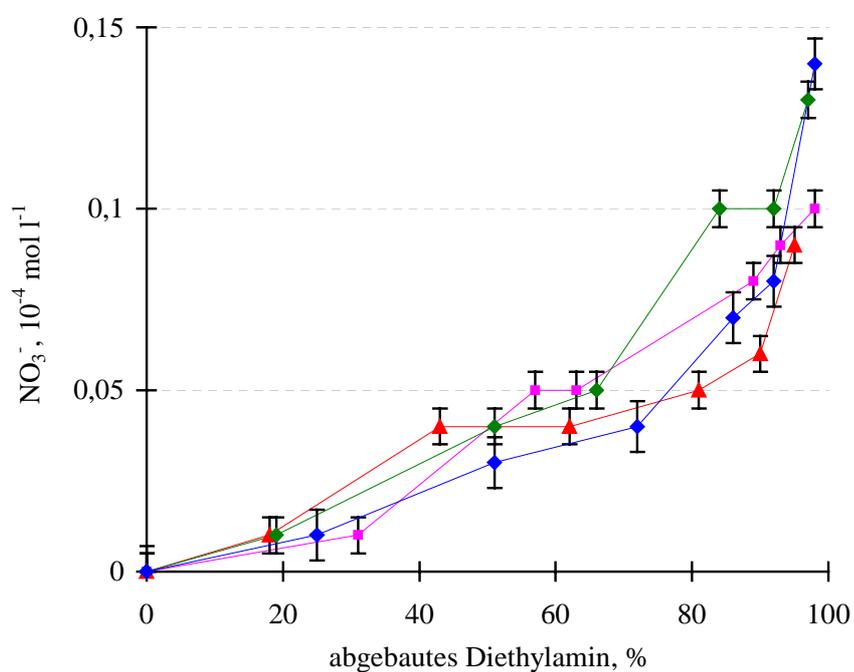


Abb. 4.-52: Konzentrationsverlauf für NO_2^- (a) und NO_3^- (b) beim photokatalytischen Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ unter Einsatz von mit Ga dotierten TiO_2 -Pulvern mit 0,5 mol % Ga ($\text{—}\blacklozenge\text{—}$), 1 mol % Ga ($\text{—}\blacksquare\text{—}$), 2 mol % Ga ($\text{—}\blacktriangle\text{—}$) und 3 mol % Ga ($\text{—}\blacklozenge\text{—}$)

4.2.3.3 Mit In dotierte TiO₂-Pulver

Beim Einsatz von mit In dotierten Photokatalysatoren nimmt im Konzentrationsbereich von 0,5 mol % bis 3 mol % an In die photokatalytische Aktivität im Vergleich zum undotierten TiO₂-Pulver (Abb.4.-53) zu. Optimale Abbauraten werden bei Konzentrationen von 1 mol % und 3 mol % des Dotierungselementes erzielt. Die Unterschiede der Kurvenverläufe für die Konzentration an (C₂H₅)₂NH sind für unterschiedliche Dotierungselementkonzentrationen als gering zu bewerten. Die Zunahme der Konzentration an In im TiO₂-Pulver hat demzufolge in der Reihe der an Al, an Ga und an In dotierten Photokatalysatoren den geringsten Einfluß auf die photokatalytische Aktivität des TiO₂-Pulvers.

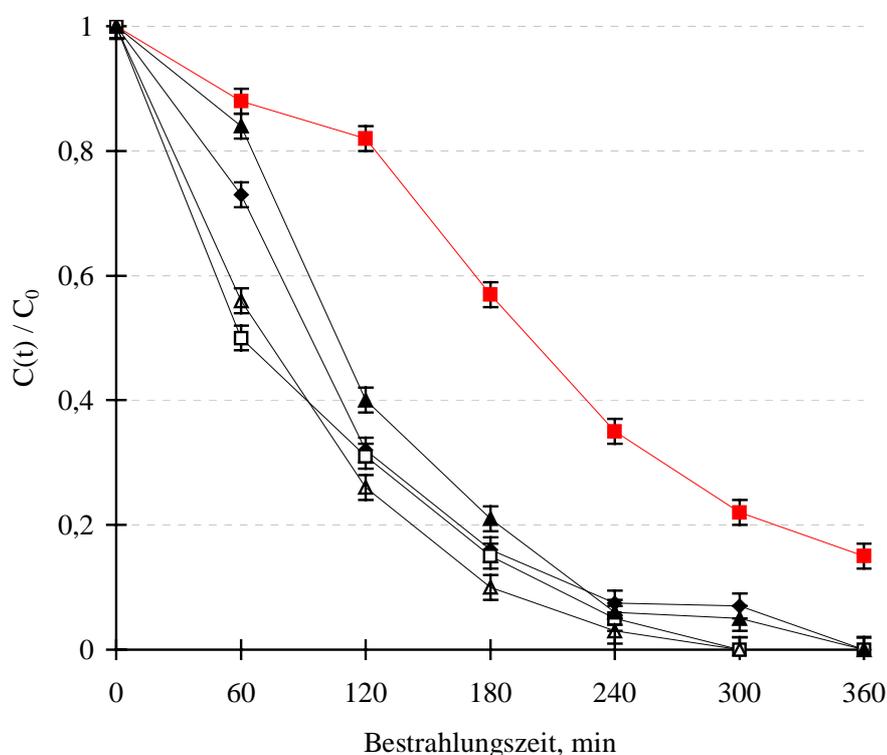
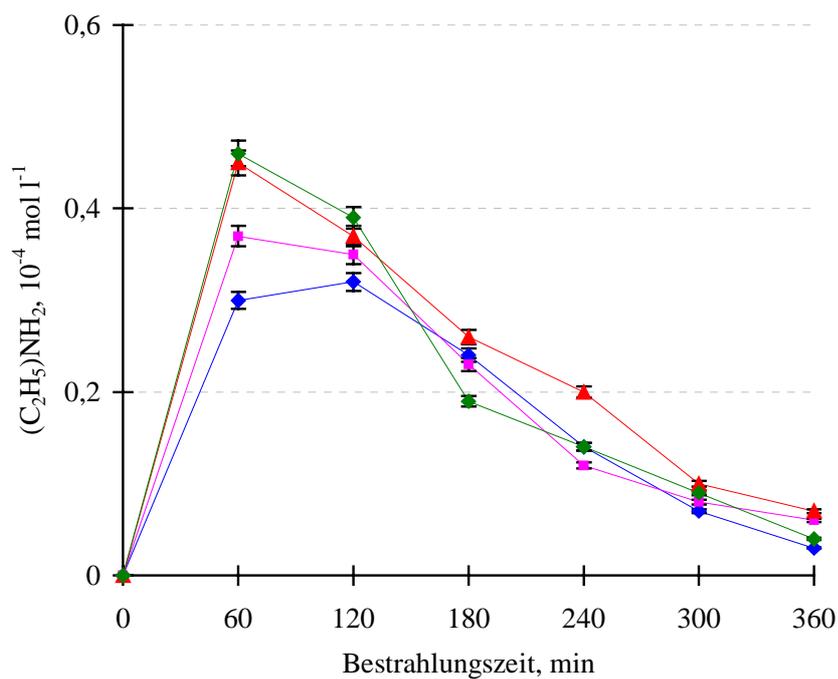


Abb.4.-53: Konzentrationsverlauf für (C₂H₅)₂NH beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit In dotierten TiO₂-Pulvern: 0 mol % In (—■—), 0,5 mol % In (—◆—), 1 mol % In (—□—), 2 mol % In (—▲—) und 3 mol % In (—△—)

Daraus resultieren im Rahmen der Meßgenauigkeiten weitgehend ähnliche Konzentrationsverläufe für die Zwischen- und Endprodukte beim photokatalytischen Abbau von (C₂H₅)₂NH. Die Kurvenverläufe sind in den Abb.4.-54 und 4.-55 wiedergegeben.

a)



b)

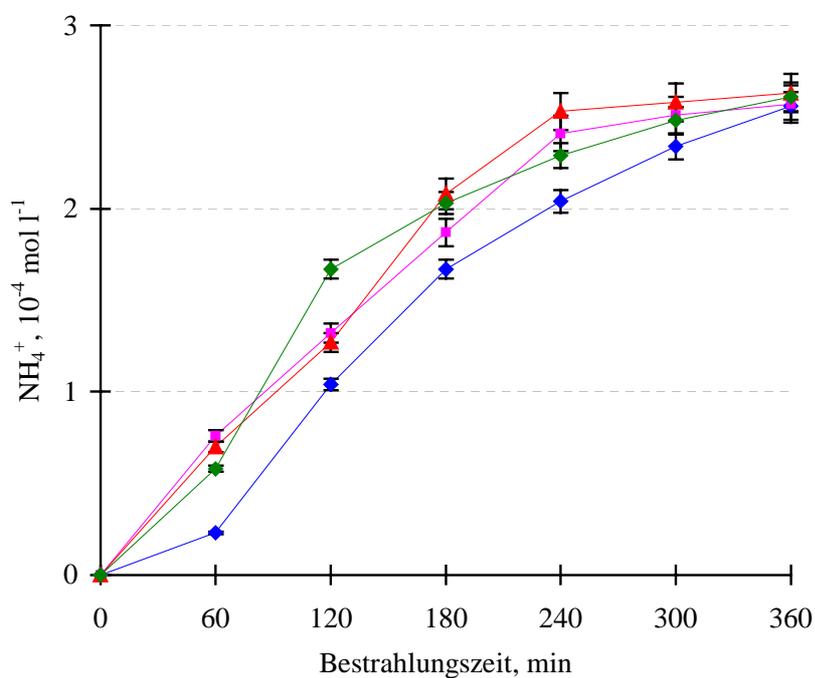
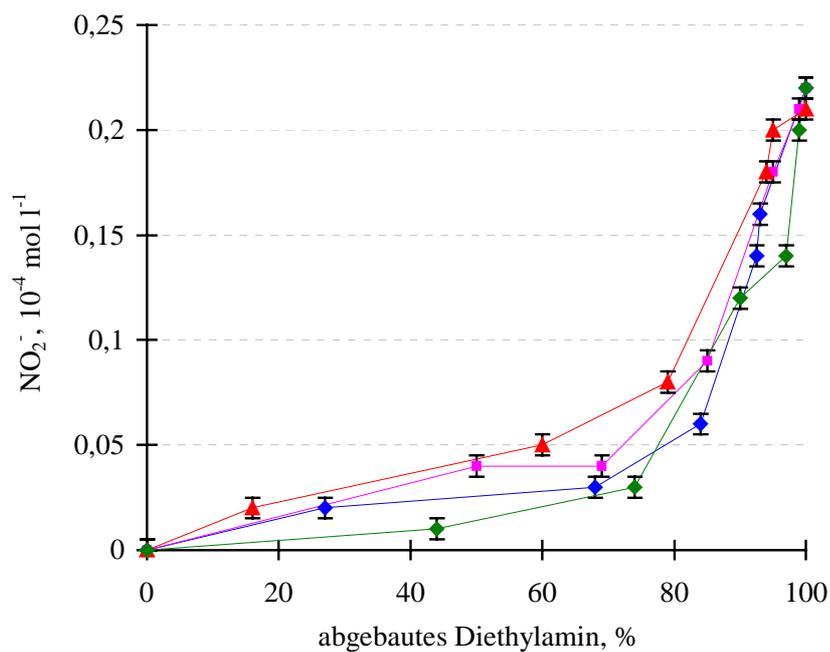


Abb. 4.-54: Konzentrationsverlauf für $(C_2H_5)NH_2$ (a) und NH_4^+ (b) beim photokatalytischen Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ unter Einsatz von mit In dotierten TiO_2 -Pulvern mit 0,5 mol % In ($\text{---}\blacklozenge\text{---}$), 1 mol % In ($\text{---}\blacksquare\text{---}$), 2 mol % In ($\text{---}\blacktriangle\text{---}$) und 3 mol % In ($\text{---}\blacklozenge\text{---}$)

a)



b)

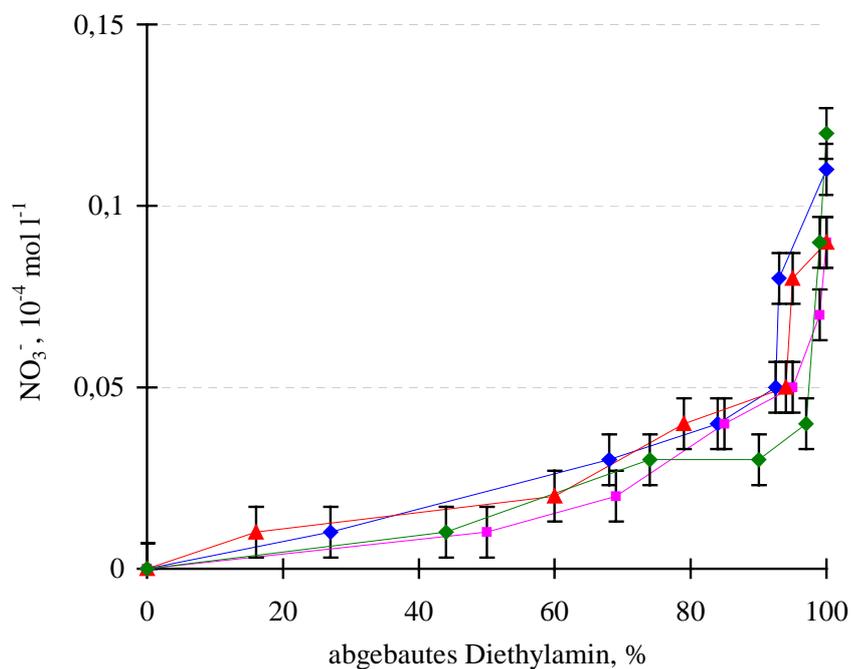


Abb. 4.-55: Konzentrationsverlauf für NO_2^- (a) und NO_3^- (b) beim photokatalytischen Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ unter Einsatz von mit In dotierten TiO_2 -Pulvern mit 0,5 mol % In (—◆—), 1 mol% In (—■—), 2 mol % In (—▲—) und 3 mol % In (—◇—)

4.2.3.4 Mit Fe dotierte TiO₂-Pulver

In der Literatur wird der Einsatz von mit Fe dotiertem TiO₂-Pulver zur Reduktion von NO₂⁻ und NO₃⁻ unter Einfluß UV-Strahlung beschrieben [230]. Im Hinblick auf eine Steuerung der Mineralisierungsprodukte schien es deshalb sinnvoll, den Einfluß der Dotierung mit Fe auf den photokatalytischen Abbau von Stickstoffverbindungen zu studieren. Dazu wurden Dotierungskonzentrationen an Fe im Bereich von 0,1 mol % bis 3 mol % untersucht [232].

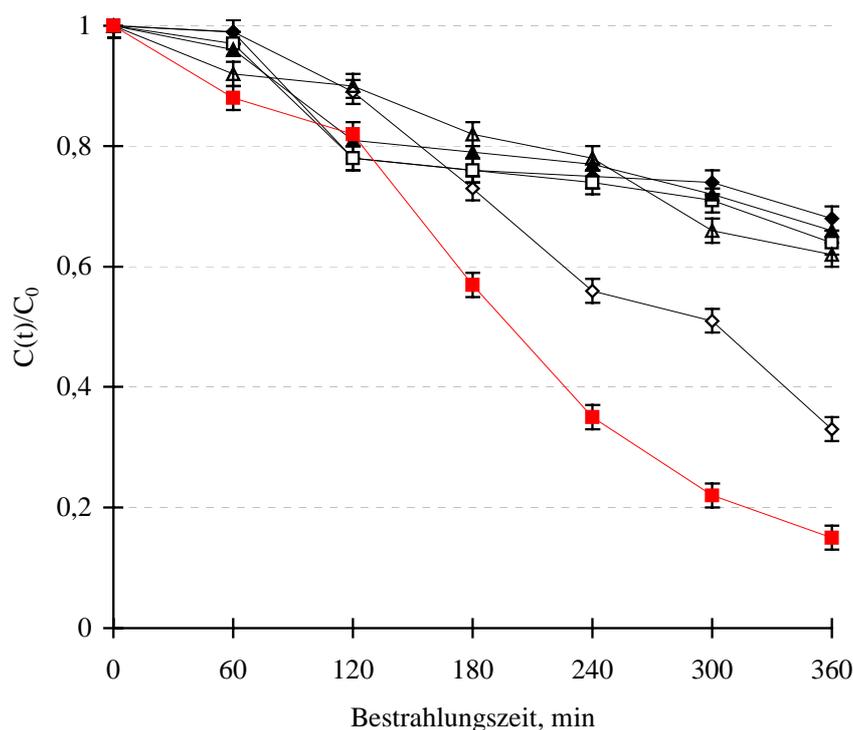
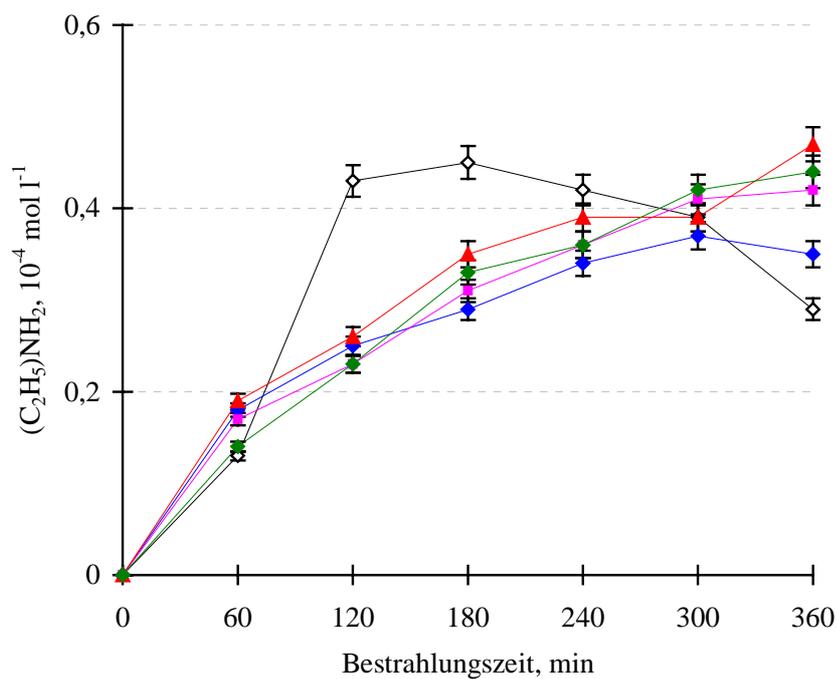


Abb.4.-56: Konzentrationsverlauf für (C₂H₅)₂NH beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit Fe dotierten TiO₂-Pulvern mit 0 mol % Fe (—■—), 0,1 mol % Fe (—◇—), 0,5 mol % Fe (—◆—), 1 mol % Fe (—□—), 2 mol % Fe (—▲—) und 3 mol % Fe (—△—)

Den Ergebnissen in Abb.4.-56 ist zu entnehmen, daß Dotierungen mit Fe im Bereich von 0,1 mol % bis 3 mol % die photokatalytische Aktivität der dotierten TiO₂-Pulver herabsetzen. Mit zunehmender Konzentration des Dotierungselementes verringern sich die Abbauraten. Die geringste Abnahme der photokatalytischen Aktivität trat bei dem mit 0,1 mol % an Fe dotiertem TiO₂-Pulver auf. Daher unterscheiden sich auch die Konzentrationsverläufe für die Zwischenprodukte (C₂H₅)NH₂ und NH₄⁺ bei Einsatz des mit 0,1 mol % an Fe dotiertem TiO₂-Pulvers im Vergleich zu den mit höheren Konzentrationen an Fe dotierten Photokatalysatoren.

a)



b)

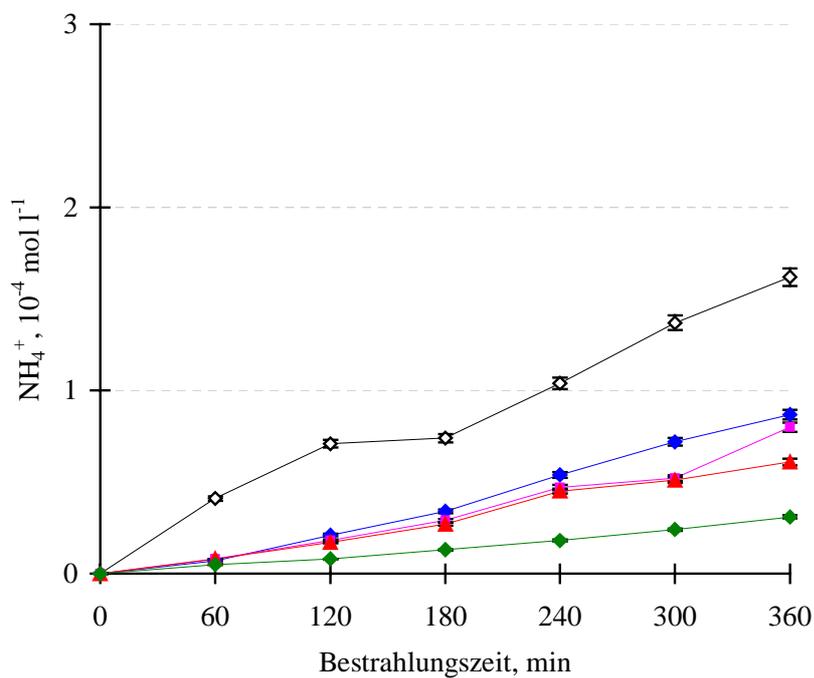
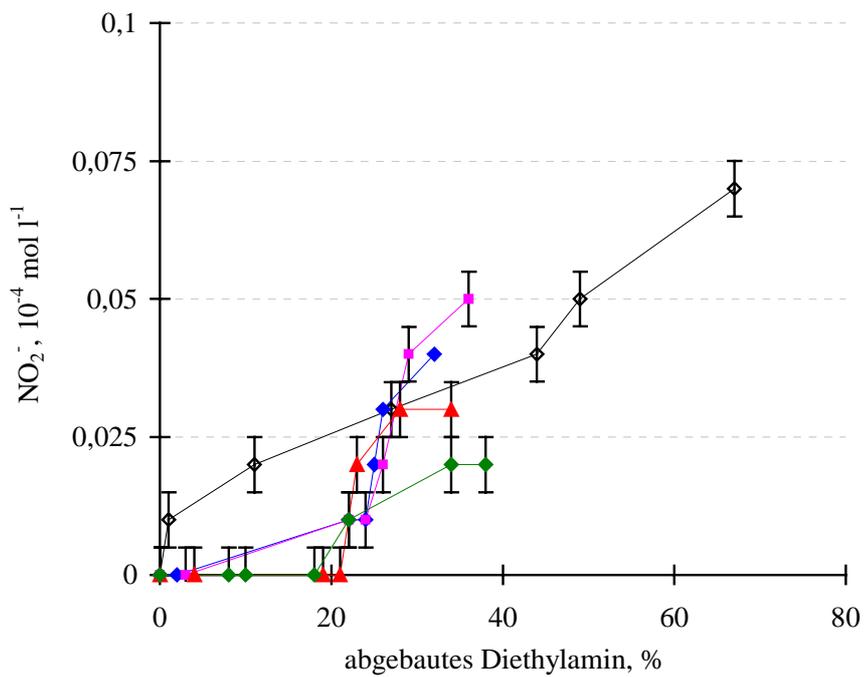


Abb. 4.-57: Konzentrationsverlauf für $(C_2H_5)NH_2$ (a) und NH_4^+ (b) beim photokatalytischen Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ unter Einsatz von mit Fe dotierten TiO_2 -Pulvern mit 0,1 mol % Fe ($\text{---}\diamond\text{---}$), 0,5 mol % Fe ($\text{---}\blacklozenge\text{---}$), 1 mol % Fe ($\text{---}\blacksquare\text{---}$), 2 mol % Fe ($\text{---}\blacktriangle\text{---}$) und 3 mol % Fe ($\text{---}\blacklozenge\text{---}$)

Im Falle des mit 0,1 mol % an Fe dotierten Halbleiters findet man ein Maximum für die Konzentration an $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ bei einer Bestrahlungsdauer von 180 min (Abb.4.-57). Bei allen anderen mit Fe dotierten Photokatalysatoren strebt die Konzentration des Zwischenproduktes während der Versuchszeit einem Grenzwert zu. Dies ist damit zu erklären, daß der photokatalytische Abbau unter Einsatz der mit höheren Konzentrationen dotierten TiO_2 -Pulver wesentlich langsamer verläuft und $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ erst bei Bestrahlungsdauern > 300 min signifikant abgebaut wird. Als Resultat der höheren Abbaugeschwindigkeit bei Einsatz des mit 0,1 mol % an Fe dotierten TiO_2 -Pulvers ergibt sich auch eine signifikant höhere Konzentration an NH_4^+ . Die Bildung des Zwischenproduktes NH_4^+ verläuft bis zu einer Bestrahlungsdauer von 360 min in allen Fällen linear. Analog sind die höheren Konzentrationen an NO_2^- und NO_3^- beim Einsatz des mit 0,1 mol % an Fe dotierten Photokatalysators zu erklären (Abb.4.-58). Aus den experimentellen Daten ist kein signifikanter Einfluß der Dotierungskonzentration an Fe auf die Verteilung der anorganischen Mineralisierungsprodukte ersichtlich. Die verminderte photokatalytische Aktivität der mit Fe dotierten TiO_2 -Pulver ist wahrscheinlich auf den Abschirmeffekt durch eine Eisenoxidschicht auf der Oberfläche der TiO_2 -Halbleiterpartikel zurückzuführen. Die Löslichkeit von Fe^{3+} -Ionen im Anatasgitter beträgt ca. 1 mol %, so daß höhere Dotierungskonzentrationen sicherlich zu einer Abscheidung von Eisenoxid führen können. Ferner können beim Übergang von der Anatas- zur Rutilmodifikation Anionen-Fehlstellen generiert werden, die wiederum die Erzeugung von Fe^{3+} -Ionen und deren nachfolgende Abscheidung an der Katalysatoroberfläche unterstützen. Die Rutilphase besitzt eine im Vergleich zur Anatasmodifikation um den Faktor 10 geringere Löslichkeit für Fe^{3+} -Ionen, die so zu einer weiteren Abscheidung einer eisenhaltigen Deckschicht führen kann. Darüberhinaus kann angenommen werden, daß es durch die Existenz von sogenannten „Anderson-Zuständen“ in der Deckschicht des Halbleiterpartikels zu einer verstärkten Rekombination der generierten Ladungsträger kommt [232]. Der Einfluß des Kontaktes zwischen einer mit Fe dotierten TiO_2 -Phase und einer Fe_2O_3 -Deckschicht auf die elektrochemischen Vorgänge im Halbleiterpartikel ist in Abb.4.-59 (a) modellhaft wiedergegeben.

a)



b)

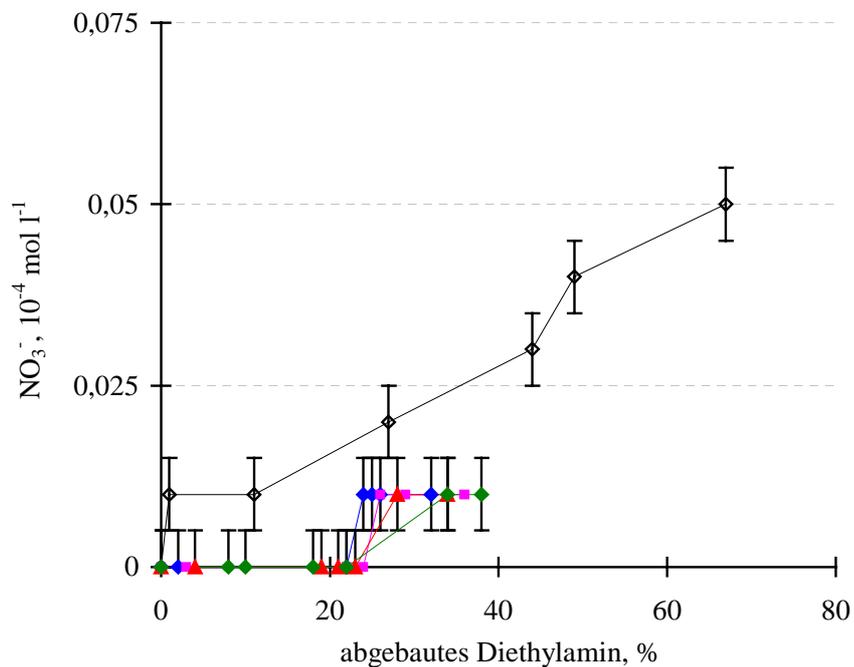
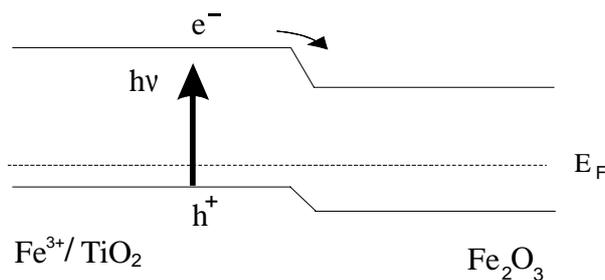


Abb.4.-58: Konzentrationsverlauf für NO_2^- (a) und NO_3^- (b) beim photokatalytischen Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ unter Einsatz von mit Fe dotierten TiO_2 -Pulvern mit 0,1 mol % Fe (—◇—), 0,5 mol % Fe (—◆—), 1 mol % Fe (—■—), 2 mol % Fe (—▲—) und 3 mol % Fe (—◆—)

Man kann der Abbildung entnehmen, daß der Elektronentransfer von der Fe / TiO₂-Phase zum Fe₂O₃ energetisch begünstigt wird. Hingegen ist der „Hole-Transfer“ mit einer Aktivierungsenergie von 5-40 kJ mol⁻¹ verbunden [232]. Beim Kontakt zwischen einer an Fe verarmten Rutilphase und der Fe₂O₃-Schicht verändern sich die energetischen Verhältnisse (Abb.4.-59 (b)) und der Transfer eines „holes“ vom TiO₂ wird zusätzlich energetisch begünstigt. Daraus resultiert eine erhöhte Rekombination der Ladungsträger.

a)



b)

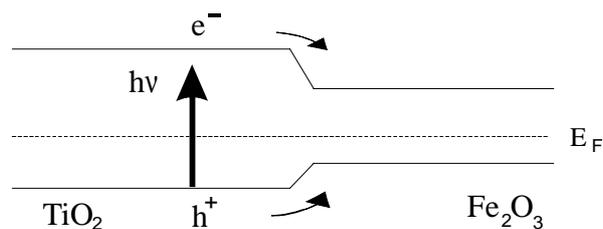


Abb.4.-59: „Heterojunction“ zwischen Fe₂O₃ und einem mit Fe dotierten (a) bzw. an Fe³⁺ verarmten (b) TiO₂-Photokatalysator

Als weiterer Grund für die Konstanz der photokatalytischen Aktivität durch die p-Dotierung des TiO₂-Pulvers könnten immanente Sauerstofffehlstellen, die als n-Dotierungsreagens wirken und die p-Dotierung überkompensieren, angeführt werden [232].

4.2.3.5 Mit V dotierte TiO₂-Pulver

Zusätzlich zu den Experimenten mit „p-dotierten“ TiO₂-Pulvern wurden auch Abbauversuche mit einem „n-dotierten“ Photokatalysator durchgeführt. Als Dotierungselement wurde dazu V ausgewählt. Die Konzentration des Dotierungselementes wurde wie bei den o. g. Experimenten eingestellt. Die Abbaukurven bei verschiedenen Konzentrationen des Dotierungselementes sind in Abb. 4.-60 dargestellt. Im Vergleich zum undotierten

TiO₂-Pulver konnte keine Erhöhung der photokatalytischen Aktivität festgestellt werden. Während unter Einsatz des undotierten TiO₂-Pulvers nach einer Bestrahlungszeit von 360 min die Konzentration der Modellsubstanz um 85 % verringert wurde, beobachtet man im Falle des mit 0,5 mol % an V dotierten TiO₂-Pulvers lediglich eine Reduzierung der Anfangskonzentration des (C₂H₅)₂NH um 53 %. Darüberhinaus läßt sich keine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Abbauleistung der V-dotierten Photokatalysatoren und der Konzentration des Dotierungselementes feststellen. Dies könnte mit möglichen Probeninhomogenitäten zusammenhängen.

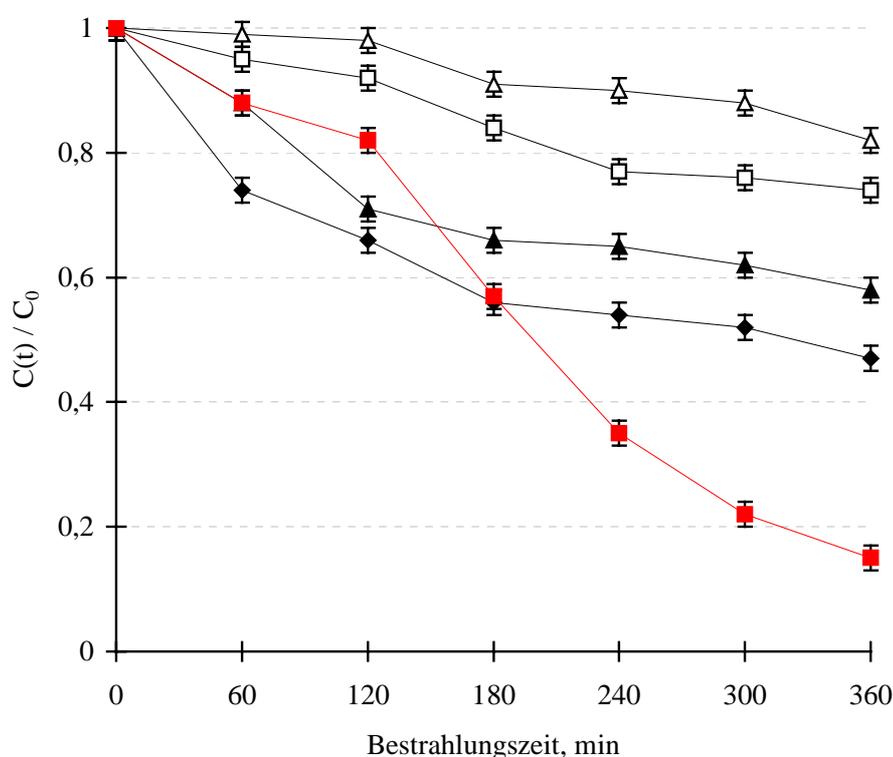
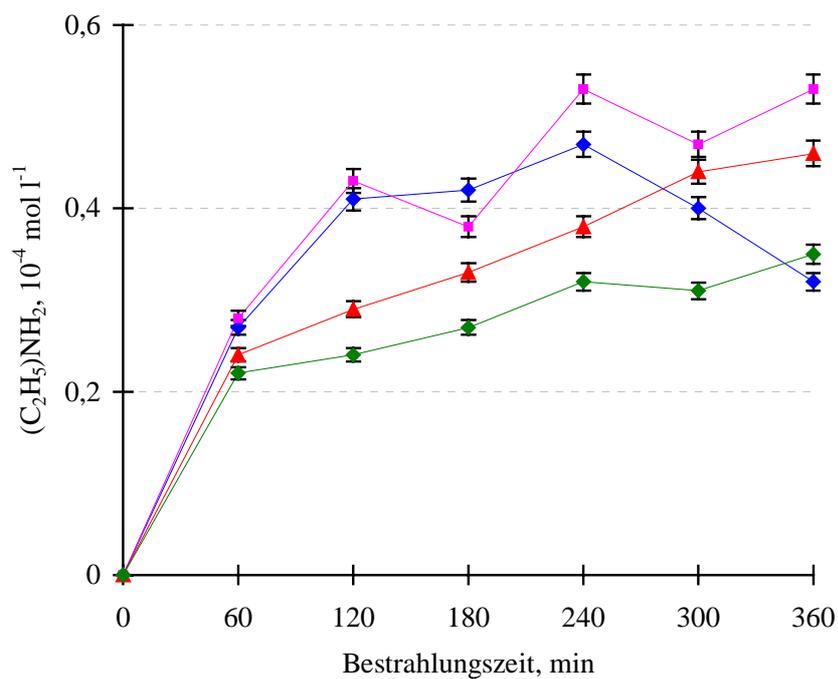


Abb.4.-60: Konzentrationsverlauf für (C₂H₅)₂NH beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit V dotierten TiO₂-Pulvern: 0 mol % V (—■—), 0,5 mol % V (—◆—), 1 mol % V (—□—), 2 mol % V (—▲—) und 3 mol % V (—△—)

Die Konzentrationsverläufe für die Zwischenprodukte (C₂H₅)NH₂ und NH₄⁺ sind in Abb.4.-61 wiedergegeben. Im Falle des mit 0,5 mol % an V dotierten TiO₂-Pulvers, das die höchste photokatalytische Aktivität in der Reihe der p-dotierten Photokatalysatoren aufweist, durchläuft die Konzentration des Zwischenproduktes (C₂H₅)NH₂ ein Maximum bei einer Bestrahlungsdauer von 240 min. Im Falle der mit höheren Konzentrationen an V dotierten Photokatalysatoren nähern sich die Konzentrationen an C₂H₅NH₂ einem Grenzwert.

a)



b)

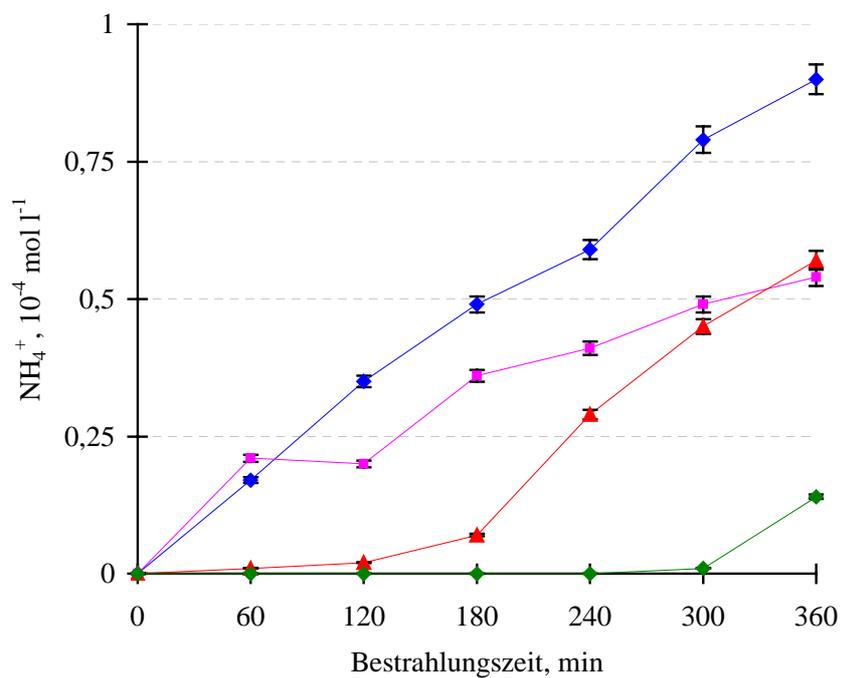
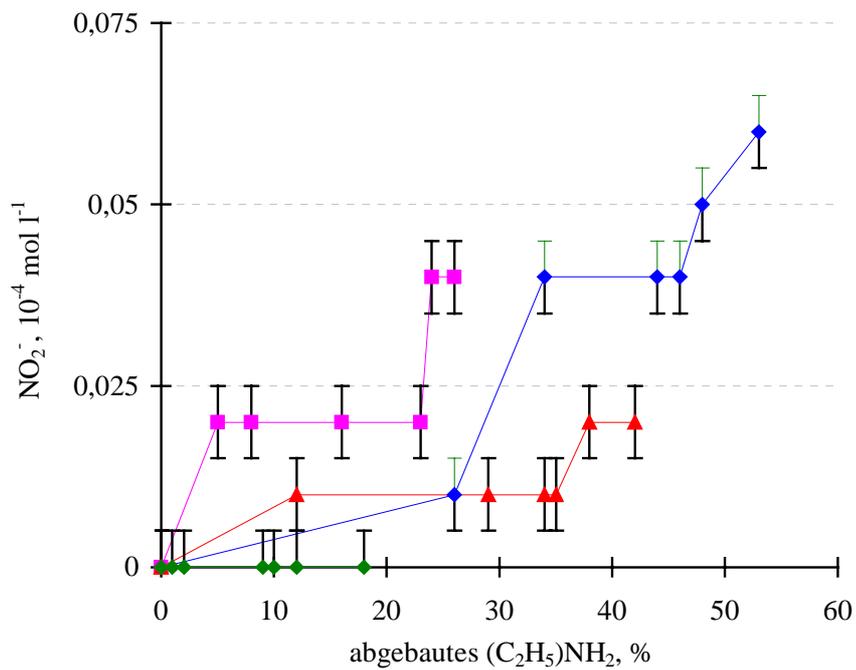


Abb. 4.-61: Konzentrationsverlauf für $(C_2H_5)NH_2$ (a) und NH_4^+ (b) beim photokatalytischen Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ unter Einsatz von mit V dotierten TiO_2 -Pulvern: 0,1 mol % V (—◇—), 0,5 mol % V (—◆—), 1 mol % V (—■—), 2 mol % V (—▲—) und 3 mol % V (—◆—)

a)



b)

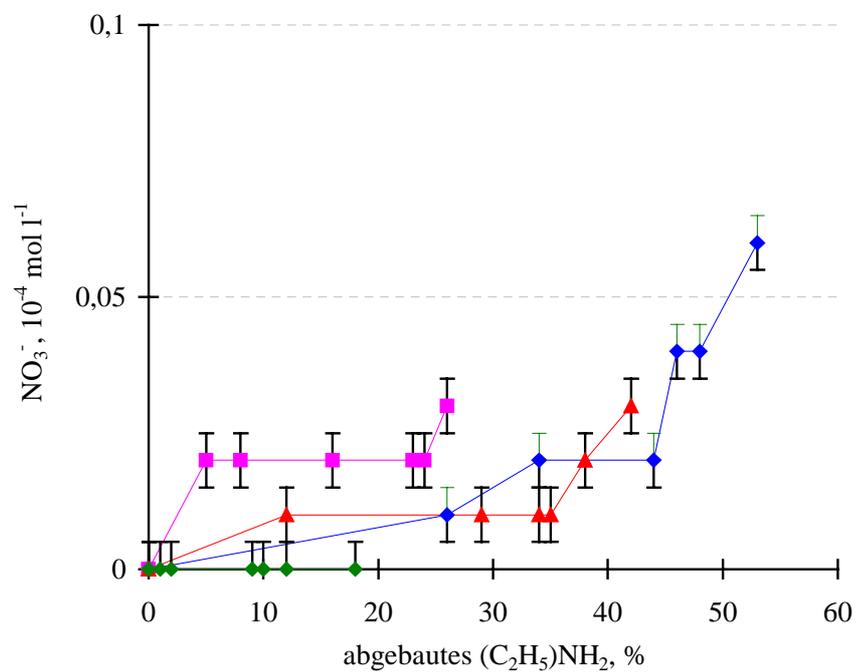


Abb.4.-62: Konzentrationsverlauf für NO_2^- (a) und NO_3^- (b) beim photokatalytischen Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ unter Einsatz von mit V dotierten TiO_2 -Pulvern: 0,1 mol % V (—◇—), 0,5 mol % V (—◆—), 1 mol % V (—■—), 2 mol % V (—▲—) und 3 mol % V (—◆—)

Dies steht in Einklang mit den beobachteten photokatalytischen Aktivitäten der eingesetzten TiO_2 -Pulver. Sowohl die Konzentrationsverläufe als auch die absoluten Grenzkonzentrationen

sind vergleichbar mit denen in den vorangegangenen Kapiteln beobachteten. Die höchsten Grenzkonzentrationen an $C_2H_5NH_2$ liegen bei ca. $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Dies deutet auf den gleichen Reaktionsmechanismus wie bei den früher besprochenen Dotierungselementen hin. Entsprechend den geringen Abbauraten werden auch geringere Konzentrationen der anorganischen Mineralisierungsprodukte gefunden (Abb.4.-62).

4.2.3.6 Mit Zr dotierte TiO_2 -Pulver

Es konnte von Lin et. al. [174] gezeigt werden, daß bei mit Zr dotierte TiO_2 -Pulvern im Vergleich zu undotiertem TiO_2 ein schnellerer photokatalytischer Abbau von Aceton in der Gasphase möglich ist. Deshalb lag es nahe, den Einfluß der Dotierung mit Zr auf den Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ im wässrigen Medium zu untersuchen. In Anlehnung an die o. g. Arbeiten wurden Konzentrationen des Dotierungselementes von 0,05 mol % bis 1 mol % untersucht. Die Abbauergebnisse sind in Abb. 4.-63 wiedergegeben.

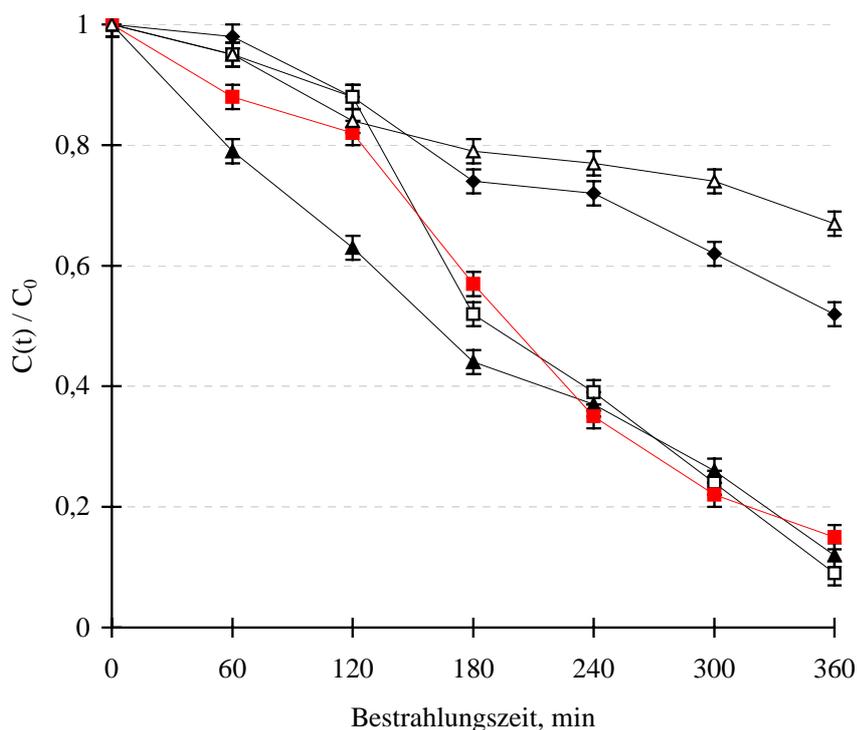
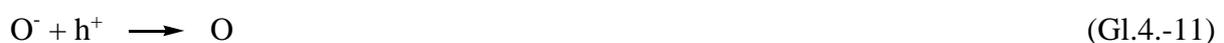
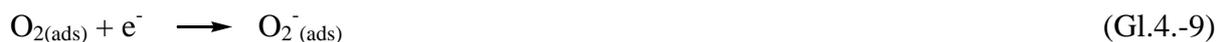


Abb.4.-63: Konzentrationsverlauf für $(C_2H_5)_2NH$ beim photokatalytischen Abbau unter Einsatz von mit Zr dotierten TiO_2 -Pulvern: 0 mol % Zr (—■—), 0,05 mol % Zr (—◆—), 0,1 mol % Zr (—□—), 0,5 mol % Zr (—▲—) und 1 mol % Zr (—△—)

Der Abbildung kann man entnehmen, daß bei den mit 0,1 mol % und 0,5 mol % an Zr dotierten TiO_2 -Pulvern eine dem reinen TiO_2 vergleichbare bis leicht erhöhte photokata-

lytische Aktivität gefunden wurde. Die niedrigsten Abbauraten wurden beim Einsatz des mit 1 mol % an Zr dotierten Photokatalysators erhalten. Neben dem schon in den vorherigen Kapiteln postulierten Abschirmungseffekt (z. B. durch Abscheidung von ZrO_2 an der Partikeloberfläche) kann die Erniedrigung der Katalysatoraktivität auch auf die höhere Bandlückenenergie des ZrO_2 von ca. 5 eV im Vergleich zu 3,2 eV beim undotierten TiO_2 zurückgeführt werden. Ferner tritt mit Erhöhung der Konzentration des Dotierungselementes auch eine Verringerung der Kristallitgröße von $0,233 \text{ nm}^3$ (0,1 mol % an Zr) auf $0,144 \text{ nm}^3$ (1 mol % an Zr) bei den dotierten TiO_2 -Pulvern auf. Für niedrigere Dotierungselementkonzentrationen werden diese retardierenden Effekte wahrscheinlich durch höhere Konzentrationen an Hydroxylgruppen an der Katalysatoroberfläche kompensiert. Darüberhinaus können durch den Einbau des Zr^{4+} mit einem Ionenradius von 0,072 nm Fehlstellen im Kristallgitter erzeugt werden. Um die Gitterspannungen auszugleichen befinden sich diese insbesondere an der Oberfläche des Halbleiterpartikels [174]. Es wird angenommen, daß Sauerstoff von der Oberfläche des Kristallgitters zu einem Teil entfernt werden kann um photogenerierte Löcher einzufangen [229]. Dies kann wie folgt beschrieben werden (Gl. 4.-7 bis 4.-12):



In den Gleichungen bezeichnet (ads) eine an die Halbleiterpartikel adsorbierte Spezies und $\text{O}_{2(\text{L})}^-$ ist die Sauerstoffspezies aus dem Kristallgitter (L).

4.2.3.7 Vergleich der dotierten TiO_2 -Pulver

Zur Bewertung der photokatalytischen Aktivität unterschiedlicher TiO_2 -Pulver wurde als Kenngröße die „Formale Quanteneffizienz (FQE)“ verwendet. Die FQE wird u.a. durch die Oberflächenbeschaffenheit und Partikelgrößenverteilung der eingesetzten TiO_2 -Pulver beeinflusst. Um die dotierten Photokatalysatoren mit den reinen TiO_2 -Pulvern vergleichen zu können, war es deshalb erforderlich, die o.g. Parameter zu bestimmen. Dazu wurden sowohl REM-Aufnahmen angefertigt als auch die Partikelgrößenverteilungen mit Hilfe der Laserstreuung bestimmt. REM-Aufnahmen für die mit 1 mol % an Al und an In dotierten Photokatalysatoren sind in Abb.4.-64 wiedergegeben.

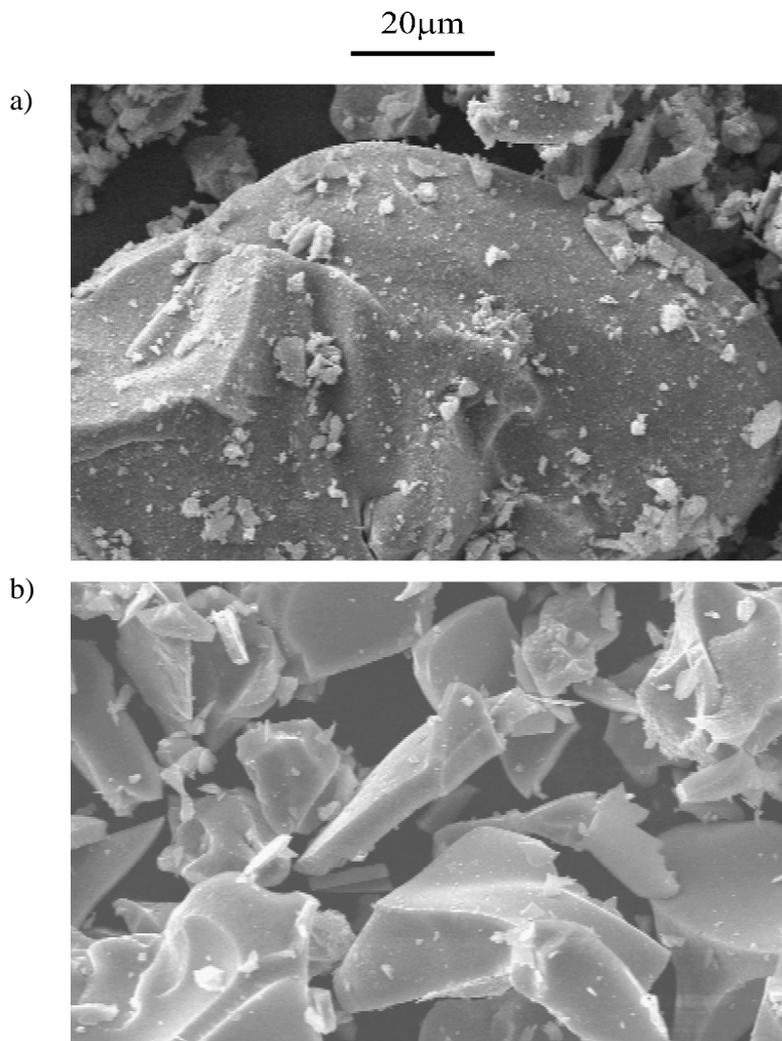
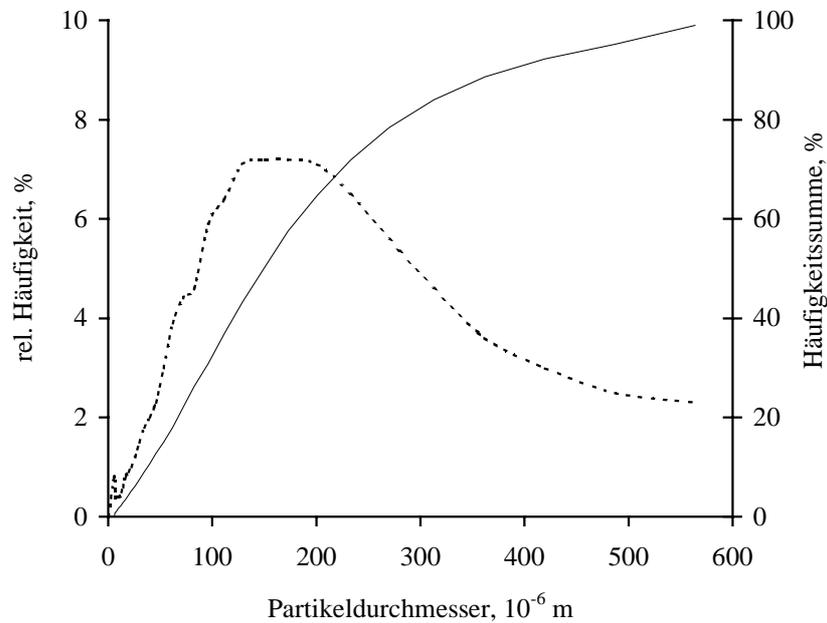


Abb.4.-64: REM-Aufnahmen der mit 1 mol % an Al (a) und an In (b) dotierten TiO_2 -Pulver

Es stellte sich heraus, daß sich die TiO_2 -Pulver im Hinblick auf Oberflächenbeschaffenheit und Partikelgröße unterscheiden.

a)



b)

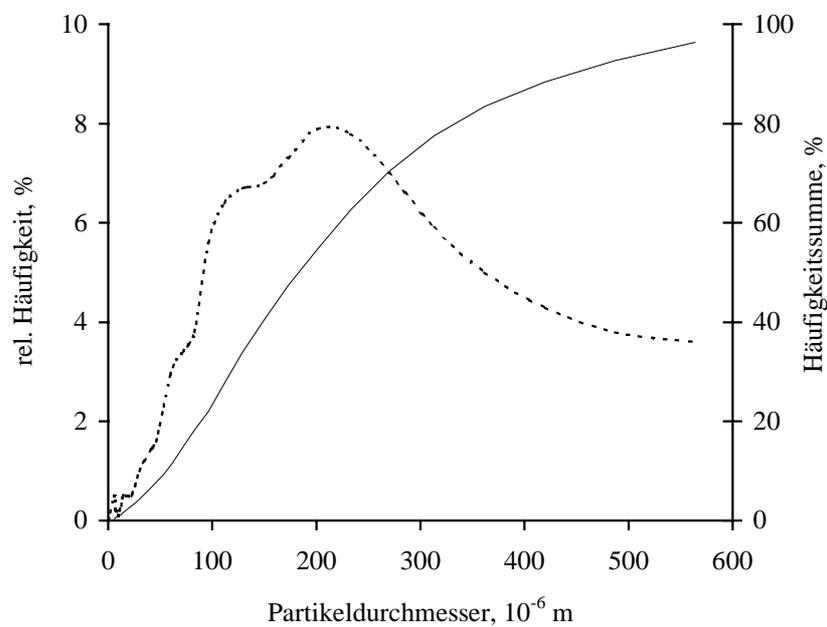


Abb.4.-65: Partikelgrößenverteilungen der mit 1 mol % an Al (a) und an Ga dotierten (b) TiO_2 -Pulver: relative Häufigkeit (----) und Häufigkeitssumme (—)

Im Falle des mit Al dotierten TiO_2 findet man größere Partikel, die teilweise eine abgerundete Oberfläche aufweisen. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den Ga und In-dotierten TiO_2 -Pulvern glatte Bruchflächen.

Von den o.g. dotierten TiO_2 -Pulvern wurden die engsten Partikelgrößenverteilungen für die mit In dotierten Pulver (Abb.4.-66) erhalten. Die Partikelgrößen liegen im Bereich von 5 bis 300 μm . Der Anteil größerer Partikeln an der Häufigkeitssumme beträgt 9 % und vergrößert sich im Falle der mit Al und mit Ga dotierten TiO_2 -Pulver auf 16 bzw. 23 %. Daraus resultieren für die mit Ga dotierten Photokatalysatoren die höchsten Abschattungseffekte in den Reaktionslösungen. Im Falle der mit In dotierten Halbleiterpartikel hat man infolge der engsten Partikelgrößenverteilungen auch die homogensten Strahlungsverteilungen bei vergleichsweise geringeren Abschattungseffekten. Dies könnte u. a. die beobachtete hohe photokatalytische Aktivität der mit In dotierten TiO_2 -Pulver erklären. Die Partikelgrößen der dotierten Photokatalysatoren liegen jedoch in allen Fällen wesentlich über denen der reinen TiO_2 -Pulver (vgl. dazu 4.2.1.3).

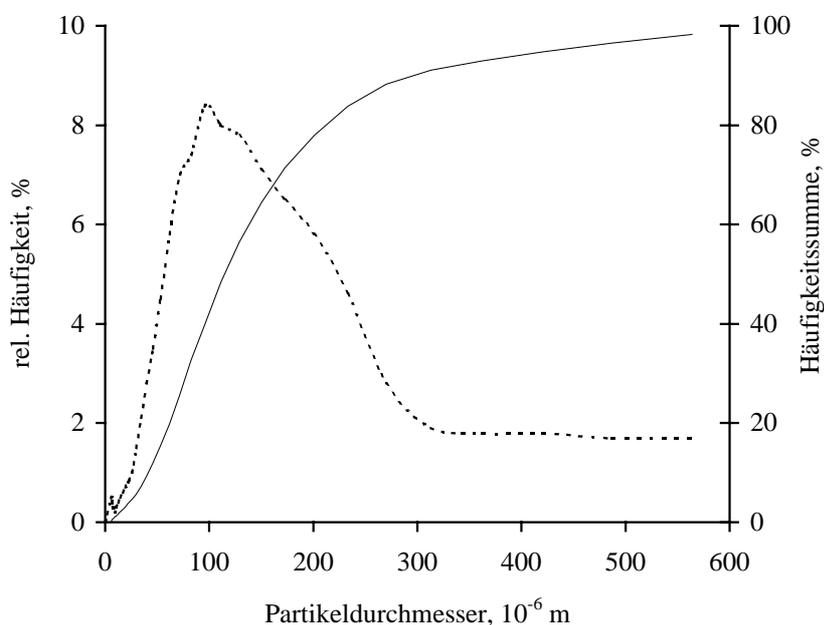


Abb.4.-66: Partikelgrößenverteilung des mit 1 mol % an In dotierten TiO_2 : relative Häufigkeit (----) und Häufigkeitssumme (—)

Für die mit Zr, Fe und V dotierten Photokatalysatoren ergeben sich die niedrigsten formalen Quanteneffizienzen (Abb. 4.-67). Diese liegen deutlich unter denen, die bei Al, Ga und In dotierten Photokatalysatoren gefunden wurden. Dabei weisen die mit Al, Ga und In dotierten Photokatalysatoren um einen Faktor 2 - 4 höhere FQE's auf. Man findet für jedes dieser Dotierungselemente ein Optimum der photokatalytischen Aktivität bei einer Dotierungskonzentration von 1 mol %. Im Vergleich zu dem mit Ga dotierten Photokatalysator liegen bei der optimalen Dotierungskonzentration die Werte für die mit Al und In dotierten TiO_2 -Pulver um einen Faktor von etwa 2 höher. Bei einer Dotierungselementkonzentration von 1 mol % wird im Falle des mit Ga dotierten TiO_2 -Pulvers die höchste FQE erzielt. Dies könnte auf eine Verringerung der Bandlückenenergie zurückzuführen.

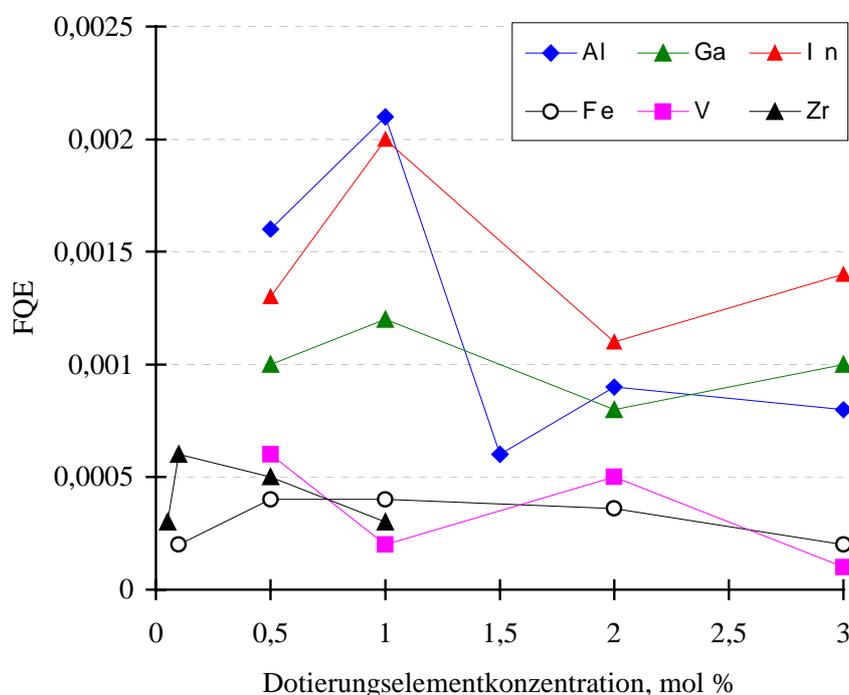


Abb.4.-67: Abhängigkeit der FQE eines dotierten TiO_2 -Pulvers von der Art und Konzentration unterschiedlicher Dotierungselemente

Die Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Art und Konzentration einiger ausgewählter Dotierungselemente ist in Abb.4.-68 wiedergegeben. Man beobachtet für den mit Ga dotierten Photokatalysator ein Minimum der Bandlückenenergie bei einer Dotierungskonzentration von 1 mol %. Dies kann zu einer effektiveren Ausnutzung der Strahlung führen. Für die mit Al und In dotierten TiO_2 -Pulver nimmt die Bandlücke mit zunehmender Dotierungselementkonzentration zu. Dies kann möglicherweise mit fehlenden energetischen Zuständen der Dotierungselemente im Bereich der Energie für die Bandlücke des undotierten

TiO₂ erklärt werden. Die photokatalytischen Eigenschaften der eingesetzten Halbleitermaterialien hängen auch von der BET-Oberfläche, der Phasenverteilung und von der Kristallitgröße ab. Diese sind wiederum direkt abhängig von der Tempertemperatur und der Art und Konzentration der Dotierungselemente. Die o.g. Daten für die verwendeten TiO₂-Pulver sind in Tab.4.-13 zusammengestellt.

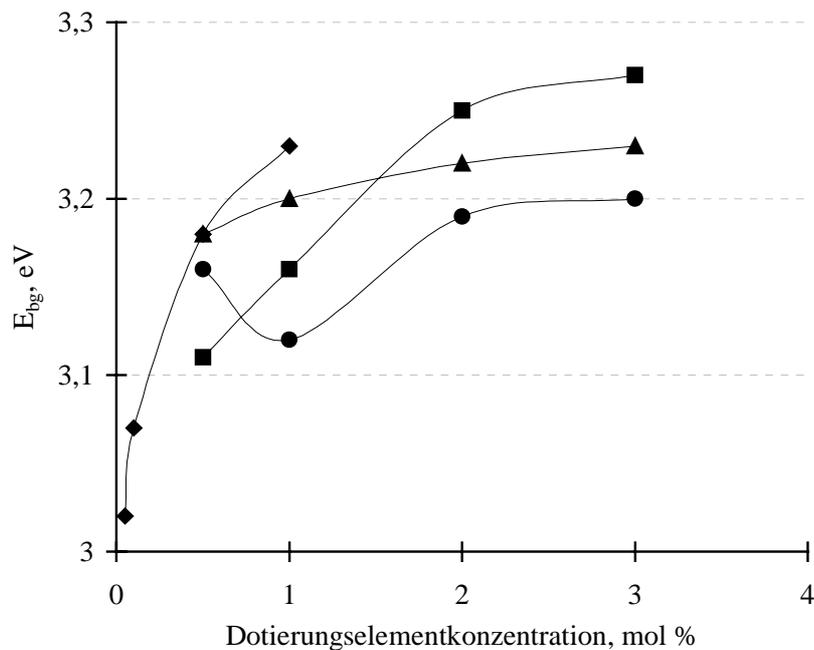


Abb.4.-68: Bandlückenenergie dotierter TiO₂-Pulver, die sich in der Art und Konzentration der Dotierungselemente unterscheiden: Al (—▲—), Ga (—●—), In (—■—) und Zr (—◆—)

Darüberhinaus übt die elektronische Struktur der dotierten Halbleitermaterialien einen wichtigen Einfluß auf die photokatalytische Aktivität aus. Um den Einfluß der Dotierung auf die elektronische Struktur von TiO₂ zu studieren, wurden für Dotierungen mit Al³⁺, Ga³⁺ und In³⁺ Berechnungen der Elektronendichte von dotiertem TiO₂ im angeregten Zustand durchgeführt.

Tab.4.-13: Physikalisch-chemische Parameter der eingesetzten, dotierten Photokatalysatoren

Dotierung, mol %	Tempertemperatur, °C	BET-Oberfläche, m ² g ⁻¹	Anatasanteil, %	Kristallitgröße, nm ³
0,5 Al	400	67,8	100	0,1365
0,5 Al	450	58,3	100	0,1571
0,5 Al	500	41,8	< 99	0,1986
0,5 Al	550	28,6	< 99	
0,5 Al	650	1,86	49	0,3428
1,0 Al	500	55,5	100	0,1596
2,0 Al	500	60,1	100	0,1596
3,0 Al	500	74,1	100	0,1391
0,5 Ga	500	38,7		
1,0 Ga	500	45,4		
2,0 Ga	500	64,4		
3,0 Ga	500	68,4		
0,5 In	500	43,6		
1,0 In	500	52,7		
2,0 In	500	63,0		
3,0 In	500	60,0		
0,1 Fe	450	35,4	100	
0,5 Fe	450	44,4	100	0,1754
1,0 Fe	450	57,7	100	0,1659
2,0 Fe	450	60,0	100	0,1583
3,0 Fe	450	59,5	100	0,1548
0,5 V	500			
1,0 V	500			
2,0 V	500			
3,0 V	500			
0,05 Zr	500	15,2		
0,1 Zr	500	32,1		0,2339
0,5 Zr	500	52,3	100	0,1724
1,0 Zr	500	70,8	100	0,1441

4.2.3.8 Berechnungen der Elektronendichte p-dotierter TiO₂-Pulver

Um die Art und optimale Konzentration von Dotierungselementen theoretisch vorhersagen zu können, wurde als Parameter für die rechnerische Optimierung die Elektronendichte an der Kristalloberfläche im angeregten Zustand gewählt. Bisher wurden Elektronendichteberechnungen für Anatas von Shang-Di et. al. [233] durchgeführt. Zur Berechnung der Gesamtenergie von Mehrelektronensystemen müssen Näherungen eingeführt werden. Dieses leistet die Dichtefunktionalmethode („density functional theory“). Kohn und Sham [237] konnten die Vielelektronen-Schrödingergleichung auf eine ebensolche Ein-elektronengleichung zurückführen. Allgemeine Lösungen der Wellenfunktion sind ebene Wellen („plane waves“). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektronendichte angeregter Zustände in einer Ebene (110) des Anatas-Kristalls mit Hilfe einer „Linearized Augmented Plane Wave“-Methode (LAPW) berechnet [235]. Die Rechnungen wurden für TiO₂ in der Anatasmodifikation und für dotierten Anatas (Al, Ga und In) durchgeführt. Die vom benutzten Programm „Wien 97“ [235] verlangten Eingabeparameter sind in Tab.4.-14 aufgelistet.

Tab.4.-14: Struktur- und Eingabeparameter für die Elektronendichteberechnungen

Anatas	undotiert	dotiert
Symmetrie	I4 ₁ /amd \equiv D _{4h} ¹⁹	I4 ₁ /amd \equiv D _{4h} ¹⁹
a, pm	378,4	378,4
c, pm	951,5	951,5
x*	0,2081	0,2081
RMT** O, pm	90	90
RMT** Ti, pm	101	101
RMT** Dotierungselement, pm	101	101

*x = Parameter zur Positionsangabe des Sauerstoffs

**RMT = „muffin tin radius“

Darüberhinaus wurde die Anzahl und Art (Atomnummer) aller Gruppen äquivalenter Atome eingegeben. Bei den Berechnungen war es notwendig, die elektronischen Zustände in sogenannte „Core“- „Semi-Core“- und Valenzzustände zu unterteilen. „Core“-Zustände sind Zustände mit Energien < 7 - 10 Ry unterhalb der Fermi Energie. Die „Semi-Core“-Zustände liegen zwischen 1 und 7 Ry unterhalb der Fermi Energie. Valenzzustände sind die energetisch

am höchsten liegenden besetzten Zustände. Als „Core“-Zustände wurden im Falle des Titans die 1s, 2s und 2p Zustände und im Falle des Sauerstoffs der 1s Zustand behandelt. Weiterhin wurde für die „Core“-Zustände Energien < -6 Ry unterhalb des höchsten besetzten Zustandes angenommen. Im Falle des Titans wurden die 3s und 3p Zustände und im Falle des Sauerstoffs der 2s Zustand als „Semi-Core“-Zustände behandelt. In einem ersten Schritt wurden die Ladungsträgerdichten über einen „Selbstkonsistenz“-Zyklus mit einem Konvergenzkriterium für die Energie von 10^{-4} Ry berechnet. Darauf aufbauend wurde die Elektronendichte des Grundzustandes ermittelt. Zur Unterscheidung der Valenzzustände (Titan 3d und 4s bzw. 2p für Sauerstoff) von den „Semi-Core“-Zuständen wurde ein Schwellenwert für die Valenzzustände von $E_{\min} > -1$ Ry angenommen. Zur Simulation des angeregten Zustandes wurde dieser Schwellenwert auf den Wert für die Fermi-Energie erhöht und zwei Elektronen oberhalb dieses Wertes zugefügt (Abb. 4.-69). Zur Implementierung der Dotierungen wurden in den Rechnungen das Titanatom im Zentrum der Elementarzelle durch das entsprechende Dotierungselement ersetzt. Die Ergebnisse der Simulationen, die in der Arbeitsgruppe Photochemie der Technischen Universität Wien (Prof. Dr. R. Bauer) unter der Anleitung von Prof. Dr. P. Blaha durchgeführt wurden, sind in den Abb.4.-70 bis Abb.4.-72 dargestellt. Bei denen in den Abbildungen wiedergegebenen Zuständen handelt es sich um „unbesetzte Zustände“, d.h. um solche, die im Grundzustand unbesetzt sind, aber durch Photonen angeregt und so besetzt werden können. In den Abbildungen ist die Summe der e_g (d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$) und t_{2g} -Orbitale (d_{xz} und d_{yz}) dargestellt. Man erkennt, daß im Vergleich zum reinen Anatas die Elektronendichten in den angeregten Zuständen d1 und d2 (Ti_{t2g} und Ti_{eg}) im berechneten Energieintervall durch die Dotierungen abnimmt. Insbesondere wird dies bei dem mit In dotiertem Anatas deutlich (Abb. 4.-72). Die Höchstwerte für die Elektronendichte am Titanatom liegen hier bei ca. $1 e^- \text{Å}^{-3}$. Im Gegensatz dazu sind die Höchstwerte für das undotierte $TiO_2 > 1 e^- \text{Å}^{-3}$ (Abb. 4.-69). Dies deckt sich mit der Feststellung, daß die Dotierungselemente in diesem Energiebereich keine erlaubten Energiezustände besitzen. Da demzufolge im anregbaren Energiebereich weniger Zustände zur Verfügung stehen, ergibt sich eine geringere Elektronendichte. Als Folge dessen sollte die Rekombination der generierten Ladungsträger verringert und dementsprechend die photokatalytische Aktivität der Halbleiterpartikel erhöht werden, was durch die Abbaueversuche auch bestätigt wurde.

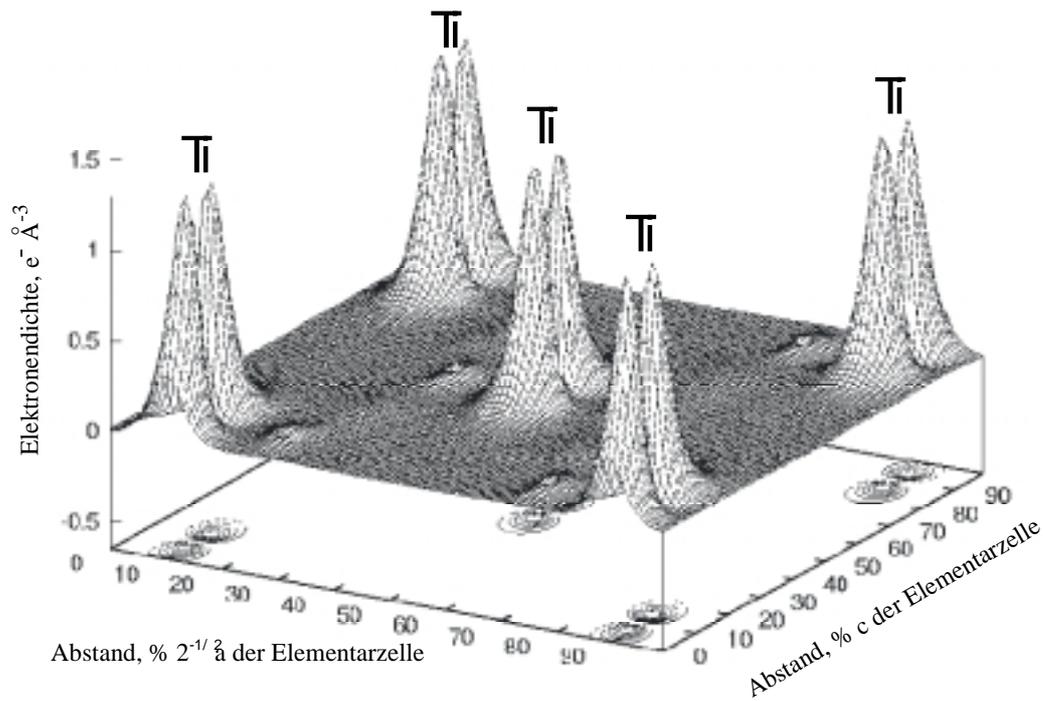


Abb.4-69: Elektronendichte in der 110-Ebene (angeregte Zustände $d1$ und $d2$ ($Ti(t_{2g})$) und $Ti(e_g)$) des undotierten TiO_2 in der Anatasmodifikation

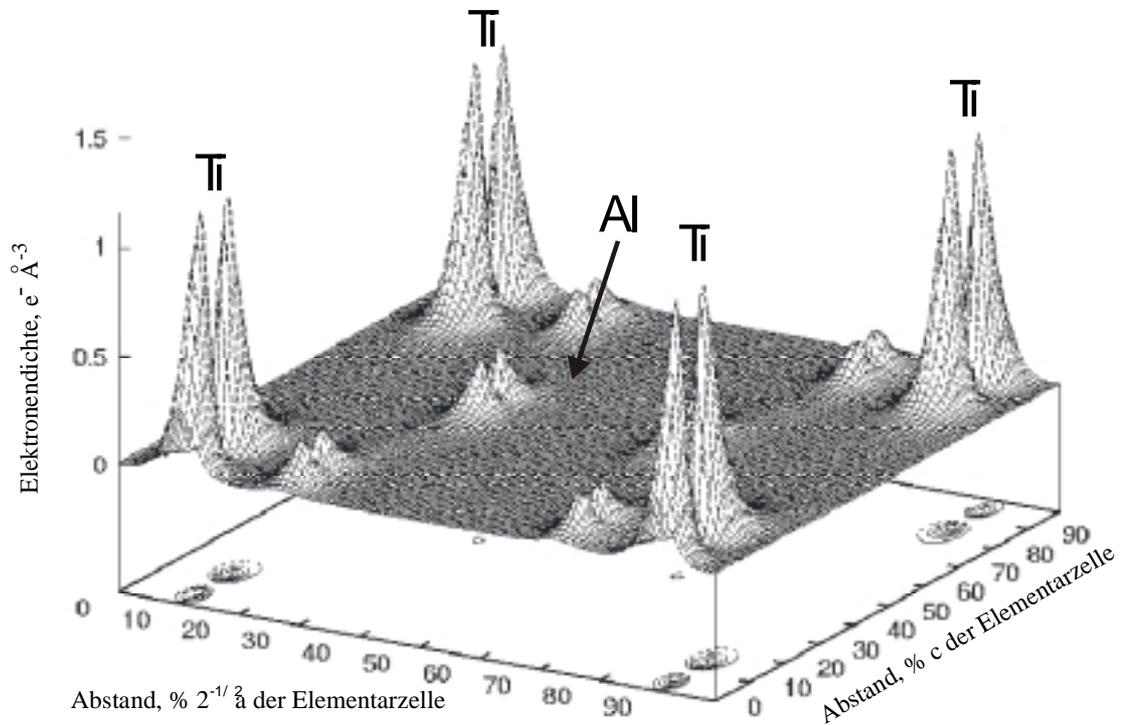


Abb.4-70: Elektronendichte in der 110-Ebene (angeregte Zustände $d1$ und $d2$ ($Ti(t_{2g})$) und $Ti(e_g)$) des Al-dotierten TiO_2 in der Anatasmodifikation

Darüberhinaus ist zu bemerken, daß die Elektronendichten in den angeregten Zuständen für das mit Al und Ga dotierte TiO_2 ähnlich verlaufen. Dies verhält sich nicht kongruent zu den bestimmten formalen Quanteneffizienzen (siehe 4.2.3.8). Die wesentlich niedrigeren formalen Quanteneffizienzen für die mit Ga dotierten TiO_2 -Pulver lassen sich u. a. auf die in Abschnitt 4.2.4.1 beschriebene Anreicherung von Sauerstoffionen an der Oberfläche der Halbleiterpartikel zurückführen, aus der eine Passivierung des Halbleiterpartikels resultieren kann. Für den In-dotierten Photokatalysator (Abb.4.-72) findet man jedoch im Vergleich zum mit Al und mit Ga dotiertem TiO_2 wesentlich geringere Elektronendichten. Eine Ursache für den Verlauf der formalen Quanteneffizienzen der mit In dotierten Halbleiterpartikel kann diese signifikante Erniedrigung der Elektronendichte sein. Den Abbauergebnissen kann man entnehmen, daß über den gesamten Konzentrationsbereich der Dotierungselemente, die mit In dotierten Photokatalysatoren die höchsten Abbaueffizienzen ermöglichen. Aufgrund der wesentlich verringerten Elektronendichten im angeregten Zustand sind hier die geringsten Rekombinationen der Ladungsträger und somit die höchste photokatalytische Aktivität zu erwarten.

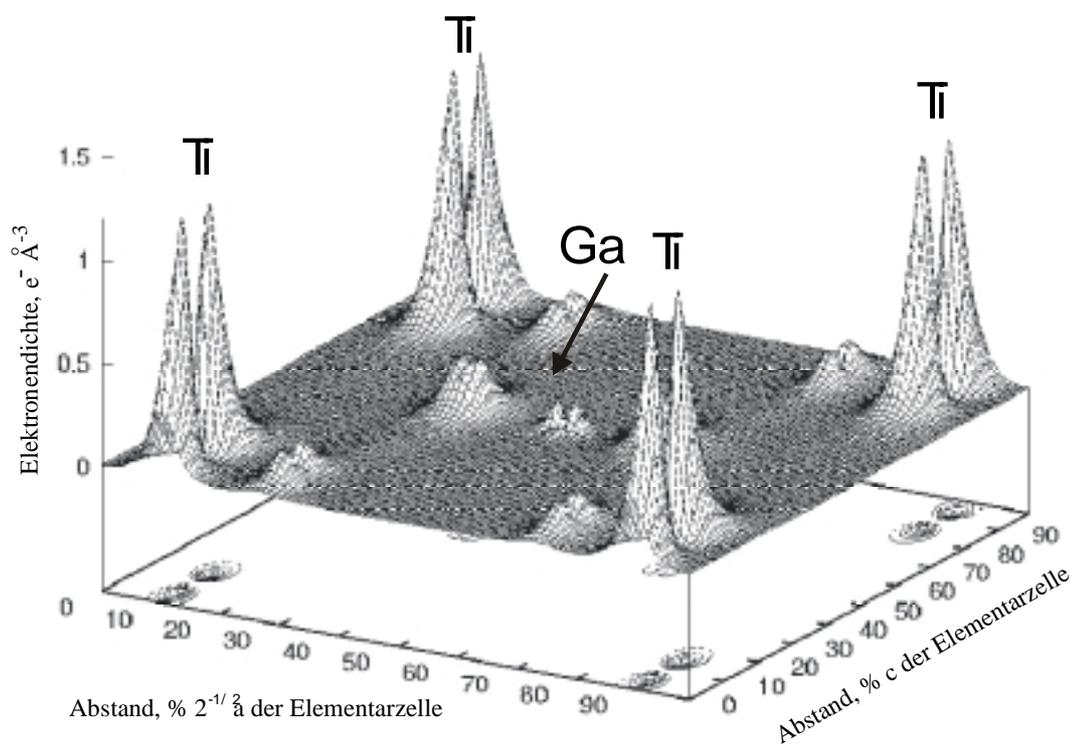


Abb.4.-71: Elektronendichte in der 110-Ebene (angeregte Zustände d_1 und d_2 ($\text{Ti}(t_{2g})$) und $\text{Ti}(e_g)$) des Ga-dotierten TiO_2 in der Anatasmodifikation

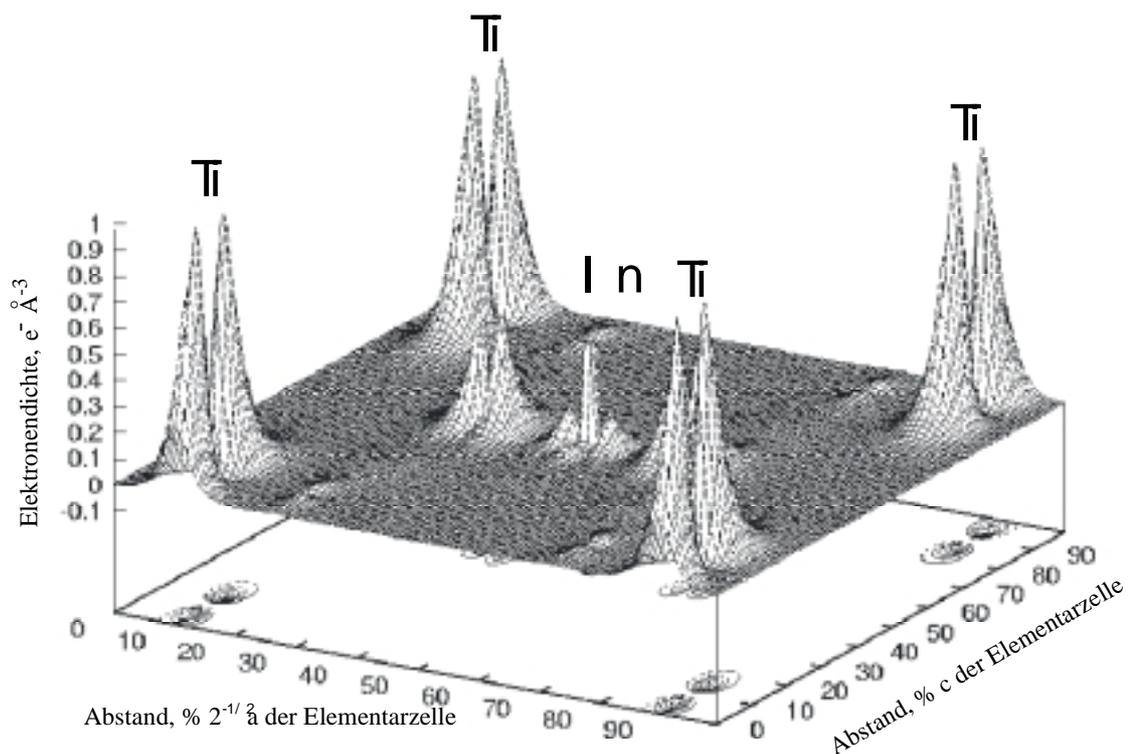


Abb.4.-72: Elektronendichte in der 110-Ebene (angeregte Zustände $d1$ und $d2$ ($Ti(t_{2g})$) und $Ti(e_g)$) des In-dotierten TiO_2 in der Anatasmodifikation

Zur Interpretation der Elektronendichten ist darüberhinaus anzumerken, daß im Hinblick auf die benötigten Rechenkapazitäten die Simulationen für eine Dotierungselementkonzentration von 20 % durchgeführt wurden. Ferner fand der Einfluß der Dotierung auf die Gitterparameter der gewählten Einheitszelle keine Berücksichtigung. Trotzdem zeigen die berechneten Elektronendichten gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, so daß mit der Berechnung der Elektronendichten ein Hilfsmittel zur Bestimmung geeigneter Dotierungselemente gefunden wurde.

4.2.3.9 *Elution von Dotierungselementen aus TiO₂-Pulvern*

Im Hinblick auf den Einsatz dotierter TiO₂-Pulver als Photokatalysatoren in der Abwasserreinigung muß sichergestellt sein, daß keine zusätzliche Umweltbelastung durch eine Eluierung der Dotierungselemente aus den verwendeten Photokatalysatoren resultiert. Ferner sollte durch eine mögliche Auslaugung der Dotierungselemente die photokatalytische Aktivität des eingesetzten Halbleitermaterials nur in engen Grenzen verändert werden. Vor diesem Hintergrund wurden Untersuchungen zur Auslaugung der Dotierungselemente Al, Ga, In, Fe und V aus dotierten TiO₂-Pulvern durchgeführt. Dazu wurde die Elution der o.g. Dotierungselemente in Abhängigkeit des pH-Wertes studiert. Zur Simulation von sauren Abwässern mit Salzfracht und den optimalen Reaktionsbedingungen für den Abbau N-haltiger Verbindungen (siehe Kap. 4.2), wurden Elutionsversuche bei pH-Werten von 3 und 9,5 durchgeführt. Die pH-Werte wurden dabei durch Zugabe von 0,1 mol l⁻¹ HCl bzw. 0,1 mol l⁻¹ LiOH eingestellt. Als Vergleich dazu wurden Auslaugexperimente bei pH 7 durchgeführt. Weiterhin wurde bei den Auslaugexperimenten auch die Art und die Konzentration der Dotierungselemente variiert. So sollte der Einfluß der konzentrationsabhängigen Abscheidung der Dotierungselemente, beispielsweise durch Ablagerung von Fe₂O₃ [178] auf der Oberfläche der TiO₂-Partikel, berücksichtigt werden. Im technischen Einsatz unterliegen die Halbleiterpartikel mechanischer Beanspruchung durch Zentrifugation oder Suspendierung. Um diese mechanische Beanspruchung der Halbleiterpartikel in die Untersuchungen einfließen zu lassen, wurden die Elutionslösungen nach Zugabe der dotierten Photokatalysatoren in einem ersten Schritt in den o. g. Reaktionslösungen 30 min suspendiert und anschließend für eine Dauer von 16 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Die so erhaltenen Reaktionslösungen wurden anschließend 60 min zentrifugiert. Die klare Lösung wurde vom Festkörper abpipettiert und neben Ti das entsprechende Dotierungselement mittels ICP-OES bestimmt. Alle Elutionsversuche wurden jeweils 4 mal durchgeführt und aus je 3 Messungen wurde der Mittelwert gebildet. Die bei den Bestimmungen mittels ICP-OES relevanten Betriebsparameter und verwendeten Analysenlinien wurden gemäß den Angaben in Kap. 4.1.4 eingestellt.

4.2.3.10 Reines TiO_2

In einem ersten Schritt wurde die Auslaugung von reinem TiO_2 mit den o.g. Elutionslösungen durchgeführt. Es wurde in allen Eluatens Ti wiedergefunden (Abb.4.-73). Zur Überprüfung der Probenhomogenität und Reproduzierbarkeit der Auslaugversuche wurden Suspensionen der Photokatalysatoren mit Katalysatorkonzentrationen im Bereich von $0,2 \text{ g l}^{-1}$ bis 2 g l^{-1} verwendet. Dieser Bereich deckt sich mit dem der Abbauversuche. Es ergaben sich im Rahmen der Genauigkeit des Analyseverfahrens annähernd lineare Zusammenhänge (Abb. 4.-73). Dies läßt auf die Homogenität der TiO_2 -Proben schließen. Man erkennt ferner, daß bei einem pH-Wert von 9,5 die höchsten Konzentrationen an Ti ausgelaugt werden. Der Anteil an ausgelaugtem Ti beträgt so ca. 0,08 % an eingesetztem Ti. Dies kann aufgrund der Löslichkeit von $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in alkalischen Lösungen erwartet werden.

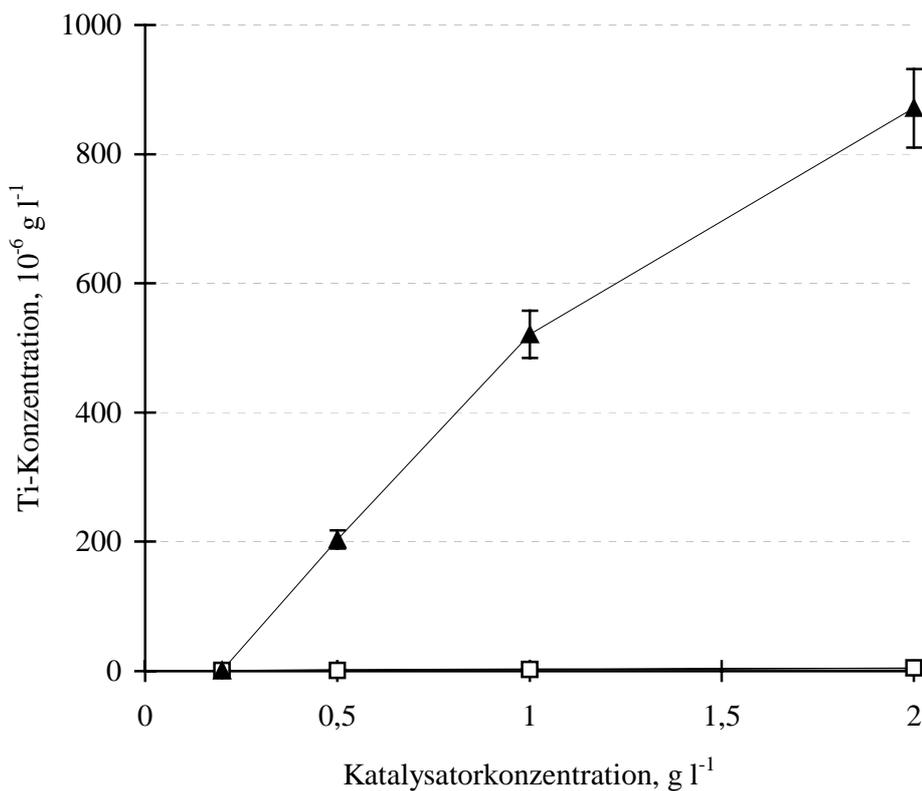


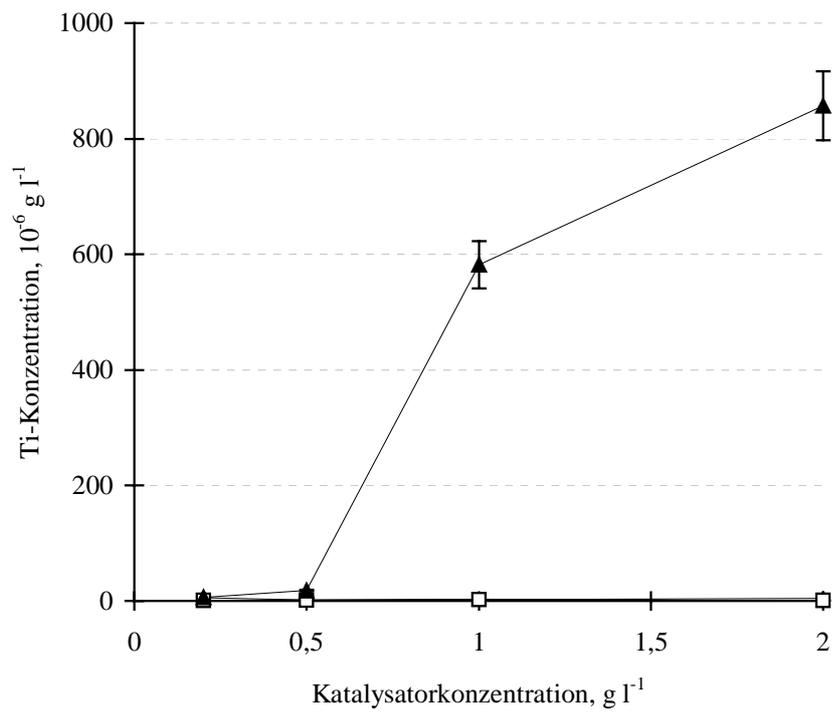
Abb.4.-73: Auslaugung von Ti aus reinem TiO_2 : pH=3 (\blacklozenge), pH = 7 (\square) und pH = 9,5 (\blacktriangle)

Im Vergleich dazu sind die Konzentrationen an ausgelaugtem Ti, die bei Elutionen in den neutralen und sauren Lösungen erhalten werden, wesentlich niedriger. Diese liegen in beiden Fällen bei < 0,01 % des eingesetzten Ti.

4.2.3.11 *Mit Al, Ga und In dotierte TiO₂-Pulver*

Analog wurde mit den Al dotierten TiO₂-Pulvern verfahren. Bei Konzentrationen > 0,1 mol % [186] überschreitet die Dotierungskonzentrationen an Al die Löslichkeit des Kations im Anatasgitter. Um etwaige Unterschiede beim konzentrationsabhängigen Abscheiden des Al zu erfassen, wurden Auslaugversuche bei den Dotierungselementkonzentrationen von 2 mol % und 3 mol % durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb.4.-74 und Abb.4.-75 wiedergegeben. Für beide Konzentrationen an Al verlief die Auslaugung von Ti und Al in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration linear. Dies weist auf eine gute Homogenität der synthetisierten TiO₂-Pulver hin. Man beobachtet ferner, daß die wiedergefundenen Konzentrationen an Ti und Al im Falle des mit 3 mol % an Al dotierten TiO₂-Pulvers um einen Faktor von 2,5 bis 3 höher sind als die für den mit 2 mol % an Al dotierten Photokatalysator. Das Maß der Auslaugung ist nicht direkt proportional der Konzentration des Dotierungselementes. Dies könnte damit erklärt werden, daß sich die Oberflächenstruktur der dotierten Halbleiterpartikel in Abhängigkeit von der Konzentration an Al stark verändert. Wie schon in den Auslaugexperimenten mit reinem TiO₂ festgestellt, konnten die höchsten Ti-Konzentrationen in den basischen Eluaten wiedergefunden werden. Die Wiederfindungsraten betragen 0,75 % bzw. 2,1 % des eingesetzten Ti im Falle der mit 2 mol % bzw. 3 mol % an Al dotierten TiO₂-Pulver. Im Gegensatz zu Ti beobachtet man die höchsten Konzentrationen an Al in den sauren Eluaten. Es betragen die Anteile des ausgelaugten Al 3,8 % bzw. 6,8 % an eingesetztem Al im Falle der mit 2 mol % bzw. 3 mol % an Al dotierten TiO₂-Pulver. Ferner wurden im Falle des mit 3 mol % an Al dotierten Photokatalysators unter Einsatz der basischen Elutionslösung hohe Mengen an Al ausgelaugt (0,9 % des zudotierten Al). Dies läßt sich möglicherweise auf die Abscheidung einer γ -Al₂O₃-Phase auf der Oberfläche des Photokatalysators zurückführen. Darüberhinaus ist zu bemerken, daß die mit Al dotierten TiO₂-Pulver bei pH 7 die geringste Auslaugung an Ti und Al aufweisen.

a)



b)

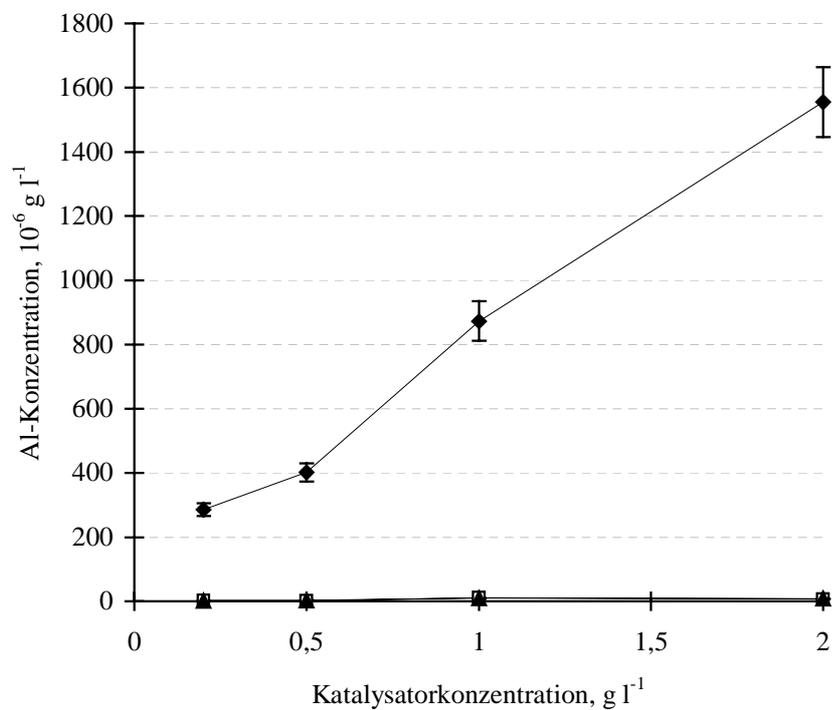
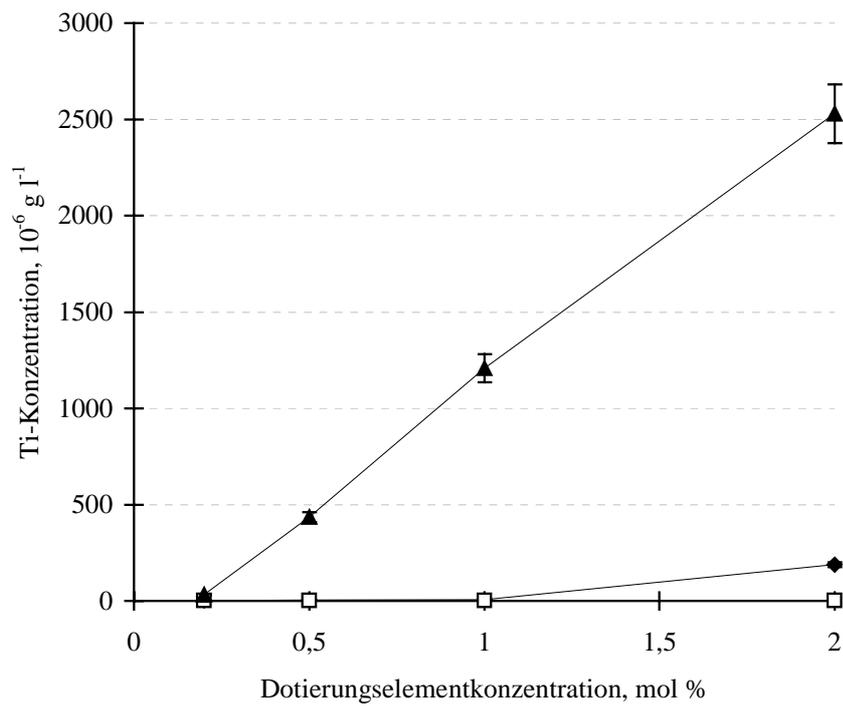


Abb.4.-74: Auslaugung von Ti (a) und Al (b) aus einem mit 2 mol % an Al dotiertem TiO_2 bei variablen pH-Werten, $\text{pH} = 3$ (\blacklozenge), $\text{pH} = 7$ (\square) und $\text{pH} = 9,5$ (\blacktriangle)

a)



b)

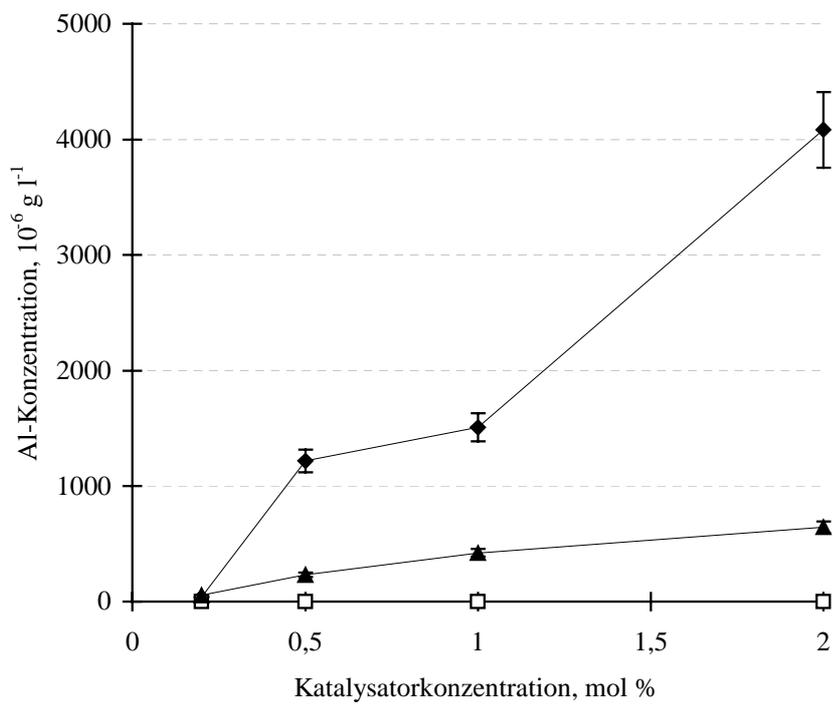
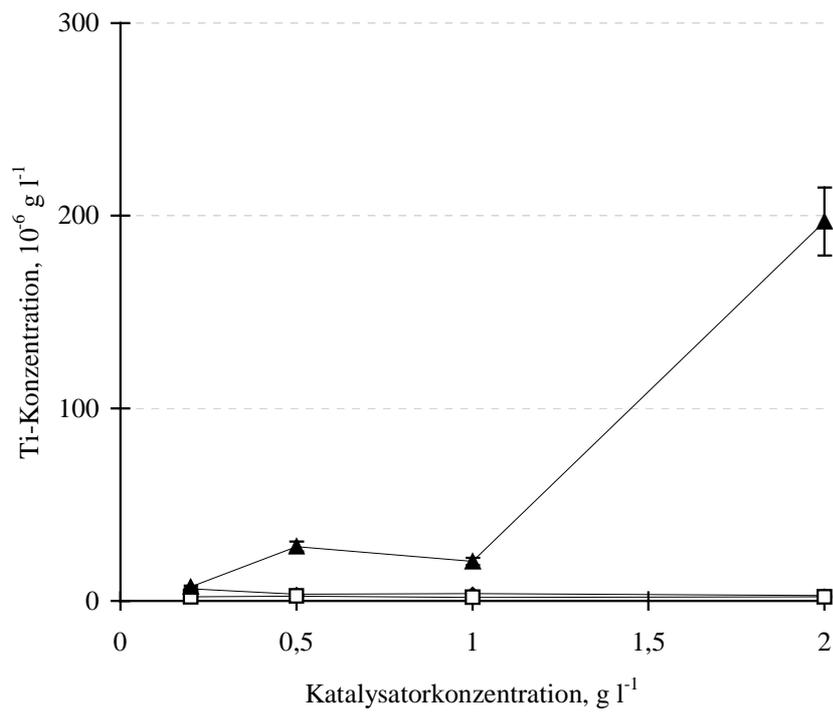


Abb.4.-75: Auslaugung von Ti (a) und Al (b) aus einem mit 3 mol % an Al dotiertem TiO_2 bei variablen pH-Werten, pH=3 (\blacklozenge), pH = 7 (\square) und pH = 9,5 (\blacktriangle)

Bei der Eluierung der mit Ga dotierten TiO_2 -Pulver wurde in allen Eluaten Ti wiedergefunden (siehe Abb. 4.-76 und 4.-77). Die Wiederfindungsraten für Ti waren wie bei reinem TiO_2 in den basischen Eluaten am höchsten und betragen für die mit 2 mol % und 3 mol % an Ga dotierten TiO_2 -Partikel jeweils 0,17 % des eingesetzten Ti. Für die beiden mit Ga dotierten Photokatalysatoren ergaben sich annähernd lineare Zusammenhänge zwischen der Wiederfindungsrate für Ti und der Photokatalysatorkonzentration. Dies läßt auf eine homogene Verteilung von Ti auf der Oberfläche der Halbleiterpartikel schließen. Es wurden bei den Konzentrationskurven für die Eluierung von Ga (Abb.4.-76 und Abb.4.-77) in den sauren und basischen Eluaten vergleichbare Konzentrationen des Dotierungselementes wiedergefunden. Hier gibt es keinen linearen Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und dem ausgelaugten Anteil des Ga. Diese Beobachtung kann als Folge einer inhomogenen Verteilung von Ga auf der Oberfläche der Halbleiterpartikel interpretiert werden und steht in Einklang mit den erhaltenen Befunden für die mit Ga dotierten TiO_2 -Schichten (siehe auch 4.2.4.). Dieses erklärt auch, warum die Wiederfindungsraten für Ga in den Eluaten zwischen 8,3 % und 13,2 % des eingesetzten Ga schwanken.

Analog zu den Auslaugversuchen der mit Al dotierten TiO_2 -Pulvern sind bei den mit In dotierten Photokatalysatoren die Zusammenhänge zwischen Katalysatorkonzentration und ausgelaugtem Anteil (Ti und In) linear. Die Ergebnisse sind in Abb.4.-78 und Abb.4.-79 dargestellt. Der ausgelaugte Anteil an Ti war bei einem pH-Wert von 9,5 am höchsten. Darüberhinaus findet man, daß die ausgelaugten Anteile des Ti von der Konzentration des Dotierungselementes abhängig sind. So nimmt bei einer Katalysatorkonzentration von 2 g l^{-1} der ausgelaugte Anteil des Ti von $911 \mu\text{g l}^{-1}$ für einen mit 2 mol % an In dotierten Photokatalysators um 68 % auf $1531 \mu\text{g l}^{-1}$ im Falle eines mit 3 mol % an In dotierten TiO_2 -Pulvers zu. Als Folge der Dotierung könnte es zu einer Steigerung der Porosität und der BET-Oberfläche des Photokatalysators kommen, so daß ein höherer Anteil an Ti ausgelaugt werden kann. Verglichen mit den mit Al und Ga dotierten TiO_2 -Pulvern liegen die absoluten Konzentrationen des ausgelaugten Anteils des Dotierungselementes für die mit In dotierten Photokatalysatoren signifikant höher. Diese liegen bei 15 % und 20 % des eingesetzten In für die mit 2 bzw. 3 mol % an In dotierten TiO_2 -Pulver.

a)



b)

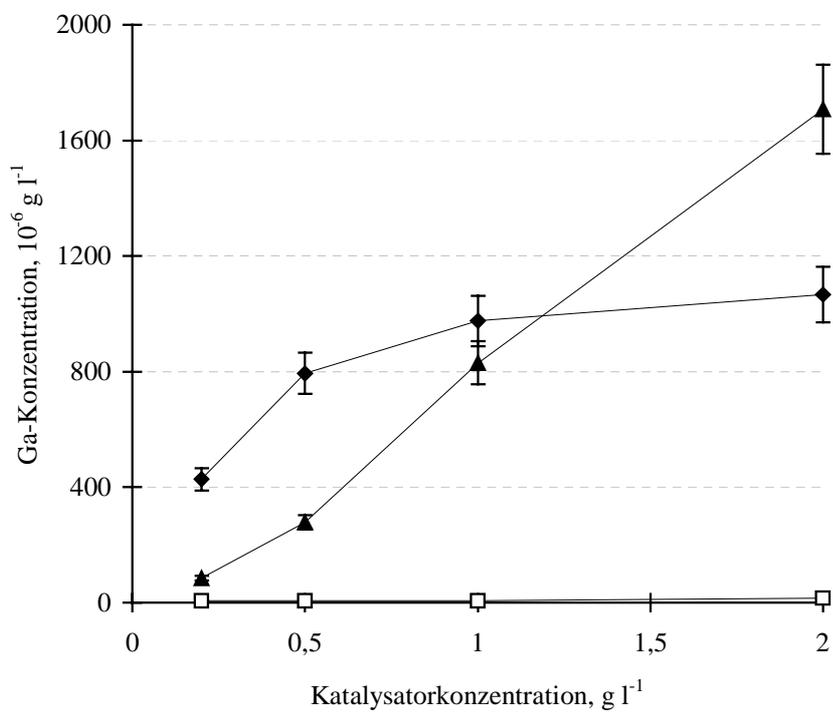
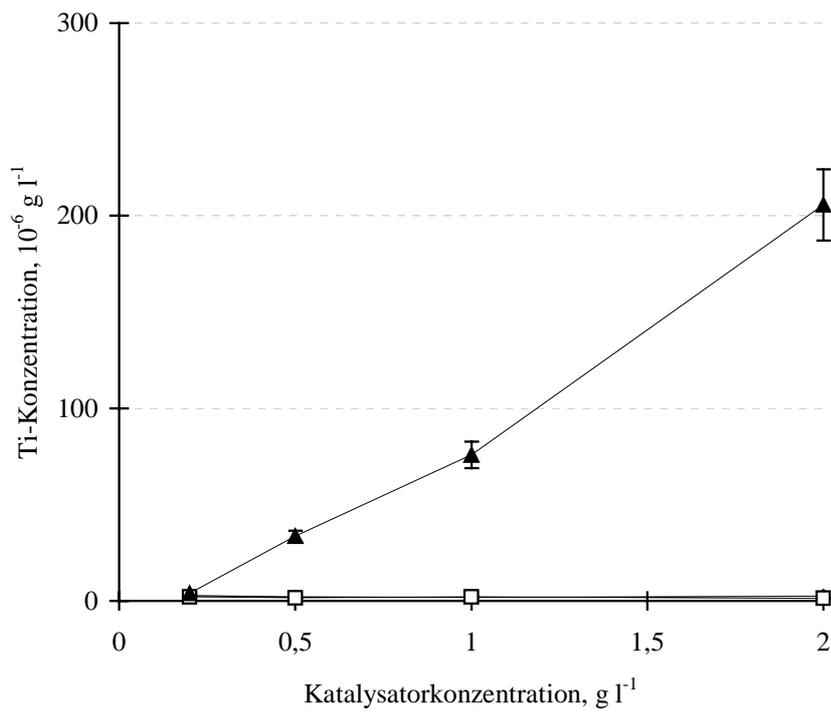


Abb.4.-76: Auslaugung von Ti (a) und Ga (b) aus einem mit 2 mol % an Ga dotiertem TiO_2 bei variablen pH-Werten, pH = 3 (\blacklozenge), pH = 7 (\square) und pH = 9,5 (\blacktriangle)

a)



b)

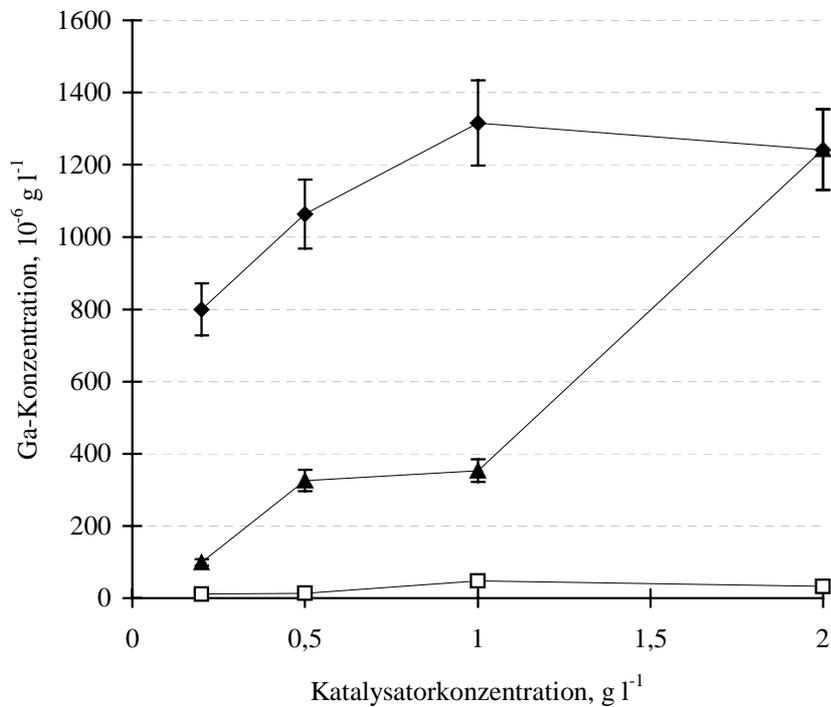
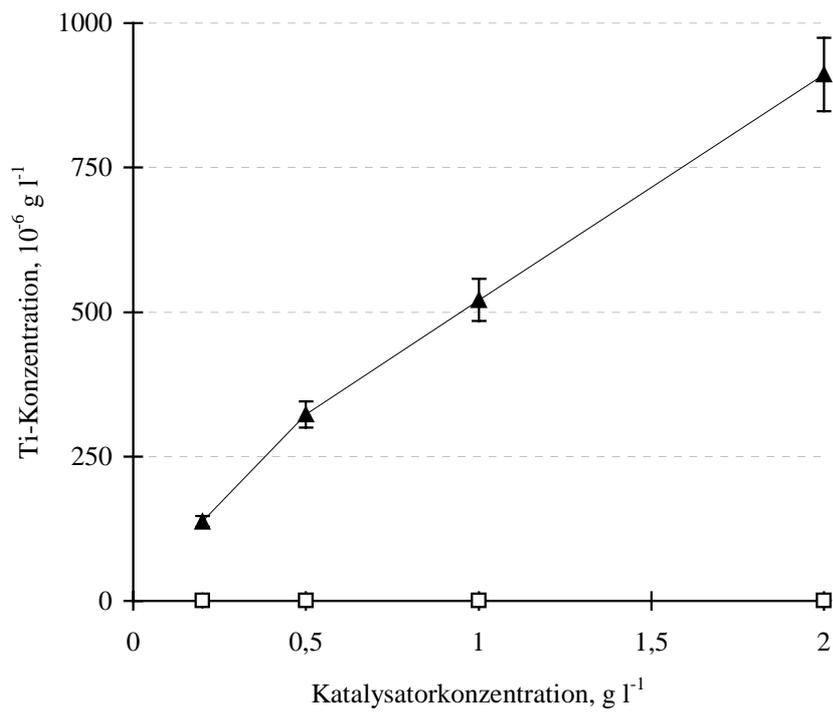


Abb.4.-77: Auslaugung von Ti (a) und Ga (b) aus einem mit 3 mol % an Ga dotiertem TiO_2 bei variablen pH-Werten, pH = 3 (\blacklozenge), pH = 7 (\square) und pH = 9,5 (\blacktriangle)

a)



b)

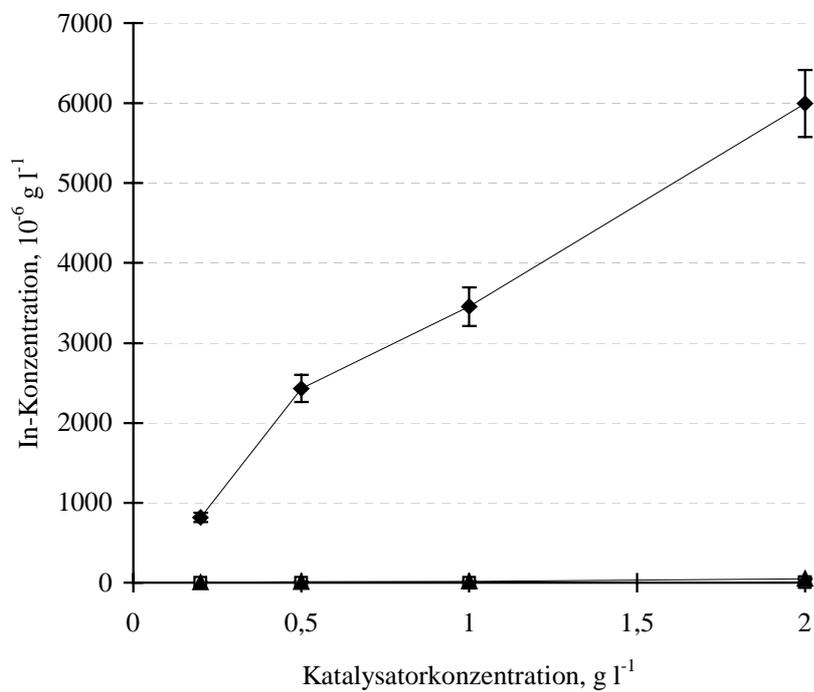
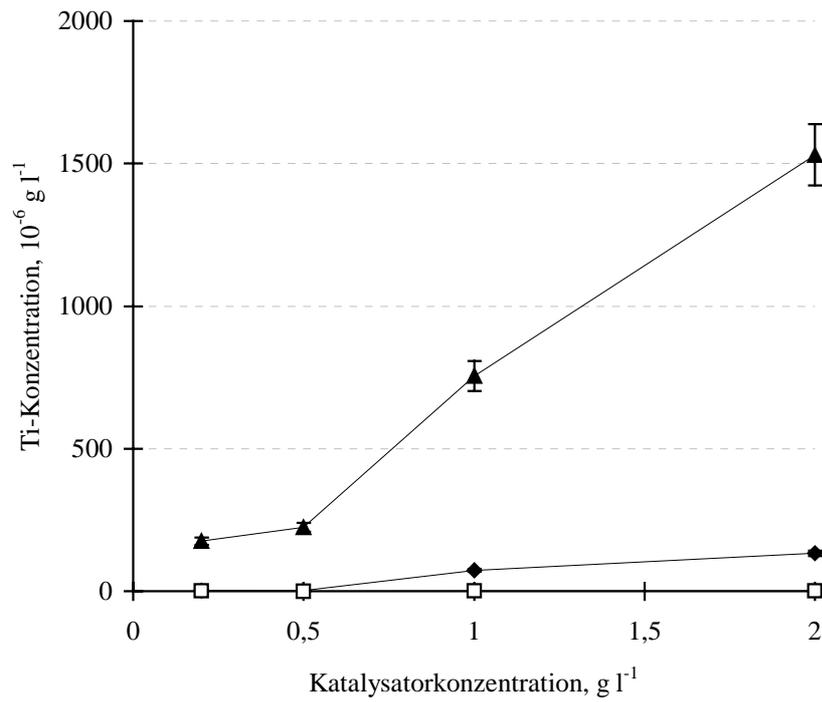


Abb.4.-78: Auslaugung von Ti (a) und In (b) aus einem mit 2 mol % an In dotiertem TiO_2 bei variablen pH-Werten, $\text{pH} = 3$ (\blacklozenge), $\text{pH} = 7$ (\square) und $\text{pH} = 9,5$ (\blacktriangle)

a)



b)

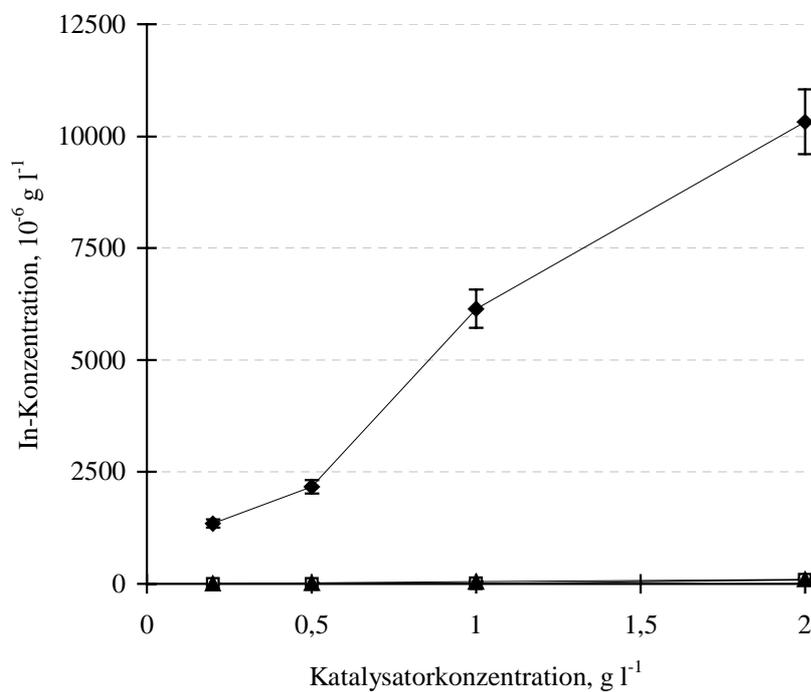


Abb.4.-79: Auslaugung von Ti (a) und In (b) aus einem mit 3 mol % an In dotiertem TiO_2 bei variablen pH-Werten, $\text{pH} = 3$ (\blacklozenge), $\text{pH} = 7$ (\square) und $\text{pH} = 9,5$ (\blacktriangle)

Der Anteil an ausgelaugtem In nimmt proportional zur Dotierungselementkonzentration zu, was auf eine homogene Verteilung des Dotierungselementes auf der Katalysatoroberfläche hindeutet. Dabei wurden der höchste Anteil an zudotiertem In bei einem pH-Wert von 3 eluiert.

4.2.3.12 Mit Fe dotiertes TiO₂

Im Falle der mit Fe dotierten Photokatalysatoren wurden in sämtlichen Eluaten signifikante Konzentrationen an Ti und Fe gefunden. Ähnlich dem reinen TiO₂ waren die Konzentrationen an Ti in den basischen Eluaten am höchsten (jeweils 0,5 % für die mit 2 mol % und 3 mol % an Fe dotierte TiO₂-Pulver). Die Wiederfindungsraten lagen für die mit 2 mol % und 3 mol % an Fe dotierte TiO₂-Pulver deutlich höher (Abb.4.-80). Dabei wurden die höchsten Konzentrationen an Fe in den sauren Eluaten gefunden. Als Folge der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von Fe im Anatasgitter (≈ 1 mol %) scheidet sich möglicherweise α -Fe₂O₃ auf der Partikeloberfläche ab [178]. Dieses ist in Abhängigkeit der Vorbehandlung schon in schwachen Säuren löslich, was so die erhöhte Auslaugung von Fe durch saure Lösungen erklären könnte.

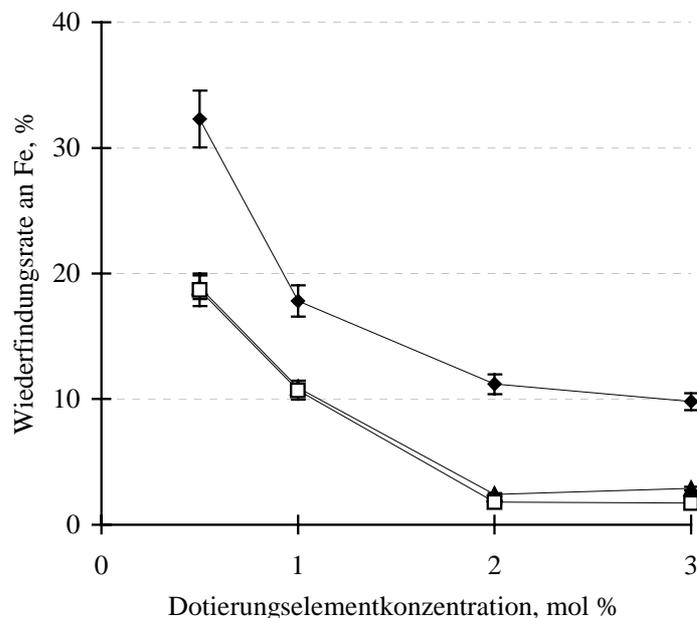
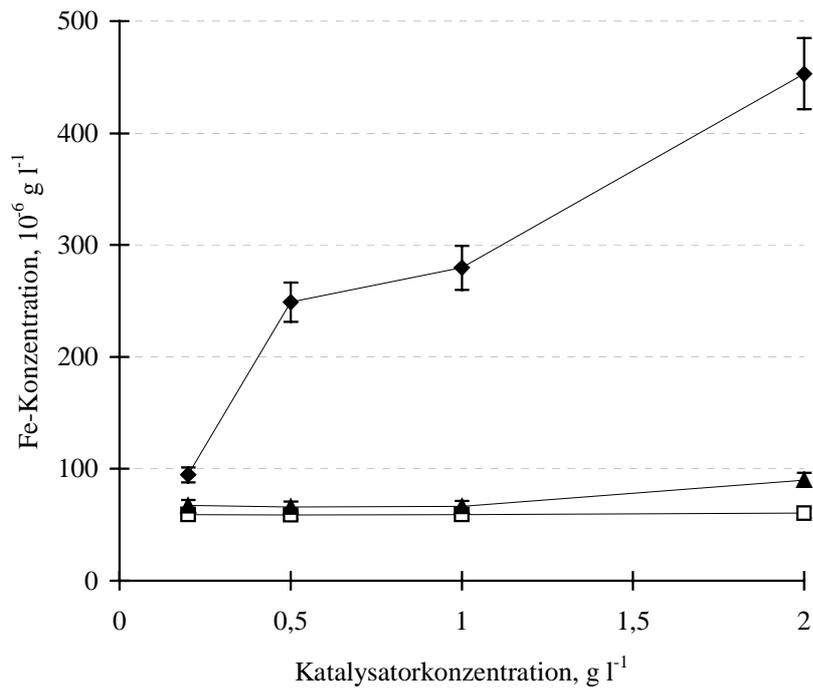


Abb.4.-80: Auslaugung von Fe aus mit Fe dotiertem TiO₂: Abhängigkeit des ausgelaugten Anteils des eingesetzten Fe von der Dotierungselementkonzentration bei variablen pH-Werten, pH = 3 (—◆—), pH = 7 (—□—) und pH = 9,5 (—▲—)

a)



b)

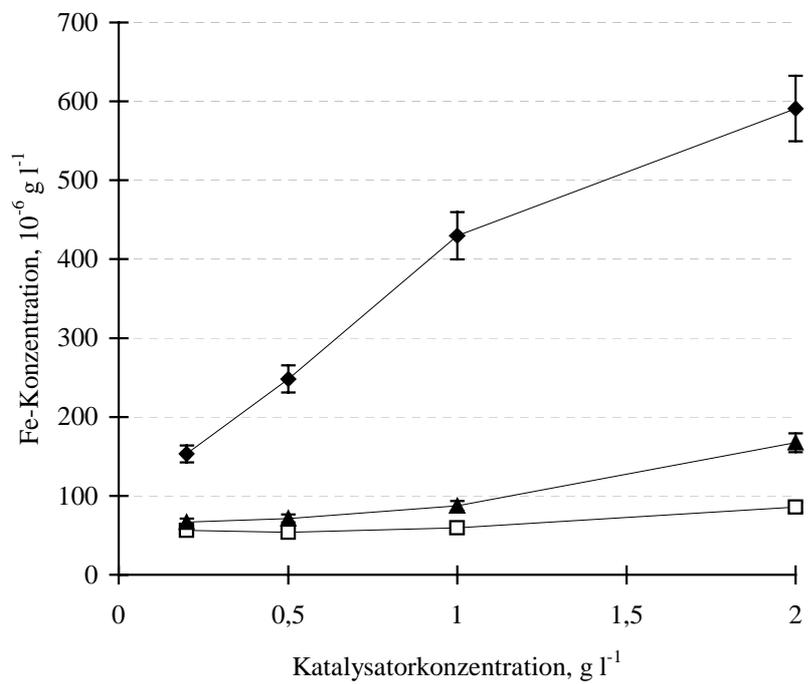


Abb.4.-81: Auslaugung von Fe aus mit 2 mol % (a) und 3 mol % (b) an Fe dotiertem TiO_2 bei variablen pH-Werten, $\text{pH} = 3$ (\blacklozenge), $\text{pH} = 7$ (\square) und $\text{pH} = 9,5$ (\blacktriangle)

Im Falle der mit Fe dotierten TiO_2 -Pulver hängt die Auslaugung des Dotierungselementes in besonderem Maße von der Dotierungskonzentration ab. Dieses ist in Abb. 4.-80 wiedergegeben. Der ausgelaugte Anteil an Fe in den sauren Eluaten ist um einen Faktor von 2 - 3 höher als in den neutralen und basischen Eluaten. Weiterhin nimmt der Anteil an ausgelaugtem Fe mit zunehmender Dotierungskonzentration ab. Hier scheint eine zunehmende Ausbildung übereinanderliegender eisenhaltiger Schichten vorzuliegen, die zu einer Passivierung der darunterliegenden Schichten führt. Diese sind somit dann für eine Auslaugung schlecht bzw. nicht mehr zugänglich.

4.2.3.13 *Mit V und Zr dotiertes TiO_2*

Weiterhin wurden analoge Auslaugversuche mit für V- und Zr-dotierte TiO_2 -Pulver durchgeführt (Dotierungselementkonzentration jeweils 0,5 mol %). Analog zu den oben diskutierten Ergebnissen wurden auch hier die höchsten Ti-Konzentrationen in den basischen und die höchsten Konzentrationen der Dotierungselemente in den sauren Eluaten wiedergefunden. Die Auslaugung von Ti bzw. V oder Zr standen in linearem Zusammenhang mit der Konzentration an eingesetztem Photokatalysator. So kann man auch hier eine homogene Verteilung des Dotierungselementes annehmen.

4.2.4 *Photokatalyse unter Einsatz von immobilisiertem TiO₂*

Der Einsatz von suspendiertem TiO₂ ist mit dem Nachteil behaftet, daß eine Nachbehandlung (z.B. Filtration der Halbleiterpartikel) des Abwassers zur Entfernung des Photokatalysators erforderlich ist. Zur Vermeidung dieser Nachbehandlungsschritte können alternativ immobilisierte Photokatalysatoren verwendet werden. Diese besitzen im Vergleich zum suspendiertem TiO₂ jedoch eine wesentlich geringere Oberfläche und somit eine geringere Anzahl an aktiven Katalysatoroberflächenplätzen. Ferner sind die Schichten des TiO₂ häufig nicht dauerhaft mechanisch stabil. Es war deshalb zu untersuchen, ob mit reinem und dotiertem, immobilisiertem TiO₂ ein signifikanter photokatalytischer Abbau von N-Verbindungen realisiert werden kann. Dazu wurden reine und dotierte Schichten des TiO₂ mittels des „Dip-Coatings-“, und des „Spin-Coatings“-Verfahren hergestellt. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit oberflächenanalytisch charakterisiert. Die erzeugten Photokatalysatorschichten wurden anschließend auf ihre photokatalytische Aktivität am Beispiel der Photooxidation von (C₂H₅)₂NH und H₂NC₆H₃(Cl)OH überprüft.

4.2.4.1 *Herstellung und Charakterisierung des immobilisierten TiO₂*

Beim „Dip-Coating“-Verfahren wurde die zu beschichtende Quarzglasscheibe (Ø 4cm) in die Beschichtungslösung eingetaucht und mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 cm min⁻¹ aus dieser herausgezogen. Nach jedem „Dip“-Vorgang wurde die erzeugte Schicht 1 Stunde getempert. Jeder dieser Schritte wurde 3 mal wiederholt. Der Einfluß der Tempertemperatur auf die Schichtdicke und Elementverteilung von Schichten des reinen TiO₂ ist in den Abb.4.-82 bis 4.-84 wiedergegeben. Die Tempertemperatur betrug im Falle der mit Al, Ga und In dotierten Schichten des TiO₂ jeweils 500°C. Die so erzeugten Halbleiterschichten wurden mittels Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie charakterisiert (Abb.4.-85 bis Abb.4.-87). Neben den Elementen O, Si und Ti wurden auch die Signale möglicher Verunreinigungen wie Na, Al und C erfasst. Diese Elemente können durch die Herstellungsbedingungen eingeschleppt werden und so die photokatalytischen Eigenschaften der Halbleiterschicht entscheidend beeinflussen. Es stellte sich heraus, daß die Sputterabtragraten insbesondere von der Tempertemperatur und Art der Dotierung abhängen. Sie wurden deshalb für jede Schicht aus Profilometerdaten separat ermittelt. Im Falle der reinen Schichten des TiO₂ erhielt man bei Tempertemperaturen von 400°C und 600°C eine Schichtdicke des TiO₂ von ca. 70 nm.

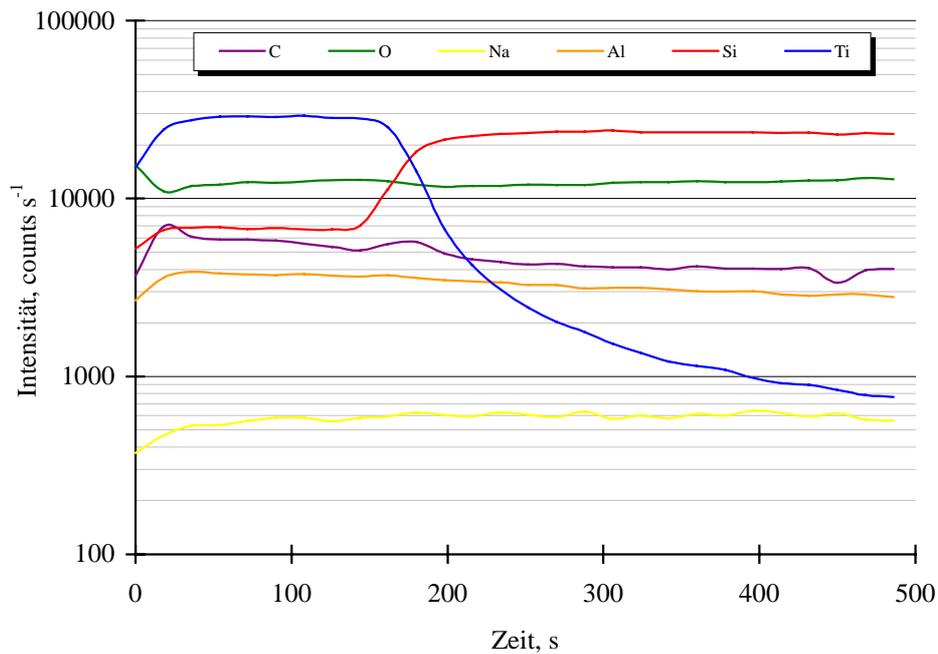


Abb.4.-82: Intensität-Zeit-Kurven für SNMS an einer bei 400°C getemperten TiO₂-Schicht: C (—), O (—), Na (—), Al (—), Si (—) und Ti (—)

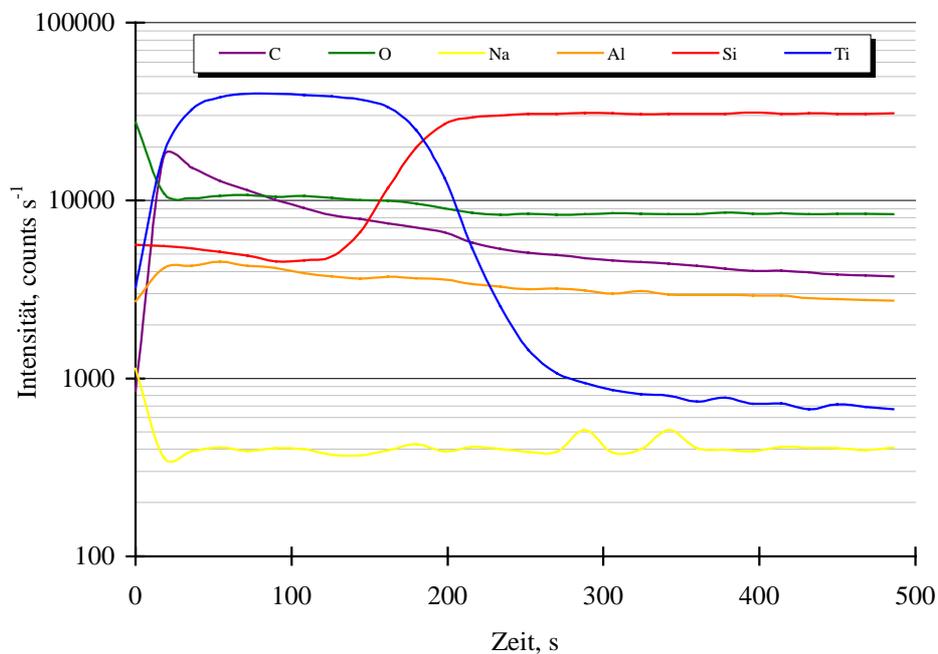


Abb.4.-83: Intensität-Zeit-Kurven für SNMS an einer bei 500°C getemperten TiO₂-Schicht: C (—), O (—), Na (—), Al (—), Si (—) und Ti (—)

Für die Tempertemperatur von 500°C liegt diese um ca. 10 nm höher. Dies kann möglicherweise mit der schon in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Ausbildung der Anatasphase des TiO₂ erklärt werden. Der Übergang von der TiO₂-Schicht zum Substrat wird, wie erwartet, mit zunehmender Tempertemperatur breiter.

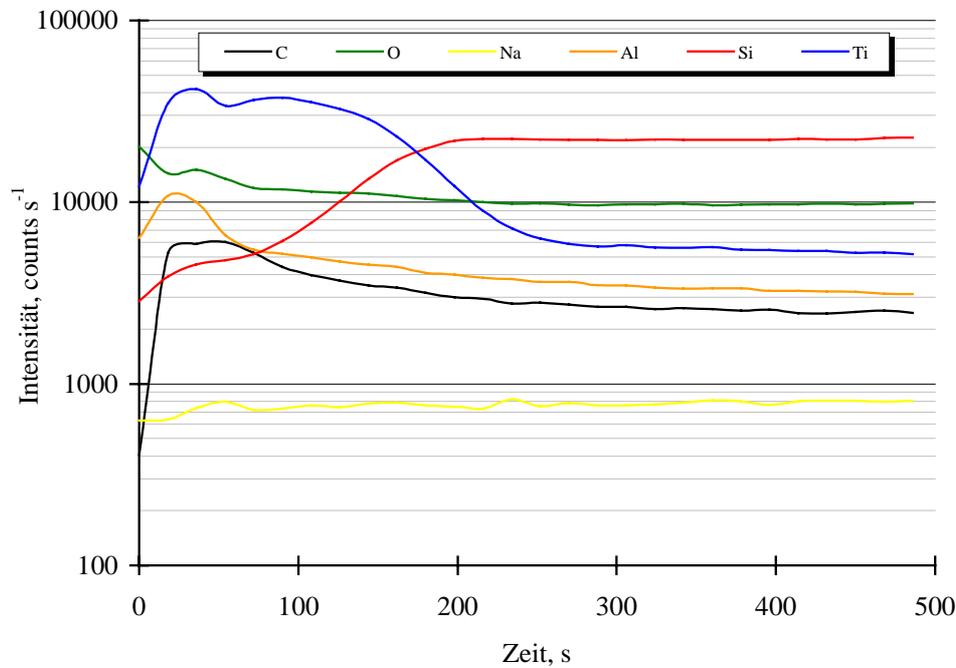


Abb.4.-84: Intensität-Zeit-Kurven für SNMS an einer bei 600°C getemperten TiO₂-Schicht: C (—), O (—), Na (—), Al (—), Si (—) und Ti (—)

Der Bereich in dem sowohl Si als auch Ti gefunden werden nimmt von 15 nm (400°C) auf 50 nm (600°C) zu. Dieses dokumentiert das „Einbrennen“ der TiO₂-Schicht in das Substrat und ist wiederum eng mit der mechanischen Stabilität der erzeugten Schichten verknüpft. Im Hinblick auf eine hohe photokatalytische Aktivität und mechanische Stabilität der Photokatalysatorschichten wurde deshalb bei allen weiteren Beschichtungen eine Tempertemperatur von 500°C ausgewählt. Bei allen Schichten aus reinem TiO₂ tritt eine Anreicherung von C an der Oberfläche auf. Die Verunreinigungen an C sind auf Reste der eingesetzten Titanorganyle zurückzuführen und lassen sich bei den gewählten Tempertemperaturen nicht gänzlich vermeiden. Ferner findet eine Anreicherung von O innerhalb von 3-4 nm an der Katalysatoroberfläche statt. In tieferliegenden Schichten verläuft die Konzentration von O parallel zur Konzentration an Ti und nimmt beim Übergang der Schicht aus TiO₂ zum Substrat hin ab.

Von den Verunreinigungen konnte nur Al in signifikantem Maß festgestellt werden. Die Konzentration an Al ist bei allen Beschichtungen in den oberen 5-15 nm des TiO₂ am höchsten und fällt dann konstant ab. Insgesamt ist die Konzentration an Al aber nur gering.

Es wurden für die mit 0,5 mol % an Al und an In dotierten Schichten ähnliche Signalverläufe für Ti, Si und O erhalten. Die Signale für die Dotierungselemente verlaufen ähnlich wie die des Ti. Deren Konzentration fällt in beiden Fällen beim Übergang von der TiO₂- zur SiO₂-Schicht ab.

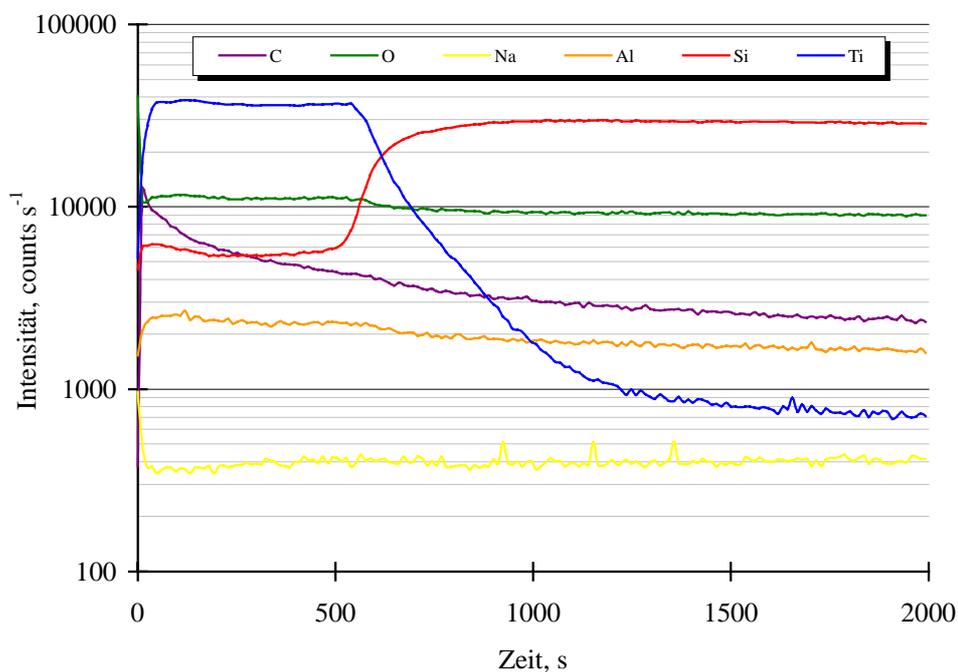


Abb.4.-85: Intensität-Zeit-Kurven für SNMS an einer mit 0,5 mol % an Al dotierten TiO₂-Schicht: C (—), O (—), Na (—), Al (—), Si (—) und Ti (—)

So kann angenommen werden, daß sowohl das Al als auch das In homogen in der TiO₂-Schicht verteilt sind. Darüberhinaus liegen die Schichtdicken bei dotiertem TiO₂ mit ca. 250 nm höher als bei reinem TiO₂. Dieser Effekt könnte u. a. auf eine Ausweitung des Kristallgitters durch die Dotierungselemente zurückgeführt werden. Im krassen Gegensatz dazu stehen die Signalverläufe für die o.g. Elemente in der mit Ga dotierten TiO₂-Schicht (Abb.4.-86). Zum einen beobachtet man, daß die Signale für das Ti niedriger sind und sich über einen wesentlich längeren Sputterzeitraum (≈ 3000 s) erstrecken. Letzteres entspricht einer Schichtdicke von ca. 1000 nm (Abb.4.-86).

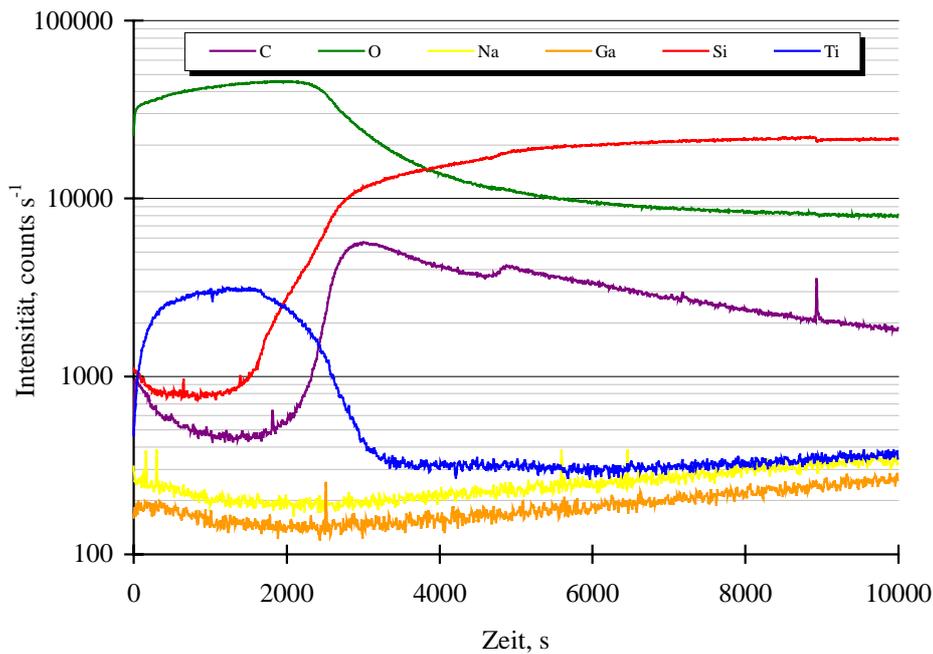


Abb.4.-86: Intensität-Zeit-Kurven für SNMS an einer mit 0,5 mol % an Ga dotierten TiO₂-Schicht: C (—), O (—), Na (—), Ga (—), Si (—) und Ti (—)

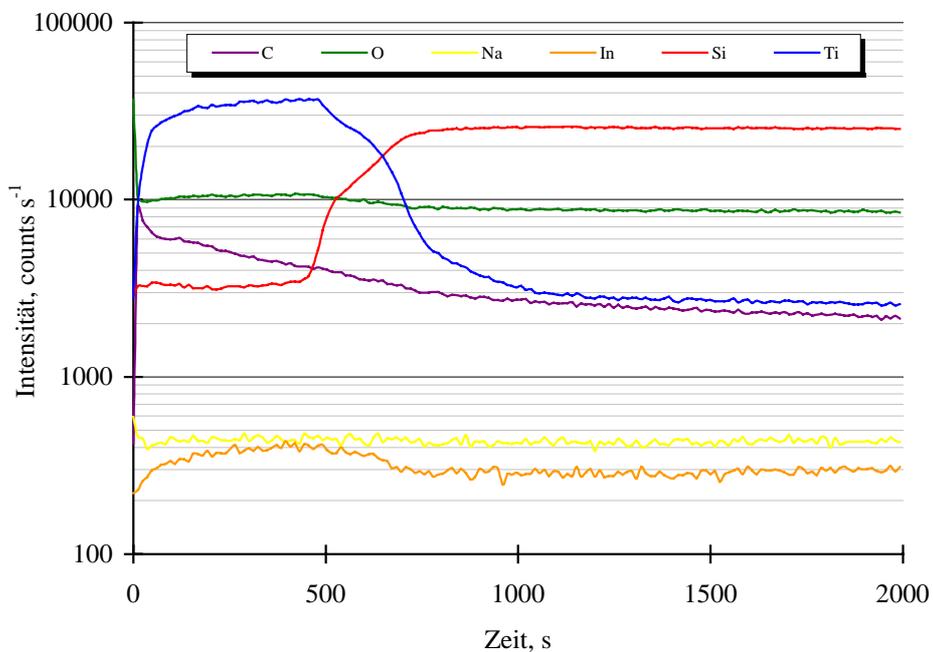


Abb.4.-87: Intensität-Zeit-Kurven für SNMS an einer mit 0,5 mol % an In dotierten TiO₂-Schicht: C (—), O (—), Na (—), In (—), Si (—) und Ti (—)

Außerdem ist der Übergang von der dotierten TiO_2 -Schicht zur SiO_2 -Phase unschärfer (≈ 500 nm) als im Falle der mit Al und In dotierten TiO_2 -Schichten. Weiterhin findet man signifikant höhere Signale für O, was auf eine Anreicherung einer O-haltigen Phase hindeutet. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß das Dotierungselement nicht homogen in der TiO_2 -Schicht verteilt ist, sondern daß seine Konzentration innerhalb von ca. 200 nm in der TiO_2 -Schicht stark abfällt. Diese Beobachtungen könnten u. a. die niedrigere photokatalytische Aktivität der mit Ga dotierten TiO_2 -Pulver im Vergleich zu den mit Al und In dotierten Photokatalysatoren erklären (vgl. dazu 4.2.3.8). Durch die Abscheidung einer an Ga und O angereicherten Schicht auf der Oberfläche des Photokatalysators könnte die Zahl der aktiven Oberflächenplätze des Photokatalysators und somit die photokatalytische Aktivität verringert sein.

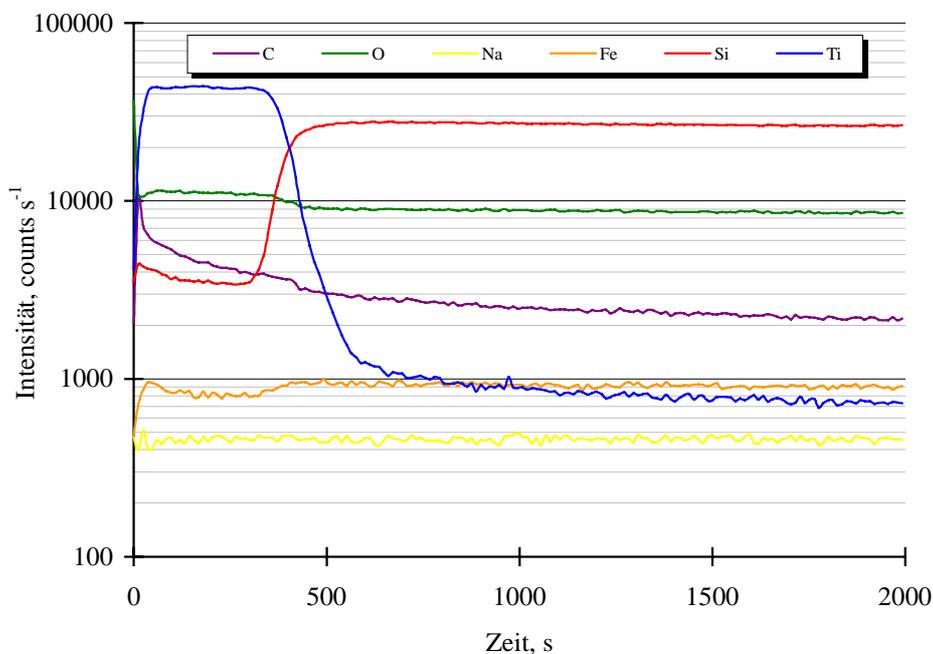


Abb.4.-88: Intensität-Zeit-Kurven für SNMS an einer mit 0,5 mol % an Fe dotierten TiO_2 -Schicht: C (—), O (—), Na (—), Fe (—), Si (—) und Ti (—)

Ähnlich verlaufen die Signale für das Dotierungselement innerhalb der TiO_2 -Schicht auch im Falle der Dotierung mit Fe. Dieses könnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bickley et.al. [187] mit der Abscheidung einer Fe_2O_3 - und Fe_2TiO_5 -Phase auf der Katalysatoroberfläche zu erklären sein. Die Dicke der TiO_2 -Schicht ist mit ≈ 160 nm geringer als die bei den mit Al und In dotierten Schichten. Das Signal für O verläuft bis zum Übergang von

der TiO_2 zur SiO_2 -Schicht parallel zum Signal des Ti. Überdies erkennt man einen scharfen Übergang von der TiO_2 - zur SiO_2 -Schicht (≈ 35 nm).

Außer mittels „Dip-Coatings“ wurden reine und mit Ga dotierte TiO_2 -Schichten auch per "Spin-Coating" hergestellt. Dabei werden die Schichten aus homogenen Lösungen der entsprechenden metallorganischen Verbindungen, die in einem organischen Lösungsmittel vorliegen, erzeugt. Die Reaktionslösung wurde auf eine rotierende (50 U s^{-1}) Scheibe ($\varnothing = 10$ cm) aus beschichtetem Quarzglas aufgegeben. Die Beschichtung des Quarzglases bestand aus einer mit In dotierten SnO_2 -Schicht (ITO). Auf den Mittelpunkt der rotierenden Scheibe wurde ein Volumen von $200 \mu\text{l}$ der Lösung aufgebracht, durch die Fliehkräfte die Reaktionslösung gleichmäßig verteilt und so ein dünner Film der Lösung erzeugt. Als Reaktionslösungen wurden Lösungen von $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ und von $\text{Ga}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$ in $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ verwendet. Die Dotierungskonzentration wurde bei der Herstellung der entsprechenden Lösung durch das Mischungsverhältnis von Ti zu Ga festgelegt. Durch Verdunstung und Hydrolyse des Filmes durch die Luftfeuchtigkeit entstand dabei auf dem Träger eine dünne Schicht. Diese setzt sich anfänglich aus $\text{Ti}(\text{OH})_4$ bzw. gemischten Hydroxiden und Oxiden zusammen. Das Auftragen der Reaktionslösung wurde 10 mal wiederholt. Anschließend wurden die erzeugten Schichten für eine Dauer von 5 h einer Kalzinierung bei 500°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 500°C h^{-1} unterworfen. Um etwaige Unterschiede in den Tiefenprofilen im Vergleich zu den über „Dip-Coating“ hergestellten Schichten festzustellen, wurden beide Schichten mit der Sekundärionenmassenspektrometrie untersucht. Die so erhaltenen Tiefenprofile für eine mit 0,5 mol % an Ga dotierte TiO_2 -Schicht, die mittels „Spin-Coating“ hergestellt wurde, ist in Abb.4.-89 dargestellt. Die Abtragraten wurden wie oben aus den Profilometerdaten ermittelt. Man erkennt deutlich, daß die Signale von Ti, O und Ga bis zu einer Sputterzeit von 250 s konstanten Signalintensitäten aufweisen und parallel verlaufen. Das Dotierungselement ist somit homogen in der erzeugten TiO_2 -Schicht verteilt. Aus der Abtragraten ergibt sich eine Schichtdicke von 70 nm. Nach 250 s sinken die Signale der o.g. Elemente. Im Gegensatz dazu steigt das Signal für Sn nach ca. 190 s Sputterzeit (≈ 50 nm) auf einen nahezu konstanten Wert nach 300 s Sputterzeit. Dieser Verlauf stimmt mit dem Übergang von der dotierten TiO_2 -Schicht zur ITO-Schicht überein. Deren Profiltiefe beträgt 30 nm. Unterstützt wird diese Beobachtung durch das Tiefenprofil des Al. Das Signal für Al steigt parallel mit dem Signal für Sn an und erreicht nach einer Sputterzeit von ca. 210 s ein Plateau. Nach einer weiteren Sputterzeit von 160 s nimmt das Signal für Al erneut zu. Dann wird bei ca. 100 nm die Quarzglasschicht erreicht. Die Erhöhung der Signale für Al könnte zum einen auf

Verunreinigungen im Quarzglas hindeuten und zum anderen auf Aufladungseffekte der bei dieser Profiltiefe nicht leitenden, abzutragenden Schicht zurückzuführen sein.

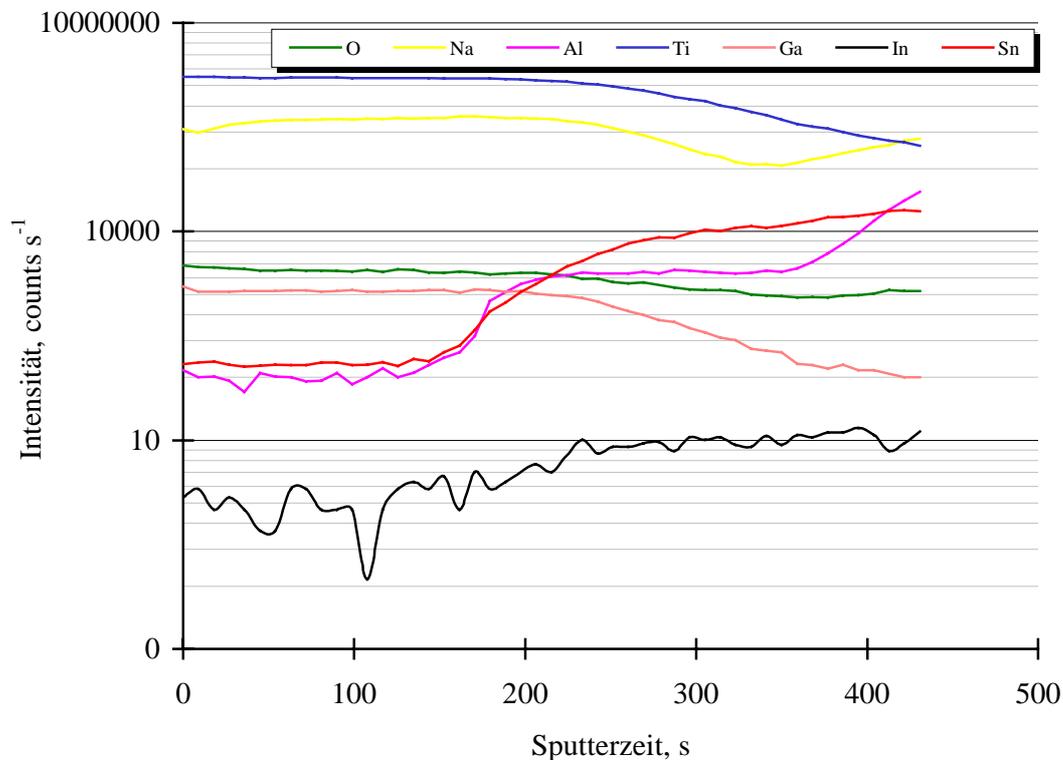


Abb.4.-89: Intensität-Zeit-Kurven für SIMS an einer mit 0,5 mol % an Ga dotierten TiO₂-Schicht auf ITO-beschichtetem Quarzglas: Al (—), O (—), Na (—), Ga (—), In (—), Sn (—) und Ti (—)

Vergleichbare Intensität-Zeit-Verläufe wurden auch für die reinen TiO₂-Schichten erhalten. Dabei ist zu bemerken, daß man im Vergleich zur Ga dotierten TiO₂-Schicht, die mittels „Dip-Coating“ hergestellt wurde, keine Anreicherung von O an der Oberfläche findet. Möglicherweise kann man diesen Unterschied auf die Veränderung des Substrates durch die ITO-Schicht zurückführen. Die Beschichtung könnte zu einer homogenen Substratoberfläche führen, auf der die entsprechenden Reaktionslösungen aufgetragen werden. Zur weiteren Charakterisierung der Schichten wurden Aufnahmen mit der Atomkraftmikroskopie (AFM) angefertigt. Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den Aufnahmen von reinen und dotierten TiO₂-Schichten gefunden werden. Am Beispiel einer mit 0,5 mol % an Ga dotierten TiO₂-Schicht sind diese in Abb.4.-90 wiedergegeben. In keinem der Fälle konnte eine homogene Oberfläche beobachtet werden. So kann man der AFM-Aufnahmen entnehmen, daß Oberflächenpartikel in der Größenordnung von ≈ 10 – 50 nm gebildet werden.

Dabei könnte es sich um Agglomerate kleinerer Teilchen handeln. Die rms-Rauhigkeit (Standardabweichung der Höhenmesswerte) bei den Messungen lag zwischen 4-10 nm.

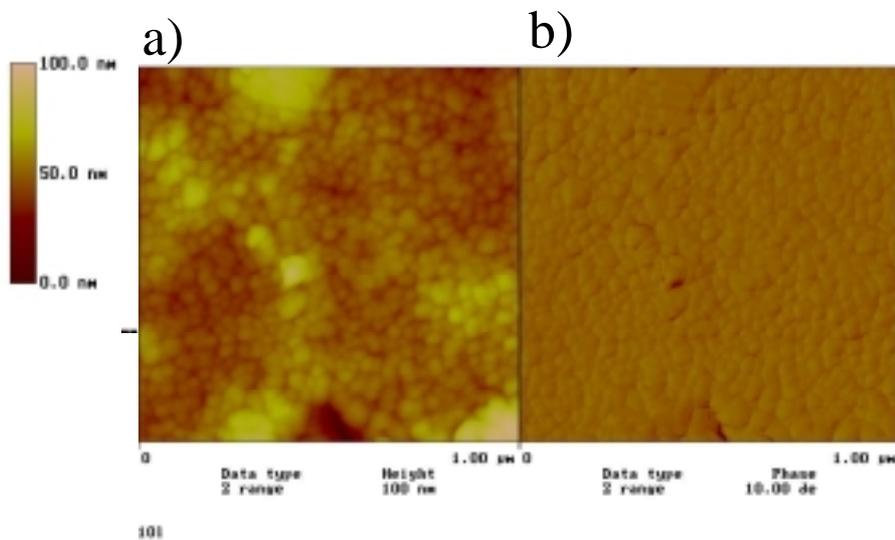


Abb.4.90: AFM-Aufnahmen einer mit 0,5 mol % an Ga dotierten TiO_2 -Schicht im a) „Constant Height“- und b) „Constant Force“-Modus

Darüberhinaus wurde der Einfluß der Dotierung mit Al, Ga und Fe auf die elektronische Struktur des immobilisierten TiO_2 studiert. Durch die entsprechende Dotierung sollte sich der Ladungsträgertransport im Halbleiter verändern. Dieser ist abhängig vom angelegten Potential und kann so mittels Cyclovoltammetrie untersucht werden. Außerdem sollte sich der Potential / Stromverlauf durch die Anregung des Halbleiters aus den o.g. Gründen verändern. Beim Versuchsaufbau war zu berücksichtigen, daß die Schicht mit und die Kontaktierung nicht mit dem Elektrolyten in Kontakt standen. Darüberhinaus mußte die photokatalytische Aktivierung der eingesetzten Schichten gewährleistet sein. Deshalb wurde zuerst überprüft, inwieweit durch die ITO-Beschichtung Strahlung im für die Aktivierung des Photokatalysators relevanten Spektralbereich absorbiert wurde. Dieser Anteil erschien als vernachlässigbar. Für die Messungen wurde der in Abb.4.-91 dargestellte Versuchsaufbau gewählt. Der Grundkörper besteht aus einem 7 cm Duran -Glasrohr von 1,5 cm Außendurchmesser. An den beiden Enden wurden Arbeits- bzw. Gegenelektrode eingesetzt. In das Glasrohr wurden drei um 120° versetzte Stützen eingeschmolzen, deren Ende eine GL-Verschraubung der Fa. Schott mit einem Innendurchmesser von 8,3 mm hat. Diese Stützen befinden sich in einem Abstand von 1,3 bis 1,5 cm vom Ende des Grundkörpers. Die rechtwinklig zum Grundkörper angeschmolzenen Stützen dienen für einen Pumpkreislauf des Elektrolyten und können alternativ auch zum Ablassen des Elektrolyten bzw. zur Spülung mit N_2 verwendet werden. Zur Auf-

nahme der Bezugsselektrode diente ein rohrförmiger Glaskörper, der sich wiederum in dem um 45° zum Glasrohr gewinkelten Ansatz befand. Als Bezugsselektrode stand eine Kalomelelektrode (gesättigte Lösung von KCl (Fa. Ingoldt)) mit einem Potential von 241 mV gegenüber einer Normal-Wasserstoffelektrode zur Verfügung. Als Gegenelektrode wurde ein Platinblech und als Arbeitselektroden die auf ATO-beschichteten Quarzglas aufgetragenen TiO_2 -Schichten verwendet. Der Versuchsaufbau ermöglicht es, den Grundkörper über eine Schlauchwicklung mit Hilfe eines externen Thermostaten zu temperieren.

Für die cyclovoltammetrischen Messungen muß eine leitfähige Schicht unter der TiO_2 -Schicht vorhandensein. Aus diesem Grunde wurde den eingesetzten Quarzglasscheiben vor dem „Dip-Coating“ eine leitfähige ATO-Schicht (mit Sb dotierte SnO_2 -Schicht) aufgesputtert. Die so präparierten Substrate wurden anschließend (s. o.) mit reinem TiO_2 bzw. mit 0,5 mol % an Al, Ga und Fe dotiertem TiO_2 beschichtet.

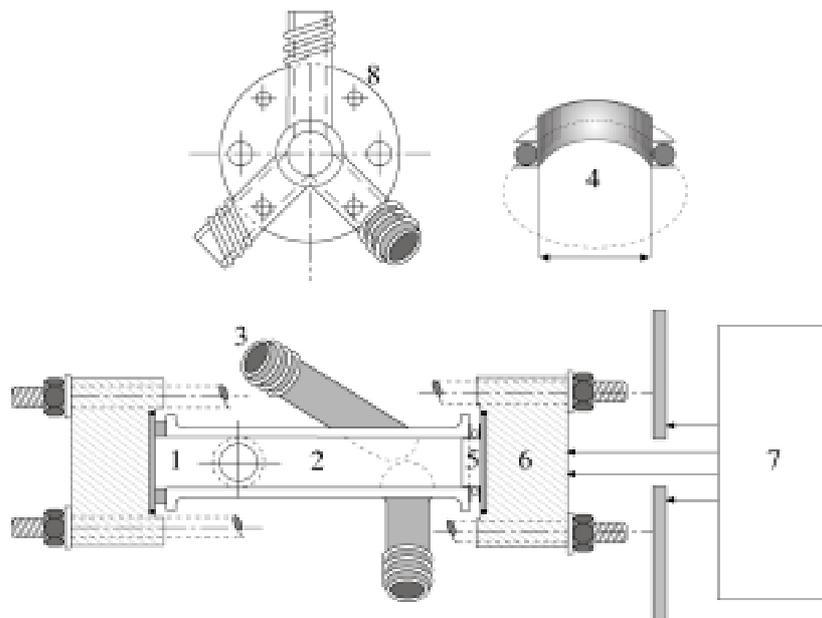


Abb.4.-91: Versuchsaufbau für Cyclovoltammetrie unter Bestrahlung (1 Substrat mit Schicht oder Blech (Gegenelektrode), 2 Elektrolyt-Zylinder, 3 Stützen für Referenzelektrode, 4 Dichtungsring ($d = 11 \text{ mm}$), 5 Substrat mit Schicht (Arbeitselektrode), 6 Sockel ($d = 40 \text{ mm}$ und $h = 19 \text{ mm}$), 7 Bestrahlungsquelle, 8 Bohrung für Kontakte)

Die so erzeugten Schichten wurden mittels SNMS charakterisiert. Die Tiefenprofile für einige ausgewählte Elemente sind für die mit 0,5 mol % an Ga dotierte TiO_2 -Schicht in Abb.4.-92 exemplarisch dargestellt.

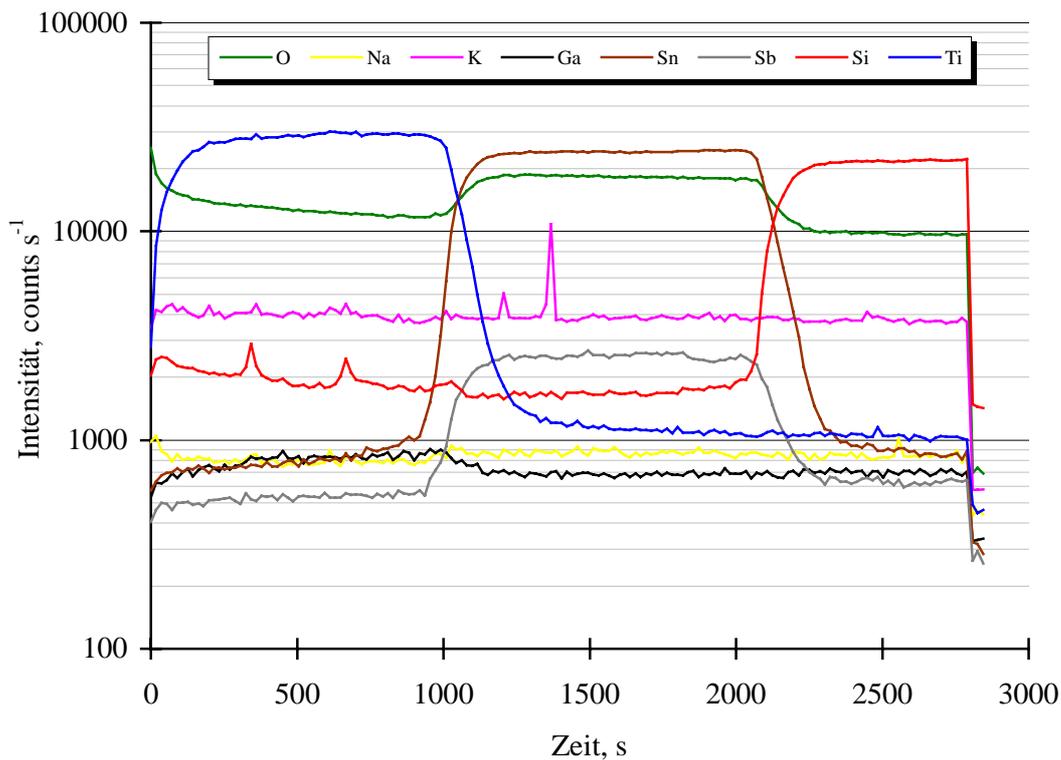


Abb.4-92: Intensität-Zeit-Kurven für SNMS an einer mit 0,5 mol % an Ga dotierten TiO_2 -Schicht auf ATO-beschichtetem Quarzglas; O (—), Ga (—), Na (—), K (—), Sn (—), Sb (—), Si (—) und Ti (—)

Man erkennt deutlich, daß die Tiefenprofile von Ti und Ga bis zu einer Sputterzeit von 1000 s parallel verlaufen und die Signale konstant sind. Dies entspricht einer Schichtdicke von ca. 400 nm. Im weiteren Verlauf fällt sowohl das Signal von Ti und Ga ab. Dabei ist zu bemerken, daß eine leichte Erhöhung des Signales für O an der Katalysatoroberfläche beobachtet wird. Die Übergangszone von der mit Ga dotierten TiO_2 -Schicht zur ATO-Schicht hat eine Schichtdicke von ca. 90 nm. Die Profiltiefe der ATO-Schicht kann dem parallelen Verlauf der Signale für O, Sb und Sn entnommen werden und beträgt ca. 550 nm. Nach einer Sputterzeit von ca. 2000 s fallen diese Signale ab und deuten somit den Übergang zur Quarzglasschicht an. Darüberhinaus wurde auch der Konzentrationsverlauf von Na und K bestimmt. Es zeigte sich, daß eine Anreicherung von Na innerhalb von ca. 25 nm an der Oberfläche stattfindet. Die Konzentration dieser Verunreinigung bleibt anschließend sowohl in der mit Ga dotierten TiO_2 -Schicht als auch in der ATO-Schicht konstant. Die Signalerhöhung für K bei Sputterzeiten von ca. 1200 s und 1400 s können über Störungen durch Signale des Argons erklärt werden. Diese resultieren aus der Isotopenverteilung des Ar. Die Massenauflösung des verwendeten Massenspektrometers reicht hier zu einer störungsfreien Bestimmung

von K nicht aus. Ähnliche Tiefenprofile wurden auch für die reinen und die mit Al und Fe dotierten TiO_2 -Schichten erhalten. So ist sichergestellt, daß bei den cyclovoltammetrischen Messungen die erzeugten Schichten vergleichbar waren. Wie erwartet, ergibt sich durch die Anregung des Photokatalysators ein zum Dunkelversuch veränderter I / U-Verlauf (Abb.4.-93).

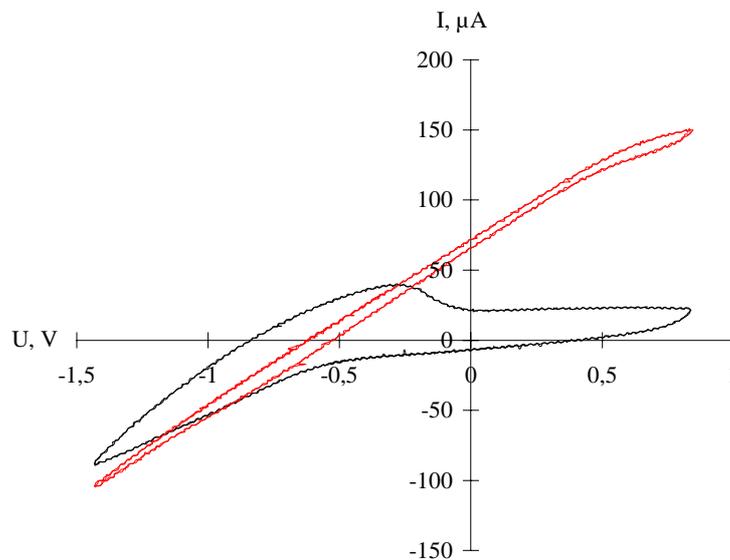


Abb.4.-93: Cyclovoltamogramme für eine TiO_2 -Schicht auf ATO-beschichtetem Quarzglas unter Bestrahlung (—) und im Dunkelversuch (—): Elektrolyt $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiClO}_4$, Scangeschwindigkeit 800 mV s^{-1} , BE: Kalomelelektrode (mit gesättigter Lösung von KCl)

Beim Dunkelversuch unterscheiden sich die Stromverläufe bei positiver und negativer Scangeschwindigkeit. Dieser Unterschied ist auf die Interkalation bzw. Deinterkalation von Wasserstoff im kathodischen bzw. anodischen Bereich zurückzuführen [238]. Bei $U > 0,1 \text{ V}$ ist der Strom annähernd konstant. Es finden demzufolge keine elektrochemischen Reaktionen bei $U > 0,1 \text{ V}$ statt. Im Gegensatz dazu nimmt bei Bestrahlung der TiO_2 -Schicht der Strom näherungsweise mit dem angelegten Potential linear zu. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, daß keine signifikante Inter- bzw. Deinterkalation von Wasserstoff auftritt. Der Strom strebt bei $U = 0,8 \text{ V}$ einem Grenzstrom von 150 µA zu. Ferner konnte festgestellt werden, daß der Strom bei positiver Scangeschwindigkeit geringfügig höher als bei negativer Scangeschwindigkeit ist. Dieses könnte mit der Umladung einer Doppelschichtkapazität zusammenhängen. Der gefundene Strom / Spannungsverlauf kann mit folgendem Ersatzschaltbild erklärt werden (Abb. 4.-94).

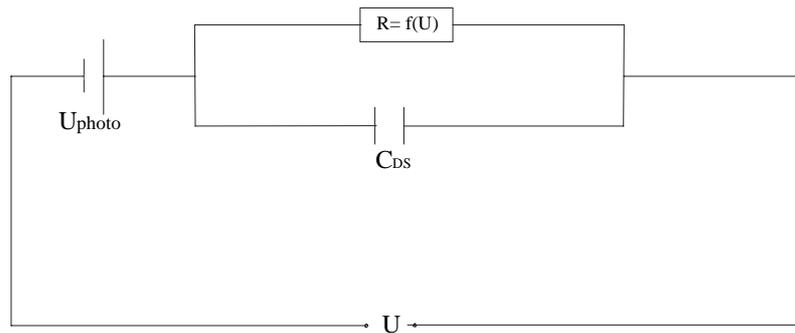


Abb.4.-94: Erklärung der Strom / Spannungsverläufe

Es sind dabei zwei Beiträge zu beachten. Zum einen ergibt sich durch die Anregung des Photokatalysators infolge der Ladungstrennung ein Potentialbeitrag (U_{photo}). Wird kein externes Potential angelegt, so beobachtet man unter Bestrahlung des Photokatalysators einen Photostrom im Bereich von 20 – 130 μA . Zum anderen wird der Strom / Spannungsverlauf durch die Umladung der Doppelschicht beeinflusst. Dieser Beitrag setzt sich wiederum aus einem kapazitiven (C_{DS}) und einem frequenzabhängigen Widerstandsanteil ($R =$ Durchtrittswiderstand der elektrochemischen Reaktion) zusammen. Um zu überprüfen, ob die o. g. Inter- bzw. Deinterkalationsprozesse diffusionskontrolliert ablaufen, wurde bei den Cyclovoltamogrammen die Scangeschwindigkeit im Bereich von 5 mV s^{-1} bis 2500 mV s^{-1} variiert (Abb.4.-95). Für diffusionskontrollierte Vorgänge sollten die anodischen Stromspitzen im anodischen Potentialdurchlauf mit der Scangeschwindigkeit^{-1/2} linear zunehmen. Diese Auftragung ist exemplarisch für eine mit 0,5 mol % an Fe dotierte TiO_2 -Schicht in Abb.4.-96 dargestellt. Man kann dieser eindeutig einen linearen Zusammenhang ($r = 0,996$) entnehmen. Ebenso ergab sich dieser Zusammenhang für alle weiteren eingesetzten TiO_2 -Schichten.

Ein Vergleich der Cyclovoltamogramme der reinen TiO_2 -Schicht zu den mit 0,5 mol % an Al, Ga und Fe dotierten TiO_2 -Schichten ist in Abb.4.-97 wiedergegeben. Die Ströme bei Änderung des Potentials in positive Richtung liegen im Falle der mit Al und Ga dotierten TiO_2 -Schichten höher als für die undotierte TiO_2 -Schicht. Lediglich für die mit Fe dotierte TiO_2 -Schicht werden geringere Ströme als für den undotierten Photokatalysator beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen qualitativ gut mit den Befunden für die dotierten TiO_2 -Pulver überein. Durch die Dotierung mit Al bzw. Ga ergibt sich im Vergleich zum undotierten TiO_2 ein höherer Ladungsträgerfluß, der auf eine höhere Konzentration der photogenerierten Ladungsträger zurückzuführen ist.

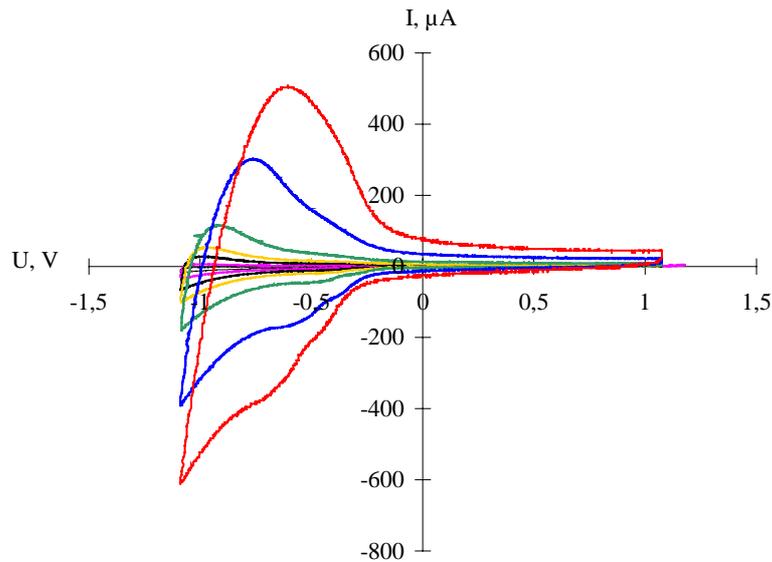


Abb.4.-95: Cyclovoltamogramme für eine 0,5 mol % an Fe dotierte TiO_2 -Schicht auf ATO-beschichtetem Quarzglas: Elektrolyt $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiClO}_4$, Scangeschwindigkeit: 5 mV s^{-1} (---), 20 mV s^{-1} (—), 50 mV s^{-1} (—), 100 mV s^{-1} (—), 250 mV s^{-1} (—), 1000 mV s^{-1} (—) und 2500 mV s^{-1} (—), BE: Kalomelektrode (gesättigte Lösung von KCl)

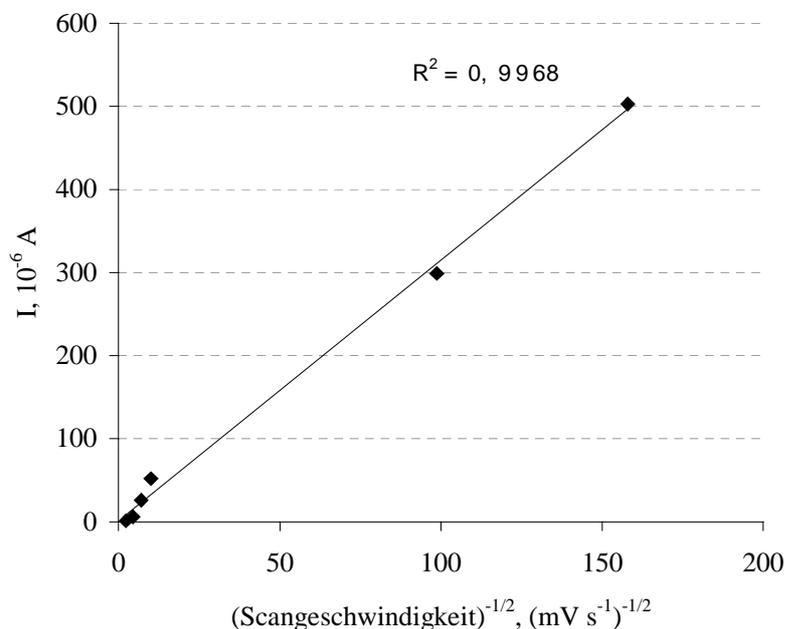


Abb.4.-96: Abhängigkeit der Signalthöhe der anodischen Stromspitze von der Scangeschwindigkeit^{-1/2}. Arbeitselektrode: 0,5 mol % Fe-dotierte TiO_2 -Schicht auf ATO-beschichtetem Quarzglas, BE: Kalomelektrode (gesättigte Lösung von KCl)

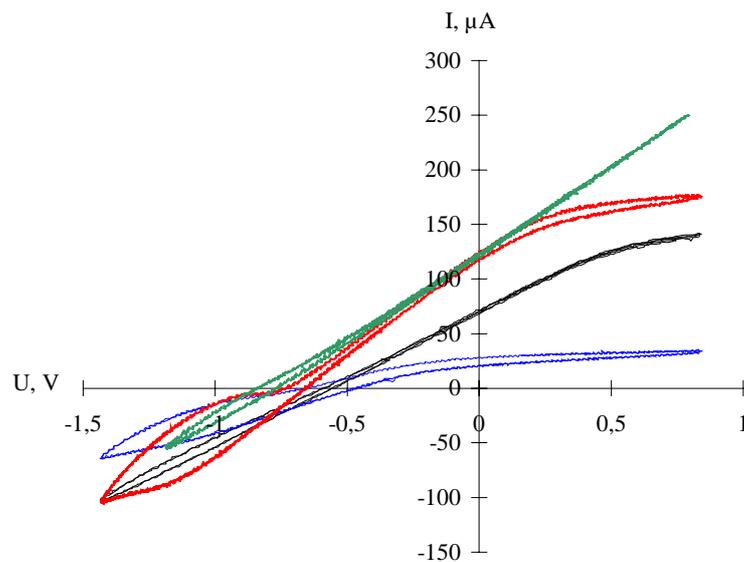


Abb.4.97: Cyclovoltamogramme für eine undotierte TiO_2 -Schicht (—) und mit 0,5 mol % an Ga (—), Fe (—) und Al dotierte (—) TiO_2 -Schichten: Elektrolyt $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, Scangeschwindigkeit 800 mV s^{-1} , BE: Kalomelektrode (gesättigte Lösung von KCl)

Diese wird durch die Erhöhung der Diffusionsweglänge der Ladungsträger infolge der Dotierung gesteigert. Ferner könnte eine Verringerung der Rekombinationsrate der photogenerierten Ladungsträger aus der Erniedrigung der Elektronendichte des Halbleiters durch die o. g. Dotierungen resultieren. Die niedrigeren Ströme bei Einsatz der mit Fe dotierten TiO_2 -Schicht lassen sich wie in Abschnitt 4.2.3 erklären. Durch die Messungen konnte gezeigt werden, daß die Cyclovoltammetrie zur näheren Charakterisierung von Photokatalysatoren, insbesondere zum Einfluß von Dotierungen auf die elektrochemischen Vorgänge, sinnvoll eingesetzt werden kann.

4.2.4.2 Photokatalytischer Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ unter Einsatz reiner und dotierter TiO_2 -Schichten

Zur Bewertung der photokatalytischen Aktivität der erzeugten Schichten wurden Abbauversuche für die Modellsubstanzen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ durchgeführt. Als Versuchsbedingungen bei der Photooxidation von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ wurden die optimierten Versuchsbedingungen für den Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ mit suspendiertem TiO_2 gewählt. Der photokatalytische Abbau von $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ wurde im neutralen Milieu durchgeführt. Die Konzentration

der Modellsubstanz betrug $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Am Beispiel des photokatalytischen Abbaus von $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ wurde auch der Einfluß der gewählten Bestrahlungsquelle studiert. Dazu wurden die in Kap. 4.2.1 beschriebenen Hg- und Xenonbogenlampen eingesetzt. Als Blindversuch werden Abbauxperimente bezeichnet, bei denen sich die Beschichtung auf der der Bestrahlungsquelle zugewandten Seite befand (Abb.4.-98 und Abb.4.-99).

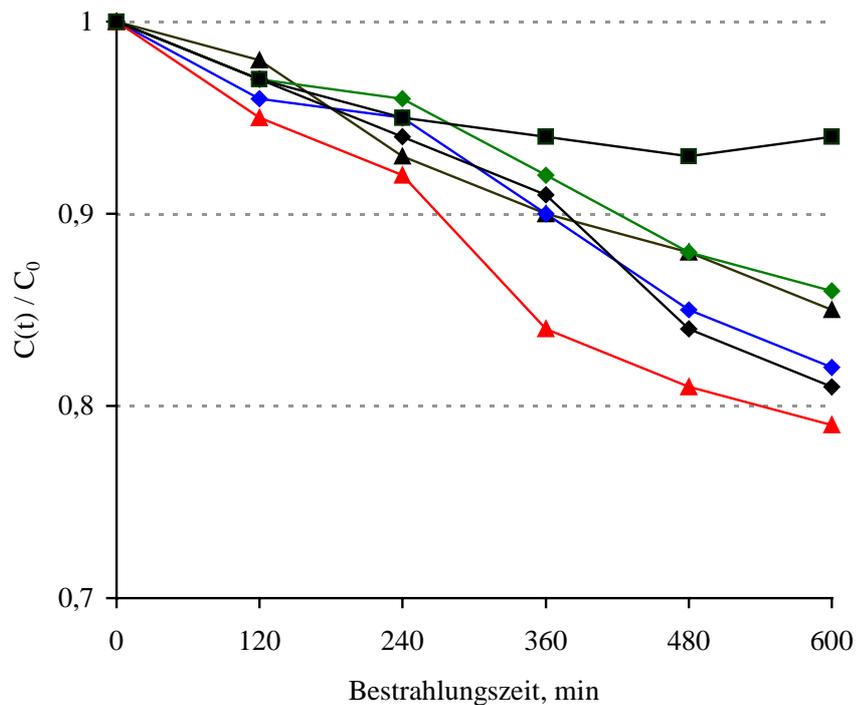


Abb.4.-98: Konzentrationsverlauf für eine Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ beim photokatalytischen Abbau an reinen und dotierten TiO_2 -Schichten: TiO_2 (—■—), Blindversuch (—■—), 0,5 mol % Al (—◆—), 0,5 mol % Ga (—◆—), 0,5 mol % In (—▲—) und 0,5 mol % Fe (—◆—)

Zur statistischen Absicherung wurden alle Abbauxperimente 3 mal wiederholt. Die Mittelwerte der ermittelten Abbaukurven sind in Abb.4.-98 dargestellt. Bei allen Abbauxperimenten beobachtet man eine signifikante Verringerung der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Konzentration im Vergleich zum Blindversuch (6 % nach 600 min). Aufgrund des geringeren Oberfläche/Volumen-Verhältnisses ist es verständlich, daß bei den immobilisierten Photokatalysatoren die Abbauraten im Vergleich zu den suspendierten Photokatalysatoren wesentlich niedriger liegen. Im Falle der mit Al, In und Fe dotierten TiO_2 -Schichten sind die Abbauraten höher als für die reine TiO_2 -Schicht. Für die TiO_2 -Schicht konnte nach einer Bestrahlungsdauer von 600 min eine Verminderung der Konzentration an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ um 15 % realisiert werden. Die höchsten Reaktionsraten wurden bei Einsatz des mit In dotierten Photokatalysators erzielt. Die Aus-

gangskonzentration an $(C_2H_5)_2NH$ wurde dabei innerhalb einer Bestrahlungszeit von 600 min um 21% verringert. Im Vergleich dazu erreicht man bei Einsatz von mit Al bzw. Fe dotierten Photokatalysatoren einen Abbau von 19 % bzw. 18 % der Ausgangskonzentration. Die Abbauergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit denen für den Einsatz von suspendierten dotierten Photokatalysatoren gefundenen. Auffallend ist jedoch, daß die photokatalytische Aktivität der mit Fe dotierten TiO_2 -Schicht im Vergleich zu dem mit Al dotierten Photokatalysator höher ist. Dies könnte möglicherweise auf die veränderte Aktivierung des Photokatalysators zurückzuführen sein. Wie oben gezeigt, findet eine Anreicherung des Fe an der der Reaktionslösung zugewandten Seite der TiO_2 -Schicht statt. Diese Anreicherung der eisenhaltigen Phase an der Oberfläche des Photokatalysators könnte zu einem optischen Abschirmungseffekt führen, aus dem wiederum eine verringerte Aktivierung der photokatalytisch aktiven Zentren resultiert. Im Falle der immobilisierten Photokatalysatoren trifft die einfallende Strahlung aufgrund der gewählten Reaktorgeometrie nicht auf die eisenhaltige Phase sondern aktiviert den Photokatalysator von der der Reaktionslösung abgewandten Seite. So könnte die photokatalytische Aktivität der verwendeten Schicht in Abhängigkeit vom optischen Abschirmungseffekt durch das Dotierungselement beeinflusst werden. Auf der Basis der o. g. SNMS Messungen sollte der optische Abschirmungseffekt im Falle des mit Ga dotierten Photokatalysators am wirksamsten werden und so die photokatalytische Aktivität am stärksten verringern. Diese Erwartung stimmt gut mit den gefundenen Abbauergebnissen überein.

Wie oben gezeigt, findet bei Verwendung des „Spin-Coating“-Verfahrens zur Herstellung einer mit Ga dotierten TiO_2 -Schicht auf einer ITO-beschichteten Quarzglasscheibe keine signifikante Anreicherung von Ga auf der Oberfläche des Photokatalysators statt. Für solche mit Ga dotierte TiO_2 -Schichten wurden höhere Abbaueffizienzen als für reine TiO_2 -Schichten gefunden. Ferner sollte die Aktivierung des Photokatalysators auch von der spektralen Verteilung der eintretenden Strahlung abhängig sein. Dazu wurde die photokatalytische Mineralisierung von $ClC_6H_4NH_2$ unter Einsatz unterschiedlicher Lampen an einer mit 0,5 mol % an Ga dotierten TiO_2 -Schicht untersucht. Dabei kam der in Abb.4.-18 dargestellte Versuchsaufbau zum Einsatz. Auch hier wurden im Vergleich zum Blindversuch signifikant niedrigere Konzentrationen des organischen Kohlenstoffanteils bei Einsatz der mit Ga dotierten TiO_2 -Schicht gefunden. Der Abbau unter Verwendung der Quecksilberlampe beträgt nach einer Bestrahlungsdauer von 6 h 19 % des ursprünglichen TOC. Bei Bestrahlung des Photokatalysators mit einer Xenonbogenlampe fällt die Abnahme des TOC nach gleicher Bestrahlungsdauer mit 13 % niedriger aus.

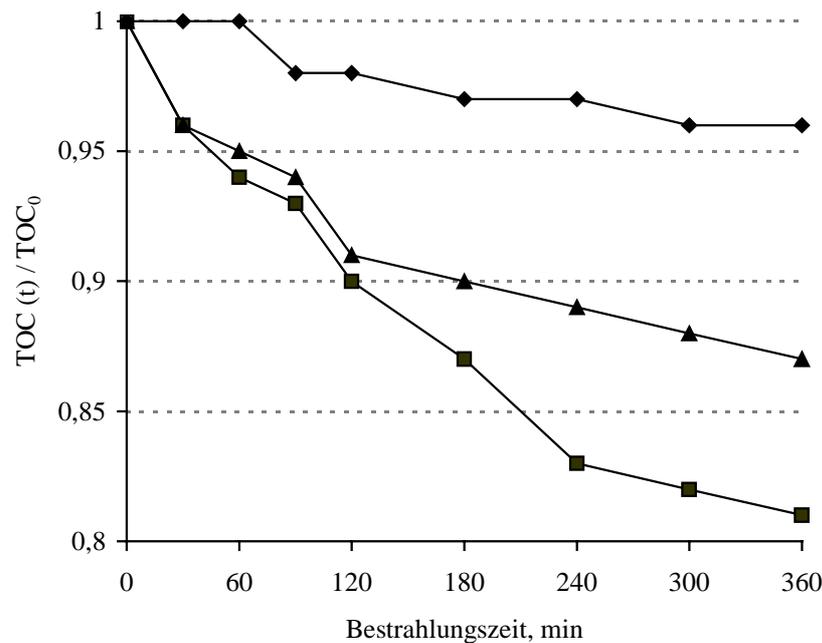


Abb.4.-99: Photokatalytischer Abbau einer Lösung von $C_{12}H_4NH_2$ unter Einsatz einer mit 0,5 mol % an Ga dotierten TiO_2 -Schicht in Abhängigkeit von der Bestrahlungsquelle: Quecksilberlampe (—■—), Xenonbogenlampe (—▲—) und Blindversuch mit Quecksilberlampe (—◆—)

Dieser Unterschied kann damit erklärt werden, daß der UV-Anteil in der Strahlung im Falle der Quecksilberlampe höher ist. Demzufolge können energetisch höher liegende Zustände des Photokatalysators angeregt werden. Daraus kann möglicherweise eine Beeinflussung der Rekombinationsraten und somit eine Erhöhung der FQE resultieren.

4.2.5 Photokatalytischer Abbau von $(C_2H_5)NH_2$ und $(C_2H_5)_2NH$ mit Hilfe von Sonnenstrahlung im Technikumsmaßstab

Im Hinblick auf eine technische Anwendung des photokatalytischen Abwasserbehandlungsverfahrens wurden Abbauxperimente in einer Technikumsanlage unter Einsatz realer Sonnenstrahlung durchgeführt. Der Aufbau der genutzten Parabolrinnenanlage (PROPHIS-Anlage der DLR in Köln) ist in Abb.100 wiedergegeben. Die Anlage besteht aus einem Vorlagebehälter ($V = 70$ l), einer Zahnradschleife zur Förderung der Reaktionslösung, dem eigentlichen Parabolrinnenreaktor und einem Plattenwärmetauscher zur Temperatureinstellung der Reaktionslösung. Die Temperatur der Reaktionslösung wird im Vorlagebehälter, vor und nach Durchlaufen der Parabolrinnen und nach Durchlaufen des Wärmetauschers gemessen und nachgeregelt.

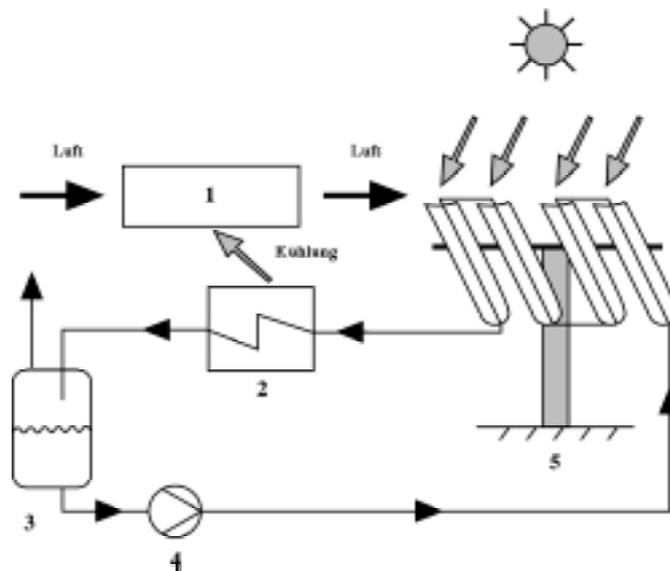


Abb.4.-100: Aufbau der PROPHIS-Anlage (1 Prozeßkühler, 2 Plattenwärmetauscher, 3 Vorlagebehälter, 4 Pumpe und 5 Photoreaktor)

Der Parabolrinnenreaktor besteht aus vier Glasrohren, die im Fokus der Parabolrinne angebracht sind. Sie werden von einem Helioman (Fa. MAN) der Sonne 2-achsig nachgeführt (Abb.4.-101).



Abb.4.-101: PROPHIS-Anlage

Die Glasrohre bestehen aus Borosilikatglas mit einer Wanddicke von 8 mm und einem Brechungsindex von 1,55. Die Parabolspiegel sind mit Silber beschichtet. Dementsprechend ist gewährleistet, daß der für die Photokatalyse relevante spektrale Anteil der Strahlung in die

Reaktionslösung gelangt. Es wurden Abbauxperimente mit $(C_2H_5)NH_2$ und $(C_2H_5)_2NH$ als Modellsubstanzen in einer Konzentration von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ durchgeführt. Wie in den Laborversuchen wurde der pH-Wert mit LiOH auf den optimierten Wert von 9,5 eingestellt und in Intervallen von 10 min kontrolliert. Die Konzentration an TiO_2 betrug 0,02 Gew.-%. Während der gesamten Versuchsdauer wurde die Temperatur der Reaktionslösung auf $25^\circ C$ eingeregelt. Es wurden für die Abbauxperimente 2 Röhren der PROPHIS-Anlage genutzt. Die zu analysierenden Proben wurden dem Ablauf der Vorlage entnommen, filtriert, unter Strahlungsausschluß aufbewahrt und von Köln nach Dortmund gekühlt transportiert. Zur statistischen Absicherung wurde der photokatalytische Abbau der Modellsubstanzen 3 mal wiederholt. Die Mittelwerte der Abbausergebnisse sind in Abb. 4.-102 wiedergegeben. Für beide N-Verbindungen fand ein signifikanter Abbau statt. Im Falle des Abbaus von $(C_2H_5)NH_2$ konnte nach einer Bestrahlungsdauer von 55 min eine Verringerung der Ausgangskonzentration um 57 % festgestellt werden. Der Abbau des $(C_2H_5)_2NH$ beträgt im selben Zeitraum 43 %. Dies stimmt gut mit den in Laborversuchen erzielten Ergebnissen überein.

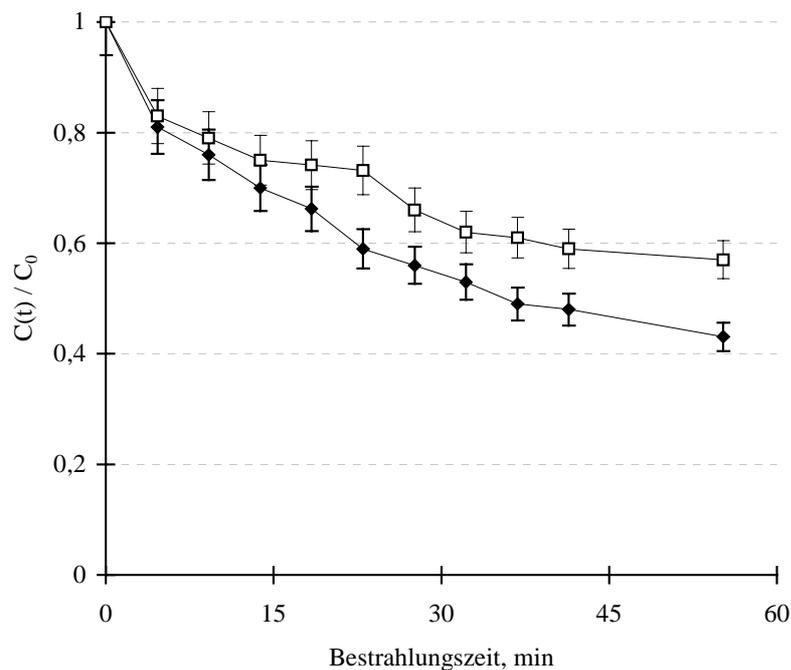


Abb.4.-102: Photokatalytischer Abbau von $(C_2H_5)NH_2$ (—◆—) und $(C_2H_5)_2NH$ (—□—) in der PROPHIS-Anlage

Im Vergleich zum Rohrreaktor im Laboraufbau liegen in den Bestrahlungsrohren der PROPHIS-Anlage aufgrund der veränderten Reaktorgeometrie andere Strahlungsverhältnisse an den Halbleiterpartikeln vor. Deshalb war zu überprüfen, ob sich durch das Upscaling der

Laborversuche und unter Nutzung realer Sonnenstrahlung der Mechanismus der Abbaureaktion verändert. Aufschlüsse darüber können aus einer Auftragung der Bildung der Zwischenprodukte in Abhängigkeit vom Abbau der Modellsubstanz gewonnen werden. Dies ist exemplarisch am Beispiel der Bildung von $(C_2H_5)NH_2$ und NH_4^+ beim photokatalytischen Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ im Laboraufbau und in der PROPHIS-Anlage in Abb.4.-103 dargestellt. Man beobachtet, daß bei den Abbauxperimente in der PROPHIS-Anlage und im Laboraufbau ähnliche Kurvenverläufe für die Bildung von $(C_2H_5)NH_2$ und NH_4^+ erhalten werden. Die Konzentrationsunterschiede liegen im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Abbauxperimente, so daß von einer Übereinstimmung der Reaktionsmechanismen ausgegangen werden kann. Damit konnte die Übertragbarkeit der Laborexperimente auf einen halotechnischen Maßstab unter Einsatz von Solarstrahlung aufgezeigt werden.

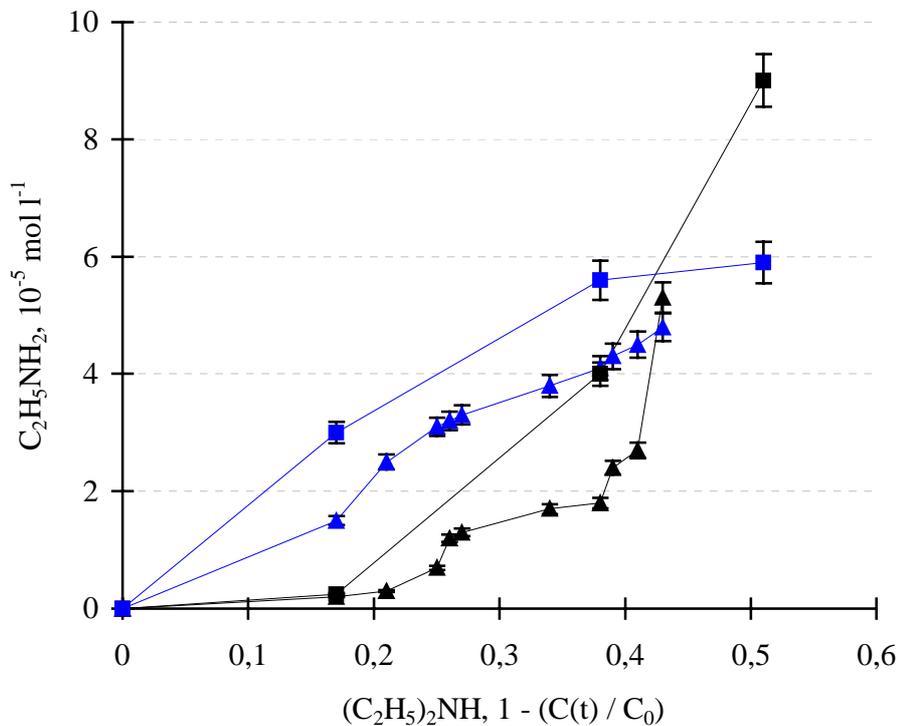


Abb.4.-103: Bildung von NH_4^+ (—) und $C_2H_5NH_2$ (—) in Abhängigkeit vom Abbau des $(C_2H_5)_2NH$: Laborversuch (—■—); Prophis-Anlage (—▲—)

4.3 Einsatz der Photokatalyse in Kombination mit anderen Abwasserbehandlungsverfahren

4.3.1 Kombination von Photokatalyse und Ozonolyse

Als Nachteil der solarchemischen Abwasserreinigung mit TiO_2 als Photokatalysator und UV-Strahlung sind die immer noch geringe Quantenausbeute und die beschränkte Anwendbarkeit des Verfahrens auf den Abbau geringer Schadstoffkonzentrationen in Abwässern zu nennen. Zur Erhöhung der Abbaueffizienz wurde die Kombination von vorgeschalteter Ozonierung und Photokatalyse von Tanaka et. al. aufgezeigt [239]. Im Hinblick auf die o.g. Nachteile der photokatalytischen Abwasserreinigung war es daher interessant herauszufinden, ob durch eine vorgeschaltete oder parallele Ozonierung der Abbau von stickstoffhaltigen Abwasserinhaltsstoffen beschleunigt werden kann. Ferner sollte der Einfluß der Struktur der Modellsubstanzen auf die Mineralisierungsgeschwindigkeiten studiert und ein Vergleich folgender Abwasserreinigungsverfahren durchgeführt werden:

- Ozonolyse (O_3)
- Ozonolyse und UV-Bestrahlung (O_3 / UV)
- Einsatz von TiO_2 unter UV-Bestrahlung (TiO_2 / UV),
- Einsatz von TiO_2 unter UV-Bestrahlung und Ozonierung ($\text{TiO}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$)

In einem ersten Schritt wurden der Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ bei Einsatz der o. g. Verfahrenskombinationen verglichen. Das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ wurde als Modellsubstanz gewählt, weil es als schwierig abzubauen gilt und so die Unterschiede der Abbaueffizienz der einzelnen Verfahren besonders deutlich werden sollten. Der gewählte Versuchsaufbau ist in Abb.4.-104 wiedergegeben. Die Bestrahlungsquelle bestand aus einer Stromversorgung und einem Lampengehäuse der Fa. Oriol, in das eine ozonfreie 450 Watt Xenonkurzbogenlampe des Typs XBO 450W OFR der Fa. OSRAM montiert war. Als Reaktionsgefäß wurde ein Dreihalskolben (Volumen 1l) mit Quarzglasfenster verwendet. Dieser ist über eine Kühlschlange mit einer Wasserkühlung verbunden. Es konnten wahlweise O_2 oder ein Gemisch aus O_2 und O_3 über eine Gaszuleitung direkt in die Reaktionslösung eingeleitet werden.

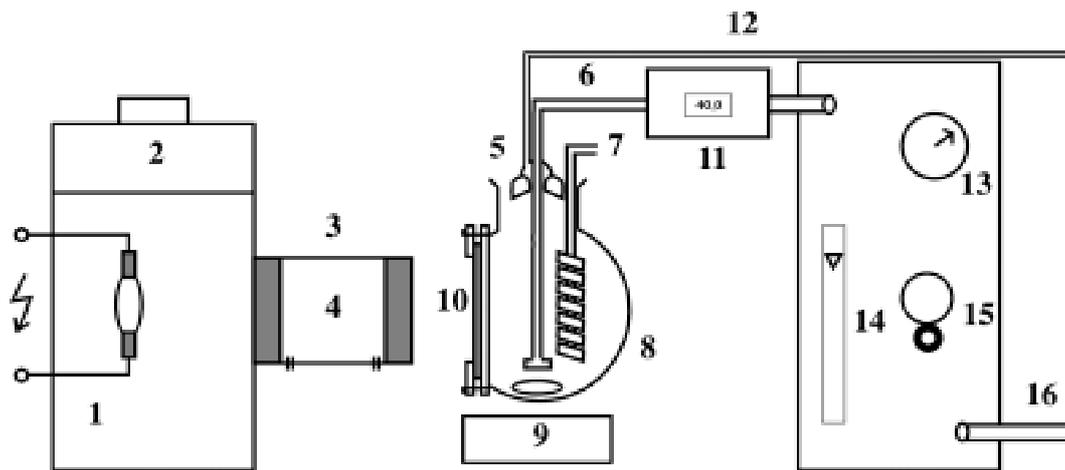


Abb.4.-104: Versuchsaufbau für die Kombination von Photokatalyse und Ozonolyse (1 Xenonbogelampe (450 W), 2 Ventilator, 3 Linsensystem, 4 Wasserkühlung, 5 Probenahme, 6 Einleitung von O_3 , 7 Wasserkühlung, 8 Reaktionsgefäß ($V=1l$), 9 Magnetrührer, 10 Quarzglasscheibe), 11 Bestimmung von O_3 , 12 Gasableitung, 13 Manometer, 14 Rotameter, 15 Spannungsregelung und 16 Einleitung von O_2)

Das O_3 wurde mit Hilfe eines Ozongenerators (Fa. Fischer vom Typus „Ozongenerator 500“) erzeugt und seine Konzentration mittels eines Ozonanalysators (Fa. BMT) vor dem Einleiten des Gasmisches bestimmt. Für die Bestimmung der Abbauprodukte wurden jeweils 10 ml an Probe der Reaktionslösung entnommen und durch einen Spritzenfilter von $0,2 \mu m$ filtriert.

4.3.1.1 Optimierung der Abbaubedingungen

Als wichtige Einflußgrößen auf die Mineralisierungseffizienz waren der pH-Wert, die Konzentration an O_3 und die Photokatalysatorkonzentration im Hinblick auf den Abbau des TOC zu optimieren. Dazu wurden der Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ bei pH-Werten zwischen 2 bis 10,6 in einem Konzentrationsbereich für TiO_2 von $0,2 - 3 g l^{-1}$ und für O_3 von $10 - 40 gm^{-3}$ untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.-105 bis 4.-107 dargestellt. Zuerst wurde der Einfluß des pH-Wertes im Bereich zwischen pH 2 und 10,6 auf den Abbau bestimmt. Dabei wurde der pH der Reaktionslösung mit NaOH ($0,1 mol l^{-1}$) oder HCl ($0,1 mol l^{-1}$) eingestellt und anschließend die Lösung von $(C_2H_5)_2NH$ ($1 \times 10^{-3} mol l^{-1}$) photokatalytisch behandelt. Für den höchsten pH-Wert wurde der effektivste Abbau des TOC gefunden.

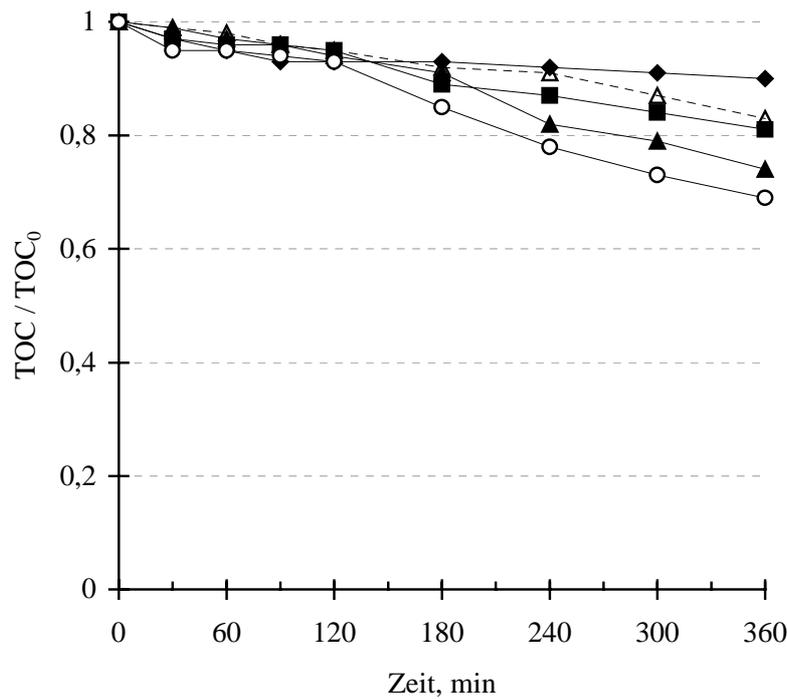


Abb.4.-105: Verlauf des TOC's während des Abbaus einer Lösung von $(C_2H_5)_2NH$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) bei Bestrahlung von TiO_2 (bei pH-Wert 2 (◆), 4 (◄-), 7(■), 10(▲) und 10,6 (○))

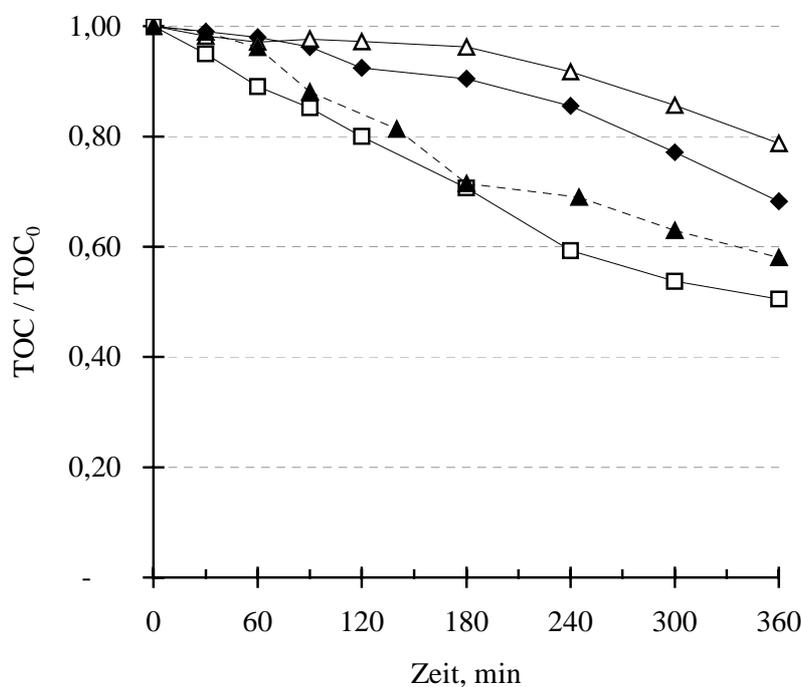


Abb.4.-106: Verlauf des TOC's während des Abbaus einer Lösung von $(C_2H_5)_2NH$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Bestrahlung von O_3 bei Konzentrationen an O_3 von 10 g m^{-3} (◄-), 20 g m^{-3} (◆), 30 g m^{-3} (▲) und 40 g m^{-3} (◻)

Der pH-Wert betrug zu Beginn dieses Versuches 10,6 und fiel kontinuierlich ab, bis er nach 360 min Bestrahlung 8,9 erreichte. Bei dieser Versuchsdurchführung konnte die optimale Verminderung des organischen Kohlenstoffs erzielt werden.

In einem folgenden Schritt wurde eine Lösung von $(C_2H_5)_2NH$ bei variabler Konzentration an O_3 durch O_3 unter UV-Bestrahlung abgebaut. Aus der Abb. 4.-106 wird deutlich, daß bei der höchsten Konzentration an O_3 (40 g m^{-3}) auch der höchste Abbau erreicht werden konnte. Höhere Konzentrationen an O_3 wurden mit Blick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht weiter studiert.

Der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf den Abbau stellte sich als ähnlich heraus. Wird die Katalysatorkonzentration von $0,2 \text{ g l}^{-1}$ auf 3 g l^{-1} erhöht, so erhält man einen um den Faktor 2 erhöhten Abbau. Es zeigt sich jedoch, daß keine wesentliche Steigerung des Abbaus bei Erhöhung der Photokatalysatorkonzentration von 2 g l^{-1} auf 3 g l^{-1} erzielt werden kann.

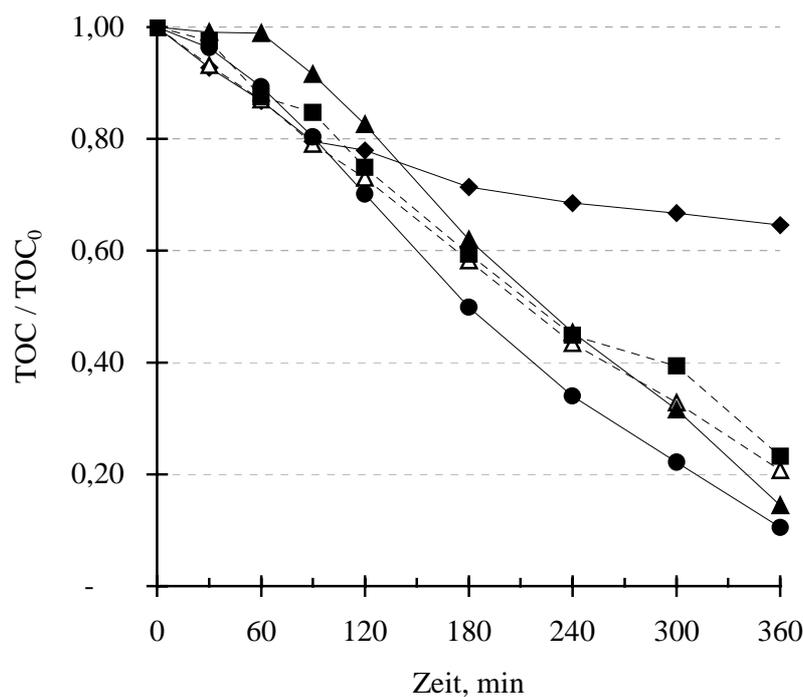


Abb.4.-107: Verlauf des TOC während des Abbaus von $(C_2H_5)_2NH$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch UV-Bestrahlung und Einsatz von TiO_2 und O_3 bei verschiedenen Photokatalysatorkonzentrationen: $0,2 \text{ g l}^{-1}$ (◆), $0,5 \text{ g l}^{-1}$ (■), 1 g l^{-1} (△), 2 g l^{-1} (▲) und 3 g l^{-1} (●)

Dieser Effekt läßt sich auf die Strahlungsverhältnisse in der Reaktionslösung und die damit verbundene Anregung des Photokatalysators zurückführen. Bei höheren Konzentrationen an TiO_2 kann es zu Abschattungseffekten der Katalysatorpartikel und so zu einer verminderten

Abbauleistung kommen. Sofern nicht explizit gekennzeichnet, wurden alle weiteren Abbauprobungen unter diesen optimierten Bedingungen durchgeführt.

4.3.1.2 Vergleich der Abwasserreinigungsverfahren

Die von Tanaka et. al. [189] beobachtete Zunahme der Mineralisierung durch eine vorgeschaltete Ozonierung und Photokatalyse im Vergleich zum Abbau unter UV-Bestrahlung und Einsatz von TiO_2 konnte ebenfalls für den Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ nachgewiesen werden (Abb.4.-108). Dazu wurde eine Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 180 min unter Strahlungsausschluß mit 40 g m^{-3} an O_3 durchströmt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 2 g l^{-1} TiO_2 versetzt, zur Gleichgewichtseinstellung 25 min im Dunkeln gerührt und dann bei einem Fluß an O_2 von 35 l h^{-1} 180 min bestrahlt. Vergleichsweise dazu wurde eine Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ mit gleicher Konzentration nach identischer Gleichgewichtseinstellungszeit bei einem Fluß von 35 l h^{-1} O_2 bestrahlt.

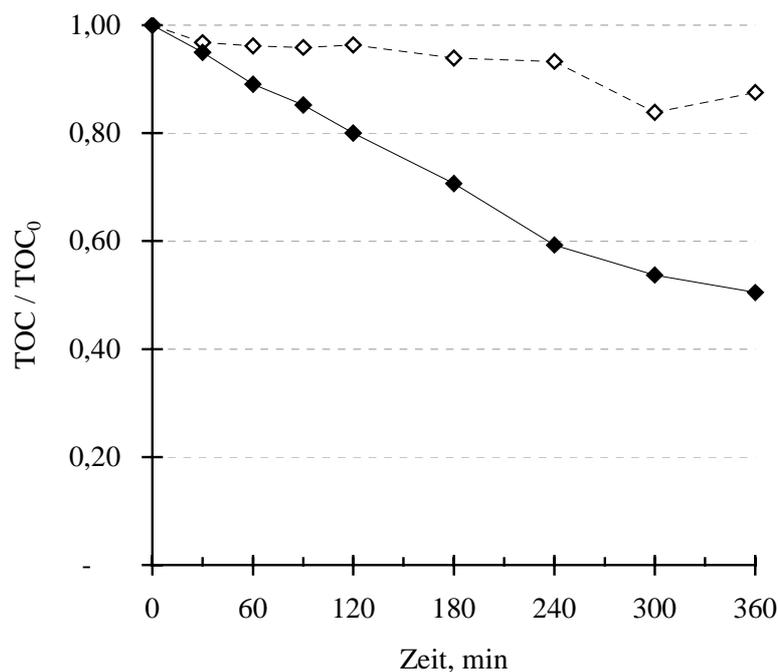


Abb.4.-108: Verlauf des TOC während des Abbaus einer Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ($1,25 \times 10^3 \text{ mol l}^{-1}$) durch UV-Bestrahlung unter Einsatz von TiO_2 (—◇—) und durch eine Kombination von Ozonierung (180 min) mit nachfolgender Photokatalyse (—◆—)

Nach 360 min Bestrahlung unter Einsatz von TiO_2 als Photokatalysator blieben noch 88 % des ursprünglichen organischen Kohlenstoffs vorhanden. Demgegenüber wurde eine Erhöhung

der Mineralisierung um den Faktor 4 durch die vorgeschaltete Ozonierung erzielt. Nach einer Versuchszeit von 360 min sind 46 % des eingesetzten TOC's abgebaut. Die Zunahme des Abbaus könnte damit erklärt werden, daß durch die vorgeschaltete Ozonierung hydrophilere und am Photokatalysator besser adsorbierende Zwischenprodukte gebildet werden. Diese hydroxylierten Zwischenprodukte können dann durch elektrophilen Angriff des OH^\bullet -Radikales schneller zu CO_2 abgebaut werden. Es war nun weiterhin interessant herauszufinden, ob sich der Abbau durch Kombination der Photokatalyse mit paralleler Ozonierung erhöhen läßt. Ferner sollte diese Verfahrenskombination mit anderen Abbaufverfahren verglichen werden. Die Ergebnisse der Photokatalyse mit TiO_2 , der Ozonolyse, des Abbaus mit O_3 unter UV-Bestrahlung und der Kombination von Photokatalyse mit paralleler Ozonierung und UV-Bestrahlung ist in Abb. 4.-109 wiedergegeben. Die Photolyse von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ führt zu keiner signifikanten Verminderung des TOC und ist deshalb nicht weiter aufgeführt. Sowohl die einfache Ozonolyse als auch die Photokatalyse mit TiO_2 führen nur zu einem Abbau des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ von ca. 10 % nach 360 min Versuchsdauer.

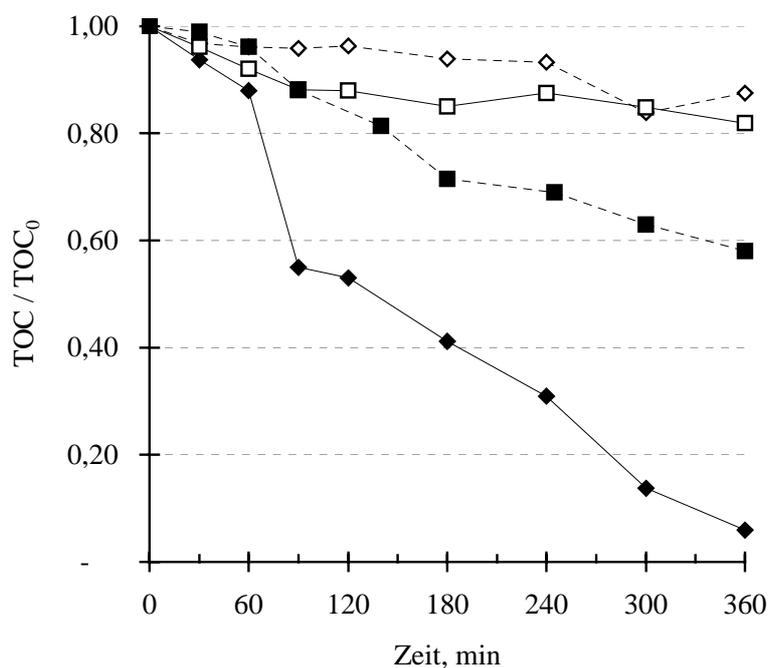


Abb.4.-109: Verlauf des TOC beim Abbau einer Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1}$) durch Ozonolyse (—□—), Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (---■---), Photokatalyse mit TiO_2 (---◇---) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (—◆—)

Im Vergleich dazu kann durch die Kombination von Ozonierung und UV-Bestrahlung die Mineralisierung um einen Faktor 4 gesteigert werden. Der Abbau konnte durch die Kombi-

nation von Photokatalyse und paralleler Ozonierung weiter gesteigert werden. Nach einer Versuchsdauer von 360 min ist das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ nahezu quantitativ abgebaut. Desweiteren ließ sich der Anteil an organischem Kohlenstoff einer Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ auch bei wesentlich erhöhten Konzentrationen ($2 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) um 75 % vermindern. Aus den Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß es sich um keinen additiven Effekt der Photokatalyse mit TiO_2 und der Ozonolyse handelt. Darüberhinaus verdoppelt sich nach 360 min Versuchsdauer der Abbau des TOC im Vergleich zur Photokatalyse mit vorgeschalteter Ozonierung. Diese Ergebnisse könnten sich durch eine signifikant erhöhte Hydroxylgenerierung als Folge eines synergetischen Effektes zwischen TiO_2 , O_3 und UV Strahlung zurückführen lassen. Die Untersuchungen von Tanaka et. al. [189] zeigen, daß in Gegenwart von bestrahltem TiO_2 , O_3 in der Adsorptionsschicht OH^\bullet -Radikale bilden kann. Dies kann wie folgt formuliert werden (Gl.4.-13 bis 4.-16).



In Abwesenheit von O_3 führt der Elektronentransfer vom Leitungsband des Photokatalysators zum O_2 zur Bildung der $\text{O}_2^{\bullet-}$ -Spezies. Durch nachfolgende Protonierung kann dann HO_2^\bullet generiert werden.



Im Vergleich zu HO_3^\bullet kann aus HO_2^\bullet in einem einfachen Reaktionsschritt kein OH^\bullet -Radikal gebildet werden. Die Hydroxylgenerierung läuft vielmehr über folgenden Reaktionsweg .



Wie man aus den Gleichungen Gl. 4.-13 bis Gl. 4.-16 ableiten kann, ist die Bildung von OH^\bullet -Radikalen effektiver, da lediglich $1e^-$ zur Generierung eines Hydroxylradikals vom Photokatalysator übertragen werden muß. Unter Berücksichtigung der Gl. 4.-17 und Gl. 4.-18 werden im Gegensatz dazu zur Bildung eines OH^\bullet -Radikales $3e^-$ benötigt.

Über die Konzentrationsverläufe des organischen Kohlenstoffs hinaus wurden zum weiteren Vergleich der Abbaufverfahren auch die Konzentrationsverläufe des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und der Abbauprodukte $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, NH_4^+ , NO_2^- sowie NO_3^- mittels Ionenchromatographie bestimmt. Die Ergebnisse für den Abbau von Diethylamin durch Photokatalyse mit TiO_2 , Ozonolyse unter UV-Bestrahlung und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse sind in Abb. 4.-110 bis 4.-113 wiedergegeben.

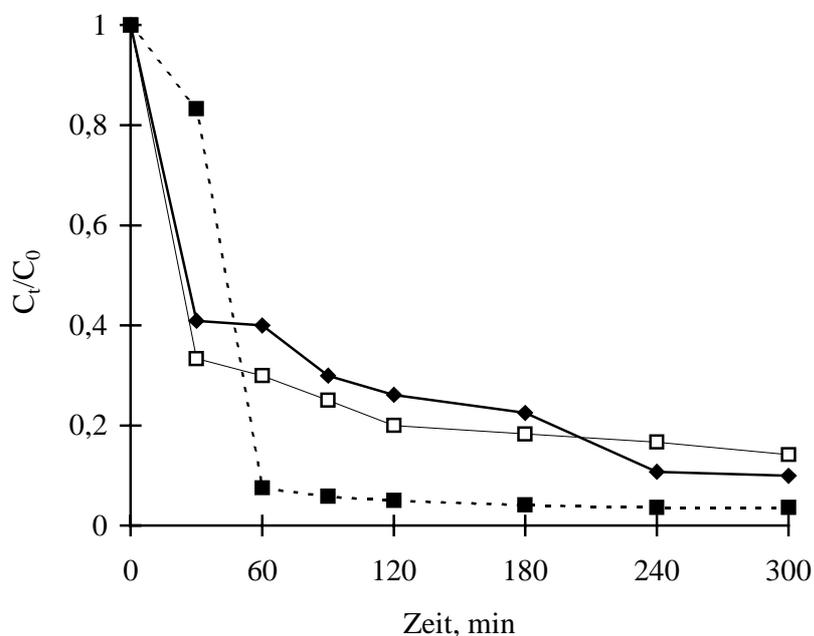


Abb.4.-110: Verlauf der Konzentration an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ während des Abbaus einer Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse unter UV-Bestrahlung ($-\square-$), Photokatalyse mit TiO_2 ($-\blacksquare-$) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse ($-\blacklozenge-$)

Auffällig ist, daß die Konzentration an $(C_2H_5)_2NH$ wesentlich stärker abnimmt als der TOC. Während der Abwasserbehandlung durch Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse wird beispielsweise innerhalb von 120 min die Konzentration des organischen Kohlenstoffs um 46 % im Gegensatz zu 79 % der Ausgangskonzentration an $(C_2H_5)_2NH$ vermindert. Diese Unterschiede lassen sich auch bei Anwendung der Photokatalyse mit TiO_2 und Ozonolyse unter UV-Bestrahlung beobachten. Der Abbau des $(C_2H_5)_2NH$ ist folglich effektiver als der Abbau der Zwischenprodukte. Dies kann dadurch erklärt werden, daß der Bruch der C-N-Bindung schneller geschehen kann als der der C-C-Bindungen im Kohlenstoffrest. Der Bruch der C-N Bindung führt zur Bildung von $C_2H_5NH_2$. Die Bildung von $C_2H_5NH_2$ während des Abbaus von $(C_2H_5)_2NH$ ist in Abb.4.-111 dargestellt. Im Falle der Ozonolyse unter UV-Bestrahlung und der Photokatalyse mit TiO_2 steigt die Konzentration an $C_2H_5NH_2$ innerhalb der ersten 90 Minuten und erreicht dann einen konstanten Wert. In den ersten 180 Minuten während der Behandlung der Reaktionslösung durch Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse wird ein ähnlicher Konzentrationsverlauf beobachtet.

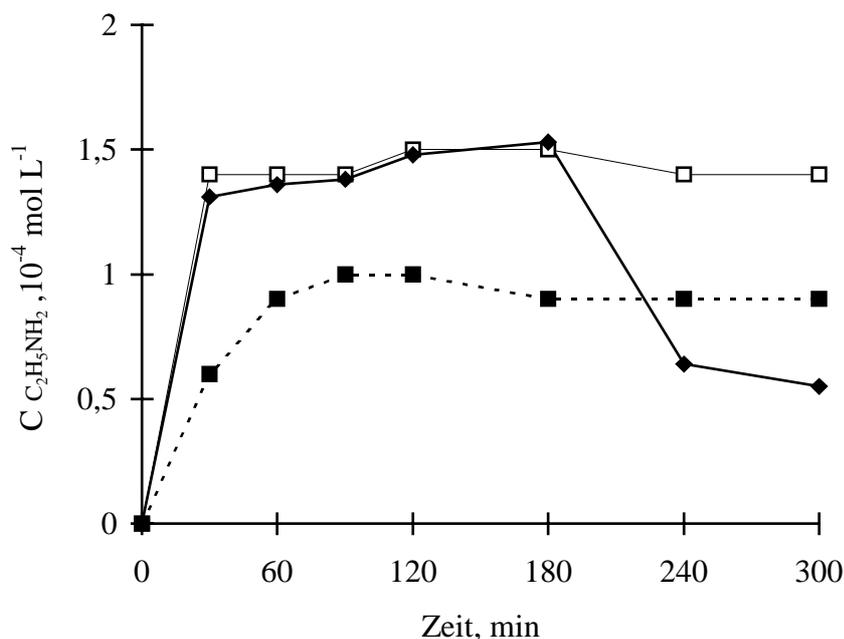


Abb.4.-111: Bildung von $C_2H_5NH_2$ beim Abbau einer Lösung von $(C_2H_5)_2NH$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (□), Photokatalyse mit TiO_2 (■) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (◆)

Im weiteren Verlauf des Abbauxperimentes sinkt die $C_2H_5NH_2$ -Konzentration dann aber als Folge des Abbaus von $C_2H_5NH_2$ zu NH_3/NH_4^+ (Abb.4.-112). Da durch Kombination von paralleler Ozonierung und Photokatalyse im Vergleich zu den anderen Verfahren ein höherer

Abbau erzielt werden kann, wird das gebildete $C_2H_5NH_2$ hier schon nach 180 min Bestrahlungsdauer weiter abgebaut. Demzufolge ist im Falle der Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse auch die Konzentration an NH_3/NH_4^+ im Vergleich zur Photokatalyse und der Ozonolyse unter UV-Bestrahlung höher.

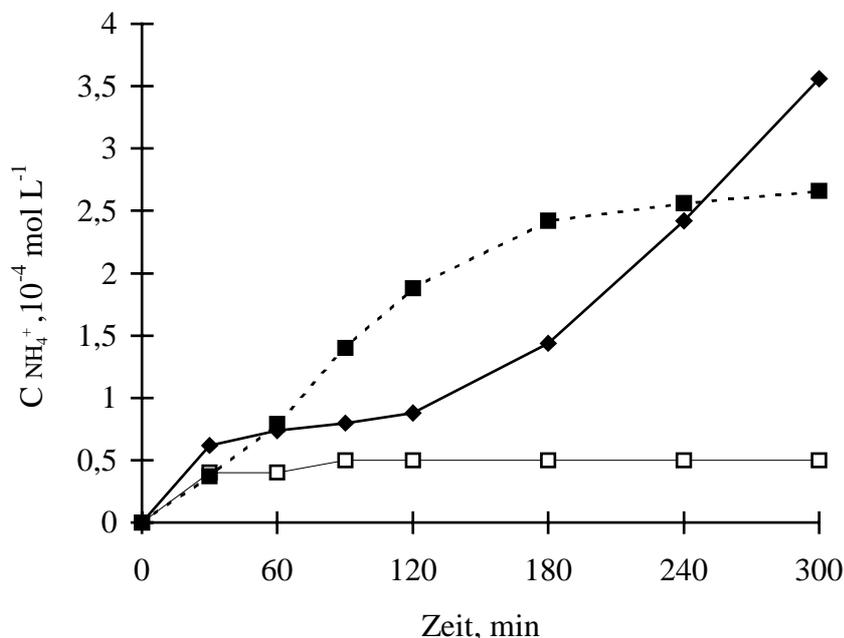
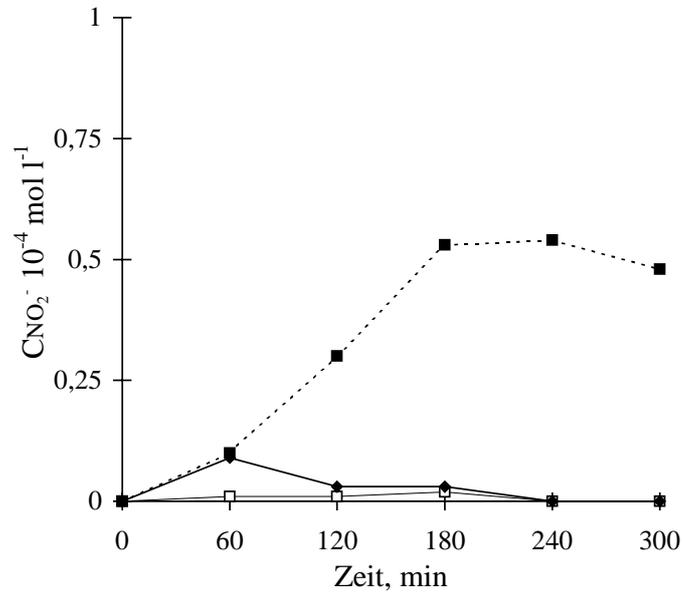


Abb.4.-112: Bildung von NH_3/NH_4^+ beim Abbau einer Lösung von $(C_2H_5)_2NH$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (\square —), Photokatalyse mit TiO_2 (\blacksquare -·-·-) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (\blacklozenge)

Aus den oben angeführten Gründen steigt die Konzentration an NH_3/NH_4^+ bei Verwendung der Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse. Der Verlauf der Konzentration an NH_3/NH_4^+ strebt bei der Behandlung der Lösung von $(C_2H_5)_2NH$ mit Ozonolyse unter UV-Bestrahlung und der TiO_2 -Photokatalyse gegen einen konstanten Wert. Man beobachtet ferner, daß trotz eines ähnlichen Konzentrationsverlaufes die absolute Konzentration an NH_3/NH_4^+ bei Behandlung der Modellschubstanz mit der Ozonolyse unter UV-Bestrahlung erheblich niedriger ist als bei Verwendung der Photokatalyse mit TiO_2 oder der Kombination aus Photokatalyse mit TiO_2 und Ozonolyse. Dieses könnte mit einem direkten Angriff des O_3 am Stickstoff des Amins erklärt werden (Abb.4.-114), der in höherem Maße zur direkten Oxidation des Stickstoffs führen würde. So beobachtet man ein vergleichsweise geringes Verhältnis von NO_2^- zu NO_3^- beim Abbau von $(C_2H_5)_2NH$ mittels Ozonolyse und UV-Bestrahlung (Abb.4.-113). Der Konzentrationsverlauf an NO_2^- weist bei allen drei Abwasserbehandlungsverfahren ein Maximum auf, das auf die weitere Photooxidation des NO_2^- zu NO_3^-

hindeutet. Dieses wird im Falle der Photokatalyse mit TiO_2 und Ozonolyse schon nach 60 Minuten durchlaufen, während bei den anderen Verfahren das Maximum erst nach 180 Minuten erreicht wird.

a)



b)

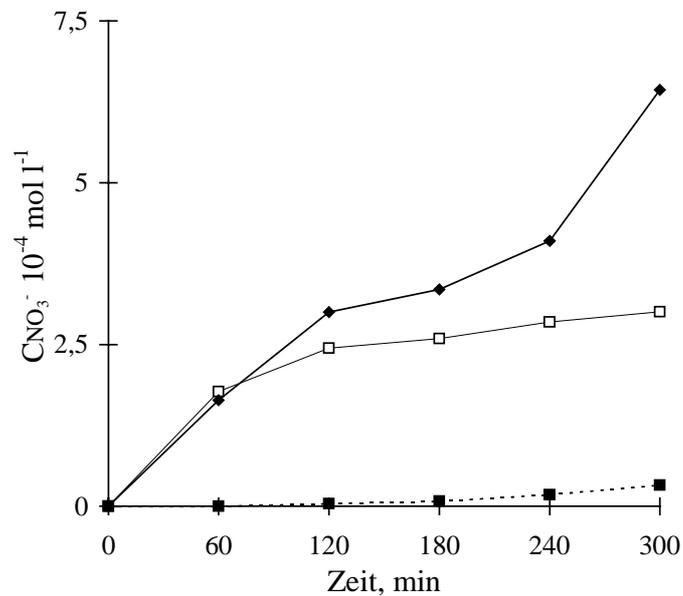


Abb.4.-113: Bildung von NO_2^- (a) und NO_3^- (b) beim Abbau einer Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (\square), Photokatalyse mit TiO_2 (\blacksquare) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (\blacklozenge)

Ein solcher Kurvenverlauf wurde aufgrund der Tatsache, daß der Abbau durch Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse am schnellsten verläuft, auch erwartet. Im Gegensatz zur Photokatalyse liegen die Konzentrationen an NO_2^- für die auf einer Ozonierung basierenden Behandlungsverfahren deutlich niedriger. Die geringeren Konzentrationen an NO_2^- lassen sich ebenfalls auf die direkte Oxidation des Stickstoffs durch O_3 zurückführen, die im Falle der Photokatalyse mittels TiO_2 nicht gegeben ist [240].

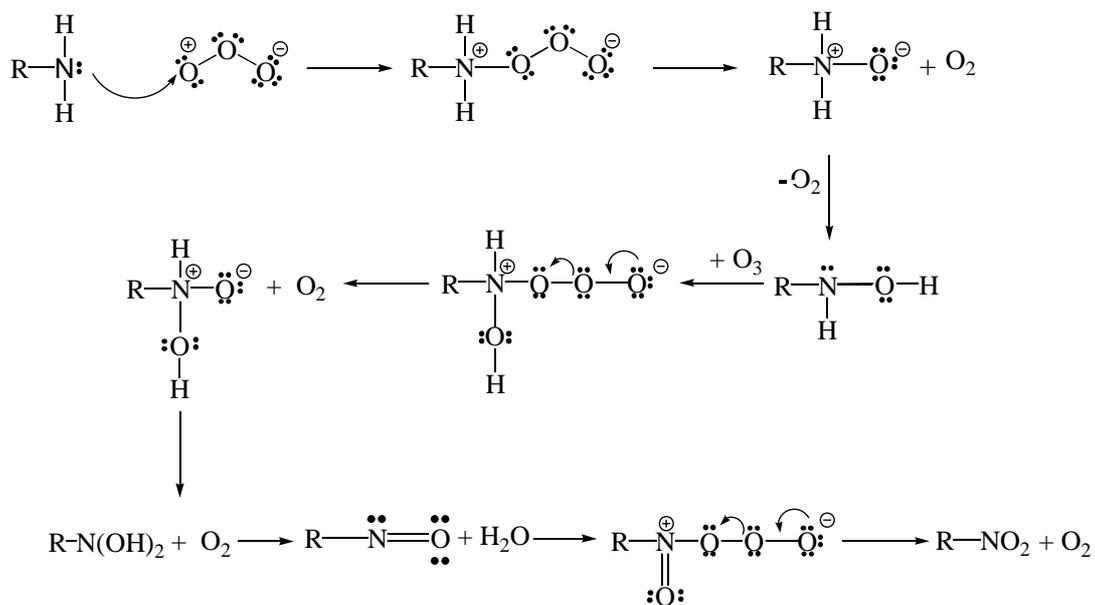


Abb.4.-114: Mechanismus des O_3 -Angriffs an ein primäres Amin [190]

4.3.1.3 Einfluß der Struktur der N-Verbindung auf die Mineralisierungseffizienz

Nach den grundlegenden Untersuchungen zum Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ wurde die Anwendbarkeit der Abwasserbehandlungsverfahren auf andere Stickstoffverbindungen ausgedehnt. Dabei wurde insbesondere der Einfluß der Struktur des Amins auf die Mineralisierung studiert. Wie schon in Kap.4.2 gezeigt, wird der Abbau der stickstoffhaltigen Modellsubstanzen durch einen elektrophilen Angriff des Hydroxylradikals eingeleitet. Die Abbauraten der einzelnen stickstoffhaltigen Verbindungen sollten deshalb mit der Effizienz der elektrophilen Substitution durch das Hydroxylradikal zusammenhängen, die wiederum von der elektronischen Struktur der Modellsubstanz abhängig ist. Aus diesem Grunde wurde die Mineralisierung aliphatischer und aromatischer Stickstoffverbindungen untersucht. Dazu

wurde aufbauend auf den Studien zur Mineralisierung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ die Photooxidation von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ studiert. Die Experimente wurden danach auf die dazu analogen Alkanolamine ausgedehnt. Die Ergebnisse dieser Abbaueversuche sind in den Abb. 4.-115 und 4.-116 wiedergegeben.

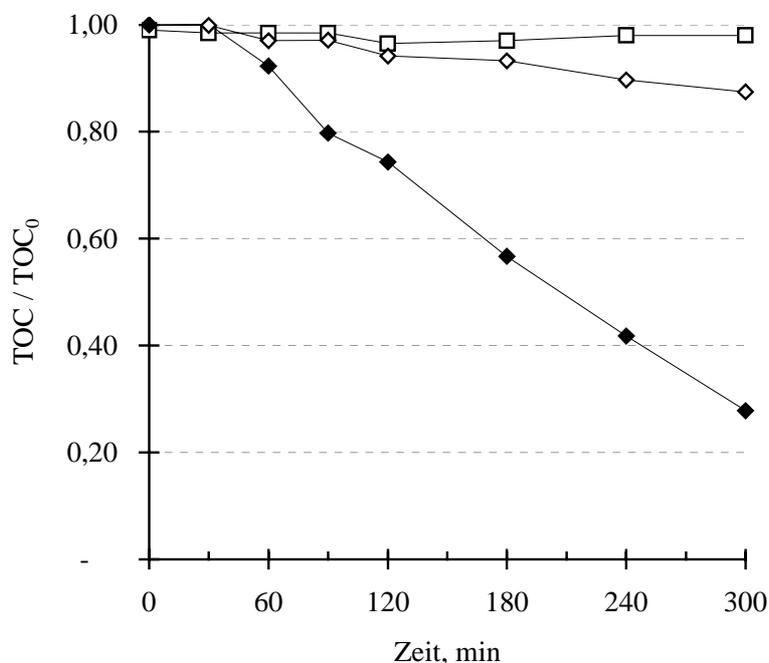
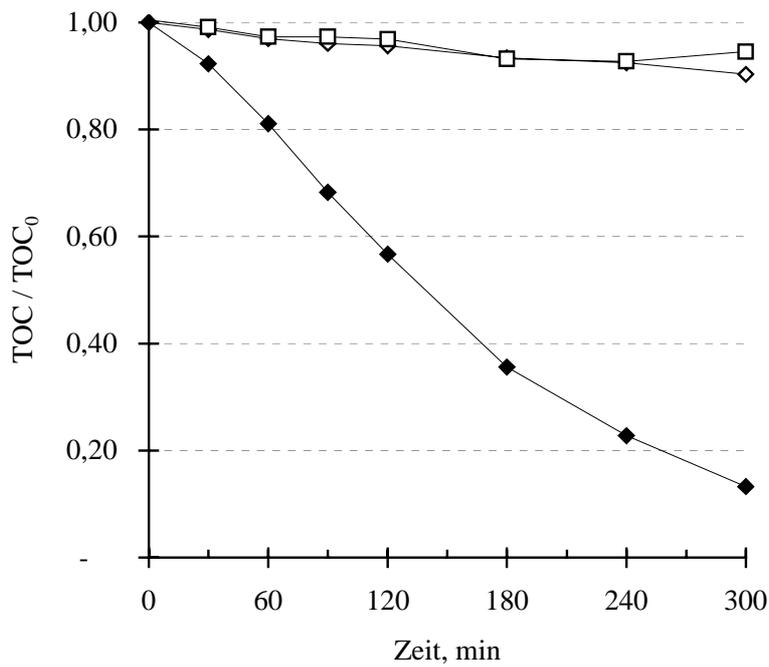


Abb.4.-115: Verlauf des TOC-Wertes beim Abbau einer Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (\square), Photokatalyse mit TiO_2 (\diamond) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (\blacklozenge)

Es stellt sich heraus, daß die Mineralisierung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ durch parallele Ozonierung und Photokatalyse mit TiO_2 signifikant schneller ist als im Falle der Ozonolyse oder Photokatalyse mit TiO_2 . Erwartungsgemäß werden die Alkanolamine im Vergleich zu den analogen Alkylaminen schneller abgebaut. Darüberhinaus nimmt die Mineralisierung mit dem Grade der Hydroxylierung der Modellsubstanz vom $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ zum $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ zu. Der Abbau des Gesamtkohlenstoffs nach einer Bestrahlungszeit von 240 min ist für die Alkyl- und Alkanolamine in Tab. 4.-15 aufgeführt. Die Gründe für die Unterschiede sind bereits in Kap. 4.2. dargelegt. Der Abbau steigt sowohl für die Alkyl- als auch Alkanolamine vom primären zum sekundären Amin. Folglich ist die Mineralisierung sowohl von der Art der C-N-Bindung als auch von der Zahl der C-Atome abhängig.

a)



b)

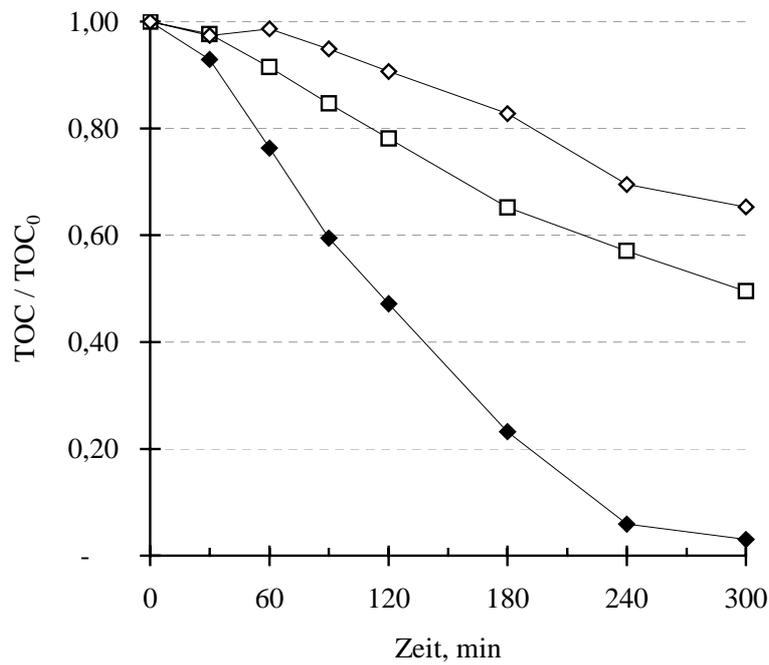


Abb.4.-116: Verlauf des TOC-Wertes während des Abbaus einer Lösung von $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ (a) und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ (b) (jeweils $1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (—□—), Photokatalyse mit TiO_2 (—◇—) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (—◆—)

Dieser Trend steht in Einklang mit dem in Kap. 4.2. aufgeführten möglichen Abbau-mechanismus, der von einem elektrophilen Angriff des $\cdot\text{OH}$ -Radikals und Abstraktion des H-Atoms am α -Kohlenstoff ausgeht. Der Angriff des $\cdot\text{OH}$ -Radikals ist im Falle der sekundären Amine effizienter, da im Vergleich zu den primären Aminen die Zahl der H-Atome an α -Kohlenstoffatomen doppelt so hoch ist und die Reaktion deshalb statistisch häufiger sein wird. Die Quanteneffizienzen der Abbaureaktionen belegen deutlich, daß die parallele Ozonierung und Photokatalyse mit TiO_2 zu höheren Abbaueffizienzen führt als die einfache Photokatalyse mit TiO_2 . Dies ist auf eine Verringerung der Rekombination der Ladungsträger infolge des Elektronenübertrags vom Leitungsband des Photoleiters zum O_3 zurückzuführen.

Tab.4.-15: *Quanteneffizienzen und Abnahme des TOC-Wertes beim Abbau kurzkettiger Alkyl- und Alkanolamine*

Amin	Abbauverfahren	Quanteneffizienz ϕ	Abnahme des TOC-Wertes nach 240 min, (%) des Anfangswertes
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	(1)	0,0014	10
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	(2)	0,0018	68
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	(1)	0,0029	6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	(2)	0,0085	86
$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	(1)	0,0016	7
$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	(2)	0,0022	77
$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	(1)	0,0073	30
$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	(2)	0,008	94

⁽¹⁾Photokatalyse mit TiO_2

⁽²⁾Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse

Das unterschiedliche Abbauverhalten von gesättigten und ungesättigten, aromatischen Heterocyclen wurde am Beispiel von Pyrrolidin und Pyrrol studiert. In den Abb. 4.-117 und 4.-118 sind die Abnahmen des TOC-Wertes bei Behandlung von Pyrrolidin- und Pyrrol-lösungen mit Ozonolyse, Ozonolyse unter UV-Bestrahlung, Photokatalyse mit TiO_2 und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse dargestellt. Dabei wurde eine bessere Abbaubarkeit des aromatischen Heterocyclen beobachtet. Nach einer Bestrahlungsdauer von 180 min konnte während des Abbaus durch Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse

im Falle des Pyrrols eine Reduktion des TOC-Wertes um 90 % und nur um 62 % für das Pyrrolidin realisiert werden. Die Unterschiede in der Abbaubarkeit der Verbindungen lassen sich durch ihre elektronische Strukturen erklären. Beim Pyrrolidin, einer gesättigten Verbindung, kann der primäre Angriff des OH^\bullet -Radikals zur Abstraktion eines Protons und somit zur Bildung eines Substratradikals führen. An dieses kann dann in einem nachfolgendem Schritt die Addition des OH^\bullet -Radikals folgen. In anschließenden Schritten kann eine Abspaltung von CO_2 erfolgen, die zur Verringerung des TOC-Wertes führt. Aus diesem Grunde wird im Gegensatz zum Pyrrol eine Reduktion des TOC von ca. 90 % erst 120 min später erreicht.

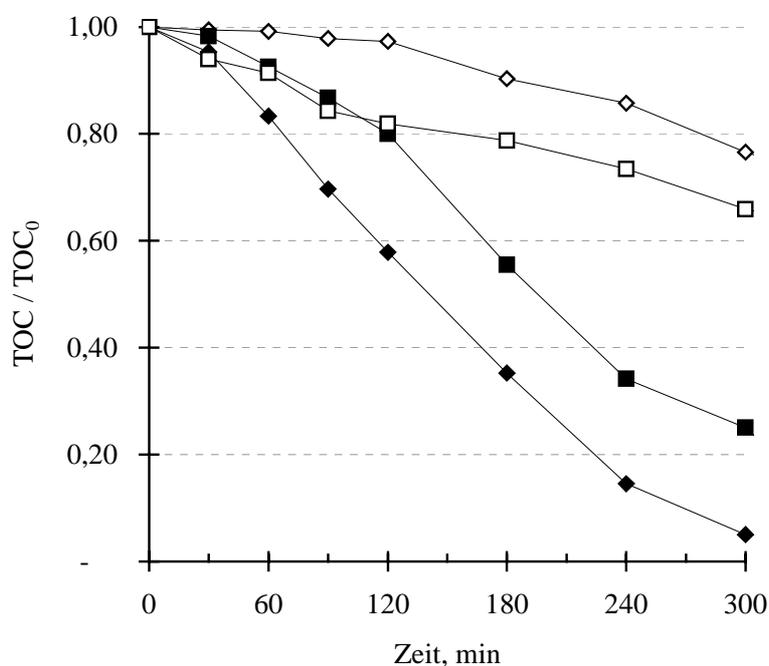


Abb.4.-117: Verlauf des TOC-Wertes während des Abbaus einer Pyrrolidinlösung ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse (—□—), Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (—■—), Photokatalyse mit TiO_2 (—◇—) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (—◆—)

Im Gegensatz dazu wird bei der elektronenreicheren Verbindung Pyrrol der Abbau über einen elektrophilen Angriff des Hydroxylradikals an die β -Position des ungesättigten Ringes und in weiterer Folge durch eine Addition des Radikals erfolgen. Allgemein werden mehrere Hydroxylradikale addiert, bevor der Ringbruch eintritt [165]. Um den gleichen Abbaueffekt wie beim Pyrrolidin zu erzielen, muß deshalb die Zahl der Hydroxylradikalangriffe nur ca. die Hälfte betragen.

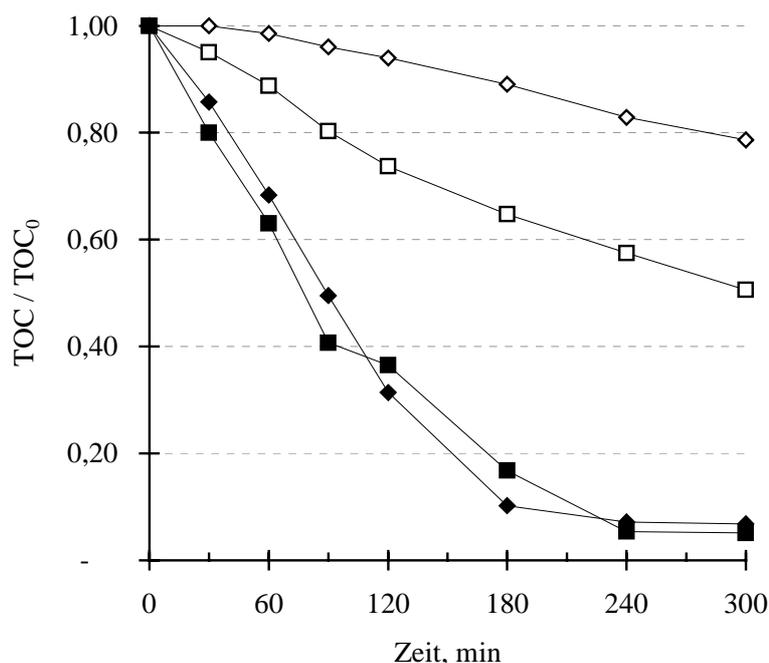


Abb.4.-118: Verlauf des TOC-Wertes während des Abbaus einer Pyrrolösung ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse (—□—), Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (—■—), Photokatalyse mit TiO₂ (—◇—) und Photokatalyse mit TiO₂ und paralleler Ozonolyse (—◆—)

Beim Abbau der heterocyclischen, aromatischen Verbindungen trat eine Besonderheit auf. Im Gegensatz zu allen anderen Abbauversuchen wurden ähnliche Mineralisierungen für die Ozonolyse unter UV-Bestrahlung und für die Photokatalyse mit TiO₂ und paralleler Ozonolyse gefunden (Abb. 4.-118). Eine bevorzugte direkte Ozonierung konnte durch Versuche, in denen die Modellsubstanzen unter Strahlungsausschluß ozoniert wurden, ausgeschlossen werden. Dabei wurden keine signifikant erhöhte Mineralisierung der heterocyclischen, aromatischen Stickstoffverbindung beobachtet. Die erhöhten Abbauraten können möglicherweise auf Adsorptionsphänomene zurückgeführt werden. Im Vergleich zum aromatischen Anilin läßt sich das Pyridin etwas schlechter abbauen. So konnten im Falle des Pyridins nach 30 min Bestrahlungsdauer durch Photokatalyse mit TiO₂ und paralleler Ozonolyse 13% des eingesetzten gesamten organischen Kohlenstoffs mineralisiert werden. Demgegenüber steht ein Abbau von 26 % des eingesetzten TOC-Wertes einer Anilinlösung (Abb. 4.-119 und Abb.4.-120). Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der elektronischen Struktur des Pyridins. Die cyclisch delokalisierten Elektronenwolke des Anilins wird durch den Einbau des Stickstoffs stark deformiert. Als Folge der höheren Elektronegativität des Stickstoffs gegenüber dem Kohlenstoff, bildet sich am N-Atom ein Ladungsschwerpunkt aus.

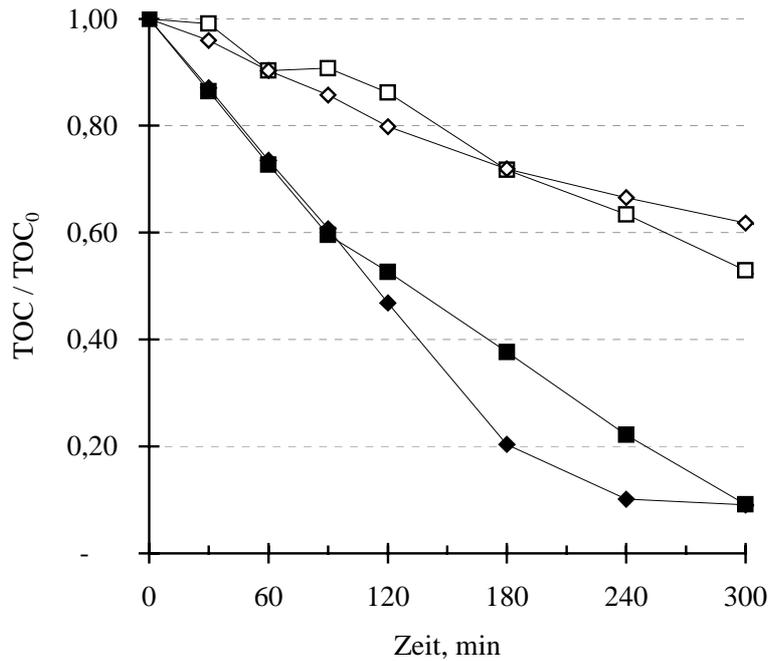


Abb.4-119: Verlauf des TOC-Wertes während des Abbaus einer Pyridinlösung ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse (□), Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (■), Photokatalyse mit TiO_2 (◇) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (◆)

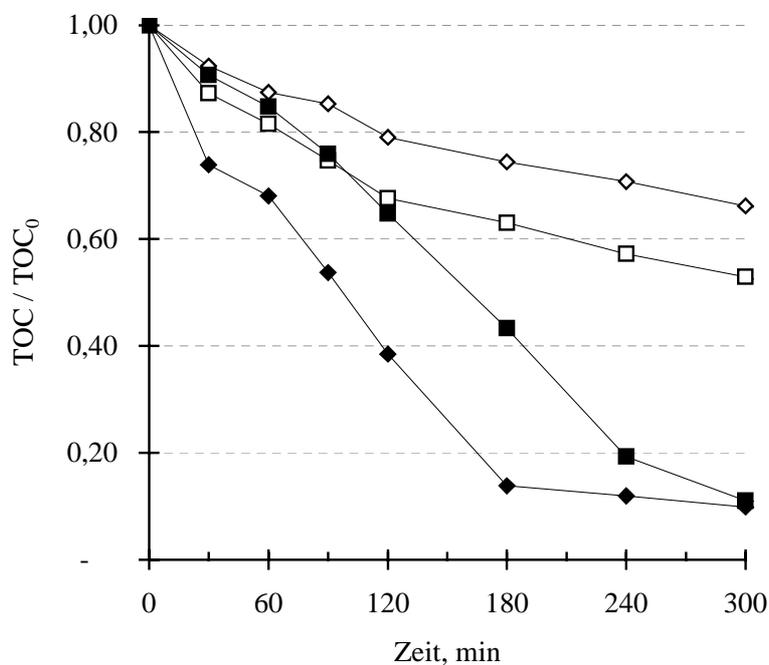


Abb.4-120: Verlauf des TOC-Wertes während des Abbaus einer Anilinlösung ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse (□), Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (■), Photokatalyse mit TiO_2 (◇) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (◆)

Durch die elektronenziehende Wirkung des N-Atoms wird die Elektronendichte des Kohlenstoffringes gesenkt und somit der elektrophile Angriff des Hydroxylradikales erschwert. Die unprotonierte Aminogruppe des $C_6H_5NH_2$ besitzt hingegen eine stark elektronengebende, für eine elektrophile Substitution aktivierende Wirkung. Um den Einfluß einer die elektrophile Substitution behindernden funktionellen Gruppe zu untersuchen, wurden Experimente zum Abbau von $O_2NC_6H_4NH_2$ durchgeführt. Die Verläufe des TOC-Wertes sind in Abb.4.-121 dargestellt

Die Kurvenverläufe ähneln denen des Abbaus von $(C_2H_5)_2NH$. Unter Nutzung von paralleler Ozonierung und Photokatalyse nimmt über einen Zeitraum von 30 min der TOC-Wert einer Lösung von $O_2NC_6H_4NH_2$ um 14 % ab, während 26 % einer Lösung von $C_6H_5NH_2$ im selben Zeitraum mineralisiert werden.

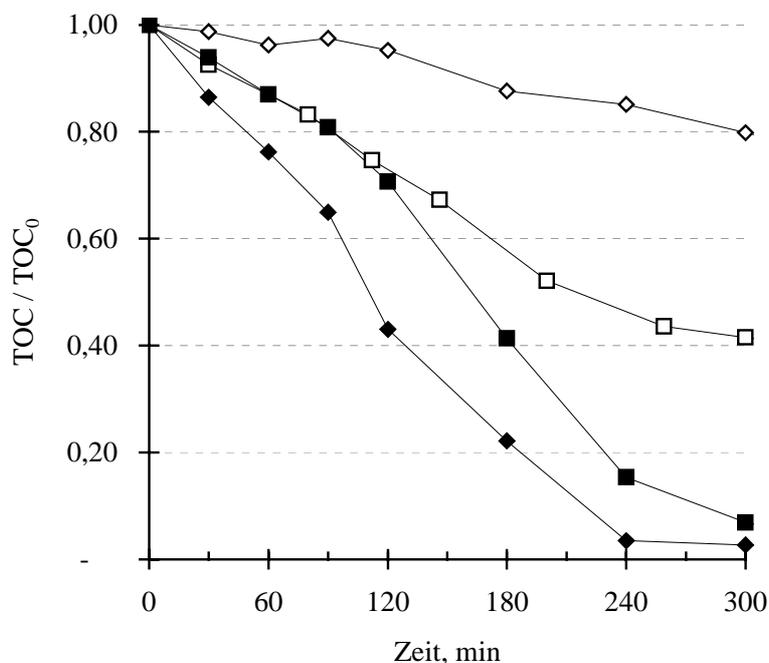


Abb.4.-121: Verlauf des TOC-Wertes während des Abbaus einer Lösung von $O_2NC_6H_4NH_2$ ($1,25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) durch Ozonolyse (□), Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (■), Photokatalyse mit TiO_2 (◇) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (◆)

Der verminderte Abbau ist eine Folge der elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppe. Der negative induktive Effekt der Nitrogruppe erniedrigt die Elektronendichte im Kohlenstoffring und wirkt so deaktivierend auf eine elektrophile Substitution. Ferner kann die Nitrogruppe

während des Abbaus abgespalten und in einer Folgereaktion zu NO_3^- oxidiert werden. Dieses kann wiederum als Scavenger für Hydroxylradikale wirken.

4.3.1.4 Vergleich der Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse mit dem Photo-Fenton-Verfahren

Unter den „Advanced Oxidation Processes“ gilt die Photooxidation von Wasserinhaltsstoffen mittels des Photo-Fenton-Verfahrens als eine der effektivsten und kostengünstigsten Abwasserbehandlungsmethoden [164]. Der Abbau von Schadstoffen durch die Photo-Fenton-Reaktion setzt jedoch einen pH-Wert im Bereich von 2-4 voraus. Wie schon in Kap.4.2 gezeigt wird der Abbau von Stickstoffverbindungen im basischen Milieu begünstigt (pH 7-10). Deshalb lag es nahe, einen Vergleich zwischen dem Photo-Fenton-Verfahren und der Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse unter den verfahrensspezifisch optimierten Bedingungen durchzuführen. Dazu wurde eine $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Lösung unter folgenden Reaktionsbedingungen abgebaut:

Photo-Fenton-Verfahren:

$$C_{0,\text{H}_2\text{O}_2} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

$$C_{0,\text{FeSO}_4} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$$

$$\text{pH} = 3$$

Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse :

$$C_{\text{TiO}_2} = 2 \text{ g l}^{-1}$$

$$C_{\text{O}_3} = 40 \text{ g m}^{-3}$$

$$\dot{V}_{\text{O}_3} = 35 \text{ l h}^{-1}$$

$$\text{pH} = 10,6$$

Während der Experimente diente eine Quecksilberhochdrucklampe des Typs Osram Ultramed 400 als Bestrahlungsquelle. Der Verlauf des TOC-Wertes ist in Abb.4.-122 dargestellt. Der Abbildung kann man entnehmen, daß die Verringerung des TOC-Wertes der eingesetzten Modellösung bei Verwendung des heterogen katalysierten Abwasserbehandlungsverfahrens nach einer Bestrahlungsdauer von 180 min eine um einen Faktor von ca. 2 höhere Mineralisierung liefert. Dies ist im wesentlichen auf den Einfluß des pH-Wertes auf den Abbau von N-Verbindungen zurückzuführen. Unter sauren Reaktionsbedingungen liegt das freie

Elektronenpaar des Stickstoffs protoniert vor und ist so für einen elektrophilen Angriff des $\cdot\text{OH}$ -Radikales deaktiviert.

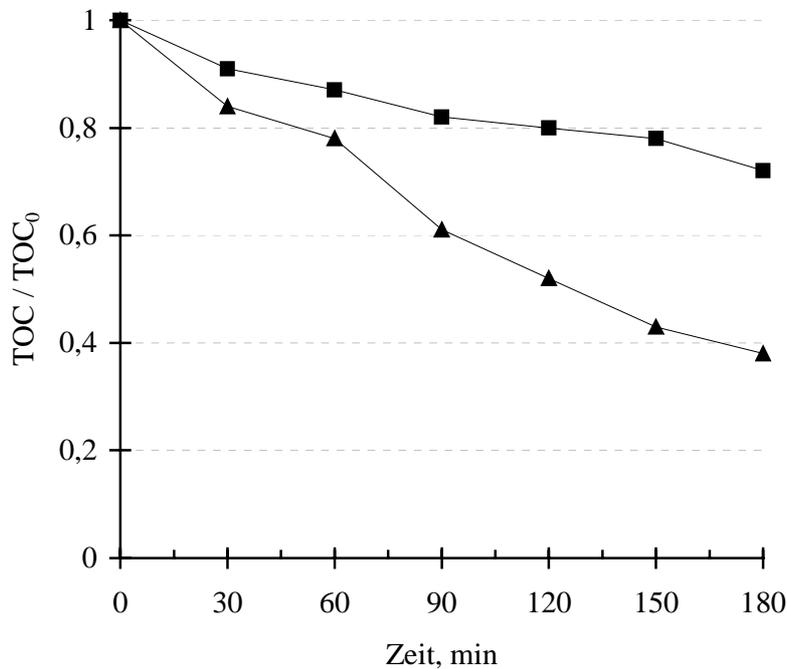


Abb.4.-122: Vergleich der Ergebnisse für die Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (\blacktriangle) und für das Photo-Fenton-Verfahren (\blacksquare) am Beispiel des Abbaus einer Lösung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ($10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$)

Diese Ergebnisse zeigen den großen Vorteil der AOP's, die unter Verwendung von Halbleiterpartikeln durchgeführt werden. Sie können in einem großen pH-Bereich eingesetzt werden, so daß eine flexible Anpassung des pH-Wertes an das jeweilige Abwasser im Hinblick auf die Bildung der Abbauprodukte und -effizienzen ermöglicht wird.

4.3.1.5 Abbau einer realen Gülleprobe

Auf der Basis der Abbauergebnisse für die stickstoffhaltigen Modellsubstanzen wurde mit Blick auf die technische Anwendbarkeit des kombinierten Verfahrens untersucht, ob sich dieses auch für die Detoxifizierung realer Abwässer verwenden läßt. Dazu wurden Abbauexperimente mit Schweinegülle aus dem österreichischen Waldviertel durchgeführt. Als Verfahren wurden die Ozonolyse, die Ozonolyse unter UV-Bestrahlung, die Photokatalyse mit TiO_2 , die Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse und TiO_2 eingesetzt. Vor den

Abbauversuchen wurde die Schweinegülle filtriert und der TOC-Wert durch Verdünnen auf 50 mg l^{-1} eingestellt. Dies war erforderlich, um den unterschiedlichen Abbaueffizienzen der diversen Verfahren Rechnung zu tragen und so Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Es wurden für den Abbau der realen Probe den Modellsubstanzen vergleichbare Ergebnisse erhalten. Dabei ist zu bemerken, daß der Anstieg der Konzentration an TOC während der ersten 120 min im Falle der Photokatalyse mit TiO_2 und der Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse auf Adsorptions- und Desorptionseffekte zurückzuführen ist. Damit konnte bewiesen werden, daß die Ergebnisse des Abbaus von Modellsubstanzen auf reale Abwässer übertragen werden können.

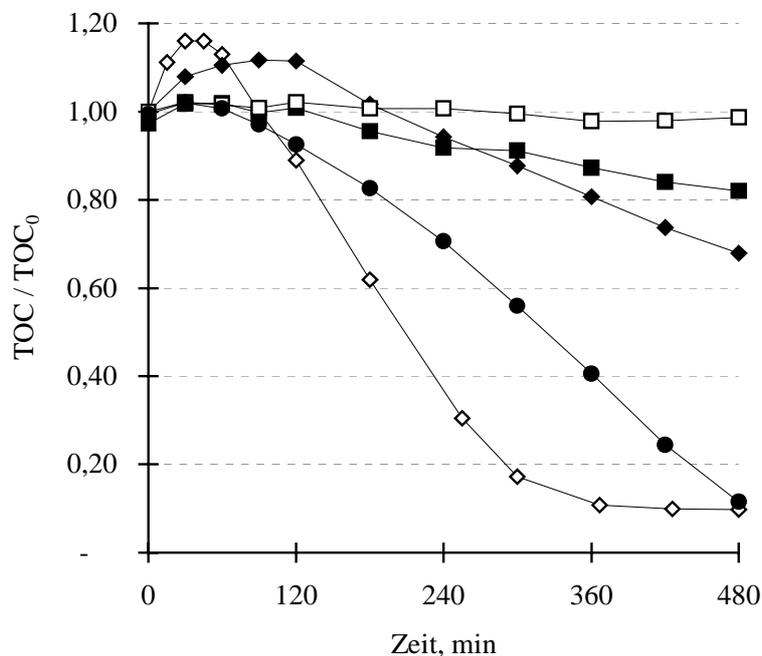


Abb.4.-123: Verlauf des TOC-Wertes während des Abbaus einer verdünnten Gülleprobe (Ausgangswert des TOC = 50 mg l^{-1}) durch TiO_2 (□), Ozonolyse (■), Photokatalyse mit TiO_2 (◆), Ozonolyse unter UV-Bestrahlung (●) und Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse (◇)

4.3.2 Kombination von Photokatalyse mit biologischer Abwasserreinigung

Im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung der Photokatalyse war es interessant herauszufinden, ob sie prinzipiell mit einer biologischen Klärstufe zur Aufreinigung stickstoffbelasteter Abwässer gekoppelt werden kann. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine

Lösung des Komplexbildners EDTA mit einem gekoppelten Abwasserreinigungsverfahren behandelt. EDTA liegt als Bestandteil von Waschmitteln häufig in realen Abwässern vor und kann zu einer unerwünschten Mobilisierung von Schwermetallen aus Sedimenten führen. Darüberhinaus kann der biologische Abbau von EDTA mit Problemen behaftet sein, da durch die komplexbildenden Eigenschaften z.B. Ca aus den Zellmembranen der eingesetzten Mikroorganismen herausgelöst werden kann. Als Folge tritt dann ein Absterben der Mikroorganismen ein.

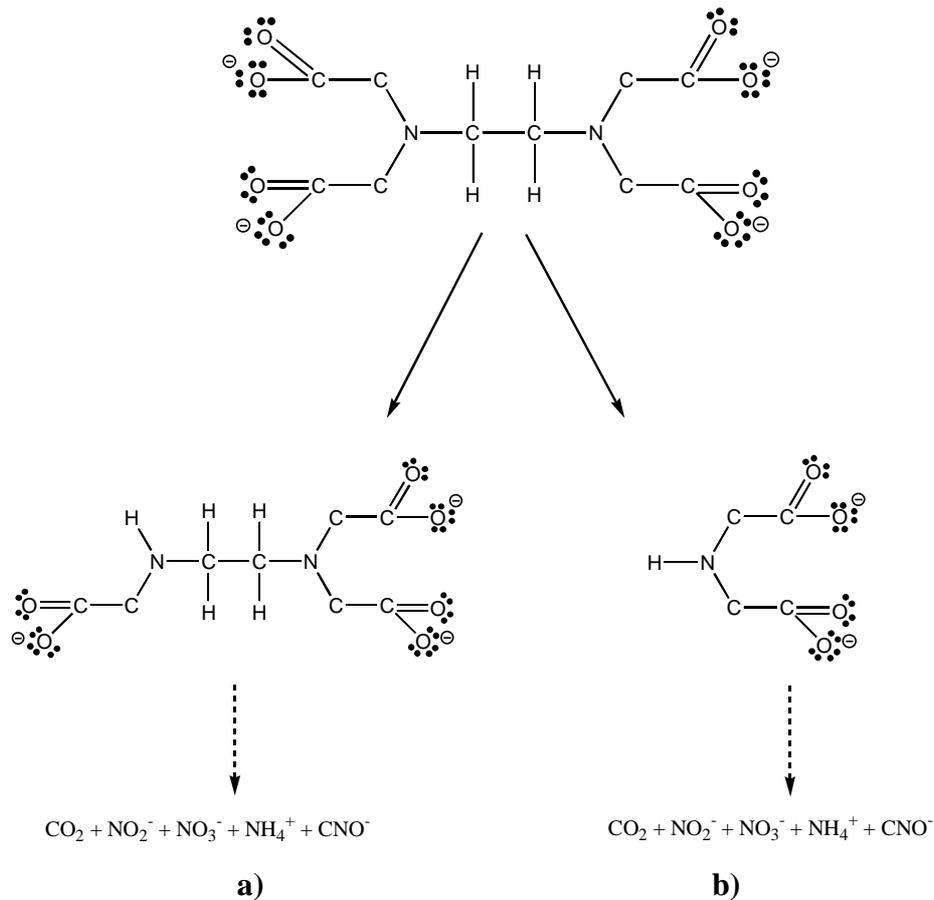


Abb.4-124: Mögliche Abbauprodukte (ED3A (a) und IMDA (b)) von EDTA bei der Spaltung von C-N-Bindungen [191]

Durch eine photokatalytische Vorbehandlung des Abwassers kann u. U. eine Oxidation des Komplexbildners zu biologisch besser abbaubaren Zwischenprodukten erfolgen. Dabei ist insbesondere die Spaltung der C-N-Bindungen im EDTA-Molekül zu berücksichtigen. Es ergeben sich 2 Möglichkeiten, die in Abb.4.-124 wiedergegeben sind [241, 243]. Vor diesem Hintergrund wurde eine repräsentative Bakterienmischpopulation aus dem Belebungsbecken einer kommunalen Kläranlage (Ölbach, Bochum-Querenburg) entnommen und nach Auf-

arbeitung und Charakterisierung der Mikroorganismen mit einer Lösung von EDTA versetzt. Als Bewertungsgrundlage für die biologische Aktivität der Mikroorganismen wurde der biologische Sauerstoffbedarf (BSB) herangezogen. Dieser ist wie folgt definiert: “Unter dem biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB) einer Lösung versteht man die Sauerstoffmenge, die von den in einem Liter Probenwasser enthaltenen biochemisch oxidierbaren Inhaltsstoffen in n Tagen im Zuge der Stoffwechselfähigkeit einer entsprechenden Mikrobiozönose unter genau festgelegten Versuchsbedingungen summarisch verbraucht wird“ [242].

Der BSB wurde mit einem Sapromaten (Mod. AP6) der Fa. Voith bestimmt. Dieser verfügt über 6 Probenplätze und ist als kommerzielles Respirometer primär zur Bestimmung des BSB von Abwässern und der Atmungsmessung von Belebtschlamm ausgelegt.

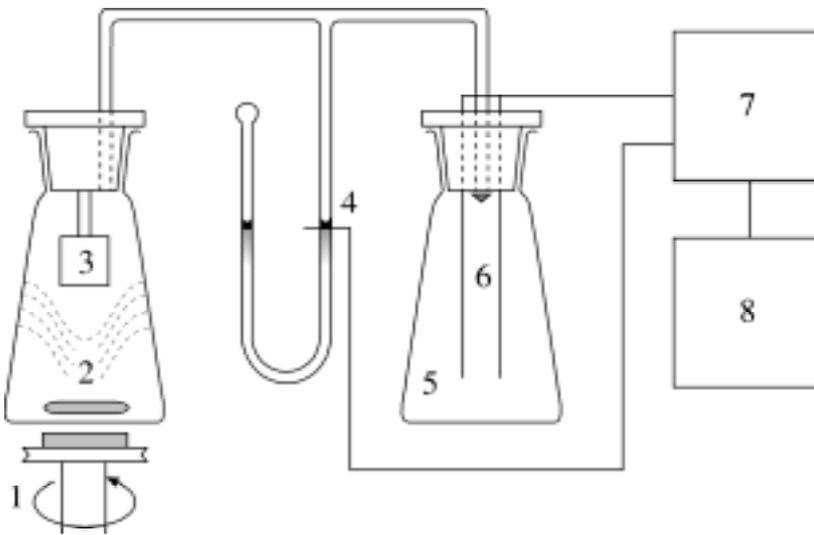


Abb.4.-125: Aufbau einer Meßeinheit des Sapromaten (1 Magnetrührer, 2 Probe, 3 CO₂-Absorber, 4 Druckindikator, 5 Elektrolyt, 6 Elektroden, 7 Meß- und Steuereinheit und 8 Meßwertausgabe)

Prinzipiell kann aber auch die Sauerstoffaufnahme von Bakterienreinkulturen oder die chemische Oxidation ausgewählter Substanzen bestimmt werden. Der Aufbau des Sapromaten ist in Abb. 4.-125 schematisch wiedergegeben. Der Verbrauch an O₂ einer zu untersuchenden Probe im Reaktionsgefäß führt zu einem Druckabfall im Meßsystem. Als Folge dessen wird über einen Druckindikator die Nachlieferung von O₂ aus einer Elektrolysezelle bis zum Druckausgleich ausgelöst. Durch Summation der entsprechenden Produktionsintervalle von O₂ kann die im Meßzeitraum produzierte Menge an O₂ mit einem Registriergerät aufgezeichnet werden. Eine Meßeinheit besteht aus einem Reaktionsgefäß, dem Druckindikator

und der Elektrolysezelle für die Sauerstofferzeugung. Diese sind in einem Brutschrank, der mit einer Peltier-Kühlung versehen ist, untergebracht. Zur genauen Einstellung der Temperatur der Reaktionslösung wurde diese zusätzlich durch den Einbau einer lamellenbestückten Kupferschlange, die mit einem externen Thermostaten verbunden war, geregelt. Im Reaktionsgefäß konnten 250 ml einer Probe auf ihren biochemischen Bedarf an O_2 im Bereich des BSB von 1 mg l^{-1} bis 180 mg l^{-1} untersucht werden. Am Verschlussstopfen des Reaktionsgefäßes, der mit Silikonfett und Viton-O-Ringen abgedichtet wurde, war ein Glasbecher angeschmolzen. Dieser enthielt als Absorbens für CO_2 Natronkalk. Der Verschlussstopfen des Reaktionsgefäßes wurde durch einen PVC-Schlauch mit der Elektrolyseeinheit verbunden. Zur Erzeugung von Sauerstoff wurde eine Lösung von $CuSO_4$ in 30 %-iger H_2SO_4 eingesetzt.

Um die Reproduzierbarkeit der Abbauxperimente zu gewährleisten, mußten die eingesetzten Bakterienpopulationen in einem ersten Schritt aufgereinigt und charakterisiert werden. Zur Aufreinigung wurden die Originalproben bei 10^3 UPM 20 min lang zentrifugiert. Das erhaltene Pellet wurde anschließend 4 mal mit einer isotonischen, sogenannten „Ringerlösung“ gewaschen. Diese enthält 2,25 g NaCl, 0,1 g KCl, 0,08 g $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ und 0,05 g $NaHCO_3$ in 1000 ml H_2O . Daraus wurde das für die Animpfung der BSB-Läufe erforderliche Pellet erhalten. Zur Charakterisierung wurde die Zahl der kolonienbildenden Einheiten (KBE) und die Trockensubstanz (TS) bestimmt. Zur Bestimmung dieser Kenngrößen wurden aus 50 ml der Ringerlösung mit Pellet 1 ml entnommen und mit 9 ml steriler Ringerlösung verdünnt. Aus dieser Lösung wurden anschließend eine Verdünnungsreihe mit den Verdünnungsfaktoren 1:41, 1:1681 und 1 : 68921 angesetzt und dann auf Agar-Platten aufgetragen. Diese dienen als Nährboden für die erhaltenen Mikroorganismen und werden aus Rotalgen hergestellt. Sie bestehen aus einer Kombination von NaCl, Glucose, Hefeextrakten und Heteropolysacchariden und haben eine Gel-Struktur. Die darauf gewachsenen Bakterienkolonien können dann anschließend unter dem Mikroskop ausgezählt werden. Es wurden jeweils Dreifachbestimmungen zur Ermittlung der KBE durchgeführt. Dabei erwies sich die Verdünnung von 1:1681 für die Bestimmung als optimal. Es ergab sich nach 2 Tagen ein Mittelwert von 165 ± 2 KBE und somit eine Zahl von $2,8 \cdot 10^6$ KBE ml^{-1} . Zur Ermittlung der TS wurde 1 ml der o.g. Bakteriensuspension bei $105^\circ C$ 24 h getrocknet und die Gewichts Differenz bestimmt. Die mittlere Trockensubstanz betrug $7,5 \pm 0,2$ g l^{-1} an Bakterien. Bei allen folgenden Experimenten wurden 250 ml Modellabwasser mit 1 ml der charakterisierten Bakteriensuspension angeimpft. Die Zahl der Mikroorganismen, mit denen angeimpft wurde betrug dementsprechend $1,12 \times 10^4$ KBE l^{-1} . Vor den Abbauxperimenten mußte zuerst die mikro-

biologische Aktivität der auf diesem Wege hergestellten Bakterienkolonien überprüft werden. Dazu wurden 250 ml einer 50 mg l^{-1} konzentrierten Glucoselösung wie o. beschrieben angeimpft. Der Verlauf des biochemischen Sauerstoffbedarfs ist in Abb.4.-126 wiedergegeben. Der Abbildung kann man eine biologische Aktivität im Bereich von 15 h bis ca. 130 h entnehmen. Dabei bewegte sich der stündliche, biochemische Sauerstoffbedarf in engen Grenzen zwischen 1 mg l^{-1} und 3 mg l^{-1} . Der aus 3 Parallelversuchen ermittelte BSB_5 betrug dabei 104 mg l^{-1} . Ferner wurde festgestellt, daß sich der pH-Wert um 0,1 erhöhte.

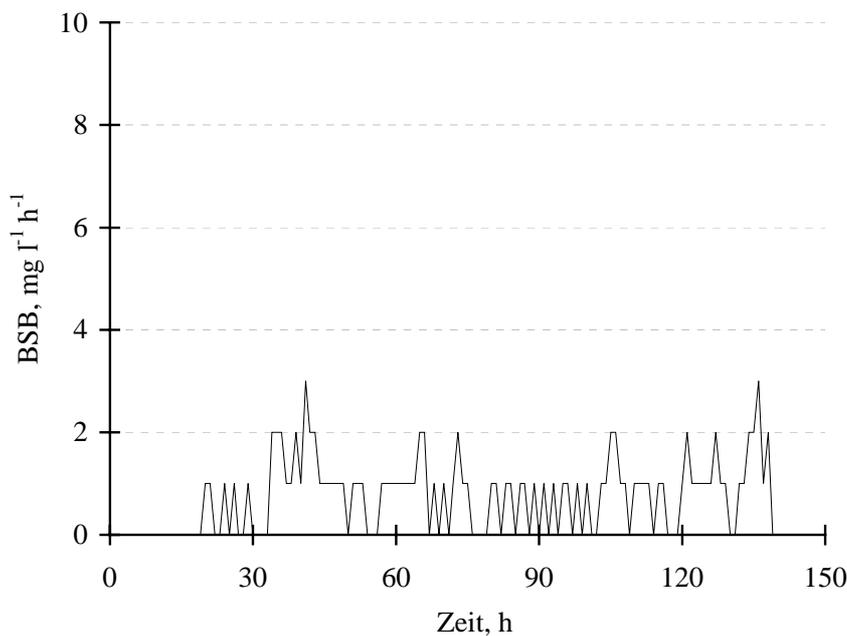


Abb.4.-126: Verlauf der BSB-Werte einer Glucoselösung mit 50 mg l^{-1} , die mit einer Bakterienmischpopulation ($1,12 \cdot 10^4 \text{ KBE l}^{-1}$) angeimpft wurde

In einem zweiten Schritt wurde der Beitrag zum BSB, den die Mikroorganismen durch endogene Atmung leisten, ermittelt. Dieser ist z.B. auf die Oxidation von Kohlenstoffverbindungen aus den Fettzellen der Bakterien zurückzuführen. Die Ergebnisse dieser „Blindwert“-Messungen sind in Abb.4.-127 wiedergegeben. Anders als im vorhergehenden Experiment wurde eine wesentlich verringerte mikrobielle Aktivität mit vereinzelt Spitzenwerten beobachtet. Der mittlere BSB_5 belief sich dabei auf 32 mg l^{-1} bei einer Zunahme des pH-Wertes um 0,2 Einheiten. Einen ähnlicher Verlauf des BSB_5 wurde auch für eine $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ Lösung an EDTA, die analog angeimpft wurde, erhalten (Abb.4.-128). Der mittlere BSB_5 betrug 26 mg l^{-1} und liegt damit etwas niedriger als der Wert für die endogene Atmung der Bakterienmischpopulation. Dies kann möglicherweise auf eine Verringerung der Anzahl an

aktiven Mikroorganismen als Folge des oben erläuterten Absterbens der Bakterien zurückzuführen sein.

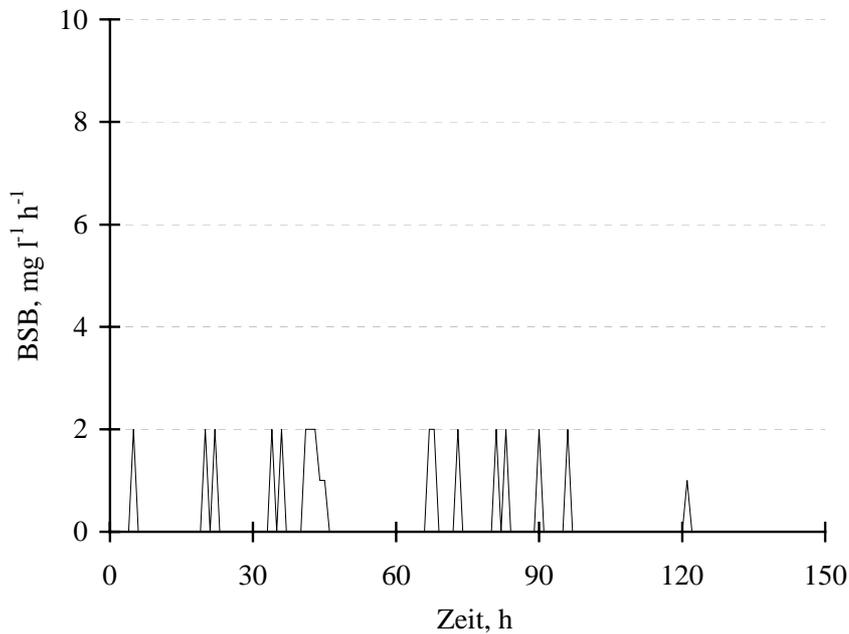


Abb.4.-127: Verlauf der BSB-Werte durch endogene Atmung der Mikroorganismen

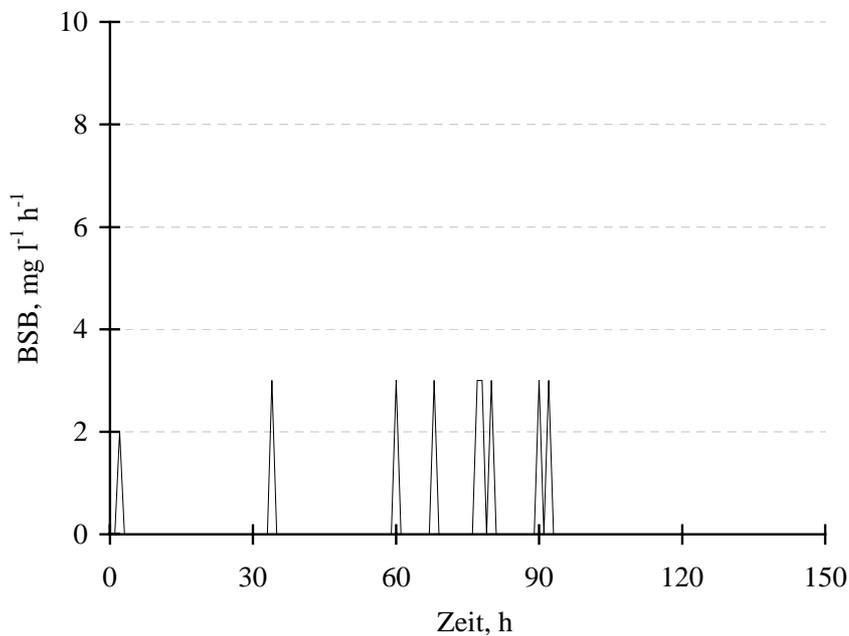


Abb.4.-128: Verlauf der BSB-Werte einer EDTA-Lösung der Konzentration $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, die mit einer Bakterienmischpopulation ($1,12 \cdot 10^4 \text{ KBE l}^{-1}$) angeimpft wurde

Als Gesamtkohlenstoffgehalt des Modellabwassers wurde $60,4 \pm 0,6 \text{ mg l}^{-1}$ ermittelt. Dieser Wert entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeiten dem theoretischen Ausgangswert von

59,86 mg l⁻¹. Dies deutet auf einen vernachlässigbaren mikrobiellen Abbau der Modellsubstanz hin. Ferner wurde eine Erniedrigung des pH-Wertes um 0,3 Einheiten beobachtet. Analog zum vorhergehendem Experiment wurden photokatalytisch vorbehandelte EDTA-Lösungen mit Mikroorganismen angeimpft. Hierzu wurde die in Kap.4.2 beschriebene Bestrahlungsapparatur und eine Konzentration an TiO₂ von 0,5 g l⁻¹ benutzt. Für die Bestrahlungsexperimente war der Ausgangswert des pH = 7,0. Nachfolgend wurde der Photokatalysator abzentrifugiert und es wurde wie oben beschrieben weiterverfahren. Die photokatalytische Vorbehandlungszeit wurde im Hinblick auf die höchste mikrobielle Aktivität zwischen 60 min bis 540 min variiert. Der höchste BSB₅-Wert wurde für eine Vorbehandlungszeit von 120 min erzielt. Der Verlauf des BSB ist in Abb.4.-129 wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß im Vergleich zu den Experimenten mit der unvorbehandelten Lösung von EDTA eine höhere mikrobielle Aktivität vorliegt. Darüberhinaus ergeben sich hohe Spitzenwerte für den BSB bei ca. 40 h und 65 h. Diese könnten mit dem Abbau der EDTA und der daraus resultierenden, zwischenzeitlichen Bildung von Metaboliten erklärt werden.

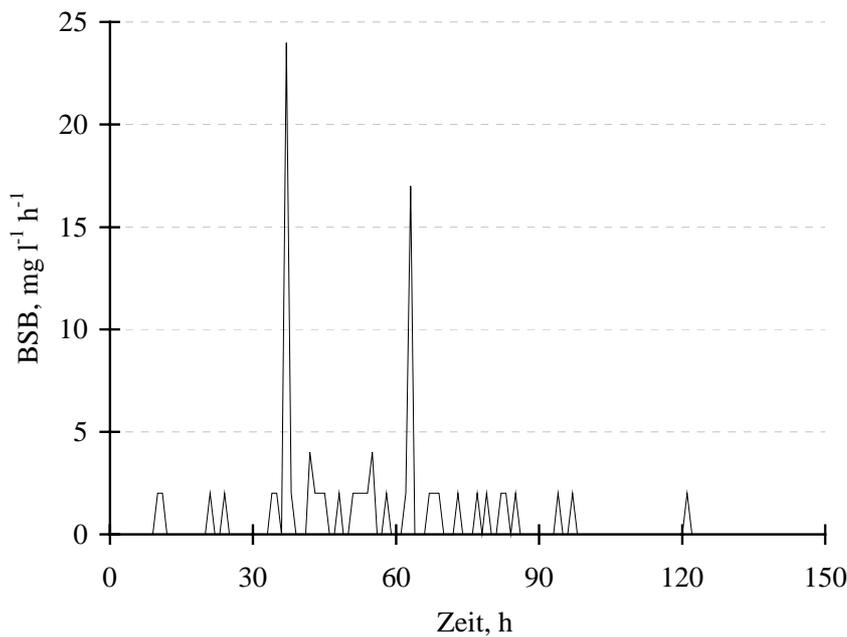


Abb.4.-129: Verlauf der BSB-Werte einer 120 min photokatalytisch vorbehandelten Lösung von EDTA mit der Konzentration 5×10^{-4} mol l⁻¹, die mit einer Bakterienmischpopulation ($1,12 \times 10^4$ KBE l⁻¹) angeimpft wurde

Die gebildeten Metaboliten können zum Absterben ausgewählter Bakterienstämme führen. Im weiteren kann dann aber das Wachstum von Mikroorganismen gefördert werden, die den entsprechenden Metaboliten abbauen können. Solche Spitzenwerte werden häufig beim mikro-

biellen Abbau von Abwasserinhaltsstoffen beobachtet und belegen deutlich die Aktivität der Mikroorganismen. Für den Gesamtprozeß konnte eine Verringerung des Gesamtkohlenstoffs um 64 % bei einem BSB_5 von 106 mg l^{-1} beobachtet werden. Außerdem fand eine signifikante Erhöhung des pH-Wertes um 0,6 Einheiten statt. Die Zunahme der Basizität könnte mit der Abspaltung der Carbonsäurefunktion als CO_2 erklärt werden. Aus den Experimenten kann man eine wesentliche Erhöhung des mikrobiellen Abbaus von EDTA ableiten. Die Kopplung des physikochemischen Abwasserbehandlungsverfahrens mit biologischer Klärstufe scheint deshalb nicht nur prinzipiell möglich, sondern kann sowohl eine interessante Ergänzung als auch vielversprechende Alternative zu herkömmlichen Abwasserreinigungsverfahren darstellen.

5 Zusammenfassung

5.1 Analytische Untersuchungen

Das Monitoring photokatalytischer Abbauprozesse setzt eine richtige und genaue Bestimmung der bei den Reaktionen auftretenden Zwischen- und Abbauprodukte voraus. Im Rahmen dieser Arbeit war es für die Optimierung des photokatalytischen Abbaus von N-Verbindungen zwingend erforderlich, neben den Mineralisierungsprodukten NO_2^- und NO_3^- auch kurzketttige N-Verbindungen im relevanten Konzentrationsbereich bestimmen zu können. Dazu wurden Analyseverfahren zur Bestimmung von kurzketttigen Alkyl- und Alkanolaminen auf der Basis der Säulen-Ionenaustauschchromatographie in Kombination mit der Leitfähigkeitsdetektion erarbeitet. Die dabei erzielten Nachweisgrenzen sind in Tab. 5.-1 aufgeführt.

Tab.5.-1: Nachweisgrenzen bei der Bestimmung von Alkyl- und Alkanolaminen

Amin	Nachweisgrenze, mol l ⁻¹
CH_3NH_2	$6,2 \times 10^{-6}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$1,9 \times 10^{-6}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$2,3 \times 10^{-6}$
$(\text{HOC}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$	$6,3 \times 10^{-6}$
$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	$1,4 \times 10^{-6}$
$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$	$6,7 \times 10^{-6}$

Auf der Basis der o.g. optimierten Abbauprozesse wurde die photokatalytische Detoxifizierung komplexerer N-Verbindungen studiert. Die Überwachung dieser Abbauprozesse erfordert nachweisstarke Analyseverfahren zur Bestimmung der Verbindungen in wässrigen Proben. Dazu wurde die Gaschromatographie in Verbindung mit PN-Detektion ausgewählt. In einem ersten Schritt wurden die relevanten Betriebsparameter am Beispiel kurzketttiger Alkylamine optimiert. Anschließend wurde die Probenaufgabe des Pestizides Pirimicarb und des biogenen Amins $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ in Wasserproben optimiert. Die Nachweisgrenze für das Pestizid ist $2 \mu\text{g l}^{-1}$ und für das biogene Amin $4,2 \mu\text{g l}^{-1}$. Damit konnte der photokatalytische Abbau der o.g. N-Verbindungen im für den Abbau relevanten Konzentrationsbereich überwacht werden.

Zur Bestimmung der Gütezahl „Formale Quanteneffizienz“ mußte die von der eingesetzten Bestrahlungsquelle emittierte Anzahl an Photonen im relevanten Spektralbereich bekannt sein. Diese konnte mit Hilfe des von Parker et. al. entwickelten Aktinometers bestimmt werden, sie betrug für die eingesetzten Xenonbogenlampen $1,7 \times 10^{19} \text{ hv s}^{-1}$ (450 W XBO) und $0,59 \times 10^{19} \text{ hv s}^{-1}$ (150 W XBO).

Im Hinblick auf den technischen Einsatz dotierter Photokatalysatoren muß gewährleistet sein, daß durch Auslaugung der Dotierungselemente keine zusätzliche Belastung der Umwelt entsteht und sich die Eigenschaften des Photokatalysators nicht wesentlich verändern. In dieser Arbeit wurden mit Al, Ga, In, Fe, V und Zr dotierte TiO_2 -Pulver eingesetzt. Die Untersuchung von Auslaugungen erfordert die Bestimmung der o.g. Elemente im unteren $\mu\text{g l}^{-1}$ -Bereich, die mittels der ICP-OES durchgeführt werden konnten. Die Bestimmung von Al, Ga und In im o.g. Konzentrationsbereich konnte durch die Nutzung eines mit N_2 gespülten Monochromators auf Nachweislinien mit Hilfe der im VUV liegenden Nachweislinien realisiert werden. Dabei betragen die Nachweisgrenzen für Al $0,045 \mu\text{g l}^{-1}$ (167,1 nm Linie), Ga $3,1 \mu\text{g l}^{-1}$ (141,4 nm Linie) und In $1,7 \mu\text{g l}^{-1}$ (158,6 nm Linie).

5.2 Photokatalytische Detoxifizierung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß eine Vielzahl von N-Verbindungen photokatalytisch abgebaut werden können. So gelang es in einem einfachen Laboraufbau, ausgehend von Konzentrationen von $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, die Amine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{HOC}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$, $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ innerhalb von Bestrahlungszeiten $< 30 \text{ min}$ quantitativ abzubauen. Als entscheidender Versuchsparameter für den photokatalytischen Abbau der o. g. N-Verbindungen erwies sich der pH-Wert. Die Abbauraten für pH-Werte < 7 liegen um 1-2 Größenordnungen unter denen für die bei pH-Werten > 8 gefundenen Werte. Optimale Abbauraten wurden bei einem pH-Wert von 10 erzielt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß zum einen durch die Protonierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs die Adsorption der Modellschadstoffe an den Halbleiterpartikeln vermindert wird. Zum anderen wird durch die Protonierung der Aminofunktion der elektrophile Angriff des $\bullet\text{OH}$ an der $\alpha\text{-C-H}$ -Bindung behindert. Neben der Bestimmung der abzubauenden N-Verbindungen wurden ebenfalls die organischen Zwischen- und anorganischen Mineralisierungsprodukte überwacht. Auf der Basis dieser Ergebnisse konnte ein radikalischer Mechanismus des photokatalytischen Abbaus für die untersuchten Verbindungen postuliert werden. Dieser berück-

sichtigt in einem ersten Schritt die H-Abstraktion an der α -C-H-Bindung durch elektrophilen Angriff des $\bullet\text{OH}$ – Radikals in Verbindung mit einer Hydroxylierung. Im weiteren Verlauf führt dieser elektrophile Angriff zum Bruch der C-N-Bindung und in nachfolgenden Schritten dann zur Bildung der anorganischen Mineralisierungsprodukte NH_4^+ , NO_2^- und NO_3^- . Vor diesem Hintergrund konnten die höheren Abbauraten von $(\text{HOC}_2\text{H}_4)\text{NH}_2$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ im Vergleich zu den analog aufgebauten Aminen $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ erklärt werden. Die effektivere Photooxidation der Alkanolamine läßt sich auf die teilweise Hydroxylierung zurückführen. Dadurch ergibt sich eine im Vergleich zu den Alkylaminen geschwächte α -C-H-Bindung. Ferner können die freien Elektronenpaare der Hydroxylgruppen mit freien Katalysatoroberflächenplätzen wechselwirken und so zu einer effektiveren Adsorption der Modellschadstoffe am Photokatalysator beitragen.

Bei allen o.g. Abbauprozessen erwies sich die FQE als gering. Die geringe FQE der Abbauprozesse ist im wesentlichen auf die hohe Rekombinationsrate der photogenerierten Ladungsträger zurückzuführen. Um eine weitere Verbesserung der Abbauraten zu erzielen, wurden deshalb zur Verminderung der Rekombinationsrate mehrere Strategien verfolgt. Zum einen wurde der Einsatz dotierter Photokatalysatoren untersucht. Zum anderen wurden reine und photoplatinierte TiO_2 -Pulver verwendet, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterschieden.

Von den reinen TiO_2 -Pulver wurden für das P25-Pulver (Fa. Degussa) der effektivste Abbau von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ festgestellt. Dieser Photokatalysator besitzt im Vergleich zu den anderen untersuchten TiO_2 -Pulvern (AK1 (Fa. Bayer), Hombikat UV (Fa. Sachtleben) und selbst hergestelltem TiO_2 (jeweils 100 % Anatasmodifikation)) mit 80 % einen geringeren Anteil der photokatalytisch aktiven Anatasmodifikation. Möglicherweise ist die höhere photokatalytische Aktivität dieses Photokatalysators auf die Kopplung unterschiedlicher Phasen innerhalb der Halbleiterpartikel zurückzuführen, die zu einem Einfangen photogenerierter Ladungsträger führen kann. Daraus könnten dann verringerte Rekombinationsraten resultieren. Anschließend wurden analoge Abbauprozesse unter Einsatz der photoplatinierten Formen der o. g. TiO_2 -Pulver durchgeführt. Dabei konnte nur mit der photoplatinierten Form des Hombikat UV-Pulvers eine Erhöhung der photokatalytischen Aktivität realisiert werden. Im Vergleich zum reinen Hombikat UV liegen nach einer Bestrahlungsdauer von 9 min die Abbauraten an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ um 16 % bzw. 14 % höher. Die im Vergleich zu den anderen Pulvern wesentlich höhere BET-Oberfläche des Hombikat UV-Pulvers führt zu einer höherem Verhältnis von TiO_2 -Oberfläche zu der mit Platin bedeckten Oberfläche.

Daraus folgt eine höhere Konzentration an $O_{2(ads)}$, die in weiteren Folgen zu einem effektiveren Übertrag photogenerierter e^- und somit geringeren Rekombinationsraten führt.

Zur Auswahl geeigneter Dotierungselemente wurden Elektronendichteberechnungen durchgeführt. Diese zeigten für das mit Al, Ga und In dotierte TiO_2 niedrigere Elektronendichten auftreten. Durch Verminderung der Elektronendichten sollten sich folglich niedrigere Rekombinationsraten und höhere FQE`s ergeben. Dies wurde auch in Laborversuchen beobachtet. Für diese dotierten TiO_2 -Pulver liegen die FQE`s höher als für ein analog hergestelltes, reines TiO_2 -Pulver. Die optimale Konzentration der Dotierungselemente liegt sich in allen o. g. Fällen bei 1 mol %. Weiterhin wurden Auslaugversuche mit den dotierten TiO_2 -Pulvern bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die Wiederfindungsraten des Ti und des Dotierungselementes von der Dotierungskonzentration und dem Elutionsmittel abhängig sind. Die höchsten Wiederfindungsraten an Ti wurden beim Einsatz von basischen Elutionsmitteln beobachtet. Die Konzentrationen an Ti liegen bei allen Auslaugversuchen $< 1\%$ an eingesetztem Ti. Im Falle der Dotierungselemente wurden die höchsten Wiederfindungsraten bei den Auslaugexperimente mit sauren Elutionsmitteln gefunden. Die Wiederfindungsraten an eingesetzten Dotierungselementen lagen deutlich höher als für das Ti. So findet man im Eluat bis zu 20 % an In für den mit 3 mol % an In dotierten Photokatalysator wieder. Die geringsten Auslaugraten werden bei den Auslaugversuchen im neutralen Bereich gefunden. Aus diesen Gründen ist der technische Einsatz dotierter Photokatalysatoren immer im Hinblick auf das jeweilige Abwasserproblem sorgfältig zu bewerten.

Darüberhinaus wurde der Einsatz von immobilisiertem TiO_2 zum photokatalytischen Abbau von N-Verbindungen untersucht. Dazu wurden über „Spin“- und „Dip-Coating“ immobilisierte, reine und mit Al, Ga, In und Fe dotierte TiO_2 -Schichten auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht. In allen Fällen wurde eine Konzentration des Dotierungselementes von 1 mol % eingestellt. Die Abbaupexperimente belegen eindeutig, daß ein signifikanter photokatalytischer Abbau der Modellschadstoffe stattfindet. Der Abbau lag für die mit In, Al und Fe dotierten TiO_2 -Schichten höher als für die undotierte Schicht. Die mit Ga dotierte TiO_2 -Schicht wies eine der undotierten TiO_2 -Schicht vergleichbare photokatalytische Aktivität auf. Mit oberflächenanalytischen SNMS-Messungen konnte gezeigt werden, daß im Falle der mit Ga dotierten TiO_2 -Schicht eine Abscheidung einer an O angereicherten Phase an der Oberfläche des Photokatalysators stattfindet. Diese führt zu einer Verringerung der aktiven Katalysatoroberflächenplätze und im Vergleich zu den mit Al und In dotierten TiO_2 -Schichten zu geringeren Abbauraten. Der höchste Abbau wurde für die mit In dotierte

TiO₂-Schicht gefunden. Nach einer Bestrahlungsdauer von 600 min konnte die Ausgangskonzentration einer $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ Lösung von (C₂H₅)₂NH unter Einsatz einer mit In dotierten TiO₂-Schicht um 21 % vermindert werden.

Im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung des photokatalytischen Abbaus wurden Versuche in einer Parabolrinnenanlage (PROPHIS-Anlage, DLR, Köln) im Technikumsmaßstab unter Verwendung von Sonnenstrahlung durchgeführt. Unter Beibehaltung der im Labor optimierten Abbauparameter konnten C₂H₅NH₂ und (C₂H₅)₂NH innerhalb einer Bestrahlungsdauer von 55 min um 57 % bzw. 43 % abgebaut werden.

Auf diese Ergebnisse aufbauend schien es eine interessante wissenschaftliche Fragestellung, inwieweit das entwickelte Abwasserreinigungsverfahren mit anderen Verfahren kombiniert werden kann. Als Kombinationsmöglichkeiten wurden zum einen die Ozonierung und zum anderen die biologische Abwasserreinigung in Betracht gezogen. Die Kombination von Photokatalyse mit vorgeschalteter oder paralleler Ozonierung ermöglicht einen schnelleren Abbau von (C₂H₅)₂NH im Vergleich zur einfachen Photokatalyse. Durch direkte Ozonierung des Modellschadstoffes können möglicherweise Intermediate entstehen, die durch TiO₂ unter UV-Bestrahlung effektiver abgebaut werden können. Man findet jedoch bei der Photokatalyse in Verbindung mit paralleler Ozonierung einen signifikant höheren Abbau als für die Kombination aus vorgeschalteter Ozonierung und Photokatalyse. Durch einen weiteren Vergleich der Photokatalyse mit TiO₂ und paralleler Ozonolyse mit der Ozonolyse unter UV-Bestrahlung und der einfachen Ozonolyse konnte zusätzlich sichergestellt werden, daß es sich bei dem beobachteten Abbau um keinen additiven Effekt handelt. Im Falle der Photokatalyse mit TiO₂ und paralleler Ozonolyse im Vergleich zur Photokatalyse mit TiO₂ verlief der Abbau und die Bildung der Zwischen- und Abbauprodukte ähnlich und spricht für den o. g. Abbaumechanismus über den Angriff des •OH-Radikals. Dies deutet auf einen synergetischen Effekt zwischen O₃ und TiO₂ unter UV-Bestrahlung hin, aus dem eine effektivere Generierung der •OH-Radikale resultiert. Darüberhinaus können mit der Photokatalyse mit TiO₂ und paralleler Ozonolyse im Vergleich zur Photokatalyse mit TiO₂ Abwässer mit höheren Schadstoffkonzentrationen behandelt werden ($1,25 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$). Mit Blick auf eine technische Realisierung war es weiterhin wichtig zu klären, ob sich reale Abwässer mit den o. g. Verfahren behandeln lassen. Dazu wurde eine filtrierte Schweinegülle ausgewählt. Die Verläufe für den TOC-Wert ähnelten denen für die untersuchten N-Verbindungen. Unter Einsatz der Photokatalyse mit TiO₂ und paralleler Ozonolyse konnte nach 480 min ein Abbau des TOC-Wertes einer Lösung von (C₂H₅)₂NH um 90 % erzielt werden. Abschließend wurde

die Kombination von vorgeschalteter Photokatalyse und biologischer Abwasserbehandlung studiert. Dazu wurde eine Bakterienmischpopulation einer kommunalen Kläranlage entnommen, aufgearbeitet und charakterisiert. In einem ersten Schritt wurde die biologische Aktivität der Bakterienstämme und die endogene Atmung der Mikroorganismen anhand von Messungen des BSB₅-Wertes überprüft. Daran anschließend wurde eine unvorbehandelte und eine 120 min photokatalytisch vorbehandelte Lösung von EDTA mit einer analogen Anzahl an Mikroorganismen angeimpft und der Verlauf des BSB-Wertes überwacht. Der BSB₅-Wert liegt im Falle der unvorbehandelten Lösung von EDTA mit 26 mg l⁻¹ unter dem der endogenen Atmung der Bakterien (32 mg l⁻¹). Für die photokatalytisch vorbehandelte Lösung der EDTA wurde ein BSB₅ von 126 mg l⁻¹ gefunden. Dies deutet darauf hin, daß durch Kombination von Photokatalyse mit biologischer Abwasserreinigung der Abbau von EDTA erst ermöglicht bzw. wesentlich beschleunigt werden kann.

6 Ausblick

Zur näheren Aufklärung von Zwischenprodukten und Mechanismen des photokatalytischen Abbaus von N-Verbindungen sind weitere Intermediate und Abbauprodukte mit geeigneten analytischen Methoden nachzuweisen und zu bestimmen. Dabei sollte die Massenspektrometrie zur Identifizierung genutzt werden. Darüberhinaus sollten die Abbaustudien auf weitere umweltrelevante N-Verbindungen ausgedehnt werden. Insbesondere der photokatalytische Abbau halogenierter N-Verbindungen zählt dabei zu den wissenschaftlich interessantesten Fragestellungen. Weiterhin ist es notwendig, den Einfluß zahlreicher Salze auf den photokatalytischen Abbau von Aminen zu studieren. Zum einen können z.B. Cl⁻-Ionen als Scavenger wirken und so zu verminderten Abbauraten führen und zum anderen können beim Abbau möglicherweise halogenierte Amine entstehen. Zur weiteren Erhöhung der Abbaueffizienzen sind sicherlich zusätzliche Untersuchungen erforderlich. Der Einsatz der mit Al, Ga und In dotierten TiO₂-Pulver zur Erhöhung der FQE scheint hier vielversprechend. Jedoch liegen die Abbauraten für die im Labor synthetisierten TiO₂-Photokatalysatoren unter denen von kommerziell erhältlichen Photokatalysatoren, so daß eine weitere Optimierung der Herstellbedingungen durchgeführt werden sollte. Diese kann nur auf Basis einer eingehenden Charakterisierung der TiO₂-Pulver erfolgen. Dazu sollten insbesondere oberflächenanalytische Methoden wie z.B. XPS, SNMS und SIMS eingesetzt werden. Darüberhinaus ist der Einfluß der Dotierungselemente auf die Phasenbildung im Halbleiterpartikel zu untersuchen. Zur weiteren Optimierung der Photo-

katalysatoren sind die Berechnungen der Elektronendichte zu verfeinern und auf andere Dotierungselemente auszudehnen. In weiteren Experimenten sollte zusätzlich der Kopplung unterschiedlicher Dotierungen und platinierter Halbleitermaterialien Aufmerksamkeit gewidmet werden. Eine Möglichkeit bietet z. B. die Kombination von Dotierung und Photoplatinierung. Durch die Photoplatinierung konnte bisher nur im Falle des reinen TiO_2 -Pulvers mit der höchsten BET-Oberfläche eine Verbesserung der photokatalytischen Aktivität festgestellt werden. Durch weitere Optimierung der Konzentration an Platin können für TiO_2 -Pulver mit geringeren BET-Oberflächen möglicherweise höhere FQE`s realisiert werden. Der Einsatz photoplatinierter Photokatalysatoren sollte auch auf immobilisiertes TiO_2 ausgedehnt werden. Im Hinblick auf technische Anwendungen sollten die modifizierten TiO_2 -Pulver auch bei der Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse eingesetzt werden. Ferner sollten weitere Abwässer (z.B. Galvanikabwässer) photokatalytisch behandelt werden. Zum Vergleich und zur Bewertung des entwickelten Verfahrens sollten parallel dazu Abbaubersuche auf der Basis anderer „Advanced Oxidation Processes“ wie der „Photo-Fenton“-Reaktion durchgeführt werden. Die Kopplung der photokatalytischen Abwasserreinigung mit biologischer Abwasserbehandlung stellt eine weitere Möglichkeit dar. Diese sollte für weitere Modellschadstoffe untersucht werden. Ferner sollte auch die Kombination der Photokatalyse mit TiO_2 und paralleler Ozonolyse mit biologischer Abwasserreinigung studiert werden. Auf der Basis der gewonnenen Ergebnisse könnte eine Modellkläranlage aufgebaut werden. Ein möglicher Aufbau ist in Abb. 5.-1 wiedergegeben.

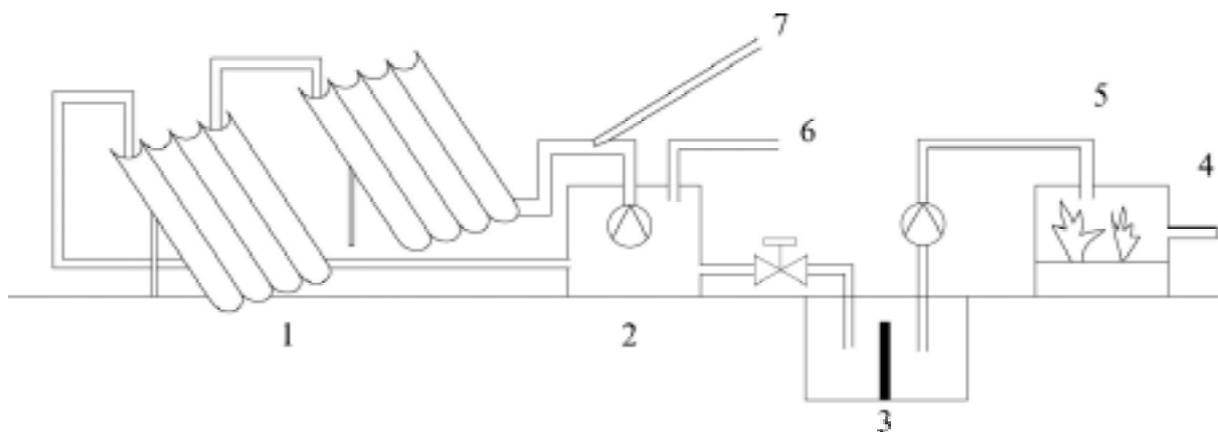


Abb.5.-1: Modellkläranlage: **1** CPC-Photoreaktor, **2** Einlaufbecken, **3** Absetzbecken, **4** Abfluß, **5** Pflanzenkläranlage, **6** Einlaß, **7** Photokatalysatordosierung

Weitere Verbesserungen der Abbauleistung einer solarchemischen Klärstufe könnten möglicherweise über ein anderes Reaktordesign erzielt werden. Insbesondere bei landwirtschaftlichen Abwässern tritt häufig eine Absorption der einfallenden Strahlung durch die

gelösten Schadstoffe auf, so daß nur eine verminderte und zusätzlich inhomogene Aktivierung des Photokatalysators erfolgt. Eine Alternative zum oben dargestellten Aufbau stellt der Einsatz von auf Lichtleitern immobilisiertem TiO_2 dar. Neben einer effektiveren Strahlungseinkopplung in die Reaktionslösung kann so auch der zusätzliche Abtrennungsschritt des suspendierten TiO_2 entfallen. Dadurch würde sich eine wirtschaftlichere Betriebsweise der Anlage ergeben.

7 Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien und Lösungem

Zur Herstellung von Lösungen wurde ausschließlich deionisiertes Wasser aus einer Anlage des Typs Milli-Q Water System (Fa. Millipore) verwendet.

Eluenten für die Ionenchromatographie

Eluentlösung für die Anionenchromatographie:

1,5 mmol l⁻¹ Phthalsäure, 200 mmol l⁻¹ H₃BO₃, pH-Wert mit TRIS eingestellt

Eluentlösung für die Anionenchromatographie:

5 mmol l⁻¹ Weinsäure, 1 mmol l⁻¹ 2,6-Pyridindicarbonsäure

Zu deren Herstellung wurden folgende Chemikalien verwendet:

- Phthalsäure, p.A., Fa. Fluka
- H₃BO₃, p.A., Fa. Fluka
- Tris-(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS), p.A., Fa. Fluka
- Weinsäure, p.A., Fa. Fluka
- 2,6-Pyridindicarbonsäure, p.A. Fa. Fluka

Standardlösungen für die Ionenchromatographie:

Zur Kalibrierung in der Anionenchromatographie wurden Standardlösungen von NaNO₂ und NaNO₃ mit Konzentrationen zwischen 10⁻⁵ mol l⁻¹ und 10⁻³ mol l⁻¹ verwendet, die zusätzlich jeweils 5 × 10⁻⁴ mol l⁻¹ NaCl enthielten. Die Standardlösungen wurden aus 1 mol l⁻¹ Stammlösungen hergestellt und wöchentlich erneuert. Zur Herstellung der Standardlösungen wurden folgende Chemikalien verwendet:

- NaNO₂, p.A., Fa. Fluka
- NaNO₃, p.A., Fa. Fluka
- NaCl, p.A., Fa. Fluka

In der Kationenchromatographie wurden zur Kalibrierung für NH₄⁺, CH₃NH₃⁺, C₂H₅NH₃⁺, (C₂H₅)₂NH₂⁺, HOC₂H₄NH₃⁺, (HOC₂H₄)₂NH₂⁺ und (HOC₂H₄)₃NH⁺ Lösungen der jeweiligen Chloride der Amine mit Konzentrationen zwischen 10⁻⁵ mol l⁻¹ und 10⁻⁴ mol l⁻¹ verwendet.

Die Standardlösungen wurden aus 1 mol l^{-1} und $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ Stammlösungen hergestellt und wöchentlich erneuert. Zur Herstellung der Standardlösungen wurden folgende Chemikalien verwendet:

- NH_4Cl , p.A., Fa. Fluka
- $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$, $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3\text{Cl}$, $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ und $(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{NHCl}$, puriss., Fa. Fluka

Standardlösungen für die Gaschromatographie

Zur Kalibrierung in der Gaschromatographie wurden Standardlösungen von CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ mit Konzentrationen zwischen $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ und $5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ verwendet. Die Standardlösungen wurden aus 1 mol l^{-1} Stammlösungen hergestellt und täglich erneuert. Als Lösungsmittel wurden n-Hexan, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ und n- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ verwendet. Als Arbeitsgase und zur Herstellung der Standardlösungen wurden folgende Chemikalien eingesetzt:

- Helium 4.6, Fa. Messer Griesheim
- H_2 4.9, Fa. Messer Griesheim
- Synth. Luft (80 % N_2 , 20 % O_2), Fa. Messer Griesheim
- N-Hexan, p.A., Fa. Merck
- CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, p.A., Fa. Merck
- n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ und n- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, p.A., Fa. Riedel-de-Haën
- CH_3NH_2 , 40 % in H_2O , Fa. Merck
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, 70 % in H_2O , Fa. Riedel-de-Haën
- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, 99,5 %, Fa. Merck
- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$, 99 %, Fa. Riedel-de-Haën
- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$, 99 %, Fa. Riedel-de-Haën
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, 98 %, Fa. Fluka
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, p. A., Fa. Fluka

^{15}N -angereicherte Verbindung

Die Lösung für die Versuche mit ^{15}N -angereichertem NH_4Cl wurde aus NH_4Cl , 98 % ^{15}N (Fa. Isocom) hergestellt.

Kommerziell erhältliche Photokatalysatoren

- P25, Fa. Degussa
- Bayertitan AK1, Fa. Bayer
- Hombikat UV 100, Fa. Sachtleben

Dotierte TiO₂-Pulver

Alle dotierten TiO₂-Pulver wurden am am Lehrstuhl I für Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund (Prof. Dr. H. Jacobs), durch Herrn Dipl.-Chem. K. Vogelsang hergestellt.

Alle synthetisierten Photokatalysatoren wurden über Hydrolyse von Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Titanetraaisopropylat) hergestellt.

Photoplatinierte TiO₂-Pulver

Bei der Photoplatinierung der TiO₂-Pulver wurde folgende Chemikalie eingesetzt:

- H₂PtCl₆ (•2H₂O) , z. Synth., Fa. Merck

Elementstandardlösungen:

- Standardlösung von Fe, 1,000 ± 0,002 g Fe in 1000 ml verd. HCl, 9972 Titrisol, Fa. Merck
- Standardlösung von Ti, 1,000 g l⁻¹, 38578 Fixanal, Fa. Riedel-de-Haën
- Standardlösung von Al, 1,00 g l⁻¹, 38525 Fixanal, Fa. Riedel-de-Haën
- Standardlösung von Ga, 1,00 g l⁻¹, 38521 Fixanal, Fa. Riedel-de-Haën
- Standardlösung von In, 1,00 g l⁻¹, 38524 Fixanal, Fa. Riedel-de-Haën
- Standardlösung von V, 1,00 g l⁻¹, 38534 Fixanal, Fa. Riedel-de-Haën
- Standardlösung von Zr, 1,00 g l⁻¹, 38539 Fixanal, Fa. Riedel-de-Haën

Weitere Chemikalien

Es wurden weiterhin folgende Chemikalien verwendet:

- HCl, 37 % reinst., Fa. Riedel-de-Haën
- HNO₃, 65 %, p. A., Fa. Merck
- H₂SO₄, 95 - 97 % reinst., Fa. Riedel-de-Haën
- LiOH, p. A., Fa. Merck
- Pyrrol, p. A., Fa. Merck
- Pyrrolidin, p. A., Fa. Merck
- Pyridin, p. A., Fa. Merck
- 4-Chloranilin, p. A., Fa. Merck
- 4-Nitroanilin, p. A., Fa. Merck
- Anilin, p. A., Fa. Merck
- Pirimicarb , 35672, Fa. Riedel-de-Haën
- 2-Phenylethylamin, p. A., Fa. Aldrich
- EDTA, Fa. Merck

7.2 Geräte

Elektroden und Zubehör

- mV-Meter, 654 pH-Meter, Fa. Metrohm
- pH-Glaselektrode, N65, Fa. Schott
- pH-Meter pH 530 mit Thermofühler TFK 530, Fa. WTW

Ionenchromatographie

- Gradientenfähige HPLC-Pumpe Lichrograph[®] L-6200A, Fa. Merck / Hitachi
- Säulenofen Lichrograph[®] L-5025, Fa. Merck / Hitachi
- Leitfähigkeitsdetektor Lichrograph[®] L-3720, Fa. Merck / Hitachi
- Interface Lichrograph[®] D-6000, Fa. Merck / Hitachi
- Software, HPLC-Manager, Fa. Merck / Hitachi
- Probenaufgabeventil Rheodyne 7725, Fa. Rheodyne mit Probenschleife (V = 50 µl)
- Anionentrennsäule Polyspher[®] IC AN 1 mit Vorsäule, Fa. Merck
- Kationentrennsäule Lichrosil[®] IC CA mit Vorsäule, Fa. Merck

Gaschromatographiesystem

- Gaschromatograph HP-GC 5890 Serie II, Fa. Hewlett Packard
- Split / Splitless-Injektor, Fa. Hewlett Packard
- Autosampler HP 7673 Injektor, Fa. Hewlett Packard
- WCOT-Kapillarsäule RTX-5 Amin, l = 30 m, Ø = 530 µm, Fa. Restek
- PN-Detektor, Fa. Hewlett Packard
- Software, HP GC ChemStation A.04.02, Fa. Hewlett Packard

Bestrahlungsapparaturen

- Bestrahlungsapparatur CPS Suntest mit 1100 W Xe-Strahler NXE 1500 B, Fa. Heraeus
- 8600 Solar Simulator mit XBO 150 W OFR Xenonbogenlampe, Fa. Oriel
- Lampentyp 6261, Fa. Oriel
- Lampengehäuse 66023, Fa. Oriel
- Netzteil 8540, Fa. Oriel
- XBO 450 W OFR Xenonbogenlampe, Fa. Oriel
- Rohrreaktor aus Quarzglas (Glasbläserei des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund), (V = 2,1 ml, Ø = 1,4 mm)

- Batchreaktor ($V = 250$ ml) mit Quarzglasfenster ($\varnothing = 40$ mm), /Glasbläserei des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund)
- Batchreaktor ($V = 1000$ ml) mit Quarzglasfenster ($\varnothing = 100$ mm), (Glasbläserei der TU Wien)
- Peristaltische Pumpe, Perimax 12 / 4, Fa. Spetec

PROPHIS-Anlage

- Parabolrinnenreaktor mit Borosilikatglas-Rohren ($V = 8$ l), Parabolspiegel (hinterglasversilbert) und zweiachsiger Nachführung (Helioman , Fa. MAN)
- Vorlagegefäß (80 l) mit Rückflußkühler
- Zahnradpumpe
- Plattenwärmetauscher

REM

- Stereoscan 360, Fa. Cambridge Instruments
- Elektrode: LaB₆-Kristall-Elektrode

Guinier-Kamera

- Flachbett-Präparate-Guinier-Kamera, Fa. Enraf-Nonius
- Strahlung: monochromatische CuK _{α 1}-Strahlung

ICP-OES

- Sequenzielles ICP-OES Spektrometer SPECTROFLAME ICP MONO 120, Fa. SPECTRO

Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie

- INA-3 mit Quadrupolmassenspektrometer, Fa. Leybold
Beschleunigungsspannung 500 V, Argongasdruck $3,5 \times 10^{-3}$ mbar, Photomultiplier-Spannung 2,4 kV, RF-Generatorleistung 160 W, Spulenstrom 5,5 A

Ozongenerator

- Fischer Ozongenerator 500, Fa. Fischer
- Ozone Analyser, Fa. BMT

Bestimmung des TOC-Wertes

- TOC-Analyzer 5000, Fa. Shimadzu
- Autosampler ASI-5000, Fa. Shimadzu

Oberflächenbestimmung

- Aerometer und Porosimeter Gemini, Fa. Micromeritics

Partikelgrößenbestimmung

- System 2600, Fa. Malvern Instruments

UV / VIS-Spektrometer

- Lambda 15 UV / VIS-Spektrometer, Fa. Perkin-Elmer, Ulbricht-Kugel, Fa. Perkin-Elmer

Elektronendichteberechnungen

- Software, „**Wien 97** - A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package For Calculating Crystal Properties“, P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, TU Wien

7.3 *Sonstige Hilfsmittel*

Es wurden, falls nicht anders erwähnt, laborübliche Glasgeräte aus DURAN -Glas verwendet. Zur Abmessung der Volumina wurden Vollpipetten (V = 1 - 100 ml) der Qualitätsstufe Blau- und Silberbrand eingesetzt. Ferner wurden verwendet:

- µl -Pipetten, Fa. Eppendorf
- µl-Spritzen, Fa. Hamilton
- Supor[®]-Membranfilter, 0,2 µm Porengröße, zur Filtration des Eluenten, Fa. Gelman
- Polycarbonatfilterhalter, Fa. Sartorius

8 Anhang

Tab.8.-1: Kristallographische Daten für TiO₂-Modifikation

Phase	Kristallsystem	Gitterkonstanten, nm			Dichte, g cm ⁻³
		a	b	c	
Rutil	tetragonal	0,4594		0,2958	4,21
Anatas	tetragonal	0,3785		0,9514	4,06
Brookit	orthorhombisch	0,9184	0,5447	0,5145	4,13

Tab.8.-2: Vergleich einiger physikalischer und chemischer Daten von Anatas und Rutil

	Anatas	Rutil
E _g , eV	3,3	3,1
Δ _r G°, kcal mol ⁻¹	-211,4	-212,6
ρ, g cm ⁻³	3,894	4,250
d ^{eg} (Ti-O), nm	1,934	1,949
d ^{AP} (Ti-O), nm	1,980	1,980
d ¹ (Ti-Ti), nm	3,79	3,57
d ² (Ti-Ti), nm	3,04	2,96
a, nm	3,784	4,593
c, nm	9,515	2,959

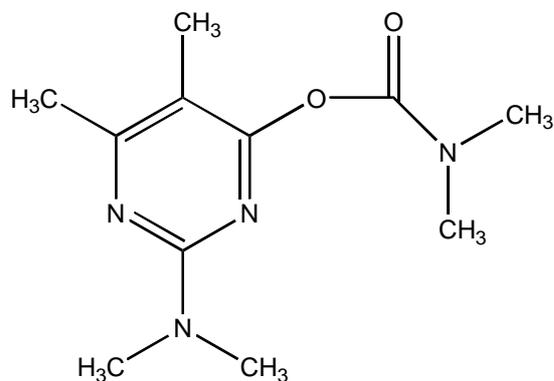


Abb.8.-1: Struktur des Pestizides Pirimicarb

Literatur

- [1] S. Schroeter, „Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus von $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ -Verbindungen in Wasserproben mit TiO_2 als Photokatalysator“, Dissertation, Universität Dortmund (1994)
- [2] A. F. Hollemann und E. Wiberg, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin, 91-100 Aufl. (1985)
- [3] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, „Chemie der Elemente“, Verlag Chemie, Weinheim, (1990)
- [4] T. E. Graedel und P. J. Crutzen, „Atmosphäre im Wandel“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1996)
- [5] V. Smil, „Weltbevölkerung und Stickstoffdünger“, Spektrum der Wissenschaft **9**, 38 – 44 (1997)
- [6] H. G. Schlegel, „Allgemeine Mikrobiologie“, Thieme Verlag, Stuttgart (1985)
- [7] A. Heintz und E. Reinhardt, „Chemie und Umwelt“, Vieweg Verlag, Braunschweig, 267 – 272 (1990)
- [8] F. E. Scully, G. D. Howell, H. H. Penn and K. Mazina, „Small molecular weight organic amino nitrogen compounds in treated municipal waste water“, Environ. Sci. Technol. **22**, 1186 – 1190 (1988)
- [9] E. Voet, R. Kleijn, H. Helias and A. U. De Haes, „Nitrogen pollution in the European Union – origins and proposed solutions“, Environ. Conserv. **23**, 120 – 132 (1994)
- [10] G. Vollmer und M. Franz, „Chemie in Haus und Garten“, Thieme Verlag, Stuttgart (1994)
- [11] L. A. Desimone and B. L. Howes, „Denitrification and Nitrogen Transport in a coastal aquifer receiving wastewater discharge“, Environ. Sci. Technol. **30**, 1152 – 1162 (1996)
- [12] S. Madsen, „Einfluß der Oberflächenwasserbeschaffenheit auf die Trinkwasserqualität am Beispiel der Ammoniumverbindungen“, Vom Wasser **45**, 103 – 128 (1975)
- [13] D. Borchardt, „Ein Beitrag zur ökologischen Bewertung von Mischwasser-einleitungen in Fließgewässer“, Z. Wasser- Abwasser-Forsch. **24**, 221 - 225 (1991)
- [14] S. E. Manahan, Environmental Chemistry, pp. 128 – 132, Lewis publishers, Chelsea (1991)
- [15] W. Baumann und A. Muth, „Farben und Lacke“, Springer Verlag, Heidelberg (1997)

- [16] W. Baumann und H. Herberg-Liedke, „Chemikalien in der Metallbearbeitung“, Daten und Fakten zum Umweltschutz, Springer Verlag, Heidelberg (1996)
- [17] M. Nahen, D. Bahnemann, R. Dillert and G. Fels, „Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: reductive and oxidative pathways“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **110**, 191 – 199 (1997)
- [18] G. Fellenberg, „Chemie der Umweltbelastung“, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart (1997)
- [19] Sondergutachten des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen, „Umweltprobleme der Landwirtschaft“, Bundestagsdrucksache BT 10/3613 (1989)
- [20] R. Schulze-Rettmer, R. Langer und J. P. Sanz, „Phänomene bei der Nitrifikation und Denitrifikation von Abwasser“, *Vom Wasser* **75**, 273 – 285 (1990)
- [21] C. E. Adams, „Removing nitrogen from waste waters“, *Environ. Sci. Technol.* **8**, 696 – 701 (1974)
- [22] R. Venkatadri and R. W. Peters, „Chemical Oxidation Technologies: UV / H₂O₂, Fenton`s Reagents, TiO₂-assisted photocatalysis“, *Hazardous Waste & Hazardous Materials* **10**, 107 –149 (1993)
- [23] U. Stafford, K. A. Gray and P. V. Kamat, „Photocatalytic degradation of organic cotaminants: Halophenols and related model compounds“, *Heterogeneous Chemistry Reviews* **3**, 77 – 104 (1996)
- [24] C. S. Turchi and D. F. Ollis, „Photocatalytic reactor design: An example of mass transfer limitations with an immobilized catalyst“, *J. Phys. Chem.* **92**, 6852-6861 (1988)
- [25] K. Hofstadler, S. Novalic, G. Heisler and R. Bauer, „New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ on fused silica fibres: Photomineralization of 4-Chlorophenol“, *Environ. Sci. Technol.* **28**, 670 – 674 (1994)
- [26] K. Hofstadler, „Entwicklung eines photokatalytischen Reaktors mit immobilisiertem TiO₂ zur Abwasserreinigung“, Dissertation, TU Wien (1993)
- [27] A. Brüger, „Photoelektrochemische Untersuchungen dotierter TiO₂-Schichten“, Diplomarbeit, TU Wien (1994)
- [28] G. von Büнау und T. Wolff, „Photochemie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen“, Verlag Chemie, Weinheim (1997)

- [29] G. Porter, in J. D. Coyle, R. R. Hill and D. R. Roberts (eds.), „Light, chemical change and life: a source book in photochemistry“, Open University Press, Milton Keynes, pp. 355 (1982)
- [30] M. A. Fox and M. T. Dulay, „Heterogeneous Photocatalysis“, *Chem. Rev.* **93**, 341 - 367 (1993)
- [31] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. Bahnemann, „Environmental applications on semiconductor photocatalysis“, *Chem. Rev.* **95**, 69 – 96 (1995)
- [32] A. Mills and S. Le Hunte, „An overview of semiconductor photocatalysis“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**, 1 – 35 (1997)
- [33] C. v. Sonntag und H. P. Schuchmann, „Aufklärung von Peroxyl-Radikalreaktionen in wäßriger Lösung mit strahlenchemischen Techniken“, *Angew. Chem.* **103**, 1255 - 1279 (1991)
- [34] M. Grätzel, „Energy resources through photochemistry and catalysis“, Academic Press, New York (1983)
- [35] M. C. Markham and K. J. Leidler, „A kinetic study of photolysis on the surface of ZnO in aqueous suspensions“, *J. Phys. Chem.* **57**, 363 – 369 (1953)
- [36] A. Fujishima and K. Honda, „Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode“, *Nature* **238**, 37 – 38 (1972)
- [37] S. N. Frank and A. Bard, „Semiconductor electrodes. 12. Photoassisted oxidations and photoelectrosynthesis at polycrystalline TiO₂ electrodes“, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4667 – 4675 (1977)
- [38] L. Cermenati, P. Pichat, C. Guillard and A. Albini, „Probing the TiO₂ photocatalytic mechanisms in water purification by use of quinoline, Photo-Fenton generated •OH radicals and superoxide dismutase“, *J. Phys. Chem. B.* **101**, 2611 – 2616 (1997)
- [39] A.-M. A. Abdel-Wahab and A. E.-A. M. Gaber, „TiO₂-photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **114**, 213 – 218 (1998)
- [40] N. Somasundaram and C. Srinivasan, „Photoredox reactions of ArXCOOH (X = CH₂, OCH₂, SCH₂, SOCH₂ or SO₂CH₂) on TiO₂“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **99**, 67 – 70 (1996)
- [41] K. Tennakone and I. R. M. Kottegoda, „Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO₂ supported on polythene and polypropylene films“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **93**, 79 – 81 (1996)

- [42] K. Vinodgopal and D. E. Wynkoop, „Environmental photochemistry on semiconductor surfaces. Visible light induced degradation of a textil diazo dye, acid orange 7, on TiO₂ nanoparticles using visible light“, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1660 - 1666 (1996)
- [43] B.-J. Liu, T. Torimoto and H. Yoneyama, „Photocatalytic reduction of carbon dioxide in the presence of nitrate using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **115**, 227 – 230 (1998)
- [44] E. Pramauro, A. B. Prevot, M. Vincenti and G. Brizzolesi, „Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions“, *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3126 – 3131 (1997)
- [45] M. Sturini, E. Fasani, C. Prandi, A. Casaschi and A. Albini, „Titanium dioxide-photocatalysed decomposition of some thiocarbamates in water“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **101**, 251 – 255 (1996)
- [46] H. Tahiri, Y. A. Ichou and J. M. Herrmann, „Photocatalytic degradation of chlorobenzoic isomers in aqueous suspensions of neat and modified titania“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **114**, 219 – 226 (1998)
- [47] Y. Ma and J. Yao, „Photodegradation of rhodamine B catalyzed by TiO₂ thin films“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **116**, 167 – 170 (1998)
- [48] F. Sunada and A. Heller, „Effects of water, salt water, and silicone overcoating of the TiO₂ photocatalyst on the rates and products of photocatalytic oxidation of liquid 3-octanol and 3-octanone“, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 282 – 286 (1998)
- [49] N. Somasundaram and C. Srinivasan, „Oxidation of aryl methyl sulfides and sulfoxides on irradiated TiO₂“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **115**, 169 – 173 (1998)
- [50] S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta and T. Mizuno, „Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **115**, 223 – 226 (1998)
- [51] M. Prairie, L. R. Evans, B. M. Stange and S. L. Martinez, „An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals“, *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1776 – 1782 (1993)
- [52] A. Chemseddine and H. P. Boehm, „A study of the primary step in the photochemical degradation of acetic acid and chloroacetic acids on a TiO₂ photocatalyst“, *J. Mol. Catal.* **60**, 295 – 311 (1990)

- [53] V. Brezova, M. Jankovicova, M. Soldan, A. Blazkova, M. Rehakova, I. Surina, M. Ceppan and B. Halinova, „Photocatalytic degradation of p-toluenesulphonic acid in aqueous systems containing powdered and immobilized titanium dioxide“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **83**, 69 – 75 (1994)
- [54] J. Cunningham and P. Sedlak, „Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂-sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **77**, 255 – 263 (1994)
- [55] M. Muneer, S. Das, V. B. Manilal and A. Haridas, „Photocatalytic degradation of waste-water pollutants: titanium dioxide-mediated oxidation of methyl vinyl ketone“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **63**, 107 – 114 (1992)
- [56] S. Das, M. Muneer and K. R. Gopidas, „Photocatalytic degradation of wastewater pollutants. Titanium-dioxide-mediated oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **77**, 83 – 88 (1994)
- [57] L. C. Baumann and M. K. Stenstrom, „Removal of organohalogen precursors in reclaimed wastewater“, *Water Res.* **24**, 957 – 964 (1990)
- [58] K. Shaw, P. Christensen and A. Hamnett, „Photoelectrochemical oxidation of organics on single-crystal TiO₂: An in situ FTIR study“, *Electrochim. Acta* **41**, 719 - 728 (1996)
- [59] T. Hisanga, K. harada and K. Tanaka, „Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO₂“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **54**, 113 – 118 (1990)
- [60] H. Hidaka, T. Nakamura, A. Ishizaka, M. Tsuchiya and J. Zhao, „Heterogeneous photocatalytic degradation of cyanide on TiO₂ surfaces“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **66**, 367 – 374 (1992)
- [61] R. W. Matthews, „Purification of water with near UV illuminated suspensions of titanium“, *Water Res.* **24**, 653 – 660 (1990)
- [62] D. C. Schmelling, K. A. Gray and P. V. Kamat, „Role of reduction in the photocatalytic degradation of TNT“, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2547 – 2555 (1996)
- [63] D. H. Kim and M. A. Anderson, „Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous TiO₂ thin-film electrode“, *Environ. Sci. Technol.* **28**, 479 – 483 (1994)
- [64] W. Tsong-Yang, Y. Y. Wang and C. C. Wan, „Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and TiO₂ powders“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **55**, 115 – 126 (1990)

- [65] R. Borello, C. Minero, E. Pelizzetti, E. Pramauro, N. Serpone and H. Hidaka, „Photocatalytic degradation of DDT mediated in aqueous semiconductor slurries by simulated sunlight“, *Environ. Toxicol. Chem.* **8**, 997 – 1002 (1989)
- [66] R. W. Matthews, „Photocatalytic oxidation and adsorption of methylene blue on thin films of near-ultraviolet-illuminated TiO₂“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **85**, 1291 – 1302 (1989)
- [67] A. Mills and P. Sawunyama, „Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol mediated by TiO₂: a comparative study of the activity of laboratory made and commercial TiO₂ samples“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **84**, 305 – 309 (1994)
- [68] N. Z. Muradov, „Solar Detoxification of nitroglycerine-contaminated water using immobilized titania“, *Solar Energy* **52**, 283 – 288 (1994)
- [69] C. S. Turchi and D. F. Ollis, „Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack“, *J. Catal.* **122**, 178 - 192 (1990)
- [70] K. E. O`Shea and C. Cardona, „The reactivity of phenol in irradiated aqueous suspensions of TiO₂. Mechanistic changes as a function of solution pH“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **91**, 67 – 72 (1995)
- [71] P. Reeves, R. Ohlhausen, D. Sloan, K. Pamplin, T. Scoggins, C. Clark, B. Hutchinson and D. Green, „Photocatalytic destruction of organic dyes in aqueous TiO₂ suspensions using concentrated simulated and natural solar energy“, *Solar Energy* **48**, 413 – 420 (1992)
- [72] S. D. Richardson, A. D. Thruston, T. W. Collette, K. S. Patterson. B. W. Lykins and J. C. Ireland, „Identification of TiO₂ / UV disinfection byproducts in drinking water“, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3327 – 3334 (1996)
- [73] F. Sabin, T. Türk and A. Vogler, „Photo-oxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **63**, 99 – 106 (1992)
- [74] A. Sclafani, L. Palmisano and E. Davi, „Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **56**, 113 – 123 (1991)
- [75] H. Hidaka, S. Yamada, S. Suenaga, H. Kubata, N. Serpone, E. Pelizzetti and M. Grätzel, „Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **47**, 103 – 115 (1989)

- [76] A. Vidal, J. Herrero, M. Romero, B. Sanchez and M. Sanchez, „Heterogenous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO₂ suspensions“, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **79**, 213 – 219 (1994)
- [77] T.-Y. Wie and C.-C. Wan, „Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface“, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **69**, 241 – 249 (1992)
- [78] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M. A. Fox and M. Anpo, „Photocatalytic degradation of 1-octanol on anchored titanium oxide and on TiO₂ powder catalysts“, J. Catal. **158**, 97 – 101 (1996)
- [79] H. M. K. K. Pathirana and R. A. Maithreepala, „Photodegradation of 3,4-dichloropropionamide in aqueous TiO₂ suspensions“, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **102**, 273 – 277 (1997)
- [80] E. Pelizzetti, C. Minero, V. Maurino, A. Sclafani, H. Hidaka and N. Serpone, „Photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylated surfactants“, Environ. Sci. Technol. **23**, 1380- 1389 (1989)
- [81] A. D. Modestov and O. Lev, „Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂“, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **112**, 261 – 270 (1998)
- [82] H. M. K. K. Pathirana and R. A. Maithreepala, „Photodegradation of 3,4-dichloropropionamide in aqueous TiO₂ suspensions“, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **102**, 273 – 277 (1997)
- [83] K. Tanaka and T. Hisanaga, „Photodegradation of chlorofluorocarbon alternatives on metal oxide“, Solar Energy **52**, 447 – 450 (1994)
- [84] N. N. Lichtin and M. Avudaithai, „TiO₂-photocatalysed oxidative degradation of CH₃CN, CH₃OH, C₂HCl₃ and CH₂Cl₂ supplied as vapors and in aqueous solution under similar conditions“, Environ. Sci. Technol. **30**, 2014 – 2020 (1996)
- [85] K. V. Leitner, N. Gombert, R. B. Abdessalem and M. Dore, „Kinetics and mechanisms of the photolytic and •OH radical induced oxidation of fluorinated aromatic compounds in aqueous solutions“, Chemosphere **32**, 893 – 906 (1996)
- [86] W. Choi and M. Hoffmann, „Kinetics and mechanism of CCl₄ photoreductive degradation on TiO₂: The role of trichloromethyl radical and dichlorocarbene“, J. Phys. Chem. **100**, 2161 – 2169 (1996)

- [87] J. – C. D'Oliveira, C. Minero, E. Pelizzetti and P. Pichat, „Photodegradation of dichlorophenols and trichlorophenols in TiO₂ aqueous suspensions: kinetic effects of the positions of Cl atoms and identification of the intermediates“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **72**, 261 – 267 (1993)
- [88] E. Pelizzetti, M. Borgarello, C. Minero, E. Pramauro, N. Serpone, „Photocatalytic degradation of polychlorinated dioxins and polychlorinated biphenyls in aqueous suspensions of semiconductors irradiated with simulated solar light“, *Chemosphere* **17**, 499 – 507 (1988)
- [89] N. Serpone, R. Terzian, H. Hidaka and E. Pelizzetti, „ Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3- and 4-CP in air equilibrated aqueous media, similarities with irradiated semiconductor particles“, *J. Phys. Chem.* **98**, 2634 – 2640 (1994)
- [90] I. Poullos, M. Kositzi and A. Kouras, „ Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **115**, 175 - 183 (1998)
- [91] J. M. Kesselmann, N. S. Lewis and M. R. Hoffmann, „Photoelectrochemical degradation of 4-Chlorocatechol at TiO₂ electrodes: Comparison between sorption and photoreactivity“, *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2298 – 2302 (1997)
- [92] M. Hilgendorff, M. Hilgendorff and D. W. Bahnemann, „Mechanisms of photocatalysis: the reductive degradation of CCl₄ in aqueous TiO₂-suspensions“, *J. Adv. Oxid. Technol.* **1**, 35 – 43 (1996)
- [93] A. Haarstrick, O. M. Kut and E. Heinzle, „TiO₂-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor“, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 817 – 824 (1996)
- [94] N. J. Peill and M. R. Hoffmann, „Chemical and physical characterization of a TiO₂-coated fiber optic cable reactor“, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2806 – 2812 (1996)
- [95] C. Martin, M. Baltanas and A. E. Cassano, „Photocatalytic reactors. 3. Kinetics of the decomposition of chloroform including absorbed radiation effects“, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2355 – 2364 (1996)
- [96] H. Hidaka, K. Nohara and J. Zhao, „Photo-oxidative degradation of the pesticide permethrin catalysed by irradiated TiO₂ semiconductor slurries in aqueous media“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **64**, 247 – 254 (1992)
- [97] D. F. Ollis, „Contaminant degradation in water“, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 480 – 484 (1988)

- [98] M. A. Fox and M. J. Chen, „Photocatalytic formylation of primary and secondary amines on irradiated semiconductor powders“, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4497 – 4499 (1983)
- [99] HG. Hidaka, S. Horikoshi, K. Ajisaka, J. Zhao and N. Serpone, „Fate of amino acids upon exposure to aqueous titania irradiated with UV-A and UV-B radiation. Photocatalyzed formation of NH_3 , NO_3^- and CO_2 “, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**, 197 – 205 (1997)
- [100] R. C. White, K. D. Oppliger and J. E. Johnson, „The photochemistry of amides and amide derivatives 3: the photolysis of methyl-2-phenoxybenzohydroxamate“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **101**, 197 – 200 (1996)
- [101] V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccinini, N. Serpone and H. Hidaka, „The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO_2 “, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **109**, 171 – 176 (1997)
- [102] H. Mozzanega, J. Herrmann and P. Pichat, „ NH_3 Oxidation over UV-irradiated TiO_2 at room temperature“, *J. Phys. Chem.* **83**, 2251 – 2255 (1979)
- [103] G. Mark, H.-G. Korth, H.-P. Schuchmann and C. von Sonntag, „The photochemistry of aqueous nitrate ion revisited“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **101**, 89 – 103 (1996)
- [104] S. N. Frank and A. J. Bard, „Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO_2 powder“, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303 – 304 (1977)
- [105] S. N. Frank and A. J. Bard, „Heterogenous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solution at semiconductor powders“, *J. Phys. Chem.* **81**, 1484 - 1488 (1977)
- [106] H. Yoneyama, Y. Yamashita and H. Tamaura, „Heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts“, *Nature* **282**, 817 – 818 (1979)
- [107] M. M. Halman, „Photodegradation of water pollutants“, CRC Press, Boca Raton (1995)
- [108] K. Tennakone, C. T. K. Thaminimulle, S. Sendeera and A. R. Kumarasinghe, „ TiO_2 -catalysed oxidative photodegradation of mercurochrome: an example of an organo-mercury compound“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **71**, 97 – 102 (1993)

- [109] C. Wei, W. Linn, Z. Zainal, N. E. Williams, K. Zhu, A. P. Kruzic, R. L. Smith and K. Rajeshwar, „Bacterial activity of TiO₂ photocatalysts in aqueous media. Toward a solar assisted disinfection system“, *Eviron. Sci. Technol.* **28**, 934–938 (1994)
- [110] D. W. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff and D. Weichgrebe, „Photocatalytic detoxification: Novel photocatalysts, mechanisms and solar applications“, in: D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), „Photocatalytic Purification and treatment of water and air“, Trace metals in the environment, Elsevier Science Publishers, 301–319 (1993)
- [111] D. Weichgrebe, A. Vogelpohl, D. Bockelmann and D. W. Bahnemann, „Treatment of landfill leachates by photochemical oxidation using TiO₂: a comparison with alternate photochemical technologies“, in: D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), „Photocatalytic Purification and treatment of water and air“, Trace metals in the environment, Elsevier Science Publishers, 575–584 (1993)
- [112] L. Tinucci, E. Borgarello, C. Minero and E. Pelizzetti, „Treatment of industrial wastewaters by photocatalytic oxidation on TiO₂“, in: D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (eds.), „Photocatalytic Purification and treatment of water and air“, Trace metals in the environment, Elsevier Science Publishers, 585–594 (1993)
- [113] M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs and J. A. C. Broekaert, „Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation“, *Chemosphere* **38**, 2013–2027 (1999)
- [114] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, „The Photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **73**, 75–78 (1993)
- [115] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, „UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the Photo-Fenton reaction – Comparison of AOP`s for wastewater treatment“, *Chemosphere* **28**, 1447–1454 (1994)
- [116] G. Ruppert and R. Bauer, „Mineralization of cyclic organic water contaminants by the Photo-Fenton reaction – influence of structure and substituents, *Chemosphere* **27**, 1339–1347 (1993)
- [117] P. Maletzky, „Untersuchungen zur Mineralisierung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit der Photo-Fenton-Reaktion“, Diplomarbeit, TU Wien (1996)
- [118] H. Fallmann and R. Bauer, „The Photo-Fenton oxidation – a cheap and efficient wastewater treatment method“, *Res. Chem. Intermed.* **23**, 341–354 (1997)

- [119] M. C. Palumbo, N. A. Garcia, M. I. Gutierrez and M. Luiz, „Singlet molecular oxygen-mediated photooxidation of monochlor and nitro phenols“, *Toxicol. Environ. Chem.* **29**, 85 – 94 (1990)
- [120] H. E. Gsponer, C. M. Previtali and N. A. Garcia, „Kinetics of the photosensitized oxidation of polychlorophenols in alkaline aqueous solutions“, *Environ. Chem.* **16**, 23 – 37 (1987)
- [121] X. Li, P. Fitzgerald and L. Bowen, „Sensitized photo-degradation of chlorophenols in a continuous flow reactor system“, *Water. Sci. Technol.* **26**, 367 – 376 (1992)
- [122] E. Riedel, „Anorganische Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin, 2. Aufl. (1990)
- [123] J. E. G. Wijnhoven and W. L. Vos, „Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania“, *Science* **281**, 802 – 804 (1998)
- [124] F. A. Cotton and G. wilkinson, „Anorganische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim, 3. Aufl. (1980)
- [125] R. I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano and R. J. D. Tilley, „A structural investigation of titanium dioxide photocatalyst“, *J. Solid. State Chem.* **92**, 178 - 179 (1991)
- [126] Y. Arai, „Chemistry of powder production“, Chapman & Hall, London (1996)
- [127] J. A. Schwarz, „Methods for preparation of catalytic materials“, *Chem. Rev.* **95**, 477 - 510 (1995)
- [128] G. Nicolaon and S. Teichner, „Sur une nouvelle méthode de préparation de xérogels et d'aérogels de silice e leurs propriétés texturales“, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1900 - 1906 (1968)
- [129] C. Sanchez and J. Livage, „Sol-gel chemistry from metal alkoxides precursors“, *New J. Chem.* **14**, 513 (1990)
- [130] K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan, „Crystal structure of TiO₂ thincoatings prepared from alkoxide solution via dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid“, *J. Mat. Sci.* **29**, 5911 – 5915 (1994)
- [131] Y. Oosawa and M. Grätzel, „Effect of surface hydroxyl density on photocatalytic oxygen generation in aqueous TiO₂-suspensions“, *Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **84**, 197 – 205 (1998)
- [132] A. Mills and P. Sawunyama, „Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol mediated by TiO₂: a comparative study of the activity of laboratory made and commercial TiO₂ samples“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **84**, 305 – 309 (1994)

- [133] P. V. Kamat, „Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces“, *Chem. Rev.* **93**, 267 – 300 (1993)
- [134] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. Bahnemann, „Environmental applications of semiconductor photocatalysis“, *Chem. Rev.* **95**, 69-96 (1995)
- [135] C. Noguera, „Physics and chemistry at oxide surfaces“, Cambridge University Press, Cambridge (1996)
- [136] D. W. Bahnemann, „Mechanisms of organic transformations on semiconductor particles“, in: E. Pelizetti and M. Schiavello (eds.), „Photochemical Conversion and Storage of Solar energy“, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 251 – 276 (1992)
- [137] C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Horrmann, „Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂-suspensions“, *Environ. Sci. Technol.* **25**, 494 – 500 (1991)
- [138] D. W. Bahneman, A. Henglein and J. Lilie, L. Spanhael, „Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂“, *J. Phys. Chem.* **88**, 709 – 711 (1984)
- [139] D. W. Bahneman, „Solare Abwasserentgiftung“, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **42**, 378 - 388 (1994)
- [140] A. Sclafani, J.-M. Herrmann, „Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **113**, 181 – 188 (1998)
- [141] C.-M. Wang, A. Heller and H. Gerischer, „Palladium Catalysis of O₂ reduction by electrons accumulated on TiO₂ particles during photoassisted oxidation of organic compounds“, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5230 – 5234 (1992)
- [142] J. L. Falconer and K. A. Magrini-Bair, „Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt / TiO₂“, *J. Catal.* **179**, 171 – 178 (1998)
- [143] A. Hagfeldt and M. Grätzel, „Light-induced reactions in nanocrystalline systems“, *Chem. Rev.* **95**, 49 – 68 (1995)
- [144] J. Disdier, J.-M. Herrmann and P. J. Pichat, „Platinum / titanium oxide catalysts“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79**, 651 – 660 (1983)
- [145] Y. Oosawa, „Photocatalytic decomposition of aqueous hydroxylamine solution over anatase and precious metal / anatase“, *J. Phys. Chem.* **88**, 3069 – 3074 (1984)

- [146] K. Karakitsou and X. E. Verykios, „Effects of altermultivalent cation doping on its performance as photocatalyst for water cleavage“, *J. Phys. Chem.* **97**, 1184 – 1189 (1993)
- [147] O. A. Ieperuma, F. N. S. Weerasinghe and T. S. Leweke Bandara, „Photoinduced oxidative nitrogen fixation reactions on semiconductor suspensions“, *Sol. Energy. Mater.* **19**, 409 – 414 (1989)
- [148] A. Kudo, K. Domen, K.-I. Maruya and T. Onishi, „Reduction of nitrate and nitrite to ammonia over some photocatalysts“, *J. Catal.* **135**, 300 – 303 (1992)
- [149] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii and M. Honda, „Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: effects of the surface active sites and the addition of Pt“, *J. Phys. Chem.* **101**, 2632 – 2636 (1997)
- [150] E. A. Malinka and G. L. Kamalov, „Influence of pH and surface complexes on the rate of hydrogen evolution from photocatalytic systems Pt / TiO₂-electron donor“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **81**, 193 – 197 (1994)
- [151] K. Sayama and H. Arakawa, „Effects of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt-TiO₂ catalyst“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1647 – 1654 (1997)
- [152] A. Sclafani, M.-N. Mozzanega and P. Pichat, „Effect of silver deposits on the photocatalytic activity of titanium dioxide samples for the dehydrogenation or oxidation of 2-propanol“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **59**, 181 – 189 (1991)
- [153] M. Sadeghi, W. Liu, T.-G. Zhang, P. Stavropoulos and B. Levy, „Role of photoinduced charge carrier separation distance in heterogenous photocatalysis: Oxidative degradation of CH₃OH vapor in contact with Pt / TiO₂ and cofumed TiO₂-Fe₂O₃“, *J. Phys. Chem.* **100**, 19466 – 19474 (1996)
- [154] K. Ikead, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto and J. Fujishima, „Photocatalytic reductions involving radical chain reactions using microelectrodes“, *J. Phys. Chem.* **101**, 2617 – 2620 (1997)
- [155] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Kabayashi and M. Haruta, „Photoinduces hydrogen production from an aqueous solution of ethylene glycol over ultrafine gel supported on TiO₂“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **77**, 59 – 67 (1994)
- [156] N.N. Rao, S. Dube and M. P. Natarajan, „Photocatalytic reduction of nitrogen over (Fe, Ru or Os) / TiO₂ catalysts“, *Appl. Catal. B: Environmental* **5**, 33 – 42 (1994)

- [157] J. Moser, M. Grätzel and R. Gallay, „Inhibition of electron-hole recombination in substitutionally doped colloidal semiconductor crystallites“ *Helv. Chim. Acta* **70**, 1596 – 1604 (1987)
- [158] K. J. Hartig and N. Getoff, „Production and testing methods of different TiO₂ photoanodes“, *Int. J. Hydrogen Energy* **11**, 773 – 781 (1986)
- [159] N. Serpone and D. Lawless, „Spectroscopic, photoconductivity and photocatalytic studies of TiO₂-colloids: Naked and with the lattice doped with Cr³⁺, Fe³⁺ and V⁵⁺ cations“, *Langmuir* **10**, 643 – 652 (1994)
- [160] A. Levin and M. Mc Murdie, „Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement“, *Am. Ceram. Soc.*, 135 (1975)
- [161] W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffmann, „The role of metal ion dopants in quantum sized TiO₂: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics“, *J. Phys. Chem.* **98**, 13669 – 13679 (1994)
- [162] A. K. Ghosh and H. P. Maruska, „Photoelectrolysis of water in sunlight with sensitized semiconductor electrodes“, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1516 – 1522 (1977)
- [163] J.-M. Herrmann, „Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems“, *Catal. Today* **24**, 157 – 164 (1995)
- [164] P. Nortier, M. Soustelle, M. Pijolat and J. L. Hebrard, „Oxyde de titane à propriétés stabilisées“, RHONE-POULENC CHIMIE, Demande de brevet d'invention FR 2 621 577 – A1 (1989)
- [165] E. C. Akubuiro and X. E. Verykios, „Effects of altermvalent cation doping on electrical conductivity of platinized TiO₂“, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 17 – 26 (1985)
- [166] C. G. Granqvist, „Electrochromic oxides: a bandstructure approach“, *Solar Energy Mat.* **32**, 369 – 382 (1994)
- [167] H. G. Völz, G. Kaempf, H. G. Fitzky and A. Klaeren, „The chemical nature of chalking in the presence of TiO₂ pigments“ in: *ACS. Symp. Ser.* **151** „Photodegradation and Photostabilization of Coatings“, S. P. Pappas and F. H. Winslow (eds.), 163 – 182 (1981)
- [168] K. J. Hartig und N. Getoff, „Entwicklung und Überprüfung von Photoelektroden zur Wasserzersetzung“, *Monatshefte für Chemie* **116**, 453 – 462 (1985)
- [169] W. Choi, A. Termin und M. R. Hoffmann, „Einflüsse von Dotierungs-Metall-Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von TiO₂-Quantenteilchen“, *Angew. Chem.* **106**, 1148 – 1149 (1994)

- [170] Z. Luo and G. Qing-Hua, „Decrease in the photoactivity of TiO₂ pigment on doping with transition metals“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **63**, 367 – 375 (1992)
- [171] C. G. Hatchard and C. A. Parker, „A new chemical actinometer: Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer“, *Proc. Roy. Soc. A* **235**, 518 (1956)
- [172] M. Grätzel, „Heterogenous photochemical electron transfer“, CRC Press, 101 (1989)
- [173] S. Finke, „Versuchsanleitung zum Anfänger-Praktikum in Physik“, 22. Aufl., Fachbereich Physik der Universität Dortmund (1990)
- [174] K. Doerffel, „Beurteilung von Analyseverfahren und –ergebnissen“, *Z. Anal. Chem.* **185**, 1 – 99 (1956)
- [175] J. E. Knoll, „Estimation of the limit of detection in chromatography“, *J. Chrom. Sci.* **23**, 422 – 425 (1985)
- [176] R. A. Keller, „Principles of detection“, *J. Chrom. Sci.* **11**, 223 – 226 (1973)
- [177] V. Luckow, „Eine praxisorientierte Bestimmung der Nachweisgrenze“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **303**, 23 – 25 (1980)
- [178] J. P. Foley and J. G. Dorsey, „Clarification of the limit of detection in chromatography“, *Chromatographia* **18**, 503 – 511 (1984)
- [179] H. H. Willard, L. L. Meritt, J. A. Dean and F. A. Settle, „Instrumental methods of analysis“, Wadsworth Publishing Company, Belmont (1988)
- [180] R. Lasteri, „Experimental design for the optimization of the separation of aliphatic amines on a polymer based column“, *J. of Chrom.* **626**, 165 – 170 (1992)
- [181] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim 2.Aufl. (1991)
- [182] J. Weiß, „Ionenchromatographie“, Verlag Chemie, Weinheim (1991)
- [183] P. R. Haddad and P. E. Jackson, „Ion chromatography, principles and applications“, *Journal of Chromatography Library* **46**, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1990)
- [184] K. Dorfner, „Ionenaustauscher – Eigenschaften und Anwendungen“, de Gruyter, Berlin (1964)
- [185] Fa. Merck, „Handbuch, Leitfähigkeitsdetektor L-3720“
- [186] M. Otto, „Analytische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim (1995)
- [187] W. Gottwald, „GC für Anwender“, Verlag Chemie, Weinheim (1995)
- [188] L. Rohrschneider, „Gas-Chromatographie“, in *Ullmann`s Enzyklopädie der Technischen Chemie* **5**, Verlag Chemie, Weinheim, 117 – 148 (1980)
- [189] K. Grob and K. Grob jr., „Splitless injection and the solvent effect“, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1**, 59 – 63 (1978)

- [190] Fa. Hewlett Packard, „HP 5890 Series II Reference Manual“, 4th ed., USA (1990)
- [191] E. Leibnitz und H. G. Struppe, „Handbuch der Gaschromatographie“, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 3. Aufl. (1984)
- [192] H. F. Calcote, „Ionisation in high-temperature gases“, Academic Press, New York (1963)
- [193] F. M. Page and D. E. Wolley, „Mechanisms of the determination of phosphorous with a flame ionisation detector“, *Anal. Chem.* **40**, 210 – 212 (1968)
- [194] J. A. C. Broekaert, „Plasma optical emission and mass spectrometry“, in: Z. B. Alfassi (ed.), „Determination of trace elements“, Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [195] S. Greenfield and A. Montaser, „Common RF generators, torches and sample introduction systems“, in: A. Montaser and D. W. Golightly (eds.), *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim 2. Aufl. (1992)
- [196] A. Fono, S. Birch, T. Schmidt und H. Billhofer, „Generatoren für die ICP-Spektroskopie“, *Labor Praxis*, 512 – 516 (1991)
- [197] J. Sneddon, „Sample Introduction in atomic spectroscopy“, Elsevier Verlag, Amsterdam 4. Aufl. (1990)
- [198] J. A. C. Broekaert and G. Tölg, „Recent developments in atomic spectrometry methods for elemental trace determination“, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **326**, 495 - 509 (1987)
- [199] J. A. C. Broekaert and P. W. J. M. Boumans, „Sample introduction techniques in ICP-AES“, in: P.W. J. M. Boumans, *Inductively coupled plasma emission spectroscopy – Part 1*, John Wiley and Sons, New York (1987)
- [200] R. F. Browner, „Sample Introduction: The achilles heel of atomic spectroscopy?“, *Anal. Chem.* **56**, 786A – 798A (1984)
- [201] R. F. Browner, „Sample introduction techniques for atomic spectroscopy“, *Anal. Chem.* **56**, 875A-888A (1984)
- [202] A. Benninghoven, B. Hagenhoff and E. Niehuis, „Surface MS: Probing real-world samples“, *Anal. Chem.* **65**, 630A-639A (1993)
- [203] C. Brunner, H. Hutter, P. Willhartitz and M. Grasserbauer, „Investigation of the formation and properties of protective oxide layers on high purity chromium with SIMS Imaging techniques“, *Mikrochim. Acta* **125**, 69 – 72 (1997)
- [204] S. M. Scheifers, R. C. Hollar, K. L. Busch and R. G. Cooks, „Molecular secondary ion mass spectrometry“, *Int. Lab.* **5**, 12 – 22 (1982)

- [205] C. Brunner, H. Hutter, K. Piplits, P. Willhartitz, R. Stroosnijder and M. Grasserbauer, „Investigation of the synthesis and internal structure of protective oxide layers on high-purity chromium with SIMS scanning techniques“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **358**, 233 – 236 (1997)
- [206] M. Grasserbauer, „Sekundärionen-Massenspektrometrie“, *Chemie in unserer Zeit* **28**, 222 – 232 (1994)
- [207] M. Guilhaus, „Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry“, *J. Mass Spectrom.* **30**, 1519 – 1532 (1995)
- [208] D. Oelkrug, „Reflexionsspektrometrie“, in: H. Naumer und W. Heller (Hrsg.), „Untersuchungsmethoden in der Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1986)
- [209] G. Kortüm und G. Schreyer, „Über die Gewinnung „typischer Farbkurven“ von Pulvern aus Reflexionsmessungen“, *Angew. Chem.* **67**, 694 – 698 (1955)
- [210] G. Kortüm, W. Braun und G. Herzog, „Prinzip und Meßmethodik der diffusen Reflexionsspektroskopie“, *Angew. Chem.* **65**, 653 – 661 (1963)
- [211] K. Kutawa, E. Akiyama, Y. Yamazaki, Y. Kuge and Y. Kiso, „Trace determination of low molecular weight aliphatic amines in air by gas chromatography“, *Anal. Chem.* **55**, 2199 – 2201 (1983)
- [212] K. Kutawa, Y. Yamazaki and M. Uebori, „Determination of traces of low aliphatic amines by gas chromatography“, *Anal. Chem.* **52**, 1980 – 1982 (1980)
- [213] F. Hsu, J. Anderson and A. Zlatkis, „A practical approach for optimization of a selective gas chromatographic detector by a sequential simplex method“, *J. High. Res. Chrom.* **3**, 648 – 650 (1980)
- [214] J. Sevcik and J. E. Lips, „Meaning of GC detector characteristics“, *Chromatographia* **12**, 693 – 703 (1979)
- [215] G. Waldner, private Mitteilung
- [216] M. Klare, K. Vogelsang, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs and J. A. C. Broekaert, „Degradation of N-containing compounds with doped TiO₂ + UV“, Posterbeitrag, Twelfth International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy
- [217] P. Heitland, U. Richter und K. Krenzel-Rothensee, „Bestimmung von Cl und PCBs in Ölen – Welche Möglichkeiten bietet die ICP-OES?“, *SPECTROREPORT, Applikationsbericht 50, Fa. SPECTRO*
- [218] E. Bosen, „Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO₂“, Dissertation, Universität Dortmund (1998)

- [219] L. Sánchez, J. Peral and X. Domenech, „Photocatalyzed destruction of aniline in UV-illuminated aqueous TiO₂ suspensions“, *Electrochim. Acta* **42**, 1877 – 1882 (1997)
- [220] P. Maletzky and R. Bauer, „The Photo-Fenton method – Degradation of nitrogen containing organic compounds“, *Chemosphere*, in press
- [221] S. Eerola, „Biologically active amines: Analytics, occurrence and formation in dry sausages“, Ph.D. Thesis, University of Turku (1997)
- [222] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti and N. Serpone, „Process of formation of NH₄⁺ and NO₃⁻ ions during the photocatalyzed oxidation of N-containing compounds at the titania / water interface“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **102**, 265 – 272 (1997)
- [223] P. Bogdanoff and N. Alonso-Vante, „A kinetic approach of competitive photoelectrooxidation of HCOOH and H₂O on TiO₂ anatase thin layers via on-line mass detection“, *J. Electroanal. Chem.* **379**, 415 – 421 (1994)
- [224] P. Bogdanoff, P. Friebe and N. Alonso-Vante, „A new inlet system for differential electrochemical mass spectroscopy applied to the photocorrosion of p-InP(111) single crystals“, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 576 – 582 (1998)
- [225] E.-M. Bensen, S. Schroeter, R. Stahl, J. A. C. Broekaert und H. Jacobs, „Photokatalytischer Abbau von NH₃/NH₄⁺“, Abschlußbericht, Projekt-Nr.: 25501894, AG Solar NRW (1996)
- [226] A. Blazkova, I. Csölleova and V. Brezova, „Effect of light sources on the phenol degradation using Pt/TiO₂ photocatalysts immobilized on glass fibres“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **113**, 251 – 256 (1998)
- [227] A. Mills, R. H. Davies and D. Worsley, „Water purification by semiconductor photocatalysis“, *Chem. Soc. Rev.* **22**, 417 – 425 (1993)
- [228] N. Serpone, „Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **104**, 1 - 12 (1997)
- [229] J. C. Yu, J. Lin and R. W. M. Kwok, „Ti_{1-x}Zr_xO₂ solid solutions for the photocatalytic degradation of acetone in air“, *J. Phys. Chem.* **102**, 5094 – 5098 (1998)
- [230] K. T. Ranjiit and B. Viswanathan, „Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO₂ catalysts“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **108**, 79 – 84 (1997)
- [231] A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist and M. Grätzel, „Charge carrier separation and charge transport in nanocrystalline junctions“, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **32**, 245 – 257 (1994)

- [232] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, A. R. Gonzales-Elipse, G. Munuera and L. Palmisano, „Characterization of iron / titanium oxide photocatalysts“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 2257 – 2264 (1994)
- [233] M. Shang-Di and W. Y. Ching, „Electronic and optical properties of three phases of TiO₂: Rutile, anatase and brookite“, *Phys. Rev. B* **51**, 13023 – 13032 (1995)
- [234] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi and M. Causa, „Theoretical Analysis of the structure of TiO₂ Crystals“, *Phys. Rev. B* **47**, 11717 – 11724 (1993)
- [235] P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, „Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems“, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 – 415 (1990)
- [236] P. Blaha, private Mitteilung
- [237] W. Kohn and L. J. Sham, „Self-consistent equations including exchange and correlations effects“, *Phys. Rev.* **140**, 1133 – 1138 (1965)
- [238] H. Hamann und W. Vielstich, „Elektrochemie II – Elektrodenprozesse, angewandte Elektrochemie“, Verlag Chemie, Weinheim, Taschentext **42** (1981)
- [239] K. Tanaka, K. Abe and T. Hisanaga, „Photocatalytic water treatment on immobilized TiO₂ combined with ozonation“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **101**, 85 - 87 (1996)
- [240] J. Hoigne, „Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes“, in: J. Hrubec (ed.), *The handbook of environmental chemistry*, Springer Verlag, Berlin, 83 – 141 (1998)
- [241] M. Sörensen, S. Zurell and F. H. Frimmel. „Degradation pathway of the photochemical oxidation of the ethylenediamine-tetraacetate (EDTA) in the UV / H₂O₂-process“, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **26**, 109 – 115 (1998)
- [242] J. Scheen, „Untersuchungen zum aeroben mikrobiellen Abbau des Komplexbildners diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) mit einer Mischpopulation aus einer Modellkläranlage und anderen Mischpopulationen““ Diplomarbeit, Institut für Biotechnologie III des Forschungszentrums Jülich / Institut für Umweltschutz der Universität Dortmund (1992)
- [243] H. B. Lockhart and R. V. Blakeley, „Aerobic degradation of Fe(III)-(ethylenedinitrilo)tetraacetate (ferric EDTA)“, *Environ. Sci. Technol.* **9**, 1035 – 1038 (1975)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Martin Klare
Wohnort: Am Kohlrücken 15, 44225 Dortmund
Geburtsdatum: 29.08.1969
Geburtsort: Dortmund
Staatsangehörigkeit: deutsch
Konfession: römisch-katholisch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1975 – 1979 Friedrich-Ebert-Grundschule in Dortmund
1979 – 1988 Humboldt-Gymnasium in Dortmund
1988 Abitur

Ersatzdienst:

1988 – 1990 Zivildienst beim Caritas-Verband Dortmund

Hochschulstudium:

seit Oktober 1990 Studium der Chemie an der Universität Dortmund
April 1995 – Dez. 1995 Anfertigung einer Diplomarbeit mit dem Titel: „Ein Beitrag zur Bestimmung von Quecksilber in Bodenproben mittels Kalt-dampfatomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)“ im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Arbeitskreis Analytische Chemie, Prof. Dr. J. A. C. Broekaert
seit Jan. 1996 Promotion mit einer Dissertation mit dem Titel: „Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus umweltrelevanter Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO₂“
Juli 1997 – Dez. 1997 Forschungsaufenthalt an der Technischen Universität Wien, Österreich, als DAAD Stipendiat

