

# **Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO<sub>2</sub>**

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

vorgelegt von:

**Dipl.-Chem. Eva Bensen**

aus Dortmund

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

Korreferent: Prof. Dr. Herbert Jacobs

Tag der mündlichen Prüfung: 11.03.1998

Universität Dortmund

**1998**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1994 bis Februar 1998 im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund unter Anleitung von Prof. Dr. J. A. C. Broekaert angefertigt, dem ich hiermit für die interessante Themenstellung und wissenschaftliche Betreuung danken möchte.

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

Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen möchte ich für die Finanzierung des Projektes, in dessen Rahmen die Arbeit angefertigt wurde, danken. Die Finanzierung erfolgte aus den Mitteln der Arbeitsgemeinschaft-Solar NRW.

Der Deutschen Gesellschaft für Luft und Raumfahrt (DLR) in Köln möchte ich für die Bereitstellung der PROPHIS-Anlage danken. Mein besonderer Dank gilt hier Dr. Jürgen Ortner für die gute Betreuung während der Versuche.

Im Weiteren möchte ich vor allem Marco Selig, Lars Füchtjohann, Christine Lorkowski und Jörg Spanke für ihren Einsatz als Wahlpraktikanten danken.

Für die Anfertigung der REM-Aufnahmen und EDX-Analysen möchte ich Frau Charlotte Zweig und Frau Britta Knie danken. Für die Analysen mittels Elektrospray-MS sei Herrn Dr. M. Linscheid, Herr Dr. Ch. Siethoff und Herrn W. Nigge zu danken. Herrn Dr. R. Stahl sei an dieser Stelle für die Darstellung neuer TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren gedankt. Bei Herrn K. Vogelsang möchte ich mich für die Oberflächenbestimmungen, Röntgenaufnahmen und diffusen Reflexionsspektren danken.

Für den Erfahrungsaustausch und für interessante Diskussionen sei hier ganz herzlich meinem Vorgänger im Forschungsprojekt zur photokatalytischen Abwasserreinigung Dr. Stefan Schroeter gedankt.

Desweiteren möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen, die in irgendeiner Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben danken.

Mein ganz persönlicher Dank gilt Guido Kreiner dafür, daß er mich immer ermutigt und motiviert hat.

**INHALTSVERZEICHNIS ..... I****ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....VII****1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG..... 1****1.1 Stickstoff in der Umwelt..... 1**

## 1.1.1 Stickstoffkreislauf..... 1

## 1.1.2 Anthropogener Eintrag von Stickstoffverbindungen in die Umwelt..... 5

## 1.1.3 Toxikologie organischer und anorganischer Stickstoffverbindungen ..... 7

**1.2 Reinigung von Abwässern mit hoher Belastung an oxidierbaren Stickstoffspezies... 11**

## 1.2.1 Physikalisch-chemische Verfahren..... 11

## 1.2.2 Biologische Verfahren ..... 12

**1.3 Problemstellung ..... 12****2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN ..... 15****2.1 Photokatalytische Detoxifizierung..... 15**

## 2.1.1 Photochemie..... 15

## 2.1.2 Sensibilisierte Photoreaktionen ..... 16

## 2.1.3 Moderne Oxidationsverfahren zur Wasserbehandlung ..... 16

## 2.1.4 Heterogene Photokatalyse ..... 17

## 2.1.4.1 Grundlagen und Redoxreaktionen..... 17

## 2.1.4.2 Effektivität ..... 20

## 2.1.4.3 Kinetik..... 20

## 2.1.5 Photokatalytische Detoxifizierung von Abwässern und Umweltchemikalien ..... 21

**2.2 Titandioxid ..... 24**2.2.1 Vorkommen von Titan - Darstellung und Verwendung von  $TiO_2$ ..... 242.2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften von  $TiO_2$ ..... 242.2.3  $TiO_2$  als Photokatalysator ..... 25

## 2.2.3.1 Darstellung ..... 25

## 2.2.3.2 Oberfläche und Acidität ..... 27

## 2.2.3.3 Anatas und Rutil ..... 28

## 2.2.3.4 Quantenteilchen ..... 28

2.2.4 Modifizierung der Eigenschaften von $\text{TiO}_2$ .....	30
2.2.4.1 Dotierte $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren .....	30
2.2.4.2 Edelmetallbeschichtete $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren .....	31
2.2.4.3 Gekoppelte Photokatalysatoren .....	32
2.2.4.4 Farbbeschichtete Photohalbleiter als Photokatalysatoren.....	33
<b>2.3 Umweltproblematik bei der Verwendung mit Übergangsmetallen dotierter Photokatalysatoren .....</b>	<b>34</b>
2.3.1 Toxikologie einiger relevanter Übergangsmetalle .....	36
2.3.2 Komplexchemie der Übergangsmetalle.....	37
<b>3 VERWENDETE ANALYSEMETHODEN .....</b>	<b>41</b>
<b>3.1 Methoden zur Bestimmung anorganischer und organischer Stickstoffverbindungen 41</b>	
3.1.1 Hochleistungsionenaustauschchromatographie.....	41
3.1.1.1 Entwicklung .....	41
3.1.1.2 Theoretische Grundlagen .....	43
3.1.1.3 Ionenaustausch .....	44
3.1.1.4 Stationäre Phase .....	45
3.1.1.5 Mobile Phase .....	48
3.1.1.6 Chemische Suppression.....	49
3.1.1.7 Detektionsmethoden.....	50
3.1.1.8 Weitere ionenchromatographische Methoden.....	53
3.1.2 $\text{NH}_3$ -sensitive Elektrode.....	54
3.1.3 Spektralphotometrie .....	56
3.1.3.1 Bestimmung von $\text{NO}_2^-$ .....	56
3.1.3.2 Bestimmung von $\text{NO}_3^-$ .....	57
3.1.4 Bestimmung der $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverteilung für verschiedene N-Spezies mittels Elektrospray-MS.....	58
3.1.4.1 Bestimmung der $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverteilung für $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ und $\text{NO}_3^-$ .....	58
3.1.4.2 Elektrospray-Massenspektrometrie .....	59
3.1.4.3 Elektrosprayionisation .....	60
3.1.4.4 Massenspektrometer .....	61
<b>3.2 Analyse der Photokatalysatoren mittels ICP-OES .....</b>	<b>61</b>
3.2.1 Aufschluß der $\text{TiO}_2$ -Pulver .....	61
3.2.2 Analyse dotierter $\text{TiO}_2$ -Pulver mittels ICP-OES.....	63

3.2.2.1 Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma.....	63
3.2.2.2 Aufbau .....	64
3.2.2.3 Probenzuführung .....	65
<b>3.3 Weitere Methoden zur Charakterisierung der Photokatalysatoren .....</b>	<b>67</b>
3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenmikrosonde .....	67
3.3.2 Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche reiner und dotierter TiO <sub>2</sub> - Photokatalysatoren.....	67
3.3.2.1 Adsorption an Oberflächen.....	67
3.3.2.2 BET-Isotherme .....	68
3.3.3 Bestimmung der Bandlücke reiner und dotierter TiO <sub>2</sub> -Photokatalysatoren mittels diffuser Reflexionsspektroskopie.....	69
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>71</b>
<b>4.1 Bestimmung anorganischer und organischer Stickstoffverbindungen .....</b>	<b>71</b>
4.1.1 Bestimmung von NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> neben hohen Konzentrationen an Cl <sup>-</sup> mittels Ionenchromatographie.....	71
4.1.1.1 Durchführung der Bestimmungen.....	71
4.1.1.2 Einfluß der Pumprate.....	72
4.1.1.3 Einfluß unterschiedlicher Eluenten .....	74
4.1.1.4 Einfluß der Temperatur.....	75
4.1.1.5 Einfluß des pH-Wertes .....	77
4.1.1.6 Einfluß des Probenvolumens.....	77
4.1.1.7 Nachweisgrenze für NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> unter optimierten Bedingungen .....	79
4.1.2 Bestimmung von NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mittels NH <sub>3</sub> -sensitiver Elektrode.....	79
4.1.2.1 Durchführung der Bestimmungen.....	80
4.1.3 Bestimmung von NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> und kurzkettigen Alkylaminen mittels Ionenchromatographie	80
4.1.3.1 Durchführung der Bestimmungen.....	80
4.1.3.2 Interferenzen bei der Bestimmung von NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> und Alkylaminen mittels Kationenchromatographie .....	82
4.1.4 Bestimmung von NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mittels Spektralphotometrie.....	82
4.1.4.1 Bestimmung von NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .....	83
4.1.4.2 Bestimmung von NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	83
4.1.5 Bestimmung der Isotopenverteilung <sup>14</sup> N und <sup>15</sup> N für NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mittels Elektrospray-MS.....	84

4.1.5.1 Probenvorbereitung mittels Festphasenextraktion (SPE).....	84
4.1.5.2 Elektrospray-MS .....	85
<b>4.2 Photokatalytischer Abbau von Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Titandioxid</b>	<b>87</b>
4.2.1 Untersuchung und Optimierung der Produkte des $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbaus .....	87
4.2.1.1 Aufbau der Bestrahlungsapparatur und Versuchsbedingungen.....	88
4.2.1.2 Einfluß der $\text{TiO}_2$ -Konzentration .....	89
4.2.1.3 Einfluß des pH-Wertes .....	92
4.2.1.4 Einfluß der Ausgangskonzentration an $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ .....	94
4.2.1.5 Langzeituntersuchung zum Einfluß von $\text{N}_2$ und $\text{O}_2$ .....	97
4.2.1.6 Abbauversuche mit Isotopenangereicherten $^{15}\text{N}$ -Verbindungen .....	101
4.2.1.7 Einsatz reiner, kommerziell erhältlicher $\text{TiO}_2$ -Pulver .....	107
4.2.1.8 Vorversuche mit $\text{TiO}_2$ -Pulvern aus Hydrolyse von $\text{TiCl}_4$ .....	109
4.2.1.9 Einsatz dotierter $\text{TiO}_2$ -Pulver .....	110
4.2.1.10 Abbau von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ mit realem Sonnenlicht im Technikumsmaßstab .....	118
4.2.1.11 Zusammenfassung der Ergebnisse .....	125
4.2.2 Photokatalytischer Abbau kurzketziger Alkylamine.....	126
4.2.2.1 Abbau von $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .....	127
4.2.2.2 Abbau von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ .....	131
4.2.2.3 Abbau von n-Monoalkylaminen im sauren pH-Bereich .....	136
4.2.2.4 Abbau von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ unter Einsatz von dotiertem $\text{TiO}_2$ .....	140
4.2.2.5 Abbau von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ mit realem Sonnenlicht im Technikumsmaßstab .....	141
4.2.2.6 Einfluß organischer Scavenger auf den Abbau von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ .....	143
4.2.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse .....	144
<b>4.3 Analyse der Titandioxid-Photokatalysatoren .....</b>	<b>145</b>
4.3.1 Aufschluß der $\text{TiO}_2$ -Pulver.....	145
4.3.1.1 Druckaufschlüsse .....	146
4.3.1.2 Mikrowellenassistierter Druckaufschluß .....	146
4.3.2 Analyse dotierter $\text{TiO}_2$ -Pulver mittels ICP-OES.....	146
4.3.3 Analyse dotierter $\text{TiO}_2$ -Pulver mittels EDX.....	148
4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse.....	149

<b>4.4 Elution von Dotierungselementen aus Titandioxid-Pulvern und Analyse der Eluate mittels ICP-OES</b> .....	<b>150</b>
4.4.1 Durchführung der Elutionsversuche .....	150
4.4.2 Bestimmung der Nachweisgrenzen für Ti, Fe, Mo, Pt und Ru .....	151
4.4.3 Elutionsversuche .....	152
4.4.3.1 Reines TiO <sub>2</sub> .....	152
4.4.3.2 Fe-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	153
4.4.3.3 Mo-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	153
4.4.3.4 Pt-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	154
4.4.3.5 Ru-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	155
4.4.4 Ultraschallbehandlung .....	156
4.4.4.1 Reines TiO <sub>2</sub> .....	156
4.4.4.2 Fe-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	156
4.4.4.3 Mo-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	157
4.4.4.4 Pt-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	158
4.4.4.5 Ru-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	158
4.4.5 Bestrahlungsversuche .....	159
4.4.5.1 Reines TiO <sub>2</sub> .....	159
4.4.5.2 Fe-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	160
4.4.5.3 Mo-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	160
4.4.5.4 Pt-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	161
4.4.5.5 Ru-dotiertes TiO <sub>2</sub> .....	161
4.4.6 Statistische Absicherung einiger Elutionsversuche .....	161
4.4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse .....	163
<b>4.5 Weitere Charakterisierung der verwendeten Titandioxid-Photokatalysatoren</b> .....	<b>165</b>
4.5.1 Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche reiner und dotierter TiO <sub>2</sub> -Pulver .....	165
4.5.1.1 Reine, kommerziell erhältliche TiO <sub>2</sub> -Photokatalysatoren .....	165
4.5.1.2 Dotierte und beschichtete TiO <sub>2</sub> -Photokatalysatoren .....	166
4.5.2 Bestimmung der Bandlücke reiner und dotierter TiO <sub>2</sub> -Pulver .....	168
4.5.2.1 Reine TiO <sub>2</sub> -Photokatalysatoren .....	168
4.5.2.2 Dotierte und beschichtete TiO <sub>2</sub> -Photokatalysatoren .....	169

4.5.3 Röntgenbeugung an dotierten $TiO_2$ -Pulvern .....	172
4.5.4 EDX-Analyse dotierter und beschichteter $TiO_2$ -Photokatalysatoren .....	172
4.5.5 REM-Aufnahmen zur Bestimmung von Partikelgrößen .....	173
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>179</b>
<b>5.1 Analytische Untersuchungen.....</b>	<b>179</b>
5.1.1 Ionenaustauschchromatographie zur Bestimmung von $NO_2^-$ , $NO_3^-$ , $NH_4^+$ und Aminen ..	179
5.1.2 Sonstige Methoden zur Bestimmung anorganischer Stickstoff-Verbindungen.....	180
5.1.3 Atomspektrometrische Methoden zur Analyse von $TiO_2$ -Photokatalysatoren und Eluaten	181
<b>5.2 Photokatalytische Detoxifizierung.....</b>	<b>182</b>
5.2.1 Abbau von $NH_3/NH_4^+$ .....	182
5.2.2 Abbau von Aminen .....	185
5.2.3 Elution von Dotierungselementen aus Photokatalysatoren .....	188
<b>5.3 Charakterisierung der Titandioxid-Photokatalysatoren .....</b>	<b>189</b>
5.3.1 Ergebnisse der Charakterisierung .....	189
5.3.2 Diskussion der Abbauergebnisse bei der Verwendung dotierter $TiO_2$ -Photokatalysatoren	190
<b>6 AUSBLICK .....</b>	<b>193</b>
<b>7 CHEMIKALIEN UND GERÄTE .....</b>	<b>195</b>
7.1 Chemikalien und Lösungen .....	195
7.2 Geräte .....	200
7.3 Sonstige Hilfsmittel .....	203
<b>8 ANHANG.....</b>	<b>205</b>
<b>9 LITERATUR .....</b>	<b>207</b>

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

$>\text{TiOH}^{\bullet}_{(\text{surf})}$	Oberflächendefektelektron
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AOP	"Advanced oxidation Processes" (Moderne Oxidationsverfahren)
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CB	"Currence band" (Leitungsband)
CSV	"Cathodic stripping voltammetry"
DTA/TG	Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie
$e_{\text{CB}}^{-}$	"Currence Band Electrons" (Leitungsbandelektronen)
$e_{\text{TR}}^{-}$	"Trapped Conduction Band Electron" (Eingefangenes Leitungsbandelektron)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EDX	"Energy dispersive X-ray analysis" (Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse)
ESI	Elektrospray-Ionisation
ES-MS	Elektrospray-Massenspektrometrie
FAB	"Fast atom Bombardment" (Schneller Atombeschuss)
FIA	Fließ-Injektions-Analyse
GC	Gaschromatographie
HETP	" <u>H</u> eigh <u>E</u> quivalent to <u>T</u> heoretical <u>P</u> lates" (Höhenequivalent zu theoretischen Böden)
HPIC	"High Performance Ion Chromatography" (Hochleistungionenchromatographie)

---

HPICE	"High Performance Ion Chromatography Exclusion" (Ionenausschlußchromatographie)
HPLC	"High performance liquid chromatography" (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)
$h_{VB}^+$	"Valence Band Holes" (Valenzbandlöcher/-fehlstellen)
IC	Ionenchromatographie
ICP	"Inductively coupled plasma" (Induktiv gekoppeltes Plasma)
ICP-OES	"Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry" (Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma)
ISE	Ionenselektive Elektrode
LC-MS	"Liquid chromatography-mass spectrometry" (Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie)
LD <sub>50</sub>	letale Dosis für 50 % der Individuen
MPIC	"Mobil-Phase Ion Chromatography" (Ionenpaar-Chromatographie)
MS	Massenspektrometrie
NTA	Nitrilotriacetat
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoroalkoxy
$pH_{zpc}$	"zero point of charge" (Nullladungspunkt)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PROPHIS	<u>P</u> arabol <u>r</u> innenanlage für <u>o</u> rganische, <u>p</u> hotochemische Synthesen im <u>S</u> onnenlicht

---

PTFE	Polytetrafluoroethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RPIPC	"Reversed-Phase Ion Pair Chromatography" (Umkehrphasen-Ionenpaar-Chromatographie)
SCIC	"Single Column Ion Chromatography" (Einsäulenionenchromatographie)
SPE	"Solid Phase Extraction" (Festphasenextraktion)
TD <sub>50</sub>	toxische Dosis für 50 % der Individuen
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TISAB	"Total Ionic Strength Adjustment Buffer" (Ionenstärkepuffer)
TRDR	"Time resolved diffuse reflectance spectroscopy" (Zeitaufgelöste diffuse Reflexionsspektroskopie)
TRIS	Tetra-(hydroxymethyl)-aminomethan
VB	"Valence band" (Valenzband)
V <sub>O</sub> <sup>••</sup>	Sauerstoff-Fehlstellen ("vacancies")



## 1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

### 1.1 Stickstoff in der Umwelt

Stickstoff ist mit 0,33 Gew.% am Aufbau der Erdrinde beteiligt [1, 2] Elementarer Stickstoff ist mit 78,09 Vol.%, bzw. 75,51 Gew.% Hauptbestandteil der Luft. Gebunden, kommt er hauptsächlich als  $\text{NO}_3^-$  (z.B.  $\text{NaNO}_3$ , Chilesalpeter) vor, kann aber prinzipiell in Verbindung mit anderen Elementen alle Oxidationsstufen zwischen -3 und +5 annehmen (siehe Abb. 1.1-1). Er ist essentieller Bestandteil tierischer und pflanzlicher Proteine [1].

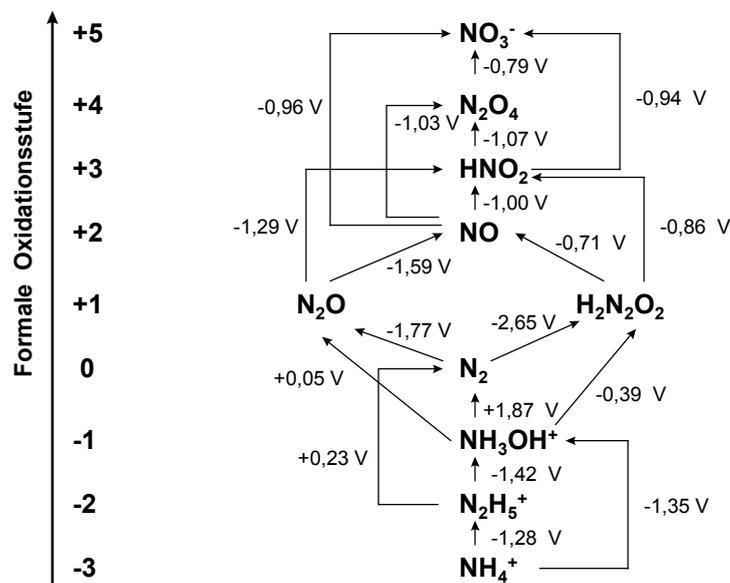


Abb. 1.1-1: Beispiele aller Oxidationszustände von Stickstoff und ihre Redoxpotentiale in saurer Lösung [3]

#### 1.1.1 Stickstoffkreislauf

Die verschiedenen in der Natur vorkommenden N-Verbindungen sind Bestandteil von Kreisprozessen, die für ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen N-Spezies sorgen. Der sogenannte Stickstoffkreislauf ist in Abb. 1.1-1 dargestellt. Im Hinblick auf oxidierbaren Stickstoff in Abwässern scheinen zwar vor allem die Vorgänge in natürlichen Gewässern interessant zu sein, da in einem Kreislauf jedoch alle Prozesse einander beeinflussen, sollen im Folgenden die wichtigsten in Wasser, Boden und Luft ablaufenden Prozesse näher beschrieben werden.

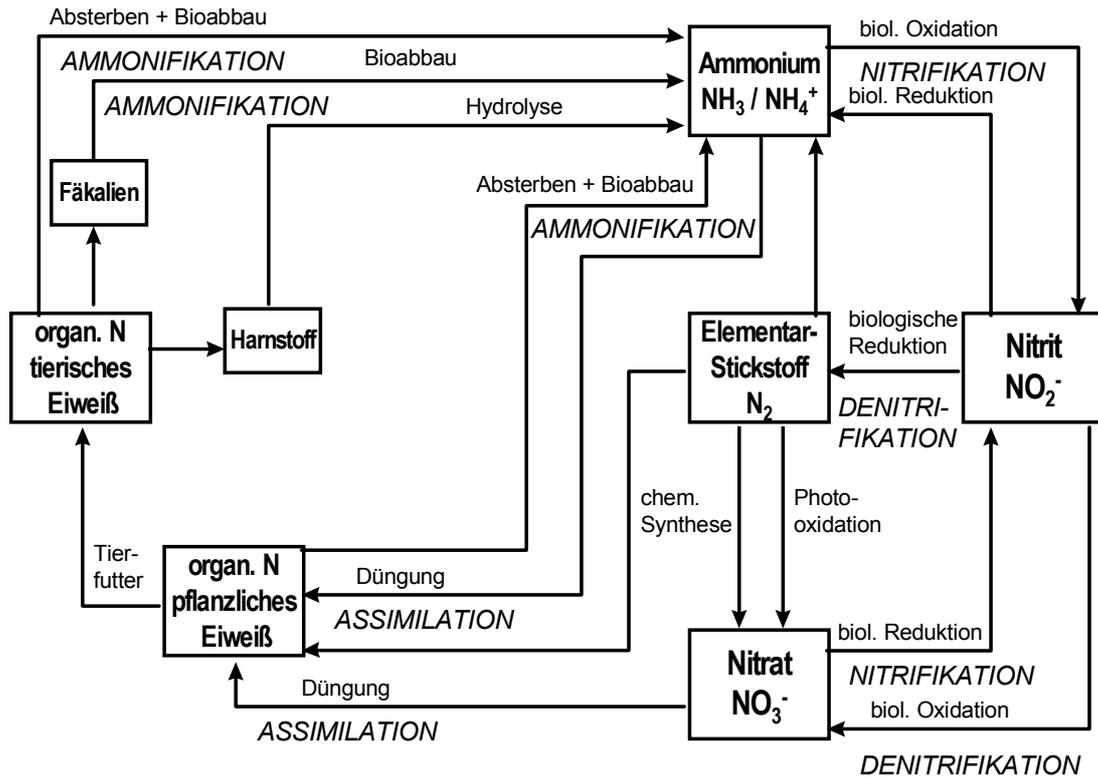
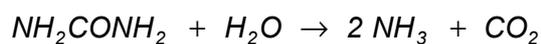


Abb. 1.1-1: Stickstoffkreislauf nach Pasik [4]

#### Wasser:

Das Redoxgleichgewicht der gelösten, anorganischen N-Spezies im Wasser ist pH-Wert-abhängig (siehe Abb. 1.1-2). In natürlichen Gewässern liegt Stickstoff zumeist als  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{NO}_3^-$  vor [5]. Hier sind vor allem Mikroorganismen verantwortlich für die Oxidations- und Reduktionsvorgänge, die das bestehende Gleichgewicht der einzelnen N-Spezies bestimmen. In Abwässern vorliegende organische N-Verbindungen werden durch heterotrophe Bakterien (z.B. *Pseudomonas*) zersetzt. Dieser Vorgang heißt *Ammonifikation* und wird in Gl. 1-1 am Beispiel des Harnstoffs veranschaulicht [6]:



(Gl. 1-1)

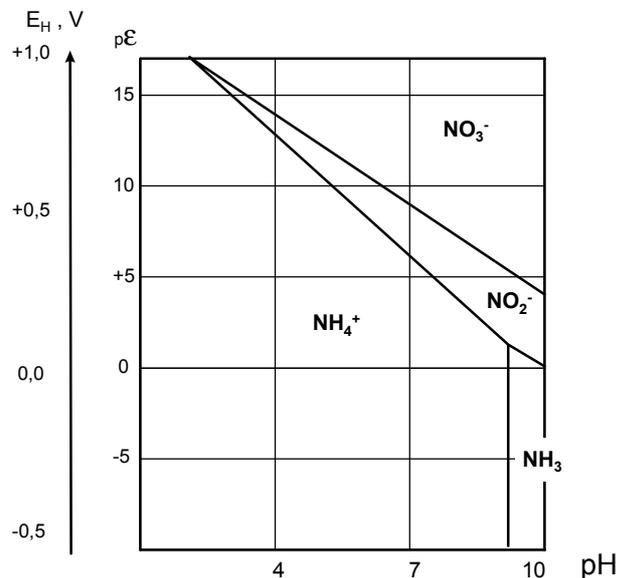
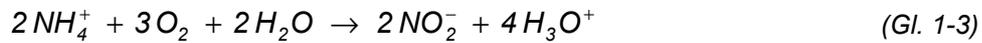


Abb. 1.1-2:  $pE$ - $pH$ -Diagramm für N-Spezies bei 25 °C.  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  werden im Vergleich zu  $\text{N}_2$  als metastabil angesehen.  $pE = -\lg c(e^-) = E_H / (2,3RT/F)$  ist die relative Aktivität der Elektronen in der Lösung [5].

In Wasser hydrolysiert  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NH}_4^+$ :



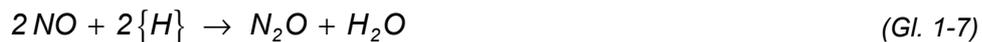
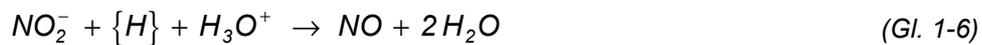
Die biologische Oxidation des  $\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_3^-$  verläuft in zwei Schritten. Zuerst wird  $\text{NH}_4^+$  durch *Nitrosomasbakterien* zu  $\text{NO}_2^-$  oxidiert [6]:



Im zweiten Schritt erfolgt dann die Oxidation des  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{NO}_3^-$  durch *Nitrobacter*:



Die biologische Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{N}_2$  erfolgt über verschiedene Zwischenprodukte und lässt sich wie folgt beschreiben [6]:



Der in Gl. 1-5 bis Gl. 1-8 beschriebene Vorgang heißt *Denitrifikation*, wobei  $\{\text{H}\}$  für einen organischen H-Donator steht.

Bei den in Gl. 1-3 und Gl. 1-4 beschriebenen Reaktionen wird  $\text{O}_2$  verbraucht. Diese erhöhte Sauerstoffzehrung kann in stehenden Gewässern bei Anwesenheit hoher Konzentrationen an oxidierbaren N-Verbindungen und erhöhten Temperaturen (z.B. im Sommer), die zu einer geringeren Löslichkeit von Gasen führen, zu einem "Umkippen" des Gewässers führen [7].

Zudem kann es durch eine fortwährende Eutrophierung stehender Gewässer, Ästuar- und auch küstennaher Meeresgebiete zur Algenblüte kommen. Bestimmte Algen, wie *Microcystis aeruginosa* (limnisch) oder *Gonyaulax catenella* (marin) können sog. Phytoplanktontoxine, wie Microcystin (heptatoxisch) oder Saxitoxin (neurotoxisch) bilden, die über Planktonfresser wie Muscheln oder direkt über das Trinkwasser aufgenommen werden können. Diese Substanzen sind nicht nur extrem toxisch, sondern werden auch mit herkömmlichen Methoden zur Wasseraufbereitung nicht zerstört. Sie sind chemisch relativ stabil und können bisher nur photokatalytisch effektiv abgebaut werden. Daher sollte durch sparsames Düngen und sorgfältiges Klären von Abwässern eine Eutrophierung unbedingt vermieden werden [8-10].

*Boden:*

In den meisten Böden liegen über 90 % des Stickstoffs in Form organischer N-Verbindungen vor, welche vorwiegend durch Zersetzung tierischer und pflanzlicher Eiweiße

entstehen. Die Mineralisierung dieser organischen N-Verbindungen führt zunächst zur Bildung von  $\text{NH}_4^+$ .

In gut belüfteten Böden ist die stabilste N-Spezies  $\text{NO}_3^-$ . Die Oxidation von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NO}_3^-$  ist in solchen Böden thermodynamisch bevorzugt, obwohl biologische Organismen noch keine enzymatischen Systeme entwickelt haben, die aufgrund der hohen Dissoziationsenergie der N-N-Dreifachbindung im  $\text{N}_2$  schwierige Oxidation von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NO}_3^-$  bewirken können. Unter reduzierenden Bedingungen ist die Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{N}_2$  bevorzugt, welche über Intermediate wie  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{N}_2\text{O}$  verläuft und in nassen Böden einen Verlust an Stickstoff verursachen kann.

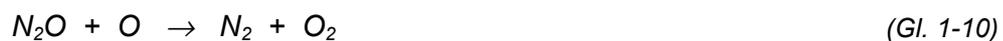
Unter stark reduzierenden Bedingungen ist die *Stickstoffixierung* genannte Reduktion von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  thermodynamisch möglich, und kann in einigen Pflanzen (z.B. Leguminosen) enzymkatalysiert ablaufen. Trotz der hohen Dissoziationsenergie der N-N-Dreifachbindung sind auch einige wenige Mikroorganismen in der Lage, enzymkatalysiert  $\text{N}_2$  zu reduzieren [5, 11].

#### Luft:

In der Atmosphäre liegen 99,9999 % des Stickstoffes als  $\text{N}_2$  vor, mehr als 99 % des verbleibenden Restes als  $\text{N}_2\text{O}$ . Beide Gase entstehen bei der *Denitrifikation* (siehe Abschnitt *Wasser*) und entweichen dabei in die Atmosphäre.  $\text{N}_2\text{O}$ , welches auch aus dem Meer und küstennahen Gewässern stammt, ist relativ reaktionsträge und beeinflusst die Chemie in der unteren Atmosphäre nur wenig. In der Stratosphäre nimmt die Konzentration an  $\text{N}_2\text{O}$  durch photochemische Reaktion



oder durch Reaktion mit atomarem Singulett-Sauerstoff



stetig ab, wobei die letztgenannten Prozesse zum Abbau der Ozonschicht beitragen.

Die anderen, in der Atmosphäre vorkommenden N-Spezies, die dort chemisch eine wichtige Rolle spielen, wie  $\text{NH}_3$  als einziges basisches Gas und grundlegender Neutralisator



sowie  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  durch ihren Einfluß auf den Ozongehalt von Troposphäre und Stratosphäre,



machen nur einen sehr geringen Anteil aus. Auch sie gelangen durch natürliche Prozesse, wie *biologische Stickstoffbindung* und *Denitrifikation* dorthin. NO entsteht zudem durch Blitzentladungen und in der Troposphäre durch photolytische Spaltung von NO<sub>2</sub> bei Wellenlängen < 420 nm.

NO<sub>x</sub> und HNO<sub>3</sub> tragen zudem zur Bildung von saurem Regen bei und sind Bestandteil komplexer Kettenreaktionen bei der Bildung von Smog [11, 12].

### 1.1.2 Anthropogener Eintrag von Stickstoffverbindungen in die Umwelt

In den in Kap. 1.1.1 beschriebenen Stickstoffkreislauf greift der Mensch auf vielfältige Art und Weise ein. Im Falle der Oberflächengewässer stammen fast zwei Drittel des Gesamteintrags an N-Verbindungen aus der Landwirtschaft (siehe Abb. 1.1-3) [6].

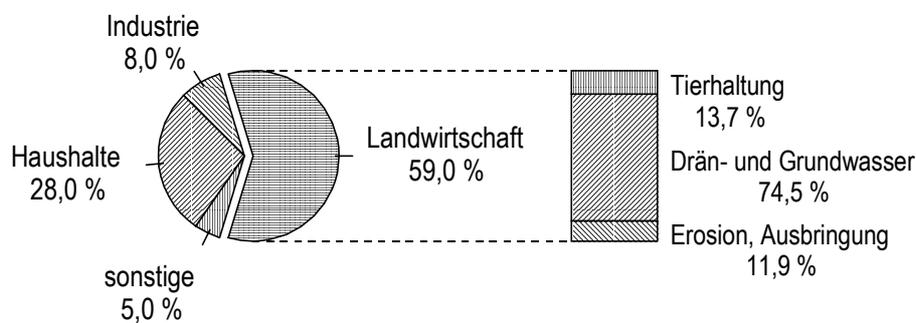


Abb. 1.1-3: Gesamtstickstoffeinträge in die Oberflächengewässer in der BDR, aufgeschlüsselt in Verursacherguppen [6]

#### *NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:*

Erhöhte Konzentrationen an NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in Oberflächengewässern und gefährdetem Grundwasser deuten zumeist auf fäkale oder sonstige eiweißhaltige Verunreinigungen hin. Diese können neben häuslichen Abwässern z.B. aus Gerbereien, fleischverarbeitenden Betrieben oder Massentierhaltung stammen [13]. In Schweinegülle wurden bis zu 82 g/l NH<sub>3</sub>-N gefunden [14]. Erhöhte Konzentrationen an NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (bis zu 3 mg/l) können u.U. auch aus huminstoffreichen Bodenschichten und Wäldern stammen. NO<sub>2</sub><sup>-</sup> wird neben NO<sub>3</sub><sup>-</sup> als Zusatz im Pökelsalz verwendet. In den Boden gelangt NO<sub>3</sub><sup>-</sup> durch Eintrag organischer oder mineralischer Düngemittel oder Umwandlung von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und NH<sub>2</sub>CN aus Düngemitteln. Durch Auswaschung aus dem Boden gelangt NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in Grund- und Oberflächengewässer und dadurch auch ins Trinkwasser [15-19].

#### *Stickstoffhaltige Gase: N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub>*

NO<sub>x</sub> entstammt vorwiegend der Verbrennung fossiler Energieträger (Heizung, Verkehr, Produktion), aber auch bei der Verbrennung von Biomasse wird NO<sub>x</sub> wie auch NH<sub>3</sub> freigesetzt [12]. Das zu den klimaaktiven Gasen zählende N<sub>2</sub>O entstammt hauptsächlich der *Denitrifikation* von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aus landwirtschaftlichen Abwässern (Massentierhaltung, Düngung). Die *Denitrifikation* läuft nicht nur in natürlichen Gewäs-

sern ab, sondern wird gezielt zur Reinigung stickstoffbelasteter Abwässer eingesetzt (siehe Kap. 1.2.2).  $\text{NH}_3$  entstammt wie  $\text{N}_2\text{O}$  landwirtschaftlichen Emissionen (Massentierhaltung, Düngung) und entsteht bei der Zersetzung von organischer Materie [6].

#### *Sonstige anorganische Stickstoffverbindungen*

$\text{HCN}$ ,  $\text{CN}^-$  und Nitrile werden bei der Metallhärtung, der Gewinnung von Edelmetallen, der Reinigung von Metallen sowie in der Galvanischen Industrie verwendet und können so über Abwässer in Flüsse gelangen [11, 20]

Hydrazin ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) wird als Korrosionsschutz in Dampfmaschinen verwendet ("Kesselspeisewasser"), zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln (ebenso wie seine Methyl- und Dimethyl-Derivate) und als Raketenantriebsstoff [20, 21].

#### *Amine:*

Ethylamine machen ca. 35 - 40 - % der jährlichen Aminproduktion aus.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  findet vor allem bei der Produktion von Herbiziden Verwendung,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  hauptsächlich bei der Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$  wird bei der Produktion vieler organischer Produkte (Polyurethankatalysatoren, Korrosionshemmer, Textilhilfsstoffe) verwendet. Propylamine und Butylamine finden eine ähnliche Verwendung wie Ethylamine. Desweiteren werden vor allem Fettamine (Amine mit mehr als acht C-Atomen in der Kette), aber auch Di- und Polyamine, sowie Oligoamine produziert [22]. Alkanolamine wie Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin werden in großem Maßstab als Zusätze in Kühlschmierstoffen verwendet [23].

Aromatische Amine dienen als Zwischenstufen bei der Herstellung von Farbstoffen und Arzneimitteln [20] und in der metallverarbeitenden Industrie als Antioxidantien [23]. Heterocyclische Amine werden bei der Zubereitung (u.A. Grillen) proteinhaltiger Lebensmittel als Pyrolyseprodukte gebildet.

#### *Sonstige organische Stickstoffverbindungen:*

In der stahlverarbeitenden Industrie werden u.a. auch N-, N,O- und N,S-haltige Heterocyclen sowie aliphatische Nitroverbindungen als Biozide eingesetzt [23].

Komplexbildner werden Kosmetika und Nahrungsmitteln zugesetzt und werden außerdem als Ersatzstoffe für Phosphate (vor allem NTA und EDTA) in Waschmitteln verwendet und gelangen so in Kommunale Abwässer. Zudem gelangen sie über Abwässer der galvanischen Industrie in Gewässer und ins Grundwasser [6, 11].

Stickstoffhaltige Pestizide, werden vor allem in der Landwirtschaft (z.B. Atrazin und Paraquant), aber auch zur Imprägnierung von Holz u.a. verwendet. Sie werden großflächig auf Felder aufgebracht, von wo aus sie in Oberflächengewässer gelangen,

ins Grundwasser ausgewaschen werden und nicht zuletzt auch im Abwasser, Trinkwasser und Brunnenwasser gefunden werden [9, 11, 19].

Azofarbstoffe gelangen bei Färbeprozessen ins Abwasser. Verarbeiteten Lebensmitteln werden sie bis zu 100 mg/kg zugesetzt [24].

Nitroaromaten wie 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) werden als Sprengstoffe verwendet und gelangen über deren Produktion und Einsatz in Abwässer, sowie in Oberflächengewässer. Sie werden biologisch nur wenig abgebaut, vor allem in Oberflächengewässern werden sie durch Photolyse (bei 313 und 366 nm) in Aminonitroaromaten umgewandelt, die zum einen toxischer und zum anderen nicht biologisch abbaubar sind [25, 26].

### 1.1.3 Toxikologie organischer und anorganischer Stickstoffverbindungen

#### *Definitionen*

Toxische Wirkungen sind durch chemische Substanzen ausgelöste Veränderungen an Organismen. Die Wirkung kann lokal (direkt an der Applikationsstelle) oder systemisch (erst nach Aufnahme in den Organismus) sein, außerdem reversibel oder irreversibel. Bei sofortigem Eintreten heftiger Wirkung spricht man von akuten Effekten, bei sofortigem Eintritt (innerhalb von 24 h) weniger starker Wirkung von subakuten Effekten, beim Eintreten erst nach längerer und wiederholter Disposition durch Akkumulation der Gifte nennt man diese chronisch (z.B. im Falle von Karzinogenen). Die Wirkungsgröße wird bestimmt durch Art, Intensität und Dauer der Wirkung. Gifte können durch die Haut (dermal), durch den Mund (oral), oder über die Atmung (inhalatorisch) aufgenommen werden. Die Menge, einer Substanz, die zur Vergiftung (Intoxikation) führt, wird mit  $TD_{50}$  (toxische Dosis für 50 % der Individuen) bezeichnet, diejenige, die zum Tode führt mit  $LD_{50}$  (letale Dosis für 50 % der Individuen). Substanzen, die Krebs auszulösen vermögen heißen cancerogen, wenn normale Zellen in Krebszellen umgewandelt werden, mutagen, wenn durch Erbgutveränderung Krebs induziert wird. Eine fruchtschädigende Wirkung auf Föten wird teratogen genannt. Schädliche Wirkungen auf den Menschen heißen humantoxikologisch, auf ökologische Systeme ökotoxikologisch [27].



#### *HUMANTOXIKOLOGIE:*

$NH_3$  ist stark reizend und ein starkes Atemgift.  $NH_4OH$  verursacht starke Verätzungen an Schleimhäuten; oral aufgenommen führt es neben Verätzungen zu Leber- und Nierenschäden.  $NH_3$  ist weder cancerogen noch mutagen.

Im Trinkwasser stellt  $NH_3/NH_4^+$  für den gesunden Menschen aufgrund seiner geringen Toxizität direkt keine Gefahr dar. Gefahren sind nur bei Dialysepatienten und

Menschen mit schweren Leberschäden gegeben, da erhöhte Konzentrationen an  $\text{NH}_4^+$  im Blut mit Störungen im Zentralnervensystem in Verbindung gebracht werden. Im Körper wird  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  durch Desaminierung von Aminosäuren, als Metabolit bei Muskeltätigkeit und Nervenreizung, sowie durch enzymatischen Abbau von Nahrung im Gastrointestinaltrakt gebildet. Es wird in der Leber in Harnstoff umgewandelt und über die Niere ausgeschieden, oder u.U. zur Biosynthese verwendet. Der für Trinkwasser festgelegte Grenzwert beträgt 0,5 mg/l [15, 16].

#### ÖKOTOXIKOLOGIE:

Als Nährstoff für autochthone Wasserflora (Bakterien, Algen) kann  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu Verkeimung in Rohrleitungen führen. Bei Verwendung von Cu und Cu-Legierungen als Rohrmaterial kann es durch Anwesenheit hoher Konzentrationen an  $\text{NH}_3$  zu Korrosion kommen.  $\text{NH}_3$  ist für viele im Wasser lebende Organismen toxisch, besonders für höhere Arten wie Fische und besonders bei alkalischen pH-Werten gefährlich. Zudem führt es zur Eutrophierung von Gewässern [15-18].

#### $\text{NO}_2^-$

In Anwesenheit höherer Konzentrationen führt  $\text{NO}_2^-$  vor allem bei Säuglingen, aber auch bei Erwachsenen zur Bildung von Met-Hämoglobin, welches die sog. Met-Hämoglobie verursacht. Dabei kommt es bei leichten Vergiftungen zu Übelkeit, Ohnmacht und Cyanose, während bei schweren Vergiftungen Erbrechen, Bewußtlosigkeit und blaugraue Cyanose auftreten. Vergiftungen treten ab 0,5 g auf, während schwere Intoxikationen erst ab 2 g beobachtet werden. Bei empfindlichen Personen können bereits 10 mg  $\text{NaNO}_2$  in einer einzigen Mahlzeit zu Kopfschmerzen führen. Bei Säuglingen reichen 45 mg pro l Trinkwasser für eine Intoxikation aus [28]. Zudem kann  $\text{NO}_2^-$  in Anwesenheit von Eiweißen und Aminen sowohl bei der Zubereitung von Speisen, als auch im Organismus Nitrosamine bilden (siehe *Amine*). Grenzwerte für Trinkwasser liegen bei 1 mg/l  $\text{NO}_2^-$ -N [15].

#### $\text{NO}_3^-$

10 - 30 g an gelöstem  $\text{KNO}_3$  können bei Erwachsenen zu lokaler Reizung führen. Durch Wasserentzug kann es unter blutigem Erbrechen zu Durchfällen kommen. Die Letale Dosis beträgt 8 g, wobei  $\text{KNO}_3$  giftiger als  $\text{NaNO}_3$  ist (Herzschädigung durch  $\text{K}^+$ ). Da im Darm  $\text{NO}_3^-$  durch Bakterien zu  $\text{NO}_2^-$  reduziert werden kann, besteht hier ab 30 mg  $\text{NO}_3^-$  pro 100 g Speise, vor allem für Säuglinge (Dyspepsie) ebenfalls die Gefahr der Met-Hämoglobie (und Gefahr durch Nitrosamine im Magen) [28]. Grenzwerte für Trinkwasser liegen bei 50 mg/l  $\text{NO}_3^-$ -N [15].

### *Sonstige anorganische Stickstoffverbindungen*

HCN und  $\text{CN}^-$  sind akut hochtoxisch.  $\text{CN}^-$  blockiert im Körper das Hämoprotein Cytochromoxidase durch Bildung eines stabileren Komplexes mit  $\text{Fe}^{2+}$ . Dadurch kann kein Hämoglobin gebildet werden, das zum Sauerstofftransport im Körper benötigt wird.  $\text{CN}^-$  kann im Körper auch aus *Nitrilen* (aus Alkylnitrilen leichter als aus Arylnitrilen) und *Glycosiden* (z.B. Amyglydin aus der Bittermandel) freigesetzt werden. Nach Inhalation von HCN tritt Atemlähmung ein [20].

*Hydrazin* ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) und seine Methyl- und Dimethyl-derivate sind stark schleimhautreizend, werden durch Haut und Schleimhaut resorbiert, führen zu Erbrechen und Krämpfen und können Nieren und Leber schädigen.  $\text{N}_2\text{H}_4$  und  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  sind cancerogen (Lungentumore, Leukämie und Sarkome) und können Enzymreaktionen inhibieren (reduzierter Metabolismus) [21, 29]. Desweiteren kann es wie  $\text{NH}_2\text{OH}$  zu degenerativen Nervenschäden führen, wirkt keratinlösend (Haut und Haare) und eine Sensibilisierung ist möglich [28].

### *Amine*

#### *HUMANTOXIZITÄT*

*Aliphatische Amine* reizen die Haut stark und sind stark ätzend. Durch ihre gute Wasserlöslichkeit dringen sie schnell in die unteren Hautschichten ein. Alkylamine ebenso wie Alkylendiamine verursachen extrem schwere Verätzungen und führen zu tiefen Nekrosen. Sogar bei niedrigen Konzentrationen vermögen ihre Dämpfe die Schleimhäute der Augen sowie der Atemwege zum Anschwellen zu bringen und zu schädigen, sie können zur Trübung der Hornhaut führen. Die akute Toxizität der Amine ist in der Hydrochloridform niedriger, da sie so keine Verätzungen verursachen.  *$\beta$ -Chloroalkylamine* besitzen zudem ein Alkylierungspotential und stehen im Verdacht, cancerogen zu sein. Beim Einatmen vermögen sie schwerste Verbrennungen der Atemwege zu verursachen. Sekundäre Amine können in Gegenwart von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  oder unter reduzierenden Bedingungen in extrem carcinogene *N-Nitrosodialkylamine* umgewandelt werden. Da Amine in neutralen Medien fast vollständig protoniert sind, können sie über die Kationenkanäle von Nervenzellmembranen mit diesen wechselwirken und die Durchlässigkeit für physiologisch wichtige Kationen verändern. Dies kann zu Störungen der Erregungsleitung führen. Langkettige Mono- und Dialkylamine können Histamine freisetzen und so zu Rötungen und Ödemen an Haut und Schleimhäuten, Juckreiz und Blutdruckabfall führen. Bei bestimmten aliphatischen Di- und Polyaminen wird eine Karzinogenität für möglich gehalten [30, 11]. Alkanolamine verhalten sich ähnlich wie Alkylamine [23].

*Aromatische Amine* wie Anilin, können bei Resorption durch die Haut und Inhalation akute Vergiftungen (Met-Hämoglobin, Schwindel, Übelkeit, Tod durch inneres Ersticken) hervorrufen und sind z.T. cancerogen (Benzidin, o-Naphthylamin) [28, 20].

*Heterocyclische Amine* wie die als Biozide verwendeten Trazine (z.B. Atrazin) sind mäßig toxisch, werden aber vor allem sehr langsam abgebaut [6]. Im Tierversuch wirken sie durch metabolische Aktivierung (N-Hydroxilierung und Acylierung) stark mutagen und cancerogen (sie induzieren Tumoren in Leber, Darm, Blutgefäßen und anderen Organen) [28].

#### *Sonstige organische Stickstoffverbindungen*

*Komplexbildner* wie EDTA können Mangelerscheinungen an Mineralien und Spurenelementen verursachen, da sie mit diesen z.T. stabilere Komplexe bilden, als mit entsprechenden körpereigenen Verbindungen, die die Metalle binden sollen. Da EDTA-Komplexe gut wasserlöslich sind, können Metalle so aus dem Körper herausgelöst werden oder erst gar nicht aufgenommen werden [31, 27].

*Explosivstoffe* wie Nitroglycerin (Amylnitrit) können wie auch Dynamit bei oraler wie dermalen Aufnahme zu Schwindel und Herzklopfen führen (MAK-Wert: 0,05 mg/m<sup>3</sup>) [21]. Nitroaromaten (wie TNT) können nach metabolischer Aktivierung Krebs erzeugen, da sie im Körper zu aromatischen Aminen abgebaut werden. Ihre Toxizität ist jedoch geringer als die der entsprechenden Amine. Zudem führen sie zur Met-Hämoglobin-Bildung [28].

*Azofarbstoffe* sind von unterschiedlicher Toxizität. In Deutschland zugelassene Azofarbstoffe wie z.B. Gelborange (E110), Azorubin (E122) und Brillantschwarz BN (E151) tragen beiderseits der Azobrücke Sulfo-Gruppen an den aromatischen Ringen und können im Körper reaktiv gespalten werden. Dabei werden sie in gut lösliche Amine umgewandelt, die über die Nieren ausgeschieden werden. Andere Azofarbstoffe, wie das 4-Dimethylaminoazobenzol (Buttergelb) induzieren im Tierversuch nach oraler Aufnahme schon in sehr geringen Konzentrationen Lebertumoren (1 mg/Ratte) [21].

Auch unter *Pestiziden* sind viele N-Verbindungen Cl,N-Verbindungen und S,N-Verbindungen. Zu ihnen gehören sind z.B. Bispyridiniumverbindungen (Pflanzenschutzmittel) wie Paraquant und Diquant, welche Kontaktherbizide sind, und eine hohe Humantoxizität aufweisen. Oral aufgenommen können sie zu Leber- und Nierenschäden führen und bei Aufnahme über die Lunge letal sein. Aufgrund ihrer starken Basizität sind sie als Kationen gut adsorbierbar und daher persistent. Fungizide wie Dithiocarbamate, Tabendazol und Chloralkyldithiodicarboximide besitzen eine geringe akute Toxizität. Sie sind jedoch gentoxisch und letztere auch cancerogen. Als Herbizide eingesetzte Acetanilide wie Alachlor und Metolachlor sind zwar akut geringtoxisch, im

Langzeitversuch erwiesen sie sich jedoch als cancerogen. In Deutschland besteht für diese Herbizide ein Anwendungsverbot [20, 31].

Extrem toxische N-Verbindungen sind unter den *Mycotoxinen*, *Phytoplanktontoxinen* und *Bakterientoxinen*. Einige von ihnen führen zu Nekrosen, Leberkrebs oder Atemstillstand [9, 10].

## **1.2 Reinigung von Abwässern mit hoher Belastung an oxidierbaren Stickstoffspezies**

Um die Folgen unkontrollierter Belastung von Gewässern und Trinkwasser mit hohen Konzentrationen an N-Spezies zu vermeiden, werden effektive Reinigungsverfahren besonders für Abwässer mit hoher Stickstofffracht benötigt, da konventionelle mechanisch-biologische Klärstufen den Gesamtstickstoffgehalt des Wassers nur um ca. 50 % reduzieren [6].

### **1.2.1 Physikalisch-chemische Verfahren**

Physikalisch-chemische Verfahren zur Abwasserreinigung können zwar gezielt eingesetzt werden, sind jedoch i.A. wegen des Einsatzes von Chemikalien oder Zufuhr von Energie mit hohen Kosten verbunden.

#### *"Air-stripping" von $NH_3$*

Beim "Air-stripping" wird der pH-Wert des zu reinigenden Abwassers auf 10 - 11,5 angehoben. Anschließend muß eine ausreichend große Austauschfläche mit der Luft bereitgestellt werden, um (nach dem Kühlturm-Prinzip) alles  $NH_3$  auszutreiben. Nachteilig sind dabei Kalkablagerungen im Turm durch Kalkstein, der zum Einstellen des pH-Wertes zugegeben wird, und vor allem die beträchtliche Luftverunreinigung, die neben gesundheitlichen Problemen auch Korrosion und Nebelbildung mit sich bringt [32].

#### *$NH_4^+$ -Ionenaustausch*

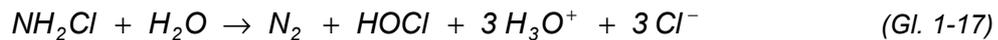
Zum  $NH_4^+$ -Ionenaustausch werden dem Wasser Zeolithe, die starke Affinität zu  $NH_4^+$ -Ionen haben, in der  $Na^+$ - oder  $Ca^{2+}$ -Form zugesetzt. Dies ist praktikabel für kommunale Abwässer, für stark belastete industrielle Abwässer jedoch nicht. Es wurden auch synthetische Ionenaustauscher untersucht, bei denen  $NH_4^+$  durch Kationenaustauscher und  $NO_3^-$  durch Anionenaustauscher dem Wasser entzogen werden. Dabei werden die Kationenaustauscher mit  $HNO_3$  und die Anionenaustauscher mit  $NH_4OH$  regeneriert. Die vereinigten Regenerationslösungen werden nachfolgend vereinigt, eingedampft und als mineralischer Dünger veräußert. Die Methode eignet sich allerdings nur für klare Lösungen anorganischer Substanzen (z.B. aus der Düngemittelproduktion) [32].

### *Knickpunktchlorierung*

Bei der Knickpunktchlorierung wird dem Abwasser wie bei der Trinkwasseraufbereitung HOCl zugesetzt, woraus  $\text{NHCl}_2$  gebildet wird [6]:



$\text{NHCl}_2$  ist instabil und wird darum leicht abgebaut:



Durch die unausweichliche Bildung chlororganischer Verbindungen muß der Chlorierung eine weitere Klärstufe nachgeschaltet werden, was die Knickpunktchlorierung zu einem unpraktikablen Verfahren macht [6].

### 1.2.2 *Biologische Verfahren*

Besonders umweltschonend, aber auch zeitintensiv sind biologische Verfahren zur Abwasserreinigung.

#### *Nitrifizierung/Denitrifizierung*

Bei der mikrobiologischen Abwasserreinigung werden die in *Kap. 1.1.1, Abschnitt Wasser* beschriebenen biologischen Oxidations- und Reduktionsvorgänge zur Reinigung stickstoffbelasteter Abwässer genutzt. Je nach Verfahren werden hier *Nitrifikation* und *Denitrifikation* hintereinander geschaltet, um sowohl  $\text{NH}_4^+$  als auch  $\text{NO}_3^-$  aus dem Wasser zu eliminieren. Dabei handelt es sich um gängige Verfahren, die allerdings noch immer nicht ohne weiteres zu lösende Schwierigkeiten bergen. Zum einen ist die *Nitrifikation* ein aerober Prozeß, während die *Denitrifikation* ein anaerober Prozeß ist. Zum anderen, verläuft die *Nitrifikation* sehr langsam, da es sich bei den dazu benötigten Bakterien um sog. autotrophe, d.h. sich ausschließlich von anorganischen Substanzen ernährende, Mikroorganismen handelt. Bei der Oxidationsreaktion wird nur wenig Energie frei, welche die Bakterien zum Wachstum benötigen. Außerdem verbleibt je nach Reihenfolge von *Nitrifikation* und *Denitrifikation* aus technischen Gründen jeweils eine N-Spezies teilweise im Ablauf der Kläranlage [6]. Neben der Freisetzung relevanter Mengen an  $\text{N}_2\text{O}$  bei der *Denitrifikation* [33] bereiten starke Konzentrationsschwankungen der abzubauenen Abwasserinhaltsstoffe den Bakterien Schwierigkeiten.

### 1.3 **Problemstellung**

Die zunehmende Belastung von Grund- und Oberflächenwasser durch Einleitung stark stickstoffbelasteter Abwässer und Auswaschung überdüngter Böden stellt hohe Anforderungen an Verfahren zur Wasseraufbereitung. Gängige biologische Verfahren zur Beseitigung von Stickstoffverbindungen verknüpfen die Oxidation von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit

der Reduktion von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , wobei je nach Abbaufahren entweder  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{NO}_3^-$  zu einem gewissen Teil im Ablauf der Kläranlage verbleiben. Problematisch ist auch die geringe Flexibilität biologischer Prozesse gegenüber stark variierenden Schadstoffkonzentrationen. Dazu kommt im Falle hochtoxischer Verbindungen eine mögliche Toxizität derselben gegenüber den im Prozeß eingesetzten Mikroorganismen. Physikalisch-chemische Verfahren sind oft unpraktikabel und teuer, da sie zumeist den Einsatz teurer Chemikalien erfordern.

Die bereits aufgezeigte Möglichkeit eines des photokatalytischen Abbaus von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator [34] könnte unter Einsatz von Solarenergie eine zuverlässige Aufreinigung stickstoffbelasteter Wässer ermöglichen. Bei diesem Verfahren werden Wasserinhaltsstoffe unter Einsatz von Solarstrahlung entweder direkt am Photokatalysator oder durch während der Bestrahlung gebildete, hochreaktive  $\cdot\text{OH}$ -Radikale oxidiert.

Der schon im Laboraufbau bezüglich hoher Abbauraten optimierte photokatalytische Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  muß dazu auch hinsichtlich seiner Abbauprodukte optimiert werden. Der Einfluß relevanter Parameter auf die Produktbildung ist zu untersuchen.

Der mit reinem, kommerziell erhältlichem  $\text{TiO}_2$  optimierte Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  sollte durch den Einsatz verbesserter Photokatalysatoren weiter optimiert werden. Diese müssen allerdings vor ihrem Einsatz zur photokatalytischen Detoxifizierung auf ihre Umweltverträglichkeit und Stabilität hin untersucht werden.

Die Übertragung des Abbaufahrens auf reale Bedingungen sollte durch eine Maßstabsvergrößerung (Up-grade) untersucht werden. Auch der Einsatz von Solarstrahlung beim photokatalytische Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  war zu untersuchen.

Desweiteren sollte im Rahmen dieser Arbeit das Abbaufahren auf umweltrelevante organische Stickstoffverbindungen erweitert werden.

Für die Bestimmung der eingesetzten, sowie wie der beim photokatalytischen Abbau gebildeten Stickstoffverbindungen und zur Analyse der Photokatalysatoren waren Methoden zu erarbeiten und abzusichern.

Die als Photokatalysatoren verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Pulver bedurften einer eingehenden Charakterisierung, um Hinweise auf notwendige Eigenschaften neu zu synthetisierender Photokatalysatoren zu erhalten.

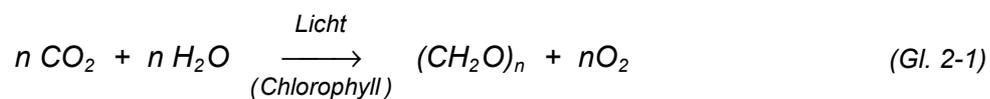


## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

### 2.1 Photokatalytische Detoxifizierung

#### 2.1.1 Photochemie

Als Photochemie bezeichnet man die Wissenschaft der chemischen Wirkungen langwelliger elektromagnetischer Strahlung. Als langwellig in diesem Sinne wird Strahlung mit einer größeren Wellenlänge als der Röntgenstrahlung bezeichnet. Die Photosynthese, durch die jährlich rund  $2 \cdot 10^{11}$  t organische Materie i.Tr. erzeugt werden, ist ein Beispiel eines photochemischen Prozesses und läuft gemäß der nachfolgenden Gleichung ab [35]:



Elektromagnetische Strahlung kann durch Materie absorbiert, emittiert oder gestreut werden. Absorbiert ein Molekül  $M$  elektromagnetische Strahlung der Energie  $h\nu$  so geht es in einen angeregten Zustand  $M^*$  über (siehe Abb. 2.1-1). Hierbei wird ein Elektron des Moleküls aus dem Grundzustand gemäß der Auswahlregeln in ein höheres Energieniveau angehoben. Dieser stationäre Zustand ist von begrenzter Lebensdauer. Das angeregte Molekül ist hochreaktiv und kann z.B. Energie wiederum in Form von Strahlung emittieren, sich umlagern, zerfallen, oder an bimolekularen Reaktionen teilnehmen, bei denen elektronische Energie übertragen wird oder die chemische Zusammensetzung des angeregten Moleküls verändert wird (siehe Abb. 2.1-1). Solche Reaktionen werden als Elementarprozesse bezeichnet [35].

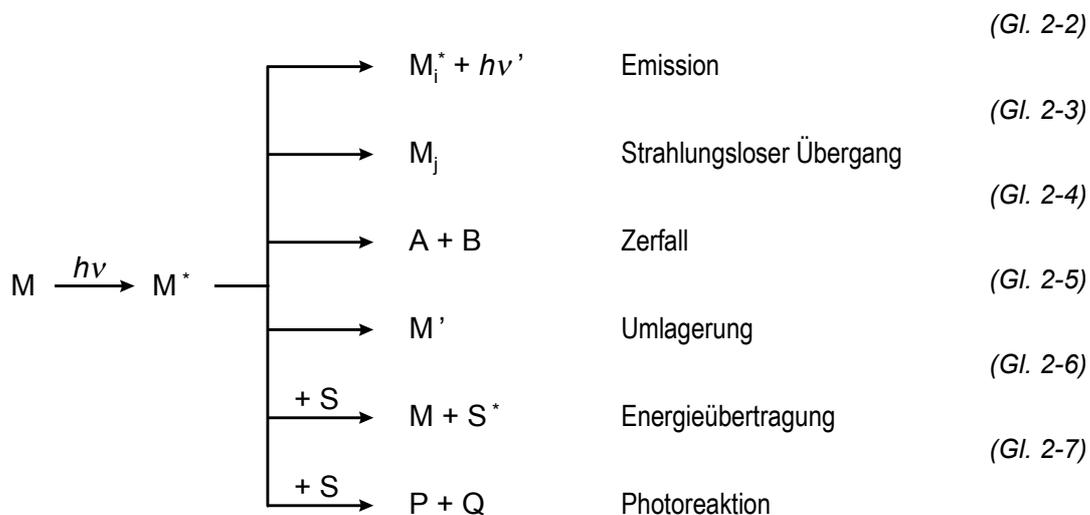


Abb. 2.1-1: Elektrochemische Prozesse,  $M_i$ ,  $M^*$  und  $M_j$  bezeichnen stationäre elektronische Zustände des Moleküls  $M$  [35]

### 2.1.2 Sensibilisierte Photoreaktionen

Photochemische Oxidationsreaktionen verlaufen zumeist über verschiedene reaktive Zwischenstufen. Die wichtigsten Intermediate bei Photooxidationen, wie auch bei thermischen, durch Strahlung anderer Wellenlänge induzierten und elektrochemischen Oxidationen sind hydratisierte Elektronen  $e_{aq}^-$ , Singulett-Sauerstoff  $^1O_2$ , Hydroxylradikale  $\cdot OH$ , und Hyperoxidradikalanionen  $\cdot O_2^-$ . Beim photokatalytischen Abbau von Wasserinhaltsstoffen spielen Hydroxylradikale eine zentrale Rolle.

Der Abbau toxischer organischer Verbindungen oder andere organische Oxidationsreaktionen, können mittels reaktivem  $^1O_2$ , der durch Sensibilisatoren in einer bestrahlten Lösung gebildet wird, realisiert werden. Dabei befindet sich das Sensibilisatormolekül  $S$  zunächst im Grundzustand. Durch elektromagnetische Strahlung geeigneter Wellenlänge wird es angeregt (Gl. 2-8) [35].



Dieser angeregte Zustand des Moleküls ist kurzlebig. Durchläuft es Inter-System-Crossing (ISC), so geht es in einen langlebigeren Triplettzustand über (siehe Gl. 2-9).



Aus diesem Zustand heraus vermag das Molekül entweder direkt ein Substrat zu oxidieren, oder Energie auf molekularen Sauerstoff zu übertragen (Gl. 2-10) [35].



Solche Reaktionen zeichnen sich oft durch eine hohe Quantenausbeute aus. Es stehen auch eine Reihe von Farbstoffen als Sensibilisatoren zur Verfügung, so daß ein relativ großer Anteil der von der Sonne emittierten elektromagnetischen Strahlung ausgenutzt werden kann [36].

### 2.1.3 Moderne Oxidationsverfahren zur Wasserbehandlung

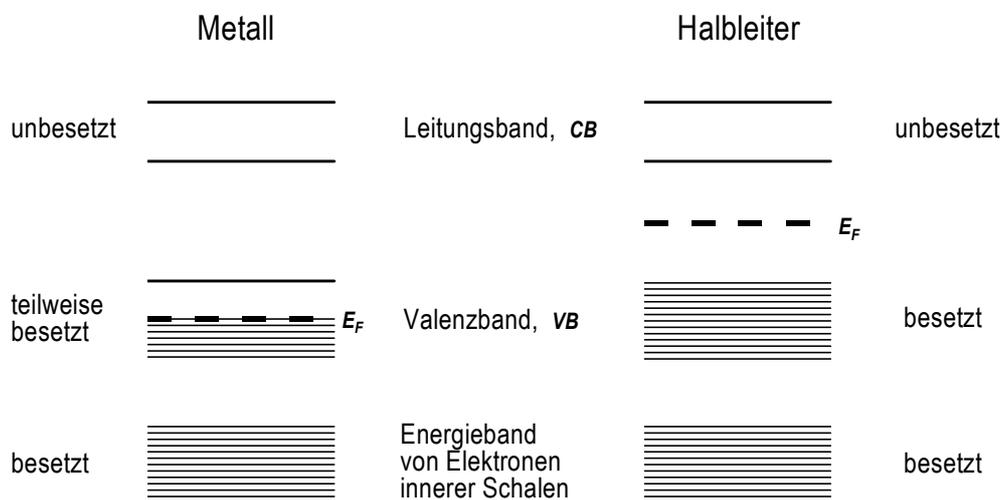
Zu den modernen Oxidationsverfahren zur Wasserbehandlung (advanced oxidation processes / AOP) gehören Reaktionen mit  $H_2O_2$ , mit oder ohne UV-Strahlung, Ozonisierung und Behandlung mit  $O_3$ /UV.  $O_3$  besitzt ein hohes Oxidationspotential ( $E^\circ = +2,07 \text{ V}$ ), reagiert jedoch sehr langsam mit vielen Verbindungen, wie bestimmten Organochlorverbindungen (z.B. vielen Herbiziden). In Anwesenheit von  $O_3$  werden unter UV-Bestrahlung  $\cdot OH$ -Radikale gebildet, welche ein noch höheres Oxidationspotential ( $E^\circ = +3,06 \text{ V}$ ) besitzen. Der Einsatz von  $O_3/H_2O_2$  ist zwar noch effektiver, jedoch ist der Zusatz von Oxidationsmitteln mit vergleichsweise hohen Kosten verbunden. Im Gegensatz zu den genannten homogenen Verfahren wird in heterogenen Systemen die hohe Aktivierungsenergie durch Strahlung im UV/VIS-Bereich überwunden. Die dazu benötigten Oxidantien werden aus Wasser und

gelöstem  $O_2$  bezogen. Photokatalysatoren wie z.B. geeignete Halbleitermaterialien ( $TiO_2$ ,  $CdS$  oder  $WO_3$ ) können wiedergewonnen oder auch fixiert werden [26]. Als Strahlungsquelle können hier nicht nur UV-Lampen, sondern auch die Sonne genutzt werden, deren Strahlung je nach Reaktortyp in konzentrierter Form (nur Direktstrahlung) oder nichtkonzentrierter Form (auch diffuse Strahlung) eingesetzt werden kann und zwar nicht immer, jedoch immer kostenlos zur Verfügung steht.

## 2.1.4 Heterogene Photokatalyse

### 2.1.4.1 Grundlagen und Redoxreaktionen

Im Gegensatz zu Metallen, bei denen das Valenzband ( $VB$ ) nur teilweise besetzt und das Leitungsband ( $CB$ ) unbesetzt ist, ist beim Halbleiter das Valenzband voll besetzt und das Leitungsband ebenfalls leer. Zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband liegt die Bandlücke (siehe *Abb. 2.1-2*). Beim Halbleiter liegt das *Fermi-Niveau* (elektrochemisches Potential der Leitungsbandelektronen  $e_{CB}^-$ , sowie der Defektelektronen (*Löcher*,  $h_{VB}^+$ ) im Valenzband) in der Mitte der Bandlücke. Im intrinsischen Fall ist die Anzahl der  $h_{VB}^+$  ( $N_p$ ) gleich der Anzahl der  $e_{CB}^-$  ( $N_n$ ). Während im Metall die nur teilweise Besetzung des Valenzbandes den Valenzbandelektronen freie Beweglichkeit einräumt (delokalisierte Elektronen), müssen im Halbleiter zuerst Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden, um elektrische Leitfähigkeit durch  $e_{CB}^-$  und  $h_{VB}^+$  zu ermöglichen.



*Abb. 2.1-2: Elektronische Energieniveaus in Festkörpern -  $E_F$  kennzeichnet das Fermi-Niveau [35]*

Im Gegensatz zum Isolator ist die Bandlücke im Halbleiter so klein, d.h.  $VB$  und  $CB$  liegen so nahe beieinander, daß sie durch Zufuhr von Energie (z.B. Wärmeenergie oder Strahlungsenergie) überwunden werden kann [37, 38].

Halbleiter absorbieren elektromagnetische Strahlung unterhalb der Grenzwellenlänge  $\lambda_g$ , die eine Absorptionskante darstellt, die über

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240 / E_g \text{ (eV)} \quad (\text{Gl. 2-11})$$

mit der Bandlückenenergie  $E_g$  korreliert ist [39]. Dabei werden Ladungsträger ( $e_{CB}^-$  und  $h_{VB}^+$ ) generiert, d.h. der Halbleiter befindet sich in einem angeregten Zustand. Die Lebensdauer dieses angeregten Zustands ist mit wenigen Nanosekunden sehr kurz (Tab. 8-4). Entweder findet nun ein Ladungstransfer zu an der Oberfläche des Halbleiters adsorbierten Molekülen statt, oder die Ladungsträger rekombinieren (siehe Abb. Abb. 2.1-3). Wenn der Halbleiter bei diesem Prozeß intakt bleibt und der Ladungstransfer kontinuierlich und exotherm ist, so spricht man von *heterogener Photokatalyse* [40]. Dabei können sowohl Oxidations-, als auch Reduktionsprozesse katalysiert werden, je nach Lage der Valenzband- und Leitungsbandenergieniveaus und je nach den Redoxpotentialen der Adsorbate.

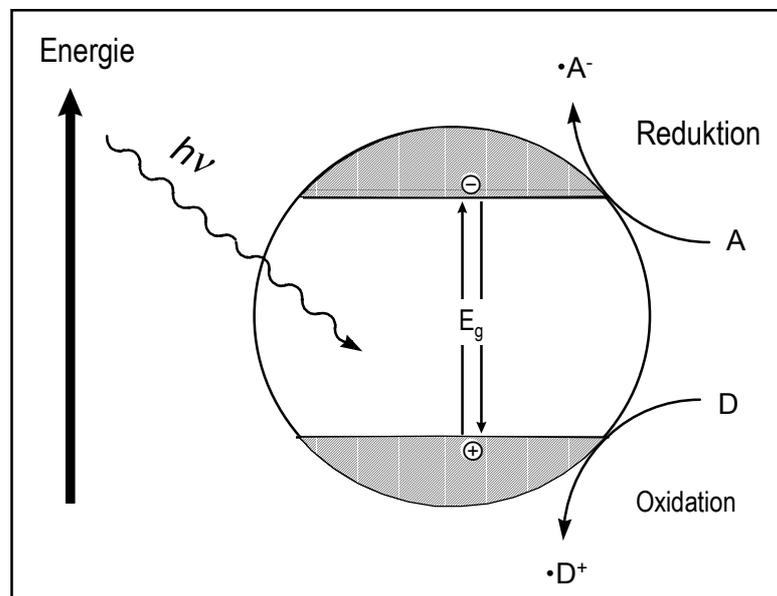


Abb. 2.1-3: Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Photohalbleiters als Redoxkatalysator [41]

Aus thermodynamischen Gründen muß bei Oxidationsprozessen



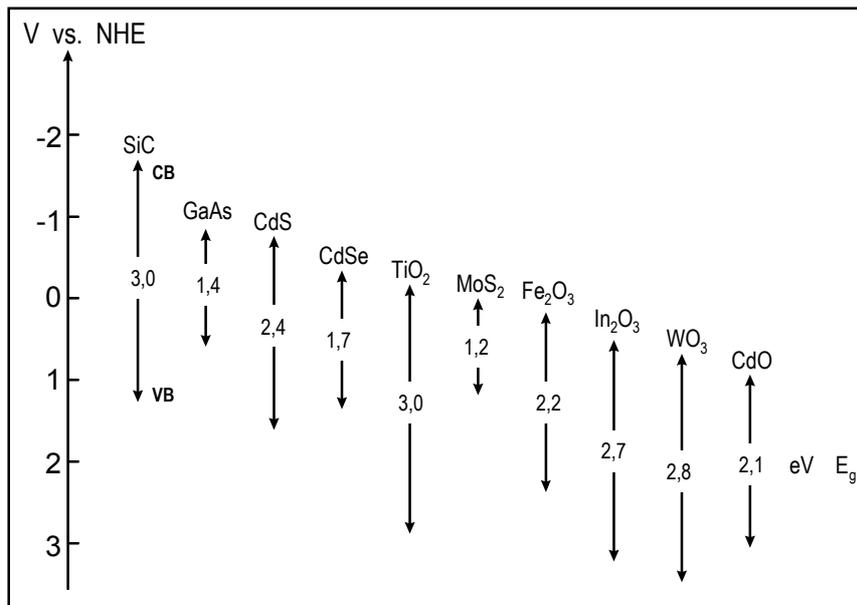
das relevante Potentialniveau des Donors  $D$  über dem Niveau des Valenzbandes des Halbleiters liegen (d.h. negativer sein), um ein Elektron an ein freies Loch übertragen zu können. Für Reduktionsreaktionen



muß sich das entsprechende Potentialniveau des Acceptors  $A$  unterhalb des Leitungsbandpotentials des Halbleiters befinden (d.h. positiver sein). Bei Redoxreaktionen in belüfteten wäßrigen Lösungen ist der Elektronenacceptor üblicherweise  $O_2$  :



Hat eine Reduktionsreaktion stattgefunden, so kann das freie Defektelektron an die Oberfläche des Halbleiterpartikels wandern (Oberflächendefektelektronen z.B.  $>TiOH^*_{(surf)}$  im  $TiO_2$ ) und dort für die Oxidation eines adsorbierten Donors zur Verfügung stehen. Das bedeutet, daß sich photokatalytische Verfahren in erster Linie für Oxidationsprozesse eignen [40]. Die Lage der Bandlücken verschiedener Halbleiter bei  $pH = 7$  ist in *Abb. 2.1-4* wiedergegeben.

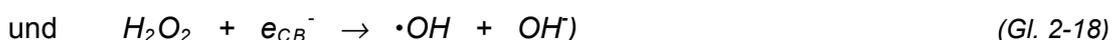
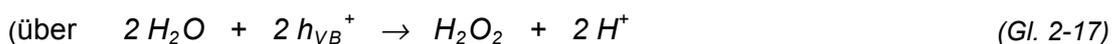
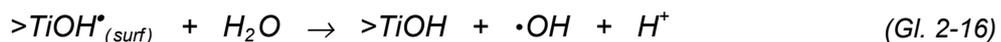


*Abb. 2.1-4: Bandlücken, Leitungsband- und Valenzbandenergielevels verschiedener Halbleiter bei pH 7 [42]*

Die Oxidation von Donormolekülen kann jedoch nicht nur direkt durch Oberflächendefektelektronen  $>TiOH^*_{(surf)}$  erfolgen, sondern auch durch reaktive Intermediate (siehe *Kap. 2.1.3*). Nach der nachfolgenden Gleichung [43]



werden hochreaktive Hydroxylradikale  $\cdot OH$  gebildet, die alle organischen und viele anorganische Verbindungen zu oxidieren vermögen. Sie können auch aus adsorbierten Wassermolekülen gemäß nachstehender Gleichung gebildet werden [44].



Die Bildung von Wasserstoffperoxid kann wiederum auch durch Leitungsbandelektronen induziert werden [44]:



Die letztgenannte Reaktion ist die wahrscheinlichste bei der Bildung von  $H_2O_2$ , da die Abhängigkeit der  $H_2O_2$ -Konzentration vom  $O_2$ -Partialdruck nachgewiesen werden konnte [45, 46].

Anzunehmen ist, daß alle oben genannten Prozesse bei der photokatalytischen Oxidation gelöster Stoffe eine Rolle spielen und keine der Reaktionen ausschließlich abläuft. Welche Prozesse jeweils dominieren, hängt von vielen Faktoren, wie z.B. dem pH-Wert der Lösung (siehe Kap. 2.2.3), der  $O_2$ -Konzentration in der Lösung, der Art und Konzentration der Donormoleküle, sowie vom Photokatalysator ab.

#### 2.1.4.2 Effektivität

Die Effektivität eines solchen photokatalytischen Prozesses wird gemessen in der Anzahl an erfolgten Reaktionen pro absorbierten Photonen und wird Quantenausbeute  $\Phi$  genannt. Generell kann sie für einen photochemischen Prozeß beschrieben werden durch [44]

$$\Phi_{X_i} = \frac{\pm (d(c_{X_i}) / dt)_0}{d(c_{h\nu, inc}) / dt}, \quad (\text{Gl. 2-20})$$

wobei  $\Phi_{X_i}$  die Quantenausbeute für die chemische Spezies  $X_i$  ist,  $(d(c_{X_i})/dt)_0$  die Abbaurrate zu Beginn der Reaktion und  $d(c_{h\nu, inc})/dt$  der einfallende Photonenfluß pro Volumeneinheit [44].

In einem idealen System ist die Quantenausbeute nur durch die Rekombination der Ladungsträger beschränkt und kann vereinfacht durch folgende Beziehung ausgedrückt werden [40]:

$$\Phi \propto \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (\text{Gl. 2-21})$$

wobei  $k_{CT}$  die Ladungstransferrate und  $k_R$  die Rekombinationsrate der Ladungsträger (Volumen und Oberfläche) ist. Fände keine Rekombination von  $e_{CB}^-$  und  $h_{VB}^+$  statt, so könnte  $\Phi = 1$  sein, vorausgesetzt, die Diffusion der Reaktanden sei schnell genug und es fände keine Rückreaktion statt. In einem realen System spielt die Rekombination der Ladungsträger eine große Rolle. Außerdem ist die Anzahl der Ladungsträger  $N_n$  und  $N_p$  an der Partikeloberfläche nicht gleich. Beim  $TiO_2$  ist  $N_n > N_p$ , da die Reaktivität der  $e_{CB}^-$  an der Oberfläche geringer ist, als die der  $h_{VB}^+$  [40].

Für die photokatalytische Bildung von  $\cdot OH$ -Radikalen mit  $TiO_2$  als Photokatalysator wurde eine Quantenausbeute von ca. 4 % ermittelt [26, 47]. Die Quantenausbeuten für diverse Abbaureaktionen organischer Moleküle sind entsprechen niedriger.

#### 2.1.4.3 Kinetik

Die meisten photokatalytischen Oxidationsreaktionen organischer Substanzen gehorchen einem Geschwindigkeitsgesetzen pseudo-1. Ordnung, welches durch folgende

Gleichung ausgedrückt werden kann [48] (identisch mit dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung):

$$-\frac{dc_S}{dt} = k \cdot c_S \quad (\text{Gl. 2-22})$$

Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Oxidation der organischen Verbindung im Vergleich zur Bildung des Oxidationsmittels (hauptsächlich  $\cdot OH$ ) relativ langsam verläuft. Ist ausreichend  $O_2$  in der Lösung vorhanden, so werden zur Oberfläche des Photokatalysators wandernde  $e_{CB}^-$  nach Gl. 2-14 immer aufgenommen, was zu jedem Zeitpunkt der Reaktion eine konstante und ausreichend hohe Konzentration an Oxidationsmittel in der Lösung gewährleistet. Wird die  $O_2$ -Zufuhr zur Reaktionslösung unterbrochen, so bricht die Reaktionsrate stark ein, da nun  $>TiOH^*_{(surf)}$  das primäre Oxidationsmittel sind. Die Bildung der  $>TiOH^*_{(surf)}$  ist zum einen durch den Photonenfluß und zum anderen durch die relative Effizienz der Oberflächenhydroxylgruppen als Haftstellen für  $h_{VB}^+$  beschränkt [44].

Das Geschwindigkeitsgesetz muß aufgrund der sich im Verlauf der Reaktion stark ändernden Zusammensetzung der Reaktionslösung oft aus den Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Diese müssen aus Reaktionen mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen ermittelt werden [49]. Um mit einem Minimum an Datenmaterial auszukommen, ist es häufig sinnvoll die Langmuir-Hinshelwood-Kinetik zu anzuwenden [40, 44, 48]:

$$-\frac{dc_S}{dt} = k_1 \cdot \frac{K c_S}{1 + K c_S} \quad (\text{Gl. 2-23})$$

$K$  ist in hierbei eine Adsorptionsgleichgewichtskonstante und  $k_1$  die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung. Trägt man die Halbwertszeit gegen die Ausgangskonzentration  $c_{s,0}$  auf, so sollte sich eine Gerade ergeben, mit  $1/(2 k_1)$  als Steigung und  $0,693/(k_1 K)$  als Achsenabschnitt [49].

### 2.1.5 Photokatalytische Detoxifizierung von Abwässern und Umweltchemikalien

Bereits im Jahre 1953 berichteten Markham und Leidler [50] über ZnO als Photokatalysator. Nachdem 1972 Honda und Fushijama [51]  $TiO_2$  als Photokatalysator in photoelektrochemischen Zellen einsetzten, um Wasser in  $O_2$  und  $H_2$  zu spalten, gewann speziell  $TiO_2$  an Interesse. Es wurde in vielen photochemischen Reaktionen als Katalysator eingesetzt werden.

Ein Pionier auf dem Gebiet der photokatalytischen Oxidation organischer Verbindungen in wäßrigen Suspensionen von  $TiO_2$  war Bard [52, 53]. Er berichtete 1980 über den Abbau aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe unter Verwendung platinierter  $TiO_2$ -Pulver. Matthews untersuchte die photokatalytische Oxidation organi-

scher Lösungsmittel in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  [54], während Okamoto et al. den Abbau von Phenol studierten [55, 56]. Hidaka et al. [57-59] konnten auch langkettige Verbindungen wie anionische, kationische und nichtionische Detergentien zu ungiftigen Endprodukten abbauen. Zum Abbau halogenierter Kohlenwasserstoffe wurden zu Beginn der 80er Jahre durch Ollis et al. [60-63] detaillierte Studien unternommen. Sie untersuchten zuerst vor allem die Mineralisierung sehr kurzketziger chlororganischer Verbindungen [60, 61, 63], später auch den Abbau von Dichloressigsäure und Chlorbenzol [62]. Auch der Abbau relativ komplexer Verbindungen wie PCBs und Herbizide wurde in den 80er und 90er Jahren vor allem von Ollis et al. [64-67] mit Erfolg durchgeführt. Abbaumechanismen und -kinetik wurden für eine Vielzahl von Halogenkohlenwasserstoffen (vornehmlich Chlorkohlenwasserstoffen) untersucht. Sie dienen auch zumeist als Modellsubstanzen bei der Aufklärung einer Vielzahl von Phänomenen der heterogenen Photokatalyse mit  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator und bei der Optimierung der Photokatalysatoren.

Im Gegensatz zum Abbau von Kohlenwasserstoffen, ihren sauerstoffhaltigen Derivaten und halogenorganischen Kohlenwasserstoffen wurde der Abbau organischer N- Verbindungen weniger systematisch untersucht. Man begann mit der photokatalytischen Mineralisierung toxischer und komplexer Verbindungen wie N-haltiger Herbizide (Triazine) [64, 68, 69], Nitroaromaten [64, 70] sowie Azofarbstoffen [36, 71, 72].

Im Falle der Organophosphor-Verbindungen wurden zuerst Trialkylphosphate und -phosphite abgebaut [73], nachfolgende Untersuchungen beschäftigten sich mit Organophosphat-Pestiziden [74]. Organoschwefel-Verbindungen wurden ebenfalls eingehend auf ihre Abbaubarkeit mit heterogenen photokatalytischen Verfahren untersucht. Beispielhaft seien hier die Untersuchung des Abbaus des anionischen Tensids p-Toluolsulfonsäure [75] und von Anthrachinonsulfonsäuren [76] genannt. Letztendlich wurde auch der Abbau vieler Verbindungen, die sowohl Halogenatome, als auch N, P oder S enthalten (z.B. Pestizide) oder die N und S enthalten (z.B. Azofarbstoffe) untersucht [26].

Die wichtigsten anorganischen Spezies, deren photokatalytischen Abbau mithilfe von  $\text{TiO}_2$  untersucht wurde, sind  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  und  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Der Abbau vom hochtoxischen  $\text{CN}^-$  zunächst zum ungiftigen  $\text{CNO}^-$ , bei längerer Bestrahlung zum  $\text{CO}_3^{2-}$ , gelang 1977 Frank und Bard [77, 78], die sich gleichzeitig auch mit der Oxidation von  $\text{SO}_3^{2-}$  beschäftigten [78]. Mit der Entgiftung von cancerogenem  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  befaßten sich ebenfalls zum Ende der 70-er Jahre zunächst Yoneyama et al. [79]. Ihnen gelang die Reduktion von  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  zum  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Die photokatalytische Reduktion und Abscheidung von Über-

gangsmetallen (zumeist Edelmetallen) auf  $\text{TiO}_2$  wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht [26].

Ein wichtiges Arbeitsgebiet im Bereich der photokatalytischen Detoxifizierung in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  ist die Entgiftung organometallhaltiger Abwässer. Tennakone et al. [80] konnten beispielsweise den hochtoxischen Farbstoff Mercurochrom abbauen. Die organischen Reste wurden vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxidiert, während Hg reduziert und auf dem  $\text{TiO}_2$  abgeschieden wurde.

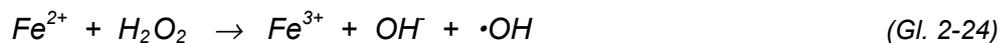
Da Wasser nicht nur chemische Inhaltsstoffe, sondern auch Mikroorganismen enthalten kann, ist besonders im Hinblick auf die Trinkwasseraufbereitung das Verhalten relevanter Bakterienstämme in bestrahlten  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen von Interesse. So wurde vor allem die desinfizierende Wirkung von  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  gegenüber *Eschericia Coli* erfolgreich untersucht [81].

Im Hinblick auf eine technische Anwendung  $\text{TiO}_2$ -photokatalytischer Abbauverfahren wurde auch die Detoxifizierung realer Abwässer untersucht. So wurden beispielsweise Deponiesickerwässer [82, 83] und Abwässer aus der textilverarbeitenden Industrie, wie auch der Papierindustrie [84] photokatalytisch gereinigt.

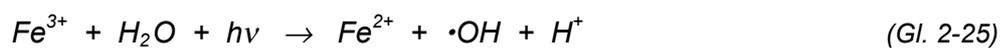
Die solarchemische Detoxifizierung von Wasserinhaltsstoffen, geht auf Ahmed und Ollis [62] zurück, die Chlorkohlenwasserstoffe in einem einfachen Rohrreaktor abbauten.

Wichtige Entwicklungen im Bereich der Photokatalysatoren sind in *Kap. 2.2.3* und *2.2.4* erläutert.

Neben diversen anderen Halbleitermaterialien (siehe *Abb. 2.1-4* und *Kap. 2.2.4.3*) wird auch die Photo-Fenton-Reaktion zur photokatalytischen Oxidation von Wasserinhaltsstoffen untersucht. Dabei wird nicht wie bei der Fenton-Reaktion, die gemäß *Gl. 2-24* im Dunklen abläuft,



mit ständiger Zugabe von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und  $\text{H}_2\text{O}_2$  gearbeitet, sondern das  $\text{Fe}^{2+}$  unter Bildung weiterer  $\cdot\text{OH}$ -Radikale zurückgebildet:



Diese Reaktion wurde 1894 von Fenton entdeckt [85] und ihr Mechanismus 1934 von Haber und Weiss aufgeklärt [86]. Mittels dieser photochemischen Reaktion konnten z.B. p-Chlorphenol [87], oder diverse Triazine [88] abgebaut werden.

Auch die Oxidation von Wasserinhaltsstoffen mittels Singulett-Sauerstoff  $^1\text{O}_2$  wurde von verschiedenen Autoren beschrieben [89-91]. Bei den nach *Gl. 2-8* bis *2-10* ablaufenden Reaktionen werden Farbstoffe wie Bengalrosa, Methylenblau und Eosin als Sensibilisatoren eingesetzt, wodurch die Ausnutzung elektromagnetischer Strahlung aus dem sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums ermöglicht wird.

## 2.2 Titandioxid

TiO<sub>2</sub> ist der meistverwendete Photokatalysator und wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet. Auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, seine speziellen Eigenschaften als Photokatalysator, sowie mögliche Verbesserungen derselben wird im Folgenden eingegangen werden.

### 2.2.1 Vorkommen von Titan - Darstellung und Verwendung von TiO<sub>2</sub>

Titan ist am Aufbau der Erdkruste mit 0,63 % beteiligt, was es zum neunthäufigsten aller Elemente und zweithäufigsten Übergangsmetall macht [2]. Es kommt vorwiegend als Illmenit (FeTiO<sub>3</sub>) und Rutil (TiO<sub>2</sub>, siehe Abb. 2.2-1) vor.

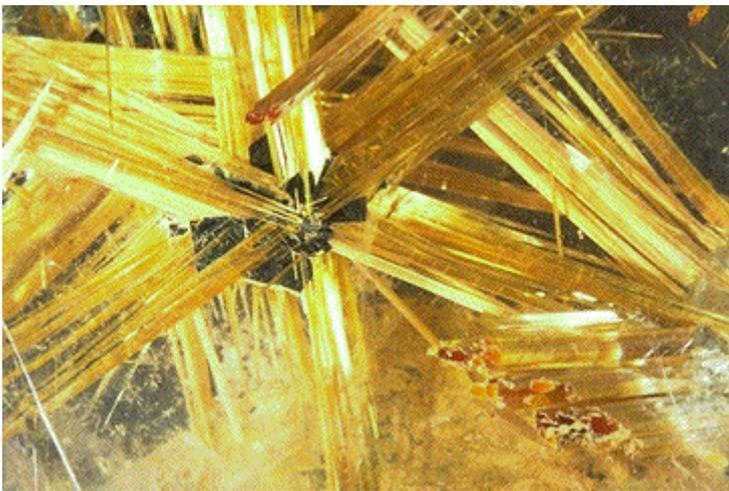


Abb. 2.2-1: Rutilnadeln in Quarz [92]

TiO<sub>2</sub> existiert in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen: Anatas (tetragonal), Rutil (tetragonal) und Brookit (orthorhombisch). Von diesen ist Rutil die thermodynamisch stabilste [1, 2, 93], bei Temperaturen über 700 °C gehen alle anderen Modifikationen in Rutil über [1].

Industriell wird TiO<sub>2</sub> hauptsächlich aus Illmenit nach dem *Sulfatverfahren* [2, 93] oder aus Rutil nach dem *Chloridverfahren* [2, 93] dargestellt.

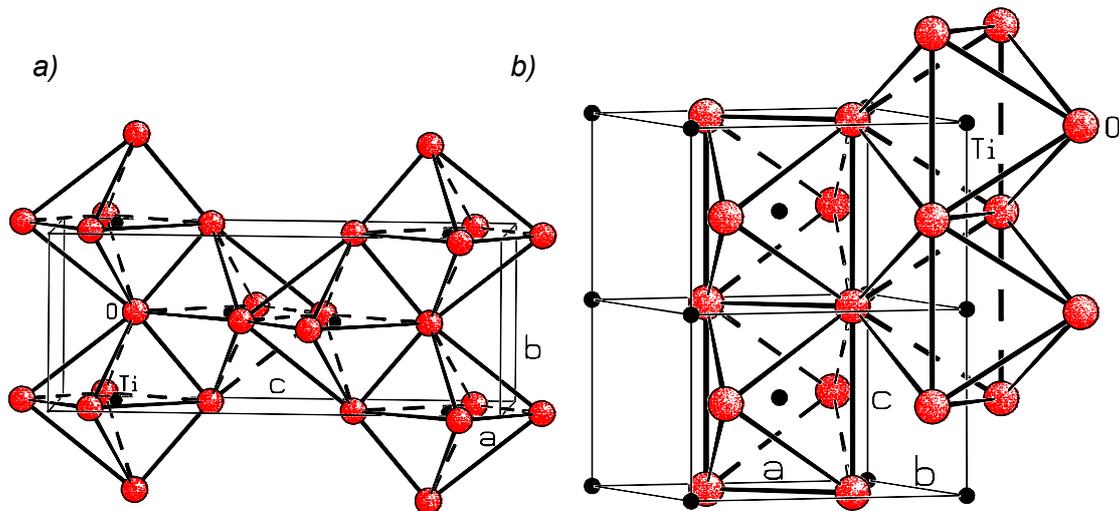
Verwendung findet TiO<sub>2</sub> hauptsächlich als Pigment (Farben, Überzüge, Druckfarben, Kunststoff, Fasern, und Papier), wobei hier das Rutil aufgrund seines höheren Brechungsindex (siehe Tab. 8-2) und auch seiner niedrigeren photokatalytischen Aktivität bevorzugt wird. Aufgrund seiner größeren Bandlücke absorbiert Anatas allerdings bei einer niedrigeren Wellenlänge (390 nm) als Rutil (420 nm), was zu einem höheren Weißgrad führt. Auch für keramische und glasartige Überzüge, Elektrokeramiken und als Katalysator, sowie für optische Gläser, als UV-Filter u.v.m. wird TiO<sub>2</sub> verwendet [93].

### 2.2.2 Physikalische und chemische Eigenschaften von TiO<sub>2</sub>

TiO<sub>2</sub> ist chemisch relativ inert. Es wird von HF und von heißer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angegriffen, ist in alkalischen und oxidierenden, sauren Schmelzen löslich und kann unter hohen Temperaturen und Abwesenheit von O<sub>2</sub> reduziert werden [1, 2].

Die Kristallstrukturen (Tab. 8-1) von Rutil und Anatas können als Ketten von TiO<sub>6</sub>-Oktaedern beschrieben werden, wobei jedes Ti<sup>4+</sup>-Ion oktaedrisch von sechs O<sup>2-</sup>-Ionen

umgeben ist (siehe *Abb. 2.2-2*). Im Rutil sind die Oktaeder leicht orthorhombisch verzerrt. Im Anatas sind die Oktaeder signifikant verzerrt, so daß sich eine niedrigere Symmetrie für Anatas ergibt. Die Ti-Ti-Abstände im Anatas sind länger, während die Ti-O-Abstände kürzer als im Rutil sind (siehe *Tab. 8-3*). Im Rutil ist jedes Oktaeder von 10 weiteren Oktaedern umgeben. Davon sind jeweils zwei kantenverknüpft und acht eckenverknüpft. Im Anatas ist jeder Oktaeder von acht anderen Oktaedern umgeben, vier davon eckenverknüpft und vier kantenverknüpft. Aus diesen strukturellen Unterschieden ergeben sich unterschiedliche Dichten und elektronische Bandstrukturen (siehe *Tab. 8-3*).



*Abb. 2.2-2: Kristallstrukturen der Anatas- (a) und der Rutilmodifikationen (b) von  $\text{TiO}_2$*

### 2.2.3 $\text{TiO}_2$ als Photokatalysator

#### 2.2.3.1 Darstellung

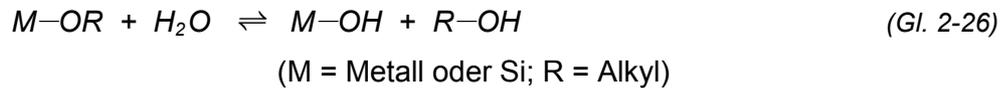
Eine häufig angewandte Methode zur Darstellung von  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren ist die Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  [94]. Großtechnisch werden  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren auch durch Gasphasenpyrolyse von  $\text{TiCl}_4$  hergestellt (P 25, Fa. Degussa). Übliche Darstellungsmethoden für Metalloxid-Katalysatoren sind die Fällung (Monometalloxide), die Mitfällung (Mehrkomponentenoxide) und das Sol-Gel-Verfahren. Im Gegensatz zur diskontinuierlichen Fällung, ist die Sol-Gel-Methode ein homogener Prozeß, bei der die Transformierung der Lösung zum Gel kontinuierlich ist.

Da die photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$  im wesentlichen durch seine Phasenzusammensetzung, seine Partikelgröße, seine spezifische Oberfläche, sowie die Porosität bestimmt wird, sind diese Parameter bei der Darstellung zu berücksichtigen [95, 96].

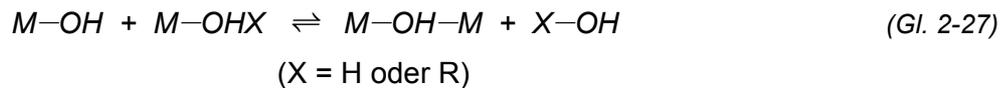
Während der langsamen Fällung werden Hydrosole gebildet, die sich langsam durch das gesamte Volumen vernetzen und ein Hydrogel bilden. Um zu verhindern, daß die gebildeten Strukturen zusammenfallen, d.h. die Poren des Materials schrumpfen, was

zu einer Verringerung der Oberfläche und damit der aktiven Katalysatorplätze führt, setzten Nicolaon und Teichner [97] 1968 erstmals Metallalkoxide in alkoholischer Lösung ein. Die zur Hydrolyse notwendige Wassermenge kann dabei kontrolliert werden. Der Prozeß verläuft dann über folgende Reaktionsschritte [98]:

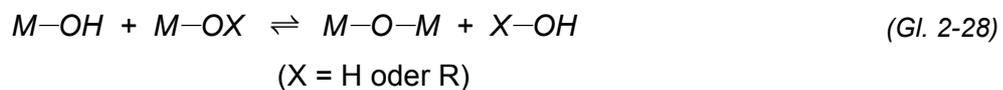
*Hydrolyse (Hydroxilierung des Metallalkoxids)*



*Olierung (Kondensation unter Bildung von Hydroxibrücken)*



*Oxilierung (Kondensation unter Bildung von Sauerstoffbrücken)*



Für die Darstellung von Aerogelen wird das Lösungsmittel anschließend unter superkritischen Bedingungen entfernt. Um TiO<sub>2</sub>-Pulver mit definierter Partikelgröße herzustellen, ist z.B. die langsame Hydrolyse von Ti-Alkanolaten nach einem modifizierten Sol-Gel-Verfahren geeignet [99]. Über die Menge an Alkohol in der Lösung kann die Partikelgröße variiert werden. Die Entfernung von Wasser und Alkohol geschieht durch Tempern unter moderaten Bedingungen. Beim Tempern der Proben dürfen keine organischen oder anorganischen Verbindungen zurückbleiben, die den photokatalytischen Abbau durch "Hole-Scavenging" oder die Analyse der Proben behindern. Um zu erreichen, daß überwiegend Anatas vorliegt darf die Temperatur 600 °C nicht überschreiten (siehe unten), da der Phasenübergang zum Rutil oberhalb 700 °C stattfindet. Auch die irreversible Dehydroxilierung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche, die beim Phasenübergang zum Rutil stattfindet, ist ab diesen Temperaturen zu beobachten. Im Bereich zwischen 600 und 800 °C sinkt die Anzahl der Oberflächenhydroxylgruppen kontinuierlich ab. Die Aktivität des Photokatalysators wird dabei stark verringert [100].

Die spezifische Oberfläche von TiO<sub>2</sub> nimmt beim Tempern in diesem Temperaturbereich ebenfalls ab. Dies geschieht sprunghaft [100, 101] und ist durch ein Zusammensintern des Pulvers zu erklären.

### 2.2.3.2 Oberfläche und Acidität

Die Oberfläche von Metalloxiden ist mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen bedeckt, welche an der aktiven Oberfläche als monomolekulare Schicht chemisorbiert sind (siehe Abb. 2.2-3).

Die Adsorptionswärme dieser  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle beträgt ca. 600 - 670 kJ/mol. Darüber befinden sich 50 - 300 weitere Schichten, welche in Abhängigkeit von den Van-der-Waals-Kräften physisorbiert sein können (Adsorptionswärme ca. 8 - 20 kJ/mol). Beim  $\text{TiO}_2$  besteht die erste, chemisorbierte Schicht aus Oberflächenhydroxylgruppen, die sich wie Brønstedt-Säuren verhalten, da sie durch die Oberflächenladung polarisiert sind [95]. Pro  $\text{nm}^2$  befinden sich 4 - 5 Hydroxylgruppen auf der Oberfläche von

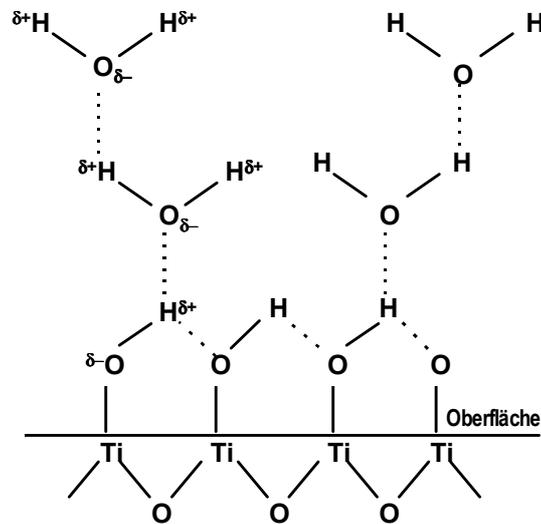


Abb. 2.2-3: Schichtanordnung von Wassermolekülen an der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  [95]

$\text{TiO}_2$ -Partikeln [102]. Die Oberflächenhydroxylgruppen von Metalloxiden können wegen ihres *amphoteren* Charakters je nach pH-Wert der Lösung protoniert



oder deprotoniert



werden. Der isoelektrische Punkt der Oberfläche (IEPS) - auch "zero point of charge" ( $\text{pH}_{\text{zpc}}$ ) genannt - hängt von der freien Standardbildungsenergie der Reaktion



ab [44, 103,]:

$$\text{pH}_{\text{zpc}} = \frac{1}{2} \left( \frac{-\Delta G^\circ}{2,3 RT} \right) \quad (\text{Gl. 2-32})$$

$\text{pH}_{\text{zpc}}$  ist der pH-Wert des Metalloxids in Wasser, bei dem gleichviel  $\text{MO}^-$  wie  $\text{MOH}_2^+$  vorliegt. Bei  $\text{TiO}_2$  liegt er bei ca. 3,5 - 6,7 (siehe Tab. 8-2) [104]. Bei pH-Werten unterhalb des  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  beobachtet man eine erhöhte heterogene photokatalytische Aktivität für anionische Elektronendonatoren und -acceptoren, während bei  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$  eine höhere Aktivität für kationische Elektronendonatoren und -acceptoren festzustellen ist. Wäre die Veränderung der Aktivität hauptsächlich auf die Verschiebung der Bandkanten des Photokatalysators mit dem pH-Wert der Lösung zurückzuführen - das Redoxpotential der  $e_{\text{CB}}^-$  und  $h_{\text{VB}}^+$  fällt mit steigendem pH-Wert um 59 mV je pH-Einheit

- so würde die Oxidationsrate für kationische Elektronendonatoren mit steigendem pH fallen. Dies ist jedoch nicht der Fall [44, 105-108].

### 2.2.3.3 *Anatas und Rutil*

Von den beiden  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Anatas und Rutil besitzt Anatas prinzipiell die besseren photokatalytischen Eigenschaften. Durch seine größere Bandlücke von 3,3 eV (siehe Kap. 2.2.2) besitzt es eine höhere Aktivität, die weniger einem höheren Oxidationspotential (die Lage der Valenzbänder von Anatas und Rutil ist annähernd gleich), als mehr der Lage der Leitungsbander zuzuschreiben ist. Das Leitungsband des Rutils liegt 0,3 eV unter dem des Anatas, was bewirkt, daß anders als beim Anatas, das Reduktionspotential hier nicht ausreicht, um durch einfallendes Licht gebildete  $e_{CB}^-$  durch Reduktion von  $\text{O}_2$  (siehe Gl. 2-14) zu entfernen, wodurch die Rekombinationsrate von  $h_{VB}^+$  mit  $e_{CB}^-$  sehr hoch ist. Dies wurde durch Photoleitfähigkeitsmessungen bestätigt. In Suspensionen von Rutil konnte, anders als beim Anatas, die Bildung von  $\cdot\text{OH}$  nicht nachgewiesen werden [94, 109].

Das kommerziell erhältliche  $\text{TiO}_2$ -Pulver P 25 allerdings weist, obwohl zu ca. 40 % aus Rutil und zu ca. 60 % aus Anatas bestehend, eine höhere photokatalytische Aktivität als viele reine Anataspulver auf, obwohl diese z.T. eine wesentlich höhere spezifische BET-Oberfläche besitzen [101, 110, 111]. Die Ursache hierfür wird in Kap. 2.2.4.3 besprochen.

### 2.2.3.4 *Quantenteilchen*

Das Bestreben, immer kleinere Katalysatorpartikel herstellen zu können ist nicht allein in der damit einhergehenden Zunahme an Oberfläche und damit der Anzahl der aktiven Zentren zu begründen, vielmehr ändern sich auch andere Eigenschaften von Katalysatoren mit abnehmender Partikelgröße. Fällt der Radius von Partikeln unter einen kritischen Radius von ca. 10 nm (kleiner als der Bohrradius des ersten angeregten Zustandes [39]), so wird die Anzahl der Oberflächenatome vergleichbar mit der der Atome im Kern des Partikel. Es verändern sich deren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Teilchen mit einem Radius von über 100 nm heißen Makropartikel und bilden in Wasser trübe Suspensionen. Partikel mit einem der Radius unter 100 nm bilden kolloidale Lösungen, die mit bloßen Auge klar erscheinen. Fällt die Größe kristalliner Halbleiterpartikel unter einen kritischen Radius von ca. 10 nm, scheinen sich die Ladungsträger quantenmechanisch wie Teilchen im Kasten zu verhalten, d.h. ihre Energieniveaus sind gequantelt. Somit haben die Zustände der Elektronen diskreten Charakter.

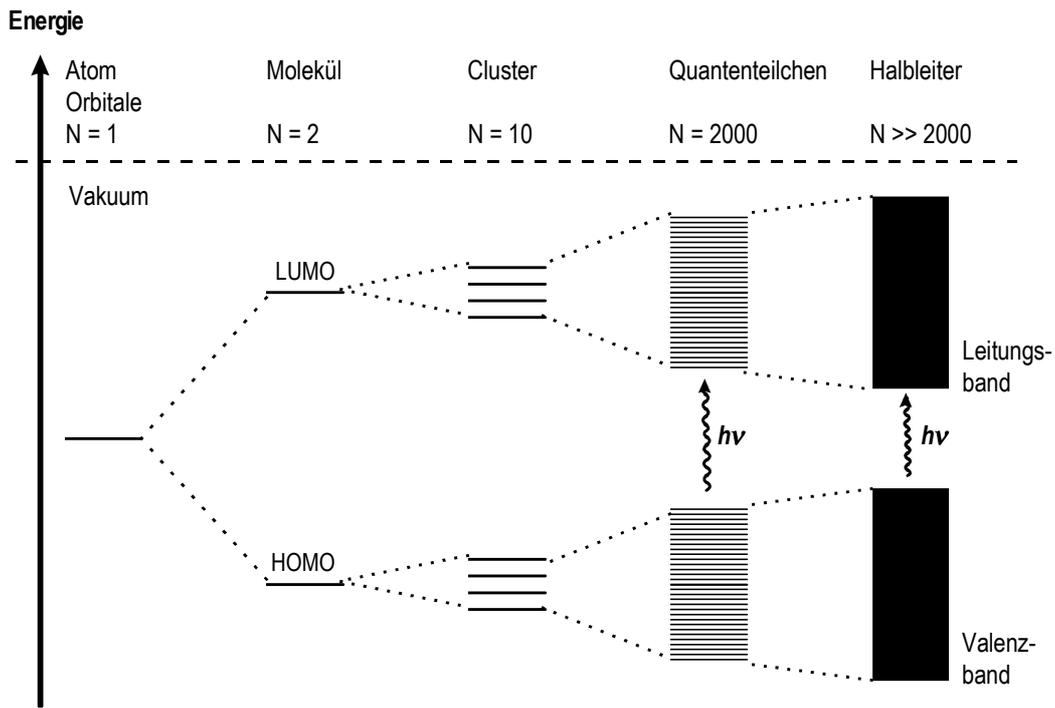


Abb. 2.2-4: MO-Modell für ein Anwachsen von Partikeln um  $N$ -Monomere Einheiten [44]

Die Abstände zwischen diesen Energieniveaus betragen  $E_F/N$ , wobei  $N$  die Anzahl der Atome in einem Partikel ist. In erster Näherung ist die Energie der quantisierten Energieniveaus invers proportional zur effektiven Masse  $m_{eff}$  der Ladungsträger und zum Quadrat des Partikeldurchmessers  $r_p$ . Daraus resultiert eine Vergrößerung der Bandlücke sowie eine Verschiebung der Bandkanten mit abnehmender Partikelgröße (siehe Abb. 2.2-4) [112-114, 37].

Die angegebenen Energien für die Bandlücke eines Partikels sind allerdings nicht identisch mit der freien Energie eines Elektronen-Loch-Paars.

Die Energie eingefangener Elektronen hängt auch von der Anzahl der für ihn zugänglichen Haftstellen im Verhältnis zu den Translationszuständen eines freien Elektrons im Leitungsband ab, welches eine sehr viel höhere Entropie besitzt.

Als die "Tiefe" der Haftstellen wird die Differenz der inneren Energie des Leitungsbandes und des Niveaus der Haftstellen bezeichnet (siehe Abb. 2.2-5). In sehr kleinen Partikeln ist die Energie eines eingefangenen Elektronen-Loch-Paars kleiner als die Bandlücke [37].

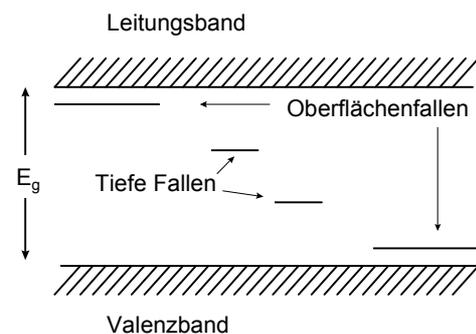


Abb. 2.2-5: Niveau der Haftstellen für Ladungsträger im Verhältnis zur Bandlücke [37]

## 2.2.4 Modifizierung der Eigenschaften von $TiO_2$

### 2.2.4.1 Dotierte $TiO_2$ -Photokatalysatoren

Da beim Einsatz der Sonne als Strahlungsquelle lediglich ca. 5 % des emittierten Strahlungsspektrums für die photokatalytische Detoxifizierung nutzbar sind, liegt es nahe, diesen Anteil vergrößern zu wollen. Die Bandlücke entspricht bei einer Energie von 3,2 eV einer Wellenlänge von 390 nm. Um einen größeren Teil der elektromagnetischen Strahlung zur Anregung nutzen zu können, wird u.a. versucht, durch Dotierung der Photokatalysatoren deren Absorption in den sichtbaren Teil des Sonnenspektrums zu verschieben.

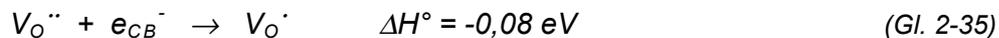
Eine Steigerung der Aktivität des Photokatalysators ist zudem erwünscht. In der Literatur wird vor allem die Dotierung von Anatas mit  $Fe^{III}$  beschrieben [37, 115-117]. Hier wird die Rekombination der Ladungsträger verzögert, indem Fehlstellen im Gitter erzeugt werden. Werden  $Ti^{IV}$ -Gitterplätze mit  $Fe^{III}$  besetzt ( $|Fe^{III}|_{Ti}$ ) so wird der Ladungsausgleich durch Sauerstofffehlstellen  $V_O^{\cdot\cdot}$  erzielt [37]:



Dabei entstehen Haftstellen für  $e_{CB}^-$ :



und  $h_{VB}^+$  werden nach



abgefangen [37, 116]. Auch andere Autoren fanden eine Erniedrigung der Rekombinationsrate durch Dotierung von  $TiO_2$  mit Fe (0,5 Gew.%) oder V (0,5 Gew.%), nicht aber mit Mo (0,5 Gew.%) [117]. Bahnemann et al. [115] untersuchten die Abhängigkeit der Aktivität von der Fe-Konzentration im  $TiO_2$ , und fanden für den Abbau von Dichlorsäure (DCA) ein Optimum bei 2,5 Atom%. Der für den Abbau optimale pH-Wert lag hier bei 2,6. Choi et al. [118] untersuchten 21 Dotierungselemente auf ihren Einfluß auf die Aktivität von  $TiO_2$ -Quantenteilchen beim reduktiven, wie auch beim oxidativen Abbau chlororganischer Verbindungen. Sie fanden z.B. eine mehr als 10-fache Steigerung der photokatalytischen Aktivität von  $TiO_2$  durch Dotierung mit  $Fe^{III}$ ,  $Mo^V$ ,  $Os^{III}$  und  $Ru^{III}$ . Sie formulierten eine Abhängigkeit der Photoreaktivität von der Konzentration des Dotierungselementes, von dessen Energieniveau im  $TiO_2$ -Gitter, der Konfiguration der d-Elektronen und dem Oxidationszustand des Dotierungselementes, sowie von der Art des Einbaus (Substitution oder Einlagerung).

Auch die Dotierung von Rutil (zur Verwendung als Pigment) wurde untersucht [119]. Hier wurde eine Erhöhung der Rekombinationsrate durch Dotierung mit Mo und V gefunden. Dies wurde durch das Einfügen von Energieniveaus in den Bereich der Verbotenen Zone (Bandlücke) erklärt. Aus diesen Energieniveaus werden Elektronen einge-

fangen, um dann als Elektronen-Donoren zu wirken. Diese Energieniveaus wirken so als Rekombinationszentren.

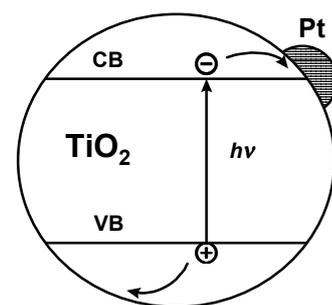
#### 2.2.4.2 Edelmetallbeschichtete $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Bei der Beschichtung eines Halbleiterpartikels mit einem Edelmetall wird der photokatalytische Prozeß infolge der Modifizierung der Oberfläche verändert. Es können hierbei sowohl die Reaktionsraten, als auch die Produktbildung beeinflusst werden. Die Steigerung der photokatalytische Aktivität wurde zuerst bei Untersuchungen zur Wasserspaltung mittels Pt-beschichtetem  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysator festgestellt [120].

Betrachtet man ein Metall und einen Halbleiter getrennt voneinander, so besitzen sie unterschiedliche Fermi-Niveaus. Werden sie miteinander in elektrischen Kontakt gebracht, etwa durch Abscheiden eines Metalls auf einem Halbleiterpartikel, so gleichen sich ihre Fermi-Niveaus durch Wanderung von Ladungsträgern an. Dabei werden die Bänder des Halbleiters zur Oberfläche hin entsprechend gebogen. Scheidet man z.B. ein Edelmetall wie Pt auf einem  $\text{TiO}_2$ -Partikel ab, wobei ersteres eine höhere Elektronenaffinität besitzt als letzteres, so wandern  $e_{CB}^-$  vom  $\text{TiO}_2$  zum Pt, bis deren Fermi-Niveaus gleich sind. Dabei baut sich an der Grenzfläche auf Seiten des Pt negative Überschussladung auf, während sich auf der  $\text{TiO}_2$ -Seite eine Verarmungsschicht ausbildet, da  $e_{CB}^-$  ins Pt wandern. Dabei biegen sich die Bänder des  $\text{TiO}_2$  zur Grenzschicht hin nach oben. Die entstandene Raumladungsschicht wird Schottky-Barriere genannt [40].

Wie in *Abb. 2.2-6* dargestellt, dient das Edelmetall an der Halbleiteroberfläche als Elektronenfalle (n-Halbleiter). Wird der Halbleiter angeregt, so unterdrückt die so erzielte Ladungstrennung die Rekombination der Ladungsträger  $e_{CB}^-$  und  $h_{VB}^+$ . Dieses wurde durch Photoleitfähigkeitsmessungen bestätigt. Auf diese Art und Weise können die Valenzbandlücken an der Oberfläche des Photokatalysatorpartikels zur Oxidation (z.B. von Wasserinhaltsstoffen) genutzt werden [40].

Die Oberfläche des Photokatalysators ist dabei nur zu einem geringen Teil mit Edelmetall-Clustern bedeckt, wie mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) festgestellt wurde [121]. Aufgrund der bereits beschriebenen Eigenschaften des  $\text{TiO}_2$  und der zusätzlichen katalytischen Eigenschaften des Pt ist Pt- $\text{TiO}_2$  das meistuntersuchte Edelmetall/Photokatalysator-System. Es wird vor allem dort eingesetzt, wo Gase an der katalysierten Reaktion beteiligt sind [122-128].



*Abb. 2.2-6: Schematische Darstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysators mit Pt-Partikel an der Oberfläche [40]*

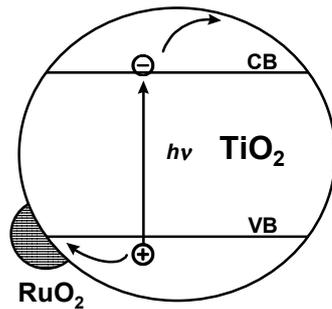


Abb. 2.2-7: Schematische Darstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysators mit  $\text{RuO}_2$ -Partikel an der Oberfläche [40]

Die gegenteilige Wirkung kann durch Aufbringen von  $\text{RuO}_2$  auf die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche erzielt werden. Die  $\text{RuO}_2$ -Zentren wirken als Loch-Haftstellen (siehe Abb. 2.2-7) und können dadurch die Aktivität des Photokatalysators für Reduktionsreaktionen steigern. Auch ein p-Halbleiter bewirkt so eine Reduzierung der Rekombinationsrate der Ladungsträger [124, 129, 130].

Auch andere Edelmetalle wurden bereits zur Modifizierung der Photokatalysatoreigenschaften von  $\text{TiO}_2$  eingesetzt, wie z.B. Ag [131, 124], Pd [132], Au [133], Hg [124], Os [130].

#### 2.2.4.3 Gekoppelte Photokatalysatoren

Durch die Kopplung verschiedener Photokatalysatoren unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung oder Phasen können ebenfalls grundlegende Eigenschaften des Photokatalysators beeinflusst werden. Bei der Kopplung zweier Halbleiterkolloide unterschiedlicher Energieniveaus kann eine Ladungstrennung erreicht werden (siehe Abb. 2.2-8). So können beispielsweise Elektronen aus dem Leitungsband von CdS in das des  $\text{TiO}_2$  gepumpt werden. Die Löcher verbleiben im Valenzband des CdS. Der Einfang der Elektronen findet an  $\text{Ti}^{4+}$ -Zentren an der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche statt. Dies führt zu einem breiten Absorptionsband des Sandwich-Photokatalysators von 550 - 760 nm [40, 42]. Auf diese Art und Weise können Photokatalysatoren mit kleiner Bandlücke dazu benutzt werden, Photokatalysatoren mit großer Bandlücke anzuregen.

Desweiteren wurden z.B. die Systeme  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  [134], und  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  [135], untersucht. Auch die Verbrückung von CdS und  $\text{TiO}_2$  mittels Mercapto-carbonsäuren wurde angewandt, um die Partikelgröße des auf dem beschichteten  $\text{TiO}_2$  abgeschiedenen CdS zu kontrollieren [136].

Neben der Kopplung zweier Photokatalysatormaterialien unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung kann auch das Vorhandensein verschiedener Phasen ein und derselben chemischen Verbindung in einem Photokatalysatorpartikel die Rekombination der durch einfallende Strahlung erzeugten Ladungsträger verzögern.

Nicht zuletzt muß auch der reine  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysator P 25 als gekoppelter Photokatalysator angesehen werden, da seine verhältnismäßig hohe Aktivität auf seine Zusammensetzung aus Anatas, Rutil und amorphem  $\text{TiO}_2$  zurückzuführen ist [94]. Es gren-

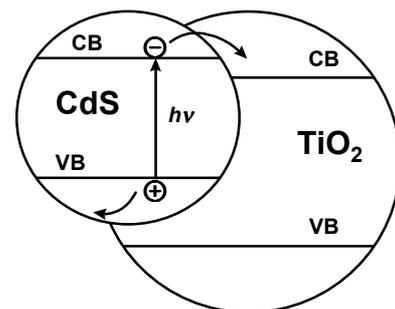


Abb. 2.2-8: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen zwei Halbleiterkolloiden: CdS und  $\text{TiO}_2$  [42]

zen somit Zentren von Anatas und Rutil aneinander, ebenso von amorphem Material mit Anatas und Rutil.

Es ergibt sich somit ein komplexes System aus gekoppelten Zonen verschiedener Phasen von  $\text{TiO}_2$ , die sich in der Größe ihrer Bandlücke und in der Lage ihres Fermi-Niveaus unterscheiden. Die kleinere Bandlücke des amorphen  $\text{TiO}_2$  wird durch die geringe Teilchengröße aufgeweitet, wodurch das Fermi-Niveau über dem des Anatas liegt. Durch das Aneinandergrenzen der oben genannten unterschiedlichen Phasen erniedrigt sich die Rekombinationsrate von  $e_{CB}^-$  und  $h_{VB}^+$ . Allerdings wird durch die Vielzahl aneinandergrenzender Zonen unterschiedlicher Phasen, die ein unterschiedliches Fermi-Niveau besitzen, auch die Wanderung der Ladungsträger eingeschränkt [94, 109].

#### 2.2.4.4 Farbbeschichtete Photohalbleiter als Photokatalysatoren

Eine weitere Möglichkeit auch längerwellige Strahlung des Sonnenspektrums für die Anregung von Halbleitern mit großer Bandlücke wie z.B.  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SnO}_2$  nutzen zu können, ist die Kopplung von Farbstoffen als Sensibilisatoren an Halbleiterpartikel. Fixiert an einen Halbleiterpartikel können Farbstoffe nach Anregung durch elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich ein Elektron ins Leitungsband des Halbleiters injizieren. Dieses Elektron kann dann an einen an der Partikeloberfläche adsorbiertes Acceptor-molekül abgegeben werden (siehe Abb. 2.2-9) [40, 137]. Dieses kann dann z.B. reduktiv abgebaut werden. Es wurden z.B. Erythrosin B [36], Bengalrosa [138], Chlorophyllin [139], Eosin Y [140] und Analoga von  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  [141] als Sensibilisatoren gekoppelt an  $\text{TiO}_2$  eingesetzt.

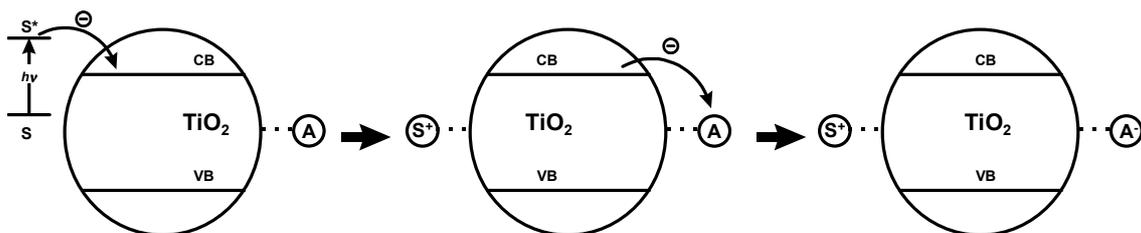


Abb. 2.2-9: Schematische Darstellung der Anregung von Halbleitern durch Farbstoffe als Sensibilisatoren [40]

Probleme ergeben sich erwartungsgemäß aus der möglichen Oxidation des Sensibilisatormoleküls, da die Oxidation in Anwesenheit von gelöstem  $\text{O}_2$  (siehe auch Abb. 2.2-10) irreversibel ist [142].

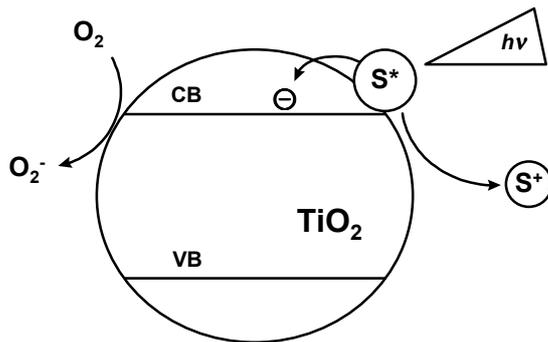


Abb. 2.2-10: Schematische Darstellung der Injektion von Ladung eines angeregten Sensibilisators ( $S^*$ ) ins Leitungsband eines Halbleiters mit großer Bandlücke [143]

Beim photokatalytischen Abbau von Farbstoffen mit  $TiO_2$  als Katalysator kann man sich dies ebenfalls zunutze machen. Werden diese Farbstoffe durch sichtbares Licht angeregt, so können sie Elektronen ins Leitungsband des Photokatalysators abgeben. Der Photokatalysator vermag nun seinerseits Sauerstoff zu reduzieren (siehe Abb. 2.2-10) und somit reaktive Spezies zum oxidativen Abbau der farbigen Verbindungen zu generieren,

dabei entstehen wiederum Löcher, bzw. Oberflächendefektelektroden, welche ebenfalls zur Oxidation des Farbstoffes zur Verfügung stehen [143, 144].

### 2.3 Umweltproblematik bei der Verwendung mit Übergangsmetallen dotierter Photokatalysatoren

Beim Einsatz dotierter, beschichteter oder gekoppelter Photokatalysatoren ist nicht nur deren photokatalytische Aktivität relevant, sondern auch die Folgen ihres Einsatzes, sofern die zur Dotierung, Beschichtung oder Kopplung verwendeten Elemente (zumeist Übergangsmetalle) oder Verbindungen (zumeist Metall-Chalkogenide), beziehungsweise deren Bestandteile, öko- oder human toxikologisch bedenklich sind.

Photokatalysatoren sind bei ihrem Gebrauch von der Sonne abgestrahlter elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt. Die Vorgänge, die in diesen Halbleitern bei Einwirkung von Strahlung hinreichender Energie ablaufenden, können irreversibel sein (z.B. Oxidation von Dotierungselementen durch Einfang von  $h_{VB}^+$  ("hole-trapping" [117])). Dabei können Ionen in die bestrahlte Lösung abgegeben werden.



werden können. In *Abb. 2.3-1* sind mögliche Reaktionen eines Metalls *M* mit verschiedenen Arten von Wasserinhaltsstoffen wiedergegeben. Es werden auch verschiedene Möglichkeiten der Wechselwirkung von Partikeln im Wasser gezeigt. Typische Inhaltsstoffe natürlicher Gewässer, welche als Komplexbildner fungieren können, sind in *Abb. 2.3-2* dargestellt.

### 2.3.1 Toxikologie einiger relevanter Übergangsmetalle

Da  $\text{TiO}_2$  als humantoxikologisch unbedenklich gilt [93, 146, 147], und es zudem in Produkten wie Lebensmitteln, Kosmetika und Wandfarben Anwendung findet, soll sich die Betrachtung der Toxizität der Photokatalysatoren auf Übergangsmetalle beschränken, welche sich als besonders geeignet für die Dotierung von Photokatalysatoren zum Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  erwiesen haben (siehe *Kap.-4.2.1.9*).

#### *Eisen:*

Fe ist ein essentielles Spurenelement für den Menschen. Dabei sollte eine täglich Dosis von 0,8 mg/kg Körpergewicht, unabhängig von der Bindungsform nicht überschritten werden. Wird dieser Grenzwert durch für den Körper verfügbare Fe-Verbindungen über einen längeren Zeitraum überschritten, kann dies z.B. zu Diabetes mellitus oder Leberzirrhose führen. Demgegenüber leidet aber ein Großteil der Weltbevölkerung unter Fe-Mangel, da die Bioverfügbarkeit von Fe von der Bindungsform und der Oxidationsstufe abhängt. Da Fe 5 % der Erdkruste ausmacht, sollte eine eventuelle Verwendung Fe-dotierter Photokatalysatoren kein ökotoxikologisches Problem darstellen [29].

#### *Molybdän:*

Obwohl die Erdkruste nur 1 - 2 mg/kg Mo enthält, ist Mo ein essentielles Spurenelement für den Menschen. Im menschlichen Körper hängt der Mo-Metabolismus eng mit dem Cu- und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Metabolismus zusammen [148]. Aus Tierexperimenten ist bekannt, daß eine erhöhte Mo-Gabe zu einem Defizit an ebenfalls essentiellen Cu führt [29].

Der menschliche Körper benötigt ca. 0,1 mg Mo/Tag, wobei durch normale Ernährung 0,1 - 0,3 mg Mo/Tag aufgenommen werden. Eine Tagesdosis von 0,01 mg Mo/kg Körpergewicht sollte nicht überschritten werden, da es sonst zu einem hohen Harnsäurespiegel im Blut und folgedessen zu Gicht kommen kann. Da Mo vom menschlichen Körper schnell eliminiert wird, ist die Toxizität von Mo gegenüber der anderer Schwermetalle als moderat einzuschätzen [29].

#### *Platin:*

Die Platinmetalle Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt kommen zusammen zu etwa 7 - 10 Gew.-% in der Erdkruste vor [1]. Die oralen  $\text{LD}_{50}$  (Ratte)-Werte liegen für die verschiedenen Pt-Verbindungen zwischen 25 mg/kg ( $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ , wasserlöslich) und

> 8000 mg/kg (PtO<sub>2</sub>, wasserunlöslich). Einige der giftigen Halogeno-Pt-Komplexe können bei bestimmten Personengruppen zudem zu einer Platinallergie führen, die sich u.a. in Kontaktdermatitis und Asthma äußert. Die Ökotoxizität von Pt-Verbindungen, die durch Pt -haltige Autokatalysatoren in die Umwelt gelangen, wird kontrovers diskutiert [29].

#### Ruthenium:

Ru ist das seltenste der Platinmetalle [1]. Die meisten Ru-Verbindungen sind leicht toxisch, wobei die oralen LD<sub>50</sub>-Werte zwischen 210 mg/kg für RuCl<sub>3</sub> (Guineaschwein) und 1250 mg/kg für RuCl<sub>3</sub>OH (Ratte) liegen. Aufgrund der Seltenheit dieses Metalles sind keine Untersuchungen über Ökotoxikologie und Metabolismus des Ru bekannt [29].

### 2.3.2 Komplexchemie der Übergangsmetalle

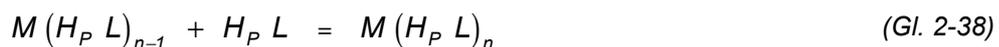
Die Stabilität eines Komplexes in wässriger Lösung wird durch die Komplexbildungskonstante  $\beta_{mn}$  zum Ausdruck gebracht [1]:



(M = Zentralatom und L = Ligand)

$$\beta_{nm} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n} \quad (\text{Gl. 2-37})$$

Desweiteren wird eine Stufenbildungskonstante  $K_n$  definiert, die für die schrittweise Addition eines protonierten Liganden gilt [1]:



$$H_P L : K_n = \frac{[M (H_P L)]}{[M (H_P L)_{n-1}] [H_P L]} \quad (\text{Gl. 2-39})$$

$K_n$  und  $\beta_{nm}$  hängen über die Beziehung

$$\beta_{nm} = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \quad (\text{Gl. 2-40})$$

zusammen [1].

Beispielhaft werden im Folgenden Bildungskonstanten für Komplexe mit EDTA als Liganden betrachtet, da EDTA ein Chelatkomplexbildner ist, welcher häufig in industriellen Abwässern vorkommt [11], und durch Kosmetika und z.T. auch durch Lebensmittelkonserven in kommunale Abwässer gelangt.

Liganden, die mit dem Zentralatom einer schwerlöslichen Substanz einen stabileren löslichen Komplex bilden, erhöhen die Verfügbarkeit des Zentralatoms in der Lösung [149], wie die untenstehenden Reaktionsgleichungen dies exemplarisch für TiO<sub>2</sub> in Wasser beschreiben [150, 153]:



Im Folgenden sollen die Komplexe ausgewählter Liganden mit Übergangsmetallen diskutiert werden, welche sich als besonders gut geeignete Dotierungselemente für den photokatalytischen Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  erwiesen haben.

#### Eisen:

In Tab. 1 ist eine Auswahl an Löslichkeitsprodukten  $K_{s0}$  und Komplexbildungskonstanten für Fe-Verbindungen aufgeführt [150-152,]. Im folgenden sollen die Konstanten im einzelnen diskutiert werden.

Tab. 2.3-1: Auswahl an Konstanten für Fe-Verbindungen bei  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [150-152]

Nr.	GG-Reaktion bzw. Komplex	Konst.	log(Wert)
1	$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$	$K_{s0}$	-15,1
2	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$	$K_{s0}$	-39,4
3	$\text{Fe}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\beta$	3,7
4	$\text{FeSO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_1$	2,20
5	$\text{Fe}^{2+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe EDTA}]^{2-}$	$K_1$	14,33
6	$\text{Fe}^{3+} + \text{EDTA}^{4-} \rightleftharpoons [\text{Fe EDTA}]^-$	$K_1$	25,1

Die Konstanten der Reaktionen Nr. 1 und 2 zeigen, daß die Konzentration an  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in einer basischen Lösung gering ist. Nach Reaktion Nr. 3 ist in einer ammoniakalischen Lösung ein Großteil des  $\text{Fe}^{2+}$  komplexiert. EDTA komplexiert nach den Reaktionen Nr. 5 und Nr. 6  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$  stark.

#### Molybdän:

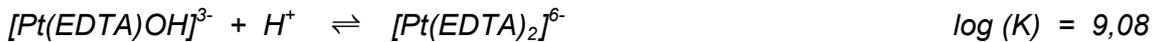
In wäßriger Lösung beträgt die Löslichkeit von  $\text{MoO}_3$   $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dies entspricht  $2000 \text{ mg MoO}_3 / \text{l}$  [153].  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  bildet mit EDTA verschiedene stabile Komplexe, von denen exemplarisch folgender aufgeführt ist [152]:



#### Platin:

Metallisches Platin ist in wäßrigen Lösungen bei allen pH-Werten stabil, außer in Gegenwart starker Oxidationsmittel und Komplexbildner.  $\text{PtO}_2$  ist unlöslich im sauren und neutralen Milieu. In alkalischen und insbesondere in ammoniakalischen Lösungen liegt

es in komplexierter Form vor. Durch EDTA werden  $\text{Pt}^{2+}$ -Ionen in verschiedenen Komplexen gebunden von denen folgender beispielhaft aufgeführt ist:



*Ruthenium:*

Ru wird durch Wasser und nicht komplexbildende Säuren nicht angegriffen. Durch oxidierende alkalische Lösungen wird es relativ leicht korrodiert.  $\text{RuO}_2$  ist in geringem Maße löslich im sauren Milieu [151]:



*Komplexierung von Metallen an der Oberfläche von Metalloxid-Partikeln:*

Die  $\text{O}-\text{M}$  Bindung an der Oberfläche von Metalloxiden  $\text{M}_n\text{O}_m$  kann nicht nur durch das Konkurrieren von Liganden mit dem Oxidsauerstoff geschwächt sein; an den die Oberfläche von Metalloxiden bedeckenden  $\text{OH}$ -Gruppen können sich wiederum andere Metalle  $\text{Z}^{n+}$  anlagern, die mit dem gebundenen Metall  $\text{M}^{n+}$  um den Oxidsauerstoff konkurrieren. Ebenso wichtig ist die Tatsache, daß beim Dotieren einer Substanz Gitterdefekte entstehen, welche zusätzliche Angriffspunkte für Reaktanden bieten [37, 154].



### 3 VERWENDETE ANALYSEMETHODEN

#### 3.1 Methoden zur Bestimmung anorganischer und organischer Stickstoffverbindungen

##### 3.1.1 Hochleistungsionenaustauschchromatographie

###### 3.1.1.1 Entwicklung

Zur Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  können diverse Analysenmethoden herangezogen werden. Neben der Spektralphotometrie (siehe Kap. 1.1.3) hat sich hier die Ionenchromatographie (IC) durchgesetzt. Die Hochleistungs-Ionenaustauschchromatographie (HPIC) wurde als analytische Methode im Jahre 1975 von Small, Stevens und Bauman [155] eingeführt. Die Trennung wurde hierbei mithilfe einer Ionenaustauschsäule und eines basischen Eluenten ( $\text{NaOH}$ - oder  $\text{NaHCO}_3^-/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung) erreicht. Zur Detektion wurde ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet. Zur Unterdrückung der Leitfähigkeit des Eluenten wurde eine Kationenaustauschsäule verwendet.

Bei der 1979 durch Gjerde, Fritz und Schmuckler beschriebenen sog. Einsäulenionenaustauschchromatographie (SCIC) wird ein Säulenaustauschmaterial mit besonders niedriger Kapazität (0,005 - 0,2 mequiv./g) verwendet. Die Ionen werden mittels Eluenten sehr niedriger Leitfähigkeit (niedrig konzentrierte Lösungen von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Salzen organischer Säuren) auf der Säule aufgetrennt und anschließend direkt der Leitfähigkeitsdetektion zugeführt [156, 157].

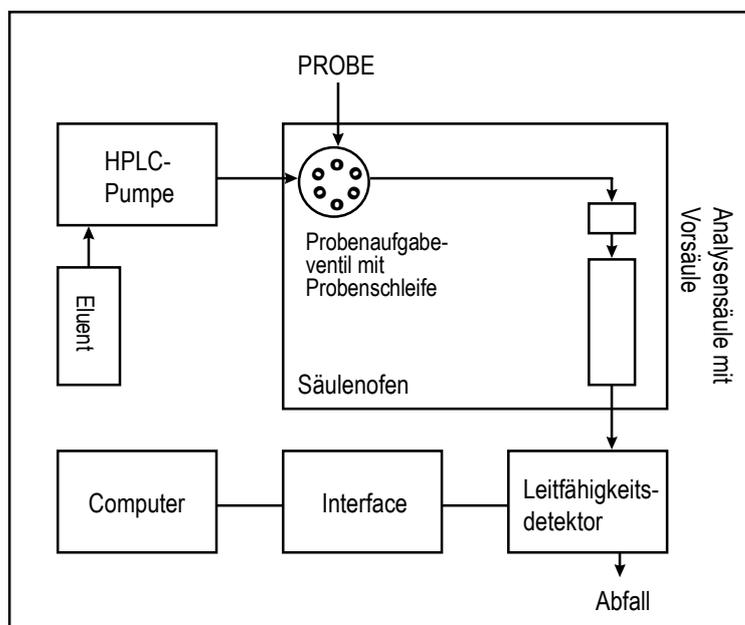


Abb. 3.1-1: Aufbau des Ionenchromatographiesystems

Ein Einsäulen-Ionenaustauschchromatographiesystem besteht aus einer analytischen Trennsäule (welche durch eine Vorsäule vor Kontamination geschützt sein kann), auf die die Probe mittels eines Probenaufgabeeventils aufgebracht wird. Der Eluent wird mit einer HPLC-Pumpe durch das System gefördert. Die Trennsäule befindet sich im Säulenofen, der zur

Aufrechterhaltung der für die Trennung optimalen Säulentemperatur dient. In manchen Fällen können auch einzelne Komponenten des Systems per Computer gesteuert werden (z.B. HPLC-Gradientenpumpe) (Abb. 3.1-1).

Vor allem für die routinemäßige Bestimmung der Standardanionen bietet die Ionenchromatographie gegenüber Titrimetrie, Gravimetrie und Spektralphotometrie die Vorteile einer geringen Probenvorbereitung, sehr geringer Probenvolumina und sehr geringer Interferenzen. Innerhalb von 20 - 30 min können so z.B.  $F^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$  und  $SO_4^{2-}$  mit einem Probenvolumen von 10 - 50  $\mu l$  im ng- bis  $\mu g/ml$ -Bereich bestimmt werden. Auch anorganische und organische Kationen können so bestimmt werden.

Die Bestimmung von  $NO_2^-$  und  $NO_3^-$  mittels Einsäulen-Ionenaustauschchromatographie wurde seit deren Entwicklung stetig verbessert. Okada und Kuwamoto [158] gelang 1983 mit der Verwendung von KOH als Eluenten ohne chemische Suppression mittels indirekter Leitfähigkeitsdetektion auch die Bestimmung schwacher organischer Säuren. Luckas [159] berichtete 1984 über die Bestimmung von  $NO_2^-$  und  $NO_3^-$  in komplexen Matrices wie Lebensmitteln. Rokushika et. al [160] beschrieben die Bestimmung von  $NO_2^-$ ,  $Br^-$  und  $NO_3^-$  neben hohen Konzentrationen an  $Cl^-$  unter Verwendung eines Anionenaustauschers in der  $Cl^-$ -Form. Yamamoto et. al [161] gelang die gleichzeitige Bestimmung von Standardanionen und Erdalkalimetallen mittels Ionenchromatographie mit EDTA als Eluenten.

Auch die Bestimmung von Kationen organischer N-haltiger Basen wurde weiterentwickelt. Mitchel und Gray [162] entwickelten einen schwachen Ionenaustauscher zur selektiven Auftrennung biogener Amine sowie kurzkettiger Alkylamine. Unter Verwendung von Borat-Puffern unter Zusatz von  $Na^+$ - und  $K^+$ -Salzen war eine gute Trennung möglich. Die Detektion erfolgte hier allerdings durch Bestimmung des Brechungsindex nach einer Nachsäulenderivatisierung. Buechele und Reutter [163] verbesserten die Selektivität der Trennung von Alkalimetallionen, Aminen und Alkanolaminen in der HPIC durch Zusatz von Methanol zum HCl-Eluenten. Für Alkylamine untersuchten Dumont et al. [164] die Kationenaustauschchromatographie mit organischen Lösungsmitteln. Läubli und Kampus [165] konnten Alkylamine auf einem schwachen Kationenaustauscher trennen, während Rey und Pohl [166] einen starken mit Latex beschichteten Kationenaustauscher verwendeten. Gibb et al. [167] berichteten über eine interessante Kopplung von Fließinjektions-Gasdiffusion (FI-GD) mit der Ionenaustauschchromatographie, wobei die hohe Leitfähigkeit der als Acceptorlösung verwendeten Säure chemisch unterdrückt werden muß.

### 3.1.1.2 Theoretische Grundlagen

#### Chromatographische Grundgrößen:

Die Gesamtzeit, die zu trennende Substanzen zum Durchlaufen der Säule benötigen, heißt *Bruttoretentionszeit*  $t_{ms}$ . Sie setzt sich zusammen aus der *Totzeit*  $t_m$ , die von einer Substanz, die nicht mit der stationären Phase wechselwirkt, benötigt wird, um die Säule zu durchlaufen und der *Netto-retentionszeit*  $t_s$ , in der eine Substanz, die mit der stationären Phase in Wechselwirkung tritt, nicht migriert (siehe Abb. 3.1-2) [168]:

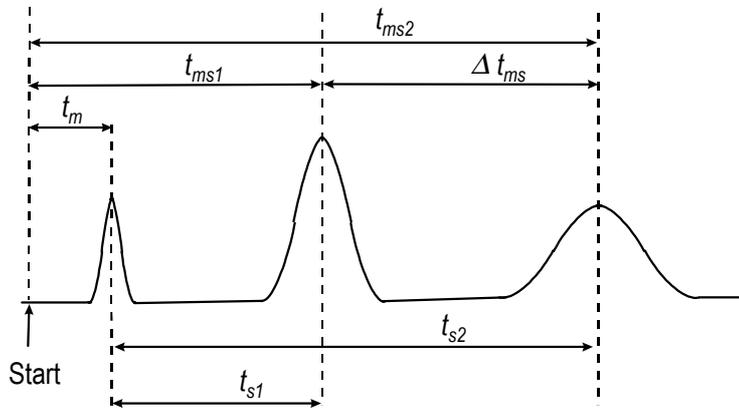


Abb. 3.1-2: Allgemeine Darstellung eines Chromatogramms

$$t_{ms} = t_m + t_s \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Nach Durchlaufen der Säule werden die einzelnen Substanzen detektiert. Eine Auftragung der Detektorsignale in Abhängigkeit der Zeit ergibt ein Chromatogramm, welches die Konzentrationsverteilung der Substanz in der mobilen Phase nach Durchlaufen der Säule wiedergibt. Die Peaks haben idealerweise die Form einer *Gauß-Kurve*. Sie weichen in der Praxis allerdings meist davon ab und sind asymmetrisch, was durch den *Asymmetriefaktor*  $A_s$  wiedergegeben wird (siehe Abb. 3.1-3) [168]:

$$A_s = \frac{b}{a} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Wenn der Peak Gauß-Form hat sind die Breiten  $a$  und  $b$  der Peakteile zu beiden Seiten des Peakmaximums auf einem zehntel der Peakhöhe gleich. Ist  $a > b$ , so spricht man von "*leading*" oder "*fronting*". Eine Ursache hierfür kann in einem Überladen der Säulenkapazität liegen, bei älteren Säulen aber auch auf Kanalbildung in der Packung hindeuten. Ist  $a < b$ , so spricht man von "*tailing*". Es kann durch Adsorptionseffekte, bei älteren Säulen aber auch durch Verstopfungen in der Packung verursacht sein [168].

*Chromatographische Güteziffern :*

Die Güte einer chromatographischen Trennung wird vor allem durch die *Auflösung*  $\beta$  zweier benachbarter Peaks ausgedrückt.

Sie berechnet sich aus der Differenz der Retentionszeiten  $\Delta t_{ms}$  (oder  $\Delta t_s$ ) der beiden Substanzen und deren mittlerer Peakbreite (siehe Abb. 3.1-3):

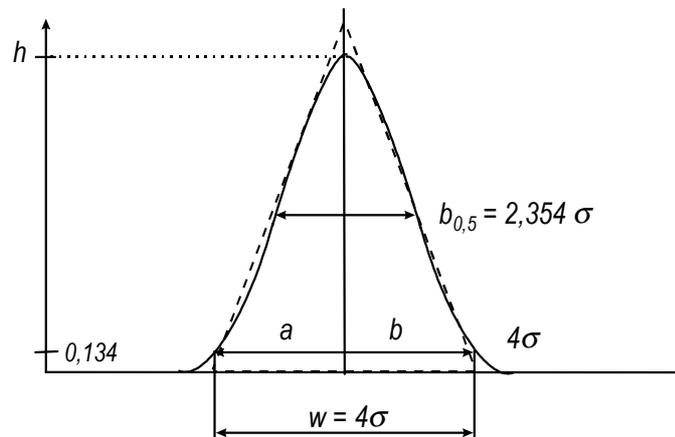


Abb. 3.1-3: Gauß-Kurve [168, 170]

$$\beta = \frac{t_{ms_1} - t_{ms_2}}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2 \Delta t_{ms}}{w_1 + w_2} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

Die relative Retention zweier Komponenten wird durch die *Selektivität*  $\alpha$  ausgedrückt [168]:

$$\alpha = \frac{t_{s_2}}{t_{s_1}} = \frac{t_{ms_2} - t_m}{t_{ms_1} - t_m} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

$\alpha$  ist in einem gegebenen System aus stationärer und mobiler Phase im Gleichgewichtsfall, bei konstanter Temperatur nur von stofflichen Eigenschaften abhängig.

Der *Kapazitätsfaktor*  $k'$  ist im wesentlichen von der Verteilung einer Komponente zwischen stationärer und mobiler Phase (gegeben durch den *Nernstschen Verteilungskoeffizienten*  $K$ ) abhängig [168]:

$$k' = K \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{C_s}{C_m} \cdot \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_{ms} - t_m}{t_m} = \frac{t_s}{t_m} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

$V_s$  und  $V_m$  sind hierbei die Volumina von stationärer und mobiler Phase und  $C_s$  und  $C_m$  die Analytkonzentration in stationärer und mobiler Phase.

Bei kleinen  $k'$  ist die Empfindlichkeit für Komponenten hoch, ihre Trennung hingegen schlecht und die Analysenzeit insgesamt kurz, während bei großen Werten für  $k'$  die Trennung gut, die Empfindlichkeit durch Bandenverbreiterung schlechter und die Analysenzeit lang ist.

### 3.1.1.3 Ionenaustausch

In der Ionenaustauschchromatographie werden Analytionen auf einer stationären Phase vorübergehend an der dort fixierten Ladung zurückgehalten. Im Folgenden sind die dabei vorliegenden reversiblen Gleichgewichtsreaktionen für den Fall der Anionenaustauschchromatographie formuliert:

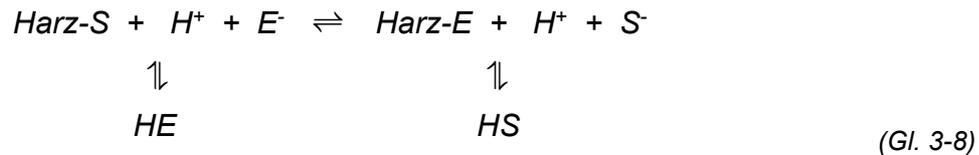
In der mobilen Phase gibt es Dissoziationsgleichgewichte zwischen dem Elution  $E^-$  und der Säure  $HE$  [169]



und zwischen dem Analyt  $S^-$  und der Säure  $HS$



In der stationären Phase werden Analytionen durch Elutionen ausgetauscht und umgekehrt [169]:



Durch die unterschiedliche Affinität der Analytionen zur stationären Phase können diese unterschiedlich lange in der Säule gehalten und so getrennt werden. Die Gleichgewichtskonstante, die diese Selektivität charakterisiert, wird in diesem Fall *Selektivitätskoeffizient*  $K$  genannt [168, 169]:

$$K = \frac{c(S^-)_s \cdot c(E^-)_m}{c(E^-)_s \cdot c(S^-)_m} \quad (\text{Gl. 3-9})$$

Ebenfalls ein Maß für die Affinität eines Analytions zur stationären Phase ist der (auf die Masse der Stationären Phase bezogene) *Verteilungskoeffizient*  $D_g$  [168, 169],

$$D_g = \frac{c(S^-)_s}{c(S^-)_m} \quad (\text{Gl. 3-10})$$

aus dem der Kapazitätsfaktor  $k'$  (siehe zum Vergleich Gl. 3.5) bestimmt werden kann.

#### 3.1.1.4 Stationäre Phase

##### *Trennsäulen-Effizienz:*

Die Effizienz einer Trennsäule wird durch das *HETP* (HETP: Heigh Equivalent to Theoretical Plates) beschrieben, welches als die Länge eines Säulenabschnittes definiert ist, innerhalb dessen sich ein Verteilungsgleichgewicht einstellt. Das Höhenequivalent eines theoretischen Bodens (HETP) wird aus der Länge der chromatographischen Säule  $L$  und der Anzahl der theoretischen Böden  $N$  ermittelt [170]:

$$HETP = \frac{L}{N} \quad (\text{Gl. 3-11})$$

$N$  kann aus einem Chromatographie-Peak bestimmt werden [170]:

$$N = \left( \frac{t_{ms}}{\sigma} \right)^2 \quad (\text{Gl. 3-12})$$

$\sigma$  wird durch die Peakbasisbreite  $w$ , bzw. der Peakbreite bei halber Peakhöhe  $b_{0,5}$  bestimmt (siehe auch *Abb. 3.1-3*) [170]:

$$\sigma = \frac{b_{0,5}}{2,345} = \frac{w}{4} \quad (\text{Gl. 3-13})$$

Die Peakverbreiterung  $\sigma$  und damit auch die Anzahl der theoretischen Böden  $N$  hängt von verschiedenen physikalischen Faktoren ab:

- ♦ *Eddy-Diffusion:*  
Konvektive Durchmischung - ist unabhängig von der Durchflußrate und kann durch eine gleichmäßige Packung minimiert werden
- ♦ *Längsdiffusion:*  
Ist zeitabhängig und nimmt zu niedrigen Durchflußraten hin zu
- ♦ *Stoffaustausch zwischen stationärer und mobiler Phase:*  
Nimmt mit zunehmender Durchflußrate zu und kann durch Packungen mit einheitlicher Teilchengröße minimiert werden
- ♦ *Peakverbreiterung außerhalb der Säule:*  
Durch Toträume auf dem Weg zwischen Probenaufgäbeventil und Säule, zwischen Säule und Detektor, innerhalb aller Verbindungsschläuche

welche additiv in die Varianz  $\sigma^2$  eingehen [170]:

$$\sigma^2 = \sigma_{ed}^2 + \sigma_{ld}^2 + \sigma_{mt}^2 + \sigma_{ec}^2 \quad (\text{Gl. 3-14})$$

Dies zeigt, daß die Auflösung  $\beta$  durch die Effizienz der Trennsäule (Term *a*), die Selektivität (Term *b*) und den Kapazitätsfaktor (Term *c*) beeinflusst wird:

$$\beta = \underset{a}{\frac{1}{4} \sqrt{N}} \cdot \underset{b}{\left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)} \cdot \underset{c}{\left( \frac{k'}{k' + 1} \right)} \quad (\text{Gl. 3-15})$$

*Van-Deemter-Theorie:*

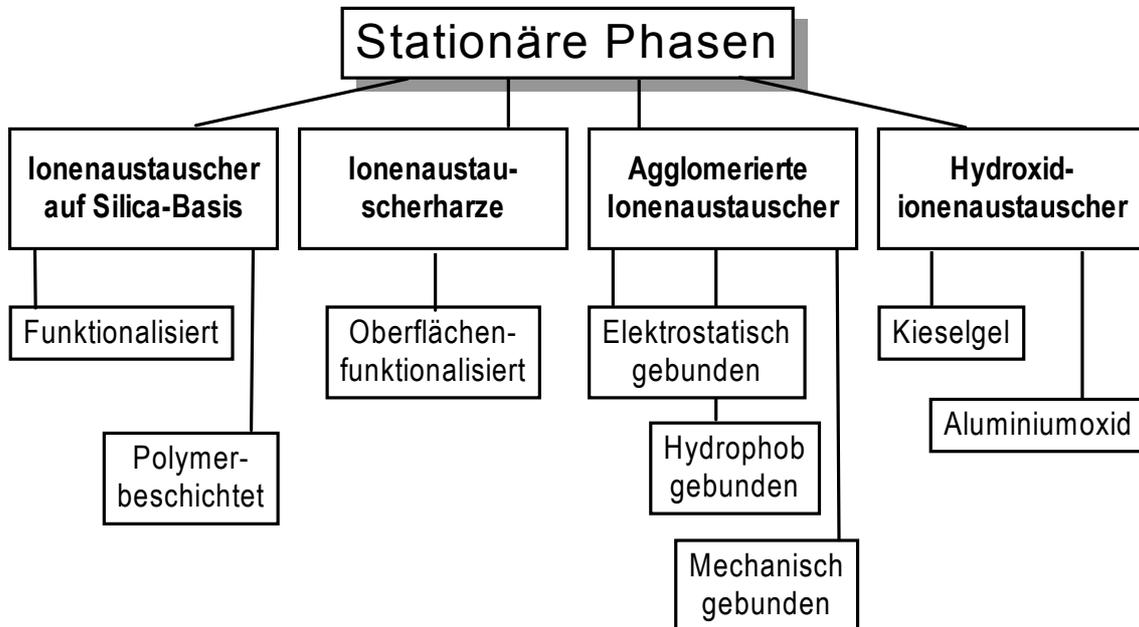
Die *Van-Deemter-Theorie* beschreibt die Höhe eines theoretischen Bodens als [171]:

$$H(v) = A + \frac{B}{v} + C \cdot v \quad (\text{Gl. 3-16})$$

wobei  $H = HETP$  und von der Durchflußrate  $v$  abhängig ist.  $A$  ist die Peakdispersion welcher durch die Wege bestimmt wird, die den Analytmolekülen in der Säulenpackung offenstehen ( $A \neq f(v)$ ).  $B/v$  gibt die Diffusion in Längsrichtung wieder und  $C \cdot v$  beschreibt die Querdiffusion als von der Stoffaustauschverzögerung zwischen mobiler und stationärer Phase abhängige Größe. Die Gleichung gilt für die Gaschromatographie und ist für die Flüssigkeitschromatographie nur beschränkt gültig.

**Säulenmaterialien:**

In der Ionenaustauschchromatographie haben sich für die verschiedensten Anwendungen diverse Säulenmaterialien bewährt. In *Abb. 3.1-4* ist eine Einteilung der Säulenmaterialien wiedergegeben.



*Abb. 3.1-4: Einteilung stationärer Phasen in der Ionenaustauschchromatographie*

Die meisten Anionen- und Kationenaustauschermaterialien sind entweder funktionalisierte Austauscherharze, oder Kieselgel, welches mit polymerem Austauschermaterial beschichtet wurde. Sie lassen sich entweder entsprechend ihrer Austauscherkapazität, welche zumeist noch in Einheiten von *mequiv./g* angegeben werden, oder im Falle organischer Austauscherharze entsprechend des Grades der Quervernetzung des Materials klassifizieren [168, 170].

In der Ionenchromatographie wurde ursprünglich die Leitfähigkeitsdetektion verwendet (siehe auch *Kap. 3.1.1.6*). Da sie in der SCIC auch heute noch in den meisten Fällen durch die Wahl besonders niedrig leitender Eluenten beschränkt ist, werden zumeist Ionenaustauschermaterialien mit besonders geringer Kapazität eingesetzt.

Gängige Ionenaustauschermaterialien haben eine Kapazität im Bereich von 10 - 100  $\mu\text{equiv./g}$  [170]. Die chromatographische Effizienz der Säulenpackung nimmt mit zunehmender Quervernetzung ab, während ihre Stabilität gegenüber Quell- bzw. Schrumpfungsprozessen bei Verwendung polarer ( $\text{H}_2\text{O}$ ), bzw. unpolarer Lösungsmittel mit steigender Quervernetzung zunimmt. Zumeist wird als Kompromiß ein Vernetzungsgrad von 2 - 8 % gewählt.

Die meistverwendeten Ionenaustauscherharze sind entweder Styrol/Divinylbenzol-Copolymere, oder Polymethacrylat und Polyvinylharze. Sie sind i.a. fast im gesamten pH-Bereich verwendbar [168, 170].

Im Vergleich zu organischen Polymeren haben Ionenaustauscher auf Kieselgelbasis eine höhere chromatographische Effizienz, sowie eine höhere mechanische Stabilität. Sie sind allerdings nur im schwachsauren und neutralen pH-Bereich stabil (ca.  $2 < \text{pH} < 8$ ), was die Wahl des Elutionsmittels einschränkt [168, 170].

Als stationäre Phasen werden in der Anionen- und Kationenaustauschchromatographie prinzipiell dieselben Materialien verwendet. Sie sind allerdings unterschiedlich funktionalisiert. Lediglich in der Anionenchromatographie mit chemischer Suppression, welche mit stark basischen Eluenten arbeitet, ist die Verwendung von Ionenaustauschern auf Kieselgelbasis aufgrund deren geringer Stabilität im alkalischen Bereich problematisch.

Anionenaustauschermaterialien werden mit tertiären, aber auch primären, sekundären und quartären Aminen und Alkanolaminen funktionalisiert; Kationenaustauschermaterialien sind üblicherweise oberflächen-sulfonyliert, können aber auch Reste anderer Säuren, wie z.B.  $-\text{CO}_2^-$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$  tragen [168, 170, 172].

#### 3.1.1.5 Mobile Phase

Die Analytione werden mithilfe der mobilen Phase durch die stationäre Phase geleitet. Die mobile Phase muß Elutionen enthalten, die eine stärkere Affinität zur stationären Phase als die Analytione besitzen.

Mithilfe des Selektivitätskoeffizienten  $K$  (siehe Gl. 3.9) läßt sich die Effektivität eines Ions zur Elution der Analytione abschätzen [168-169].

#### *Eluenten:*

Maßgeblich für die Wahl eines Eluenten sind die Natur der zu eluierenden Analytione, deren Konzentration sowie die Kompatibilität mit der Detektionsmethode. Charakteristisch für einen Eluenten sind der pH-Wert und die Pufferkapazität, der Gehalt an organischem Modifizier und im Falle der Kationenaustauschchromatographie auch die Komplexierung der Analytione [170].

In Abb. 3.1-5 ist ein systematischer Überblick über in der Ionenaustauschchromatographie verwendete Eluenten wiedergegeben.

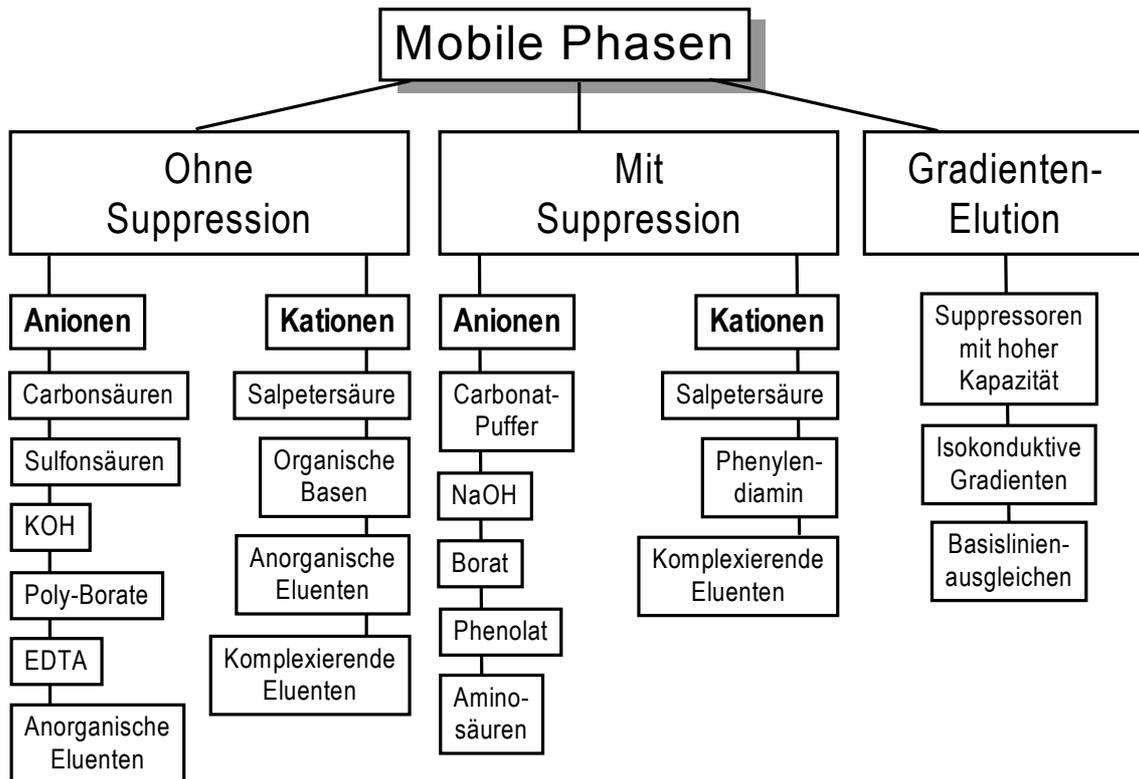
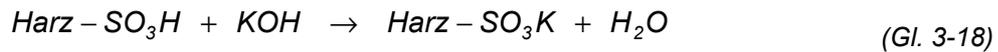
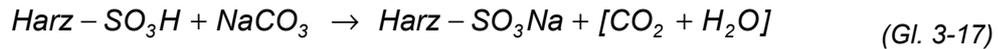


Abb. 3.1-5: Eluenten in der Ionenaustauschchromatographie

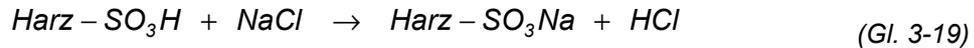
Während bei der Ionenaustauschchromatographie mit chemischer Suppression relativ starke Säuren und Basen zur Elution der Analytionen eingesetzt werden, ist beim Einsatz der Leitfähigkeitsdetektion ohne Suppression die Auswahl der Eluenten diffiziler. Zur empfindlichen Detektion muß der Eluent eine niedrige Grundleitfähigkeit und eine hohe Effizienz zur Trennung der Analytionen haben. Desweiteren sind Interferenzen durch Systempeaks zu vermeiden. In der Anionenaustauschchromatographie werden zumeist werden Salze ein- oder mehrwertiger, aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren oder auch Sulfonsäuren verwendet, wie z.B. Phthalate, Benzoate oder Octansulfonate [157, 168-170,]. In der Kationenaustauschchromatographie kommen auch Komplexbildner wie EDTA, anorganische Säuren oder Salze (z.B.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und organische Basen (vor allem Heteroaromaten) hinzu [157, 168-170].

#### 3.1.1.6 Chemische Suppression

In der Ionenchromatographie können die Nachweisgrenzen durch Verwendung sog. Suppressionstechniken verbessert werden, indem die Grundleitfähigkeit des Eluenten durch eine chemische Reaktion herabgesetzt wird. Dadurch kann das Signal/Untergrund-Verhältnis enorm verbessert werden. Bei der Bestimmung von Standardanionen mittels Anionenaustauschchromatographie z.B. kann der Eluent entweder in eine schwach dissoziierte Säure überführt oder ganz neutralisiert werden [168],



während die Analytionen in eine stark leitende Mineralsäure überführt werden [168]:



Dies erlaubt die Verwendung stark basischer Elutionsmittel wie KOH und NaOH, die wegen ihrer hohen Grundleitfähigkeit eine Leitfähigkeitsdetektion sonst unmöglich machen würden.

Im einfachsten Falle wird eine chemische Suppression der Grundleitfähigkeit erreicht, indem der Eluent nach Passieren der Trennsäule durch eine weitere Säule, die einen starken Kationenaustauscher enthält, geleitet wird. Dabei kann es bei Anionen schwächerer Säuren (z.B.  $\text{NO}_2^-$ ) zu einer Peakverbreiterung infolge des Donnan-Effekts (siehe unten, *Ionenausschlusschromatographie (HPICE)*) kommen. Zudem muß eine *Suppressorsäule* regelmäßig regeneriert werden. Diese Probleme können durch Verwenden einer *Hohlfasermembransuppression* vermieden werden. Dabei wird die Lösung nach Durchlaufen der Trennsäule durch einen halbdurchlässigen Membranschlauch geleitet, welcher mit inerten Perlen gefüllt ist. Außen wird im Gegenstrom eine starke Mineralsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) vorbei geleitet. Der Austausch von  $\text{Na}^+$  und  $\text{H}^+$  findet durch die Membran statt. Diese Methode führt durch das wesentlich geringere Totvolumen des Hohlfasermembranschlauches zu einer wesentlich geringeren Rückvermischung des Eluates und steigert das Nachweisvermögen für schwache Säuren sehr (z.B.  $\text{NO}_2^-$ : 300 %). Zudem findet eine kontinuierliche Regenerierung statt. Dieses Konzept konnte mithilfe der sog. *Mikromembransuppression* noch wesentlich verbessert werden. Entsprechende Techniken werden auch in der Kationenaustauschchromatographie angewandt [168].

### 3.1.1.7 Detektionsmethoden

Prinzipiell werden in der Ionenchromatographie zumeist elektrochemische und spektrometrische Detektionsmethoden verwendet [168-170].

#### *Elektrochemische Detektionsmethoden*

Die meistverwendete elektrochemische Detektionsmethode ist die Leitfähigkeitsdetektion. Sie ist eine universelle Methode und kann sowohl mit, als auch ohne chemische Suppression angewendet werden. Daneben gibt es die amperometrische Detektion, die vor allem dort Anwendung findet, wo die Leitfähigkeitsdetektion nicht angewendet werden kann, da aufgrund ungenügender Dissoziation keine ausreichende Leitfähigkeit gegeben ist [168].

*LEITFÄHIGKEITSDETEKTION*

Die Leitfähigkeitsdetektion ist unspezifisch. Es wird der Leitfähigkeitsunterschied zwischen den Eluent- und Analytionen gemessen. Die Leitfähigkeitsmessung beruht auf dem *Ohmschen Gesetz* [168, 170],

$$R = U / I \quad (\text{Gl. 3-20})$$

welches den elektrischen Widerstand  $R$ , die Spannung  $U$  und die Stromstärke  $I$  zueinander in Beziehung setzt. Die für die Leitfähigkeitsdetektion maßgebliche spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ist danach gegeben durch [168, 170]

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{A \cdot R} = \frac{L \cdot I}{A \cdot U}, \quad (\text{Gl. 3-21})$$

wobei  $A$  der Querschnitt und  $L$  die Länge des Leiters sind und  $\rho$  der spezifische Widerstand der Lösung. Die spezifische Leitfähigkeit wird durch die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  der Elektrolytionen (hier: Eluent- und Analytionen), aber auch durch deren Konzentration  $c$  und die Wertigkeit  $z$  bestimmt [168, 170]:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c \cdot z} = F \cdot (u_+ + u_-) \quad (\text{Gl. 3-22})$$

Die Äquivalentleitfähigkeit wiederum hängt mit der Beweglichkeit  $u_+$  und  $u_-$  der einzelnen Ionen zusammen.

Im Falle der Säulen-Ionenaustauschchromatographie wird der Effluent der Trennsäule direkt in die Leitfähigkeitszelle geleitet. Die spezifische Leitfähigkeit des Effluents ist durch die Teilleitfähigkeit der einzelnen An- und Kationen  $\lambda_+$  und  $\lambda_-$ , deren Konzentration, dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  des Elutionsmittels und der Zellkonstante  $K$  gegeben [168, 170]:

$$\kappa = \frac{(\lambda_+ + \lambda_-) \cdot c \cdot \alpha}{10^{-3} \cdot K} \quad (\text{Gl. 3-23})$$

Eine mögliche Konstruktion einer Leitfähigkeitszelle ist in *Abb. 3.1-6* wiedergegeben. Es handelt sich hierbei um eine Vier-Elektroden-Anordnung. Dabei wird zwischen den beiden Arbeitselektroden (1 und 4) eine hochfrequente Wechselfeldspannung  $U$  angelegt, sodaß zwischen den beiden Elektroden ein elektrisches Feld induziert wird. Zwischen den beiden Arbeitselektroden befinden sich zwei Hilfelektroden (2 und 3). Es resultiert eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Hilfelektroden, die mittels eines  $\mu\text{V}$ -Meters hochohmig gemessen wird [173].

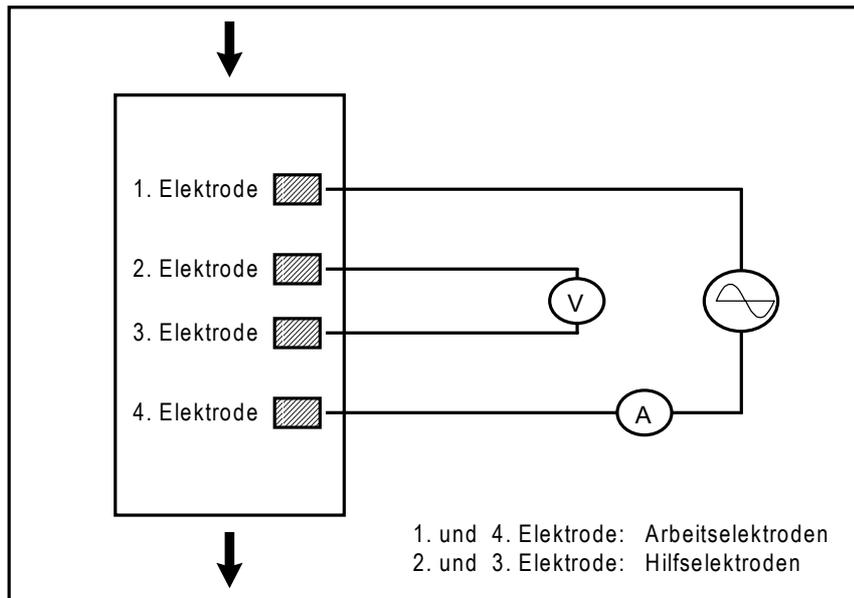


Abb. 3.1-6: Elektrodenanordnung im Leitfähigkeitsdetektor [173]

Um ein hohes Nachweisvermögen zu erreichen, muß der Eluent entweder eine extrem niedrige Leitfähigkeit besitzen, oder bei Verwendung von Eluents mit hoher Leitfähigkeit (z.B. KOH), muß die Grundleitfähigkeit durch chemische Suppression stark herabgesetzt werden (siehe *Kap. 3.1.1.3* und *Kap. 3.1.1.5*).

#### AMPEROMETRISCHE DETEKTION

Die amperometrische Detektion ist eine spezifische Detektionsmethode und wird vor allem bei pK-Werten  $> 7$  angewendet, d.h. bei Analyten, welche nicht ausreichend dissoziieren (z.B. viele organische Säuren, aber auch  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und  $\text{OCl}^-$ ). Es wird hier gewöhnlich eine Drei-Elektroden-Anordnung verwendet (Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode). Bei der Detektion erfolgt entweder eine Oxidations- oder eine Reduktionsreaktion an der Arbeitselektrode. Als Referenzelektrode wird zumeist eine Ag/AgCl-Elektrode gewählt, die bei Stromfluß ein konstantes Potential besitzt. Die Gegenelektrode dient der Aufrechterhaltung des Potentials und besteht zumeist aus Glas-kohlenstoff. Passiert eine elektroaktive Substanz die Durchflußzelle, so wird sie teilweise oxidiert oder reduziert und der dabei erzeugte anodische oder kathodische Strom ist der Konzentration der entsprechenden Spezies proportional.

#### WEITERE ELEKTROCHEMISCHE DETEKTIONSMETHODEN

Auch die Potentiometrie, die Voltammetrie und die Coulometrie können zur Detektion verwendet werden. Alle diese elektrochemischen Detektionsmethoden sind spezifisch und zumeist auf spezielle Anwendungen zugeschnitten [169].

#### Spektrometrische Detektionsmethoden

Hierzu gehören sowohl molekulspektrometrische als auch atomspektrometrische Methoden, von denen die meisten spezifisch sind.

### UV-DETEKTION

Die UV-Detektion ist die verbreitetste spektrometrische Detektionsmethode, und findet vor allem dann Anwendung, wenn die Retentionszeiten zu bestimmender Komponenten sehr nahe beieinander liegen, oder Matrixeffekte auftreten. Letzteres ist z.B. der Fall bei der Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in Salzwasser, wobei die Leitfähigkeitsdetektion aufgrund mangelnder Spezifität nicht ausreicht. Bestimmt werden können UV-aktive Substanzen, die eine durch die Lösung geleitete monochromatische Strahlung absorbieren. Einige anorganische und organische Anionen, sowie viele Metallkomplexe können so aufgrund ihrer Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 175 - 220 nm bestimmt werden [168, 170].

### FLUORESZENZDETEKTION

Die Fluoreszenzdetektion wird vor allem in Verbindung mit einer Nachsäulenderivatisierung verwendet, da die meisten mittels IC bestimmbaren Verbindungen selbst nicht fluoreszieren. Von allen anorganischen An- und Kationen fluoresziert allein  $\text{UO}_2^+$ . Von Interesse ist die Fluoreszenzdetektion daher vor allem für die Bestimmung von Metallionen beim Einsatz fluoreszierender Komplexbildner als Eluenten [168, 170].

### Weitere spektrometrische Detektionsmethoden

Die *Brechungsindex-Detektion* ist unspezifisch, relativ unempfindlich und wird vorallem beim Einsatz organischer Säuren als Elutionsmittel verwendet. *Atomspektrometrische Methoden* (vor allem Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) und die optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES)) werden für die elementspezifische Detektion besonders bei der Speziation von Elementen eingesetzt [168, 170].

#### 3.1.1.8 Weitere ionenchromatographische Methoden

In der Ionenchromatographie stehen neben der Ionenaustauschchromatographie (HPIC), weitere Methoden wie die Ionenpaarchromatographie und die Ionenausschlußchromatographie zur Verfügung.

#### *Ionenpaarchromatographie (MPIC / RPIPC)*

Bei der Ionenpaarchromatographie (RPIPC: "Reversed-Phase Ion Pair Chromatography") werden nach Horvath et al. [174, 175] Assoziate aus An- und Kationen (Analytium und lipophiler Zusatz) durch unterschiedliche Adsorption an einer unpolaren stationären Phase getrennt [176-178]

Die Ionenpaarchromatographie ist besonders zur Bestimmung komplexgebundener Übergangs- und Schwermetalle, aber auch oberflächenaktiver Substanzen und sogar anorganischer Anionen geeignet. Die Trennung kann über die Polarität des Eluenten gesteuert werden. Ein Spezialfall der RPIPC ist die MPIC ("Mobil-Phase Ion Chromato-

graphy"), bei der ein Leitfähigkeitsdetektor und eine Suppressoreinheit verwendet werden. [168, 170].

### *Ionenausschlußchromatographie (HPICE)*

In der von Wheaton und Baumann [179] eingeführten Ionenausschlußchromatographie basiert die Trennung der Ionen auf Adsorption, sterischem Ausschluß und Donnan-Ausschluß. Durch die Ausbildung einer Hydrathülle auf der Oberflächen des sulfonierten Säulenmaterials ermöglicht letzterer die Trennung unterschiedlich stark dissoziierter Verbindungen. Diese Methode eignet sich zur Bestimmung schwach dissoziierter anorganischer und organischer Säuren [168, 170].

#### *3.1.2 NH<sub>3</sub>-sensitive Elektrode*

Direktpotentiometrische Methoden sind zur Bestimmung vieler Ionen, löslicher Gase und des pH-Wertes geeignet. Kommerziell erhältliche NH<sub>3</sub>-sensitive Elektroden sind, wie auch Elektroden zur Bestimmung von Gasen wie SO<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>, pH-Elektroden, die von einer mittels gasdurchlässiger Membran von der Probenlösung abgetrennten Innenelektrolytlösung umgeben sind (siehe Abb. 3.1-7). Durch die Membran stellt sich eine Gleichgewicht zwischen NH<sub>3</sub> in der Probenlösung und im Innenelektrolyten ein. Gemäß

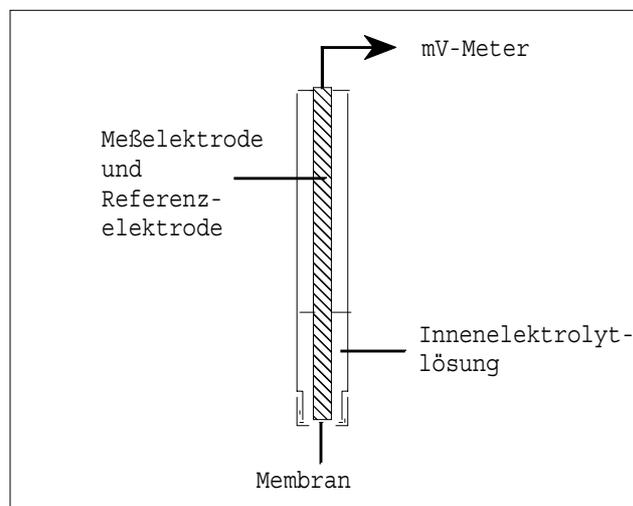


Abb. 3.1-7: Aufbau der NH<sub>3</sub>-sensitiven Elektrode

hydrolysiert NH<sub>3</sub>, wobei die dadurch hervorgerufene pH-Wert-Änderung gemessen wird [180]. Der Innenelektrolyt besteht aus einer 10<sup>-2</sup> mol/l NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, als Referenzelektrode wird eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet.

Aus dem Massenwirkungsgesetz der NH<sub>3</sub>-Dissoziation



hydrolysiert NH<sub>3</sub>, wobei die dadurch hervorgerufene pH-Wert-Änderung gemessen wird [180]. Der Innenelektrolyt besteht aus einer 10<sup>-2</sup> mol/l NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, als Referenzelektrode wird eine Ag/AgCl-Elektrode verwendet.

Aus dem Massenwirkungsgesetz der NH<sub>3</sub>-Dissoziation

$$K_c = \frac{c_{(\text{NH}_4^+)} \cdot c_{(\text{OH}^-)}}{c_{(\text{NH}_3)} \cdot c_{(\text{H}_2\text{O})}} \quad (\text{Gl. 3-25})$$

$c_{(\text{H}_2\text{O})} = \text{konst.}$  und  $c_{(\text{NH}_4^+)} \approx c_{(\text{Cl}^-)} = \text{konst.}$  folgt:

$$c_{(\text{OH}^-)} = c_{(\text{NH}_3)} \cdot K_c^* \quad [180] \quad (\text{Gl. 3-26})$$

### Die Nernst-Gleichung

$$E = E_0 + \left( \frac{R \cdot T \cdot 2,3}{n \cdot F} \right) \cdot \lg a \quad (\text{Gl. 3-27})$$

liefert die EMK der Elektrode gemäß:

$$E = E_0^* + s \cdot \lg c_{(\text{NH}_3)}, \quad [180] \quad (\text{Gl. 3-28})$$

wobei  $s$  die Steilheit  $\left( \frac{dE}{dp(\text{Ion})} \right)$  der Elektrode angibt. Es wird angenommen, daß  $K_c = K_a$  ist, was bis zu einer  $\text{NH}_3$ -Konzentration von  $10^{-2}$  mol/l auch tatsächlich der Fall ist. Bei höheren  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen ist  $K_c \neq K_a$  und die Kalibrierkurve flacht ab. Die Nachweisgrenze für  $\text{NH}_3$  ist  $(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  mol/l und der lineare Meßbereich erstreckt sich zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-2}$  mol/l [180]. Querempfindlichkeiten konnten in den für Gewässer relevanten Konzentrationen nur bei flüchtigen Aminen [181-185] festgestellt werden. Störungen durch hohe Konzentrationen an Schwermetallionen [186, 187] und Schwankungen der Ionenstärke im Analyten können durch Zusatz von EDTA zur Komplexbildung der Schwermetallionen und einem Ionenstärkepuffer [186, 188, 189] weitestgehend beseitigt werden. Der Meßfehler für Temperaturschwankungen von  $\pm 1$  °C beträgt für eine  $\text{NH}_3$ -Konzentration von  $10^{-3}$  mol/l bei Raumtemperatur 4 %. Die Ansprechzeit der Elektrode bei  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen im linearen Meßbereich liegt bei ca. 2 - 3 min [34].

#### Weitere Methoden zur Bestimmung von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ :

Neben der in dieser Arbeit hauptsächlich zur Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  verwendeten  $\text{NH}_3$ -sensitiven Elektrode gibt es weitere Bestimmungsmethoden, die im Folgenden kurz erläutert werden:

- ♦ Die *spektralphotometrische Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  als Indophenolblau* nach DIN 38 406-E5/1 [190] ist sehr nachweisstark. Sie ist zeitaufwendig (90 min Reaktionszeit) und primäre Amine führen zu Interferenzen [191].
- ♦ Bei der *kolorimetrischen Bestimmung mit Neßlers Reagenz* ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ) ist die Nachweisgrenze ähnlich der der  $\text{NH}_3$ -sensitiven Elektrode (ca.  $10^{-6}$  mol/l). Problematisch ist die Verwendung des toxischen  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  und die Färbung ist wenig spezifisch [192].
- ♦ Die *acidimetrische Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nach Destillation* und Kjeldahl-Aufschluß ist zeitaufwendig und zudem auf größere Probenvolumina beschränkt [191].
- ♦ Die *Kationenaustauschchromatographie* (siehe Kap. 3.1.1) eignet sich vor allem für Proben mit relativ geringer  $\text{Na}^+$ -Konzentration, da es sonst zu Interferenzen kommt. Neben  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  können hiermit auch diverse Amine bestimmt werden, welche bei

vielen anderen Bestimmungsmethoden zu Interferenzen führen. Die Methode ist nachweisstark und eignet sich gut für Routinebestimmungen.

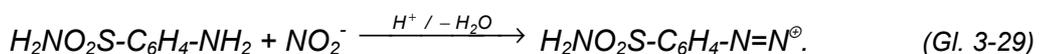
- ♦ Eine *indirekte voltammetrische Bestimmung* ist nach Reaktion mit  $\text{BrO}^-$  möglich. Dabei läßt man  $\text{NH}_3$  mit einem Überschuß an  $\text{BrO}^-$  reagieren, welches anschließend bestimmt wird [193]. Diese Methode ist nur zur Bestimmung von  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen über  $10^{-5}$  mol/l geeignet.
- ♦ Die "*Cathodic stripping voltammetry*" (CSV) ist mit einer Nachweisgrenze für  $\text{NH}_3$  von  $4 \cdot 10^{-9}$  mol/l sehr empfindlich. Nach Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit Formaldehyd zu Methylenimin kann  $\text{NH}_3$  mittels HMDE bestimmt werden [194].
- ♦  $\text{NH}_3$  kann auch als  $\text{NH}_4^+$  mittels einer  *$\text{NH}_4^+$ -selektiven Poly(vinylchlorid)-Nonactin-Membran-Elektrode* in einem sehr großen Konzentrationsbereich ( $10^{-8}$  -  $10^{-3}$  mol/l) bestimmt werden. Die Elektrode ist eine Durchflußelektrode und kann auch in der Fließ-Injektions-Analyse (FIA) eingesetzt werden [195].
- ♦ In den letzten Jahren verschiedene *optische  $\text{NH}_3$ -Sensoren* entwickelt [196].
- ♦ Auch mittels *Kapillar-Elektrophorese* kann  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  neben anderen Kationen bestimmt werden [197].

### 3.1.3 Spektralphotometrie

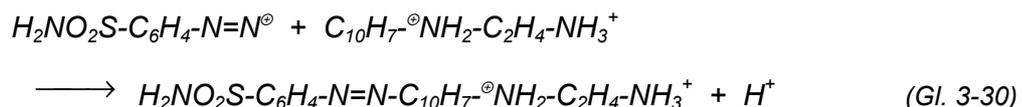
Die spektralphotometrische Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  beruht auf der Tatsache, daß  $\text{NO}_2^-$  nach Diazotierung und Kopplung Azofarbstoffe zu bilden vermag. Diese Azofarbstoffe eignen sich aufgrund ihrer starken Absorption im sichtbaren Bereich zur nachweisstarken Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  [198, 199, 49].

#### 3.1.3.1 Bestimmung von $\text{NO}_2^-$

Die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  nach DIN 38 405 D 10 [200] erfolgt durch Reaktion des  $\text{NO}_2^-$  mit Sulfanilamid nach [201]



Nachfolgend wird die Diazoverbindung mit N-(Naphthyl)-ethylendiamin gekoppelt (siehe Gl. 3-32)



zu einem roten Farbstoff, der bei einer Wellenlänge von 540 nm ein Absorptionsmaximum besitzt.

Die Bestimmungsmethode kann im Bereich von 5 µg/l bis 10 mg/l  $\text{NO}_2^-$ -N verwendet werden [200].

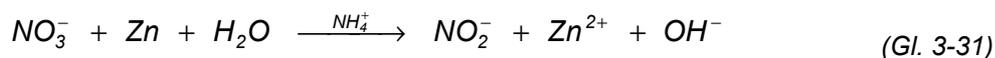
*Weitere Methoden zur Bestimmung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup>:*

- ♦ *Spektralphotometrische Bestimmung des NO<sub>2</sub><sup>-</sup> nach anderen Reaktionen* [202-205].
- ♦ *Titrimetrischen Bestimmung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> Oxidation mit Hypohalogeniten, Ce<sup>IV</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Chloramin-T, [Pb(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, KMnO<sub>4</sub>, Mn<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup> und Hexacyanoferrat<sup>III</sup>* [205].
- ♦ Das *Devarda-Verfahren als modifizierter Kjeldahl-Aufschluß*. Hier wird NO<sub>2</sub><sup>-</sup> nach Reduktion mittels Devarda-Legierung als NH<sub>3</sub> destilliert und nachfolgend *acidimetrisch* bestimmt (DIN 38 409 H 28) [205-207].
- ♦ Der *oxidative Aufschluß nach Koroleff* führt zur Oxidation des gesamten Stickstoffs in der Probe zu NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, welcher nachfolgend *spektralphotometrisch* bestimmt wird [34, 208, 209].
- ♦ Die *gaschromatographische Bestimmung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> nachdem Nitroanilin zuerst mit NO<sub>2</sub><sup>-</sup> diazotiert*, anschließend mit H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> reduziert und Nitrobenzol *nachfolgend gaschromatographisch mit Elektroneneinfangdetektion (ECD)* bestimmt wird. Mit dieser Methode können zwischen 0,5 und 1000 µg/l NO<sub>2</sub><sup>-</sup> bestimmt werden [210]. Sie ist damit deutlich nachweistärker, als die meisten spektralphotometrischen Bestimmungsmethoden für NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.
- ♦ NO<sub>2</sub><sup>-</sup> un NO<sub>3</sub><sup>-</sup> können mittels *Kapillar-Elektrophorese* mit Leitfähigkeitsdetektion bestimmt werden [211].
- ♦ Bestimmung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> mittels *Polarographie* und *ionenselektiven Elektroden (ISE)* [204].

3.1.3.2 *Bestimmung von NO<sub>3</sub><sup>-</sup>*

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> können verschiedene Methoden herangezogen werden, von denen die meisten entweder für die routinemäßige Bestimmung einer größeren Anzahl an Proben nicht gut geeignet sind, oder bei denen NO<sub>2</sub><sup>-</sup> oder Cl<sup>-</sup> stark stören. Zur Bestimmung von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> neben NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und in salzhaltigen Proben wird NO<sub>3</sub><sup>-</sup> meist zu NO<sub>2</sub><sup>-</sup> reduziert und als Azofarbstoff bestimmt. Die Reduktion kann mit Cd-Schwamm [212], amalgamierten oder Cu-beschichteten Cd-Säulen [213, 214], mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und Cu als Katalysator [215-218] oder mit Zn in Anwesenheit von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [219, 220] erfolgen.

Die Reduktion mit Zn in Anwesenheit hoher Konzentrationen an NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bei pH ≈ 3,5 (gepuffert mit NH<sub>4</sub>Cl/KCl) läuft vermutlich nach [220]



ab, wobei die Rolle des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nicht geklärt wurde.

#### Weitere Methoden zur Bestimmung von $\text{NO}_3^-$ :

Neben der Anionenaustauschchromatographie und der spektralphotometrischen Bestimmung als  $\text{NO}_2^-$  nach Reduktion stehen noch zahlreiche, meist spektralphotometrische Methoden zur Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  zur Verfügung.

- ♦ Die *spektralphotometrische Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  als 4-Nitro-2,6-dimethylphenol* (nach DIN 38 405 D 9) wird durch Anwesenheit von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{Cl}^-$  gestört [221]. Die Zerstörung von  $\text{NO}_2^-$  mit Amidosulfonsäure erfordert das Arbeiten mit relativ großen Probenvolumina (10 - 20 ml). Bei Anwesenheit hoher  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen wird ebenfalls eine Nitrosierung, jedoch mit nachfolgender Wasserdampfdestillation durchgeführt [221]. Die Methode ist zur routinemäßigen Analyse einer größeren Anzahl von Proben nicht geeignet.
- ♦ Die *spektralphotometrische Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  als 5-Nitro-1-phenol-2,4-disulfonsäure* nach einer Nitrosierungsreaktion. Nach Zufügen der Base wird die Absorption bei einer Wellenlänge von 410 nm gemessen. Die Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$  führt zu Minderbefunden.
- ♦ Die *spektralphotometrische Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  mit Brucin* erfolgt aufgrund temporären Rotfärbung (470 nm) oder der bleibenden Gelbfärbung (400 - 420 nm). Der Arbeitsbereich der Methode liegt bei 40 - 200  $\mu\text{g/l}$   $\text{NO}_3^-$ . Die Absorption wird durch Anwesenheit von  $\text{NO}_2^-$  verstärkt [203].
- ♦ Die *spektralphotometrische Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  mit Chromotropsäure* erfolgt nach Ausbildung einer gelben Färbung nach dem Erhitzen auf 60 °C und Abkühlen in Eiswasser. Es kann bei 357 nm (1 - 5 mg/l  $\text{NO}_3^-$ -N) und bei 400 - 430 nm (5 - 505 mg/l  $\text{NO}_3^-$ -N) gemessen werden [202, 203]. Die Methode ist zur routinemäßigen Analyse einer größeren Anzahl von Proben nicht geeignet.
- ♦ Das *Devarda-Verfahren* (siehe *Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$* ) [205-207].
- ♦ *Spektralfluorometrische Methoden* [204].
- ♦ *Ionenenselektive Elektroden (ISE)* [204], die jedoch eine relativ hohe Querempfindlichkeit gegenüber  $\text{Cl}^-$  besitzen.

### 3.1.4 Bestimmung der $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverteilung für verschiedene N-Spezies mittels Elektrospray-MS

#### 3.1.4.1 Bestimmung der $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverteilung für $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ und $\text{NO}_3^-$

Die Bestimmung der  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverteilung in  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  ist für Tracerexperimente in der Agrarforschung zur Untersuchung der Nahrungsaufnahme und des N-Metabolismus in Pflanzen von großer Bedeutung. Dabei wurden verschiedene Methoden entwickelt,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  oder jeweils zwei der drei Spezies zu trennen und anschließend massenspektrometrisch oder mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES) zu bestimmen. Richardson et al. [222] modifizierten eine Me-

thode, die auf Russow und Faust [223] zurückgeht. Letztere trennten  $\text{NH}_4^+$  durch Anionenaustausch von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ .  $\text{NO}_2^-$  wurde mit  $\text{FeSO}_4$  im basischen zu  $\text{NH}_3$  reduziert und durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Nach weiterer Zugabe von  $\text{FeSO}_4$  konnte auch  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NH}_3$  reduziert und abdestilliert werden. Die Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  ist mit dieser Methode jedoch u.U. unvollständig. Richardson et al. modifizierten die Methode dahingehend, daß zuerst  $\text{NH}_3$  mittels modifizierter Kjeldahlmethode abdestilliert und zum Schluß  $\text{NO}_3^-$  mittels Devarda-Legierung zu  $\text{NH}_3$  reduziert wird. Dabei wird  $\text{NH}_3$  mittels Spektralphotometrie nach Reaktion mit Nessler's Reagenz bestimmt. Chen et al. [224] verzichteten auf die Trennung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , und verwendeten eine Oxidation von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mittels  $\text{BrO}^-/\text{OH}^-$  zu  $\text{N}_2$ . Die  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverteilung im  $\text{N}_2$  wurde mittels Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt. Sørensen und Jensen [225] sowie O'Deen und Porter [226] untersuchten verschiedene Methoden, um  $\text{NH}_4^+$  mittels Gasdiffusion (GD) vom  $\text{NO}_3^-$  abzutrennen, ohne auf die umständliche Wasserdampfdestillation zurückgreifen zu müssen. Zur anschließenden Bestimmung der  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverteilung entwickelten Singh et al. [227] eine Methode um  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}_2$  mittels optischer Emissionsspektrometrie mit RF-Anregung in elektrodenlosen Entladungslampen zu bestimmen. Die Methode war jedoch nicht so präzise und akkurat wie massenspektrometrische Methoden. Hogge et al. [228] untersuchten die Trennung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  mittels RPIPC und bestimmten die  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverteilung in  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  mittels Thermospray-LC-MS. Dabei konzentrierten sie sich auf die bis dahin nicht beschriebene Möglichkeit, Anionen mittels Thermospray-LC-MS zu bestimmen. Die Methode erwies sich als nachweisstark, zuverlässig und schnell.

Zur Bestimmung des  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverhältnis in  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in wäßrigen Proben, die ohne eine vorherige Trennung der N-Spezies durchgeführt werden soll, ist eine Ionisationstechnik notwendig, mit der die Spezies aus der Lösung direkt in die Gasphase überführt und ionisiert werden können, wie es mit der Elektrospray-Massenspektrometrie (ES-MS) möglich ist.

#### 3.1.4.2 Elektrospray-Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) mit Elektrospray-Ionisation (ESI) wurde zuerst durch Yamashita und Fenn im Jahre 1984 [229] beschrieben. Mittels ES-MS können Ionen aus der Lösung ins Gas überführt werden, ohne daß eine Fragmentierung der Ionen auftritt. ESI ist somit eine schonende Ionisationsmethode. Zudem kann bei der ES-MS direkt aus dem Lösungsmittel ionisiert werden, in dem die Ionen ursprünglich vorlagen. In Falle des Beschusses mit schnellen Atomen (FAB) oder der matrixunterstützten Laserdesorption/ionisation müssen die Ionen in Glycerin gelöst vorliegen [230].

Ursprünglich wurde die ES-MS hauptsächlich zur Analyse organischer Verbindungen genutzt. Vorallem große Biomoleküle wie Proteine können so als Molekülonen ins Massenspektrometer gebracht werden. In letzter Zeit gewann die ES-MS zunehmend auch in der anorganischen analytischen Chemie an Bedeutung. Zum einen wurden hier metallorganische Verbindungen untersucht [231], aber auch einfache Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallionen wurden schon mittels ES-MS bestimmt [232-235], wobei vor allem die Speziation [233, 234, 236], aber auch die Bestimmung der Isotopenverteilung [234, 237] von Interesse sind. Anionen wurden bisher selten mittels ES-MS bestimmt [231, 232, 234, 238, 239]. Gerade die Speziation von Stickstoff wurde bisher kaum dokumentiert. Bereits Iribarne et al. [240] beobachteten  $\text{NH}_4^+$  in Massenspektren verschiedener Metallsalzlösungen. Agnes und Horlick [238], die allgemein die Speziation von Metallen, aber auch Nichtmetallen untersuchten, fanden in Lösungen von  $\text{HNO}_2$  nicht nur  $\text{NO}_2^-$ , sondern auch  $\text{NO}_3^-$  wieder.

### 3.1.4.3 Elektrosprayionisation

Die Proben werden mithilfe einer Mikroliterspritze der Elektrospray-Ionisationseinheit zugeführt. Dabei wird die Mikroliterspritze an die elektrisch leitende Kapillare gekoppelt, an die eine Hochspannung (3 - 4 kV) angelegt wird. Die Flüssigkeit tritt in Form kleiner Tröpfchen an der Spitze der Kapillare aus, wobei das sehr starke elektrische Feld zwischen der Elektrospray-Spitze und der Gegenelektrode bewirkt, daß sich positiv geladene Ionen in den Tröpfchen anreichern (siehe *Abb. 3.1-8*). Bei der Verdampfung der Tröpfchen nimmt deren Oberflächenladung zu, wobei es zur Teilung der Tröpfchen kommen kann. Es werden bei Atmosphärendruck in erheblichem Maße freie Ionen der Spezies gebildet, die in der Lösung ursprünglich vorlagen. Diese Ionen gelangen durch eine konische Öffnung (Skimmer), ins Massenspektrometer. Sämtliche chemische Information aus der Lösung wird somit auch in der Gasphase erhalten [235].

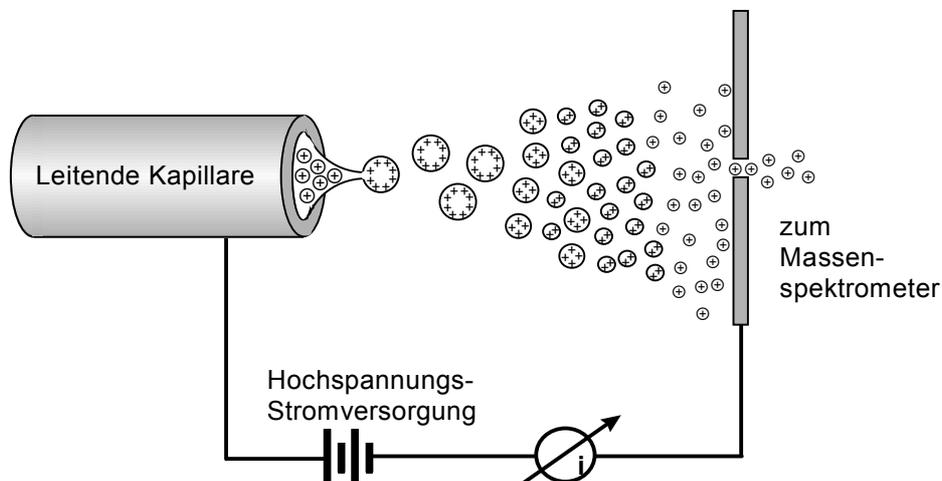


Abb. 3.1-8: Schema des Elektrosprayionisationsprozesses in der ES-MS [230]

Außer für die Bestimmung einzelner Substanzen ist die ESI auch als Interface für Trennverfahren wie HPLC [241, 242], HPIC [243], Kapillaronenelektrophorese [244] oder Isotachophorese [245] mit der Massenspektrometrie [233, 246]. Durch die Bildung mehrfach geladener Ionen wird ein niedriges  $m/z$ -Verhältnis erhalten, was die Verwendung relativ preisgünstiger Quadrupol-Massenspektrometer ermöglicht [231, 242].

#### 3.1.4.4 Massenspektrometer

Zur Trennung der Ionen wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Die Ionen gelangen durch den Skimmer in ein Hochvakuum, wo sie mittels elektrostatischer Linsen fokussiert werden. Der Quadrupolmassenfilter besteht aus vier symmetrisch und parallel angeordneten Metallstäben, an die ein statisches elektrisches Feld und ein Wechselfeld angelegt werden. Durch Modulation der elektrischen Felder entlang der Metallstäbe gelangen die Ionen auf spiralförmigen Bahnen, die für jedes  $m/z$ -Verhältnis charakteristisch sind, zum Detektor. Die Detektion der Ionen geschieht hauptsächlich mithilfe von Elektronenmultipliern. Die Auflösung bei Quadrupolmassenspektrometern beträgt eine Masseneinheit [198].

## 3.2 Analyse der Photokatalysatoren mittels ICP-OES

### 3.2.1 Aufschluß der $TiO_2$ -Pulver

Zur Analyse müssen Feststoffe oft gelöst oder aufgeschlossen werden. Ein Aufschluß ist als ein Prozeß definiert, der eine unlösliche Substanz durch eine chemische Umsetzung in eine lösliche Form überführt [247]. Nach Tschöpel ist zwischen den in Tab. 3.2-1 aufgeführten Methoden zu unterscheiden.

Tab. 3.2-1: Überblick über Aufschlußmethoden [247]

Aufschluß	Durchführung
Schmelzaufschluß	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ sauer/alkalisch</li> <li>◆ oxidierend/reduzierend</li> <li>◆ sulfurierend</li> </ul>
Naßaufschluß	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ offenes System mit Säuren, Oxidationsmittel oder katalytisch</li> <li>◆ geschlossenes System (statisch oder dynamisch)</li> </ul>
Verbrennung	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ offenes System</li> <li>◆ geschlossenes System (statisch oder dynamisch)</li> </ul>
Sonstige	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ Pyrolytisch, Aufschluß durch Reaktion mit <math>Cl_2</math>, <math>Br_2</math> oder <math>F_2</math>, elektrolytisch, u.a.</li> </ul>

Für den Aufschluß von Metalloxiden kommen vor allem Naß- und Schmelzaufschlüsse oder Aufschlüsse durch Reaktion mit  $F_2$  [248] in Betracht [247, 249, 250].

Beim Schmelzaufschluß wird die Probe mit einem 4 - 10-fachen Überschuß an neutralen, alkalischen oder sauren Salzen vermischt und in einem Tiegel bis zur klaren Schmelze erhitzt. Der erkaltete Schmelzkuchen wird in Wasser oder verdünnten Säuren gelöst. Nachteilig bei diesem Vorgehen ist die große Kontaminationsgefahr. Die verwendeten Schmelzsalze (hohe Blindwerte) sind Feststoffe, die sich schlechter reinigen lassen, als Flüssigkeiten oder Gase. Desweiteren können Verflüchtigung und Einbrennen von Analytsubstanz in die Gefäßwand zu systematischen Fehlern führen [247, 249].

In der Tab. 3.2-1 wird bei Naßaufschlüssen zwischen denen im offenen System und denen im geschlossenen System unterschieden. In beiden Fällen werden Säuren und Oxidationsmittel in der Siedehitze verwendet. Unter einem offenen System versteht man einen Reaktionsraum, der im Stoffaustausch mit der Umgebung steht. Aus diesem Grund muß dafür Sorge getragen werden, daß keine Verunreinigungen in den Reaktionsraum eingetragen werden. Weiter ist mit dem Verlust leichtflüchtiger Verbindungen zu rechnen. Diese Verbindungen können entweder in der Probe enthalten sein oder beim Aufschluß der Probe entstehen. Daher ist bei unbekanntem Proben im geschlossenen System zu arbeiten [247, 249].

Ein System, in dem ein Gasaustausch mit der Umgebung möglich ist, jedoch schwerflüchtige Verbindungen auskondensiert werden, wird als dynamisches System bezeichnet. Da maximal bis zur Siedetemperatur der verwendeten Säuren erhitzt werden kann, werden refraktäre Materialien am besten im statischen System aufgeschlossen.

Dabei wird das Reaktionsgefäß von einem Druckaufschlußbehälter aus Edelstahl umschlossen. Der Edelstahlmantel wird mittels eines Metallblocks aufgeheizt. Hier wird die maximale Temperatur nur noch durch das Material des verwendeten Reaktionsgefäßes eingeschränkt. Das am häufigsten ver-

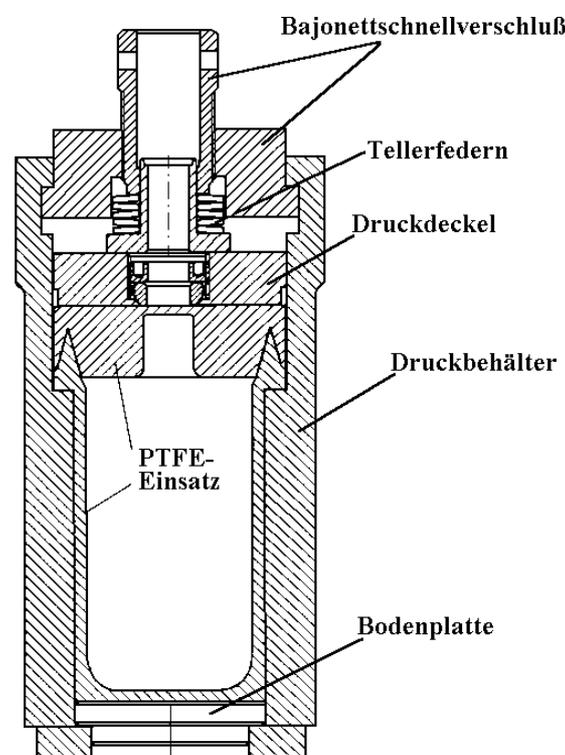


Abb. 3.2-1: Druckaufschlußapparatur DAB III, Fa. Berghof

wendete PTFE beginnt z.B. ab Temperaturen über 170 °C zu fließen. Das Aufheizen der Edelhöhle und das Erreichen des thermischen Gleichgewichtes im Reaktionsgefäß nimmt zwischen 30 min und mehreren Stunden in Anspruch. Auch der Abkühlvorgang dauert lange. Da hierbei eine große Diskrepanz zwischen Analysenzeit und Aufschlußzeit besteht, werden zunehmend mikrowellenunterstützte Aufschlußsysteme genutzt. Hier erfolgt der Energieeintrag mittels Mikrowellen direkt in die Probe. Im Gegensatz dazu erfolgt bei konventionellen Druckaufschlüssen die Aufwärmung über konvektive Wärmeübertragung durch die Gefäßwände. Aus diesem Grund ist die Aufschlußzeit bei mikrowellenunterstützten Aufschlüssen erheblich kürzer [249].

In *Abb. 3.2-1* ist eine Druckaufschlußapparatur mit konvektiver Wärmeübertragung (DAB III, Fa. Berghof) wiedergegeben [251].

### 3.2.2 Analyse dotierter TiO<sub>2</sub>-Pulver mittels ICP-OES

#### 3.2.2.1 Optische Emissionsspektrometrie mit dem induktiv gekoppelten Plasma

In der Atomspektrometrie werden Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung durch Atome, Ionen oder Moleküle ausgenutzt [252, 253]. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und den Energiedifferenzen der Terme wird durch das von Planck 1900 formulierte "Gesetz der quantenhaften Absorption und Emission der Strahlung" beschrieben [254]:

$$E_{\text{Anfang}} - E_{\text{Ende}} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Gl. 3-32})$$

Dabei ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $\nu$  die Frequenz und  $\lambda$  die Wellenlänge der emittierten, bzw. absorbierten Strahlung.

Bei der Absorption von Strahlung durch Teilchen gehen diese aus einem Grundzustand bzw. einem angeregtem Zustand in einen höheren angeregten Zustand über. Die möglichen Energieniveaus sind nach der Quantentheorie diskret und charakteristisch für die Atome, Ionen und Moleküle [252, 253].

Beim Übergang der Teilchen aus einem angeregten Zustand in einen niedrigeren bzw. den Grundzustand wird Strahlung emittiert. Dabei ist die Intensität der emittierten Strahlung einer bestimmten Wellenlänge proportional zu der Anzahl der beteiligten Atome. Die zur Anregung benötigte Energie wird durch Absorption von Strahlung, thermischer Anregung durch Flammen oder Plasmen, durch Beschuß mit Elektronen oder Ionen in Anregungsquellen erreicht [198].

Im Gegensatz zur Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) sind emissionsspektrometrische Methoden Multielementmethoden, d.h. es können mehrere Elemente simultan bestimmt werden.

In der ICP-OES ist ein induktiv gekoppeltes Plasma die Strahlungsquelle. Ein Plasma ist ein teilweise ionisiertes Gas, in dem Atome, Moleküle, positive Ionen und frei bewegliche Elektronen vorliegen. Die zur Plasmaerzeugung erforderliche Energie wird beim ICP durch ein Hochfrequenzfeld geliefert. Die hohen Temperaturen im Plasma werden durch eine große Anzahl von frei beweglichen Elektronen erreicht, die durch Zusammenstöße mit Atomen und Molekülen ihre Energie übertragen. Ein Vorteil des ICP ist, daß hohe Temperaturen erreicht werden können und daß es so zu einer effizienten Verdampfung und Anregung der Probensubstanz kommt. Dabei werden Temperaturen zwischen 6000 und 10000 K erreicht [252, 253]. Nachteilig sind dabei spektrale Interferenzen, die durch Überlagerungen von Atom- und Ionenlinien entstehen.

### 3.2.2.2 Aufbau

Eine Apparatur für die ICP-OES besteht aus einem Hochfrequenzgenerator mit Spannungsversorgung, einem Brennersystem mit Gasversorgung, der Probenzuführung und dem Spektralapparat (siehe Abb. 3.2-2) [252].

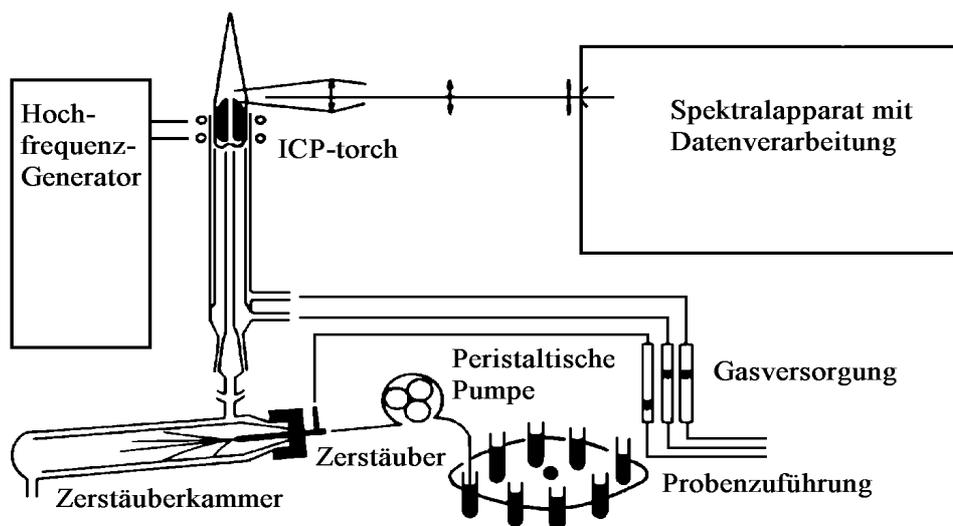


Abb. 3.2-2: ICP-OES-Spektrometer [252]

### HF-Generator

Der Hochfrequenzgenerator enthält einen HF-Kreis mit einer elektrischen Leistung von 0,5 - 2,5 kW bei einer Frequenz von 27,12 oder 40,68 MHz. Dabei wird zwischen frequenzstabilisierten und leistungsstabilisierten HF-Generatoren unterschieden. Bei einem frequenzstabilisiertem HF-Generator wird die Frequenz durch einen quarzgesteuerten Oszillator vorgegeben. Der leistungsstabilisierte HF-Generator gleicht die Resonanzfrequenz dem Lastwiderstand an. Dadurch unterliegt die Frequenz geringen Schwankungen [252].

### Plasmabrennersystem

Beim ICP wird das Plasma durch induktive Erhitzung eines Gases mittels einer Spule erzeugt, die an einen Hochfrequenzgenerator angeschlossen ist. In der Spule befindet sich ein aus drei konzentrischen Quarzrohren bestehender Brenner (Torch). Durch diese Quarzrohre strömt das Arbeitsgas. (Abb. 3.2-3).

Durch das innere Rohr strömen Argon und das Proben-aerosol, das mittlere Rohr führt beim Arbeiten mit organischen Lösungsmitteln oder Lösungen mit hohen Salzfrachten Argon als Hilfsgas und durch das äußere Rohr strömt ein dritter Argonstrom. Durch die Geometrie der Quarzrohre bildet sich ein toroidales Plasma. Dieses zeichnet sich dadurch aus, daß es möglich ist, das Proben-aerosol einzubringen, ohne dabei die Stabilität des Plasmas zu beeinträchtigen. Durch die toroidale Form des Plasmas wird eine hohe Verweilzeit (ca. 1 ms) der Probensubstanz in einer Zone hoher Temperatur erreicht. Die ICP-Torch ist über einen Kugelschliff mit der Sprühkammer verbunden, in der sich der Zerstäuber befindet [198, 252].

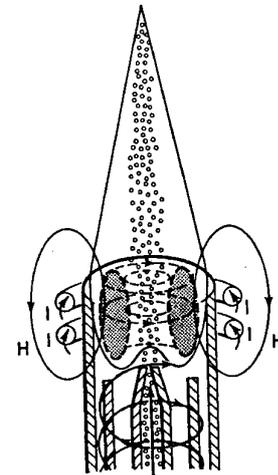


Abb. 3.2-3: Die ICP-Torch

### Spektralapparat

Die Emissionsmessung wird bei einer Beobachtungshöhe von ca. 10 mm über der Spule durchgeführt. Dabei wird die emittierte Strahlung in einen Monochromator geleitet, womit ein schmalbandiger Wellenlängenbereich, der die interessierende Nachweislinie des Elementes enthält, ausgeondert wird und ihre Strahlung auf einen Photomultiplier gelenkt wird.

Die Strahlung tritt durch einen Eintrittsspalt in den Monochromator ein und wird auf einen Kollimator gelenkt, der sie als paralleles Bündel auf ein Gitter führt. Das Gitter zerlegt die Strahlung spektral und lenkt sie auf den Kollektor. In der Brennebene des Kollektors befindet sich der Austrittsspalt. Es sind verschiedene Arten von Monochromatoren im Gebrauch, wovon der Ebert-Monochromator und die Czerny-Turner-Aufstellung die wichtigsten sind.

Der Sekundärelektronenvervielfacher besitzt eine strahlungsempfindliche Kathode, aus der bei Bestrahlung Elektronen austreten. Über nachgeschaltete Dynoden wird der Elektronenstrom, der ein Maß für die Intensität der erfaßten Spektrallinie ist, um den Faktor  $10^6$  bis  $10^9$  verstärkt.

#### 3.2.2.3 Probenzuführung

Lösungen oder Suspensionen werden dem Zerstäuber mithilfe einer peristaltischen Pumpe zugeführt. Der Zerstäuber erzeugt aus der Probenlösung ein Aerosol. Es ist

zwischen Ultraschallzerstäubern und pneumatischen Zerstäubern zu unterscheiden. Aus festen Proben können direkt mittels Funken- oder Laserablation Aerosole erzeugt werden. Leichtflüchtige Elemente wie Hg oder Elemente, die leichtflüchtige Hydride bilden, wie As, Se und Sb, können dem Plasma mittels Kaltdampftechnik, bzw. Hydridtechnik zugeführt und so nachweisstark bestimmt werden, da hier die Aerosolerzeugung effizienter als bei der pneumatischen Zerstäubung ist [252, 255].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Analyse von Lösungen aufgeschlossener oder ausgelaugter Proben dotierter TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren ein Cross-Flow-Zerstäuber verwendet. Zusätzlich wurde versucht, Suspensionen von TiO<sub>2</sub>-Pulvern mittels ICP-Suspensionstechnik zu analysieren.

#### *Cross-Flow Zerstäuber*

Zur Zerstäubung gelöster Proben wurde ein Crossflow-Zerstäuber eingesetzt. Bei diesem Zerstäuber sind zwei Kapillaren im Winkel von 90° angeordnet. Durch die eine Kapillare strömt das Zerstäubergas (Argon) und durch die andere die Probenlösung. Bei genauer Justierung der Kapillaren kann so ein feines Aerosol erzeugt werden [252].

#### *Babington Zerstäuber*

Refraktäre Pulver, die nur unter drastischen Bedingungen aufgeschlossen werden können, können mittels ICP-Suspensionstechnik analysiert werden. Liegt der Analyt in suspendierter Form oder in stark salzhaltiger Lösung vor, so wird die Kapillare, welche die Lösung fördert schnell verstopft. Aus diesem Grund wurde zur Zerstäubung von TiO<sub>2</sub>-Suspensionen ein GMK-Zerstäuber verwendet [249].

Mit diesem Zerstäuber lassen sich Partikel mit einem Durchmesser < 17 µm in ein Aerosol überführen und transportieren [257]. Die Suspension wird in einer V-förmigen Rinne gefördert, auf die ein Argongasstrom aus einer Kapillaren gerichtet ist. Aus dem Aerosol lassen sich größere Partikel über eine Prallkugel entfernen (Abb. 3.2-4) [252, 258].

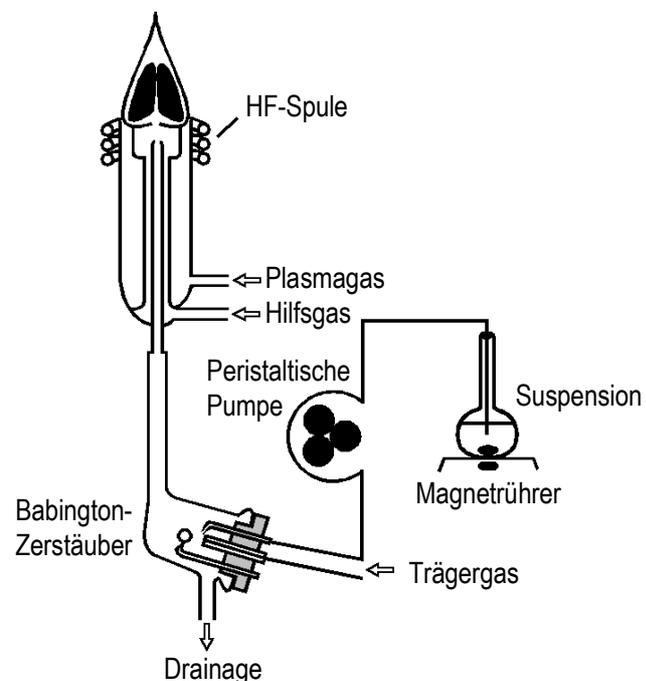


Abb. 3.2-4: Versuchsaufbau bei der ICP-Suspensionstechnik [256]

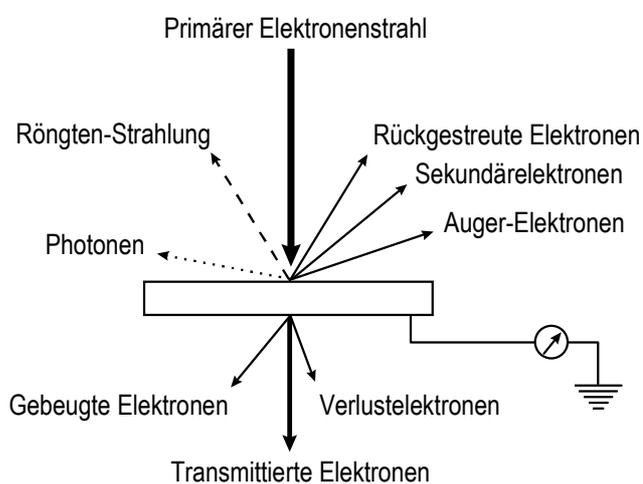
Zur Auftrennung von Agglomeraten wird die Suspension mindestens 30 min im Ultraschallbad behandelt und während der Analyse mit einem Magnetrührer gerührt.

### 3.3 Weitere Methoden zur Charakterisierung der Photokatalysatoren

#### 3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenmikrosonde

Mit der Elektronenmikroskopie können Vergrößerungen um den Faktor  $10^6$  erzielt werden, dabei werden Details mit einer Auflösung von 0,1 nm sichtbar gemacht.

In der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird eine Oberfläche mit einem engen Elektronenstrahl gescannt. Es werden rückgestreute Elektronen und Sekundärelektronen detektiert (siehe Abb. 3.3-1). Der Kontrast wird durch die Orientierung erzielt: Bereiche, die dem Detektor zugewandt sind, erscheinen heller als solche, die vom Detektor wegzeigen.



Die Sekundärelektronen besitzen zumeist eine relativ niedrige Energie (5 - 50 eV) und kommen von der Oberfläche der Probe. Rückgestreute Elektronen kommen aus tiefer gelegenen Bereichen, und enthalten Informationen über die Zusammensetzung der Probe, da Elektronen an schweren Elementen effektiver gestreut werden als an leichten.

Abb. 3.3-1: Wechselwirkung zwischen einem Elektronenstrahl und der Probe [259]

Mittels REM können Auflösungen

bis zu 5 nm erzielt werden. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht Auflösungen bis in den Subnanometer-Bereich [259, 260].

Die emittierte Röntgenstrahlung ist charakteristisch für ein Element. Mithilfe der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX oder EDAX) kann somit die Zusammensetzung einer Probe im Submikrometer-Bereich bestimmt werden, was die Analyse einzelner Partikel ermöglicht.

#### 3.3.2 Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche reiner und dotierter $TiO_2$ -Photokatalysatoren

##### 3.3.2.1 Adsorption an Oberflächen

Oberflächen von Festkörpern können Gase adsorbieren. Die experimentelle Bestimmung der adsorbierten Gasmenge an der Festkörperoberfläche kann prinzipiell entweder über eine Gewichtsänderung oder durch das Differenzvolumen des Gases vor und nach dem Adsorptionsvorgang bestimmt werden. Zur Bestimmung der Oberfläche ei-

nes Festkörpers muß nun bekannt sein, ob sich an der Festkörperoberfläche eine Monoschicht des Adsorbates ausbildet, oder eine Polyschicht. Die Konzentration eines Gases wird durch seinen Druck wiedergegeben. Bei der Auftragung des Bedeckungsgrads  $\theta$  gegen den über den Sättigungsdruck  $p_o$  normierten Druck  $p$  erhält man sogenannte Adsorptionsisothermen, deren Verlauf mathematisch beschrieben und ausgewertet werden kann [260].

Aufbau und Eigenschaften einer Adsorptionsschicht sind dabei vor allem von folgenden Parametern abhängig [260]:

- ♦ Aggregatzustand des Adsorbens (hier die feste Phase) und des Adsorptivs
- ♦ Chemischer Zusammensetzung und Ordnungsgrad der adsorbierenden Oberfläche
- ♦ Geometrie des Adsorbens
- ♦ Teilchenform und -größe des Adsorptivs
- ♦ Temperatur und Druck
- ♦ Chemischer und physikalischer Affinität zwischen Adsorbens und Adsorptiv

Bestimmt man die Oberfläche eines Pulvers über die Adsorption eines Gases, so ist die Übertragbarkeit der erhaltenen Information auf ein System, in dem das Pulver in einer Lösung suspendiert ist und Ionen und gelöste Gase und Neutralmoleküle unterschiedlicher Größe und Polarität zur Adsorption zur Verfügung stehen, begrenzt.

### 3.3.2.2 BET-Isotherme

Brunnauer, Emmet und Teller schlugen 1938 eine Isotherme vor, mit der die Polyadsorption von Gasen an Festkörperoberflächen beschrieben werden kann. Sie nahmen dabei an, daß sich polynukleare Adsorptionsschichten aus kugelförmigen Partikeln mit der Koordinationszahl 12 ausbilden und daß Adsorptionszentren existieren. Desweiteren setzten sie voraus, daß die differentielle Adsorptionseenthalpie der ersten Adsorptionsschicht bei den nachfolgenden Schichten auf den Wert der Kondensationsenthalpie der entsprechenden flüssigen Phase abnimmt, daß die der ersten Adsorptionsschicht folgenden Schichten die Eigenschaften einer Flüssigkeit haben und daß die Anzahl der Adsorptionsschichten unendlich ist [260].

Unter Berücksichtigung der oben genannten Annahmen erhält man folgende Gleichung für die linearisierte BET-Isotherme [261]:

$$\frac{p}{a(p_o - p)} = \frac{1}{K \cdot a_m} + \frac{p(K-1)}{p_o \cdot K \cdot a_m} \quad (\text{Gl. 3-33})$$

Dabei sind  $a$  und  $a_m$  die adsorbierte Stoffmenge und die adsorbierte Stoffmenge in der ersten Adsorptionsschicht (monomolekulare Bedeckung) und  $K$  eine Konstante. Anstelle von  $a$  und  $a_m$  können auch  $V$  und  $V_m$  (die adsorbierten Volumina) verwendet werden.

$a_m$  kann aus der BET-Isotherme bestimmt werden. Dabei sind die experimentellen Daten im Bereich  $0,05 < p / p_o < 0,30$  aufzunehmen.

Die spezifische BET-Oberfläche  $A_{BET}$  wird bei Kenntnis des Platzbedarfs  $A_m$  des Adsorptivmoleküls nach

$$A_{BET} = a_m \cdot N_A \cdot A_M \quad (\text{Gl. 3-34})$$

bestimmt, wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $A_m$  ist für die gebräuchlichsten Gase tabelliert ( $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  für  $\text{N}_2$ ) ist. Für den Fall  $K > 50$  kann  $a_m$  nach

$$a_m = 1 - \frac{p}{p_o} \quad (\text{Gl. 3-35})$$

mithilfe der Einpunkt-Methode bestimmt werden.

Prinzipiell beruht das BET-Konzept auf dem Langmuir-Konzept, berücksichtigt jedoch die Tatsache, daß auf der ersten Adsorptionsschicht weitere Sorption (in der Regel Physisorption) stattfindet. Dies äußert sich darin, daß auch bei hohen Drücken keine Sättigung erreicht wird, sondern nur ein weiterer Anstieg der Isothermen erfolgt [49, 260].

### 3.3.3 Bestimmung der Bandlücke reiner und dotierter $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren mittels diffuser Reflexionsspektroskopie

Im Gegensatz zur Spektralphotometrie, bei der die Absorption von Strahlung, die durch eine homogene Lösung geleitet wird, gemessen wird, mißt man in der diffusen Reflexionsspektrometrie die Reflexion von Strahlung an matten Oberflächen. Die diffuse Reflexion  $R_{diff}$  ist dem Quotienten aus den Intensitäten reflektierter und einfallender Strahlung proportional [262-264]:

$$R_{diff} = \frac{I}{I_o} \quad (\text{Gl. 3-36})$$

Das diffuse Reflexionsvermögen hängt vom Streukoeffizienten  $S$  und vom Absorptionskoeffizienten  $K$  ab und wird für den Fall undurchlässiger Schichten, d.h. bei Pulvern ca. ab 1 mm, durch die *Kubelka-Munk-Funktion* wiedergegeben [262-264]:

$$\frac{(1 - R_{diff})^2}{2 \cdot R_{diff}} = \frac{K}{S} \quad (\text{Gl. 3-37})$$

Eine stark absorbierende Probe wird mit einem nichtabsorbierenden Weißpigment vermischt und so verdünnt. Die reflektierte Strahlung kann durch Verwendung einer *Ulbrichtkugel* [265] oder *-zelle* verstärkt werden.

Auf diese Weise können mittels diffuser Reflexionsspektroskopie im UV/VIS bis in den nahen IR-Bereich typische Farbkurven (diffuse Reflexion oder  $K/S$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge) von Pigmenten aufgenommen werden [262-264].

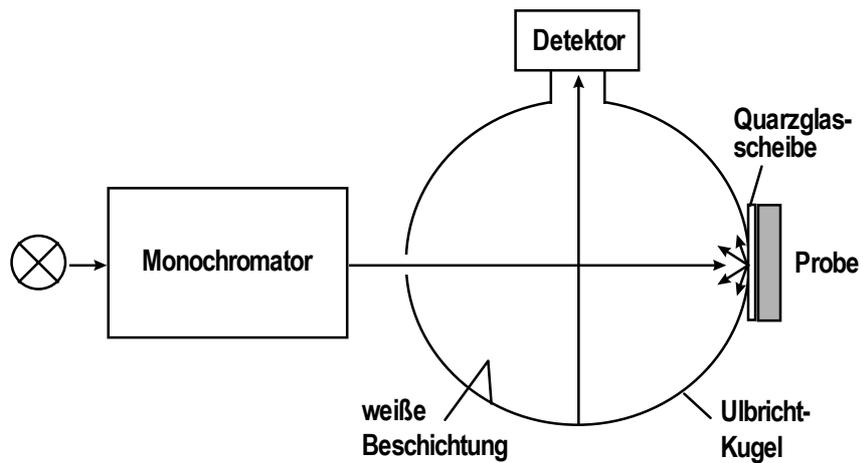


Abb. 3.3-2: Versuchsaufbau zur Aufnahme diffuser Reflexionsspektren

Die Bandlücke  $E_g$  eines Photohalbleiters ist über [49]

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad (\text{Gl. 3-38})$$

mit der Grenzwellenlänge  $\lambda_g$  der absorbierten Strahlung, unterhalb derer ein Elektron ins Leitungsband angehoben werden kann, gekoppelt und kann so aus Reflexionsmessungen ermittelt werden.

## **4 EXPERIMENTELLER TEIL**

### **4.1 Bestimmung anorganischer und organischer Stickstoffverbindungen**

#### **4.1.1 Bestimmung von $\text{NO}_2^-$ und $\text{NO}_3^-$ neben hohen Konzentrationen an $\text{Cl}^-$ mittels Ionenchromatographie**

Ziel der Untersuchungen war die Optimierung der Ionenchromatographie zur Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in Probenlösungen, die den Reaktionsgemischen beim photokatalytischen Abbau von Stickstoffverbindungen entnommen werden. Da  $\text{NH}_3$  und alle gasförmigen und flüssigen Amine zu ihrer Stabilisierung in allen Versuchen als Hydrochlorid eingesetzt werden, muß besonderer Wert auf eine hinreichende Auflösung der Peaks von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  gelegt werden, da diese nah beieinander liegen und der eingesetzte Leitfähigkeitsdetektor nicht spezifisch ist. Zudem ist nicht nur eine möglichst hohe Probenfrequenz erstrebenswert, sondern auch die Zuverlässigkeit und Störungsfreiheit der Bestimmungsmethode.

Ausgehend von Methoden, die zur Bestimmung von Standardanionen in wäßrigen Lösungen in der Literatur beschrieben wurden, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Parameter wie die Säulentemperatur, der pH-Wert des Eluenten und seine chemische Zusammensetzung, sowie die Pumprate und das Probenvolumen zur Analyse der oben beschriebenen Proben optimiert.

##### **4.1.1.1 Durchführung der Bestimmungen**

Es wurde ein Einsäulen-Ionenaustauschchromatographie-System ohne chemische Suppression mit Leitfähigkeitsdetektion verwendet (siehe *Kap-3.1.1*). Die zur Elution der zu bestimmenden Ionen verwendeten Lösungen wurden jeweils mittels Wasserstrahlvakuum durch einen Membranfilter mit einem Porendurchmesser von  $0,2\ \mu\text{m}$  filtriert. Die Membranfilter wurden in einen Quarzglasfilterhalter eingespannt. Die Elutionslösungen wurden danach in einer Saugflasche im Wasserstrahlvakuum entgast. Dies erwies sich als wirksamer, als das Entgasen der Lösungen im Ultraschallbad. Der Eluent mußte täglich neu angesetzt werden, da zum einen Keime das Wachsen von Algen auf der Trennsäule fördern. Zum anderen zersetzen sich organische Zwitterionpuffer, wie sie zur Stabilisierung des pH-Wertes in niedrigleitenden Eluenten eingesetzt werden, innerhalb weniger Stunden, was eine Veränderung des pH-Wertes des Eluenten bewirkt.

Die Proben wurden mithilfe einer Mikroliterspritze über ein Probenaufgabeeventil auf die sich im Säulenofen befindende Säule aufgegeben (siehe *Abb. 4.1-1*).

Nach Durchlaufen einer Vorsäule, die dem Schutz der eigentlichen analytischen Säule dient, werden die in der Probe befindlichen Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  auf der analytischen Säule aufgetrennt und mit dem direkt hinter der Säule montierten Leitfähigkeitsdetektor detektiert. Die Registrierung der Signale erfolgt über eine spezielle Auswertesoftware auf einem PC. Die Auswertung kann dabei über Peakflächen oder Peakhöhen erfolgen.

Es wird mit jeweils 3 Standardlösungen kalibriert.

#### 4.1.1.2 Einfluß der Pumprate

Zur Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  neben  $\text{Cl}^-$  wurde zunächst ein Eluent auf Octansäure-Basis eingesetzt. Dieser Eluent besitzt eine besonders geringe Grundleitfähigkeit und sollte so besonders niedrige Nachweisgrenzen ermöglichen. Zudem besitzt er wegen des Zusatzes von  $\text{H}_3\text{BO}_3$  eine gute Pufferkapazität [265, 266]. Er ist daher für die Verwendung eines Leitfähigkeitsdetektors ohne chemische Suppression besonders gut geeignet. Zunächst wurde der Einfluß der Durchflußrate auf die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  untersucht.

*Arbeitsparameter:*  $c(\text{Natrium-1-Octansulfonat}) = 0,9 \text{ mmol/l}$ ;  $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20 \text{ mmol/l}$ ;  $\text{pH} = 5,0$ ; Durchflußrate  $\dot{V} = 1,0, 1,3 \text{ und } 1,5 \text{ ml/min}$ ; Temperatur  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  und Probenvolumen  $V_P = 20 \text{ } \mu\text{l}$ .

Mit der Veränderung der Durchflußraten sind verschiedene Effekte zu beobachten. Zum einen erhöht sich mit abnehmender Durchflußrate das Grundrauschen, was zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze führt, zum anderen nimmt die Peakfläche leicht zu und die Empfindlichkeit wird größer, sodaß sich beide Effekte gegeneinander aufheben (siehe *Abb. 4.1-2*).

Die Durchflußrate beeinflusst auch die Retentionszeiten der einzelnen Ionen. Bei einer Erhöhung der Durchflußrate werden die Ionen schneller von der stationären Phase gespült. Für die Bestimmung niedriger Konzentrationen an  $\text{NO}_2^-$  neben relativ hohen Konzentrationen an  $\text{Cl}^-$  ist es besonders wichtig, daß die Peaks dieser beiden Ionen gut aufgelöst sind. Die Retentionszeiten für  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  bei drei verschiedenen Durchflußraten sind für die oben genannten Arbeitsbedingungen in *Tab. 4.1-1* aufgelistet.

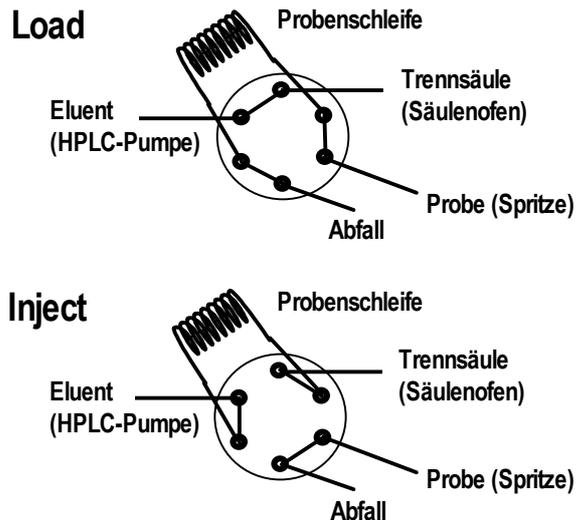


Abb. 4.1-1: Probenaufgabeventil in "Load"-Position (oben) und in "Inject"-Position (unten)

Tab. 4.1-1: Einfluß der Durchflußrate auf die Retentionszeiten für  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ 

$\dot{V}$ / (ml/min)	$RT_{\text{Cl}^-}$ / min	$RT_{\text{NO}_2^-}$ / min	$RT_{\text{NO}_3^-}$ / min	$RT_{\text{NO}_2^-} / RT_{\text{Cl}^-}$
1,0	5,07	6,23	8,77	1,16
1,3	3,91	4,84	6,80	0,93
1,5	3,39	4,22	5,93	0,83

Wie Tab. 4.1-1 zu entnehmen ist, verringert sich die Differenz der Retentionszeiten von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  mit zunehmender Durchflußrate. Doch durch die Peakverbreiterung verbessert sich die Auflösung der Peaks mit abnehmender Durchflußrate nicht.

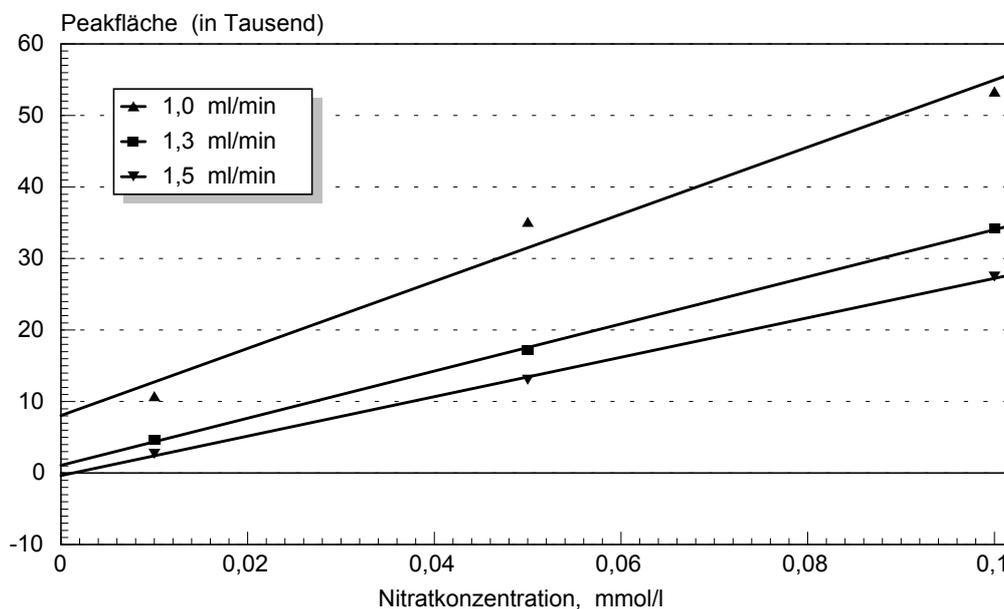


Abb. 4.1-2: Einfluß der Pumprate auf die Nitratpeakfläche - Eluent: Octansulfonat/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ , pH = 5,0

Sowohl für niedrige Nachweisgrenzen, als auch für eine optimale Trennung der Peaks von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  erweist sich eine mittlere Durchflußrate von  $\dot{V} = 1,3$  ml/min als optimal.

Die Trennung der Peaks von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  ist jedoch relativ schlecht, zudem kommt es während der Messungen immer wieder zu starken Störungen der Basislinie. Diese Störungen haben die Form eines extrem großen Peaks und verhindern für einen Zeitraum von etwa 1 - 2 h jegliche Aufnahme von Chromatogrammen. Sie scheinen durch eine Störung des Gleichgewichtes auf der Säule hervorgerufen zu werden. Aus diesem Grunde wurden im Folgenden verschiedene Eluenten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung auf ihre Eignung zur Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  neben  $\text{Cl}^-$  hin untersucht.

#### 4.1.1.3 Einfluß unterschiedlicher Eluenten

Es wurden drei verschiedene Eluenten auf ihre Eignung für die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  in Lösungen mit hohen Konzentrationen an  $\text{Cl}^-$  untersucht:

Neben dem oben beschriebenen Natrium-1-octansäuresulfonat/ $\text{H}_3\text{BO}_3$  Puffer wurden Phthalsäure/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Lösungen, sowie Phthalsäure, die jeweils mit Tris-(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) auf verschiedene pH-Werte eingestellt wurden, verwendet.

Die Verwendung von Natrium-1-octansäuresulfonat als Eluent führt zwar zu einer besonders stabilen Basislinie und einer besonders niedrigen Untergrundleitfähigkeit, jedoch ist eine Trennung der Peaks von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  hier nicht möglich. Zudem verhindern die zuvor beschriebenen, gelegentlich auftretenden Störungen einen zuverlässigen Betrieb.

Bei der Verwendung von Phthalsäure ohne  $\text{H}_3\text{BO}_3$  tritt ein großer Systempeak auf, der bei relativ niedrigen Retentionszeiten liegt und dadurch die Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  stört. Zudem ist das Untergrundrauschen bei diesem Eluenten hoch.

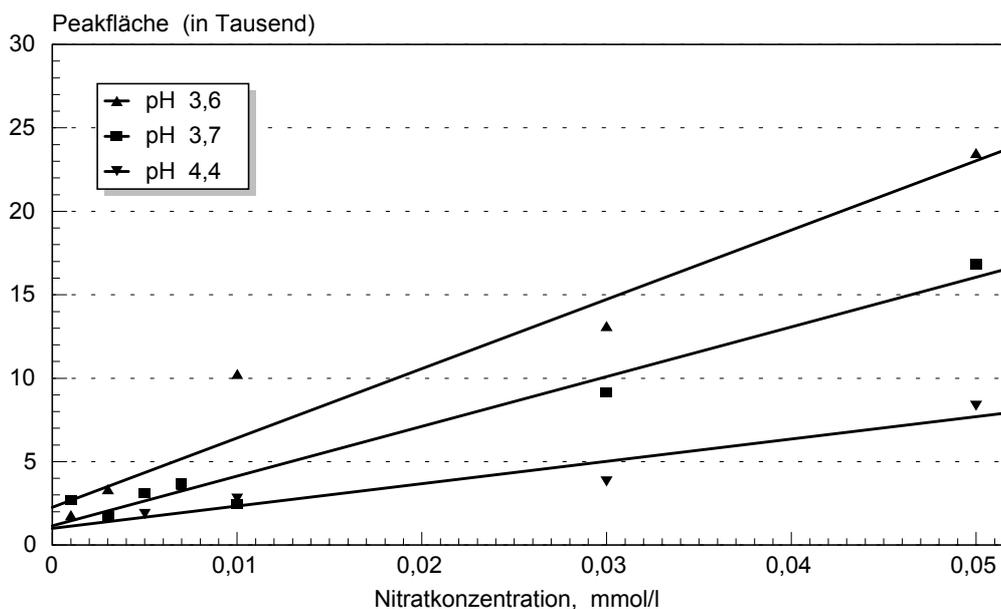


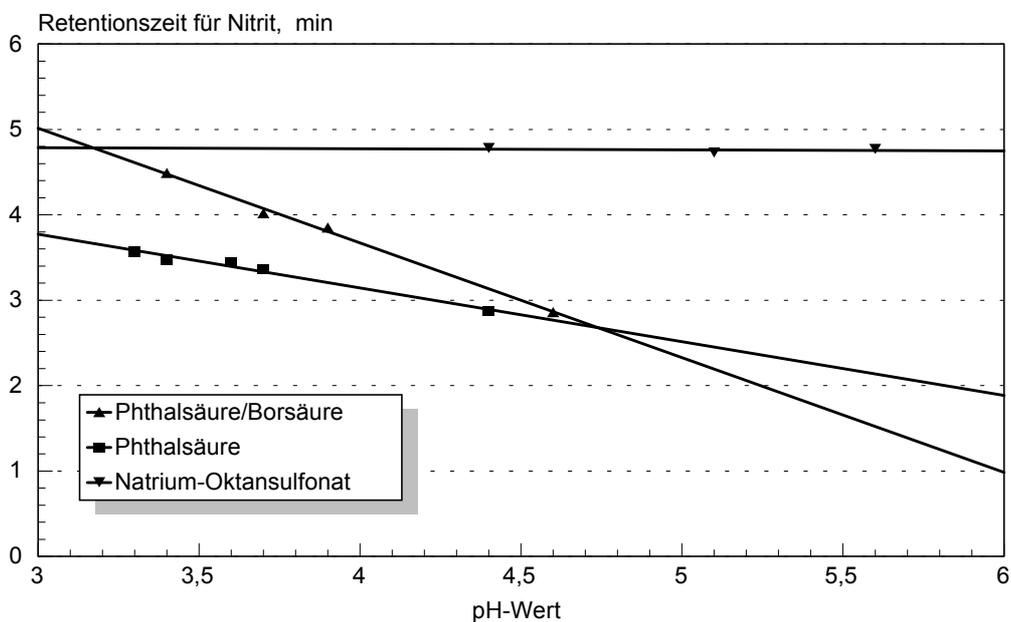
Abb. 4.1-3: Einfluß des pH-Wertes auf die Fläche des Nitratpeaks - Eluent: Phthalsäure mit TRIS

Systempeaks entstehen durch Störungen im Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase, die durch Proben verursacht werden, deren pH-Wert von dem des Eluenten abweichen und so das Dissoziationsgleichgewicht der Elutionen beeinflussen. Sie treten in der Einsäulen-Ionenaustauschchromatographie beim Einsatz schwach dissoziierter organischer Säuren als Eluenten häufig auf. In Abb. 4.1-3 sind Kalibrierkurven für  $\text{NO}_3^-$  bei Phthalsäure-Eluenten mit verschiedenen pH-Werten wiedergegeben.

Die Kalibrierungen wurden unter Verwendung folgender *Arbeitsparameter* durchgeführt:

$c(\text{Phthalsäure}) = 2,5 \text{ mmol/l}$ ,  $\text{pH} = 3,6, 3,7, \text{ und } 4,4$  (eingestellt mit TRIS);  
 $\dot{V} = 1,3 \text{ ml/min}$ ;  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $V_P = 20 \text{ } \mu\text{l}$ .

Ein weiterer Eluent zur Bestimmung von Standardanionen ist ein Phthalsäure/Borsäure-Gemisch, dessen pH-Wert mit einem organischen Zwitterionenpuffer eingestellt wird. Dieser Eluent besitzt ebenfalls eine niedrige Grundleitfähigkeit. Der Phthalsäure/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Eluent lieferte die für die geplante Anwendung besten Ergebnisse. Wie in *Abb. 4.1-4* wiedergegeben, führt die Verwendung dieses Eluenten zu einer größeren Variationsmöglichkeit der Retentionszeiten über den pH-Wert.



*Abb. 4.1-4: Einfluß des pH-Wertes auf die Retentionszeit von  $\text{NO}_2^-$  bei verschiedenen Eluenten*

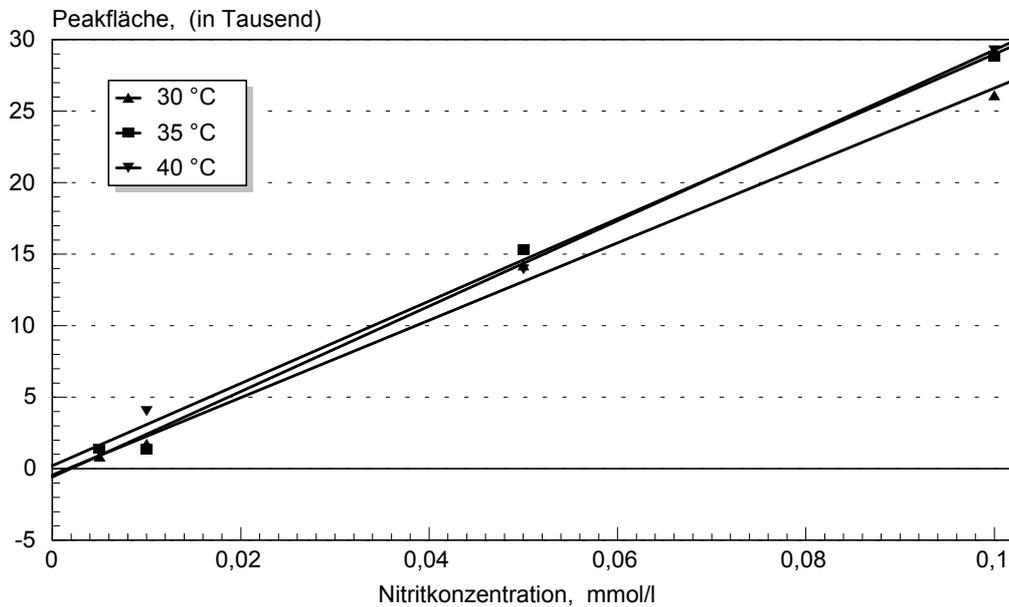
Es wurden keine wesentlichen Störungen der Basislinie beobachtet. Darum wurde dieser Eluent für die routinemäßige Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  neben  $\text{Cl}^-$  als besonders geeignet befunden. Alle weiteren Optimierungen der Ionenchromatographie wurden darum unter Verwendung dieses Eluenten durchgeführt.

#### 4.1.1.4 Einfluß der Temperatur

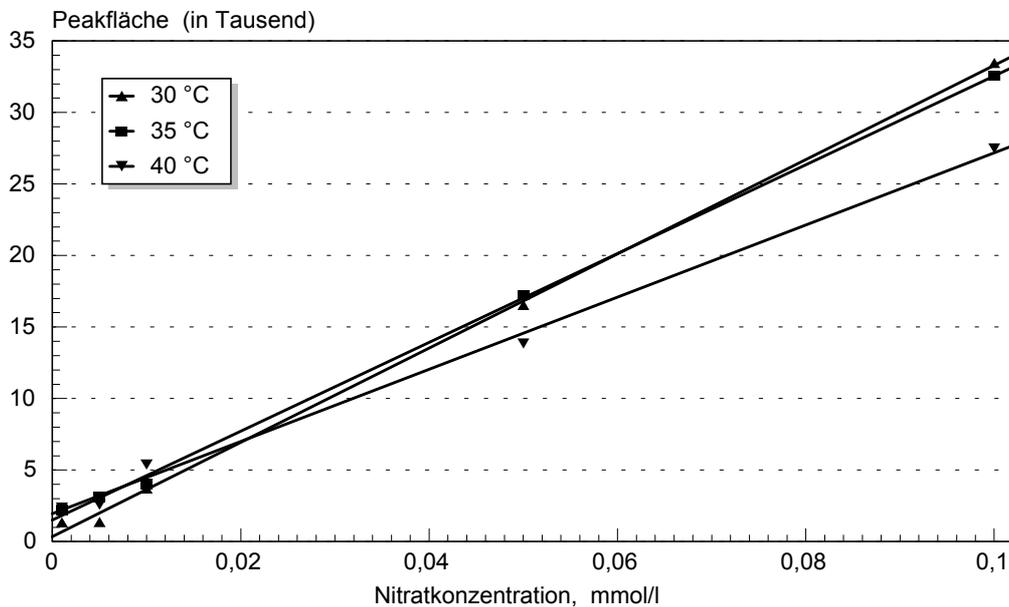
Der Einfluß der Säulentemperatur wurde im Bereich zwischen 30 und 40 °C untersucht. Es konnte keine niedrigere Temperatur gewählt werden, da die Säule nur beheizt, nicht aber thermostatisiert werden kann. Einer wesentlich höheren Temperatur sollte die Anionentrennsäule nicht ausgesetzt werden, da sie oberhalb von 50 °C Schaden nehmen kann.

Arbeitsparameter:  $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 300 \text{ mmol/l}$ ;  $c(\text{Phthalsäure}) = 1,5 \text{ mmol/l}$ ;  $\text{pH} = 5,0$   
(eingestellt mit TRIS);  $\dot{V} = 1,3 \text{ ml/min}$ ;  $T = 30, 35 \text{ und } 40 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $V_P = 20 \text{ } \mu\text{l}$ .

Im Falle von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  konnte kein signifikanter Einfluß der Säulentemperatur auf die Größe der Peakflächen festgestellt werden (siehe *Abb. 4.1-5* und *Abb. 4.1-6*).



*Abb. 4.1-5: Kalibrierkurven für  $\text{NO}_2^-$  bei 30, 35 und 40 °C - Eluent: Phthalsäure/Borsäure mit TRIS,  $\text{pH} = 5,0$*



*Abb. 4.1-6: Kalibrierkurven für  $\text{NO}_3^-$  bei 30, 35 und 40 °C - Eluent: Phthalsäure/Borsäure mit TRIS,  $\text{pH} = 5,0$*

Das Grundrauschen nimmt allerdings mit steigender Temperatur stark zu, sodaß sich die Nachweisgrenze verschlechtert. Es wurde daher, bei diesem Eluenten bei einer Temperatur von 35 °C gearbeitet.

#### 4.1.1.5 Einfluß des pH-Wertes

Im Allgemeinen verkürzen sich die Retentionszeiten bei höheren pH-Werten [267]. Bei mono- und divalenten Anionen hat der pH-Wert einen größeren Einfluß auf die Retentionszeit ( $RT$ ), als bei höhervalenten Anionen (z.B.  $\text{PO}_4^{3-}$ ), da er den Dissoziationsgrad der Säure beeinflusst. Jedoch nicht nur für den Dissoziationsgrad des Analyten, sondern auch für den des Eluenten ist der pH-Wert wichtig. So erfolgt bei Eluenten, welche ein zweiwertiges Anion enthalten, die Elution der Ionen bei kürzeren Retentionszeiten [156]. *Arbeitsparameter*, bei denen der Einfluß des pH-Wertes auf die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  neben  $\text{Cl}^-$  untersucht wurde:

Phthalsäure/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ -Eluent, pH = 3,7, 3,9, und 4,6 (eingestellt mit TRIS); Durchflußrate  $\dot{V} = 1,3$  ml/min; Temperatur  $T = 35$  °C und Probenvolumen  $V_p = 20$   $\mu\text{l}$ .

Die Retentionszeiten für  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  sind für verschiedene pH-Werte in Tab. 4.1-2 aufgelistet.

Tab. 4.1-2: Einfluß des pH-Wertes auf die Retentionszeiten von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  - Eluent: Phthalsäure/Borsäure mit TRIS

RT für Ion / min	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$
pH = 3,7	3,25	4,04	5,96
pH = 3,9	3,10	3,87	5,68
pH = 4,6	2,27	2,88	4,08

Die Trennung der Peaks im Chromatogramm nimmt mit steigendem pH-Wert zu, die Peakfläche nimmt ab. Bei der Verwendung von Phthalsäure/ $\text{H}_3\text{BO}_3$  als Eluenten tritt bei pH-Werten  $> 5,0$  kein Systempeak mehr auf. Er entsteht normalerweise bei Retentionszeiten von ca. 18 min. Dadurch verkürzt sich die Analysenzeit auf 10 - 15 min, je nach Zusammensetzung der Proben. Da jedoch  $\text{SO}_4^{2-}$  bei diesem pH-Wert bei wesentlich kürzeren Retentionszeiten und nahezu gleichzeitig mit  $\text{NO}_3^-$  eluiert wird, muß auf diese Möglichkeit, die Analysenzeit zu verkürzen verzichtet werden. Es wurde daher beim Einsatz dieses Eluenten bei einem pH-Wert von 4,0 gearbeitet.

#### 4.1.1.6 Einfluß des Probenvolumens

Das Probenvolumen beeinflusst in erster Linie die Nachweisgrenze der Ionenchromatographie. Will man ohne Voranreicherung eine Verbesserung der Nachweisgrenze erreichen, so besteht die Möglichkeit, das Probenvolumen zu erhöhen [268]. Generell führt eine Vergrößerung des Probenvolumens immer zu einer Vergrößerung der Peaks und damit zu einer niedrigeren Nachweisgrenze, jedoch gilt dies nicht für alle Ionen, da bei Ionen, die schnell von der Säule eluiert werden, wie  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  oder auch  $\text{Cl}^-$ , Interferenzen mit dem Injektionspeak auftreten können.

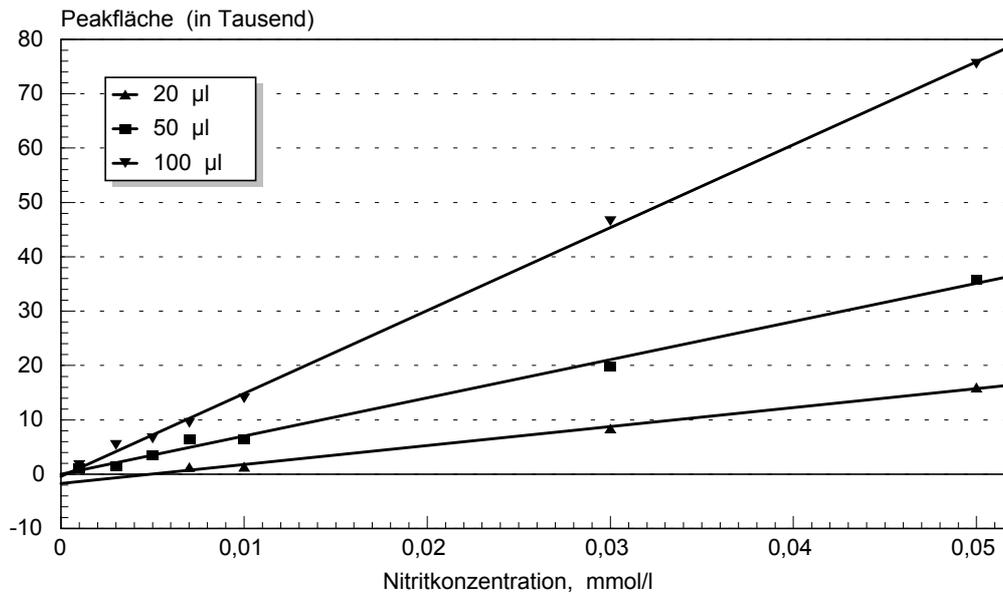


Abb. 4.1-7: Einfluß des Probenvolumens auf die Nitritpeakfläche - Eluent: Phthalsäure/Borsäure, mit TRIS, pH = 3,9

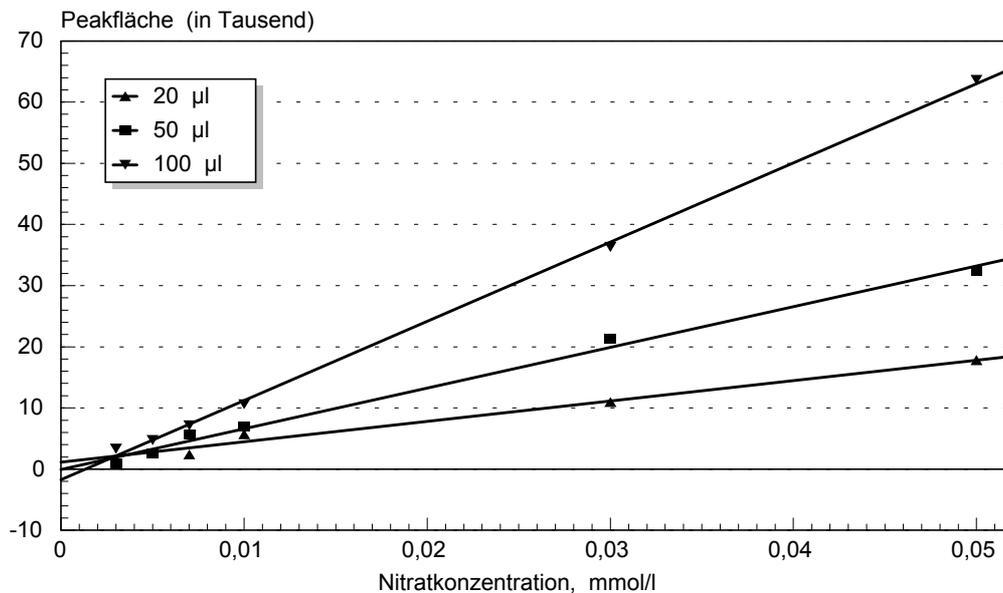


Abb. 4.1-8: Einfluß des Probenvolumens auf die Nitratpeakfläche - Eluent: Phthalsäure/Borsäure, mit TRIS, pH = 3,9

Auch ist zu beachten, daß hierbei nicht nur die Menge an zu trennenden und zu detektierenden Ionen auf der Säule erhöht wird, sondern auch ein größeres Volumen an Lösungsmittel das Gleichgewicht zwischen mobiler und stationärer Phase in der Säule stört. Für Untersuchungen zum Einfluß des Probenvolumens auf die Nachweisgrenze in der Ionenchromatographie wurden folgende *Arbeitsbedingungen* gewählt:

Phthalsäure/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Eluent; pH-Wert: 3,9 (eingestellt mit TRIS);  $\dot{V}$ : 1,3 ml/min; T: 35 °C und  $V_P$ : 20, 50 und 100 µl.

Bereits bei einem Probenvolumen von 100 µl traten erhebliche Störungen der Basislinie auf. Aus diesem Grunde wurde ein Probenvolumen von 50 µl gewählt. Kalibrierkurven

für  $\text{NO}_2^-$  bei der Injektion dreier unterschiedlicher Probenvolumina sind in *Abb. 4.1-7* und *Abb. 4.1-8* wiedergegeben.

#### 4.1.1.7 Nachweisgrenze für $\text{NO}_2^-$ und $\text{NO}_3^-$ unter optimierten Bedingungen

Die Nachweisgrenzen  $c_L$  des optimierten Systems wurden nach dem  $3\sqrt{2}\sigma$ -Konzept bestimmt:

$$c_L = \frac{1}{S} \cdot \sigma_{(B)} \cdot 3\sqrt{2} \quad (\text{Gl. 4-1})$$

In *Tab. 4.1-3* sind die so erhaltenen relativen und absoluten Nachweisgrenzen für  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  aufgelistet.

*Tab. 4.1-3: Relative und absolute Nachweisgrenzen für  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$*

	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$
$c_L$ / mol/l	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
$n_L$ / mol	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$

Sie wurden unter den folgenden optimierten *Arbeitsparametern* erhalten:

Phthalsäure/Borsäure-Eluent:  $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 300$  mmol/l;  $c(\text{Phthalsäure}) = 1,5$  mmol/l; pH = 4,0 (eingestellt mit TRIS); Durchflußrate  $\dot{V} = 1,3$  ml/min; Temperatur  $T = 35$  °C und Probenvolumen  $V_p = 50$  µl.

Unter den optimierten Bedingungen sind bei der Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  keine Interferenzen durch andere Anionen zu erwarten. Die Auflösung der  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{NO}_2^-$ -Peaks ist auch bei einer  $\text{Cl}^-$ -Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l, wie sie in Proben vorlag, die bestrahlten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ - und Aminlösungen bei den Abbauprobversuchen entnommen werden, ausreichend.

#### 4.1.2 Bestimmung von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ mittels $\text{NH}_3$ -sensitiver Elektrode

Beim photokatalytischen Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurde die Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit der  $\text{NH}_3$ -sensitiven Elektrode durchgeführt. Der lineare Bereich ( $10^{-5}$  -  $10^{-2}$  mol/l, siehe *Abb. 4.1-9*) und die Nachweisgrenze der Elektrode ( $2,2 \cdot 10^{-6}$  mol/l) [34] ermöglichen auch bei einem Abbau um 99 % eine zuverlässige Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , das bei Abbauprobversuchen in einer Ausgangskonzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l vorliegt. Die Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mithilfe der  $\text{NH}_3$ -sensitiven Elektrode ist weitgehend störungsfrei, lediglich bei Anwesenheit flüchtiger Amine in einer Konzentration, die mindestens 10 % der Konzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  beträgt, kommt es zu Querstörungen [34, 185].

#### 4.1.2.1 Durchführung der Bestimmungen

Es wurden jeweils 2 ml Probe in einem thermostatisierten Gefäß mit 50 µl eines Ionenstärkepuffers (TISAB) versetzt. Dieser Ionenstärkepuffer enthielt neben NaNO<sub>3</sub> auch die zur Einstellung eines pH-Wertes von ca. 12 benötigte NaOH, sowie EDTA zur Komplexierung eventuell vorhandener Schwermetalle, welche in den Proben vorhanden sein können (siehe auch Kap. 4.5). Etwa 2 - 3 min nach dem Eintauchen der Elektrode in die Probenlösung konnte am angeschlossenen mV-Meter ein stabiler Meßwert abgelesen werden.

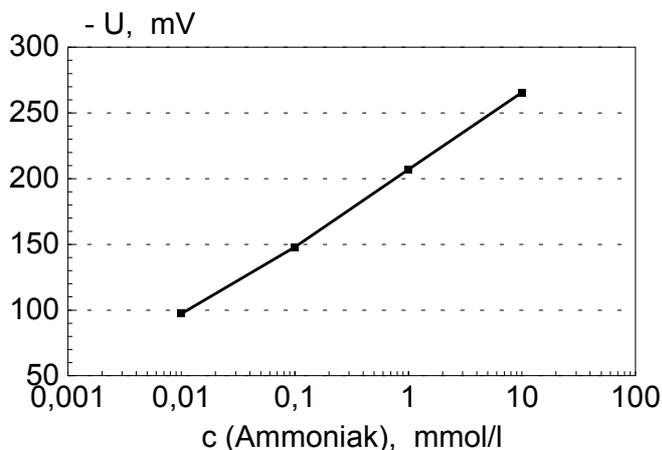


Abb. 4.1-9: Kalibrierkurve für NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Es wurde in der Regel einmal täglich mit 5 Standardlösungen (10<sup>-5</sup> - 10<sup>-3</sup> mol/l) kalibriert. Bei Versuchen, die länger als 6 h dauerten, wurden jeweils zwei Kalibrierungen durchgeführt.

#### 4.1.3 Bestimmung von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und kurzkettigen Alkylaminen mittels Ionenchromatographie

Nach Trennung über eine Kationenaustauschersäule können NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und einige kurzkettige Amine als Ammoniumionen mithilfe der Ionenchromatographie bestimmt werden. Es wurde ein vom Hersteller zur Bestimmung von Alkylaminen vorgeschlagenes Verfahren verwendet.

##### 4.1.3.1 Durchführung der Bestimmungen

Es wurde nach der in Kap 4.1.1.1 beschriebenen Versuchsdurchführung bei folgenden Arbeitsbedingungen gearbeitet:

Weinsäure/Dipicolinsäure-Eluent:  $c(\text{Weinsäure}) = 5 \text{ mmol/l}$ ;  $c(\text{Dipicolinsäure}) = 1 \text{ mmol/l}$ ;  $\dot{V} = 1,0 \text{ ml/min}$ ;  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $V_p = 50 \text{ } \mu\text{l}$ .

Neben NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> wurden die Amine als Ammoniumionen bestimmt. Kalibrierkurven für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> und C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> sind in Abb. 4.1-10 und Abb. 4.1-11 wiedergegeben. Die Nachweisgrenzen für alle die unter den oben beschriebenen Bedingungen bestimmten Alkylamine sind in Tab. 4.1-4 aufgelistet.

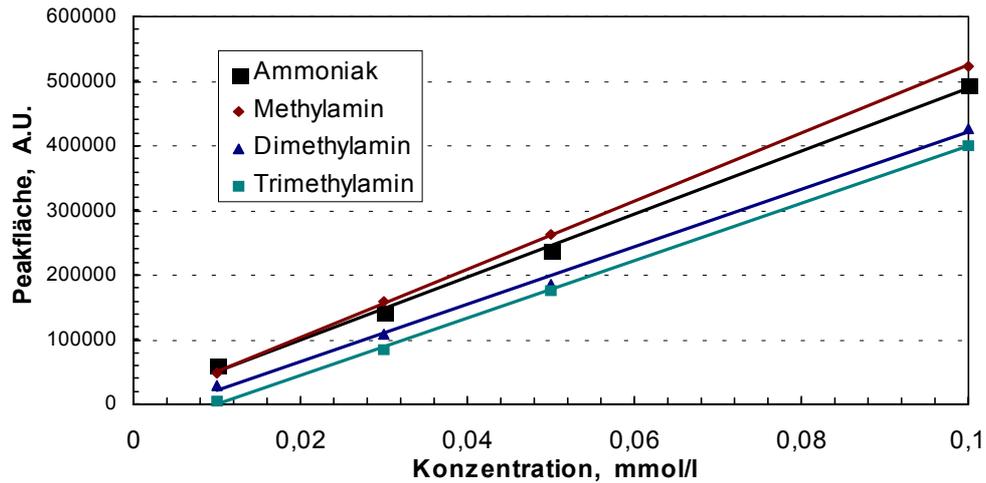


Abb. 4.1-10: Kalibrierkurven der Ionenchromatographie für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$

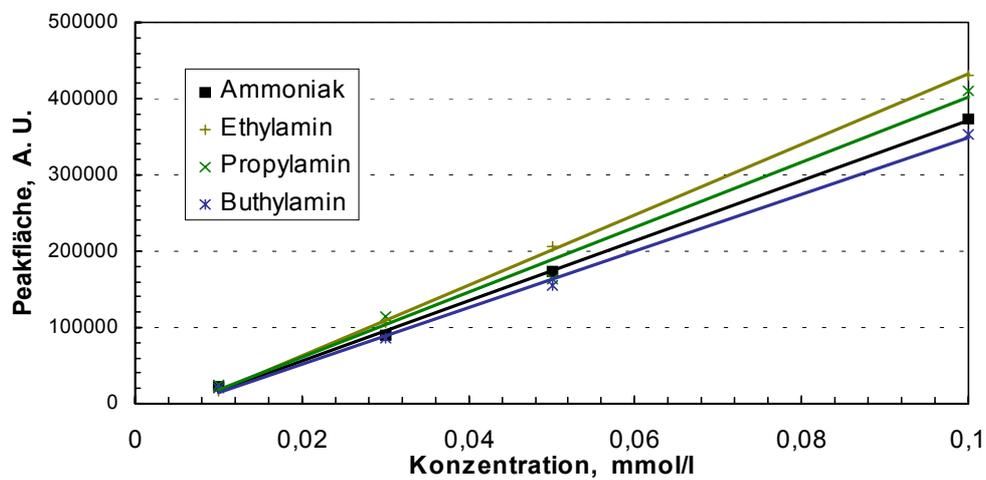


Abb. 4.1-11: Kalibrierkurven der Ionenchromatographie für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$

Tab. 4.1-4: Relative ( $c_L$ ) und absolute ( $n_L$ ) Nachweisgrenzen für  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$

	$c_L / \text{mol/l}$	$n_L / \text{mol}$
$\text{NH}_4^+$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-10}$
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-10}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$

#### 4.1.3.2 Interferenzen bei der Bestimmung von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ und Alkylaminen mittels Kationenchromatographie

Aufgrund der Vielzahl von Metallkationen und Verbindungen, die nach Protonierung im sauren pH-Bereich als Kationen vorliegen, ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei Verwendung eines relativ starken Kationenaustauschers Interferenzen auftreten, recht groß.

Prinzipiell werden alle kleinen einwertigen und viele zweiwertigen Kationen auf der Säule zurückgehalten. Die Elution ist im Vergleich zur Anionenaustauschchromatographie weniger selektiv. In *Tab. 4.1-5* werden die Retentionszeiten der wichtigsten Alkali- und Erdalkalimetallionen, sowie der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Alkylamine wiedergegeben.

*Tab. 4.1-5: Retentionszeiten für Alkali- und Erdalkalimetalle, Methylamine und Monoalkylamine*

Kation	RT, min	Kation	RT, min	Kation	RT, min	Kation	RT, min
$\text{Li}^+$	2,65	$\text{K}^+$	3,9	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	5,5	$\text{Ca}^{2+}$	7,1
$\text{Na}^+$	3,05	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	4,0	$\text{Mg}^{2+}$	5,5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$	8,3
$\text{NH}_4^+$	3,35	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	4,6	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$	5,9	$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	9,5

Da für Konzentrationen von  $10^{-4}$  mol/l und für Retentionszeiten im Bereich von 3 - 4 min die Peakbreiten 0,5 - 0,6 min betragen, und sie für Retentionszeiten von 7 - 10 min bei 1,0 - 1,5 min liegen, ist deutlich, daß beim Vorhandensein aller in *Tab. 4.1-5* aufgelisteter Kationen in einer Lösung ihre quantitative Bestimmung nicht mehr möglich ist. So müssen beim Abbau organischer N-Verbindungen in realen Abwässern, die u.U. eine hohe Salzfracht haben können, Amine mithilfe anderer Analyseverfahren, wie Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Gaschromatographie (GC) bestimmt werden.

Beim Abbau synthetischer Lösungen einzelner Alkylamine ist dafür Sorge zu tragen, daß zur Aufrechterhaltung eines basischen pH-Wertes nur LiOH, und nicht NaOH, oder gar KOH verwendet werden, da die Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , oder sogar  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  mittels Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion andernfalls durch Interferenzen erschwert oder gar unmöglich gemacht wird.

#### 4.1.4 Bestimmung von $\text{NO}_2^-$ und $\text{NO}_3^-$ mittels Spektralphotometrie

Während die Ionenchromatographie vorwiegend zur Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und Alkylaminen genutzt wurde, wurden  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in einigen Fällen spektralphotometrisch bestimmt.  $\text{NO}_2^-$  wurde nach DIN 38 405 D 10 als (N-Ethylendiamin)-4-(p-diazobenzolsulfonamid)-naphthalin bestimmt und zur Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  wurde dieses nach Reduktion mit Zn zu  $\text{NO}_2^-$  mithilfe der gleichen Methode bestimmt.

#### 4.1.4.1 Bestimmung von $\text{NO}_2^-$

Die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  als (N-Ethylendiamin)-4-(p-diazobenzolsulfonamid)-naphthalin nach DIN 38 405 D 10 wurde im Halbmikromaßstab durchgeführt, da das Volumen, der den bestrahlten Lösungen entnommenen Proben möglichst gering gehalten werden mußte. So wurden in einem 1,7 ml Reaktionsgefäß jeweils 600  $\mu\text{l}$  Probelösung mit je 30  $\mu\text{l}$  Reagenzlösung (enthält Sulfanilamid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und N-(1-Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid, siehe Kap. 7.1) versetzt und mit 870  $\mu\text{l}$  Wasser auf 1,5 ml aufgefüllt und geschüttelt.

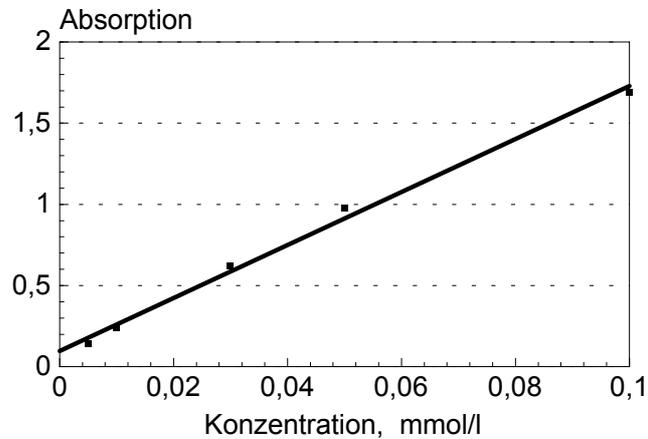


Abb. 4.1-12: Kalibrierkurve für die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  als (N-Ethylendiamin)-4-(p-diazobenzolsulfonamid)-naphthalin

Nach einer Reaktionszeit von 20 min war die Absorption der Lösung bei einer Wellenlänge von 540 nm konstant und wurde mithilfe eines Einkanal-Spektralphotometers gemessen. Es wurden PMMA-Halbmikro-Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Der lineare Bereich des Verfahrens liegt zwischen  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/l und  $10^{-4}$  mol/l (Abb. 4.1-12), die Nachweisgrenze für  $\text{NO}_2^-$  beträgt  $1,3 \cdot 10^{-6}$  mol/l

#### 4.1.4.2 Bestimmung von $\text{NO}_3^-$

Auch die Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  wurde im Halbmikromaßstab durchgeführt. Dabei wurden jeweils 1 ml Probelösung mit 300  $\mu\text{l}$  einer  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}/\text{KCl}$ -Pufferlösung (siehe Kap. 7.1) und 20 mg Zn-Staub versetzt (pH = 3 - 3,5) und nach Zugabe von 1,25 ml Wasser 30 min unter gelegentlichem aufschlännen stehengelassen. Dann war die Reduktion abgeschlossen und 1,47 ml der klaren Lösung wurden über dem verbleibenden Zn-Bodensatz abpipettiert und mit 30  $\mu\text{l}$  Reagenzlösung (siehe  $\text{NO}_2^-$ -Bestimmung) versetzt.

Nach einer Reaktionszeit von 20 min wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 540 nm gemessen. Es wurden PMMA-

men, der den bestrahlten Lösungen entnommenen Proben möglichst gering gehalten werden mußte. So wurden in einem 1,7 ml Reaktionsgefäß jeweils 600  $\mu\text{l}$  Probelösung mit je 30  $\mu\text{l}$  Reagenzlösung (enthält Sulfanilamid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und N-(1-Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid, siehe Kap. 7.1) versetzt und mit 870  $\mu\text{l}$  Wasser auf 1,5 ml aufgefüllt und geschüttelt. Nach einer Reaktionszeit von

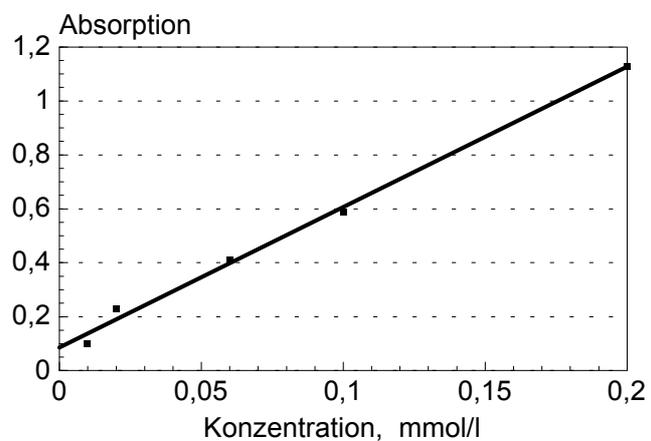


Abb. 4.1-13: Kalibrierkurve für die Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  nach Reduktion mit Zn als (N-Ethylendiamin)-4-(p-diazobenzolsulfonamid)-naphthalin

Halbmikro-Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Der lineare Bereich für die Bestimmung von  $\text{NO}_3^-$  nach Reduktion mit Zn als  $\text{NO}_2^-$  lag zwischen  $10^{-5}$  mol/l und  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l (Abb. 4.1-13). Die Nachweisgrenze für  $\text{NO}_3^-$  beträgt  $3,6 \cdot 10^{-5}$  mol/l.

#### 4.1.5 Bestimmung der Isotopenverteilung $^{14}\text{N}$ und $^{15}\text{N}$ für $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ und $\text{NO}_3^-$ mittels Elektrospray-MS

Um zu verifizieren, daß im Wasser gelöster  $\text{N}_2$  photokatalytisch zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert wird, und darüber hinaus die Frage zu klären, ob während der Oxidation von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , auch  $\text{NO}_2^-$  oder  $\text{NO}_3^-$  reduziert wird, wurden Bestrahlungsversuche mit  $^{15}\text{N}$ -angereichertem  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  durchgeführt. Natürlich vorkommender Stickstoff enthält 99,63 %  $^{14}\text{N}$  und 0,37 %  $^{15}\text{N}$  [1].

Die Edukte und Produkte wurden mittels  $\text{NH}_3$ -sensitiver Elektrode und Kationen- und Anionenchromatographie bestimmt. Das  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Isotopenverhältnis für die einzelnen N-Spezies wurde mittels Elektrospray-MS bestimmt. Zur Bestimmung des Verhältnisses  $^{14}\text{NH}_3 : ^{15}\text{NH}_3$  wurden Massenspektren der unbehandelten Probenlösung registriert.

Zur Bestimmung der Verhältnisse  $^{14}\text{NO}_2^- : ^{15}\text{NO}_2^-$  und  $^{14}\text{NO}_3^- : ^{15}\text{NO}_3^-$  wurden die Probelösungen, die bei der Bestrahlung der N-Verbindungen in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  erhalten wurden, zuerst mittels Festphasenextraktion (SPE) von den in der Lösung vorhandenen Kationen (vor allem  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$ ) befreit, um eine Clusterbildung (z.B.  $[\text{Na}(\text{NO}_2^-)_2]$ ), die vor allem die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  erschweren würde, zu verhindern.  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wurden vor und nach SPE mittels Ionenchromatographie bestimmt.

##### 4.1.5.1 Probenvorbereitung mittels Festphasenextraktion (SPE)

Die Probenlösungen wurden auf einen starken Kationenaustauscher mit einer Kapazität von 0,8 mequiv.  $\text{H}^+$  gebracht, um  $\text{Na}^+$  (Gegenion zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ ) und  $\text{Li}^+$  (aus  $\text{LiOH}$ , zum einstellen des pH-Wertes der bestrahlten Lösung) zurückzuhalten. In Vorversuchen wurde ihre Wiederfindungsrate für  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  getestet. Es wurde auch auf eine minimale Probenmenge und eine maximale Kapazität optimiert und versucht, eine mögliche Kontamination der Proben durch Elution von Anionen und Kationen aus dem Kationenaustauschenmaterial so gering wie möglich zu halten.

##### Aufreinigung der SPE-Kartuschen

Die verwendeten Kartuschen haben ein Innenvolumen von 300  $\mu\text{l}$ . Sie wurden trocken geliefert und mehrmals mit einer Durchflußrate von ca. 1 ml/min mit 1 ml Wasser gespült. Es wurde jeweils die Lösung nach Durchlaufen der Kartusche mittels Ionenchromatographie analysiert. In der ersten Fraktion konnten noch Spuren von  $\text{Cl}^-$  detektiert werden, während in keiner der weiteren Proben noch Anionen gefunden wurden. Zur Auswaschung von Anionen vom Kationenaustauschermaterial wurde ein

Volumen von 3 ml Wasser bei einer Durchflußrate von ca. 1 ml als guter Kompromiß zwischen der verbleibenden Probenkontamination und der benötigten Zeit angesehen. Im Hinblick auf die Kationen wurden aus der ersten Fraktion ca. 20  $\mu\text{mol/l}$  an  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  gefunden, während in allen weiteren Fraktionen (2. - 10.) Analysensignale für  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  in Höhe des Blindwertes erhalten wurden.

#### Wiederfindungsrate für $\text{NO}_2^-$ und $\text{NO}_3^-$

Die mit 5 ml Wasser gespülte Kartusche wurde mehrfach mit je 1 ml einer Lösung, die je  $10^{-4}$  mol/l  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  enthielt beladen. In allen Fraktionen wurde die Wiederfindungsrate für  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  bestimmt. Durch die Disproportionierung von beim Austausch gebildeter  $\text{HNO}_2$  [269] liegen die Wiederfindungsraten für  $\text{NO}_2^-$  zwischen 95 und 98 % und für  $\text{NO}_3^-$  bei 99 - 102 %. Wie in Abb. 4.1-14 wiedergegeben, werden bereits bei der zweiten Beladung  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  vollständig wiedergefunden. Bei einer Durchflußrate von ca. 1 ml/min wurde eine Probenmenge von 2 ml als optimal bezüglich Wiederfindungsrate und Probenmenge angesehen, wobei jeweils der erste ml verworfen wurde.

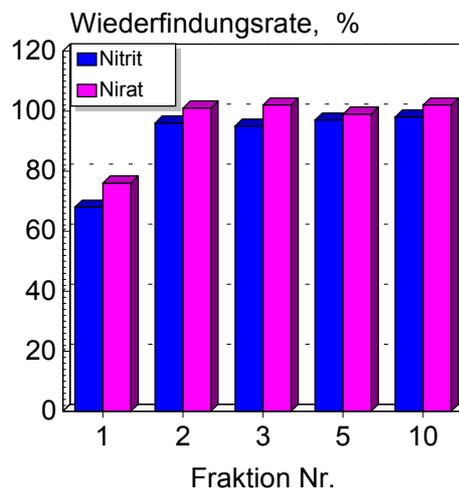


Abb. 4.1-14: Wiederfindungsraten für  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  bei der Verwendung von SPE-Kartuschen

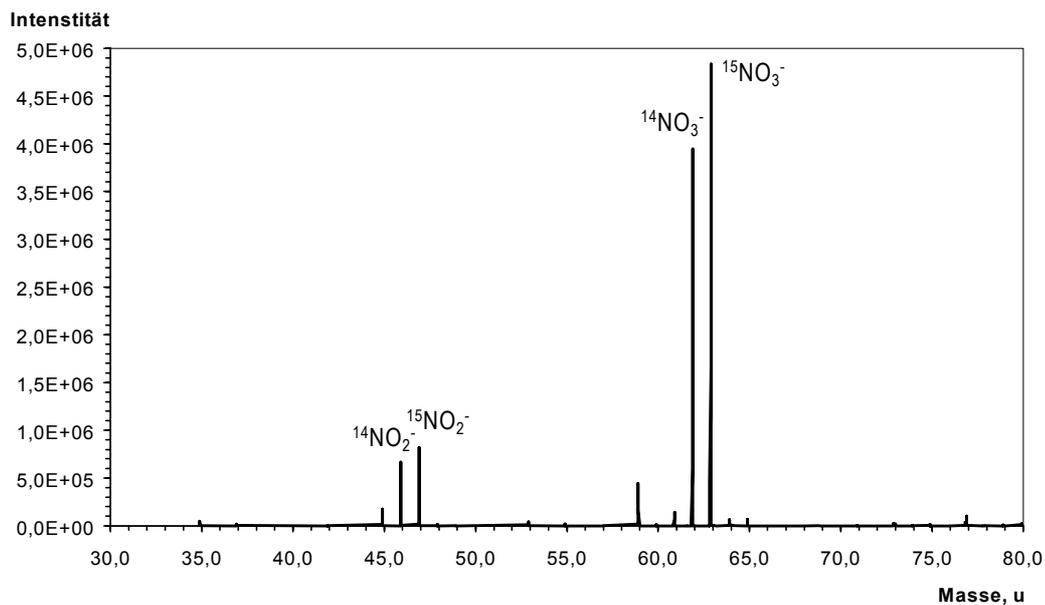
#### Kapazität der Kationenaustauscherkartuschen

Es wird empfohlen, den Kationenaustauscher nur mit der Hälfte seiner Kapazität zu beladen. Um festzustellen, ob die angegebene Kationenaustauscherkapazität der SPE-Kartuschen für die geplante Anwendung ausreicht, wurden je 10 mal 1 ml  $10^{-2}$  mol/l  $\text{LiOH}$  mit einer Durchflußrate von ca. 1 ml/min durch die Kartusche geleitet. Darin enthalten sind insgesamt  $10^{-4}$  mol  $\text{Li}^+$ , was  $1/8$  der Kationenaustauscherkapazität entspricht. In keiner der zehn analysierten Fraktionen wurde  $\text{Li}^+$  nachgewiesen, welches auf eine Überladung des Ionenaustauschers hätte hinweisen können.

#### 4.1.5.2 Elektrospray-MS

Die Bestimmung der N-Isotopenverteilung bei  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in Proben, die Versuchslösungen der Bestrahlungsversuchen entnommen wurden, wurden mithilfe eines Gerätes durchgeführt, welches im allgemeinen zur Bestimmung von Biomolekülen und anderen großen organischen Molekülen eingesetzt wird. Voruntersuchungen zeigten, daß die für Proben mit einer Konzentration von  $10^{-4}$  mol/l erreichten Intensitäten für den Massenbereich unter 50 u nur noch gering sind. Für  $\text{NH}_4^+$  ist die Empfindlichkeit sehr gering, für  $\text{NO}_2^-$  ist sie noch akzeptabel. Zuverlässige Bestimmungen der Isotopenverteilung waren vor allem beim  $\text{NO}_3^-$  möglich.

Zuerst wurden Standardlösungen von  $^{14}\text{NO}_2^-$ ,  $^{15}\text{NO}_2^-$ ,  $^{14}\text{NO}_3^-$  und  $^{15}\text{NO}_3^-$  und deren Gemische untersucht. In Lösungen, die jeweils  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  enthielten, wurden dabei für  $^{14}\text{NO}_3^-$  und  $^{15}\text{NO}_3^-$  jeweils  $5,9 \cdot 10^6$  counts, bzw.  $5,7 \cdot 10^6$  counts gemessen, wohingegen für  $^{14}\text{NO}_2^-$  und  $^{15}\text{NO}_2^-$  die Intensitäten jeweils 15 bzw. 18 % davon betragen. In *Abb. 4.2-18* ist das Massenspektrum für eine Lösung von  $^{14}\text{NO}_2^-$ ,  $^{15}\text{NO}_2^-$ ,  $^{14}\text{NO}_3^-$  und  $^{15}\text{NO}_3^-$  (jeweils  $10^{-4}$  mol/l) wiedergegeben. Die Probe wurde der ES-MS mit einer Flußrate von 1  $\mu\text{l}/\text{min}$  zugeführt. Für die  $^{14}\text{N}$ -Komponenten sind jeweils geringere Intensitäten als für die  $^{15}\text{N}$ -Komponenten zu beobachten.



*Abb. 4.1-15: Massenspektrum einer Lösung, die je  $10^{-4}$  mol/l  $\text{Na}^{14}\text{NO}_2$ ,  $\text{Na}^{14}\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$  und  $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$  enthält*

*Abb. 4.1-15* zeigt das Massenspektrum einer Probe, die einer  $^{15}\text{NO}_2^-$ -Lösung (Ausgangskonzentration  $c_o = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l) nach einer Bestrahlungszeit von 12 h in Anwesenheit von 0,1 Gew.%  $\text{TiO}_2$  entnommen wurde. Sie wurde vor der Analyse mittels SPE von Kationen befreit. Die Probe wurde der ES-MS mit einer Flußrate von 2,5  $\mu\text{l}/\text{min}$  zugeführt. Es zeigte sich, daß sie  $^{14}\text{NO}_3^-$  neben  $^{15}\text{NO}_3^-$  enthält (siehe *Kap. 4.2.1.6*).

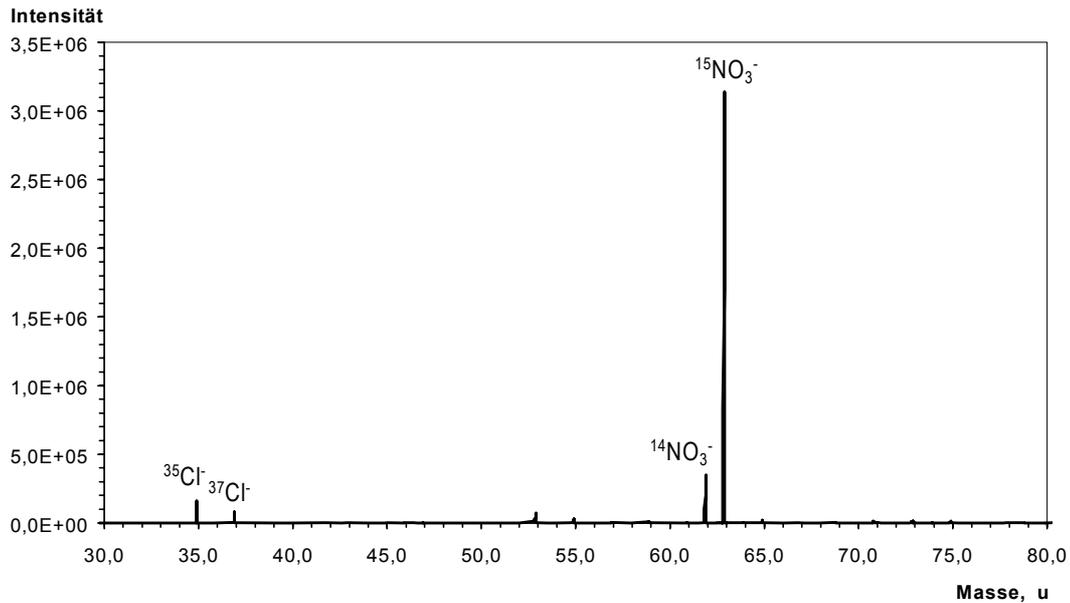


Abb. 4.1-16: Massenspektrum einer bestrahlten Probe, die überwiegend  $^{15}\text{NO}_3^-$  enthält.

## 4.2 Photokatalytischer Abbau von Stickstoffverbindungen in Gegenwart von Titandioxid

### 4.2.1 Untersuchung und Optimierung der Produkte des $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbaus

Es ist bekannt daß beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in nicht unerheblichem Maße  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  gebildet werden kann [34]. Wie in Abb. 4.2-1 wiedergegeben, wird vor allem  $\text{NO}_3^-$  gebildet, da das im Verlauf der Bestrahlung gebildete  $\text{NO}_2^-$  offensichtlich zu  $\text{NO}_3^-$  weiter oxidiert wird.

Die angestrebte Oxidation von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  muß daher nicht nur bezüglich der Abauraten sondern auch zur Bildung von  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  hin optimiert werden. Zunächst wurde daher der Einfluß der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration, des pH-Wertes und der  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Konzentration auf die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  untersucht. Weiter wurden in Langzeitversuchen der Einfluß von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  sowie der Abbau von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  untersucht. Es wurden auch Abbauprobe mit  $^{15}\text{N}$ -angereicherten N-Verbindungen und anschließender Bestimmung der Isotopenverhältnisse mittels Elektrospray-MS unternommen.

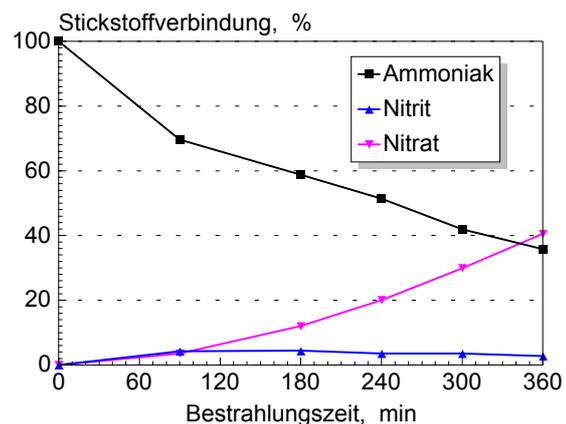


Abb. 4.2-1: Photokatalytischer Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bei  $\text{pH} = 9,9$  und bei einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 0,1 Gew. %

Anschließend wurden sowohl verschiedene reine, kommerziell erhältliche  $\text{TiO}_2$ -Pulver, als auch neu synthetisierte reine, dotierte und beschichtete  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren, auf ihre Eignung als Photokatalysatoren zum Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  hin untersucht.

Desweiteren wurde der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auf einen größeren Maßstab übertragen und unter Einsatz realer Sonnenstrahlung in einer Parabolrinnenanlage erprobt.

#### 4.2.1.1 Aufbau der Bestrahlungsapparatur und Versuchsbedingungen

Die für die Laborversuche genutzte Bestrahlungsapparatur (siehe Abb. 4.2-2) enthält eine Xe-Lampe (1100 W Leistung) als Bestrahlungsquelle, einen Quarzglas-Rohrreaktor ( $V = 12,3 \text{ ml}$ ), eine pulsationsarme peristaltische Pumpe und ein Vorratsgefäß mit Digitalthermometer und pH-Glaselektrode. Die Entnahme der Probe wird mittels PE-Spritzen durchgeführt. Das Vorratsgefäß wird mit Wasser gekühlt. Das Strahlungsspektrum der Xe-Lampe ist dem Spektrum der Sonnenstrahlung im relevanten Bereich (ca. 300 - 400 nm) ähnlich (siehe Abb. 4.2-3).

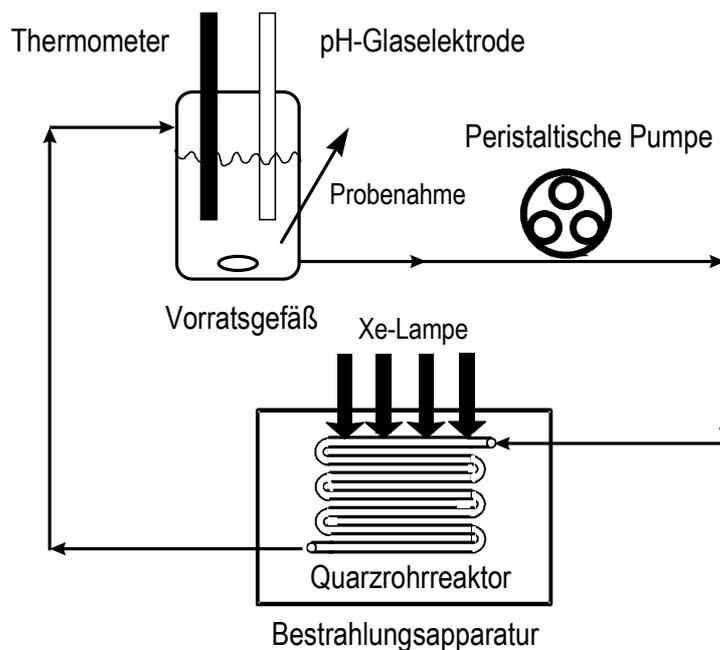


Abb. 4.2-2: Laboraufbau zur Durchführung der Bestrahlungsexperimente

Die einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus wurden durch PTFE-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm mit PTFE-Kupplungen miteinander verbunden. Die Bestrahlungsversuche wurden unter folgenden *Versuchsbedingungen* durchgeführt:

Gesamtvolumen der bestrahlten Lösung  $V_L = 50 \text{ ml}$ ; Volumen des Rohrreaktors  $V_{irr} = 12,3 \text{ ml}$ ; Durchflußrate  $\dot{V} = 4 \text{ ml/min}$ ; Temperatur der bestrahlten Lösung im Vorratsgefäß  $T_L \approx 30 \text{ °C}$ ; Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in der bestrahlten Lösung  $c_{\text{NH}_3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ; Gesamtdauer der Bestrahlung  $t_{irr} = 6 \text{ h}$ .

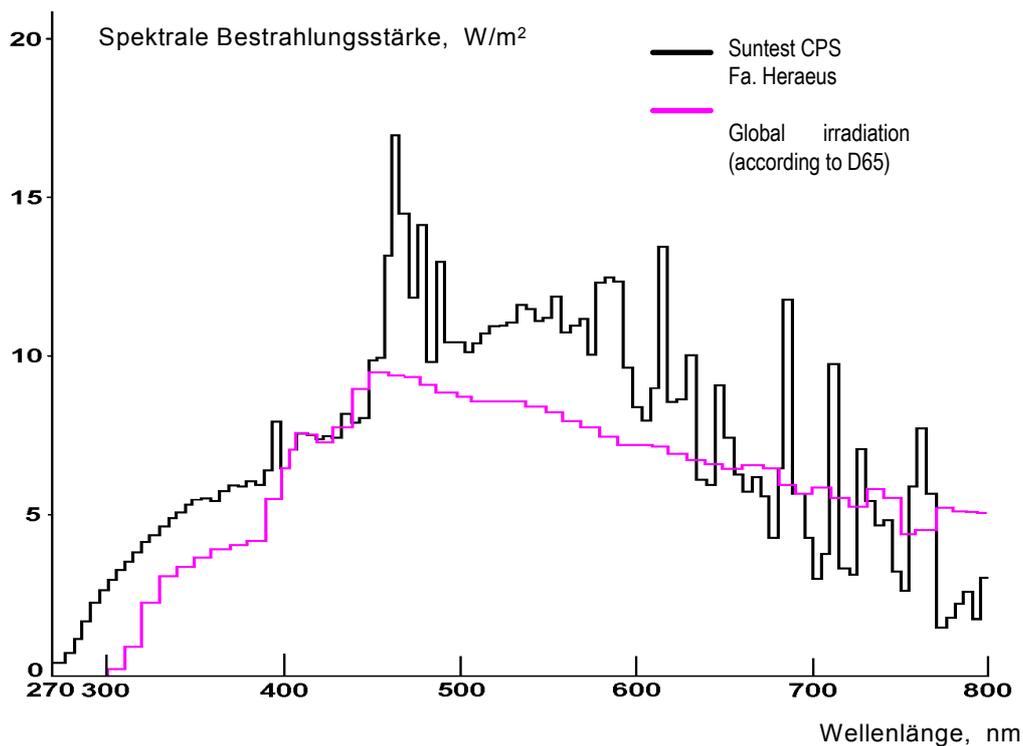


Abb. 4.2-3: Spektrale Intensitätsverteilung der Sonnenstrahlung und der Xe-Lampe [270]

Der pH-Wert der bestrahlten Lösung wurde mithilfe der pH-Glaselektrode bestimmt und durch Zugabe hinreichend hoch konzentrierter NaOH-Lösung mittels  $\mu$ -Pipette konstant gehalten. Während jedes Bestrahlungsversuches wurde eine Suspension gleicher Zusammensetzung im Dunkeln gerührt.

Für die Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wurden der Reaktionslösung jeweils 3 ml entnommen und durch einen Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,2  $\mu\text{m}$  filtriert. Für die Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mittels  $\text{NH}_3$ -sensitiver Elektrode wurden davon 2 ml verwendet.

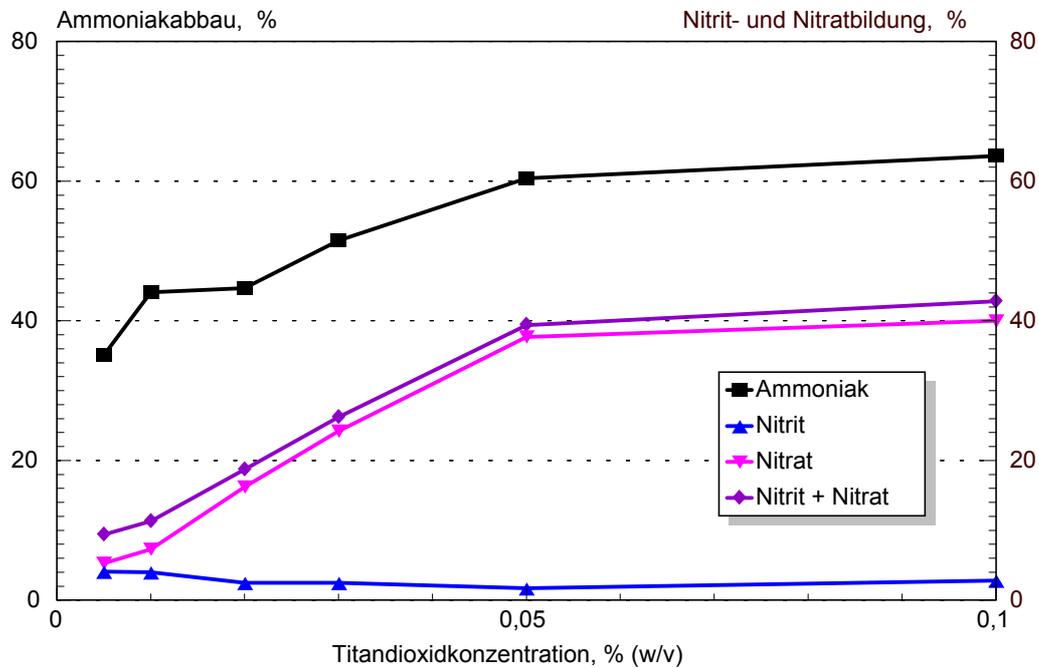
#### 4.2.1.2 Einfluß der $\text{TiO}_2$ -Konzentration

Da die Abbaurrate für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit der Konzentration an  $\text{TiO}_2$  bis zu einer Grenzkonzentration zunimmt [34, 110, 271, 272], ist es von Interesse zu wissen, welchen Einfluß die  $\text{TiO}_2$ -Konzentration auf die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  hat. Für eine praktische Anwendung des Verfahrens zur Abwasserreinigung ist die Minimierung unerwünschter Reaktionsprodukte notwendig. Es wurden dazu Abbauversuche unter den in Kap. 4.2.1.1 beschriebenen *Versuchsbedingungen* durchgeführt.

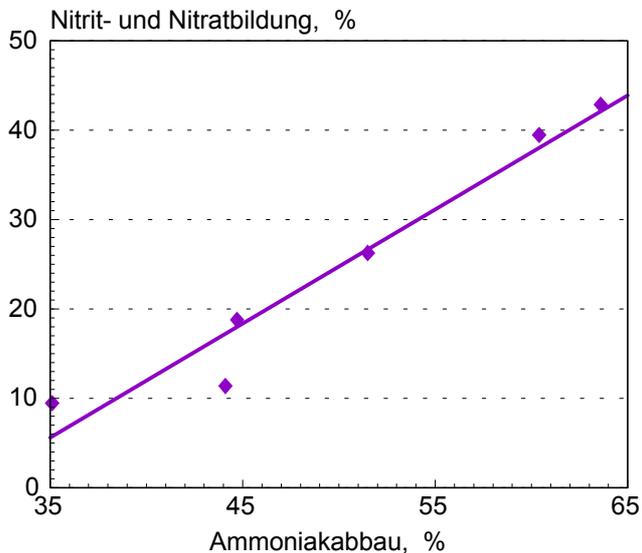
Die  $\text{TiO}_2$ -Konzentration  $c_{\text{TiO}_2}$  wurde dabei zwischen 0,005 und 0,1 Gew.% variiert. Als *pH-Wert* wurde der für eine optimale Abbaurrate von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ermittelte *pH-Wert* von 9,9 gewählt.

Tabellierte und aufgetragene Werte für die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  sind wenn nicht explizit angegeben, auf die Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogen.

Wie in *Abb. 4.2-4* wiedergegeben, nimmt die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  mit der Konzentration an  $\text{TiO}_2$  zu, während die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  leicht abnimmt. Sowohl der  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau, als auch die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  nehmen ab  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen über 0,5 Gew.% nicht weiter zu. Die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  verringert sich ebenfalls nicht.



*Abb. 4.2-4: Einfluß der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$*



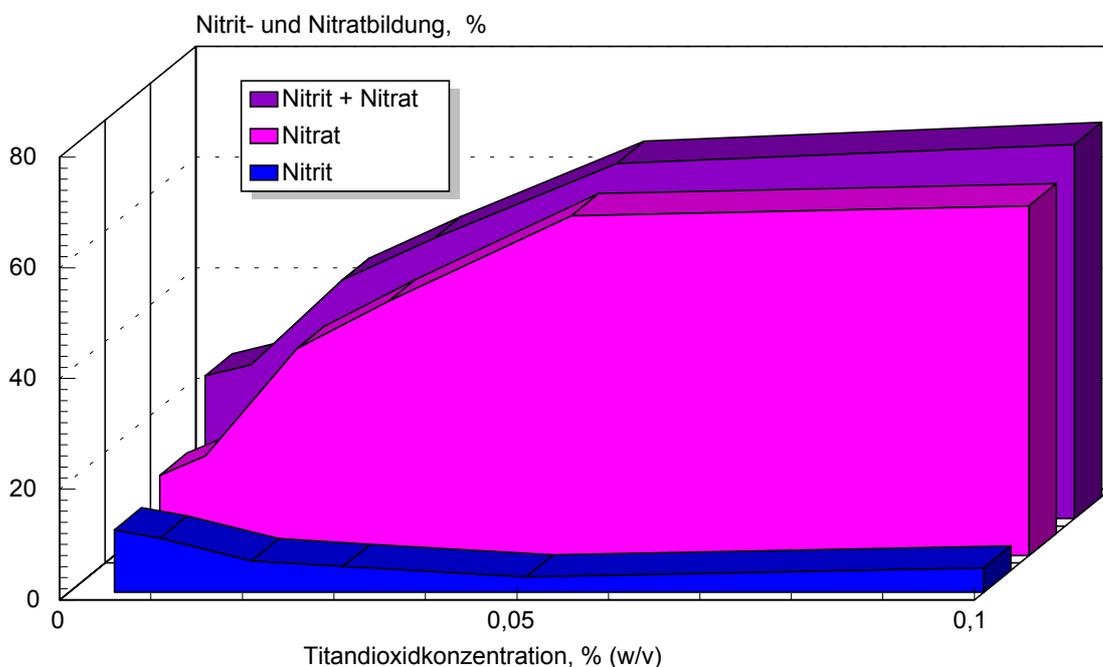
*Abb. 4.2-5: Abhängigkeit der Bildung von  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$  vom  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau.*

Die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  zusammen scheint linear mit dem Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zuzunehmen (siehe *Abb. 4.2-5*). In *Tab. 4.2-1* sind der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  mit ihren jeweiligen Standardabweichungen aufgelistet.

Tab. 4.2-1: Optimierung der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration - Reproduzierbarkeit von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung

$c_{\text{TiO}_2}$ , Gew. %	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau, %	$\text{NO}_2^-$ -Bildung, %	$\text{NO}_3^-$ -Bildung, %
0,005	$35 \pm 10$	$4 \pm 2$	$5 \pm 1$
0,01	$44 \pm 5$	$4 \pm 3$	$7 \pm 1$
0,02	$45 \pm 3$	$3 \pm 3$	$16 \pm 3$
0,03	$52 \pm 4$	$3 \pm 3$	$24 \pm 4$
0,05	$60 \pm 6$	$2 \pm 8$	$38 \pm 5$
0,1	$64 \pm 5$	$3 \pm 5$	$40 \pm 2$

Bezieht man die Mengen an gebildetem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  auf den Anteil an abgebautem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , so zeigt sich, daß bei geringen Abbauraten die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  verhältnismäßig gering ist. Für  $c_{\text{TiO}_2} \leq 0,01$  Gew.% nimmt die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  stärker als der  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau ab. Daher kann eine  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 0,01 Gew.% als optimal angesehen werden. Bei allen weiteren Untersuchungen wurden jeweils 0,02 Gew.%  $\text{TiO}_2$  eingesetzt, um eventuell auftretende Effekte stärker hervorzuheben.

Abb. 4.2-6: Einfluß der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration auf die Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ 

Es stellte sich heraus, daß der photokatalytische Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  unter den hier untersuchten Bedingungen pseudo-1. Ordnung ist, wie es für diffusionskontrollierte heterogene Reaktionen an Festkörperoberflächen typisch ist. Dies ist darauf

zurückzuführen, daß für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ein Oxidationmittel benötigt wird ( $h_{\text{VB}}^+$ ,  $>\text{TiOH}^*_{(\text{surf})}$  oder  $\cdot\text{OH}$ ), welches jedoch immer wieder photokatalytisch nachgebildet werden muß. Die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  ist eine Reaktion 0. Ordnung, wie es für Reaktionen an Festkörperoberflächen, bei Sättigung der Adsorptionszentren, erwartet werden kann.

Für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 0,05 Gew. %, und für die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  bis zu 0,1 Gew.% zu. Bei höheren  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen wird keine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten mehr festgestellt. Für  $\text{NO}_2^-$  konnte keine Reaktionsordnung bestimmt werden, da es im Verlaufe der Reaktion sowohl gebildet, als auch abgebaut wird. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ( $k_1$ ) und die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  ( $k_x$ ) sind für den untersuchten Bereich der Photokatalysatorkonzentration in Tab. 4.2-2 aufgelistet.

Tab. 4.2-2: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_3^-$

$c_{\text{TiO}_2}$ , Gew. %	$k_1$ , 1/s	$k_x$ , mol/l·s
0,005	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-9}$
0,01	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{-9}$
0,02	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-8}$
0,03	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$
0,05	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-8}$
0,1	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$2,95 \cdot 10^{-8}$

#### 4.2.1.3 Einfluß des pH-Wertes

Da der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  offensichtlich mit der pH-Abhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4^+$  zusammenhängt [34, 110, 271, 272], liegt es nahe, daß auch die Bildung der Abbauprodukte durch den pH-Wert beeinflusst werden könnte.

Wie in Abb. 4.2-7 und Tab. 4.2-3 wiedergegeben, ist bei  $\text{pH} = 7,5$  der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ebenso gering wie die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ . Bis zu einem pH-Wert von 9,9 nimmt die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  mit dem pH-Werte zu, um danach wieder abzufallen. Die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  steigt ab  $\text{pH} = 8$  mit dem pH-Wert exponentiell an.

Betrachtet man den Einfluß des pH-Wertes auf die  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung, die auf den Anteil an abgebautem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogen wurde (siehe Abb. 4.2-8), so zeigt sich,

daß im Bereich von  $8,4 \leq \text{pH} \leq 12,0$  die Bildung von  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$  nicht signifikant ansteigt.

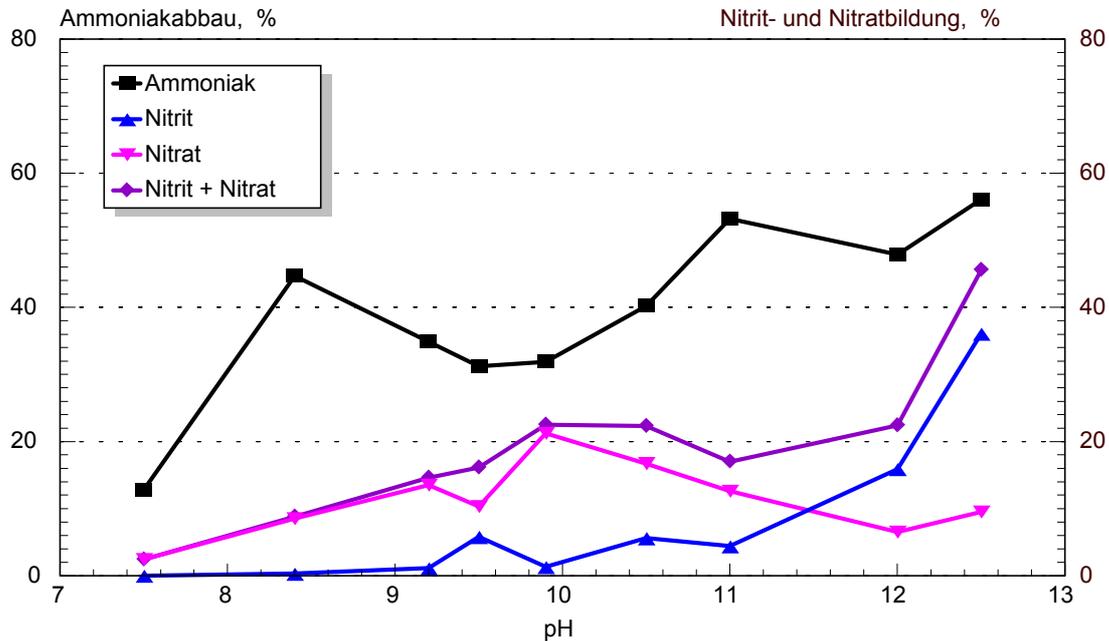


Abb. 4.2-7: Einfluß des pH-Wertes auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$

Da der  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau im untersuchten pH-Bereich nicht sehr stark ansteigt und im Hinblick auf eine praktische Anwendung des Verfahrens zur Abwasserreinigung ein möglichst neutraler pH-Wert anzustreben ist, wurde der für die  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbaurrate optimale pH-Wert von 9,9 auch im Hinblick auf die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  als optimal angesehen.

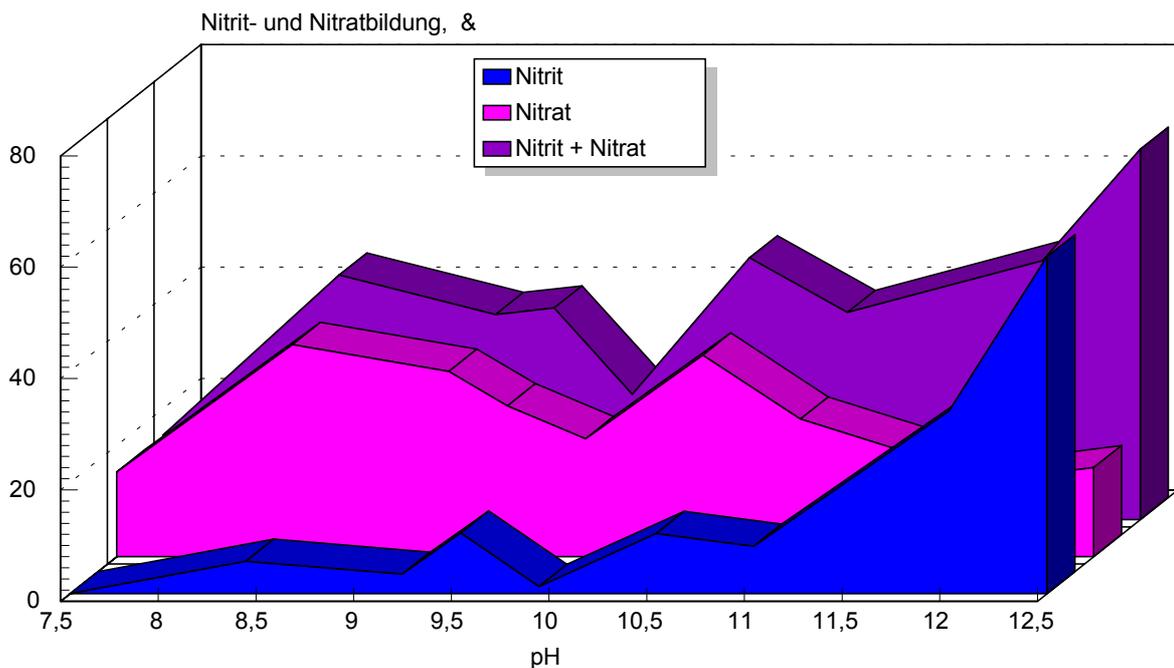


Abb. 4.2-8: Einfluß des pH-Wertes auf die Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$

Tab. 4.2-3: Optimierung des pH-Wertes - Reproduzierbarkeit von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung

pH-Wert	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau, %	$\text{NO}_2^-$ -Bildung, %	$\text{NO}_3^-$ -Bildung, %
7,5	$13 \pm 3$	$0 \pm 2$	$2 \pm 1$
8,4	$32 \pm 7$	$1 \pm 2$	$9 \pm 2$
9,2	$35 \pm 12$	$1 \pm 2$	$14 \pm 3$
9,5	$33 \pm 8$	$6 \pm 2$	$10 \pm 1$
9,9	$45 \pm 3$	$3 \pm 3$	$16 \pm 3$
10,5	$40 \pm 4$	$6 \pm 3$	$17 \pm 3$
11,0	$53 \pm 11$	$4 \pm 3$	$13 \pm 3$
12,0	$48 \pm 4$	$16 \pm 2$	$7 \pm 1$
12,5	$56 \pm 10$	$36 \pm 2$	$10 \pm 2$

Wie in Abb. 4.2-9 wiedergegeben ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit des Abbaus von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  im untersuchten Bereich bis zu einem pH-Wert von 12,0 zu, um dann wieder abzufallen, während die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von  $\text{NO}_3^-$  schon ab pH = 10,5 wieder abnimmt.

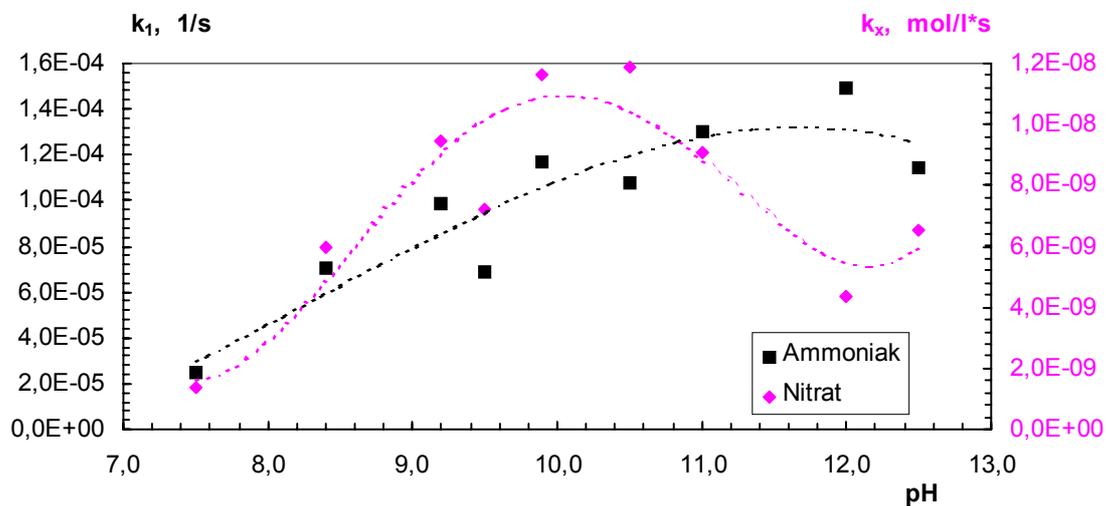


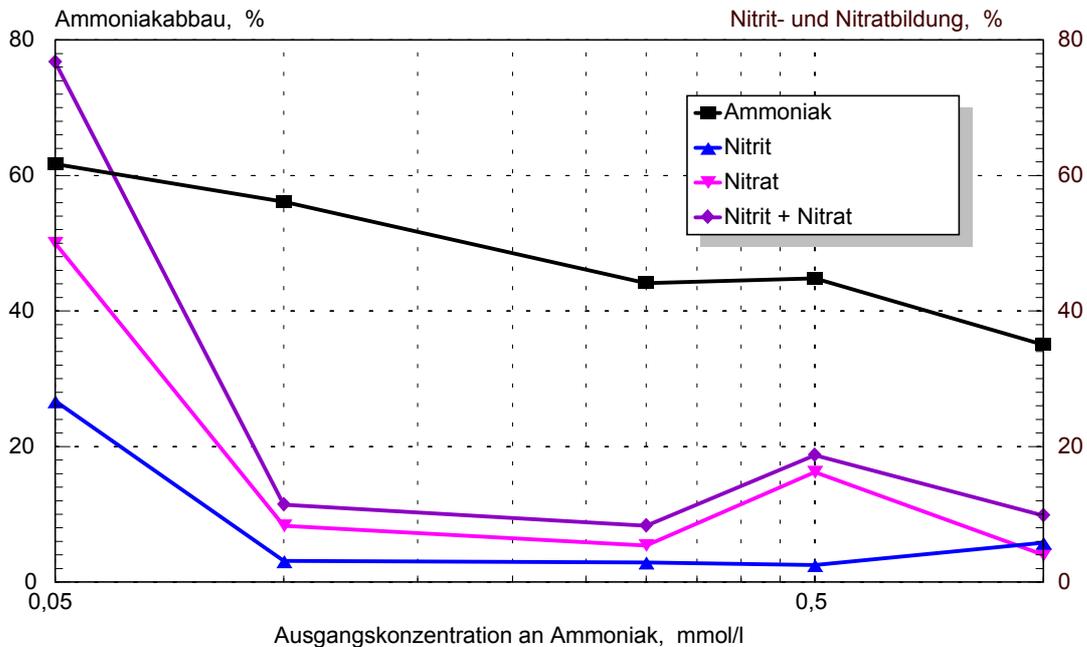
Abb. 4.2-9: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_3^-$

#### 4.2.1.4 Einfluß der Ausgangskonzentration an $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$

Da die Konzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in zu behandelnden Abwässern nicht immer gleich ist, muß der Einfluß der Ausgangskonzentration auf die Bildung der Reaktionsprodukte untersucht werden. Es wurden daher Abbauversuche unter den oben beschriebenen *Versuchsbedingungen* beim optimierten pH-Wert von 9,9 durchgeführt. Der Einfluß der

Ausgangskonzentration auf die Abbaurrate sowie die Bildung der Abbauprodukte wurde im Konzentrationsbereich zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  mol/l untersucht.

Wie in *Abb. 4.2-10* wiedergegeben, besteht im untersuchten Konzentrationsbereich ein Zusammenhang zwischen der Abbaurrate für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und der Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . Wird die Ausgangskonzentration gegen die Abbaurrate aufgetragen, so ergibt sich in der halblogarithmischen Auftragung eine lineare Abhängigkeit.



*Abb. 4.2-10: Einfluß der Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$*

Die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  scheint ab einer Konzentration von  $10^{-4}$  mol/l nicht signifikant zuzunehmen. Die Zahlenwerte für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  sind in *Tab. 4.2-4* aufgelistet.

*Tab. 4.2-4: Einfluß der  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Ausgangskonzentration. Reproduzierbarkeit von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung*

$c_{\text{NH}_3}$ , mol/l	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau, %	$\text{NO}_2^-$ -Bildung, %	$\text{NO}_3^-$ -Bildung, %
$5 \cdot 10^{-5}$	$62 \pm 5$	$27 \pm 0$	$50 \pm 12$
$10^{-4}$	$56 \pm 10$	$3 \pm 1$	$8 \pm 2$
$3 \cdot 10^{-4}$	$44 \pm 7$	$3 \pm 1$	$5 \pm 2$
$5 \cdot 10^{-4}$	$45 \pm 3$	$3 \pm 3$	$16 \pm 3$
$10^{-3}$	$35 \pm 1$	$6 \pm 1$	$4 \pm 0$

Trägt man die absoluten Konzentrationen an abgebautem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und gebildetem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  halblogarithmisch gegen die Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auf (siehe Abb. 4.2-11), so wird deutlich, daß unabhängig von der Menge an abgebautem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  die während einer 6-stündigen Bestrahlungszeit gebildete Menge an  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , immer ungefähr gleich bleibt.

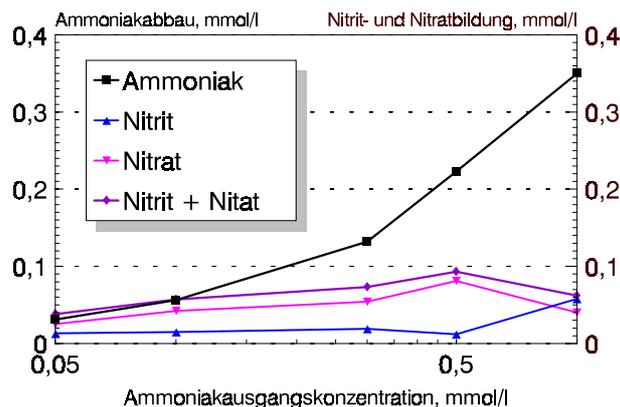


Abb. 4.2-11: Einfluß der Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  - Stoffmengenkonzentrationen

Bei der halblogarithmischen Auftragung der Ausgangskonzentration gegen die Menge an gebildetem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  bezogen auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ergibt sich ebenfalls ein linearer Zusammenhang. Wie Abb. 4.2-12 zeigt, wird bei einer Ausgangskonzentration von  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l das  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu 130 % in  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -umgesetzt. Dies weist darauf hin, daß bei der photokatalytischen Oxidation von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auch  $\text{N}_2$  oxidiert wird (siehe Kap. 4.2.1.5).

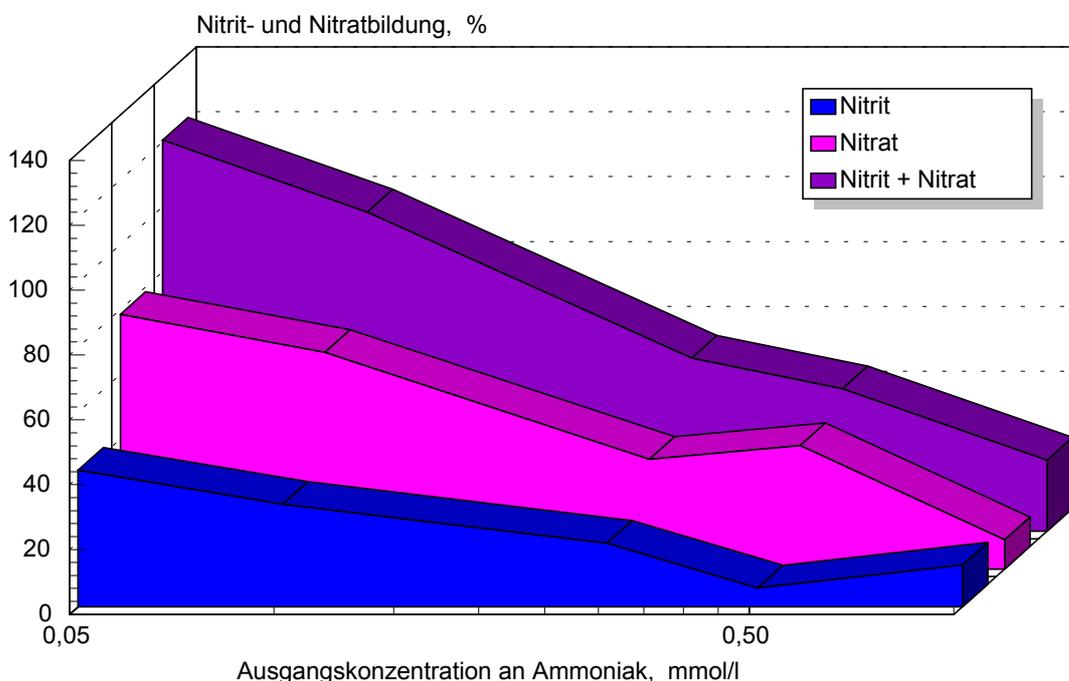


Abb. 4.2-12: Einfluß der Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auf die Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$

Die Reaktionsgeschwindigkeit für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nimmt bis zu einer Ausgangskonzentration von  $10^{-4}$  mol/l ab, um dann im untersuchten Konzentrationsbereich gleich zu bleiben. Im Falle der Bildung von  $\text{NO}_3^-$  durchläuft die Reaktionsgeschwindigkeit

keit ein Maximum bei einer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Ausgangskonzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Die Trends für den Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten konnten nicht eindeutig erkannt werden (Abb. 4.1-13).

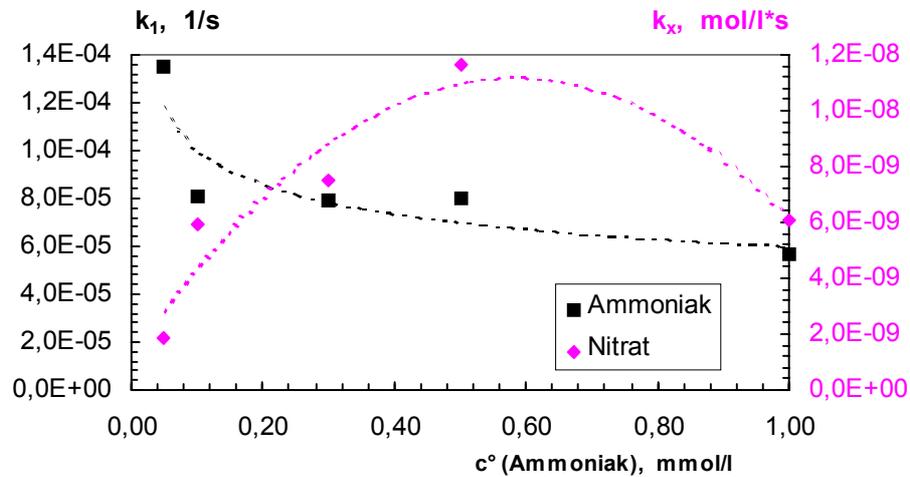


Abb. 4.2-13: Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten des  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbaus und der  $\text{NO}_3^-$ -Bildung mit der Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ .

#### 4.2.1.5 Langzeituntersuchung zum Einfluß von $\text{N}_2$ und $\text{O}_2$

Um festzustellen, welchen Einfluß im Wasser gelöstes  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  haben, wurden Langzeitversuche über eine Bestrahlungszeit von 12 h, mit Lösungen, welche zuvor mit  $\text{N}_2$  oder  $\text{O}_2$  gesättigt waren, oder mit He vor der Bestrahlung entgast wurden, durchgeführt. Die Löslichkeiten von  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  in Wasser betragen bei  $30^\circ\text{C}$  ca. 0,8, bzw. 1,3 mmol/l (interpoliert aus Literaturdaten [1, 273]). Die Ergebnisse dieser Bestrahlungsversuche wurden mit denen verglichen, welche zuvor mit unbehandelten Lösungen durchgeführt worden waren.

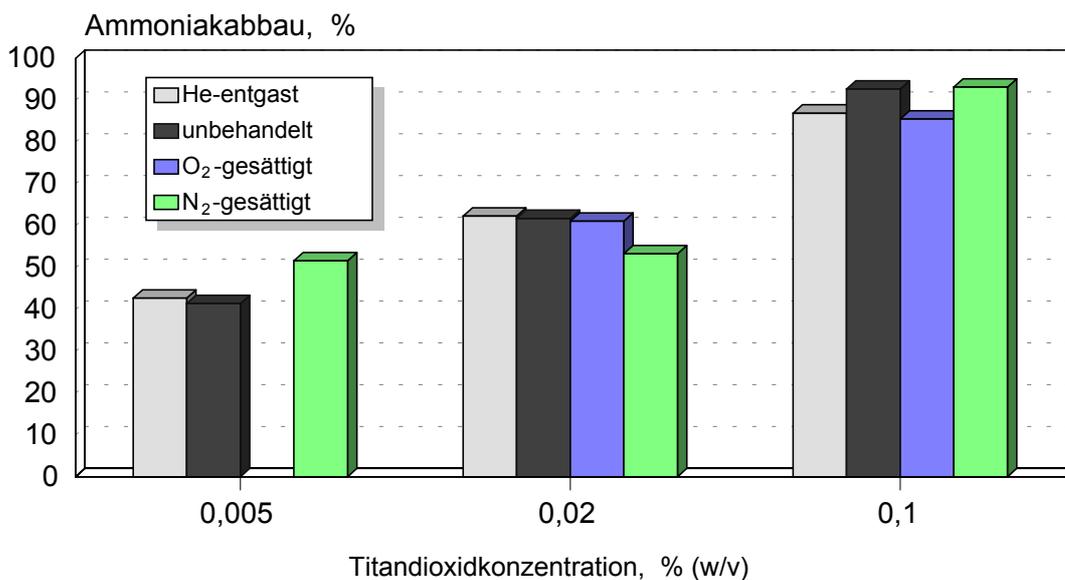


Abb. 4.2-14: Einfluß von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bei  $t_{\text{irr}} = 12$  h und  $c_{\text{TiO}_2} = 0,005, 0,02$  und  $0,1$  Gew.-%

Die Versuche wurden jeweils unter Einsatz dreier verschiedener  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen durchgeführt:  $c_{\text{TiO}_2} = 0,005$  Gew.%, 0,2 Gew.% und 0,1 Gew.%.

Wie in Abb. 4.2-14 zu erkennen ist, besteht kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von  $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2$  und der Abbaurrate für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ .

Betrachtet man die Bildung und den Abbau von  $\text{NO}_2^-$  (siehe Abb. 4.2-15, Abb. 4.2-16 und Abb. 4.2-17), so ergibt sich hier ebenfalls kein signifikanter Zusammenhang mit dem Vorhandensein von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  in der bestrahlten Lösung. Die erhöhte Bildung von  $\text{NO}_2^-$  in der unbehandelten Lösung bei einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 0,005 Gew.% konnte nicht erklärt werden, ist jedoch mit der Bildung von  $\text{NO}_3^-$  (siehe Abb. 4.2-18) korreliert.

Im Gegensatz dazu scheint die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  jedoch mit dem Vorhandensein von  $\text{N}_2$  zuzunehmen (siehe Abb. 4.2-18, Abb. 4.2-19 und Abb. 4.2-20).

Unabhängig von der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration wurde nach einer Bestrahlungszeit von 12 h in den  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungen stets die höchste  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration gefunden.

Besonders unter Einsatz einer besonders niedrigen Konzentration an  $\text{TiO}_2$  (0,005 Gew.%) wurde eine doppelt so

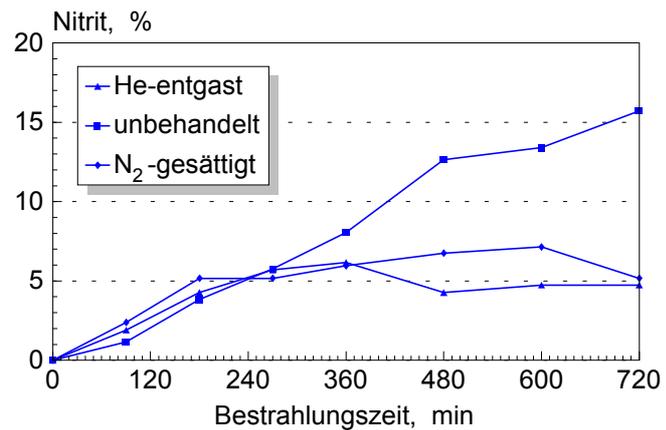


Abb. 4.2-15: Bildung von  $\text{NO}_2^-$  beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in He-entgasten,  $\text{N}_2$ -gesättigten und unbehandelten Lösungen, bei  $c_{\text{TiO}_2} = 0,005$  Gew.%.

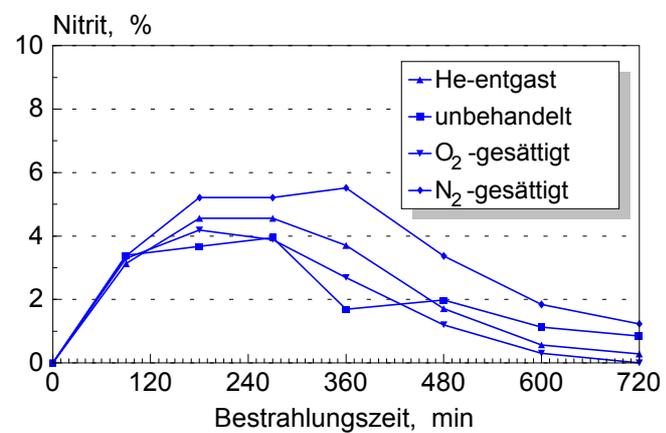


Abb. 4.2-16: Bildung von  $\text{NO}_2^-$  beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in He-entgasten,  $\text{N}_2$ -gesättigten,  $\text{O}_2$ -gesättigten und unbehandelten Lösungen, bei  $c_{\text{TiO}_2} = 0,02$  Gew.%.

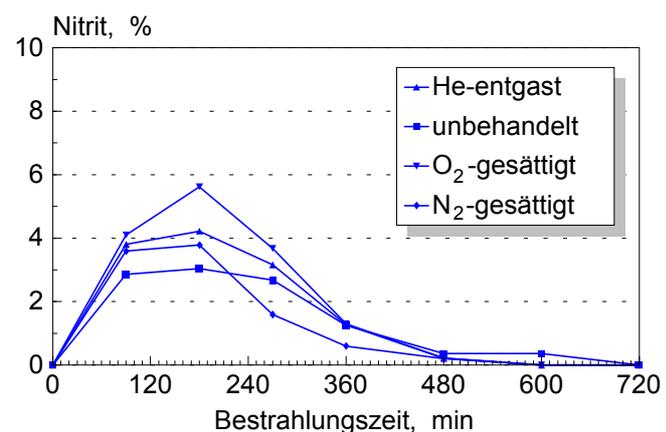


Abb. 4.2-17: Bildung von  $\text{NO}_2^-$  beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in He-entgasten,  $\text{N}_2$ -gesättigten,  $\text{O}_2$ -gesättigten und unbehandelten Lösungen, bei  $c_{\text{TiO}_2} = 0,01$  Gew.%.

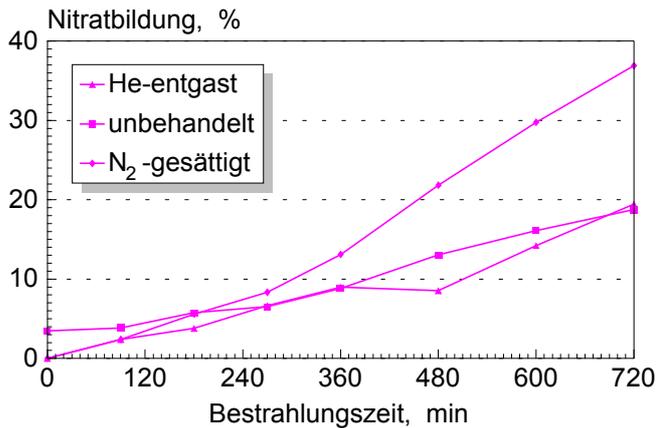


Abb. 4.2-18: Bildung von  $\text{NO}_3^-$  beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in He-entgasten,  $\text{N}_2$ -gesättigten und unbehandelten Lösungen, bei  $c_{\text{TiO}_2} = 0,005$  Gew. %.

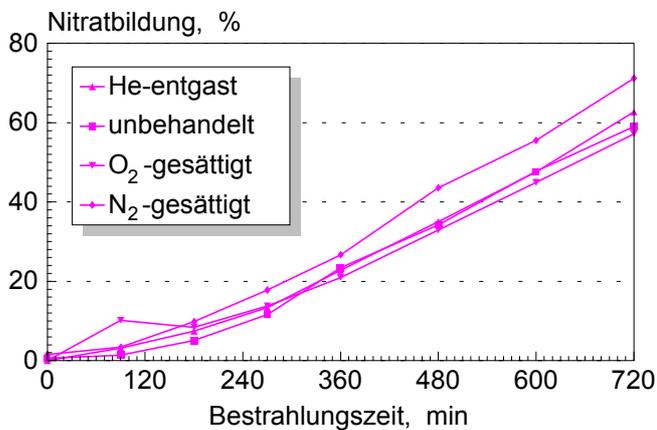


Abb. 4.2-19: Bildung von  $\text{NO}_3^-$  beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in He-entgasten,  $\text{N}_2$ -gesättigten,  $\text{O}_2$ -gesättigten und unbehandelten Lösungen, bei  $c_{\text{TiO}_2} = 0,02$  Gew. %.

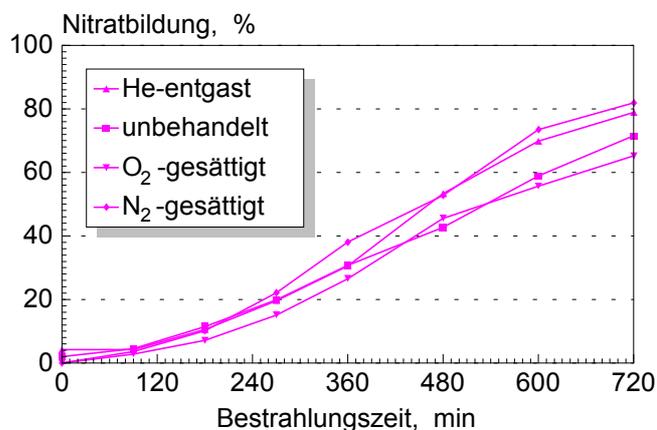


Abb. 4.2-20: Bildung von  $\text{NO}_3^-$  beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in He-entgasten,  $\text{N}_2$ -gesättigten,  $\text{O}_2$ -gesättigten und unbehandelten Lösungen, bei  $c_{\text{TiO}_2} = 0,1$  Gew. %.

hohe  $\text{NO}_3^-$ -Bildung gefunden, wie in der He-entgasten Lösung (siehe Abb. 4.2-18). Bei der unbehandelten Lösung, die nicht unbeträchtliche Mengen an  $\text{N}_2$  enthalten dürfte, wurde ein Großteil des im Laufe der Bestrahlung gebildeten  $\text{NO}_2^-$  nicht zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert (siehe Abb. 4.2-15). In anbetracht der Annahme, daß bei einer verlängerten Bestrahlungszeit die Oxidation des  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{NO}_3^-$  quantitativ wäre, so wäre dann auch hier nach eine erhöhte Bildung von  $\text{NO}_3^-$  festzustellen. Dies legt wie die in Kap. 4.2.1.4 beschriebene Bildung von mehr als 100 %  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  bezogen auf abgebauten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  den Schluß nahe, daß das in der Lösung vorhandene  $\text{N}_2$  durch  $\cdot\text{OH}$ -Radikale oder bei Adsorption am Photokatalysator oxidiert wird.

Neben dem Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , dessen Verlauf bei  $c_{\text{TiO}_2} = 0,1$  Gew. % in Abb. 4.2-21 (a) graphisch dargestellt ist, wurden aufgrund der oben beschriebenen Beobachtungen bezüglich der Oxidation von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{N}_2$  zu  $\text{NO}_3^-$  Versuche zu den Reaktionen von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  durchgeführt. Der Verlauf der Oxidation von  $\text{NO}_2^-$  ist in Abb. 4.2-21 (b) wiedergegeben.

Während innerhalb der 12-stündi-

gen Bestrahlungszeit rund zwei Drittel des eingesetzten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  abgebaut und dabei ca. die Hälfte des abgebauten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert wurde, wurden beim Abbau von  $\text{NO}_2^-$  innerhalb von 6 h ca. 98 % des eingesetzten  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert. Die verbleibenden 2 % des eingesetzten  $\text{NO}_2^-$  konnten innerhalb weiterer 6 h oxidiert werden. Es konnte kein  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nachgewiesen werden.

Die Oxidation des  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{NO}_3^-$  verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 0. Ordnung, ebenso wie die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  aus  $\text{NO}_2^-$ . Die Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von  $\text{NO}_2^-$  und die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  aus  $\text{NO}_2^-$  sind  $k_{x-1} = 6,62 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}\cdot\text{s}$ , bzw.  $k_x = 6,21 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}\cdot\text{s}$ .

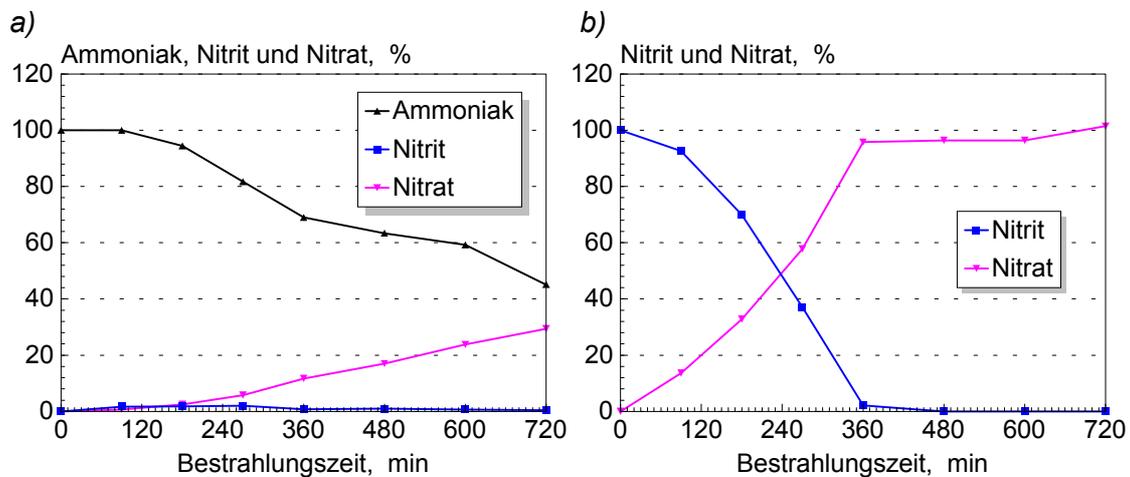


Abb. 4.2-21: Photokatalytischer Abbau von (a)  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und (b)  $\text{NO}_2^-$  bei  $t_{irr} = 12 \text{ h}$  und bei  $C_{\text{TiO}_2} = 0,1 \text{ Gew.}\%$

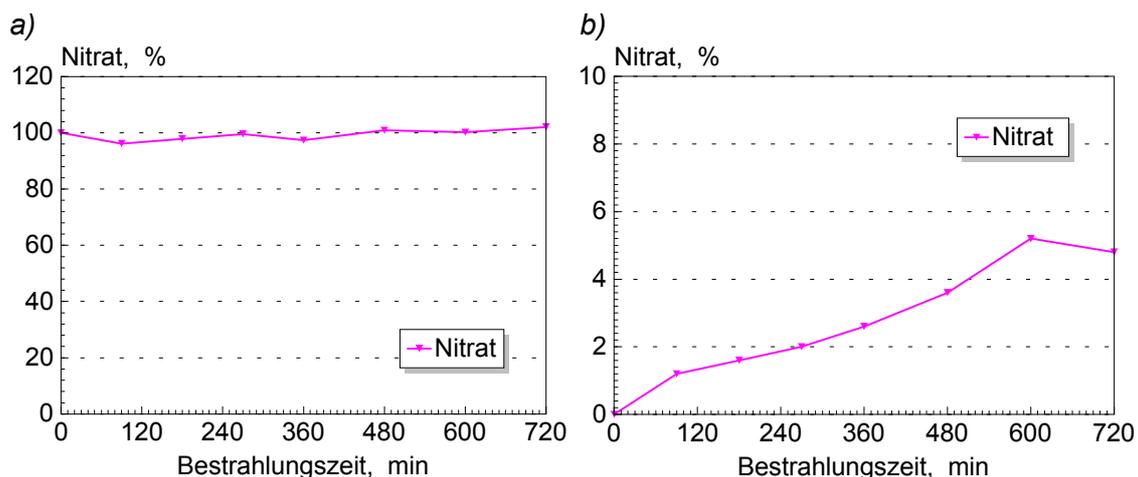


Abb. 4.2-22: Versuch zum photokatalytischen Abbau von  $\text{NO}_3^-$  bei  $t_{irr} = 12 \text{ h}$  und bei  $C_{\text{TiO}_2} = 0,1 \text{ Gew.}\%$  (a) und Bestrahlung einer  $\text{N}_2$ -gesättigten  $\text{TiO}_2$ -Suspension unter denselben Versuchsbedingungen (b).

$\text{NO}_3^-$  kann unter den für den  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau optimierten Bedingungen nicht abgebaut werden (siehe *Abb. 4.2-22 (a)*). Der leichte Anstieg der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration während der Bestrahlung konnte nicht signifikant genannt werden.

Bei der Bestrahlung einer  $\text{N}_2$ -gesättigten  $\text{TiO}_2$ -Suspension wurde allerdings  $\text{NO}_3^-$  gebildet. Wie *Abb. 4.2-22 (b)* zeigt, nahm während der ersten 10 h der Bestrahlung die Konzentration zu. Die dabei gebildete Menge an  $\text{NO}_3^-$  entsprach ca. 10 % des in den Abbaueversuchen eingesetzten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (oder  $\text{NO}_2^-$ , bzw.  $\text{NO}_3^-$ ). Auch hier konnte während 12 h in der bestrahlten Lösung kein  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nachgewiesen werden.

#### 4.2.1.6 Abbaueversuche mit Isotopenangereicherten $^{15}\text{N}$ -Verbindungen

Um weitere Hinweise auf die Beteiligung von im Wasser gelösten  $\text{N}_2$  an der photokatalytischen Oxidation zu erhalten, wurden Bestrahlungsvorversuche mit  $^{15}\text{N}$ -angereicherten Stickstoffverbindungen durchgeführt. Es wurden dabei  $^{15}\text{NH}_4^+$ ,  $^{15}\text{NO}_2^-$  und  $^{15}\text{NO}_3^-$  als Ausgangssubstanzen eingesetzt.

Es wurden jeweils die unbestrahlte Ausgangslösung und die Lösung nach einer Bestrahlungszeit von 12 h analysiert. Die Suspensionen enthielten 0,1 Gew.%  $\text{TiO}_2$ .  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurde jeweils zuerst mittels  $\text{NH}_3$ -sensitiver Elektrode (E) bestimmt. Gleichzeitig wurden  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  ionenchromatographisch (IC) bestimmt. Die ionenchromatographische Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (IC) erfolgte nach der Durchführung der Bestrahlungsvorversuche. Der pH-Wert der bestrahlten Lösungen wurde jeweils mit  $\text{LiOH}$  eingestellt, da  $\text{Na}^+$  in der Kationenchromatographie bei der Bestimmung von  $\text{NH}_4^+$  zu Interferenzen führt.

Die N-Isotopenverteilung wurde mittels Elektrospray-MS ermittelt. Für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurde die N-Isotopenverteilung direkt in der bestrahlten Lösung ermittelt. Für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse beim  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wurden die Proben jeweils mittels Festphasenextraktion (SPE) vom in relativ hoher Konzentration in der bestrahlten Lösung vorliegenden  $\text{Li}^+$  (ebenso von  $\text{Na}^+$  und  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ) befreit. Dies sollte die Bildung von Clustern (z.B.  $\text{Li}(\text{NO}_2^-)_2$ ) bei der Massenspektrometrie verhindern, welche vor allem beim  $\text{NO}_2^-$  die Bestimmung des N-Isotopenverhältnisses erschweren.

Es wurde jeweils nur das Verhältnis zwischen den entsprechenden  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Verbindungen bestimmt. Die Konzentrationen wurden dann über die ionenchromatographische, bzw. direktpotentiometrische Bestimmung der Gesamtkonzentration der jeweiligen N-Spezies errechnet.

Zuerst wurde der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  untersucht. Der Verlauf des Abbaus ist in *Abb. 4.2-23* wiedergegeben. Die mittels  $\text{NH}_3$ -sensitiver Elektrode (E) bestimmten Konzentrationen an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  stimmten gut mit den ionenchromatographisch bestimmten (IC) überein. Nach Beendigung der Bestrahlung konnten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  bestimmt werden, die Konzentration an  $\text{NO}_2^-$  war jedoch so gering, daß es nach der

SPE nicht mehr nachzuweisen war. Dieses kann darin begründet sein, daß  $\text{NO}_2^-$  auf dem stark sauren Kationenaustauschermaterial zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert werden kann [269].

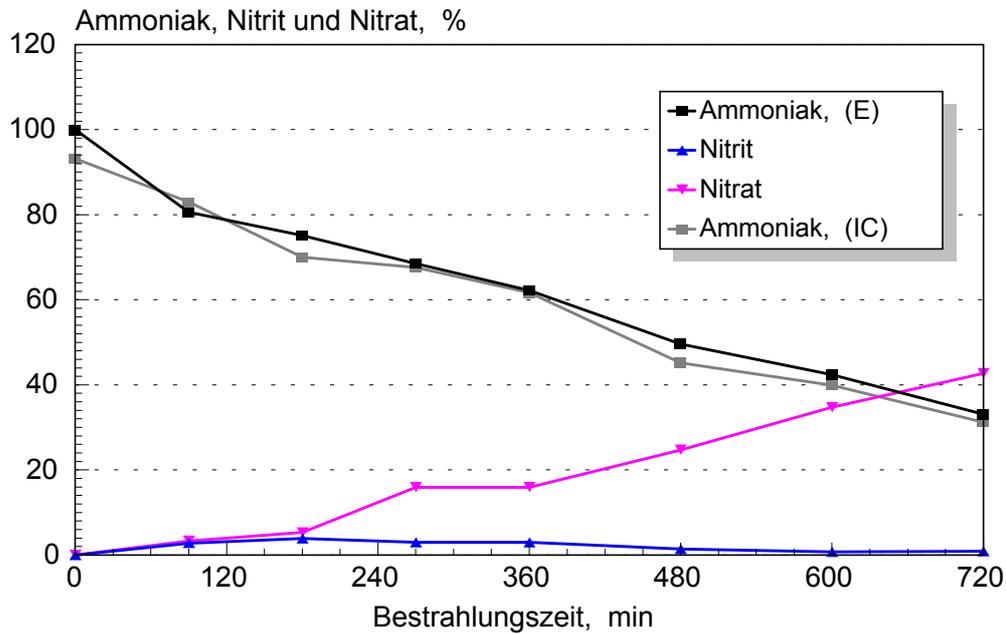


Abb. 4.2-23: Photokatalytischer Abbau von  $^{15}\text{NH}_3$  über eine Bestrahlungszeit von 12 h mit 0,1 Gew.%  $\text{TiO}_2$

Die Bestimmung der Verhältnisses von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  im eingesetzten  $\text{NH}_4^+$  ergab einem Anteil von 12 % an  $^{14}\text{NH}_4^+$ . In der zu bestrahlenden Lösung konnten vor Beginn der Bestrahlung weder  $\text{NO}_2^-$  noch  $\text{NO}_3^-$  nachgewiesen werden (siehe Abb. 4.2-24).

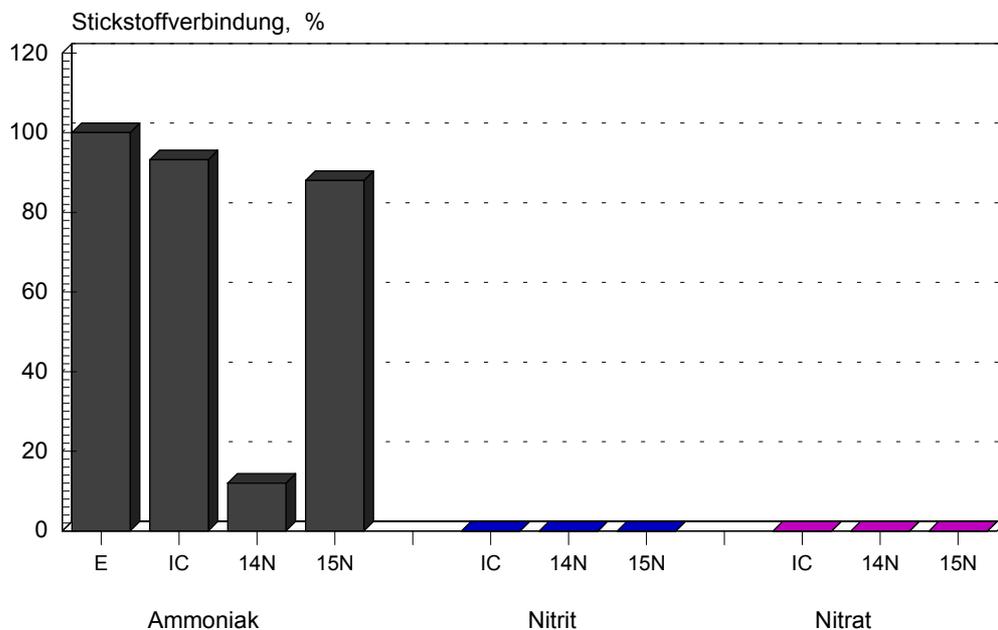
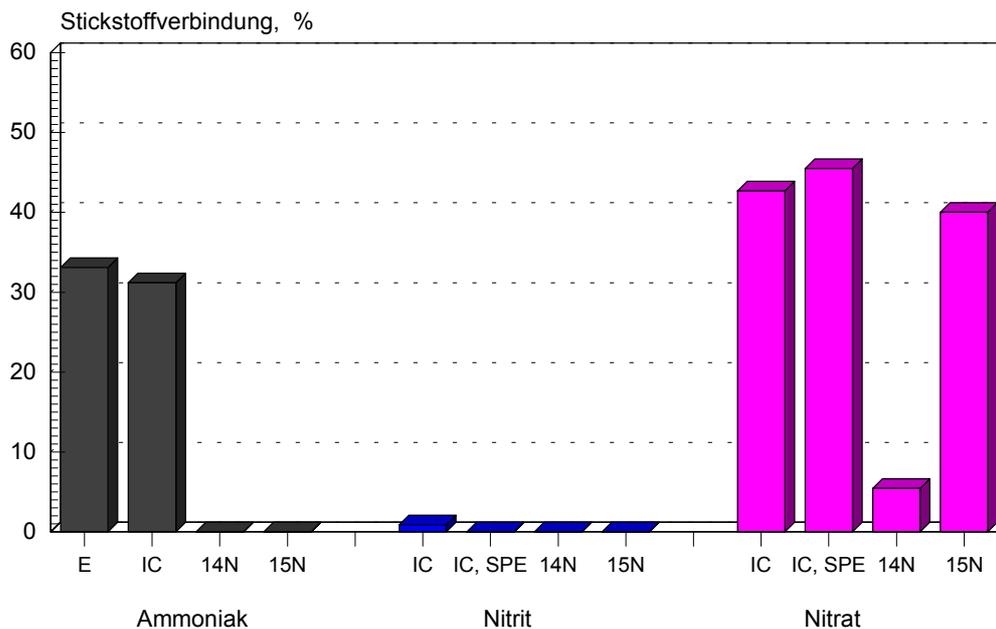


Abb. 4.2-24: Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  und Verteilung von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  in der Ausgangssubstanz

Da, wie in *Abb. 4.2-25* wiedergegeben, nach der SPE kein  $\text{NO}_2^-$  mehr nachgewiesen werden konnte, wurden das Isotopenverhältnis für  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  bestimmt. Da die Empfindlichkeit für Moleküle oder Ionen mit einer Masse unterhalb von 50 u relativ gering ist, war die Konzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in der bestrahlten Lösung zu gering, um im Massenspektrum wiedergefunden zu werden. Der mittels Elektrospray-MS gefundene Anteil an  $^{14}\text{NO}_3^-$  in der bestrahlten Lösung war nicht höher als der Anteil an  $^{14}\text{NH}_4^+$  in der Ausgangslösung. So konnte nicht bewiesen werden, daß im Wasser gelöstes  $\text{N}_2$  unter den gewählten Bedingungen oxidiert wird.



*Abb. 4.2-25: Konzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  und Verteilung von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  nach einer Bestrahlungszeit von 12 h bei einer Photokatalysatorkonzentration von 0,1 Gew. %*

Daher wurde im weiteren die Oxidation von isotopenangereichertem  $\text{NO}_2^-$  untersucht. Wie in *Abb. 4.2-26* wiedergegeben, wurde das eingesetzte  $\text{NO}_2^-$  innerhalb einer Bestrahlungszeit von 8 h vollständig zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert.

In der Ausgangslösung konnte kein  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nachgewiesen werden. Im eingesetzten  $\text{NO}_2^-$  wurde ein Isotopenanteil von 23 % an  $^{14}\text{N}$  gefunden (siehe *Abb. 4.2-27*). Die Lösung enthielt 2 % an  $\text{NO}_3^-$ , bezogen auf eingesetztes  $\text{NO}_2^-$ , wobei der Anteil an  $^{14}\text{N}$  fast 100 % betrug.

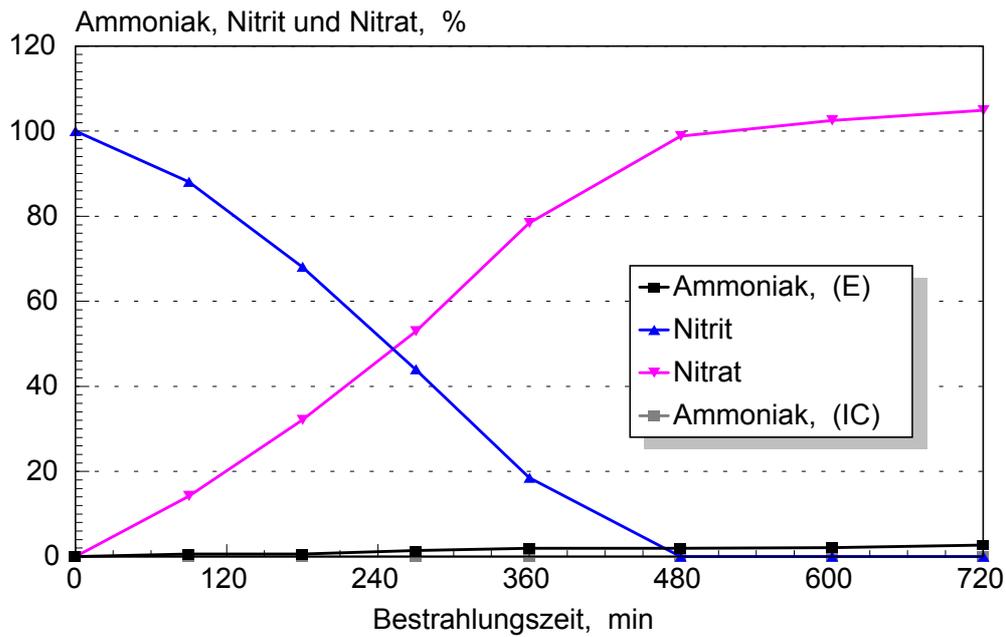


Abb. 4.2-26: Photokatalytische Oxidation von  $^{15}\text{NO}_2^-$  über eine Bestrahlungszeit von 12 h mit 0,1 Gew.%  $\text{TiO}_2$

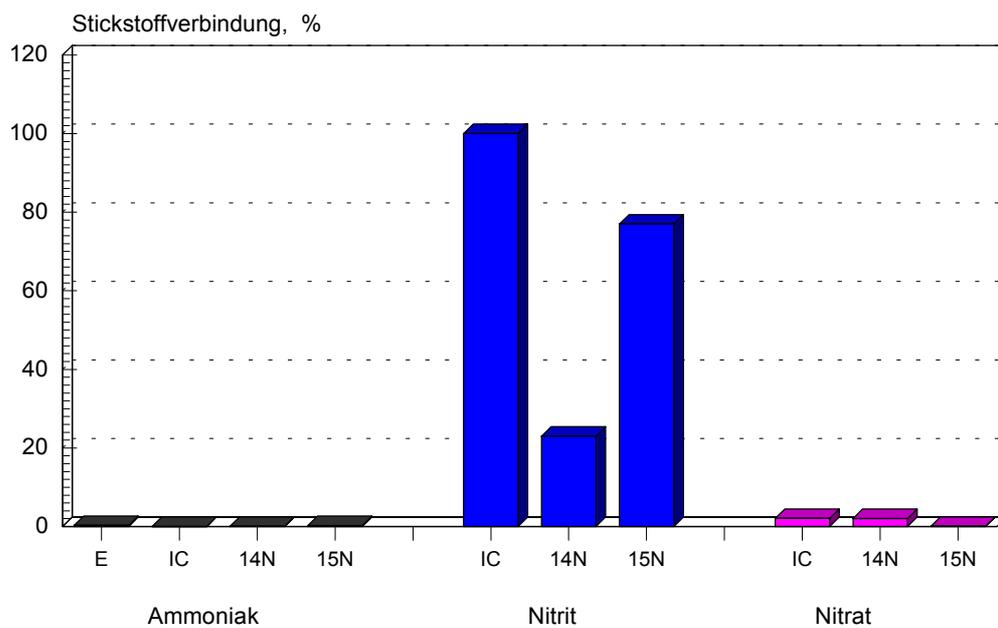


Abb. 4.2-27: Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  und Verteilung von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  in der Ausgangssubstanz

Wie in Abb. 4.2-28 wiedergegeben, wurde nach einer Bestrahlungszeit von 12 h ein etwas höherer Anteil an  $\text{NO}_3^-$  gefunden, als es 100 % an eingesetztem  $\text{NO}_2^-$  entsprach. Der Anteil an  $^{14}\text{NO}_3^-$  in der bestrahlten Lösung war nicht höher, als der Anteil an  $^{14}\text{NO}_2^-$  in der Ausgangslösung.

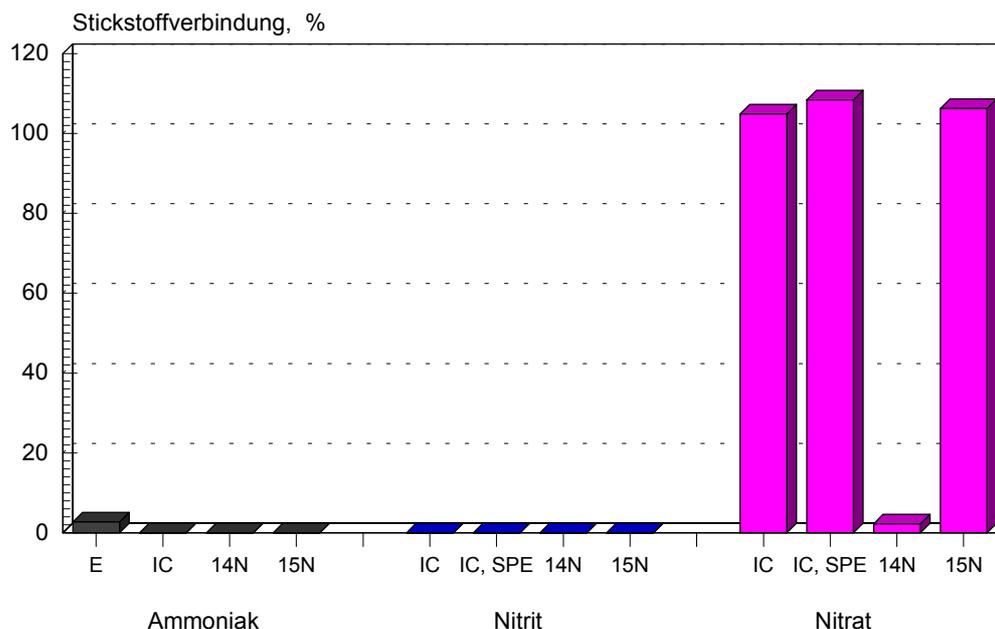


Abb. 4.2-28: Konzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  und Verteilung von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  nach einer Bestrahlungszeit von 12 h bei einer Photokatalysatorkonzentration von 0,1 Gew. %

Auch hier kann die ungenaue Bestimmung der Isotopenverteilung im eingesetzten  $\text{NO}_2^-$  mit der relativ geringen Masse des  $\text{NO}_2^-$  zusammenhängen. Da auch in diesem Falle somit kein Beweis für eine Oxidation von gelöstem  $\text{N}_2$  erbracht werden konnte, wurde eine  $\text{NO}_3^-$ -Lösung über einen Zeitraum von 12 h in Anwesenheit von 0,1 Gew.%  $\text{TiO}_2$  bestrahlt. Die Konzentration an  $\text{NO}_3^-$  nahm dabei um 13 % zu (siehe Abb. 4.2-29).

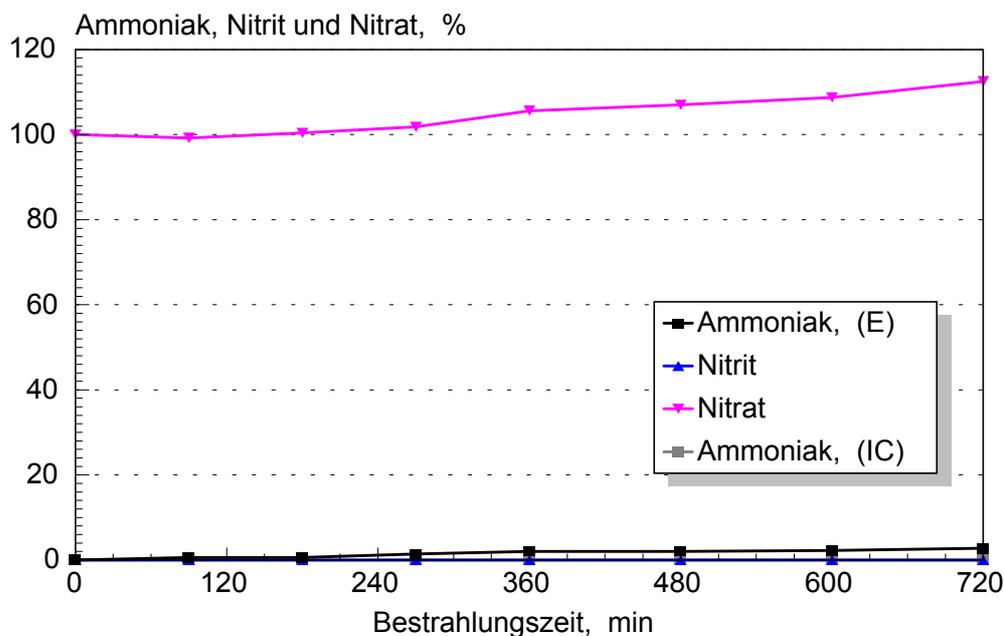


Abb. 4.2-29: Bestrahlung von  $^{15}\text{NO}_3^-$  über 12 h mit 0,1 Gew.%  $\text{TiO}_2$

Wie aus Abb. 4.2-30 ersichtlich ist, enthielt das eingesetzte  $\text{NO}_3^-$  1 % an  $^{14}\text{N}$ . In der Ausgangslösung konnten weder  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , noch  $\text{NO}_2^-$  nachgewiesen werden.

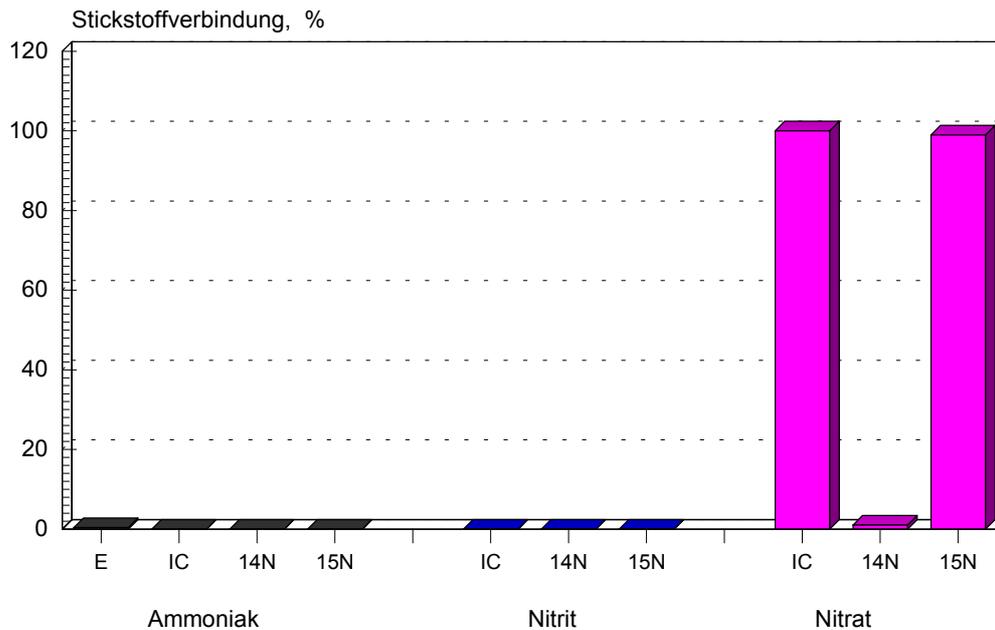


Abb. 4.2-30: Ausgangskonzentration an  $NH_3/NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  und  $NO_3^-$  und Verteilung von  $^{14}N$  und  $^{15}N$  in der Ausgangssubstanz

Neben geringen Spuren an  $NH_3/NH_4^+$  wurde in der Lösung nach einer Bestrahlungszeit von 12 h beim  $NO_3^-$  ein Anteil von 3 % an  $^{14}N$  gefunden. Da die anderen Bestrahlungsversuche mit  $^{15}N$ -angereichertem  $NH_4^+$  und  $NO_2^-$  nicht auf eine Oxidation von gelöstem  $N_2$  hindeuteten, kann dies nicht als Beweis gelten. Jedoch ist die Bestimmung der N-Isotopenverteilung beim  $NO_3^-$  aufgrund der wesentlich höheren Signale für  $NO_3^-$  im Massenspektrum verlässlicher, was diesem Versuch zumindest eine höhere Gewichtung zukommen läßt. Es ist somit nicht auszuschließen, daß im Wasser gelöstes  $N_2$  zu  $NO_3^-$  oxidiert wird.

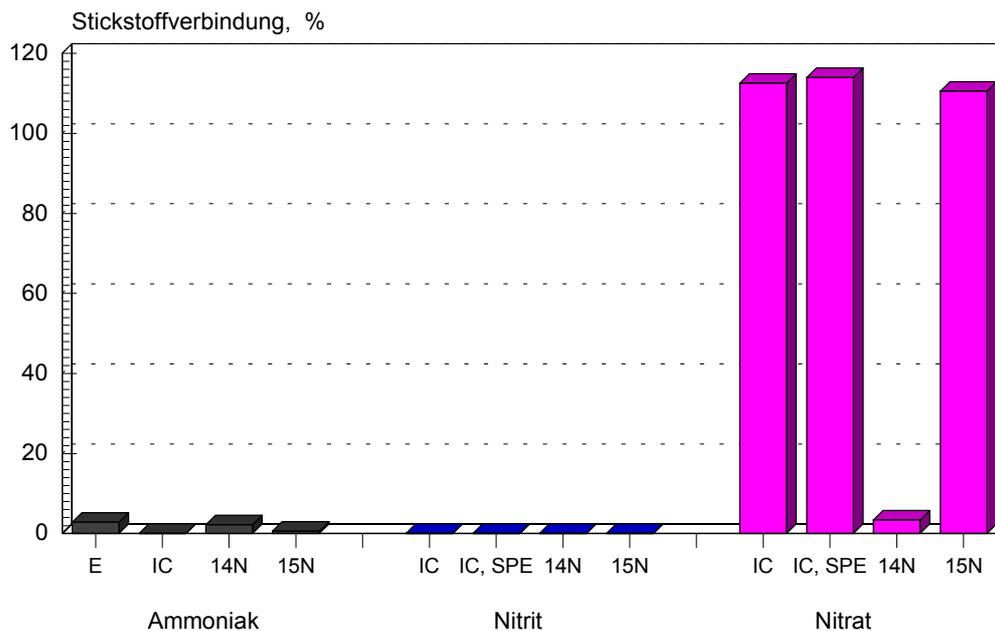


Abb. 4.2-31: Konzentration an  $NH_3/NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  und  $NO_3^-$  und Verteilung von  $^{14}N$  und  $^{15}N$  nach einer Bestrahlungszeit von 12 h bei einer Photokatalysatorkonzentration von 0,1 Gew. %

#### 4.2.1.7 Einsatz reiner, kommerziell erhältlicher $\text{TiO}_2$ -Pulver

Um eine Verbesserung von Abbaurate und Produktverteilung beim photokatalytischen Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu erzielen, wurden bei den Abbauversuchen verschiedene reine  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren eingesetzt. Hieraus sollten sich auch Hinweise auf bestimmte notwendige Eigenschaften neu zu synthetisierender dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren ergeben. Die Abbauversuche wurden jeweils unter folgenden *Versuchsbedingungen* durchgeführt:

$V_L = 50 \text{ ml}$ ;  $V_{irr} = 12,3 \text{ ml}$ ;  $\dot{V} = 4 \text{ ml/min}$ ;  $T_L \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $c_{\text{NH}_3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ;  $t_{irr} = 6 \text{ h}$ ;  $\text{pH} = 9,9$ ;  $c_{\text{TiO}_2} = 0,02 \text{ Gew.}\%$ .

In *Abb. 4.2-32* sind die unter Einsatz verschiedener reiner, kommerziell erhältlicher  $\text{TiO}_2$ -Pulver erzielten Abbauraten für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  graphisch dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß die Abbaurate für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  unter Einsatz von P 25 am höchsten ist. Sie ist um ca. 50 % höher, als es beim Einsatz aller anderen untersuchten reinen  $\text{TiO}_2$ -Pulver der Fall ist. Die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  ist jedoch innerhalb der Bestrahlungszeit von 6 h ca. doppelt so hoch. Allerdings wurde hier im Laufe des Abbaus von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  gebildetes  $\text{NO}_2^-$  überwiegend weiter zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert. Wie in *Kap. 2.2.4.3* besprochen, ist vor allem die Verminderung der Rekombinationsrate der unter Einfluß von UV-Strahlung gebildeten Ladungsträger  $e_{CB}^-$  und  $h_{VB}^+$  für die relativ hohe photokatalytische Effektivität des P 25 bei Oxidationsreaktionen verantwortlich.

Als reine Anatas-Pulver erwiesen sich Hombikat UV 100, AK 1 und PK 5585 als weniger aktiv bei der Oxidation von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . Die beim Einsatz des reinen Rutil-Pulvers PK 5556 noch geringere Abbaurate für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ist z.T. durch die größere Bandlücke des Anatas, die jedoch auch zur Ausnutzung eines geringeren Teils der Sonnenstrahlung führt, zu erklären. Entscheidender ist jedoch die Lage der Bandkanten von Anatas und Rutil. Während das Leitungsband von Anatas in den negativen Potentialbereich hereinreicht, liegt das Leitungsband des Rutils im positiven Bereich. Während das Leitungsband von Anatas in den negativen Potentialbereich hereinreicht, liegt das Leitungsband des Rutils im positiven Bereich. Werden beim Anatas die  $e_{CB}^-$  fortwährend durch die Reduktion des im Wasser gelösten  $\text{O}_2$  verbraucht, so ist diese Reaktion beim Rutil nicht möglich. Dadurch ist im Photokatalysator immer ein Überschuß von  $e_{CB}^-$  vorhanden, was die Bildung von  $h_{VB}^+$  deutlich vermindert [44].

Zum Vergleich wurden zwei neu synthetisierte  $\text{TiO}_2$ -Pulver eingesetzt (B 33 und D 2). Die mit ihnen erzielten Abbauraten sind etwas schlechter, als diejenigen, die unter Verwendung der kommerziell erhältlichen Anatas-Pulver erreicht wurden.

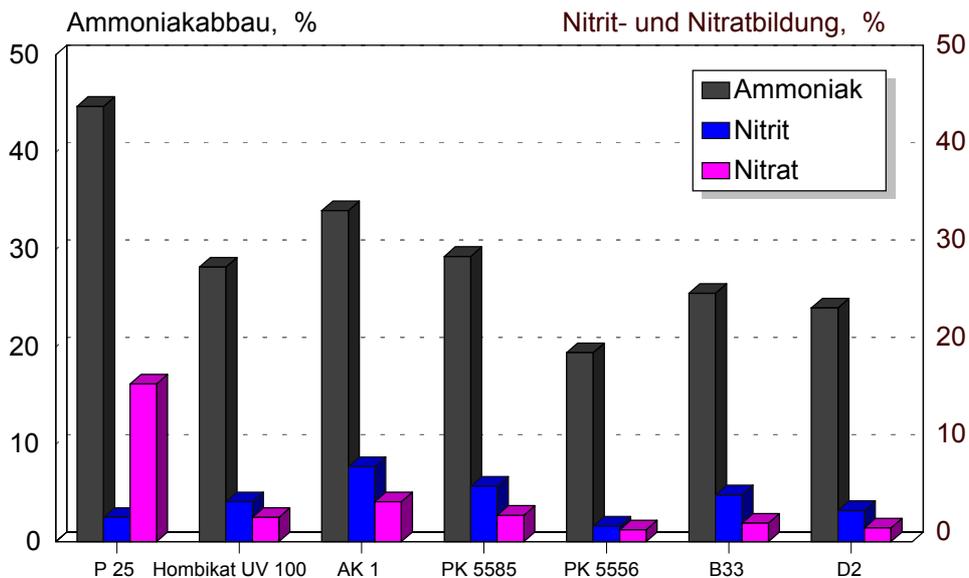


Abb. 4.2-32: Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  unter Einsatz verschiedener reiner  $\text{TiO}_2$ -Pulver als Photokatalysatoren

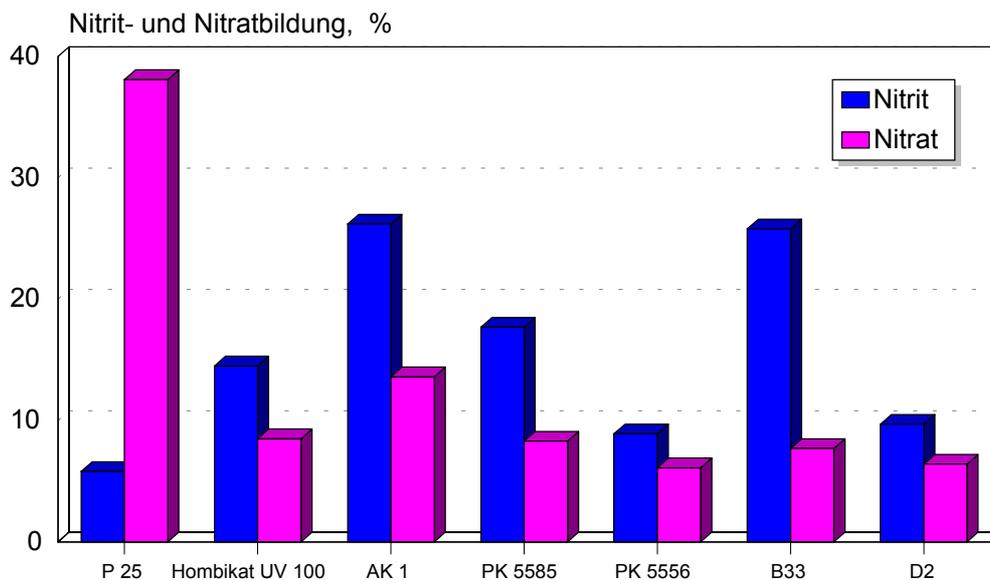


Abb. 4.2-33: Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , unter Einsatz verschiedener reiner  $\text{TiO}_2$ -Pulver als Photokatalysatoren

In Abb. 4.2-33 ist die Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wiedergegeben. Während unter Einsatz von P 25 und AK 1 jeweils ca. 40 % des abgebauten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  oxidiert werden, sind es beim Hombikat UV 100 und beim PK 5585 nur ca. 25 %. Bezogen auf die relativ geringe Abbauraten ist die Konversion von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  im Falle des B 33 am höchsten. Am niedrigsten ist sie für die ebenfalls relativ wenig aktiven PK 5556 und das D 2.

4.2.1.8 Vorversuche mit  $\text{TiO}_2$ -Pulvern aus Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$ 

Die ersten Versuche zur Darstellung dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren wurden nach dem  $\text{TiCl}_4$ -Verfahren durchgeführt [274]. Wie in Abb. 4.2-34 a) graphisch dargestellt,

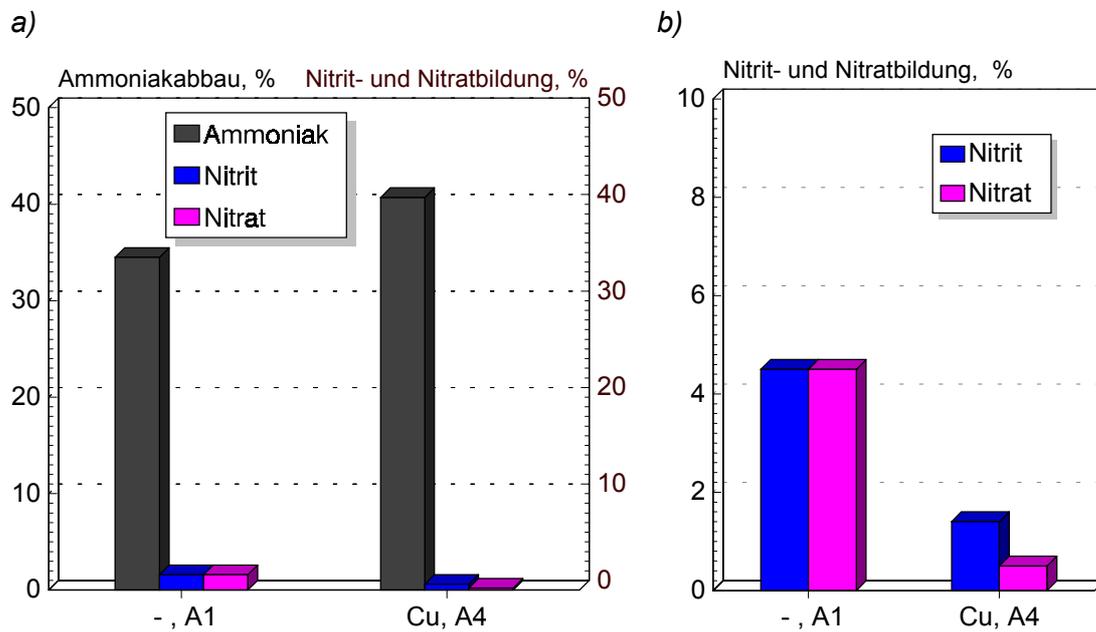


Abb. 4.2-34:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung (a) sowie Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (b) beim Einsatz von reinem und Cu-dotiertem (A 4)  $\text{TiO}_2$ , das durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  dargestellt wurde.

sind die Abbauraten, die unter Einsatz eines reinen (A 1), sowie eines mit 2 Mol % an Cu dotierten (A 4)  $\text{TiO}_2$ -Pulvers, erzielt wurden relativ gut. Die Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  ist vor allem im Falle des Cu-dotierten A 4 sehr niedrig.

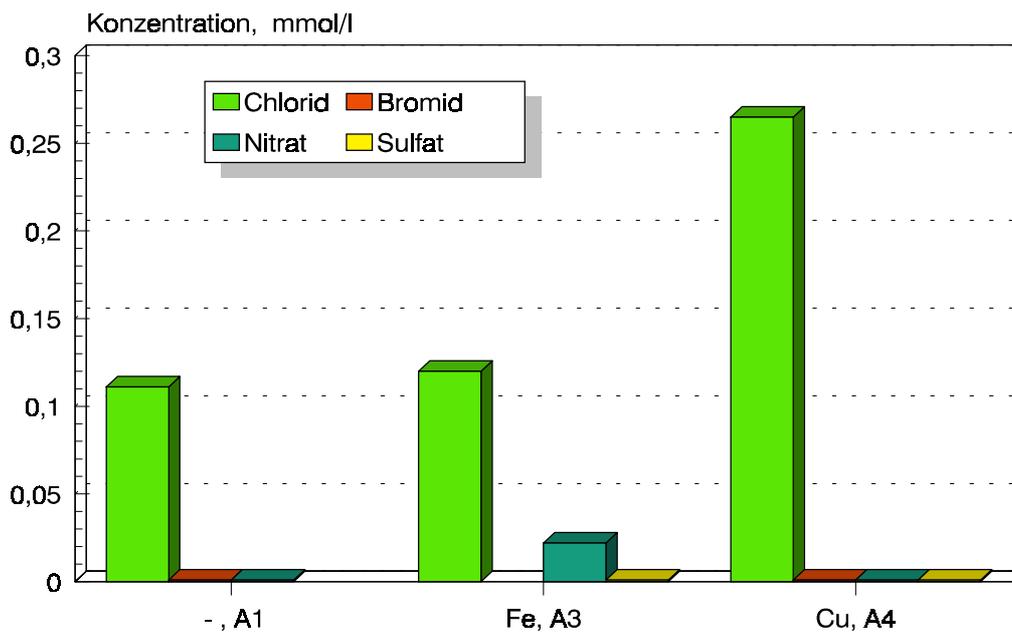


Abb. 4.2-35: Anionische Verunreinigungen der durch Hydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  dargestellten  $\text{TiO}_2$ -Pulver

Zum einen sollten in den bestrahlten Lösungen möglichst niedrige Konzentrationen an Anionen vorhanden sein, da sich an der Photokatalysatoroberfläche Oberflächenkomplexe bilden können [44, 275], welche besonders bei niedrigem pH-Wert als sog. "hole-scavenger" fungieren [44, 105, 106] (siehe auch *Kap. 4.2.2.6*). Zum anderen erschweren gerade N-haltige Ionen die Bestimmung der Reaktionsprodukte beim Abbau N-haltiger Verbindungen. Daher wurde bei der Herstellung neuer TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren im weiteren vor allem auf die Hydrolyse von Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> [272, 274, 276] zurückgegriffen.

#### 4.2.1.9 Einsatz dotierter TiO<sub>2</sub>-Pulver

Im Folgenden wurden mit 14 verschiedenen Übergangselementen dotierte TiO<sub>2</sub>-Pulver als Photokatalysatoren zum Abbau von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eingesetzt. Als Dotierungselemente wurden neben Elementen der Eisengruppe vornehmlich Edelmetalle, aber auch je ein Element der 4., 5. und 6. Gruppe verwendet. Nur Abbauprobe mit Photokatalysatoren, die V, Fe, Cu, Mo, Ru, Pd, Ir, Pt oder Au als Dotierungselemente enthielten, wurden statistisch abgesichert.

Bei der Darstellung dotierter TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren über die Hydrolyse von Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> ist eine die Reinigung des Produktes auf thermischem Wege möglich, indem die organische Matrix wird beim Brennen des TiO<sub>2</sub>-Pulvers pyrolysiert wird [274]. Falls nicht anders vermerkt, wurden zur Dotierung oder Beschichtung des TiO<sub>2</sub> wurden jeweils 2 Mol % des jeweiligen Elementes zugegeben.

Da die spezifische BET-Oberfläche von TiO<sub>2</sub> mit zunehmender Brenntemperatur abnimmt [100, 101], wurde die photokatalytische Aktivität verschiedener reiner und dotierter TiO<sub>2</sub>-Pulver, die bei zwei verschiedenen Temperaturen (400 und 650 °C) behandelt worden waren, beim Abbau von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> untersucht. Zuvor wurde anhand von DTA/TG-Messungen festgestellt, daß der Brennvorgang bei 400 °C abgeschlossen ist [274].

Wie in *Abb. 4.2-36* wiedergegeben, sind die mit beiden reinen TiO<sub>2</sub>-Pulvern (B 20 / 650 °C und B 33 / 400 °C) erreichten Abbauraten ungefähr gleich. In Falle der Fe- und Pt-dotierten Pulver ist jeweils ein Unterschied zu erkennen, jedoch sind hier die Abbauraten unter Einsatz des bei 650 °C behandelten Fe-dotierten und des bei 400 °C behandelten Pt-dotierten TiO<sub>2</sub> höher. Damit ist in diesem Bereich der Brenntemperatur kein Trend abzulesen.

Der Einfluß der Brenntemperatur auf die Bildung der Abbauprodukte bezogen auf die Ausgangskonzentration von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ist in *Abb. 4.2-37* wiedergegeben. Neben dem reinen, bei 400 C getemperten B 33 fällt hier das bei gleicher Temperatur behandelte B 49 durch die Bildung von ca. 40 % NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, bezogen auf abgebautes NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> auf.

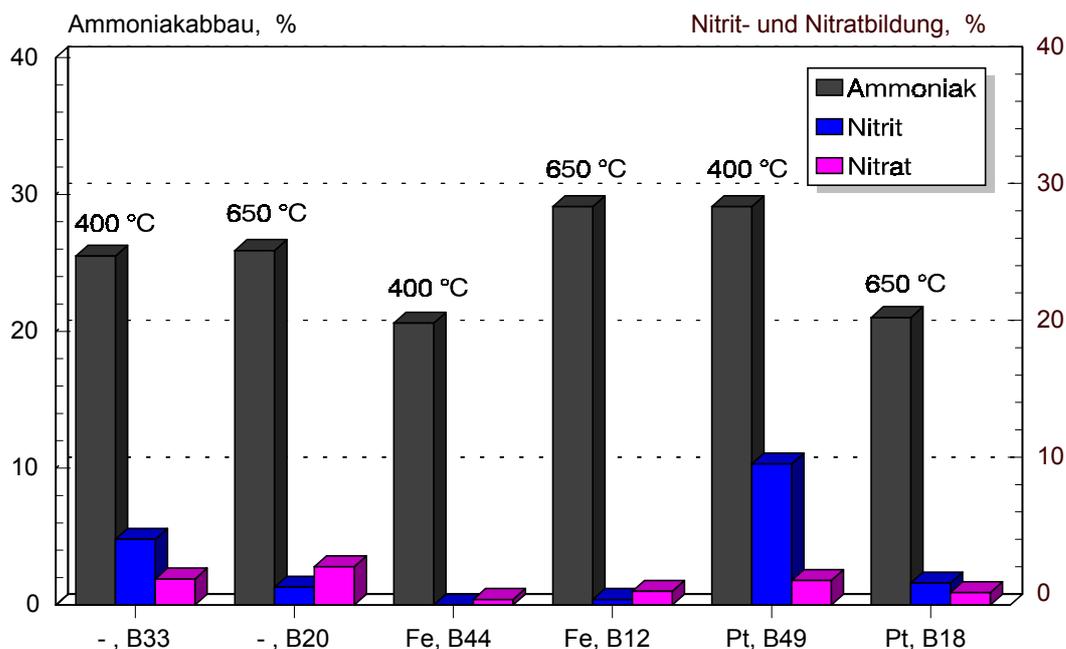


Abb. 4.2-36:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung beim Einsatz reiner und dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren. Einfluß der Brenntemperatur (400 und 650 °C)

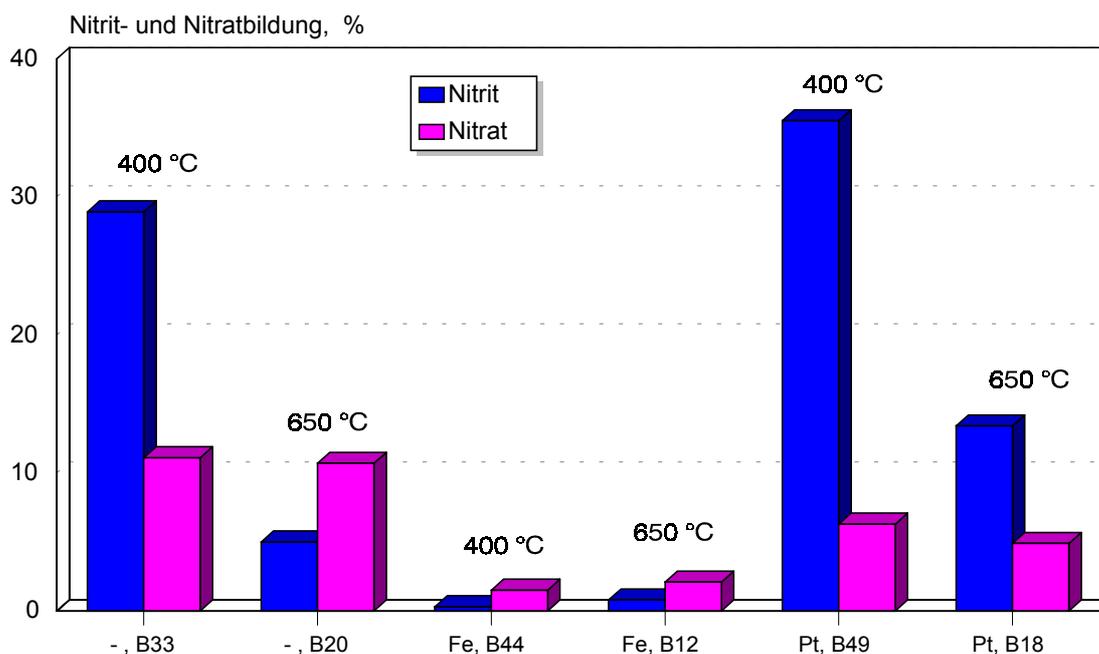


Abb. 4.2-37: Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  beim Einsatz reiner und dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren. Einfluß der Brenntemperatur (400 und 650 °C)

In Abb. 4.2-38 ist ein Vergleich des Abbaus von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  für verschiedene Cu-dotierte  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren wiedergegeben. Es wurden vier verschiedene Cu-dotierte  $\text{TiO}_2$ -Pulver verwendet:

A 4 (Darstellung aus  $\text{TiCl}_4$ , im Vakuum bei 40 °C getrocknet); B 10 und B 41 (Darstellung aus  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , Tempern bei 650, bzw. 400 °C) und D 1 (Verfahren zu Darstellung mikroporöser Partikel, aus einem Gel).

Unter Verwendung von A 4 ist die Abbaurrate am höchsten, auch die Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  ist hier am geringsten. Der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ist bei Verwendung des B 41 nur geringfügig schlechter. Beim Cu-dotierten  $\text{TiO}_2$  ist das bei 400 °C getemperte Pulver deutlich aktiver, als das bei 650 °C gebrannte. Der Abbau im Falle des D 1 ist ähnlich dem beim B 10.

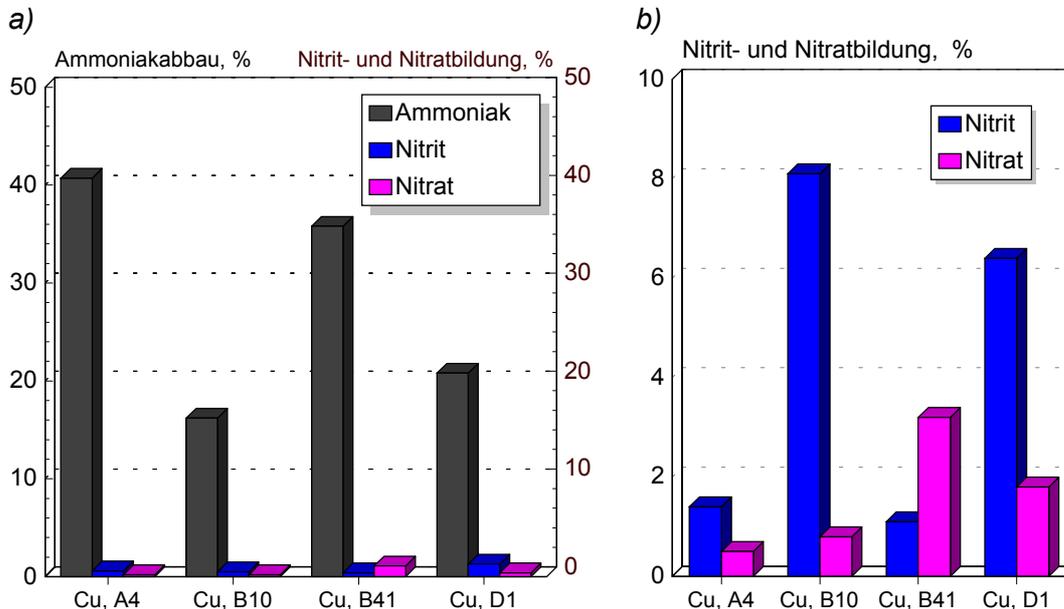


Abb. 4.2-38:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung (a) sowie Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (b) beim Einsatz Cu-dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren. Einfluß von Brenntemperatur und Darstellungsverfahren

Im Folgenden wurde die Photoaktivität fünf verschiedener  $\text{TiO}_2$ -Proben für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  verglichen:

B 44 (Fe-dotiert,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ -Hydrolyse, 400 °C); D 3 (B 44, mit 2 Mol % Pt beschichtet, 400 °C); D 4 (B 44, mit 0,1 Mol % Pt beschichtet, 400 °C); D 5 (B 33, mit 2 Mol % Pt beschichtet, 400 °C) und B 49 (Pt-dotiert,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ -Hydrolyse, 400 °C).

Wie in Abb. 4.2-39 wiedergegeben, wird die mit Fe-dotiertem  $\text{TiO}_2$  erreichte Abbaurrate durch Beschichten des Pulvers mit 2 Mol % Pt nur um 2 % gesteigert. Bei einer Beschichtung mit nur 0,1 Mol % Pt sinkt die Abbaurrate sogar. Reines, mit 2 Mol % Pt beschichtetes  $\text{TiO}_2$  erhöht die Abbaurrate um 7 %. Die höchste Abbaurrate wird jedoch unter Einsatz des Pt-dotierten Photokatalysators erzielt.

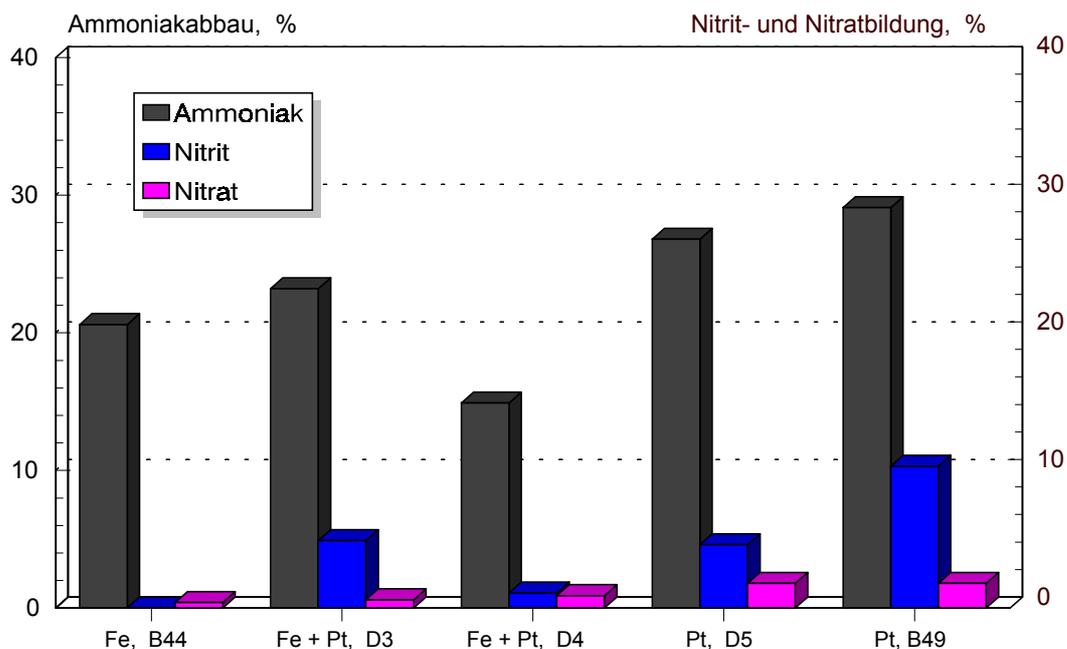


Abb. 4.2-39:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ - Bildung beim Einsatz verschiedener Fe- und Pt-dotierter, sowie Pt-beschichteter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Vergleicht man die Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , so wird deutlich, daß lediglich mittels des Fe-dotierten  $\text{TiO}_2$  die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  weitgehend vermieden wird. Beim Einsatz aller Pt-beschichteten  $\text{TiO}_2$ -Pulver werden jeweils 18 - 23 % des abgebauten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  oxidiert, was der Hälfte der Konversionsrate beim Einsatz des Pt-dotierten  $\text{TiO}_2$  entspricht.

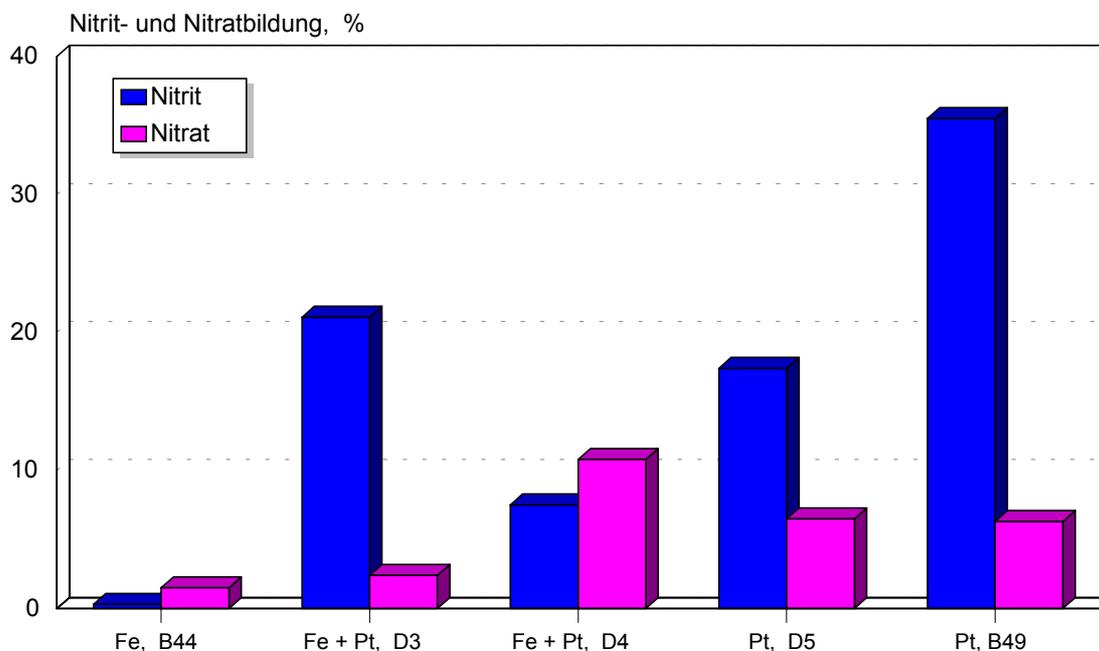
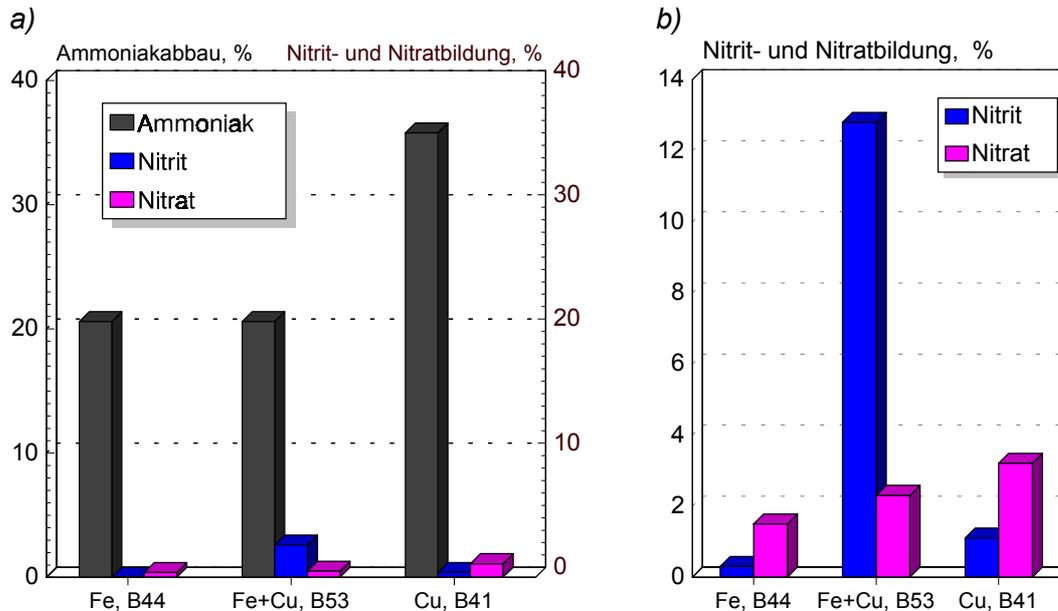


Abb. 4.2-40: Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  bei Verwendung verschiedener Fe- und Pt-dotierter, sowie Pt-beschichteter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Ähnliche Untersuchungen wurden mit Cu-beschichtetem  $\text{TiO}_2$  durchgeführt. Hier wurden folgende drei  $\text{TiO}_2$ -Pulver verglichen:

B 44 (Fe-dotiert); B 53 (B 44 mit 2 Mol % Cu beschichtet, 400 °C) und B 41 (Cu-dotiert).

Wie in *Abb. 4.2-41* wiedergegeben, führte die Beschichtung von Fe-dotiertem TiO<sub>2</sub> mit Cu nicht zu einer Erhöhung der Abbaurates, lediglich die Bildung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wurde erhöht. Unter Verwendung des Cu-dotierten TiO<sub>2</sub> wurde eine um ca. 50 % höhere Abbaurates für NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> erreicht.



*Abb. 4.2-41: NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Abbau und NO<sub>2</sub><sup>-</sup>- und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Bildung (a) und Bildung von auf abgebautem NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bezogenem NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (b) beim Einsatz Fe- und Cu-dotierter TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren, sowie eines Fe-dotierten-Cu-beschichteten Photokatalysators.*

Vergleicht man die Bildung von auf abgebautem NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bezogenem NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> für die oben genannten Photokatalysatoren, so wird deutlich, daß im Falle des B 53 die Umwandlung von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit Abstand am höchsten ist.

Als nächstes wurden sechs mit verschiedenen Edelmetallen dotierte TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren zum Abbau von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eingesetzt:

B 37 (Ru-dotiert); B 38 (Rh-dotiert); B 51 (Pd-dotiert); B 36 (Ir-dotiert); B 49 (Pt-dotiert) und B 56 (Au-dotiert). Alle sechs Photokatalysatoren wurden aus Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> dargestellt und bei 400 °C getempert.

Wie *Abb. 4.2-42* zeigt, liegen die Abbaurates für Ru-, Pt-, und Au-dotiertes TiO<sub>2</sub> am höchsten, während unter Verwendung der Ru- und Rh-dotierten Photokatalysatoren die geringste Bildung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu beobachten war.

Bei Betrachtung von *Abb. 4.2-43*, ist zu erkennen, daß die Bildung von auf abgebautem NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bezogenem NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> beim Einsatz der Pt- und Au-dotierten Photokatalysatoren besonders hoch ist. Auch für das Pd-dotierte TiO<sub>2</sub> ist die Oxidation von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zu NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> recht hoch.

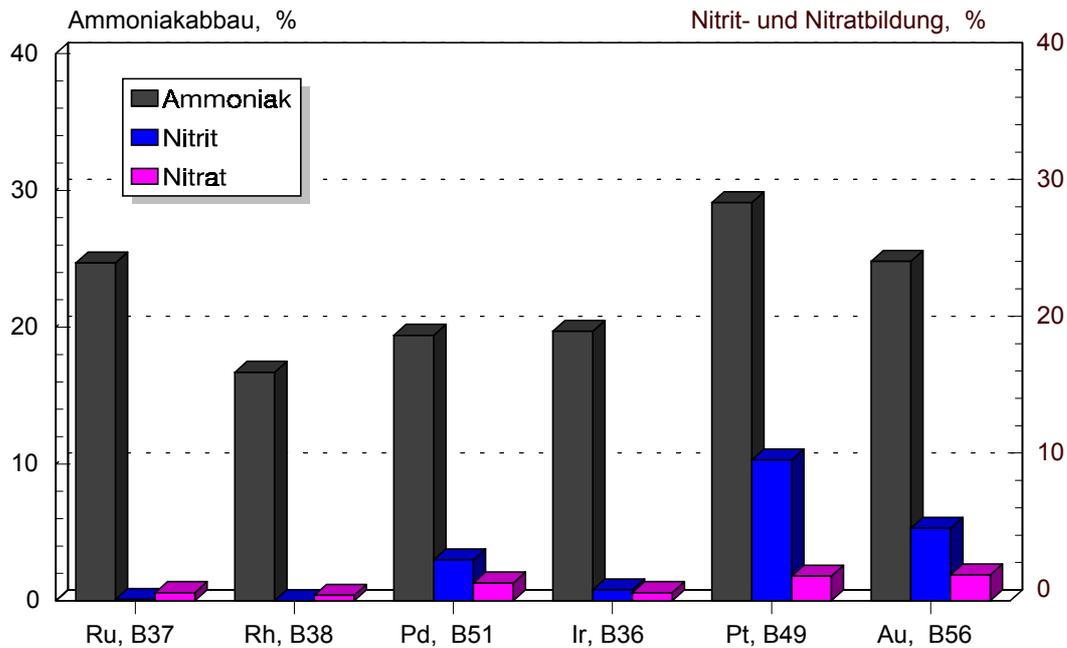


Abb. 4.2-42:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung beim Einsatz verschiedener edelmetalldotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

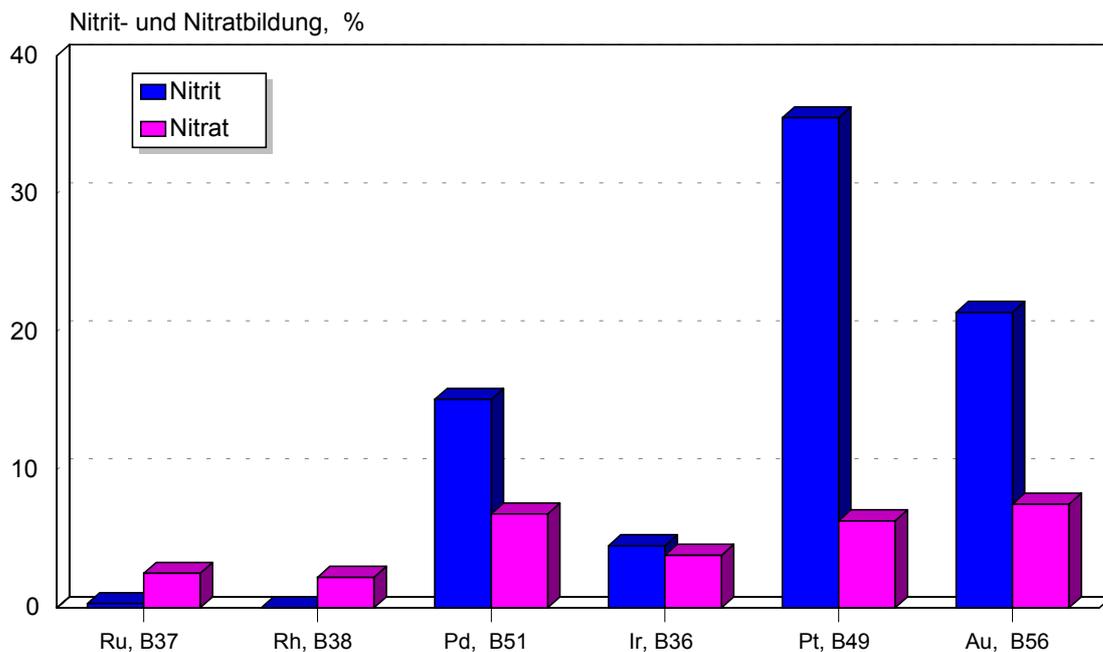


Abb. 4.2-43: Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  beim Einsatz verschiedener edelmetalldotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Bei der Dotierung von  $\text{TiO}_2$  mit relativ unedlen Übergangsmetallen wie Mo und V werden recht unterschiedliche Ergebnisse erzielt (siehe Abb. 4.2-44).

Wird beim Mo-dotierten Photokatalysator (B 15, Darstellung aus  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ,  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) eine leichte Steigerung der Abbaurate für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  gegenüber dem undotierten Pulver und verglichen mit dem Fe-dotierten  $\text{TiO}_2$  (siehe Abb. 4.2-36) beobachtet, so ist beim V-dotierten  $\text{TiO}_2$  (B 14, Darstellung aus  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ,  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) eine deutliche Verringerung der Abbaurate zu verzeichnen. Die Bildung von auf abgebautes

$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  ist unter Verwendung des B 15 allerdings besonders hoch.

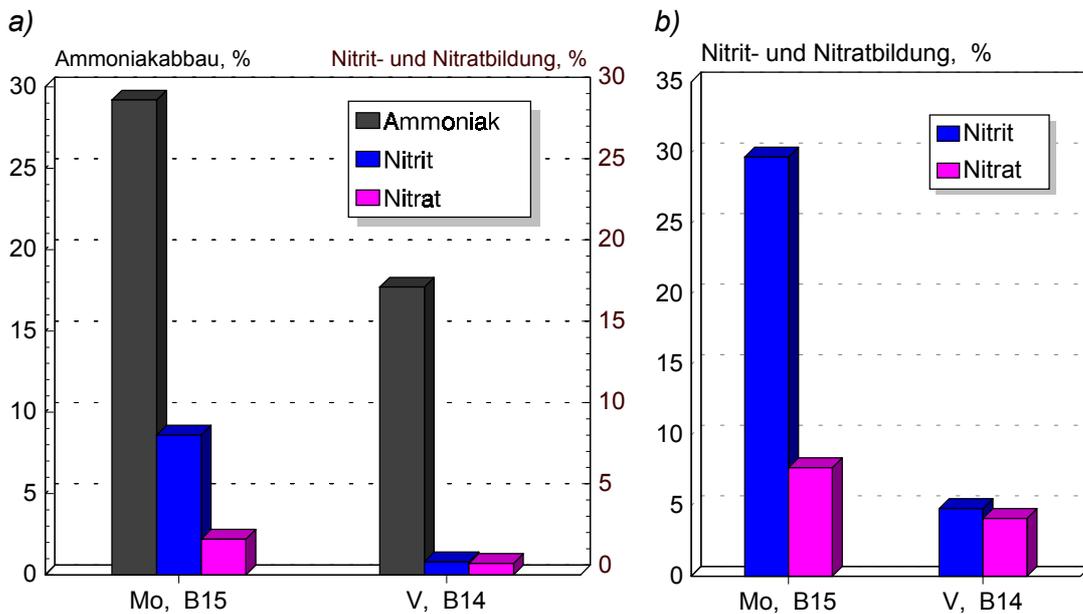


Abb. 4.2-44:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ - Bildung (a) und Bildung von auf abgebautem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (b) beim Einsatz Mo- und V-dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Als weitere dotierte Photokatalysatoren wurden B 42 (Ni-dotiert, 400 °C), B 43 (Co-dotiert, 400 °C), B 46 (Ag-dotiert, 400 °C) und B 16 (Zr-dotiert, 650 °C) eingesetzt. Wie in Abb. 4.2-45 wiedergegeben, nehmen die Abbauraten für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bei diesen vier  $\text{TiO}_2$ -Pulvern in der oben genannten Reihenfolge ab.

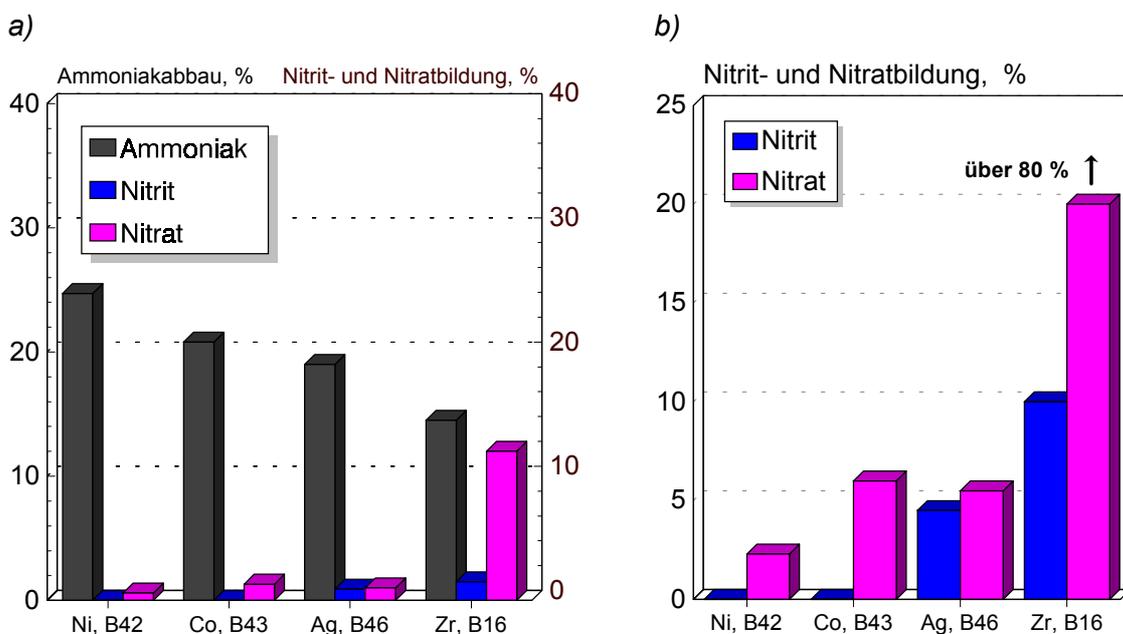
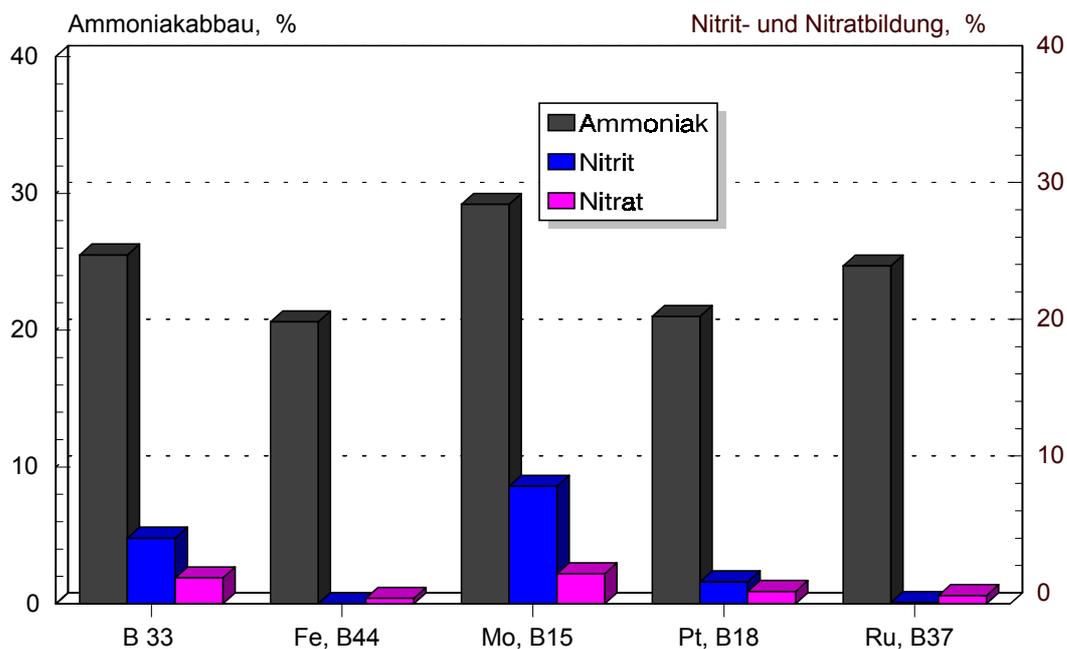


Abb. 4.2-45:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ - Bildung (a) und von auf abgebautem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (b) beim Einsatz verschiedener dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Die Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  nimmt in genau dieser Reihenfolge stark zu. Unter Verwendung des Zr-dotierten  $\text{TiO}_2$  werden über 90 % des abgebauten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  oxidiert.

In *Abb. 4.2-46* sind der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  für ein reines und vier verschiedene dotierte  $\text{TiO}_2$ -Pulver zusammengefaßt, welche später auch zum Abbau von Aminen eingesetzt wurden, und deren Elutionsverhalten gegenüber Wasserinhaltsstoffen sowie deren Stabilität beim Einsatz als Photokatalysatoren in *Kap. 4.5* beschrieben werden.



*Abb. 4.2-46:  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung beim Einsatz ausgewählter dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren*

In *Abb. 4.2-47* ist die auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenen Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  für dieselben Photokatalysatoren wiedergegeben. Das Cu-dotierte B 41 wurde wegen der relativ schlechten Reproduzierbarkeit der mit ihm erzielten Abbauergebnisse in weiteren Untersuchungen ebensowenig berücksichtigt wie das Fe-dotierte B 12.

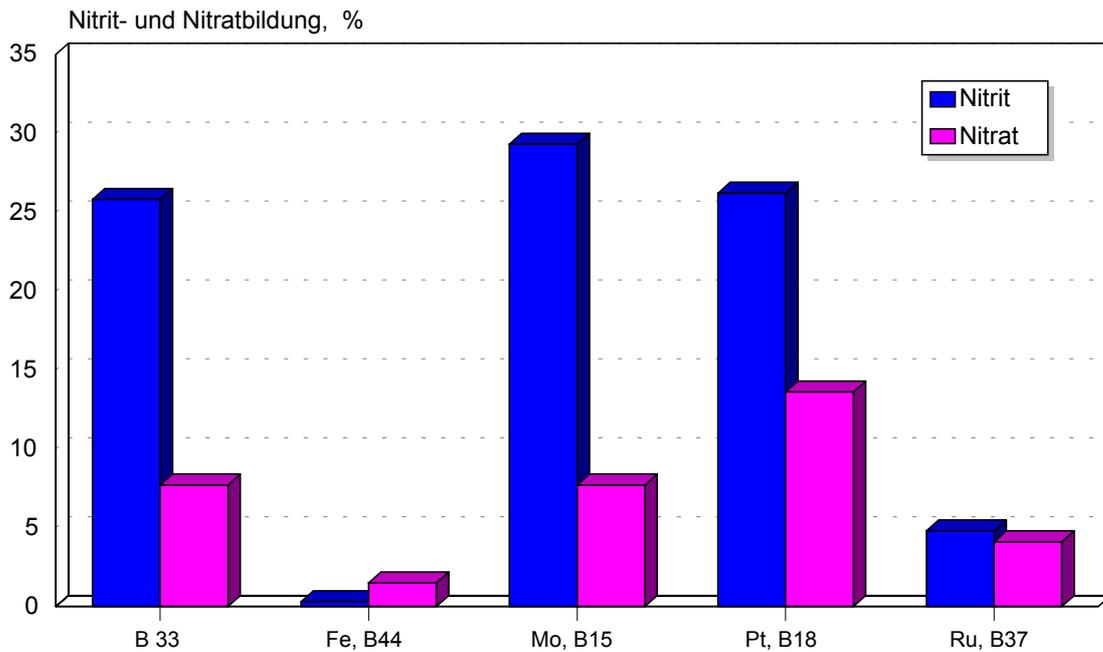


Abb. 4.2-47: Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  beim Einsatz ausgewählter dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

#### 4.2.1.10 Abbau von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ mit realem Sonnenlicht im Technikumsmaßstab

Zur Übertragung des entwickelten Verfahrens auf reale Bedingungen wurden Bestrahlungsversuche in einer Technikumsanlage unter Einsatz realer Sonnenstrahlung durchgeführt. Bei der in Abb. 4.2-48 schematisch dargestellten Parabolrinnenanlage handelt es sich um die PROPHIS-Anlage (Parabolrinnenanlage für organische, photochemische Synthesen im Sonnenlicht [277]) der DLR in Köln.

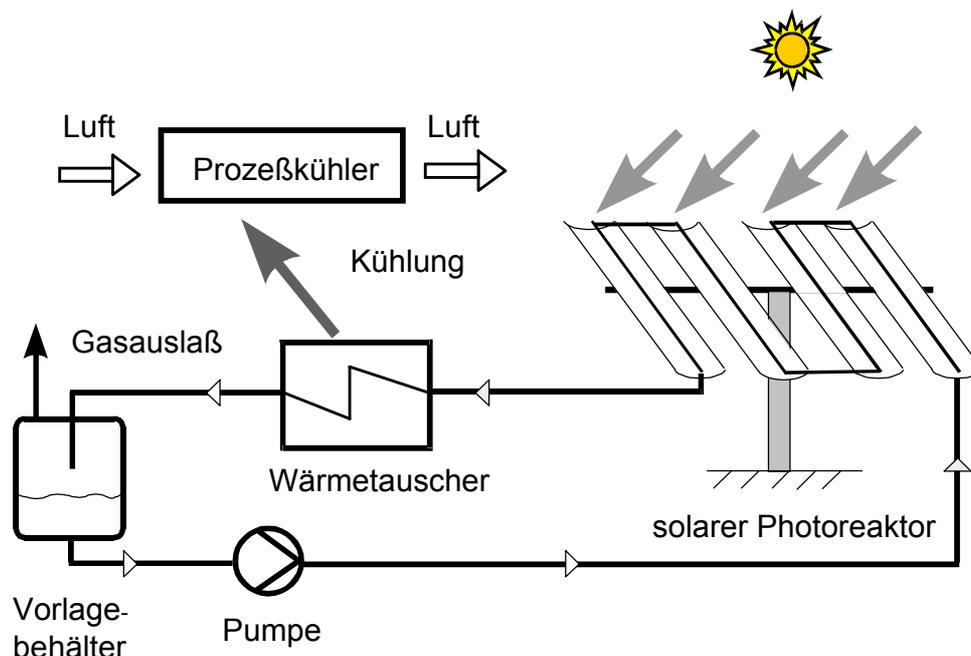


Abb. 4.2-48: Aufbau der PROPHIS-Anlage

Sie besteht aus einem Vorratsbehälter, der mit ca. 30 - 40 l befüllt werden kann, einer Zahnradpumpe zur Förderung der zu bestrahlenden Lösung durch den Parabolrinnenreaktor, einem Plattenwärmetauscher, der an einen Prozeßkühler gekoppelt ist, sowie dem Parabolrinnenreaktor. Mit Ausnahme des Parabolrinnenreaktors sind alle Bestandteile der Anlage in einem Verschlag untergebracht, um sie so vor Witterungseinflüssen zu schützen (siehe Abb. 4.2-49).

Vor und nach Durchlaufen der Parabolrinnen, nach Durchlaufen des Wärmetauschers, sowie in der Vorlage wird die Temperatur der Lösung gemessen und von einem Computer aufgezeichnet. Der Parabolrinnenreaktor besteht aus vier Glasrohren, die im Fokus der Parabolrinnen angebracht sind und einem Helioman<sup>®</sup> (Fa. MAN), der die Parabolrinnen 2-achsig der Sonne nachführt.



Abb. 4.2-49: Foto der PROPHIS-Anlage (Foto: DLR).

Die Glasrohre bestehen aus Borosilikatglas, die Spiegel sind mit Silber beschichtet. Die Durchlässigkeit der Glasrohre (Wanddicke: 8 mm, Brechungsindex: 1,55) für Strahlung im relevanten Bereich und die Reflektivität der Silberspiegel sind in Abb. 4.2-50 graphisch dargestellt.

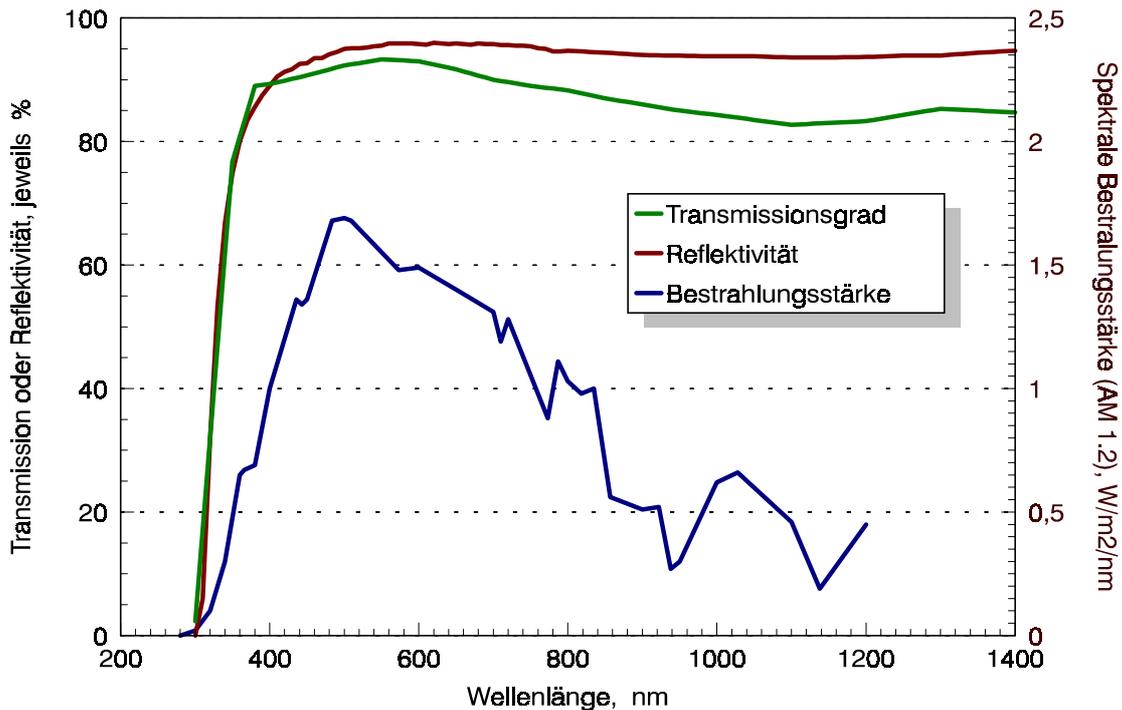


Abb. 4.2-50: Spektraler Transmissionsgrad der Borosilikatglasrohre und Reflektivität der Silberpiegel und spektrale Bestrahlungsstärke der Sonnenstrahlung bei AM 1,2

In Vergleich dazu ist die spektrale Bestrahlungsstärke bei einer relativen atmosphärischen Massebelegung  $AM$  von 1,2 aufgetragen. Dabei nimmt  $AM$  mit abnehmendem Einfallswinkel  $\theta$  der Sonnenstrahlung nach

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{Gl. 4-2})$$

zu. Dabei ist  $AM = 1$  bei senkrechtem Einfall der Strahlung auf Meereshöhe und  $AM = 0$  außerhalb der Atmosphäre [278].

Die Bestrahlungsversuche in der PROPHIS-Anlage wurden unter folgenden *Versuchsbedingungen* durchgeführt:

Gesamtvolumen der bestrahlten Lösung  $V_L = 50$  l; Volumen des Rohrreaktors  $V_{irr} = 8$  l (eine Parabolrinne); Durchflußrate  $\dot{V} = 10$  l/min; Temperatur der bestrahlten Lösung im Vorratsgefäß  $T_L \approx 30$  °C; Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in der bestrahlten Lösung  $c_{\text{NH}_3} = 5 \cdot 10^{-4}$  mol/l; Gesamtdauer der Bestrahlung  $t_{irr} = 6$  h; pH = 9,9;  $c_{\text{TiO}_2} = 0,02$  Gew.-%.

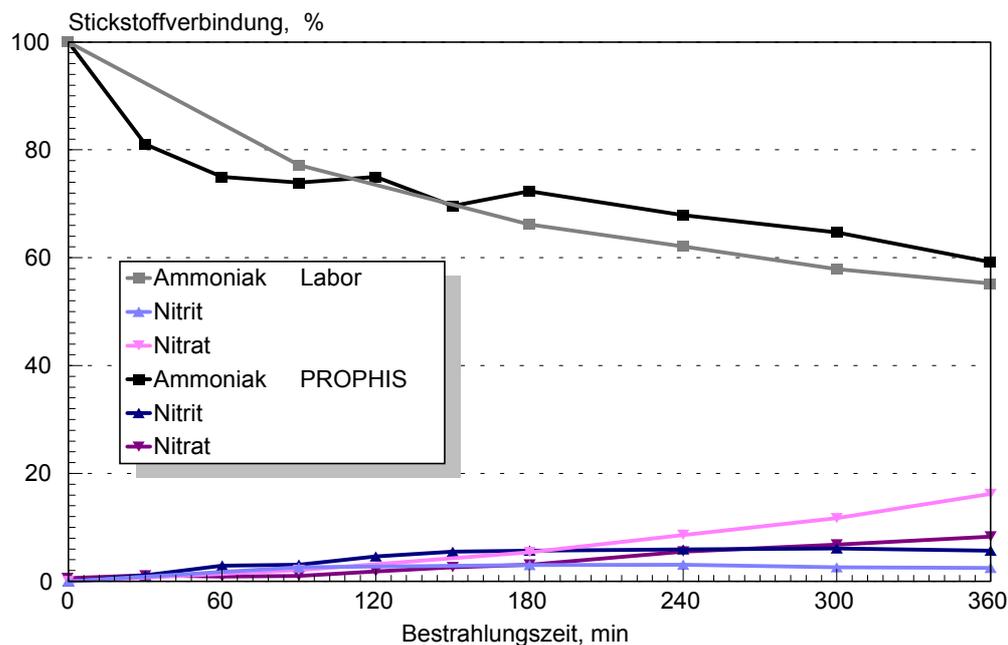
Die zu analysierenden Proben wurden dem Ablauf der Vorlage entnommen. Die Bestimmung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurde jeweils direkt nach Entnahme der Proben vor Ort im Laborgebäude der Sonnenofenanlage der DLR mit der  $\text{NH}_3$ -sensitiven Elektrode durchgeführt. Dabei wurde auch der pH-Wert bestimmt. Die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wurde an der Universität Dortmund mithilfe der Ionenchromatographie jeweils einen Tag nach Entnahme der Proben durchgeführt. Die Proben wurden jeweils

filtriert und in Probengefäßen aus Braunglas lichtgeschützt und gekühlt aufbewahrt und transportiert.

Es wurden Abbauprobversuche unter Einsatz dreier verschiedener reiner, kommerziell erhältlicher  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren durchgeführt. Zuerst wurde P 25 als Photokatalysator eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sowie der entsprechenden Laborversuchen sind in *Abb. 4.2-51* wiedergegeben. Die Resultate nach einer Bestrahlungszeit von 6 h sind in *Tab. 4.2-5* aufgeführt. Die Abbauraten für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  sind vergleichbar, die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  ist bei den Abbauprobversuchen in der PROPHIS-Anlage geringer, beim  $\text{NO}_2^-$  ist es umgekehrt.

*Tab. 4.2-5: Photokatalytischer Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit P 25 als Photokatalysator. Vergleich der Bestrahlungsversuche im Labor und in der PROPHIS-Anlage. Reproduzierbarkeit von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung*

	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau	$\text{NO}_2^-$ -Bildung	$\text{NO}_3^-$ -Bildung
PROPHIS	$41 \pm 5$	$6 \pm 3$	$8 \pm 2$
Labor	$45 \pm 3$	$3 \pm 3$	$16 \pm 3$



*Abb. 4.2-51: Photokatalytischer Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  mit P 25 als Photokatalysator. Vergleich der Bestrahlungsversuche im Labor und in der PROPHIS-Anlage.*

Vergleicht man die Verläufe von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung unter Zuhilfenahme der effektiven Bestrahlungszeit  $t_{\text{eff}}$ , [279]

$$t_{\text{eff}} = \frac{t_r \cdot V_{\text{irr}}}{V_L} \quad (\text{Gl. 4-3})$$

mit  $t_r$  als Reaktionszeit, so stimmen die Abbauergebnisse noch besser überein (Abb. 4.2-52). Die Verläufe der  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung beim  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau in der PROPHIS-Anlage lassen den Schluß zu, daß nach derselben  $t_{eff}$  die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  den gleichen Wert erreichen würde, wie beim Laborversuch. Auch die Betrachtung der Abbauraten legt dies nahe.

Da die Bestrahlungsstärke bei den Versuchen in der PROPHIS-Anlage durchschnittlich ca.  $730 \text{ W/m}^2$  betrug (im Labor beträgt sie ca.  $750 \text{ W/m}^2$ ), ist zu vermuten, daß sich die geringere Durchlässigkeit des Borosilikatglases der Reaktorrohre und die ebenso geringe Reflektivität der Ag-Spiegel im relevanten Wellenlängenbereich von 300 - 400 nm gegen die Aufkonzentrierung der einfallenden Strahlung aufheben.

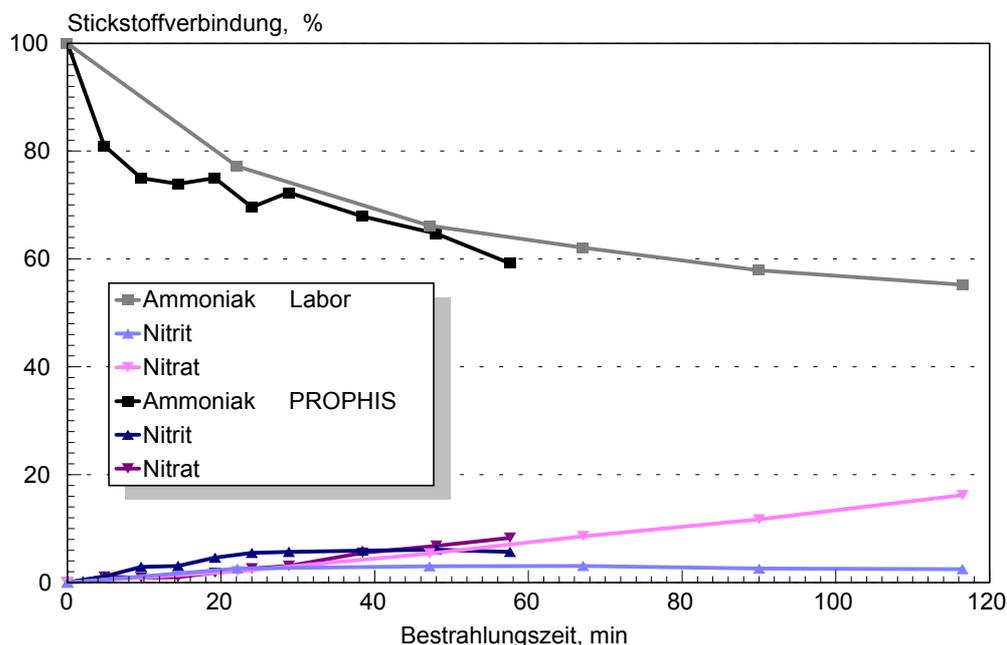


Abb. 4.2-52: Photokatalytischer Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit P 25 als Photokatalysator. Vergleich der Bestrahlungsversuche im Labor und in der PROPHIS-Anlage. Reaktionsverlauf unter Verwendung der effektiven Bestrahlungszeit

Als nächstes wurden Abbauversuche unter Einsatz des AK 1 durchgeführt. Wie in Abb. 4.2-53 zu erkennen ist, erscheint die Aktivität dieses Photokatalysators zu Beginn der Reaktion als recht hoch, fällt jedoch nach kurzer Zeit stark ab. Die Konzentrationen an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  nach  $t_{eff} = 60 \text{ min}$  sind beim Laborversuch und in der PROPHIS-Anlage gleich.

Da die Analysenergebnisse statistisch abgesichert wurden und die Reproduzierbarkeit der Abbauversuche unter Verwendung reiner  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren im allgemeinen recht gut ist, kann man trotz lediglich einmaliger Durchführung des  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbaus mit AK 1 in der PROPHIS-Anlage davon ausgehen, daß das Abbauverhalten eines Photokatalysators u.a. vom verwendeten Reaktortyp abhängt.

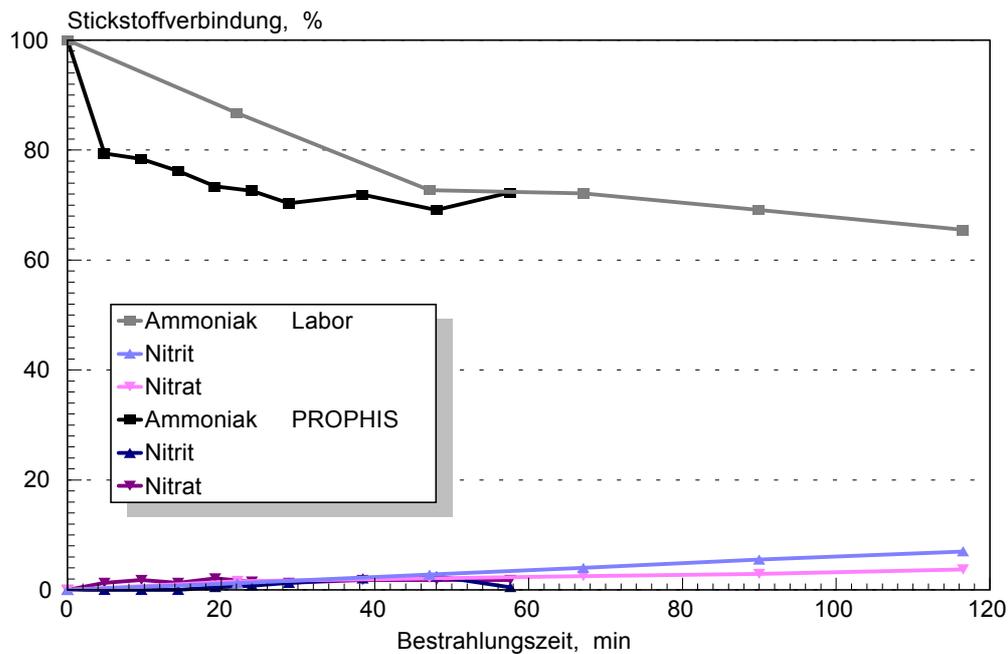


Abb. 4.2-53: Photokatalytischer Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit AK 1 als Photokatalysator. Vergleich der Bestrahlungsversuche im Labor und in der PROPHIS-Anlage. Reaktionsverlauf unter Verwendung der effektiven Bestrahlungszeit

Das gleiche gilt auch im Falle des Hombikat UV 100, dessen Aktivität im Parabolrinnenreaktor doppelt so hoch zu sein scheint, wie im Labor (siehe Abb. 4.2-54). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Aufkonzentrierung der Sonnenstrahlung hier eine größere Rolle spielt.

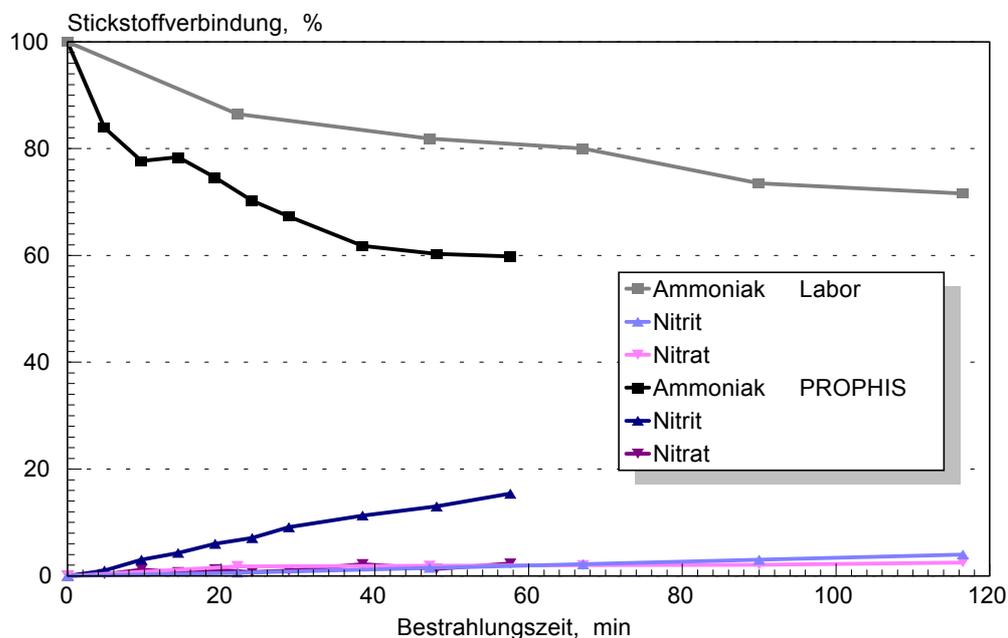
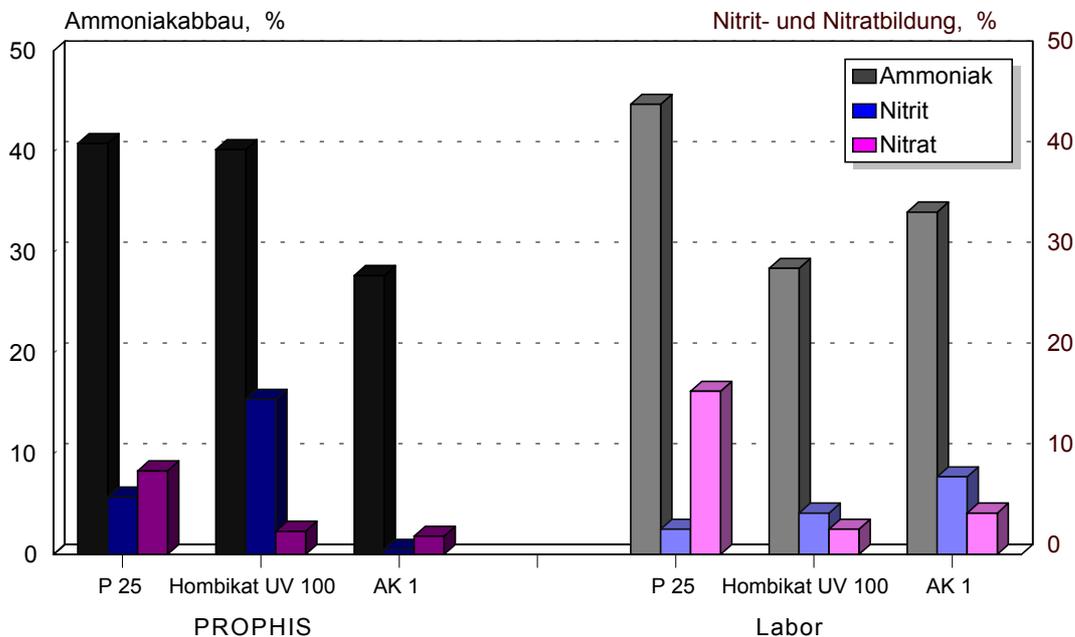


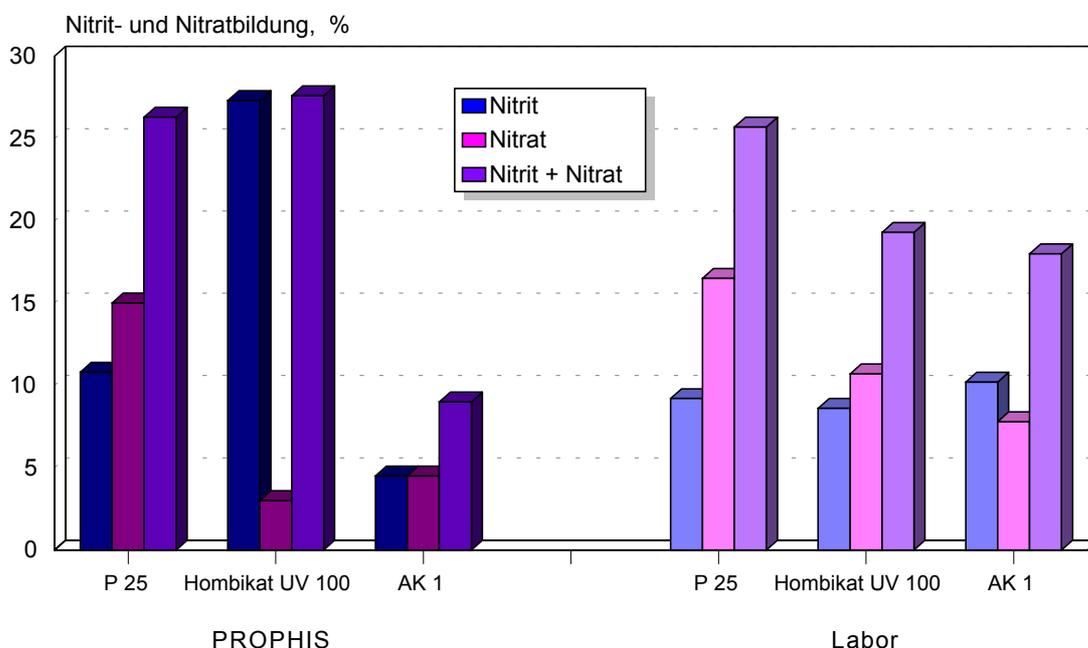
Abb. 4.2-54: Photokatalytischer Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit Hombikat UV 100 als Photokatalysator. Vergleich der Bestrahlungsversuche im Labor und in der PROPHIS-Anlage. Reaktionsverlauf unter Verwendung der effektiven Bestrahlungszeit

Werden Abbauraten und Abbauprodukten, die nach  $t_{\text{eff}} = 48$  min in der PROPHIS-Anlage erhalten wurden, mit denen nach  $t_{\text{eff}} = 47$  min im Labor verglichen, so sind wie

oben beschrieben die Abbauraten und Produktverteilungen recht ähnlich. Jedoch fällt ins Auge, daß beim Bestrahlungsversuch in der PROPHIS-Anlage mit Hombikat UV 100 eine fast gleichhohe Abbauraten, aber keine günstigere Produktverteilung als im Laborversuch erreicht wird (siehe *Abb. 4.2-55*).



*Abb. 4.2-55: Photokatalytischer Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit drei verschiedenen reinen  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren. Vergleich der Bestrahlungsversuche im Labor und in der PROPHIS-Anlage.  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung nach  $t_{\text{eff}} = 48$ , bzw. 47 min*



*Abb. 4.2-56: Photokatalytischer Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mit drei verschiedenen reinen  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren. Vergleich der Bestrahlungsversuche im Labor und in der PROPHIS-Anlage. Auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogene  $\text{NO}_2^-$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Bildung, nach  $t_{\text{eff}} = 48$ , bzw. 47 min*

In *Abb. 4.2-56*, ist zu erkennen, daß die Bildung von auf die Menge an abgebautem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$  beim Einsatz von Hombikat UV 100 sogar am

höchsten ist. Es wird im Laufe der oben genannten Bestrahlungszeit vor allem  $\text{NO}_2^-$  gebildet, welches nur bei weiterer Bestrahlung schnell zu  $\text{NO}_3^-$  oxidiert wird.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß der im Labor optimierte Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auch in einer Parabolrinnenanlage im Technikumsmaßstab und unter Einsatz realer Sonnenstrahlung funktioniert. Im Falle des Photokatalysators P 25 sind die hier erzielten Ergebnisse sogar fast gleich.

#### 4.2.1.11 Zusammenfassung der Ergebnisse

##### *EINFLUSS VON PH-WERT UND $c_{\text{TiO}_2}$*

Der photokatalytische Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  wurde bezüglich der Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  als unerwünschte Reaktionsprodukte untersucht und optimiert. Als erster Schritt wurden Parameter wie der pH-Wert der bestrahlten Lösung und die  $\text{TiO}_2$ -Konzentration optimiert. Das Optimum der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration lag bei 0,01 Gew.%. Dabei wurde immerhin noch eine Abbaurrate von 44 % innerhalb von 6 h Bestrahlungszeit erreicht, wobei insgesamt 28 % des abgebauten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  oxidiert wurden.

##### *EINFLUSS DER AUSGANGSKONZENTRATION AN $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$*

Bei der Untersuchung des Einflusses der Ausgangskonzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auf Abbaurrate und Produktbildung ergibt sich ein halblogarithmischer Zusammenhang zwischen der Ausgangskonzentration und Abbaurrate einerseits und Ausgangskonzentration und Bildung von auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezogenem  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  andererseits. Relativ nimmt die Abbaurrate mit steigender Ausgangskonzentration ab, absolut wird allerdings bei einem höheren Angebot an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  auch mehr abgebaut. Ebenfalls wird relativ gesehen, mit höherer Ausgangskonzentration, weniger  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  bezogen auf abgebautes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  gebildet. Absolut gesehen, werden innerhalb von 6 h immer zwischen 0,05 und einem 0,1 mmol/l  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  gebildet.

##### *EINFLUSS VON $\text{O}_2$ UND $\text{N}_2$ AUF DIE ABBAUREAKTION*

Eine Untersuchung des Einflusses von  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ergab keine signifikante Steigerung oder Absenkung der Abbaurrate, während bei einer Sättigung der bestrahlten Lösung mit  $\text{N}_2$  eine erhöhte Bildung von  $\text{NO}_3^-$  beobachtet wurde. Es konnte auch gezeigt werden, daß in einer  $\text{N}_2$ -gesättigten  $\text{TiO}_2$ -Suspension bei Bestrahlung  $\text{NO}_3^-$  gebildet wird. Die Bestrahlung einer  $\text{NO}_2^-$ -Lösung ergab eine rasche Oxidation des  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{NO}_3^-$ , während eine  $\text{NO}_3^-$ -Lösung nach Bestrahlung weder  $\text{NO}_2^-$  noch  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  aufwies.

##### *VERWENDUNG ISOTOPENANGEREICHERTER N-VERBINDUNGEN*

Mithilfe von Bestrahlungsversuchen unter Einsatz  $^{15}\text{N}$ -angereicherter Verbindungen und nachfolgender massenspektrometrischer Analyse der N-Verbindungen sollte die

Oxidation von  $\text{N}_2$  zu  $\text{NO}_3^-$  bestätigt werden. Aufgrund der relativ niedrigen Empfindlichkeit des Massenspektrometers für Moleküle oder Ionen mit einer relativen Masse unter 50 u konnten jedoch keine signifikanten Ergebnisse erzielt werden.

#### *EINFLUSS VERSCHIEDENER REINER, DOTIERTER UND BESCHICHTETER $\text{TiO}_2$ -PHOTOKATALYSATOREN*

Als nächstes wurden verschiedene reine z.T. kommerziell erhältliche  $\text{TiO}_2$ -Pulver auf ihre Aktivität für den  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und auf ihren Einfluß auf die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  untersucht. Die höchsten Abbauraten wurden dabei unter Einsatz des P 25 erzielt, während die Konversion von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  im Falle der relativ inaktiven B 33 und D 2 am günstigsten war.

Zur weiteren Optimierung des photokatalytischen  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbaus wurden neu synthetisierte reine, dotierte und beschichtete  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren erprobt. Dabei konnte unter Einsatz eines Fe-dotierten (B 44) sowie eines Ru-dotierten (B 37)  $\text{TiO}_2$ -Präparates die Bildung von  $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$  auf 0,4, bzw. 0,7 % reduziert werden. Die mithilfe des P 25 erzielte Abbaurate konnte durch keinen der neu synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren gesteigert werden.

#### *$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -ABBAU MIT HILFE REALER SONNENSTRAHLUNG IM TECHNIKUMSMAßSTAB*

Der photokatalytische Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurden in einem Parabolrinnenreaktor im Technikumsmaßstab mit realer Sonnenstrahlung unter Verwendung verschiedener reiner  $\text{TiO}_2$ -Pulver durchgeführt. Während die Ergebnisse des Abbaus mit P 25 als Photokatalysator im Parabolrinnenreaktor bei der Betrachtung der effektiven Bestrahlungszeit sehr gut mit den Laborergebnissen übereinstimmte, ergab sich für das reine Anataspulver Hombikat UV 100 eine höhere Abbaurate und für das AK 1 eine niedrigere Abbaurate, als im Laborversuch.

#### *4.2.2 Photokatalytischer Abbau kurzkettiger Alkylamine*

Um den photokatalytischen Abbau organischer N-Verbindungen genau zu verstehen und Voraussagen über den Abbau bisher nicht untersuchter N-Verbindungen machen zu können, wurden kurzkettige Alkylamine systematisch abgebaut. Es wurden unter denselben *Versuchsbedingungen*, wie beim  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau gearbeitet:

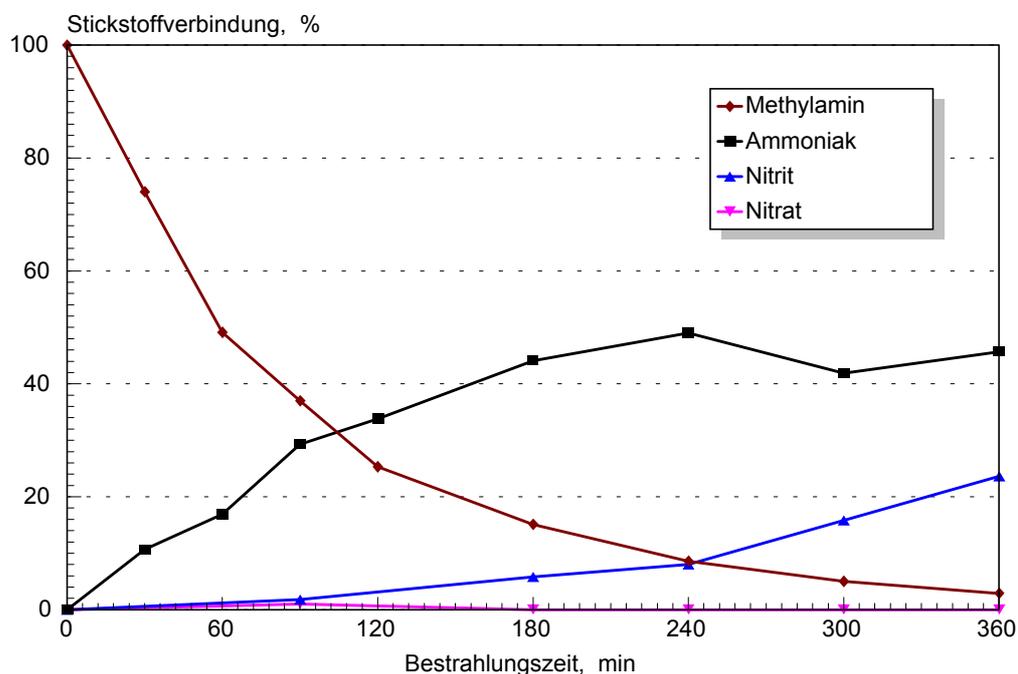
$V_L = 50 \text{ ml}$ ;  $V_{irr} = 12,3 \text{ ml}$ ;  $\dot{V} = 4 \text{ ml/min}$ ;  $T_L \approx 15 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $c_{Amin} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ;  $t_{irr} = 6 \text{ h}$ . Lediglich die Temperatur der bestrahlten Lösung wurde abgesenkt, um ein Verdunsten der mitunter sehr flüchtigen Amine zu verhindern. Es wurde wiederum bei einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 0,02 Gew.% gearbeitet, und als pH-Wert wurde der für den  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau optimierte  $\text{pH} = 9,9$  gewählt.

$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  wurden mithilfe der Ionenchromatographie bestimmt (siehe Kap. 4.1.3).  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wurden

spektralphotometrisch als (N-ethylendiamin)-4-(p-diazobenzolsulfonamid)-naphthalin bestimmt.

#### 4.2.2.1 Abbau von $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Zunächst wurde der Abbau von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  untersucht. Wie in *Abb. 4.2-57* wiedergegeben und in *Tab. 4.2-6* aufgelistet, wird  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  innerhalb von 6 h fast vollständig abgebaut. Es ist zu erkennen, daß der Abbau von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  mit der Bildung von  $\text{NH}_3$  korreliert ist, solange die  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Konzentration noch nicht unter 10 % der Ausgangskonzentration gefallen ist. Es wird von Beginn an auch  $\text{NO}_2^-$  gebildet. Nach einer Bestrahlungszeit von 4 h wird auch  $\text{NH}_3$  offensichtlich abgebaut, dabei nimmt die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  zu. Innerhalb einer Bestrahlungszeit von 6 h entsteht kein  $\text{NO}_3^-$ .



*Abb. 4.2-57: Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  beim Abbau von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$*

Als nächstes wurde der Abbau von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  untersucht, dessen Verlauf in *Abb. 4.2-58* wiedergegeben ist.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Abbau und Produktbildung innerhalb von 6 h ist in *Tab. 4.2-6* aufgelistet. Es entsteht zunächst  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , nach 1 h auch  $\text{NH}_3$  und im Verlauf der Bestrahlung werden  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in sehr geringem Maße (zusammen unter 5 %) gebildet. In Verlauf des Abbaus von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  gebildetes  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  wird nach einer Bestrahlungszeit von 4 h ebenfalls abgebaut. Die Konzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nimmt innerhalb der 6 h Bestrahlungszeit noch nicht ab.

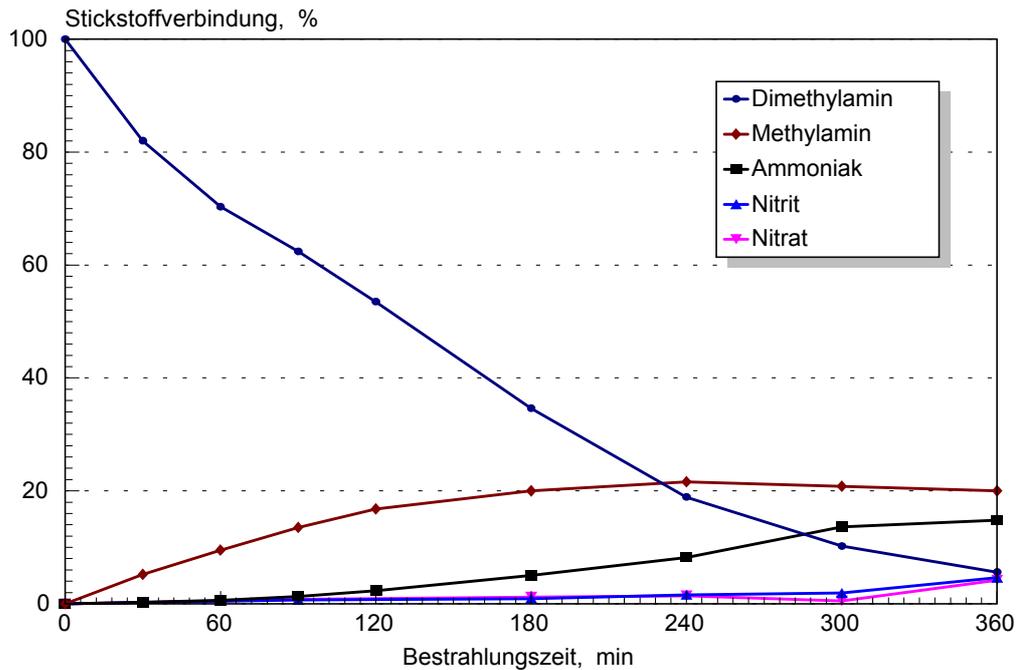


Abb. 4.2-58: Bildung von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  beim Abbau von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

Als letztes Methylamin wurde  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  photokatalytisch abgebaut. Erwartungsgemäß entsteht dabei zunächst  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , dessen Konzentration nach einer Bestrahlungszeit von 3 h abzunehmen beginnt. Ebenfalls gebildetes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wird während der insgesamt 6 h Bestrahlungszeit noch nicht abgebaut (siehe Abb. 4.2-59). In weitaus geringerem Maße werden auch  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  gebildet, deren Konzentration mit Beginn des Abbaus von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  stärker ansteigt als zuvor.

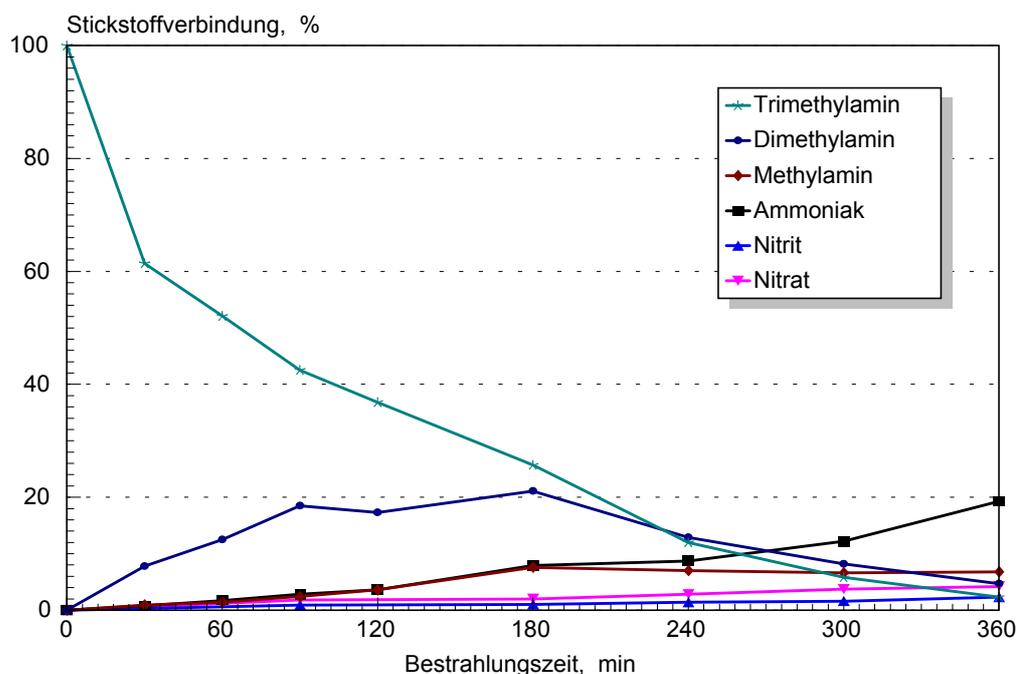
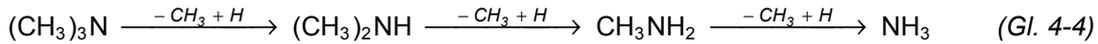


Abb. 4.2-59: Bildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  beim Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

Der von Schroeter [34] vermutete Mechanismus des Abbaus von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  nach



scheint sich damit zu bestätigen, wobei die Demethylierungsschritte jeweils wesentlich schneller abzulaufen scheinen, als der Abbau des  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . Ob beim Abbau der Amine  $\text{CH}_4$  freigesetzt wird, oder  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$  gebildet wird, ist noch offen.

Tab. 4.2-6: Abbau von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Reproduzierbarkeit von Abbauraten und Produktbildung

Amin	Abbau, %	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ - Bildung, %	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ - Bildung, %	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ - Bildung, %	$\text{NO}_2^-$ - Bildung, %	$\text{NO}_3^-$ - Bildung, %
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$98 \pm 1$	$5 \pm 1$	$7 \pm 2$	$19 \pm 3$	$2 \pm 1$	$4 \pm 1$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$95 \pm 3$	-	$21 \pm 13$	$15 \pm 4$	$5 \pm 2$	$4 \pm 4$
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$97 \pm 2$	-	-	$46 \pm 6$	$23 \pm 14$	0

In den in Abb. 4.2-60 wiedergegebenen Chromatogrammen ist die Übereinstimmung der Retentionszeiten der beim Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  gebildeten Zwischenprodukte mit denen von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  in einer Standardlösung zu erkennen.

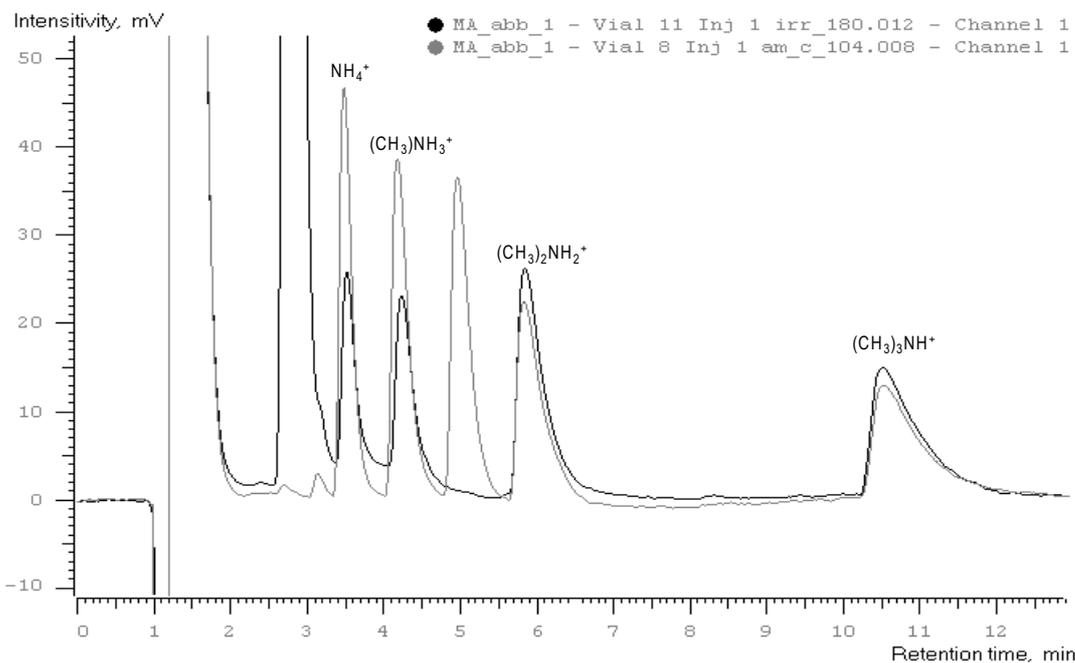


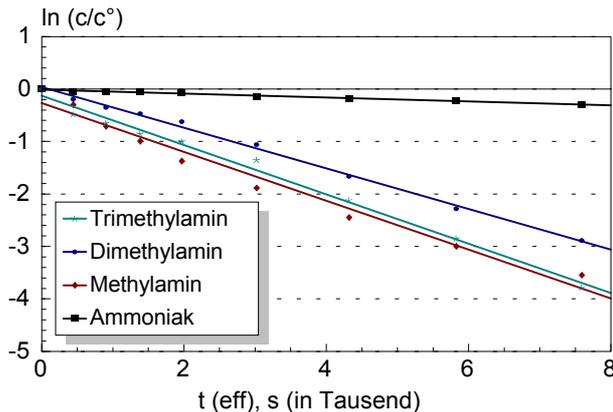
Abb. 4.2-60: Chromatogramme einer bestrahlten Lösung von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  ( $t_{\text{irr}} = 180 \text{ min}$ ) und einer  $10^{-4} \text{ mol/l}$  Standardlösung, welche  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  enthält. Die Standardlösung enthielt zusätzlich  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , dessen Peak zwischen denen von  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$  zu erkennen ist.

Der Abbau der untersuchten Methylamine ist eine Reaktion pseudo-1. Ordnung. Wie in Abb. 4.2-62 wiedergegeben, werden  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  sehr viel schneller abgebaut, als  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (Tab. 4.2-7). Es ist kein Einfluß der Anzahl der Methylgruppen auf den Abbau zu erkennen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für den Abbau von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  sind annähernd gleich.

Tab. 4.2-7: Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und Methylamine

N-Verbindung	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
$k, 1/\text{s}$	$3,75 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$

Versuche zum photokatalytischen Abbau von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  bei einer verdoppelten Bestrahlungsdauer von 12 h führten jeweils zu einer vollständigen Mineralisierung der eingesetzten Amine (siehe Abb. 4.2-61). Alle im Verlauf der

Abb. 4.2-62: Auftragung von  $\ln(c/c^\circ)$  gegen  $t$  für  $\text{NH}_3$  und die untersuchten Methylamine

Abbaureaktion gebildeten Amine wurden ebenfalls vollständig abgebaut. Der Verlauf des Abbaus von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  zeigt darüber hinaus, daß auch beim Abbau gebildetes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nachfolgend abgebaut wird. Bei den Langzeitversuchen gebildetes  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  wurde mittels Ionenchromatographie bestimmt.

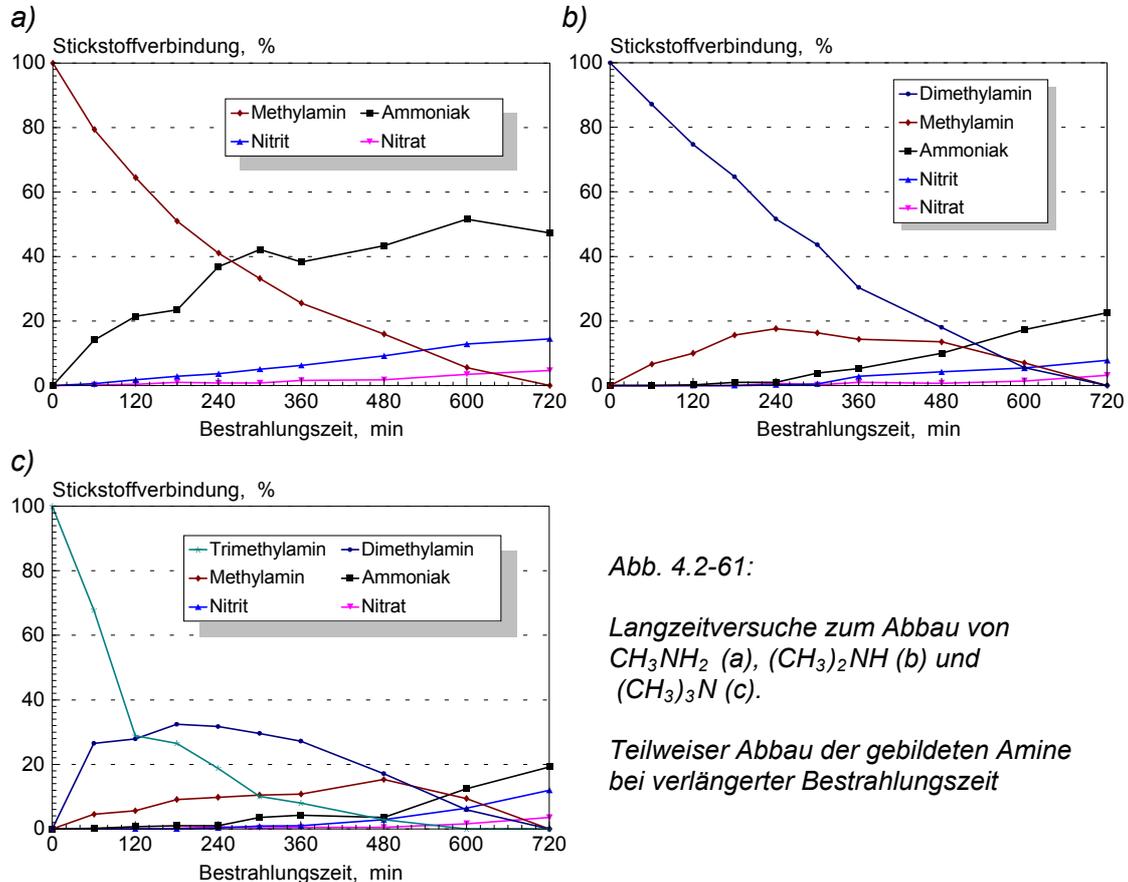
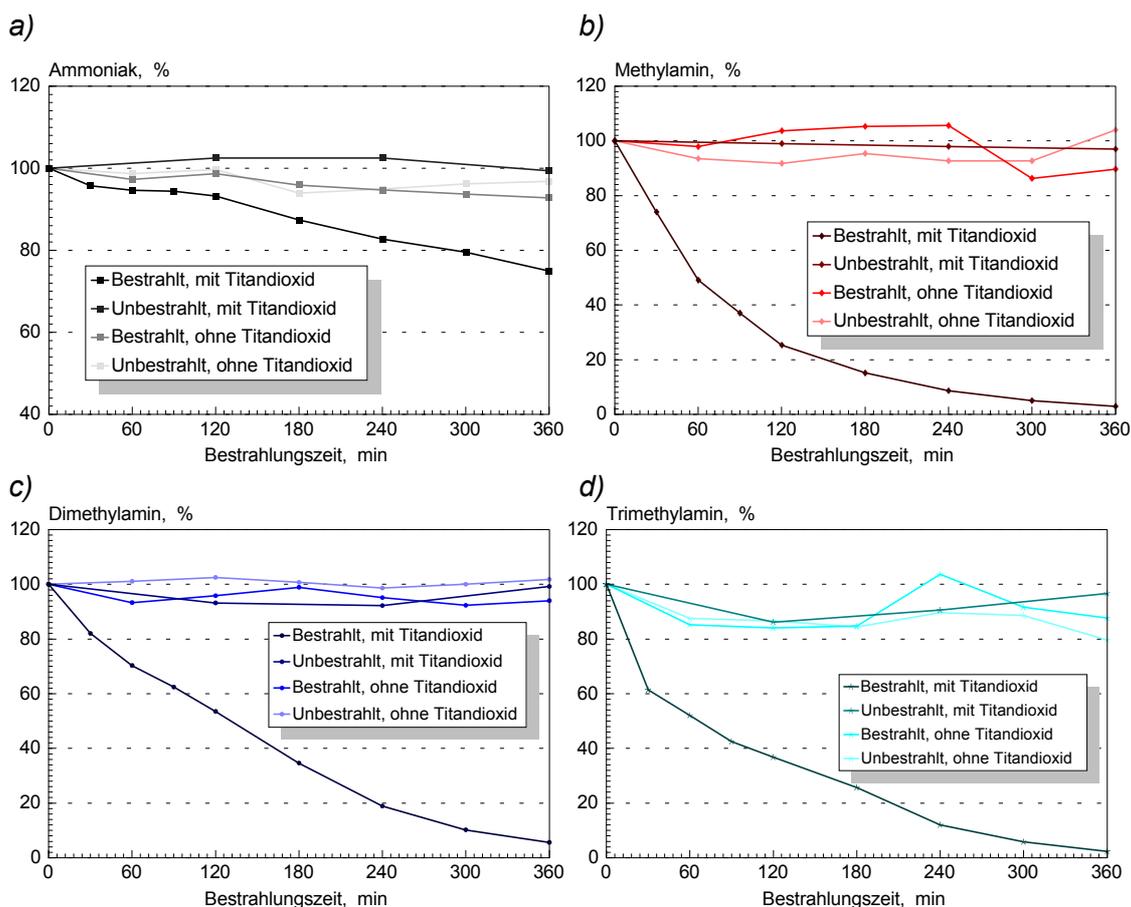


Abb. 4.2-61:

Langzeitversuche zum Abbau von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (a),  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  (b) und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (c).

Teilweiser Abbau der gebildeten Amine bei verlängerter Bestrahlungszeit

Um sicherzustellen, daß der Abbau der Amine weder durch reine Photolyse geschieht, noch durch Katalyse ohne Einfluß von Strahlung, oder lediglich auf Verflüchtigung zurückzuführen ist, wurden Bestrahlungsversuche mit und ohne  $\text{TiO}_2$ , sowie Versuche bei denen die Lösungen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  jeweils mit und ohne  $\text{TiO}_2$  im Dunkeln gerührt wurden, durchgeführt. Wie *Abb. 4.2-63* zeigt, wird in allen Fällen ein signifikanter Abbau nur in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  und Bestrahlung zu erreicht.



*Abb. 4.2-63: Bestrahlungsversuche mit und ohne  $\text{TiO}_2$ , sowie im Dunkeln gerührte Lösungen mit und ohne  $\text{TiO}_2$ .  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (a),  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (b),  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  (c) und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (d).*

#### 4.2.2.2 Abbau von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

Zur Untersuchung des photokatalytischen Abbaus auch längerkettiger Alkylamine wurden Bestrahlungsversuche mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  durchgeführt. Beim photokatalytischen Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  mit  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator wurden außer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  keine Reaktionsprodukte beobachtet (siehe *Abb. 4.2-64* und *Tab. 4.2-8*). Die Bildung von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  als mögliches Zwischenprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurde von Beginn des Abbaus von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  an beobachtet und erreichte nach einer Bestrahlungszeit von 5 h ein Maximum von ca. 60 %. Danach fand erkennbar auch der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  statt. Die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  war mit jeweils ca. 2 % sehr gering.

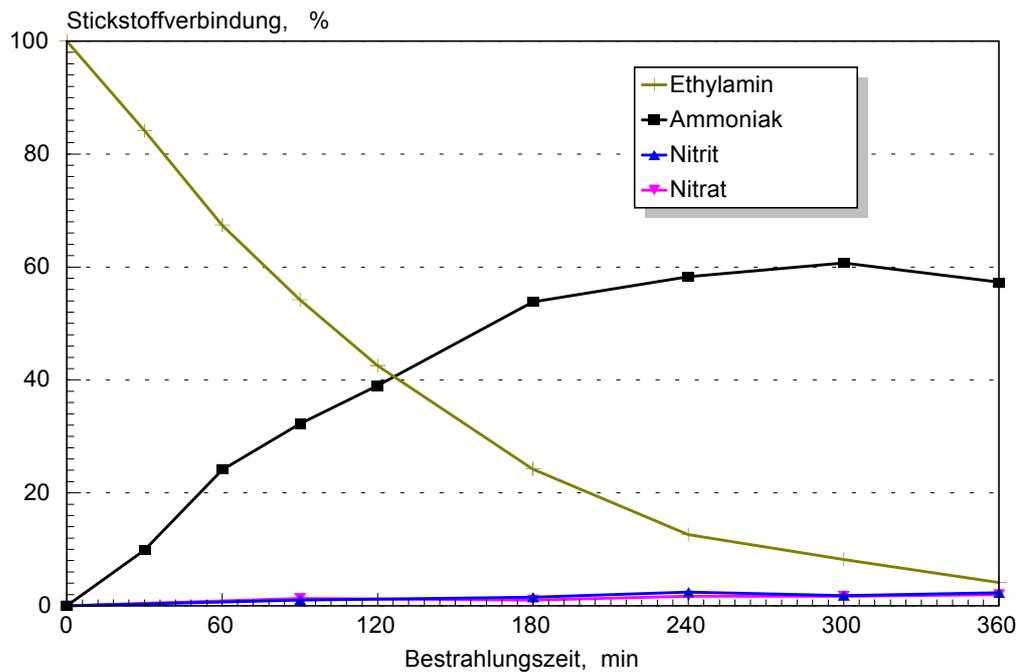


Abb. 4.2-64: Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  beim Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

Als nächstes wurde der photokatalytische Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  untersucht. Der Verlauf des Abbaus ist in Abb. 4.2-65 wiedergegeben, die Endergebnisse in Tab. 4.2-8 aufgelistet.

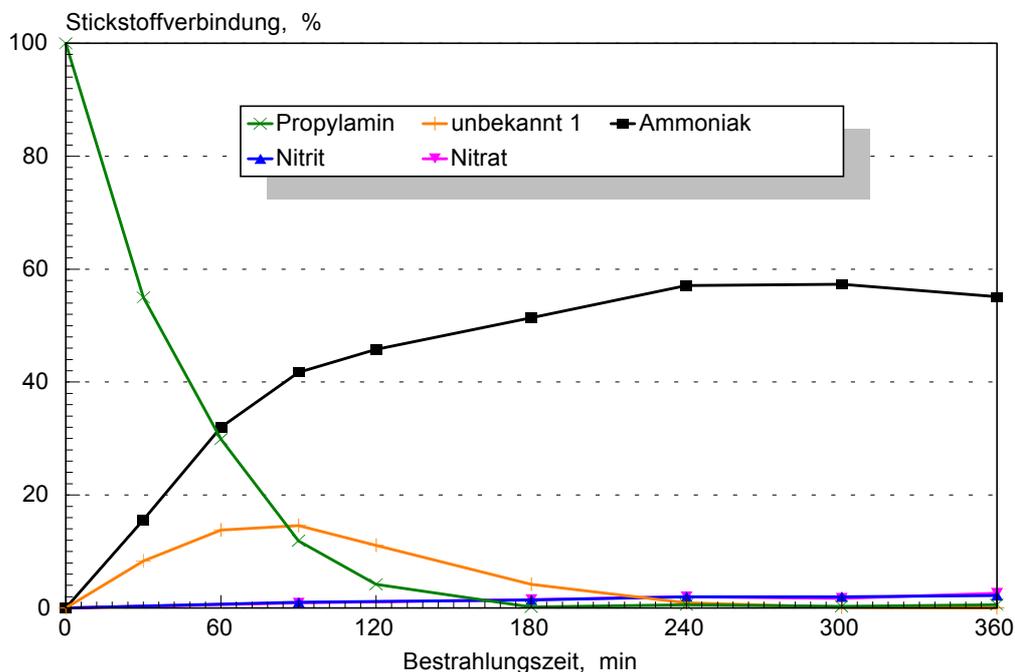
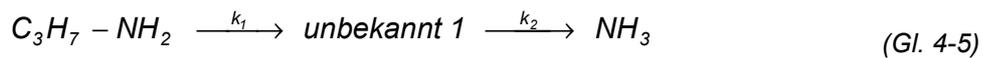


Abb. 4.2-65: Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und einer unidentifizierten Substanz beim Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$

Als Abbauprodukte entstanden wiederum  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , desweiteren wurde eine nicht identifizierte Substanz, im Kationenchromatogramm zwischen  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  gefunden (siehe Abb. 4.2-66). Ihre Konzentration wurde über eine Kalibrierung mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  abgeschätzt. Diese nicht identifizierte Verbindung wird

*unbekannt 1* genannt. Sie ist ein Zwischenprodukt, welches nach einer Bestrahlungszeit von ca. 4 h abgebaut wurde. Erst nach ihrem vollständigen Abbau wird auch im Verlauf des Abbaus gebildetes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  erkennbar abgebaut, ebenfalls ist ein stärkerer Anstieg der Konzentrationen an  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  zu erkennen.

Der Abbau des  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  zu *unbekannt 1* ist schneller, als der Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  zu  $\text{NH}_3$ . Der relativ flache Verlauf der Konzentrationskurve für *unbekannt 1* läßt darauf schließen, daß dessen Abbau sehr schnell abläuft, im Vergleich zum Abbau des  $\text{NH}_3$ . Im Verlauf der Reaktion



scheint ein Produkt gebildet worden zu sein, dessen Entstehung gegenüber der Bildung von  $\text{NH}_3$  zunächst begünstigt ist, und welches selbst relativ schnell abgebaut werden kann.

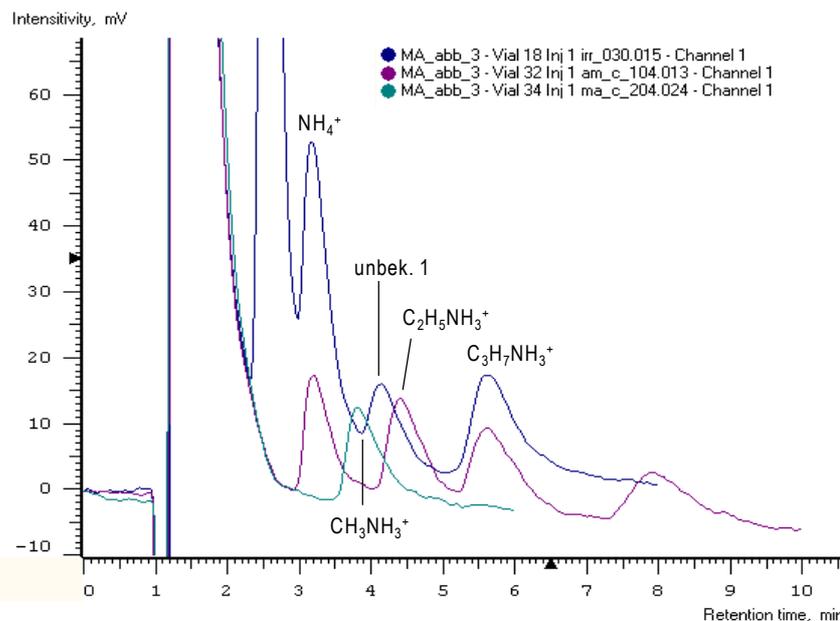


Abb. 4.2-66: Chromatogramme beim Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  ( $t_{irr} = 30 \text{ min}$ ), einer  $10^{-4} \text{ mol/l}$  Standardlösung, welche  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  und einer weiteren Lösung, welche  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$   $\text{CH}_3\text{NH}_2$  enthält

Als letztes der homologen Alkylamine wurde  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Zunächst wurde  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  unter denselben Bedingungen wie zuvor die übrigen Alkylamine abgebaut. Wie in Abb. 4.2-67 dargestellt, geschieht der Abbau von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  sehr rasch. Innerhalb von 4 h wird das  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  vollständig abgebaut. Von Beginn an wird neben  $\text{NH}_3$  eine unbekannte Substanz gebildet, deren Retentionszeit im Kationenchromatogramm zwischen denen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  liegt. Ihre Konzentration wurde über eine Kalibrierung mit  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  abgeschätzt. Die Konzentration dieser Substanz, welche im Folgenden *unbekannt 2* genannt wird, sinkt bereits nach 1 h. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Bildung von  $\text{NH}_3$ .

Nach einer Bestrahlungszeit von 4 h erreicht die Konzentration an  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ein Maximum, danach ist ein Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  deutlich zu erkennen. Die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  ist mit jeweils ca. 2 % wiederum gering. Die Ergebnisse dieser Abbauprobe sind in Tab. 4.2-8 aufgelistet.

Auch hier scheint mit dem sog. *unbekannt 2* ein gegenüber  $\text{NH}_3$  begünstigtes Produkt gebildet worden zu sein, welches jedoch dem langgezogenen Maximum seines Konzentrationsverlaufs nach zu urteilen, stabiler sein sollte, als das sog. *unbekannt 1*.

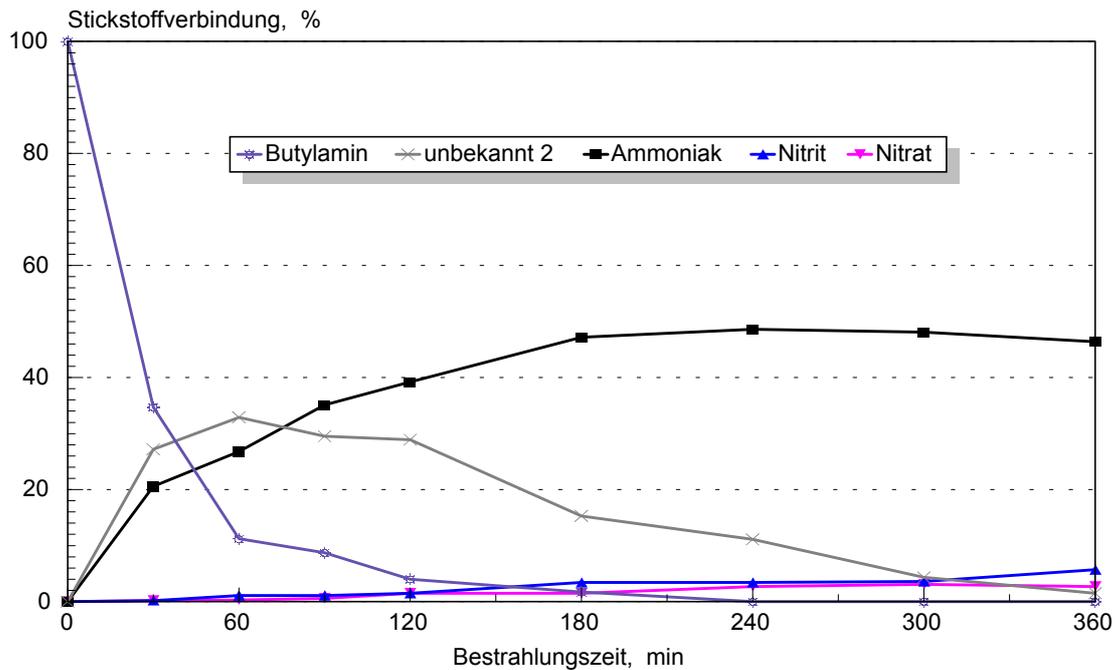


Abb. 4.2-67: Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und einer weiteren unbekannt Substanz beim Abbau von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$

Tab. 4.2-8: Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ . Reproduzierbarkeit von Abbauprodukten und Produktbildung

Amin	Abbau, %	Bildung von unbekannt 1, %	Bildung von unbekannt 2, %	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Bildung, %	$\text{NO}_2^-$ -Bildung, %	$\text{NO}_3^-$ -Bildung, %
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$100 \pm 0$	-	$2 \pm 1$	$63 \pm 10$	$6 \pm 1$	$3 \pm 1$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	$99 \pm 1$	0 *	-	$56 \pm 7$	$2 \pm 1$	$2 \pm 1$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	$96 \pm 8$	-	-	$57 \pm 9$	$2 \pm 1$	$2 \pm 1$

\* wird als Zwischenprodukt gebildet

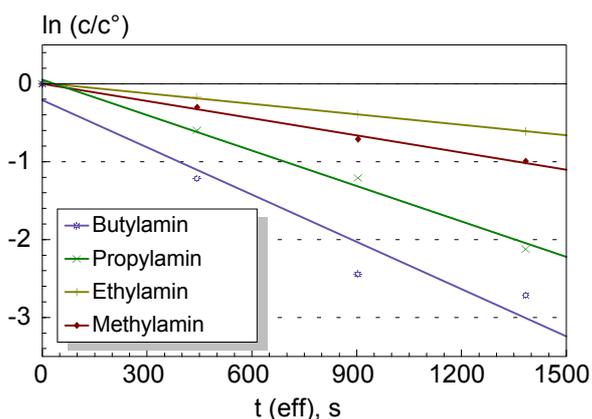


Abb. 4.2-68: Auftragung von  $\ln(c/c^\circ)$  gegen  $t$  für  $\text{NH}_3$  und die untersuchten Monoalkylamine

Auch der photokatalytische Abbau der untersuchten Monoalkylamine ist eine Reaktion pseudo-1. Ordnung. Wie in Abb. 4.2-68 wiedergegeben, scheint mit Ausnahme der sehr ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeiten für  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Kettenlänge zuzunehmen (Tab. 4.2-9).

Tab. 4.2-9: Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für Monoalkylamine

N-Verbindung	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$
$k$ , 1/s	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$

Langzeitversuche zum Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  zeigten, daß bei entsprechender Bestrahlungsdauer auch diese vollständig mineralisiert werden (siehe Abb. 4.2-69). Im Falle von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  wird wie beim  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  im Verlauf des Abbaus gebildetes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  innerhalb einer 12-stündigen Bestrahlungszeit bereits teilweise abgebaut.

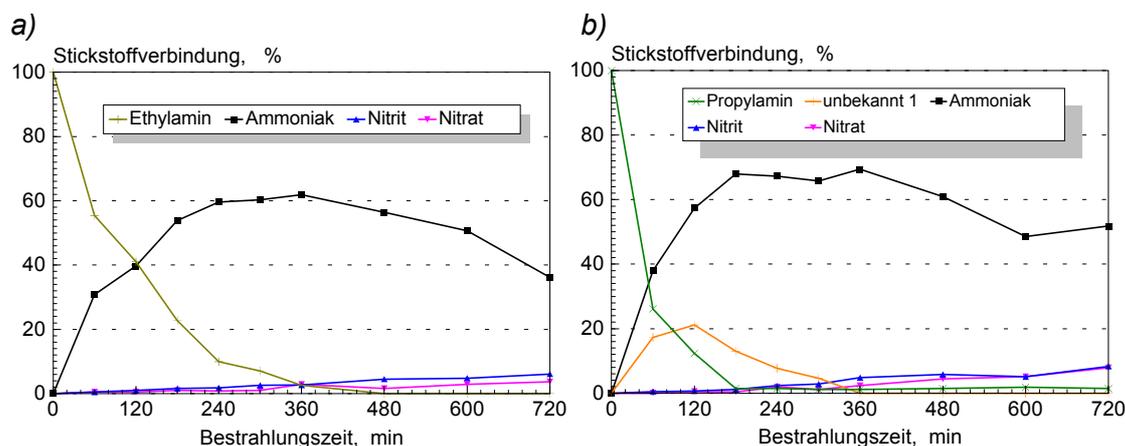
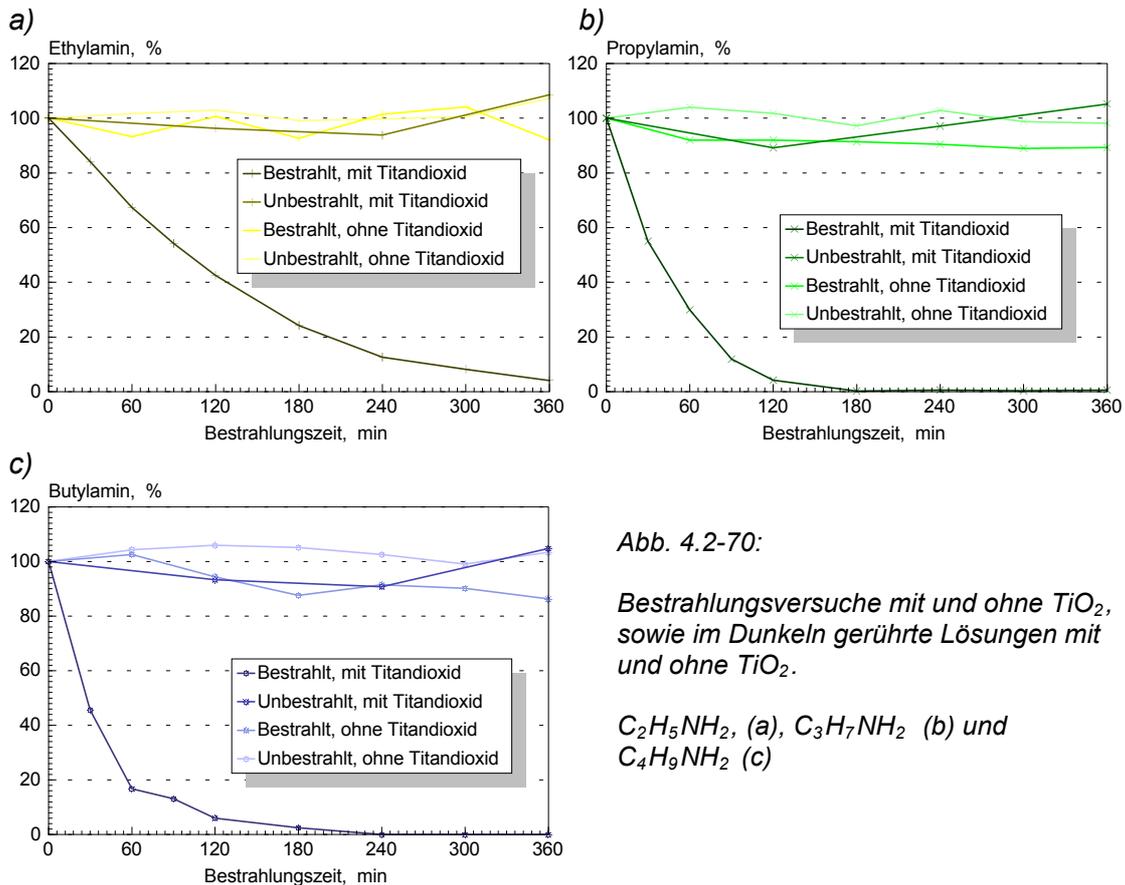


Abb. 4.2-69: Langzeitversuche zum Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  (a) und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  (b). Abbau der gebildeten Amine bei verlängerter Bestrahlungszeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nach Beendigung des Abbaus von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , bzw.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  liegt in derselben Größenordnung, wie für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  allein. Die Reaktionskonstante  $k$  für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ist im Falle der Lösung, in der zuvor  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  abgebaut wurde jedoch halb so groß wie für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in einer Lösung, in der zuvor  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  abgebaut wurde.

Um abzusichern, daß auch im Falle der längerkettigen Alkylamine der beobachtete Abbau nicht auf Verflüchtigung, Photolyse oder Katalyse beruht, wurden auch hier Bestrahlungsversuche mit und ohne  $\text{TiO}_2$ , sowie Versuche bei denen die Lösungen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  jeweils mit und ohne  $\text{TiO}_2$  im Dunkeln gerührt wurden, durchgeführt. Wie *Abb. 4.2-70* zeigt, ist ein signifikanter Abbau nur in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  und Bestrahlung zu erzielen.



*Abb. 4.2-70:*

*Bestrahlungsversuche mit und ohne  $\text{TiO}_2$ , sowie im Dunkeln gerührte Lösungen mit und ohne  $\text{TiO}_2$ .*

*$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , (a),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  (b) und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  (c)*

#### 4.2.2.3 Abbau von *n*-Monoalkylaminen im sauren pH-Bereich

Um Aufschluß darüber zu erhalten, inwiefern kurzkettige Alkylamine, deren chemisches Verhalten dem des  $\text{NH}_3$  recht ähnlich ist, auch unter solchen Versuchsbedingungen abgebaut werden können, unter denen  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nicht abgebaut wird, wurden Bestrahlungsversuche mit  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  bei einem pH-Wert von 3,4 durchgeführt. Wie *Abb. 4.2-71* und *Tab. 4.2-8* zu entnehmen ist, ist der Abbau von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  bei diesem pH-Wert bereits nach einer Bestrahlungszeit von 3 h quantitativ. Nach 5 h ist es bereits vollständig mineralisiert. Ab diesem Zeitpunkt geht auch die Bildung von  $\text{NH}_3$  zurück, dessen Konzentration erwartungsgemäß während der gesamten Bestrahlungszeit nicht abnimmt. Als Zwischenprodukte werden *unbekannt 2* und in geringerem Maße auch *unbekannt 1* gebildet, dessen Konzentration bereits nach einer Bestrahlungszeit von 1,5 h stark abnimmt.

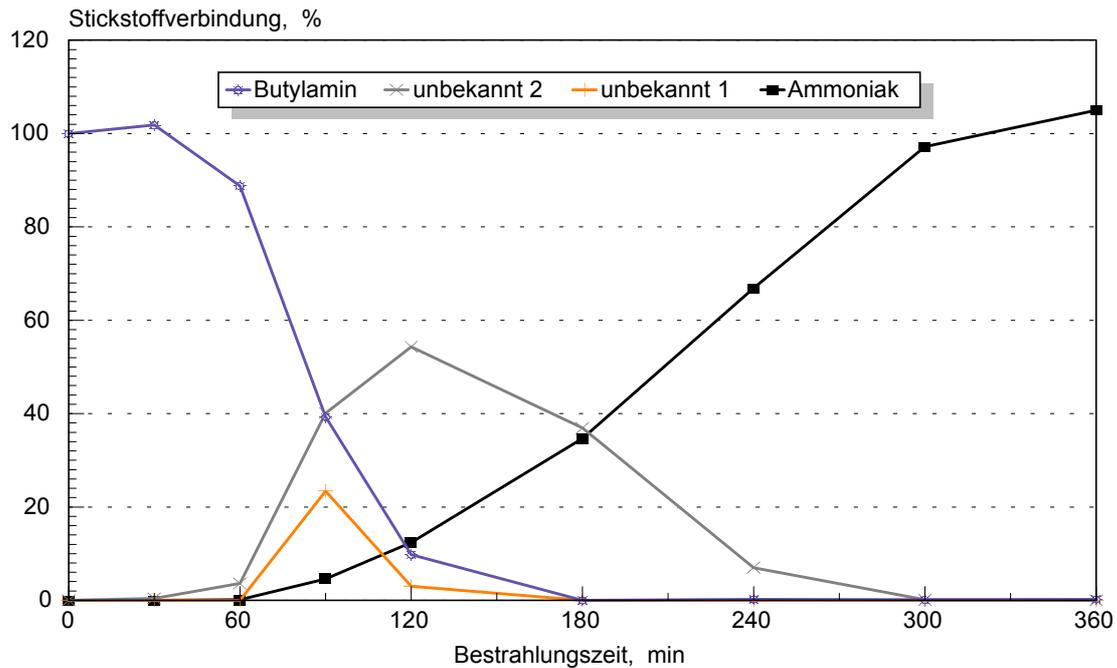


Abb. 4.2-71: Bildung von  $\text{NH}_3$  und zweier unbekannter Substanzen beim Abbau von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  bei  $\text{pH} = 3,4$

Abb. 4.2-72 zeigt übereinandergelegte Chromatogramme von Proben, die der Versuchslösung während des Abbaus von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  nach einer Bestrahlungszeit von jeweils 30 min bei  $\text{pH} = 9,9$  und beim Abbau von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  bei  $\text{pH} = 3,4$  nach einer Bestrahlungszeit von 90 min entnommen wurden. Die Übereinstimmung der Retentionszeiten für *unbekannt 1* und *unbekannt 2* ist gut zu erkennen.

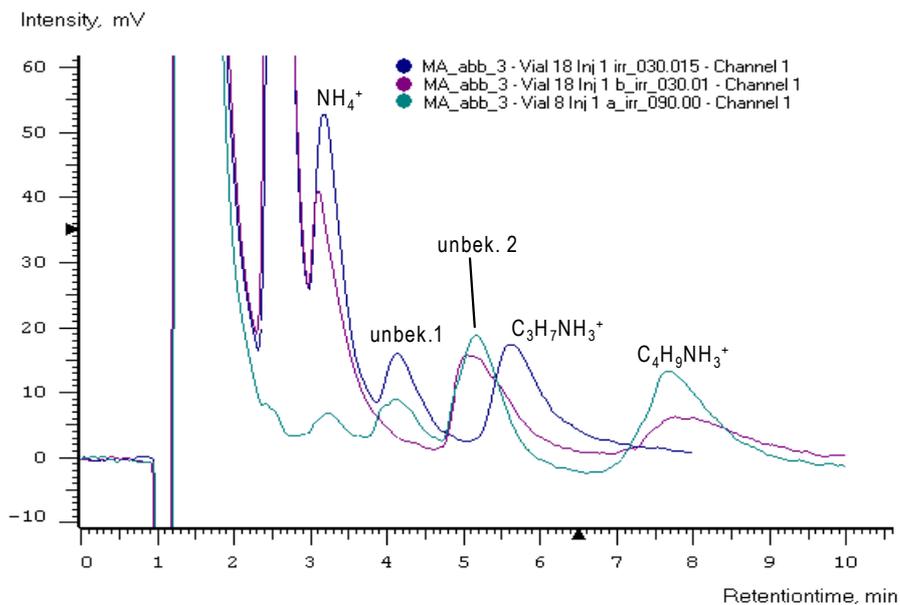
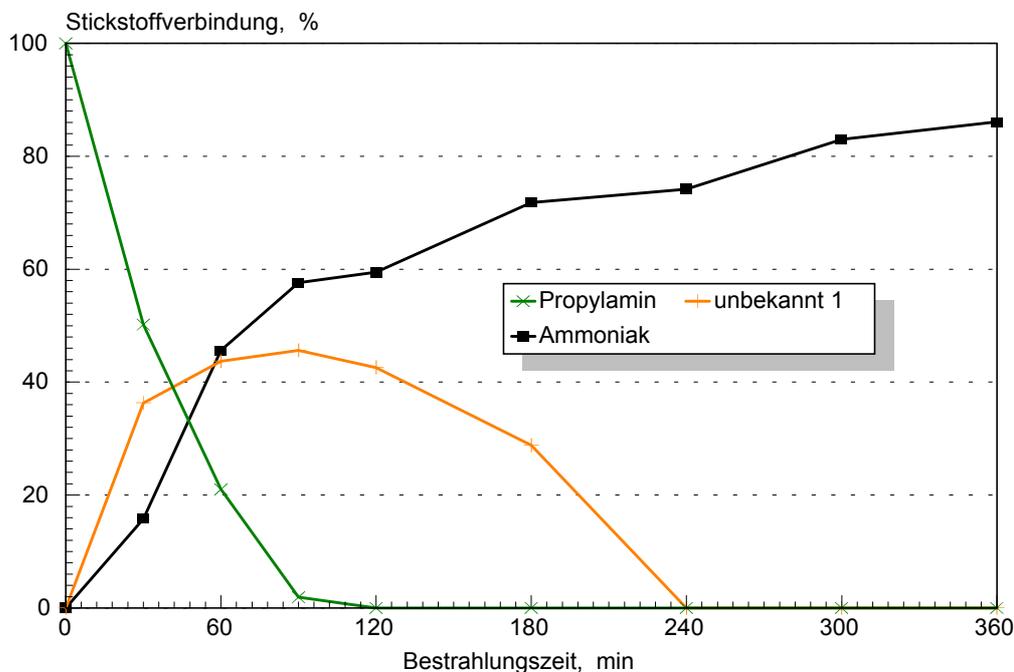


Abb. 4.2-72: Kationenchromatogramme beim Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  (nach 30 min,  $\text{pH} = 9,9$ ),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  (nach 30 min,  $\text{pH} = 9,9$ ) und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  (nach 90 min,  $\text{pH} = 3,4$ )

Nach 2 h ist *unbekannt 1* fast vollständig abgebaut. Nach dieser Zeit beginnt auch der Abbau von *unbekannt 2*. Der mittels Kationenchromatographie bestimmte Anteil an N-Verbindungen in der Lösung sinkt nach 3 h auf ca. 70 % ab, um nach einer Bestrahlungszeit von 6 h wieder ca. 100 % der Ausgangskonzentration an  $C_4H_9NH_2$  zu erreichen. Es wird dabei vorausgesetzt, daß *unbekannt 1* und *unbekannt 2* N-Verbindungen sind. Daher ist zu vermuten, daß noch mindestens eine weitere N-Verbindung gebildet wird, die mit der gewählten Kombination aus Kationentrennsäule und Eluenten nicht bestimmt werden kann.

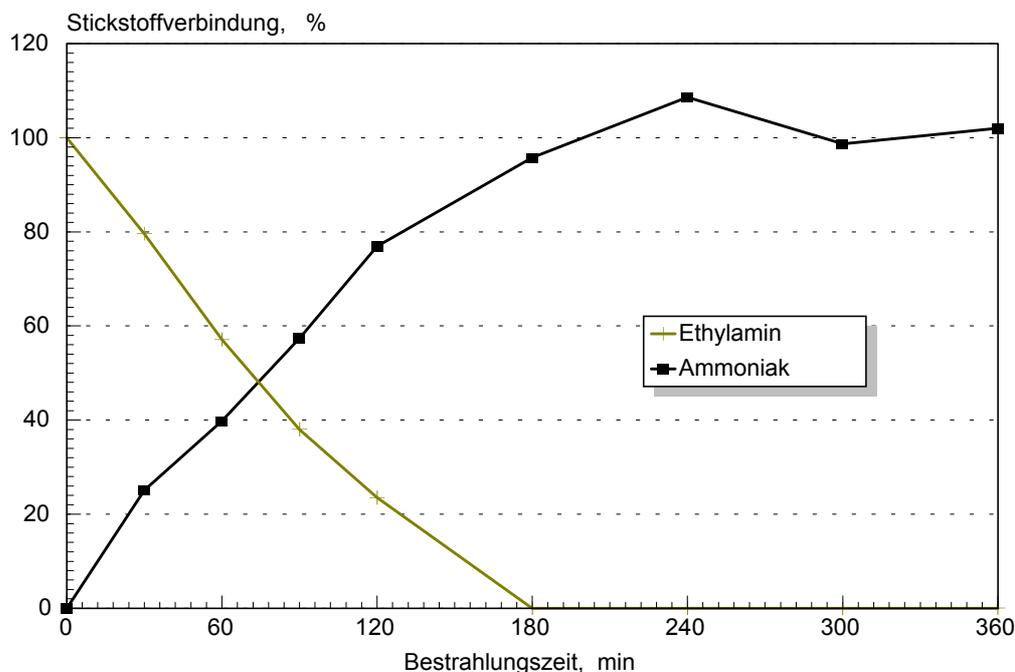
Um festzustellen, ob dieser Effekt auch beim Abbau der anderen untersuchten Monoalkylamine auftritt, und ob eventuell ein Diamin gebildet wird (siehe *Kap. 5.3.2*) wurde zunächst  $C_3H_7NH_2$  bei  $pH = 3,4$  bestrahlt. Hier konnte neben der Bildung von  $NH_3$ , ebenso wie bei Bestrahlungsversuchen bei  $pH = 9,9$  die Entstehung des sog. *unbekannt 1* festgestellt werden. Dessen Abbau ist nach 4 h beendet, während  $C_3H_7NH_2$  bereits nach 2 h vollständig abgebaut ist.

Die Konzentration an Gesamtstickstoff in der Lösung scheint bis zu einer Bestrahlungszeit von 3 h konstant zu bleiben (siehe *Abb. 4.2-73*), um danach bis auf ca. 90 % der Ausgangskonzentration an  $C_3H_7NH_2$  abzunehmen (*Tab. 4.2-1*). Wäre ein Diamin gebildet worden, so wäre es auch in diesem Falle nicht unbedingt im Kationenchromatogramm zu beobachten gewesen, da  $(C_2H_5)_3N$ , welches dieselbe Anzahl an C-Atomen besitzt, wie  $(C_3H_7)_2NH$  nicht eluiert wird.



*Abb. 4.2-73: Bildung von  $NH_3$  und einer unbekannt Substanz beim Abbau von  $C_3H_7NH_2$  bei  $pH = 3,4$*

Da im Falle des  $C_2H_5NH_2$  das Diamin ionenchromatographisch bestimmt werden kann, wurde hiermit ebenfalls ein Abbaueversuch bei  $pH = 3,4$  durchgeführt. Wie *Abb. 4.2-74* zu entnehmen ist, wird  $C_2H_5NH_2$  innerhalb von 3 h vollständig zu  $NH_3/NH_4^+$  abgebaut, wobei der Gesamtstickstoffgehalt der Lösung danach ca. 100 % der Ausgangskonzentration an  $C_2H_5NH_2$  beträgt und sich im weiteren nicht mehr verändert (siehe *Tab. 4.2-10*).



*Abb. 4.2-74: Bildung von  $NH_3$  beim Abbau von  $C_2H_5NH_2$  bei  $pH = 3,4$*

*Tab. 4.2-10: Abbau von  $C_2H_5NH_2$ ,  $C_3H_7NH_2$  und  $C_4H_9NH_2$  bei  $pH = 3,4$*

Amin	Abbau, %	Bildung von unbekannt 1, %	Bildung von unbekannt 2, %	$NH_3/NH_4^+$ -Bildung, %
$C_4H_9NH_2$	100	0 *	0 *	105
$C_3H_7NH_2$	100	0 *	-	86
$C_2H_5NH_2$	100	-	-	102

\* wird als Zwischenprodukt gebildet

Es ist zu keiner Zeit ein Peak von  $(C_2H_5)_2NH$  im Kationenchromatogramm zu beobachten gewesen. Beim  $C_2H_5NH_2$  scheint der Abbau gemäß folgendem Schema abzu-  
laufen:



wobei jedoch noch nicht geklärt ist, ob  $C_2H_6$  freigesetzt wird, oder  $HCO_3^-/CO_2$  gebildet wird.

Die Natur der Intermediate *unbekannt 1* und *unbekannt 2* konnte somit auch durch Abbaueversuche im sauren pH-Bereich nicht geklärt werden. Abbaumechanismen für Alkylamine werden in *Kap. 5.3.2* diskutiert.

#### 4.2.2.4 Abbau von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ unter Einsatz von dotiertem $\text{TiO}_2$

Einige der in *Kap. 4.2.1.9* zum photokatalytischen Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  eingesetzten neu synthetisierten dotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver wurden auch auf ihre Aktivität für den Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  untersucht. Aufgrund ihrer Eigenschaften bezüglich der Abbauraten für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und der gebildeten Reaktionsprodukte wurden ein reiner und 4 dotierte  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren ausgewählt (siehe *Abb. 4.2-46* und *Abb. 4.2-47*): B 33 (Fe-dotiert), B 15 (Mo-dotiert), B 18 (Pt-dotiert) und B 37 (Ru-dotiert). Die beiden ausgewählten Amine haben die gleiche Molekülmasse, besitzen jedoch eine unterschiedliche Struktur. Während beim Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  3 C–N-Bindungen zu spalten sind, ist es beim  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  nur eine.

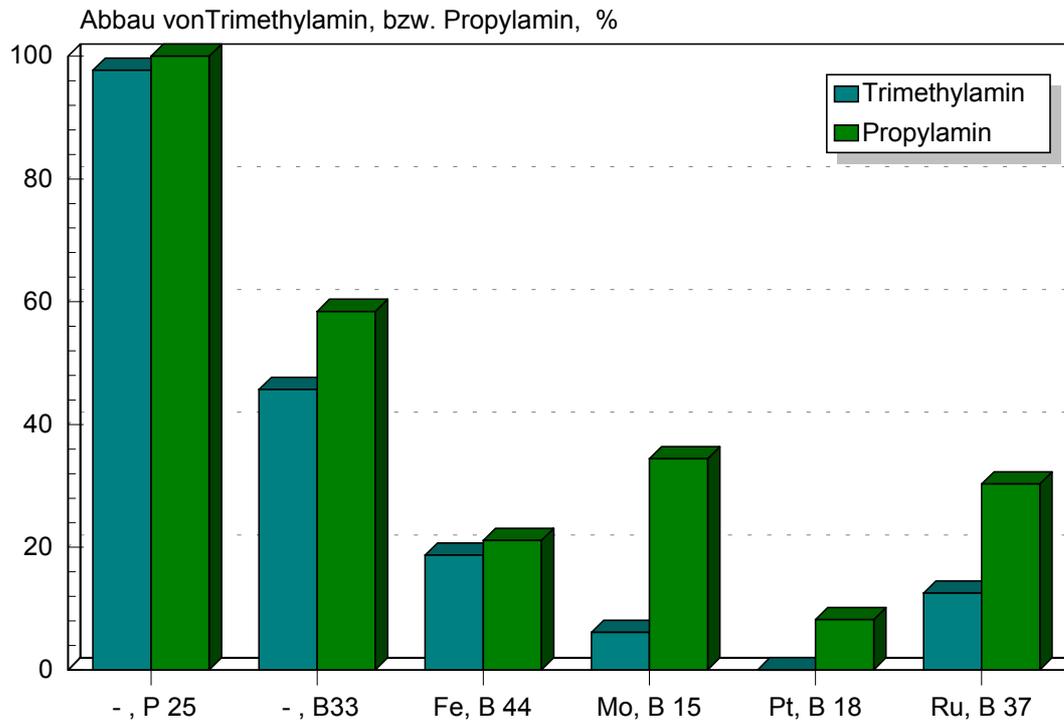
Zuerst wurden Abbaueversuche mit  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  durchgeführt. Die nach einer jeweils 6-stündigen Bestrahlungszeit erhaltenen Abbauraten sind in *Tab. 4.2-11* aufgelistet. Während unter Einsatz des reinen  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysators B 33 noch immerhin fast die Hälfte des  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  abgebaut wurde, wurden mittels der Fe- und Ru-dotierten (B 44 und B 37) jeweils unter 20 % des eingesetzten  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  abgebaut. Unter Einsatz des Pt- und des Mo-dotierten (B 18 und B 15)  $\text{TiO}_2$ -Pulvers war kein, bzw. fast kein Abbau zu beobachten.

*Tab. 4.2-11: Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  unter Einsatz reiner und dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren*

Photokatalysator	B 33	B 44	B 15	B 18	B 37
Dotierungselement	-	Fe	Mo	Pt	Ru
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Abbau, %	$46 \pm 9$	$19 \pm 10$	$6 \pm 6$	0	$13 \pm 6$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ -Abbau, %	$58 \pm 6$	$21 \pm 7$	$35 \pm 4$	$9 \pm 8$	$30 \pm 3$

Beim photokatalytischen Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  unter Einsatz derselben Photokatalysatoren wurden ebenfalls mittels des reinen B 33 die besten Abbauraten erzielt (siehe *Tab. 4.2-11*). Sie lagen allerdings um mehr als 10 % höher, als beim  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Eine ähnliche Tendenz ist auch beim Einsatz der dotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver zu beobachten. Mittels der Ru- und Mo-dotierten Photokatalysatoren wurde jeweils ein Drittel des eingesetzten  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  abgebaut, während es beim Fe-dotierten noch ca. 20 % waren. Das Pt-dotierte Pulver erwies sich wiederum als relativ inaktiv. Es wurden hier weniger als 10 % des eingesetzten  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  abgebaut.

Wie aus *Abb. 4.2-75* zu ersehen ist, sind die mit allen neu synthetisierten, aber vor allem den dotierten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren erreichten Abbauraten im Vergleich zu den mit dem reinen, kommerziell erhältlichen P 25 erzielten wesentlich niedriger. Die photokatalytische Aktivität der neu synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver ist für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (siehe *Abb. 4.2-46*) noch vergleichsweise höher als dies bei den Alkylaminen der Fall ist.



*Abb. 4.2-75: Vergleich der Abbauraten für  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  mit reinen und dotierten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren*

#### 4.2.2.5 Abbau von $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ mit realem Sonnenlicht im Technikumsmaßstab

Als ein weiterer Schritt zur Übertragung des Verfahrens auf reale Verhältnisse wurde der Abbau eines Amins in der PROPHIS-Anlage untersucht. Es wurden hierbei dieselben *Versuchsbedingungen* gewählt, wie beim photokatalytischen Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  (siehe *Kap. 4.2.1.10*). Lediglich die Temperatur wurde ständig auf ca. 15 - 20 °C gehalten, um eine Verflüchtigung des Amins zu vermeiden. Aufgrund seiner Umweltrelevanz (siehe *Kap. 1.1.2*) und seines abstoßenden Geruchs wurde  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  als Modellverbindung ausgewählt.

Wie in *Abb. 4.2-76* wiedergegeben, entspricht der Kurvenverlauf für den  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Abbau und die Bildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  in der PROPHIS-Anlage nach einer Bestrahlungszeit von 6 h ungefähr dem entsprechenden Laborversuch nach 3 h.

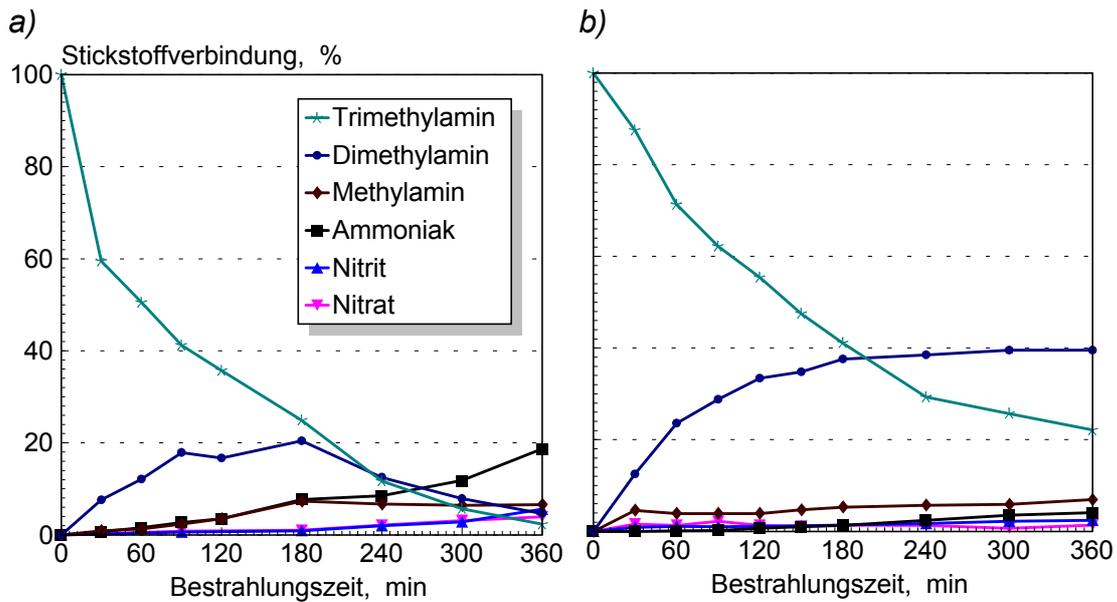


Abb. 4.2-76: Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und Bildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  im Laboraufbau (a) und in der PROPHIS-Anlage (b)

Der in der PROPHIS-Anlage erreichte Abbau entspricht ca. 80 % des eingesetzten  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (siehe Tab. 4.2-12).

Tab. 4.2-12: Vergleich der Abbauraten für  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  in Labor und in der PROPHIS-Anlage. Reproduzierbarkeit des  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Abbaus und der Bildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ .

	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ - Abbau, %	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ - Bildung, %	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ - Bildung, %	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ - Bildung, %	$\text{NO}_2^-$ -Bildung, %	$\text{NO}_3^-$ , Bildung, %
Labor	$98 \pm 1$	$5 \pm 1$	$7 \pm 2$	$19 \pm 3$	$2 \pm 1$	$4 \pm 1$
PROPHIS	$78 \pm 2$	$40 \pm 16$	$7 \pm 4$	$10 \pm 8$	$2 \pm 1$	$7 \pm 6$

Vergleicht man allerdings die Abbauraten unter Berücksichtigung der effektiven Bestrahlungszeit  $t_{\text{eff}}$ , so sind die Abbauverläufe in der PROPHIS-Anlage und im Labor recht ähnlich (siehe Abb. 4.2-77). Zwar wird in der PROPHIS-Anlage wesentlich mehr  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  gebildet, der  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Abbau, sowie die Bildung von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_3$  sind jedoch vergleichbar. Die im Reaktor stattfindende Konzentrierung der Sonnenstrahlung scheint auch hier keine Rolle zu spielen. Die Kurven für die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen worden; sie bestätigen die Ergebnisse jedoch ebenfalls.

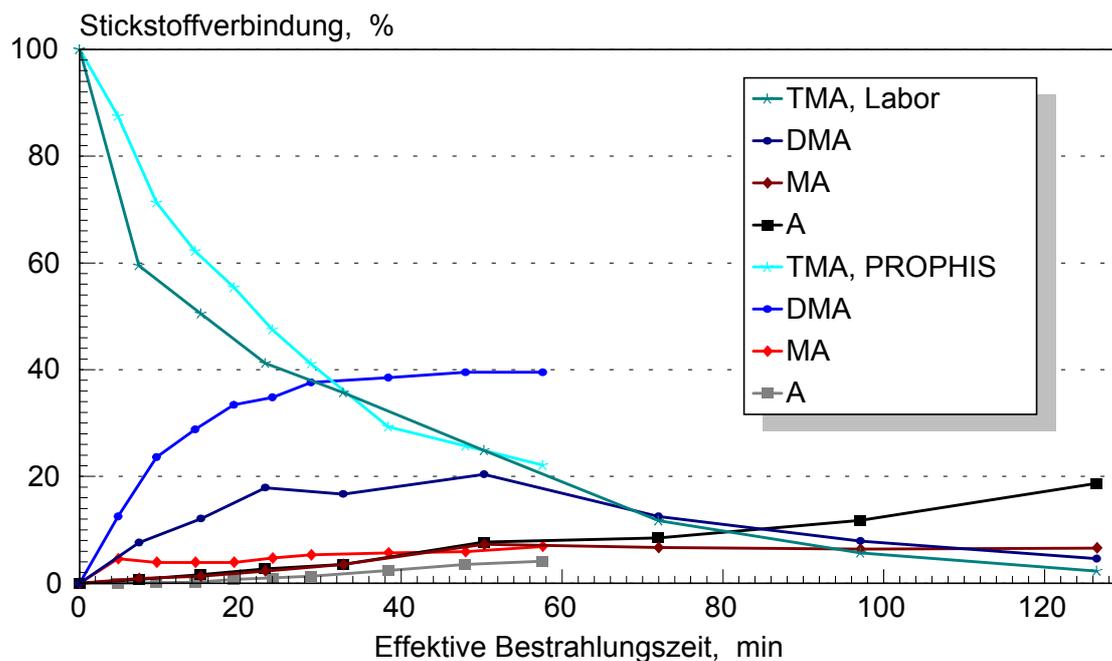


Abb. 4.2-77:  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ -Abbau und Bildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_3$  im Labor und in der PROPHEIS-Anlage. Reaktionsverlauf unter Verwendung der effektiven Bestrahlungszeit mit  $\text{TMA} = (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $\text{DMA} = (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{A} = \text{NH}_3$ .

#### 4.2.2.6 Einfluß organischer Scavenger auf den Abbau von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$

Bei Studien zur photokatalytischen Detoxifizierung von Abwässern ist es erforderlich zu wissen, inwiefern organische Hole-Scavenger [280], die nicht nur bereits vorhanden sein, sondern auch beim Abbau organischer Verbindungen entstehen können, den photokatalytischen Abbau von Aminen, aber auch von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  behindern. Dazu wurde der Einfluß von  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  auf den  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau untersucht. Es wurden die gleichen *Versuchsbedingungen* wie beim Abbau von Alkylaminen gewählt.  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  wurden jeweils in einer Konzentration von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l eingesetzt.

Tab. 4.2-13: Einfluß organischer Scavenger auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  - Reproduzierbarkeit

Scavenger	$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau
-	$36 \pm 3$
$\text{CH}_2\text{O}$	$19 \pm 9$
$\text{CH}_3\text{OH}$	$19 \pm 4$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$20 \pm 4$

Wie Tab. 4.2-13 zu entnehmen ist, wird der Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in Anwesenheit aller drei Verbindungen um ca. 44 % vermindert. Die Reaktionskonstanten für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  sind in Anwesenheit der eingesetzten Scavenger um ca. 40 % erniedrigt.

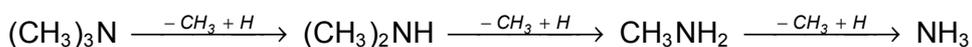
Falls beim Abbau von Aminen z.B. ein Aldehyd als End- oder Zwischenprodukt gebildet wird [281], so sollte sich dies in

einer Verminderung der Abbaurrate für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bemerkbar machen.

#### 4.2.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

##### METHYLAMINE

Der photokatalytische Abbau von Alkylaminen in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  wurde zuerst am Beispiel der Methylamine untersucht.  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  wurden in derselben Bestrahlungsapparatur abgebaut, wie zuvor  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . Es wurden die für den  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau optimierten Versuchsparameter gewählt:  $\text{pH} = 9,9$  und  $c_{\text{TiO}_2} = 0,02 \%$ . Lediglich die Temperatur der bestrahlten Lösung wurde auf  $15 - 20^\circ\text{C}$  eingestellt, um eine Verflüchtigung der Amine zu vermeiden. Alle drei untersuchten Methylamine konnten innerhalb von 6 h zu 95 - 98 % abgebaut werden. Die komplette Mineralisierung gelang innerhalb einer Bestrahlungszeit von 12 h. Der Reaktionsweg des photokatalytischen Abbaus der Methylamine verläuft vermutlich nach folgendem Schema:



Es konnte sowohl ausgeschlossen, daß der Abbau auf Photolyse oder rein katalytischen Effekten beruht, als auch daß ein spontaner Zerfall zugrunde liegt.

##### MONOALKYLAMINE

Dieselben Abbauversuche, die zuvor an den Methylaminen durchgeführt worden waren, wurden auch mit Monoalkylaminen unternommen. Beim  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  verläuft der photokatalytische Abbau bei  $\text{pH} = 9,9$  ähnlich wie beim  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Beim Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  wurde neben  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  ein nicht identifiziertes Abbauprodukt im Kationenchromatogramm beobachtet, welches zwischen  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  eluiert wird. Es muß sich dabei um eine N-Verbindung handeln, die im Folgenden *unbekannt 1* genannt wurde. Der Abbau von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  erbrachte ein ähnliches Ergebnis. Es wurden wiederum  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  und ein nicht identifiziertes Produkt gefunden, welches *unbekannt 2* genannt wurde. Seine Retentionszeit lag zwischen der des  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und der des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . Innerhalb einer Bestrahlungszeit von 6 h konnte ein Abbau von 96 - 100 % des eingesetzten Monoalkylamins erreicht werden. Innerhalb von 12 h wurden alle untersuchten Monoalkylamine nicht nur vollständig mineralisiert, es konnte auch ein teilweiser Abbau des dabei gebildeten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  beobachtet werden. Dieser setzte erst nach einer vollständigen Mineralisierung der nachgewiesenen organischen Verbindungen sichtbar ein. Die Reaktionskonstante für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nach Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ist ca. doppelt so groß, wie für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  nach Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . Der photokatalytische Abbau von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  in saurer Lösung ( $\text{pH} = 3,4$ ) verlief unter Bildung eines weiteren, zusätzlichen Zwischenproduktes. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um das zuvor beim Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  beobachtete *unbekannt 1*, da

die Retentionszeiten im Kationenchromatogramm genau übereinstimmten. Insgesamt verlief der Abbau etwas schneller, als bei  $\text{pH} = 9,9$ . Beim Abbau gebildetes  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurde erwartungsgemäß nicht abgebaut. Beim Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  bei  $\text{pH} = 3,4$  wurde das gleiche Zwischenprodukt beobachtet wie bei  $\text{pH} = 9,9$ . Der Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  verlief ausschließlich zum  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . Die untersuchten Monoalkylamine wurden bei  $\text{pH} = 3,4$  quantitativ zu  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  mineralisiert.

#### *SOLARCHEMISCHER ABBAU VON $(\text{CH}_3)_3\text{N}$*

Der photokatalytische Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  wurde, wie zuvor beim  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  im Technikummaßstab unter Einsatz realer Sonnenstrahlung in einem Parabolrinnenreaktor durchgeführt. Die Abbauergebnisse waren mit den im Labor erzielten Ergebnissen vergleichbar, wenn statt der absoluten die effektive Bestrahlungszeit verwendet wurde.

#### *EINSATZ NEU SYNTHETISierter DOTierter $\text{TiO}_2$ -PHOTOKATALYSATOREN*

Es wurden vier dotierte und ein reiner  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysator, die zur Optimierung des  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbaus dargestellt worden waren, auf ihre Aktivität für den Abbau zweier Amine ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ) untersucht. Es wurden folgende  $\text{TiO}_2$ -Pulver ausgewählt: B 33 (rein), B 44 (Fe-dotiert), B 15 (Mo-dotiert), B 18 (Pt-dotiert) und B 37 (Ru-dotiert). Keines der neu synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver zeigte eine dem kommerziell erhältlichen P 25 vergleichbare photokatalytische Aktivität. Mithilfe des reinen B 33 wurde in 6 h ca. 50 % der Amine, mit den dotierten Pulvern wurde max. 30 % abgebaut. Gründe für die geringe Aktivität der neu synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren sollten durch eine nähere Charakterisierung geklärt werden.

#### *SCAVENGER*

Da beim photokatalytischen Abbau organischer Verbindungen sog. Hole-Scavenger gebildet werden können, sollte der Effekt solcher Moleküle auf den weiteren Abbau des, bei der Mineralisierung oxidierbarer N-Verbindungen entstehenden,  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  untersucht werden.  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurde dazu jeweils mit in dreifachem Überschuß vorliegenden Scavengermolekülen zusammen gegeben und unter Abbaubedingungen bestrahlt. Dabei wurde eine um ca. 50 % reduzierte Abbaurate für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  beobachtet, da er mit den Scavenger-Molekülen um  $h_{\text{VB}}^+$ , bzw.  $>\text{TiOH}^*_{(\text{surf})}$ , konkurrieren muß.

### **4.3 Analyse der Titandioxid-Photokatalysatoren**

#### **4.3.1 Aufschluß der $\text{TiO}_2$ -Pulver**

Zur Verifizierung der bei der Darstellung angestrebten Zusammensetzung der dotierten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren wurden jeweils die Anteile an dem jeweiligen Dotierungselement und an Ti bestimmt. Wie in Kap. 3.2 beschrieben, besteht

grundsätzlich die Möglichkeit Feststoffe direkt zu analysieren, zum anderen können Feststoffe zuerst in Lösung gebracht werden, um deren Bestandteile anschließend in gelöster Form zu bestimmen.

#### 4.3.1.1 Druckaufschlüsse

Es wurden jeweils ca. 50 mg  $\text{TiO}_2$  genau eingewogen und in die PTFE-Einsätze der Druckaufschlußbehälter der Druckaufschlußapparatur gegeben. Dazu wurden 10 ml der Aufschlußsäure pipettiert. Die Menge an aufzuschließender Substanz wurde durch die vorhandenen Mengen an Photokatalysatormaterial begrenzt. Die Mengenverhältnisse von aufzuschließender Substanz und Aufschlußsäure wurden nach Herstellerangaben des DAB III Druckaufschlußsystems gewählt [251]. Die nach Literaturangaben [282] gewählte Aufschlußsäure bestand aus 2 Teilen HF und 8 Teilen HCl. Die verschlossenen PTFE-Einsätze wurden in eine Stahlhülse gegeben und in der Aufschlußapparatur 6 h auf 200 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Druckaufschlußgefäße geöffnet und die nach erfolgreichem Aufschluß klare Lösung in einen 100 ml PE-Meßkolben überführt. Die Meßkolben wurden auf 100 ml aufgefüllt. Zur Analyse mit der ICP-OES wurden diese Lösungen um den Faktor 100 verdünnt.

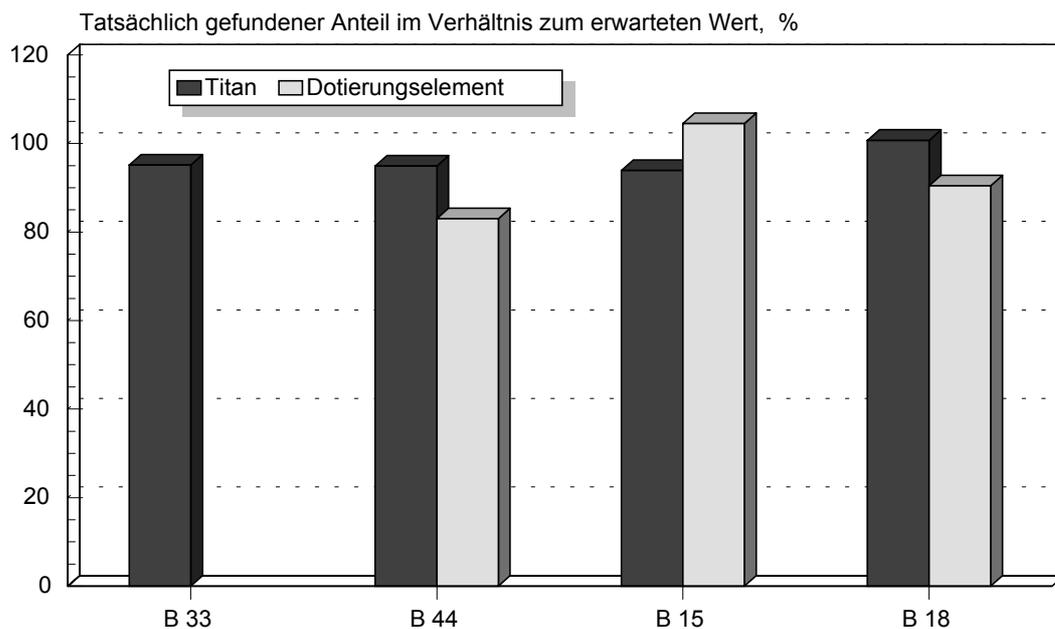
#### 4.3.1.2 Mikrowellenassistierter Druckaufschluß

Beim mikrowellenunterstützten Druckaufschluß wurden jeweils ca. 10 mg  $\text{TiO}_2$  genau eingewogen und in die PFA-Einsätze der Aufschlußgefäße der mikrowellenunterstützten Aufschlußapparatur gegeben. Es wurde jeweils 4 ml einer Aufschlußlösung aus 2 Teilen HF und je 1 Teil  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  dazu pipettiert. Der verschlossene PFA-Einsatz wurde jeweils in eine Keramikhülse gegeben und 30 min bei konstantem Druck (30 bar) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Druckaufschlußgefäße geöffnet und die nach erfolgreichem Aufschluß klare Lösung in einen 100 ml PE-Meßkolben überführt. Die Meßkolben wurden jeweils auf 100 ml aufgefüllt. Zur Analyse mit der ICP-OES wurden diese Lösungen jeweils um den Faktor 100 verdünnt.

#### 4.3.2 Analyse dotierter $\text{TiO}_2$ -Pulver mittels ICP-OES

In jeder Probe wurden Ti und das jeweilige Dotierungselement mit der ICP-OES bestimmt. Es wurde ein GMK-Zerstäuber benutzt. Auf den zwei nachweisstärksten Linien der zu bestimmenden Elemente wurden jeweils 5 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die dabei verwendeten Geräteparameter sind in Tab 7.2-1 wiedergegeben. Es wurde mit Standardlösungen kalibriert. Die Meßergebnisse wurden mit Hilfe der ICP-OES Software ausgewertet.

Zur statistischen Absicherung wurden mindestens vier Aufschlüsse (im Falle des B 33 und des B 15 jeweils 5) eines jeden untersuchten Photokatalysators in der konventionellen Druckaufschlußapparatur durchgeführt. Zum Vergleich werden für das reine B 33 zusätzlich zwei Proben in der mikrowellenunterstützten Druckaufschlußapparatur aufgeschlossen. Die ermittelte Zusammensetzung der analysierten Photokatalysatoren ist im Vergleich zur bei der Darstellung der Pulver angestrebten in *Abb. 4.3-1* für die Proben B 33, B 44, B 15 und B 18 graphisch dargestellt. Die Reproduzierbarkeit der Analysen ist in *Tab. 4.3-1* wiedergegeben.



*Abb. 4.3-1: Tatsächlicher Anteil an Ti und dem jeweiligen Dotierungselement im Verhältnis zum erwarteten Wert für den reinen und drei der dotierten TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren*

Das Ru dotierte TiO<sub>2</sub>-Pulver konnte unter den für die Druckaufschlüsse und für die mikrowellenunterstützten Aufschlüsse verwendeten Bedingungen (siehe oben) nicht in Lösung gebracht werden. Es blieben immer Partikel (vermutlich elementares Ru) am Boden der Gefäße zurück. Die Bedingungen für beide Aufschlußmethoden wurden daraufhin variiert:

- Druckaufschluß; 4 ml HF + 8 ml HCl, 20 h, 210 °C
- Druckaufschluß; 4 ml HF + 4 ml HCl + 4 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 h, 210 °C
- Druckaufschluß; 4 ml HF + 8 ml HNO<sub>3</sub> + 4 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 h, 210 °C
- mikrowellenunterstützter Druckaufschluß; 2 ml HF + 1 ml HNO<sub>3</sub> + 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 min

Bei keinem der Versuche wurde ein vollständiger Aufschluß erreicht.

Um das bei der Darstellung der dotierten Photokatalysatoren angestrebte Verhältnis von 98 Mol % Ti zu 2 Mol % Dotierungselement zu verifizieren, wurden Ti und das jeweilige Dotierungselement in den einzelnen TiO<sub>2</sub>-Pulvern bestimmt.

Tab. 4.3-1: Bestimmung von Ti und den Dotierungselementen in TiO<sub>2</sub>-Proben mittels ICP-OES nach Aufschluß.

Photokatalysator	B 33	B 33	B 44	B 15	B 18
Dotierungselement	(Mikrow. Aufschluß)	-	Fe	Mo	Pt
Anteil (theor.), Mol %	-	-	2	2	2
$\bar{X}_{Ti}$ , %	105 ± 3	95,1 ± 0,6	94,2 ± 0,5	94 ± 1	101 ± 1
$\bar{X}_{Dot.}$ , %	-	-	83 ± 3	105 ± 2	90 ± 1
Anteil (exper.), Mol %	-	-	1,66 ± 0,06	2,10 ± 0,04	1,80 ± 0,02

mit  $\bar{X}_{Ti} = 100 \cdot \langle m_{th. (Ti)} / m_{exp. (Ti)} \rangle$  und  $\bar{X}_{Dot.} = 100 \cdot \langle m_{th. (Dot.)} / m_{exp. (Dot.)} \rangle$

Beim Vergleich der in Tab. 4.3-1 aufgeführten tatsächlich gefundenen Mengen  $\bar{X}_{Ti}$  für das reine B 33 fällt auf, daß der Wert nach mikrowellenunterstütztem Druckaufschluß um ca. 10 % höher ist, als bei einer Bestimmung nach konventionellem Druckaufschluß.

Im Rahmen der Fehlergrenzen bei der Darstellung der Proben sowie bei deren Analyse konnte die bei der Darstellung angestrebte Zusammensetzung bestätigt werden.

#### 4.3.3 Analyse dotierter TiO<sub>2</sub>-Pulver mittels EDX

Zum Vergleich wurde eine Analyse der dotierten TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren mittels EDX durchgeführt. Die Methode ist zur quantitativen Bestimmung der Dotierungselemente, deren Konzentration jeweils um ca. 2 Größenordnungen niedriger als die des Ti ist, zwar zu ungenau, kann aber zur qualitativen Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile der Photokatalysatoren herangezogen werden.

Die in Tab. 4.3-2 aufgeführten Anteile des jeweiligen Dotierungselements sind daher als Abschätzungen anzusehen. Es wurden Ti und die Dotierungselemente jeweils 3 mal bestimmt. Die Standardabweichungen können u.U. auf Inhomogenität der Proben zurückzuführen sein. Die relative Standardabweichung der gefundenen Anteile vom Mittelwert ist mit durchschnittlich ca. 20 % sehr hoch.

Tab. 4.3-2: Semiquantitative Bestimmung des jeweiligen Anteils an Dotierungselement im TiO<sub>2</sub>-Photokatalysator mittels EDX

Photokatalysator	B44	B15	B18	B37
Dotierungselement	Fe	Mo	Pt	Ru
Anteil (exper.), %	1,7 ± 0,3	1,4 ± 0,3	3,2 ± 1,0	2,1 ± 0,5

#### 4.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden vier verschiedene dotierte und ein reines TiO<sub>2</sub>-Pulver analysiert, um die tatsächliche Konzentration an Dotierungselementen zu bestimmen.

##### *ANALYSE DER TiO<sub>2</sub>-PULVER MITTELS ICP-OES NACH DRUCK-AUFSCHLUß*

Ein reine und drei mit Fe, Mo und Pt dotierte TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren wurden mittels konventionellem Druckaufschluß mit einer Säuremischung aus HCl und HF im Verhältnis 4 : 1 bei einer Temperatur von 200 °C 6 h lang aufgeschlossen. Dazu wurden Edelstahl-druckaufschlußbehälter mit PTFE-Einsätzen verwendet. Der jeweils gefundene Anteil an Dotierungselement bestätigte die bei der Synthese angestrebte Dotierung von ca. 2 Mol %. Es wurden für Fe 1,66 ± 0,06 Mol %, für Mo 2,10 ± 0,04 Mol % und für Pt 1,80 ± 0,02 Mol % an Dotierungselement gefunden. Das Ru-dotierte TiO<sub>2</sub>-Pulver konnte auch nach 20 h mit verschiedenen Mischungen von insgesamt 12 ml Aufschlußsäure bei 210 °C nicht vollständig aufgeschlossen werden.

Das reine TiO<sub>2</sub> wurde zum Vergleich mittels mikrowellenunterstütztem Druckaufschluß mit einer Säuremischung aus HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> im Verhältnis 2 : 1 : 1 über 30 min bei einem konstanten Druck von 30 bar aufgeschlossen. Hierbei lag die Wiederfindungsrate für Ti um 10 % über der nach konventionellem Druckaufschluß erreichten.

##### *ANALYSE DER DOTIERTEN TiO<sub>2</sub>-PULVER MITTELS EDX*

Die Ergebnisse von Analysen der TiO<sub>2</sub>-Pulver mittels EDX bestätigen die mittels ICP-OES erhaltenen Analyseergebnisse. Aufgrund des wesentlich geringeren Nachweisvermögens der EDX ergaben sich allerdings Abweichungen von ca. 20 % bei der Bestimmung der Dotierungselemente. Immerhin konnte für das Ru-dotierte B 37, das mittels Naßaufschlüssen nicht in Lösung gebracht werden konnte, ein Ru-Anteil von 2,1 ± 0,5 Mol % ermittelt werden.

#### 4.4 **Elution von Dotierungselementen aus Titandioxid-Pulvern und Analyse der Eluate mittels ICP-OES**

##### 4.4.1 *Durchführung der Elutionsversuche*

Bei einer Nutzung des photokatalytischen Abbauprozesses für N-Verbindungen in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  muß sichergestellt sein, daß keine zusätzliche Umweltbelastung durch Eluierung von Schwermetallen aus Photokatalysatorpartikeln entsteht. Um festzustellen, in welchem Umfang und unter welchen Bedingungen Dotierungselemente aus  $\text{TiO}_2$ -Pulvern herausgelöst werden können, wurden Versuchsreihen mit fünf verschiedenen Photokatalysatoren durchgeführt. Es wurden für diese Versuche vier  $\text{TiO}_2$ -Pulver ausgewählt, mit deren Hilfe relativ gute Abbauergebnisse für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  erzielt worden waren (siehe *Abb. 4.2-45* und *Abb. 4.2-46*). Sie waren mit folgenden Übergangsmetallen dotiert: Zum einen mit Fe und Mo als relativ unedlen Metallen, und zum anderen mit Pt und Ru als Edelmetallen. Zum Vergleich wurden alle Versuche zur Eluierbarkeit von Dotierungselementen auch mit einem undotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver durchgeführt. Es wurden die Photokatalysatoren B 33 (rein), B 44 (Fe-dotiert), B 15 (Mo-dotiert), B 18 (Pt-dotiert) und B 37 (Ru-dotiert) verwendet.

Als Elutionsmittel wurde zum einen reines Wasser verwendet. Daneben fungierte eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung als Eluent, da bei der UV-Bestrahlung gut belüfteter Suspensionen von Anataspulver immer auch  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet wird [44]. Als typischer Komplexbildner wurde EDTA ausgewählt. Desweiteren wurden verschiedene Säuren ( $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$ ) und Laugen ( $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{NaOH}$ ) als Elutionsmittel eingesetzt.  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_3^-$  befinden sich zudem in allen bestrahlten Lösungen bei Versuchen zum Abbau von N-Verbindungen.

Zuerst wurden alle fünf  $\text{TiO}_2$ -Pulver jeweils mit allen 7 Elutionsmitteln 16 h lang bei Raumtemperatur geschüttelt. Um eine mechanische Beanspruchung und Verwitterung der Photokatalysatoren zu simulieren, wurden andere Suspensionen mit denselben Eluenten in einem Rhythmus von jeweils 15 min Ultraschall und 45 min Ruhepause über 16 h bei ca. 40 °C behandelt.

Um die Stabilität der  $\text{TiO}_2$ -Pulver beim photokatalytischen Abbau zu testen, wurden diese unter den für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  optimierten Bedingungen in der Laborapparatur 6 h bestrahlt. Hier wurden zum einen reines Wasser und zum anderen eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, die mit  $\text{NaOH}$  auf  $\text{pH} = 9,9$  eingestellt war als Eluenten eingesetzt. Da die Photokatalysatoren einer besonders großen Fläche (Rohrreaktor, Schläuche, Vorratsbehälter und Elektroden) und verschiedenen Materialien (z.B. Quarzglas, PTFE und PE) ausgesetzt waren, wurden zusätzlich Bestrahlungsversuche bei einer Wellenlänge von 254 nm in einem Batchreaktor mit reinem Wasser als Eluenten über 16 h durchgeführt. Alle Bestrahlungsversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Sämtliche Experimente zur Elution von Dotierungselementen, die mit jedem der fünf TiO<sub>2</sub>-Pulver durchgeführt wurden, sind in *Tab. 4.4-1* aufgelistet.

*Tab. 4.4-1: Elutionsmittel und Experimente zum Elutionsverhalten von Dotierungselementen aus TiO<sub>2</sub>-Pulvern. Bestrahlung (I) wird in der Bestrahlungsapparatur durchgeführt, die zum Abbau von N-Verbindungen verwendet wurde, Bestrahlung (II) in einem Batchreaktor.*

<i>Elutionsmittel</i>		<i>Behandlung</i>			
Inhaltsstoff	Konzentration	Schütteln	Ultraschall	Bestrahlung (I)	Bestrahlung (II)
H <sub>2</sub> O		A	H	O	Q
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9 · 10 <sup>-4</sup> mol/l	B	I	-	-
EDTA	100 µg/l	C	J	-	-
HCl	10 <sup>-3</sup> mol/l	D	K	-	-
NH <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-4</sup> mol/l	E	L	-	-
HNO <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> mol/l	F	M	-	-
NaOH	10 <sup>-4</sup> mol/l	G	N	-	-
NH <sub>4</sub> Cl + NaOH	5 · 10 <sup>-4</sup> mol/l, pH ≈ 10	-	-	P	-

Die nach der obigen Beschreibung erhaltenen Lösungen wurden jeweils 90 min lang zentrifugiert. Die klare Lösung wurde von Festkörper abpipettiert.

In jeder Probe wurden Ti und das jeweilige Dotierungselement mittels ICP-OES bestimmt. Es werden dabei die zwei jeweils nachweisstärksten Linien für die Analysen verwendet. Im Falle jeder Analysenlinie werden jeweils 5 Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die verwendeten Geräteparameter sind in *Tab 7.2-1* aufgelistet. Für die Analyse der Eluate wurde ein Crossflow-Zerstäuber verwendet.

#### 4.4.2 Bestimmung der Nachweisgrenzen für Ti, Fe, Mo, Pt und Ru

Zuerst wurden die Nachweisgrenzen für alle relevanten Elemente bestimmt, da mit sehr niedrigen Elementkonzentrationen in den Eluaten zu rechnen war. In *Tab. 4.4-2* sind die Nachweisgrenzen für Ti, Fe, Mo, Pt und Ru für den Fall der beiden jeweils nachweisstärksten Linien angegeben. Die Blindwerte wurden für Wasser bestimmt, da die Eluenten jeweils sehr niedrig konzentriert waren. Es wurden pro Elementlinie jeweils 25 Wiederholungsmessungen durchgeführt.

Tab. 4.4-2: Nachweisgrenzen für alle verwendeten Analysenlinien und zur Berechnung verwendete Werte

Element	Linie, nm	$\bar{x}_B$ , Counts	$\sigma_{x_B}$ , Counts	$b$ , (Counts/(mg/l))	$c_L$ , (µg/l)
Fe	II 238,204	0,670	0,387	1,01	1,6
Fe	II 239,562	0,351	0,659	0,953	2,9
Mo	II 202,030	0,0555	0,102	0,0750	5,7
Mo	II 204,598	0,0989	0,218	0,0903	10
Pt	II 203,646	-1,74	4,20	1,31	14
Pt	II 214,423	-0,356	3,10	1,58	8,3
Ru	II 240,272	-0,310	1,94	0,903	9,1
Ru	II 267,876	-0,484	1,82	0,913	8,5
Ti	II 334,941	-0,241	3,20	946	14
Ti	II 336,121	-7,64	1,92	934	8,7

#### 4.4.3 Elutionsversuche

##### 4.4.3.1 Reines TiO<sub>2</sub>

Bei der Eluierung von TiO<sub>2</sub> wurde in allen Eluaten Ti wiedergefunden (siehe Abb. 4.4-1). Die wiedergefundenen Anteile betragen zwischen 0,05 und 0,35 %, wobei unter Einsatz der basischen Elutionsmittel (Experimente E und G) die höchsten Wiederfindungsraten zu verzeichnen waren.

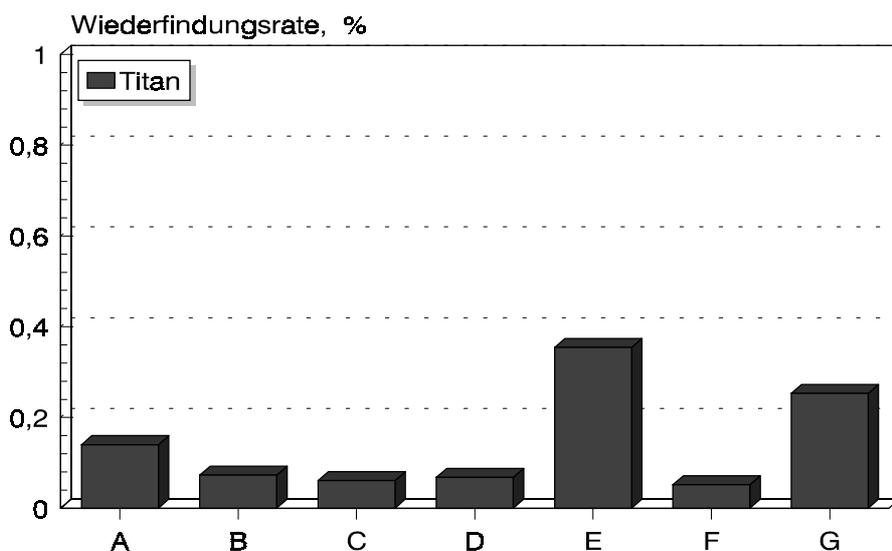


Abb. 4.4-1: Reines TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.3.2 Fe-dotiertes TiO<sub>2</sub>

Auch im Falle des Fe-dotierten Photokatalysators wurden in sämtlichen Eluaten signifikante Konzentrationen gefunden, in den Eluaten B und F allerdings kein Ti. Die Wiederfindungsraten für Ti waren wie bei reinem TiO<sub>2</sub> in den beiden basischen Eluaten am höchsten (0,47 % und 0,14 %).

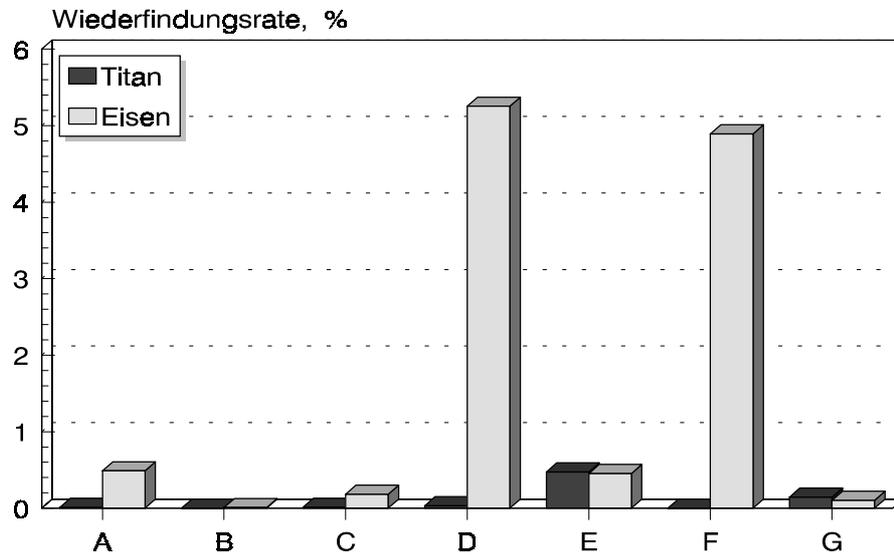


Abb. 4.4-2: Fe-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti und Fe im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

Die Wiederfindungsraten an Fe lagen deutlich höher (0,1 - 5,3 %), wobei hier in den sauren Eluaten (Experimente D und F) deutlich höhere Anteile an Fe wiedergefunden wurden (siehe Abb. 4.4-2).

#### 4.4.3.3 Mo-dotiertes TiO<sub>2</sub>

Im Falle des Mo-dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulvers wurde ebenfalls in den basischen Eluaten die höchsten Konzentrationen an Ti gefunden (0,45 - 0,76 %). Es wurden bei der Elution des Mo-dotierten Pulvers deutlich höhere Mengen an Mo wiedergefunden, als zuvor bei der Analyse. Hierfür können nur systematische Fehler bei der Analyse oder beim Druckaufschluß verantwortlich sein (siehe Kap. 5.2.3). Die Wiederfindungsraten für Ti und Mo sind in Abb. 4.4-3 und Abb. 4.4-4 wiedergegeben.

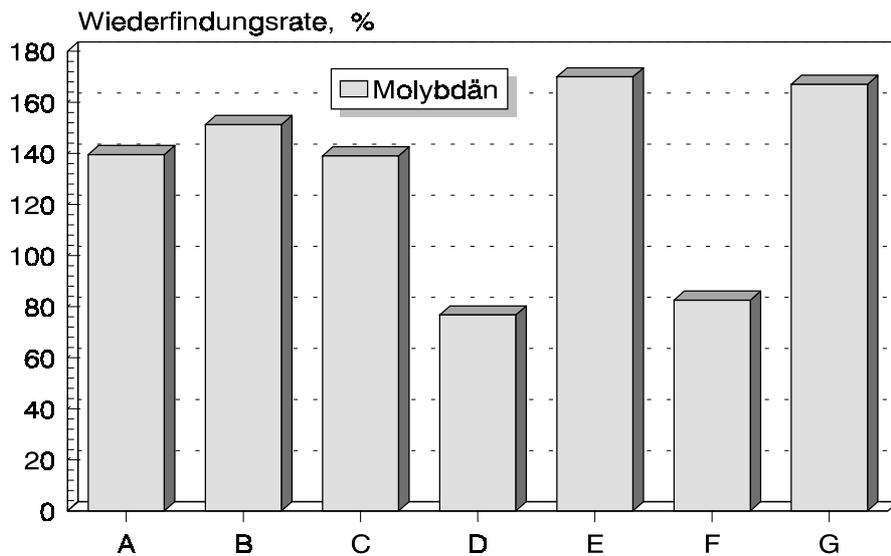


Abb. 4.4-3: Mo-dotiertes  $TiO_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti und Mo im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

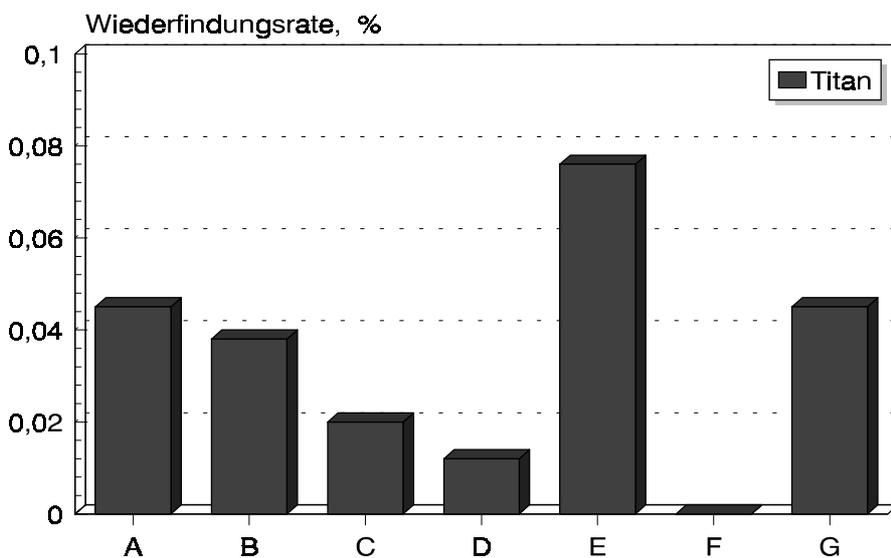


Abb. 4.4-4: Mo-dotiertes  $TiO_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.3.4 Pt-dotiertes $TiO_2$

Wie bei allen anderen zuvor untersuchten  $TiO_2$ -Pulvern waren auch hier die Wiederfindungsraten für Ti in den basischen Eluaten deutlich am höchsten (0,37 und 0,70 %). Die wiedergefundenen Anteile an Pt waren ebenfalls in den basischen Eluaten (Experimente E und G) deutlich erhöht (1,0 und 1,9 %). Die Wiederfindungsrate für Pt lag in diesen Fällen jeweils 3 mal so hoch wie für Ti.

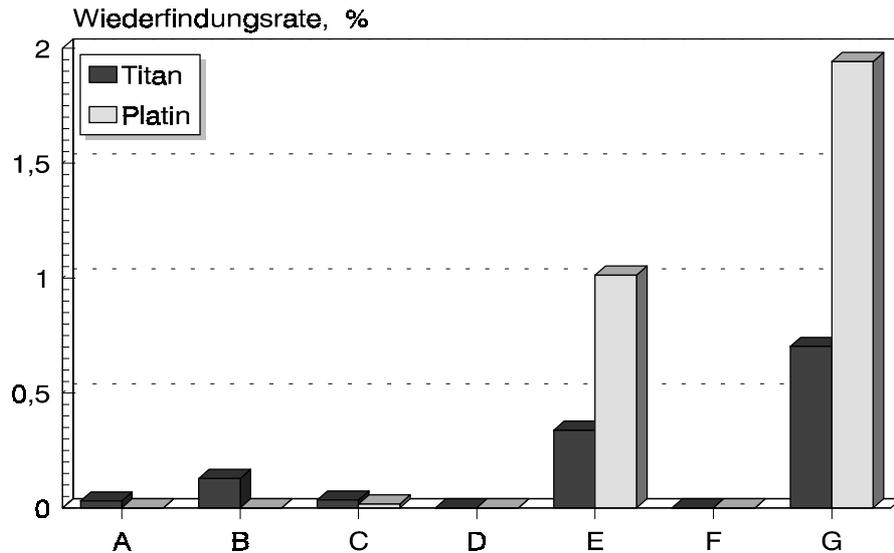


Abb. 4.4-5: Pt-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti und Pt im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.3.5 Ru-dotiertes TiO<sub>2</sub>

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten TiO<sub>2</sub>-Pulvern lieferte bei Ru-dotierten TiO<sub>2</sub> das EDTA-enhaltende Eluat die höchste Wiederfindungsrate für Ti (0,63 %) (siehe Abb. 4.4-6). Aber auch in den basischen Eluaten wurden deutlich erhöhte Konzentrationen an Ti gefunden (0,31 und 0,12 %). Auch Ru wurde in einigen Lösungen gefunden, wobei ebenfalls in den basischen Elutionslösungen die höchsten Anteile gefunden wurden. Sie waren mit 2,9 (E) und 1,5 % (G) jeweils ca. 10 mal so hoch wie für Ti.

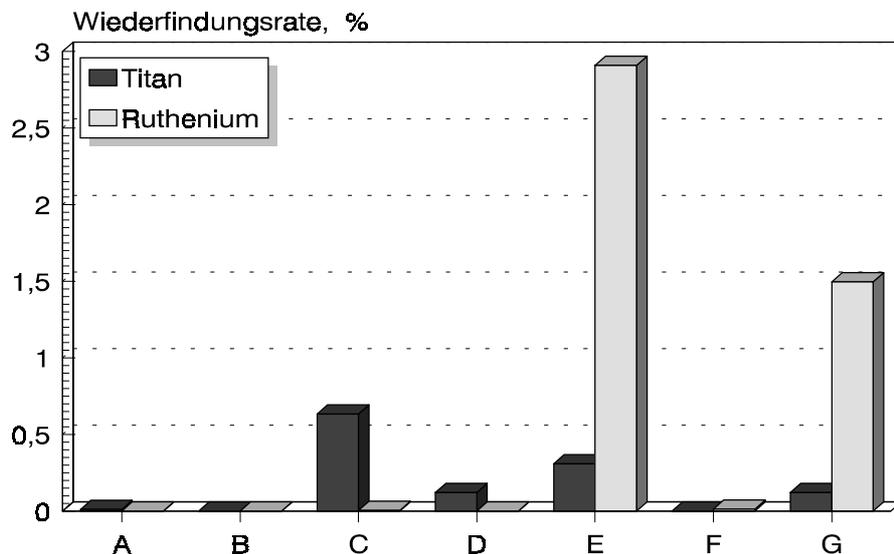
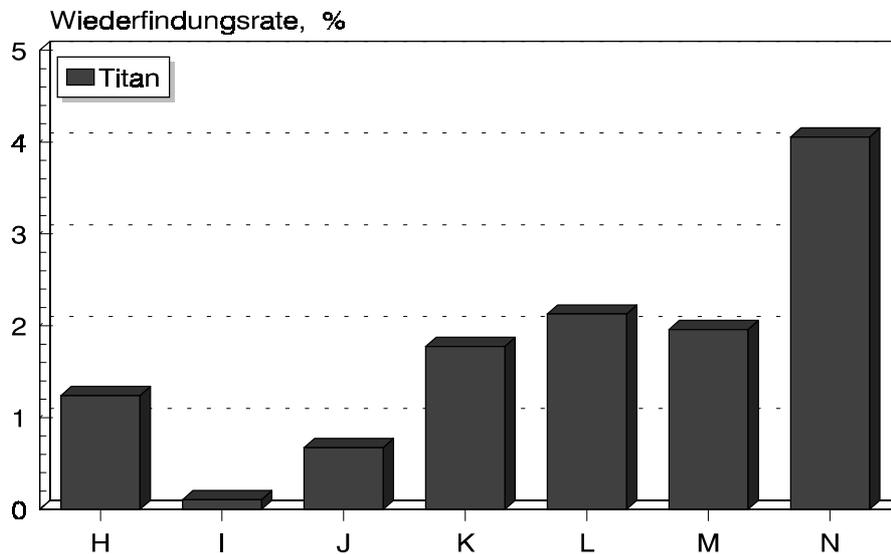


Abb. 4.4-6: Ru-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti und Ru im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.4 Ultraschallbehandlung

##### 4.4.4.1 Reines $TiO_2$

In den durch Ultraschallbehandlung erhaltenen Eluaten wurden grundsätzlich höhere Anteile an Ti wiedergefunden. Wie in *Abb. 4.4-7* wiedergegeben, wurden beim reinen  $TiO_2$  in den Eluaten ca. 10-fach höhere Konzentrationen an Ti festgestellt.



*Abb. 4.4-7: Reines  $TiO_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2*

Auch hier wurde die höchste Wiederfindungsrate mittels eines basischen Elutionsmittels erhalten (Experiment N).

##### 4.4.4.2 Fe-dotiertes $TiO_2$

Bezüglich der Wiederfindungsrate für Ti wurden beim Fe-dotierten Pulver ähnliche Ergebnisse erhalten, wie beim reinen  $TiO_2$ , mit Ausnahme der Tatsache, daß mit sauren und basischen Eluenten erhöhte Wiederfindungsraten an Ti erzielt wurden. Die Wiederfindungsraten für Fe sind allerdings im Falle der sauren Eluenten um ca. ein Drittel niedriger als in den geschüttelten Lösungen. In den basischen Eluaten wurden annähernd gleich hohe Wiederfindungsraten für Fe und Ti festgestellt. Dies könnte auf die Anwesenheit nicht abgetrennter Partikel oder kolloidalen  $TiO_2$  hindeuten. Die Ergebnisse der Elutionsversuche mit Fe-dotiertem  $TiO_2$  und Ultraschallbehandlung sind in *Abb. 4.4-8* wiedergegeben.

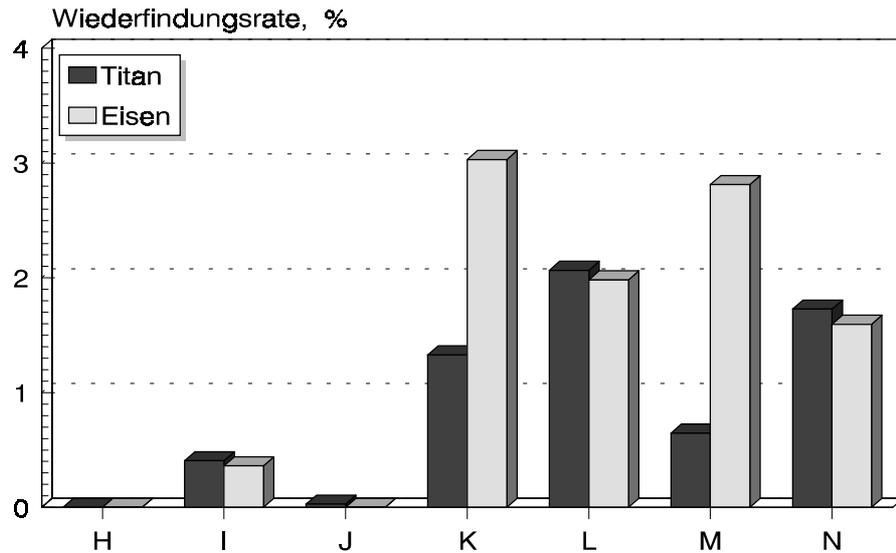


Abb. 4.4-8: Fe-dotiertes  $TiO_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti und Fe im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.4.3 Mo-dotiertes $TiO_2$

Die Wiederfindungsraten für Ti bei Versuchen mit Mo-dotiertem  $TiO_2$  sind denen beim reinen  $TiO_2$  relativ ähnlich (siehe Abb. 4.4-10 und Abb. 4.4-7). Der wiedergefundene Anteil an Mo ist zum Teil (Experimente H, I und J) niedriger, als im Falle der geschüttelten Suspensionen. Lediglich in den basischen Eluaten werden vergleichbare Konzentrationen an Mo festgestellt (siehe Abb. 4.4-9).

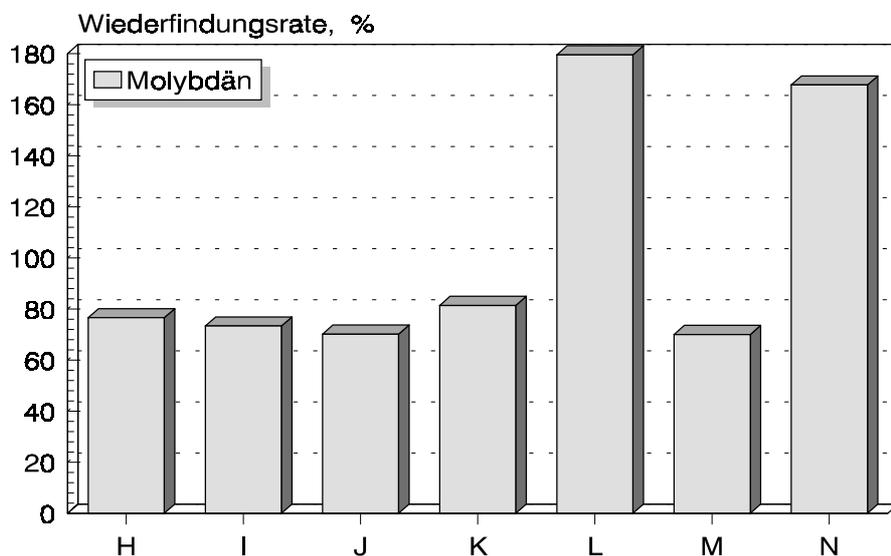


Abb. 4.4-9: Mo-dotiertes  $TiO_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti und Mo im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

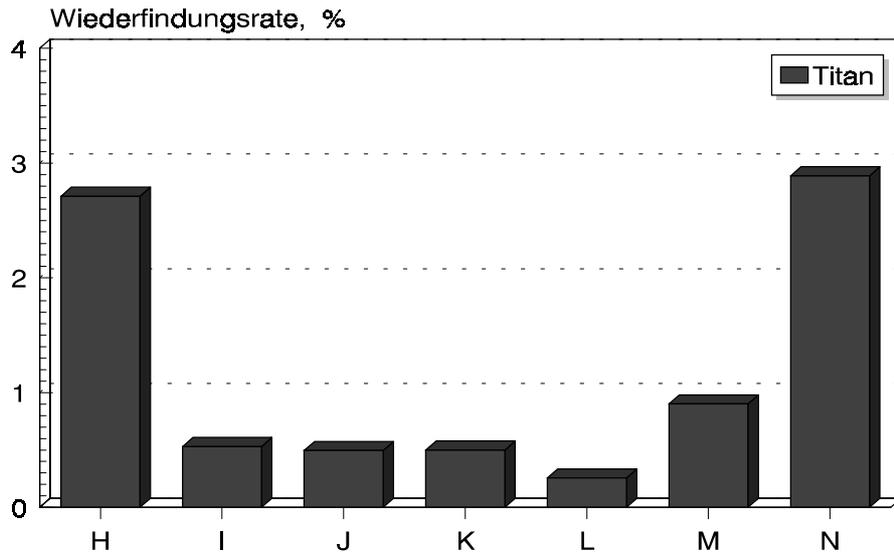


Abb. 4.4-10: Mo-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.4.4 Pt-dotiertes TiO<sub>2</sub>

Mit Ausnahme einer sauren Elutionslösung (Experiment M) vermochten alle Eluenten bei der Ultraschallbehandlung der Suspensionen Pt aus dem dotierten TiO<sub>2</sub> zu lösen, bzw. in kolloidale Teilchen zu überführen (siehe Abb. 4.4-11). In allen Eluaten wurde auch Ti nachgewiesen.

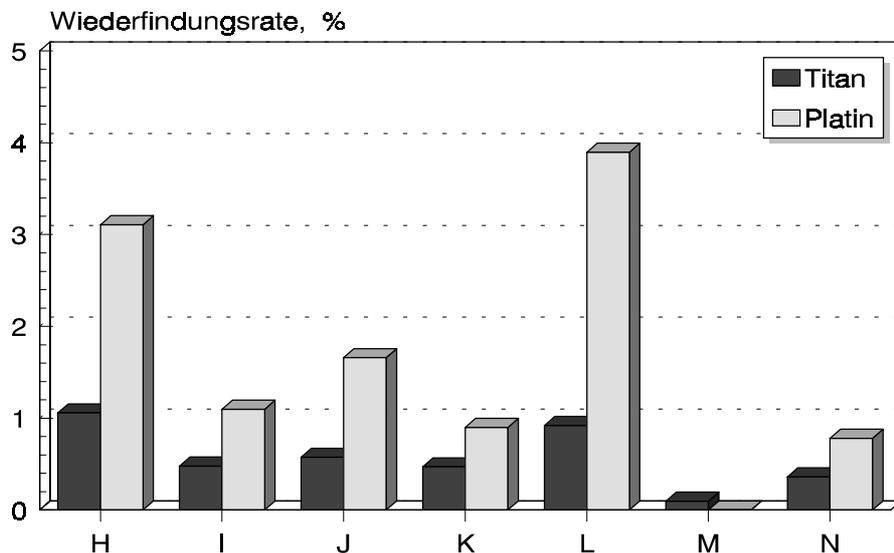


Abb. 4.4-11: Pt-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti und Pt im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.4.5 Ru-dotiertes TiO<sub>2</sub>

Im Falle des Ru-dotierten TiO<sub>2</sub> wurden in sauren und in basischen Eluaten nicht unbedeutliche Mengen an Ti, aber auch an Ru wiedergefunden (siehe Abb. 4.4-12). Die Wiederfindungsraten für beide Elemente war in den beiden basischen Eluaten jeweils etwas höher.

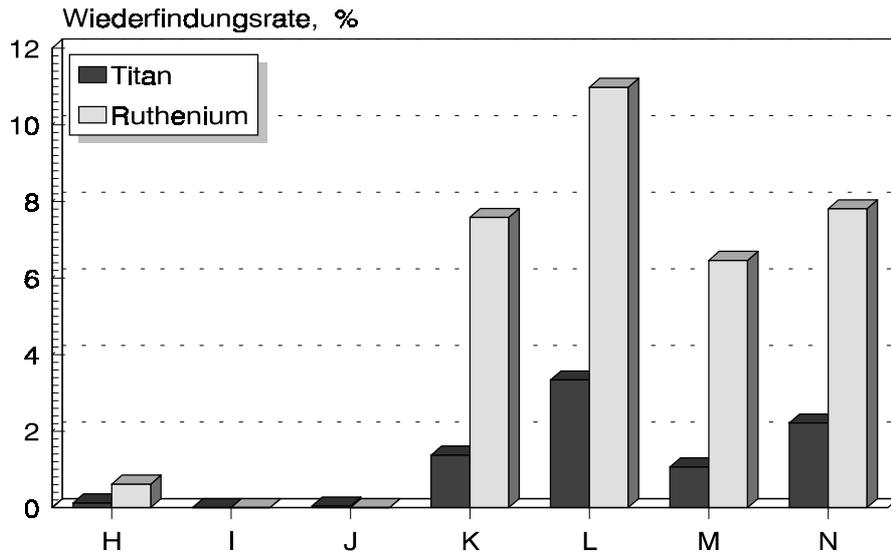


Abb. 4.4-12: Ru-dotiertes  $\text{TiO}_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti und Ru im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.5 Bestrahlungsversuche

##### 4.4.5.1 Reines $\text{TiO}_2$

In den Eluaten, die den Bestrahlungsversuchen in der Laborapparatur zum photokatalytischen Abbau von N-Verbindungen entstammen, wurde in fast allen Fällen sehr wenig oder gar kein Ti wiedergefunden. Dies kann an der Sorption der in sehr niedriger Konzentration vorliegenden Metallionen an den Gefäßwänden der Apparatur liegen. Im Gegensatz dazu wurde bei den Bestrahlungsversuchen im Batchreaktor

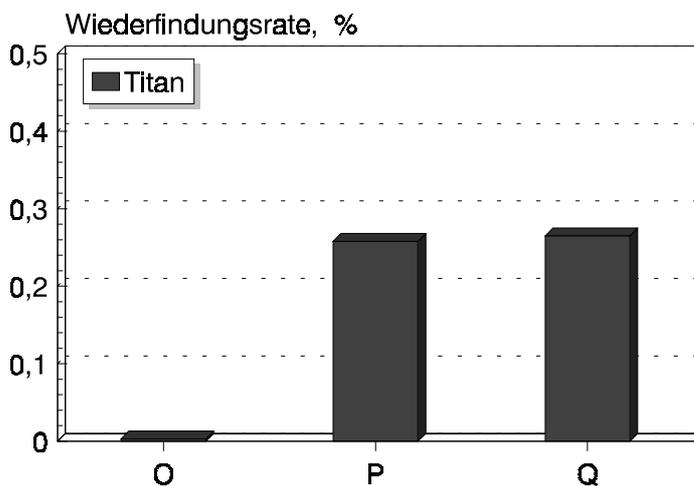


Abb. 4.4-13: Reines  $\text{TiO}_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

immer mindestens ein Element nachgewiesen.

Im Falle des reinen  $\text{TiO}_2$ -Pulvers wurde in der Laborapparatur beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  ein genauso großer Anteil an Ti ausgelaugt (Experiment P), wie im Batchreaktor in reinem Wasser (Experiment Q) (ca. 0,26 %, siehe Abb. 4.4-13).

#### 4.4.5.2 Fe-dotiertes $TiO_2$

Im Falle des Fe-dotierten  $TiO_2$  wurden beim  $NH_3/NH_4^+$ -Abbau (Experiment P) jeweils 0,16 % Ti und Fe gefunden. Dies lässt auf die Anwesenheit nicht abgetrennter Partikel schließen. Im Batchreaktor (Experiment Q) wurden mit 15,3 % ca. 100 mal soviel Fe, jedoch kein Ti gefunden (siehe Abb. 4.4-14). Fe ist das einzige Element, das in den Bestrahlungsversuchen (im Batchreaktor) in weitaus

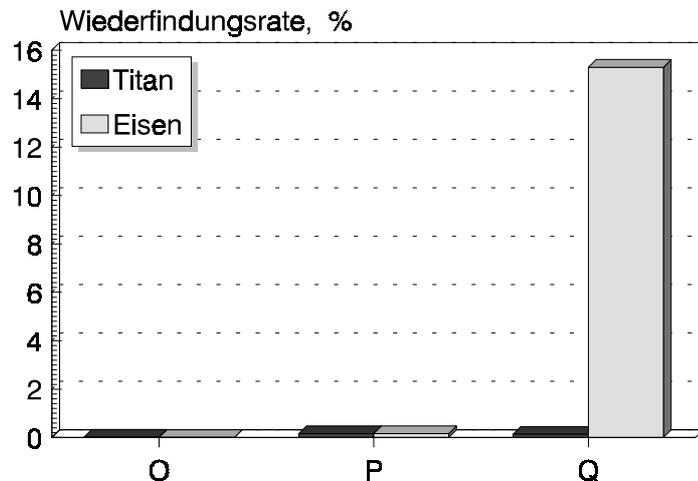


Abb. 4.4-14: Fe-dotiertes  $TiO_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti und Fe im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

höherem Maße wiedergefunden wurde, als in den geschüttelten Suspensionen.

#### 4.4.5.3 Mo-dotiertes $TiO_2$

Bei der Elution des Mo-dotierten  $TiO_2$  wurde in allen Eluaten Mo wiedergefunden (siehe Abb. 4.4-15). Im Batchreaktor wurde ca. 10 mal mehr Mo eluiert als in der Laborapparatur. Ti wurde lediglich im wässrigen Eluat aus dem Batchreaktor nachgewiesen. Wie bei allen anderen Bestrahlungsversuchen im Batchreaktor waren die Wiederfindungsraten für beide Elemente ähnlich hoch wie bei den geschüttelten Suspensionen für den Fall basischer Eluenten.

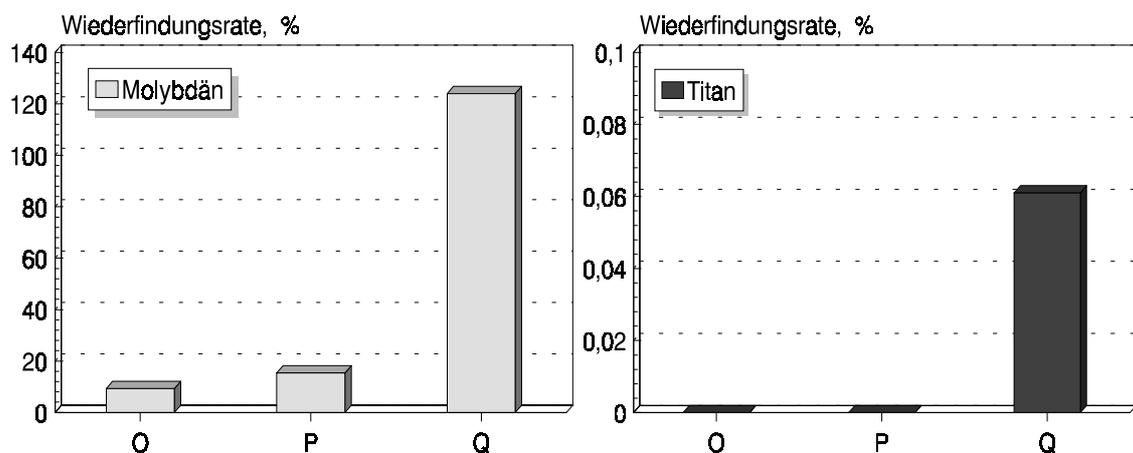


Abb. 4.4-15: Mo-dotiertes  $TiO_2$  - Ausgelaugter Anteil an Ti und Mo (a) im Eluat und (b) nur Ti (veränderte Skala) - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.5.4 Pt-dotiertes TiO<sub>2</sub>

Im Falle des Pt-dotierten TiO<sub>2</sub> wurden keine besonders hohen Konzentrationen an Pt oder Ti im Eluat festgestellt. Pt wurde lediglich im Eluat aus dem Batchreaktor wiedergefunden (siehe Abb. 4.4-16). Auch hier entspricht die Größenordnung der Wiederfindungsrate denen bei den geschüttelten basischen Suspensionen.

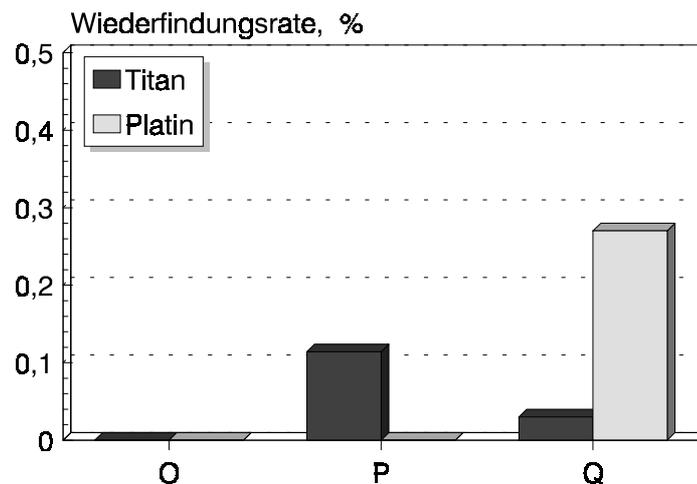


Abb. 4.4-16: Pt-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti und Pt im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.5.5 Ru-dotiertes TiO<sub>2</sub>

Auch für Ru-dotiertes TiO<sub>2</sub> entsprechen die Wiederfindungsraten bei den im Batchreaktor (Experiment Q) bestrahlten Suspensionen denen, die mit basischen Eluenten unter Schütteln erzielt wurden (siehe Abb. 4.4-17). Die Eluate aus den Bestrahlungsversuchen in der Laborapparatur enthielten weit weniger Ti, sowie Ru.

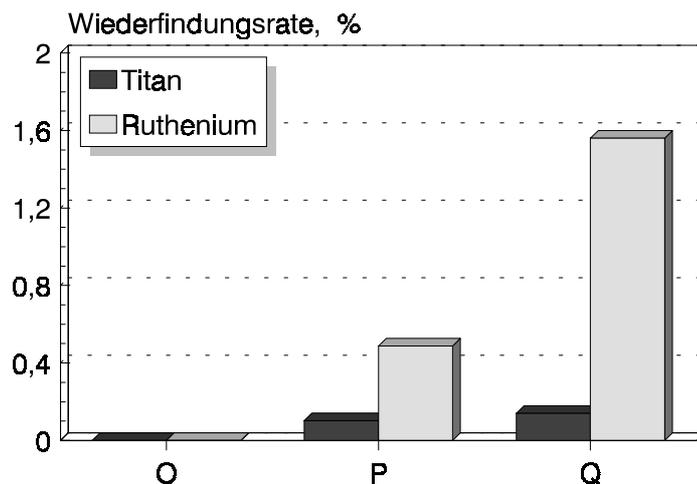


Abb. 4.4-17: Ru-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti und Ru im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

#### 4.4.6 Statistische Absicherung einiger Elutionsversuche

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Elutionsversuche wurden zwei Photokatalysatoren ausgewählt und mit denjenigen Elutionsmittel wiederholt behandelt, die zuvor den größten Anteil an Dotierungselement zu eluieren vermochten. Es wurden zudem jeweils zwei verschiedene Eluent-Konzentrationen eingesetzt, um festzustellen, ob ein erhöhtes Angebot an Elutionen zu einer höheren Elutionsrate führt.

Der Fe-dotierte Photokatalysator wurde aufgrund guter Photokatalysatoreigenschaften ausgewählt. Das Mo-dotierte Pulver wurde aufgrund der extrem hohen Wiederfindungsraten bei den vorangegangenen Elutionsversuchen eingesetzt. Die Elutionenkonzentration betrug jeweils 10<sup>-4</sup> mol/l (k<sub>1</sub> - k<sub>4</sub> und n<sub>1</sub> - n<sub>4</sub>) und 10<sup>-2</sup> mol/l

(K<sub>1</sub> - K<sub>3</sub> und N<sub>1</sub> - N<sub>3</sub>) an HCl (n / N), bzw. NaOH (k / K). Es wurde jeweils 16 h unter Ultraschallbehandlung eluiert (siehe Kap 4.5.1).

In Abb. 4.4-18 sind die Ergebnisse der wiederholten Elutionsversuche mit Fe-dotiertem TiO<sub>2</sub> graphisch dargestellt. Bei einer HCl-Konzentration von 10<sup>-4</sup> mol/l findet sich nur ein unwesentlich geringerer Anteil an Ti im Eluat wieder als an Fe. Bei einer Eluentkonzentration von 10<sup>-2</sup> mol/l ist eine signifikante Elution von Fe zu beobachten. Die Ergebnisse beider Versuche waren gut reproduzierbar.

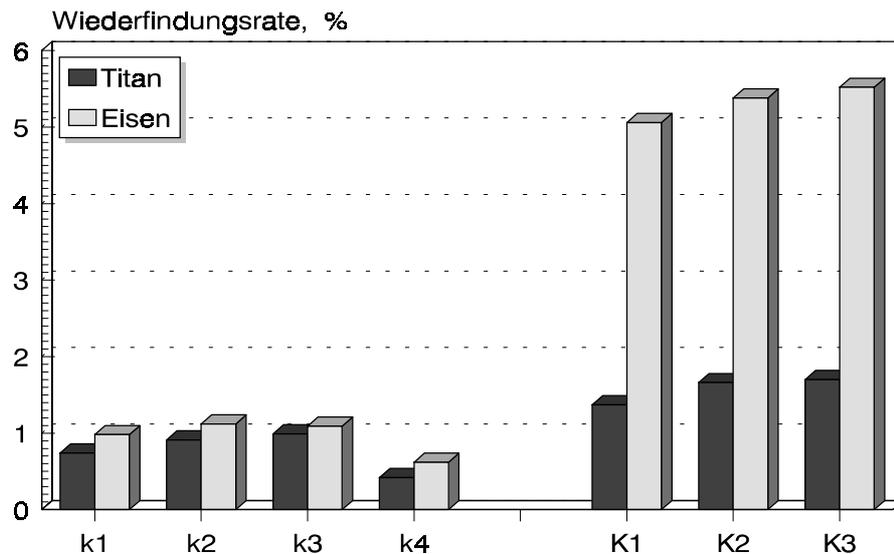


Abb. 4.4-18: Fe-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti und Fe im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

Im Falle des Mo-dotierten TiO<sub>2</sub> wurde ebenfalls eine Zunahme der Wiederfindungsrate für Mo mit der Konzentration des Eluenten festgestellt (siehe Abb. 4.4-19). Die bei einer NaOH-Konzentration von 10<sup>-4</sup> mol/l recht hohen Wiederfindungsraten für Mo konnten unter Verwendung eines Eluenten mit einer Konzentration an NaOH von 10<sup>-2</sup> mol/l noch gesteigert werden. Auch diese Elutionsversuche waren gut reproduzierbar.

In Tab. 4.4-3 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen für die wiederholten Elutionsversuche für beide Photokatalysatoren dargestellt.

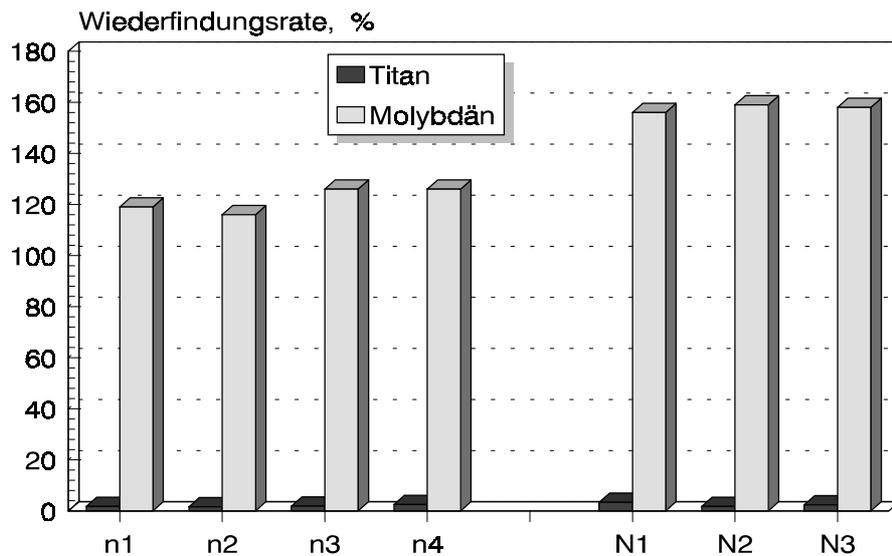


Abb. 4.4-19: Mo-dotiertes TiO<sub>2</sub> - Ausgelaugter Anteil an Ti und Mo im Eluat - Elutionsmittel und -bedingungen siehe Tab. 4.4-2

Tab. 4.4-3: Reproduzierbarkeit von Elutionsversuchen. Mittelwerte und Standardabweichungen wiederholter Elutionsversuche mit Fe- und Mo-dotiertem TiO<sub>2</sub>

Dot.-Element	Experiment	$\bar{X}_{Ti}$	$\bar{X}_{Dot.}$
Fe	k1 - k40	0,8 ± 0,3 %	1,0 ± 0,2 %
Fe	K1 - K3	1,6 ± 0,2%	5,3 ± 0,2 %
Mo	n1 - n4	2,0 ± 0,4 %	122 ± 5 %
Mo	N1 - N3	2,5 ± 0,9 %	158 ± 2%

$$\text{mit } \bar{X}_{Ti} = 100 \cdot \langle c_{th. (Ti)} / c_{exp. (Ti)} \rangle \text{ und } \bar{X}_{Dot.} = 100 \cdot \langle c_{th. (Dot.)} / c_{exp. (Dot.)} \rangle$$

#### 4.4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden Elutionsversuche mit einem reinen (B 33) und vier dotierten TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren (B 44, B 15, B 18 und B 37) durchgeführt. Die Eluate wurden durch Zentrifugieren und Abpipettieren vom Feststoff abgetrennt und mittels ICP-OES analysiert. Die Nachweisgrenzen für alle darin enthaltenen Dotierungselemente (Fe, Mo, Pt und Ru), sowie für Ti wurden bestimmt, um die Signifikanz der Ergebnisse der Elutionsversuche sicherzustellen. Sie lagen für alle untersuchten Elemente im ng/ml-Bereich. Als Elutionsmittel wurden neben Wasser Lösungen von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, EDTA und je zweier Säuren und Laugen verwendet. Alle Elutionen sind als Bestandteile natürlicher Gewässer, Abwasser oder der Lösungen bei der photokatalytischen Detoxifizierung relevant. Die Elutionenkonzentrationen lagen dabei jeweils im mmol/l-Bereich. Die TiO<sub>2</sub>-Pulver wurden neben einfachen Versuchen zur Elution auch einer Ultraschallbehandlung und Bestrahlung ausgesetzt.

#### *ELUTION MIT VERSCHIEDENEN WASSERINHALTSSTOFFEN*

Mit Ausnahme von Fe wurden von allen Dotierungselementen und Ti Spuren in basischen Eluaten gefunden; Pt wurde zu 1 - 2 % und Ru zu 1,5 - 3 % darin wiedergefunden. Fe wurde in den sauren Eluaten zu ca. 5 % wiedergefunden.

Beim Mo lagen die Wiederfindungsraten teilweise über 100 %. Dies läßt zwar auf systematische Fehler bei der Bestimmung rückschließen, da die Wiederfindungsraten in allen Fällen jedoch sehr hoch (über 80 %) waren, kann zumindest davon ausgegangen werden, daß in allen Eluaten eindeutig großen Teile des Mo in gelöster Form vorlagen.

#### *ELUTION UNTER ULTRASCHALLBEHANDLUNG*

Durch eine zusätzliche Behandlung der Photokatalysatoren mit Ultraschall bei 40 °C sollte eine mechanische Belastung und Verwitterung der Pulver simuliert werden. Es wurde in allen Eluaten ein erhöhter Anteil an Ti gefunden (bis zu 5 %). Dies ließ darauf schließen, daß bei der Ultraschallbehandlung kolloidale Partikel gebildet wurden, die durch Zentrifugieren nicht vollständig abgetrennt werden konnten. Auch die Wiederfindung von Fe in den basischen Eluaten kann darauf zurückzuführen sein. Die Wiederfindungsrate für Fe in den sauren Eluaten betrug lediglich ca. 3 %. Mo wurde ebenfalls in etwas geringerem Maße gefunden. Pt wurde wiederum vor allem in basischer Lösung, aber auch in reinem Wasser gefunden, während Ru in allen sauren und basischen Eluaten bis zu einem Anteil von 11 % wiedergefunden wurde. Hier wurde allerdings auch Ti zu ca. 3 % wiedergefunden.

#### *STABILITÄT DER PHOTOKATALYSATOREN BEI BESTRAHLUNG*

Bestrahlungsversuche in der Apparatur, die zum photokatalytischen Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  verwendet wurde, erbrachten relativ geringe Wiederfindungsraten, was möglicherweise auf Sorptionseffekte an der großen Oberfläche des Rohrreaktors und der Schläuche lag. Bei weiteren Bestrahlungsversuchen in einem Batchreaktor mit reinem Wasser als Elutionsmittel wurden ähnliche Konzentrationen gefunden, wie zuvor in den Elutionsversuchen mit basischen Eluenten. Eine Ausnahme bildete erwartungsgemäß der Fe-dotierte Photokatalysator, aus dem im Laufe der 16 h Bestrahlungszeit 15 % des Fe herausgelöst wurden.

#### *STATISTISCHE ABSICHERUNG EINZELNER ELUTIONSERGEBNISSE*

Zur statistischen Absicherung einiger Versuche zur Elution von Dotierungselementen aus  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren wurden Elutionsversuche an Fe- und Mo-dotiertem  $\text{TiO}_2$  unter Ultraschallbehandlung mit HCl, bzw. NaOH in jeweils zwei verschiedenen Eluentenkonzentrationen durchgeführt. Zum einen konnte gezeigt werden, daß ein größeres Angebot an Eluenten zu einer höheren Elutionsrate führt, zum anderen erwiesen sich die Versuche als gut reproduzierbar.

#### 4.5 Weitere Charakterisierung der verwendeten Titandioxid-Photokatalysatoren

In den folgenden Kapiteln werden in allen Abbildungen lediglich die Namen der Photokatalysatoren aufgeführt. Ihre jeweilige Zusammensetzung ist in Tab. 7.1-1 - Tab. 7.1-3 aufgelistet.

##### 4.5.1 Bestimmung der spezifischen BET-Oberfläche reiner und dotierter $\text{TiO}_2$ -Pulver

Da die spezifische Oberfläche von Photokatalysatoren einen Einfluß auf dessen photokatalytische Eigenschaften hat, wurde die spezifische Oberfläche aller beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und einigen Alkylaminen eingesetzter  $\text{TiO}_2$ -Pulver nach der BET-Methode bestimmt. Dabei wurden jeweils 0,3 - 0,5 g Probe eingewogen, und im Meßröhrchen 1,5 h bei 200 °C im  $\text{N}_2$ -Strom ausgeheizt. Danach wurde zuerst der Sättigungsdruck  $p_\infty$  bestimmt und dann die Probe evakuiert. Das Totvolumen wurde anschließend mit He ermittelt. Die Adsorption wurde jeweils bei fünf verschiedenen Drücken ( $0,05 < p_{\text{rel}} < 0,2$ ) bestimmt.

##### 4.5.1.1 Reine, kommerziell erhältliche $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Wie in Abb. 4.5-1 wiedergegeben, liegt die spezifische BET-Oberfläche der meisten untersuchten reinen  $\text{TiO}_2$ -Pulver deutlich über derjenigen des P 25. Während die bei-

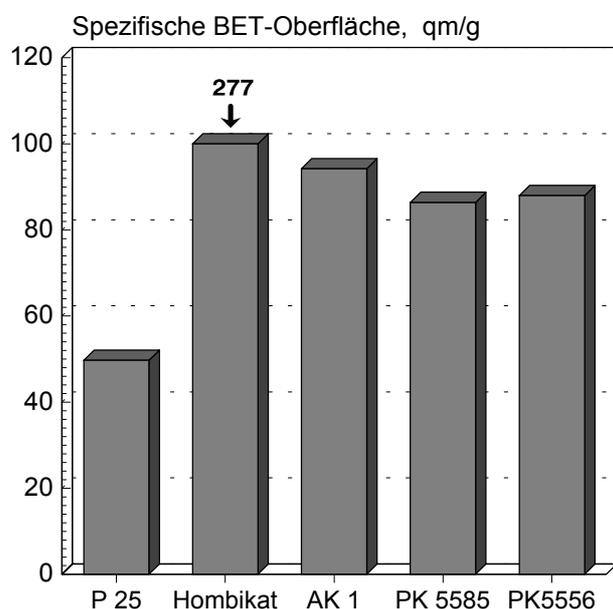


Abb. 4.5-1: Spezifische BET-Oberfläche kommerziell erhältlicher  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

den Anatas- und das Rutil-Pulver der Fa. Bayer jeweils eine spezifische BET-Oberfläche von 86 - 94  $\text{m}^2/\text{g}$  aufwiesen, waren es beim Hombikat UV 100 sogar 277  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Die in Kap 4.2.1.7 beschriebenen Ergebnisse zum Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , die unter Einsatz dieser  $\text{TiO}_2$ -Pulver erzielt wurden, lassen keinen Schluß auf einen Zusammenhang zwischen der photokatalytischen Aktivität und der spezifischen BET-Oberfläche zu.

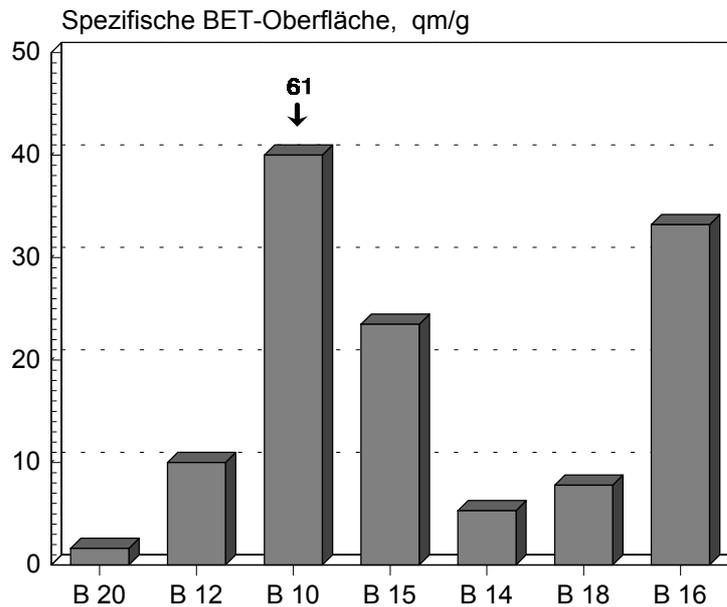
#### 4.5.1.2 Dotierte und beschichtete $TiO_2$ -Photokatalysatoren

Die ersten durch Hydrolyse von  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  dargestellten reinen und dotierten  $TiO_2$ -Photokatalysatoren waren bei einer Temperatur von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  getempert worden [274]. Wie *Abb. 4.5-2*

zu entnehmen ist, war die spezifische Oberfläche dieser  $TiO_2$ -Pulver recht unterschiedlich.

Insgesamt ist sie (mit Ausnahme des Cu-dotierten B 10) mit durchschnittlich  $14\text{ m}^2/\text{g}$  recht gering.

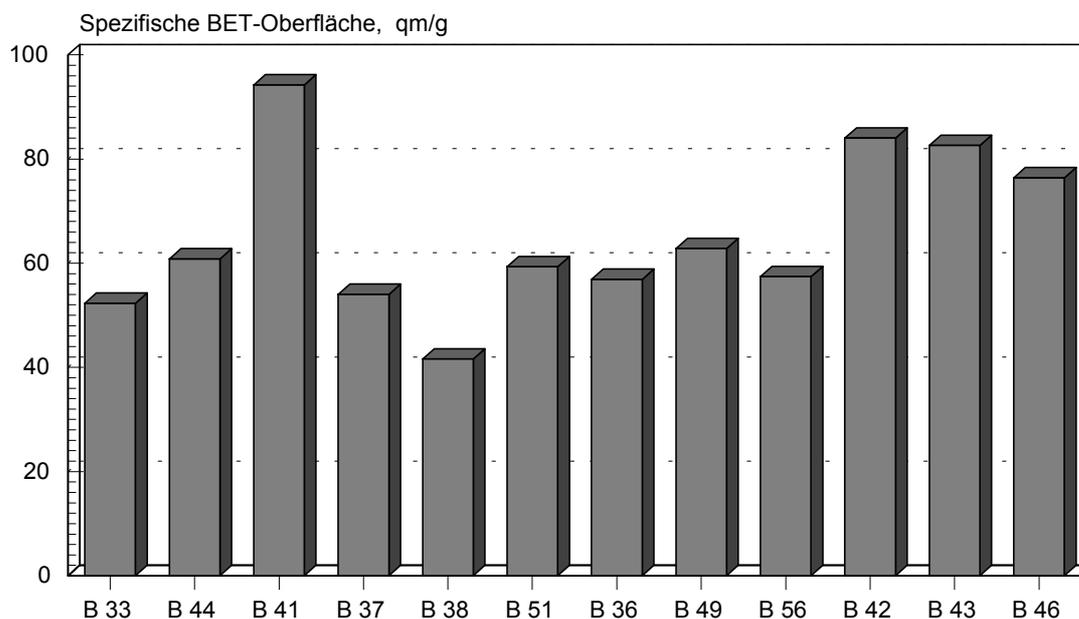
Wie in *Kap 4.2.1.9* beschrieben, waren auch die



*Abb. 4.5-2: Spezifische BET-Oberfläche bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  getempert, reiner und dotierter  $TiO_2$ -Photokatalysatoren.*

Abbauergebnisse welche mit bei dieser Temperatur getemperten  $TiO_2$ -Proben erreicht wurden nicht einheitlich.

*Abb. 4.5-3* zeigt die spezifische BET-Oberfläche verschiedener dotierter, bei einer Temperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  getempert,  $TiO_2$ -Photokatalysatoren. Mit Ausnahme des Cu-dotierten B 41 und des Rh-dotierten B 38 war die spezifische Oberfläche bei diesen  $TiO_2$ -Pulvern einheitlicher. Sie betrug durchschnittlich  $65 \pm 12\text{ m}^2/\text{g}$ . Dies ist deutlich höher als im Falle der bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  getemperten Proben.

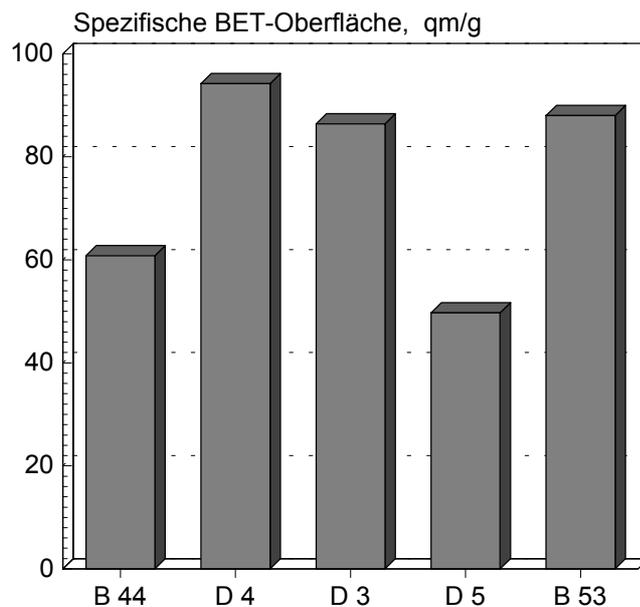


*Abb. 4.5-3: Spezifische BET-Oberfläche bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  getempert, reiner und dotierter  $TiO_2$ -Photokatalysatoren.*

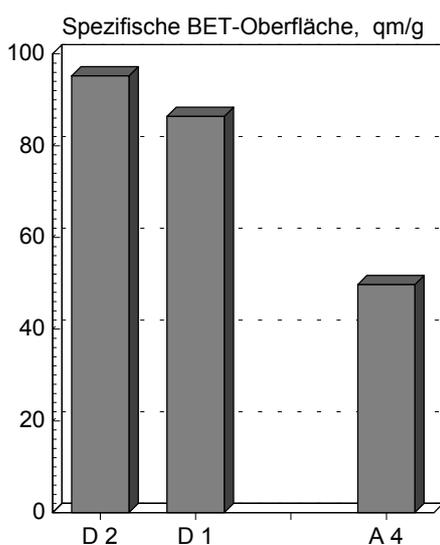
Betrachtet man die spezifische Oberfläche der edelmetalldotierten Photokatalysatoren (B 37, B 38, B 51, B 36, B 49, B 56), so ist hier ein Zusammenhang zwischen den in *Abb. 4.2-42* aufgetragenen Abbauraten für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  und den in *Abb. 4.5-3* aufgetragenen Werten für die spezifische Oberfläche zu sehen. Es ergibt sich jeweils ein niedrigerer Wert für das Rh-dotierte B 38, sowie ein höherer Wert für das Pt-dotierte B 49. Die Oberflächen der Ni-, Co- und Ag-dotierten Photokatalysatoren B 42, B 43 und B 46 sind relativ groß im Vergleich zu den mit ihnen erreichten Abbauraten für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  (siehe *Abb. 4.2-45*).

Innerhalb dieser Gruppe von drei  $\text{TiO}_2$ -Pulvern der Trend für Abbauraten und BET-Oberfläche gleich. Beim Einsatz des Cu-dotierten B 41, welches die größte Oberfläche der bei  $400^\circ\text{C}$  getemperten  $\text{TiO}_2$ -Pulver besitzt, wurde auch eine relativ hohe Abbauraten erzielt.

Bei der Betrachtung der spezifischen BET-Oberfläche beschichteter  $\text{TiO}_2$ -Pulver (siehe *Abb. 4.5-4*), ist zunächst zu erkennen, daß die BET-Oberfläche des B 44 durch Be-



*Abb. 4.5-4: Spezifische BET-Oberfläche eines Fe-dotierten und einiger Pt- und Cu-beschichteter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren. Getempert bei  $400^\circ\text{C}$*



*Abb. 4.5-5: Spezifische BET-Oberfläche verschiedener  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren*

schichten mit Pt oder Cu (D 3, D 5, B 53) um durchschnittlich ca. 50 % erhöht wurde. Im Falle des reinen B 33 (siehe *Abb. 4.5-3*) wurde durch eine Beschichtung mit Pt keine signifikante Veränderung der Oberfläche erzielt.

Die spezifische BET-Oberfläche ist bei diesen  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren nicht mit der Abbauraten korreliert.

In *Abb. 4.5-5* ist die spezifische BET-Oberfläche für drei recht unterschiedliche  $\text{TiO}_2$ -Pulver wiedergegeben. D 2 (rein) und D 1 (Cu-dotiert) sind zwei Photokatalysatoren, die aus einem Gelsynthetisiert wurden. Diese Methode wird für Darstellung mikroporöser Pulver empfohlen. Mit

ca.  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  ist die BET-Oberfläche hier auch höher, als die der meisten anderen aus einer Lösung synthetisierten Pulver. Die unter Einsatz dieser Photokatalysatoren erzielten Abbauraten (siehe *Abb. 4.2-36* und *Abb. 4.2-38*) lagen allerdings nicht besonders hoch. Die spezifische Oberfläche des Cu-dotierten A 4 ist nur ca. halb so hoch, die unter Verwendung dieses  $\text{TiO}_2$ -Pulvers erzielte Abbauraten allerdings ca. doppelt so hoch, wie im Falle der beiden anderen Photokatalysatoren. Auch hier zeigte sich, daß die Oberfläche von  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren nur für solche Proben zu vergleichen ist, die auf sehr ähnliche Weise dargestellt wurden. Nur im Falle gleicher Versuchsbedingungen und ähnlicher Dotierungselemente konnten Vergleiche bezüglich Abbauraten und spezifischer Oberflächen angestellt werden.

#### 4.5.2 Bestimmung der Bandlücke reiner und dotierter $\text{TiO}_2$ -Pulver

Da die Bandlücke eines als Photokatalysator eingesetzten Halbleiters einen wesentlichen Einfluß auf dessen photokatalytische Aktivität haben kann, wurde die Bandlücke aller beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  eingesetzten  $\text{TiO}_2$ -Pulver bestimmt. Sie soll ebenso wie die spezifische BET-Oberfläche zur Diskussion der photokatalytischen Aktivität der  $\text{TiO}_2$ -Pulver herangezogen werden.

Die Bestimmung der Bandlücke erfolgte über Messungen der diffusen Reflektion mit Hilfe der in *Abb. 3.3-2* wiedergegebenen Vorrichtung. Dabei wurde die Probe mit  $\text{BaSO}_4$  als im relevanten Strahlungsbereich nicht absorbierender Substanz ("Weißstandard") im Verhältnis von ca. 1 : 10 vermischt. Die Absorption wurde im Bereich der Absorptionskante bestimmt, wobei zumeist ein Wellenlängen-Bereich zwischen 280 - 450 nm gescannt wurde. Die Bandlücke läßt sich mithilfe dieser Methode mit einer Genauigkeit von 0,1 eV bestimmen [283].

##### 4.5.2.1 Reine $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Zunächst wurden reine, kommerziell erhältliche und neu synthetisierte  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren untersucht. Die gefundenen Bandlücken und die daraus resultierenden Grenzwellenlängen unterhalb denen eine Anregung stattfindet, sind in *Abb. 4.5-6* wiedergegeben.

Die  $\text{TiO}_2$ -Pulver P 25, Hombikat UV 100, AK 1, B 33 und D 2 besitzen alle eine Bandlücke im Bereich zwischen 3,56 und 5,68 eV. Die Bandlücke des PK 5585 ist demgegenüber nur geringfügig rot-verschoben. Beim PK 5556, welches zu 100 % aus Rutil besteht und dem B 20, welches bei  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert wurde, ist die Bandlücke jeweils signifikant rot-verschoben. Sie können schon mit Strahlung oberhalb einer Wellenlänge von 385, bzw. 396 nm angeregt werden, während die Grenzwellenlänge beim P 25 bei 336 nm liegt. Die größte Bandlücke von allen untersuchten reinen  $\text{TiO}_2$ -Pulvern besitzt das besonders feinteilige P 25.

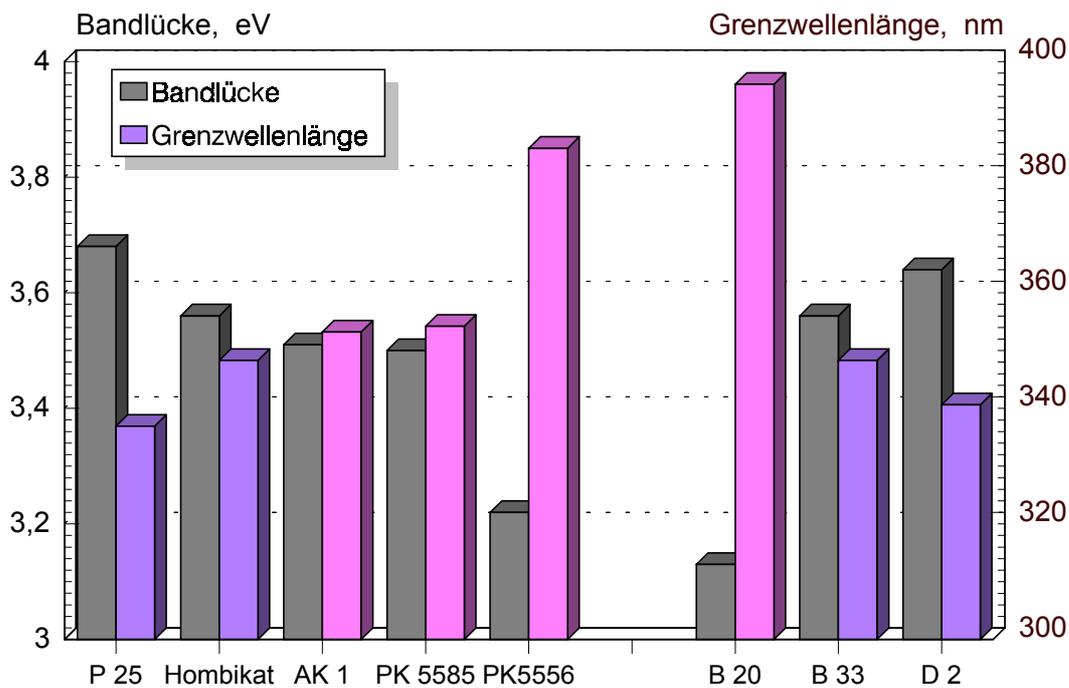


Abb. 4.5-6: Bandlücken und Grenzwellenlängen reiner, kommerziell erhältlicher und neu synthetisierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Die Grenzwellenlängen sind farblich hervorgehoben. Als Bezugspunkt wurden das reine kommerziell erhältliche P 25 und das neu synthetisierte B 33 gewählt:

- Grenzwellenlänge im Bereich zwischen P 25 und B 33
- Grenzwellenlänge rot-verschoben gegenüber B 33
- Grenzwellenlänge leicht blau-verschoben gegenüber P 25
- Grenzwellenlänge blau-verschoben gegenüber P 25

#### 4.5.2.2 Dotierte und beschichtete $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

In Abb. 4.5-7 sind die Bandlücken und die korrespondierenden Grenzwellenlängen einiger Fe-dotierter und Pt- und Cu-beschichteter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren graphisch dargestellt.

Die Bandlücke des Fe-dotierten B 44, welches bei einer Temperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  getempert wurde, liegt im selben Energiebereich, wie die des P 25 und des B 33. Im Falle des bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  getemperten B 12 ist sie wie im Falle des bei derselben Temperatur behandelten B 20 im Vergleich dazu rot-verschoben. Im Falle des mit Fe-dotierten und mit 0,01 Mol % Pt-beschichteten D 4, wie auch des reinen, mit 2 Mol % Pt beschichteten D 5 (Tempertemperatur:  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) ist die Bandlücke (wie auch die des Fe-dotierten und Cu-beschichteten B 53) dem P 25 gegenüber leicht blau-verschoben, während bei einer Beschichtung mit 2 Mol % Pt die Bandlücke zu noch höheren Energien verschoben ist.

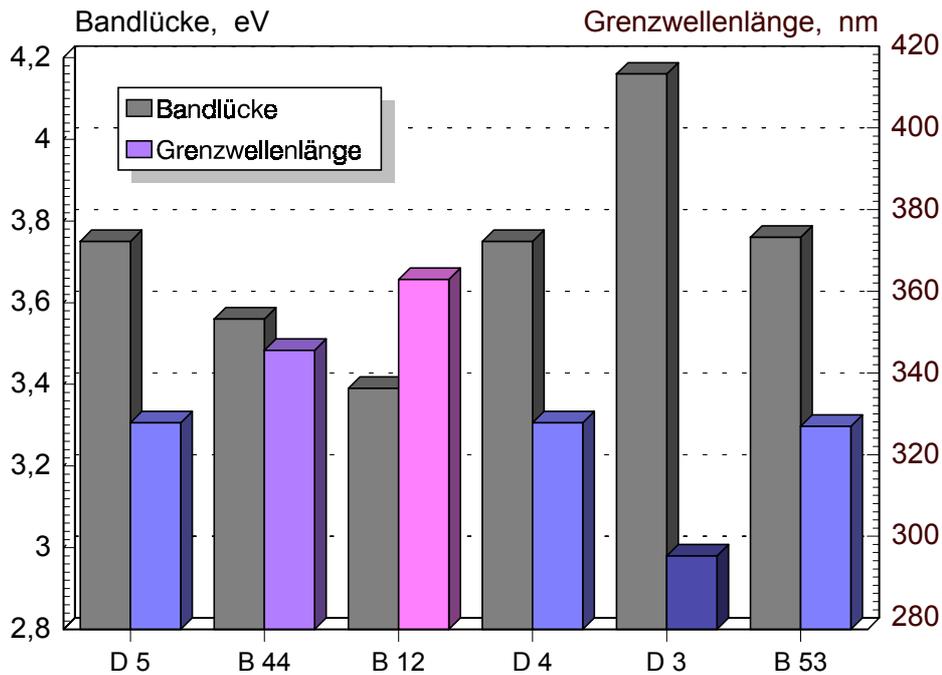


Abb. 4.5-7: Bandlücken und Grenzwellenlängen Fe-dotierter, sowie Pt- und Cu-beschichteter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Betrachtet man die Bandlücken der Cu-dotierten Photokatalysatoren (siehe Abb. 4.5-8), so fällt wiederum eine Rot-Verschiebung im Falle des bei 650 °C getemperten B 10 auf, während sie bei den bei 400 °C getemperten A 4 und B 41 im selben Bereich liegt,

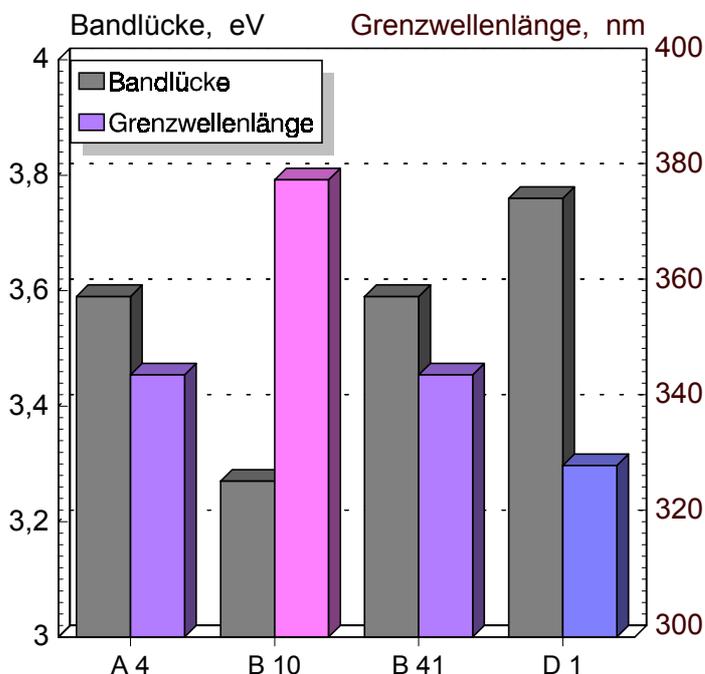


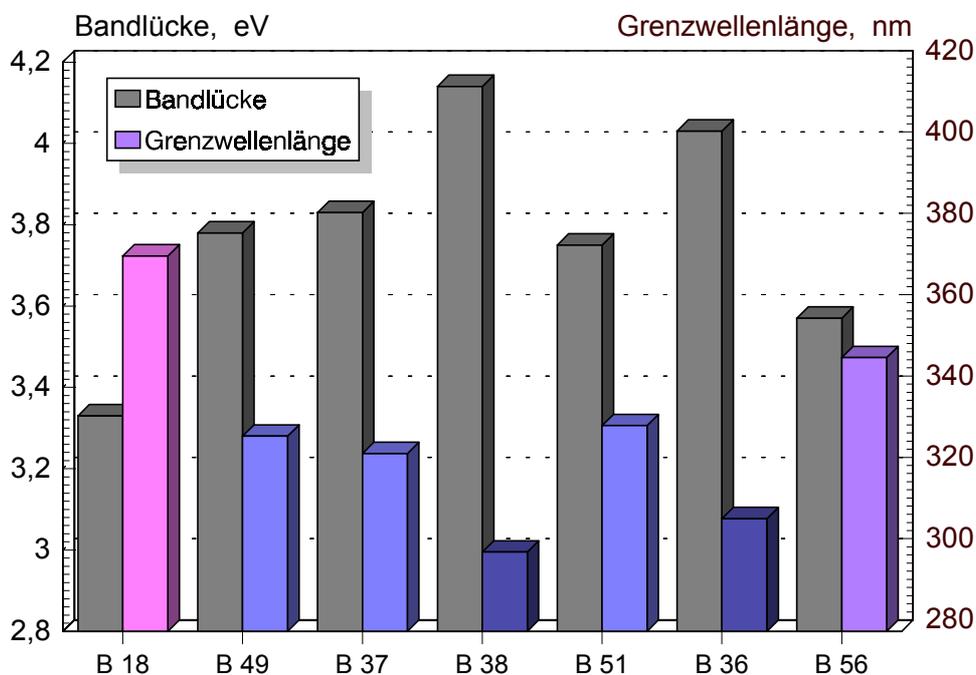
Abb. 4.5-8: Bandlücken und Grenzwellenlängen Cu-dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

wie die des P 25 und B 33. Im Falle des aus einem Gel dargestellten D 1 ist die Bandlücke demgegenüber leicht blau-verschoben. Auch gegenüber dem auf gleichem Wege synthetisierten reinen D 20 liegt sie bei höheren Energien.

Abb. 4.5-9 zeigt eine graphische Darstellung der Bandlücken einiger edelmetalldotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren. Wie auch im Falle der anderen bei 650 °C getemperten  $\text{TiO}_2$ -Pulver liegt die

Bandlücke des Pt-dotierten B 18 bei niedrigeren Energien, als die der anderen edelmetalldotierten Photokatalysatoren. Mit Ausnahme des Au-dotierten B 56, dessen

Bandlücke im Bereich zwischen der des P 25 und der des B 33 liegt, sind die Bandlücken aller anderen in *Abb. 4.5-9* erwähnten  $\text{TiO}_2$ -Pulver demgegenüber blau-verschoben. Besonders groß ist die Bandlücke der Rh-dotierten B 38 und Ir-dotierten B 36, mit 4,14, bzw. 4,03 eV.



*Abb. 4.5-9: Bandlücken und Grenzwellenlängen edelmetalldotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren*

Die in *Abb. 4.5-10* wiedergegebenen Bandlücken verschiedener dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren liegen in Energiebereichen, die nach den bisherigen Untersuchungen zu erwarten gewesen wären. Die bei 650 °C getemperten Proben (B 14, B 15 und B 16 - Mo-, V- und Zr-dotiert) besitzen eine dem P 25 und B 33 gegenüber rot-verschobene Bandlücke. Das Ag-dotierte B 46 liegt wie die übrigen mit je 2 Mol % eines Elementes der 11. Gruppe des Periodensystems dotierten, bei 400 °C getemperten Proben bei 3,56 - 3,58 eV, während die Ni- und Co-dotierten B 42 und B 43 mit 3,61 und 3,62 eV genau wie das Fe-dotierte B 44 (jeweils Elemente der 3. Periode des PSE) im selben Bereich liegen.

Insgesamt lassen die Bandlückenenergien der bei einer Temperatur von 650 °C getemperten  $\text{TiO}_2$ -Pulver die Vermutung zu, daß bei dieser Temperatur bereits zumindest teilweise ein Übergang von der Anatas- zur Rutilmodifikation stattgefunden hat. Die Bandlücke von Rutil liegt ca. 0,2 eV niedriger, als die des Anatas.

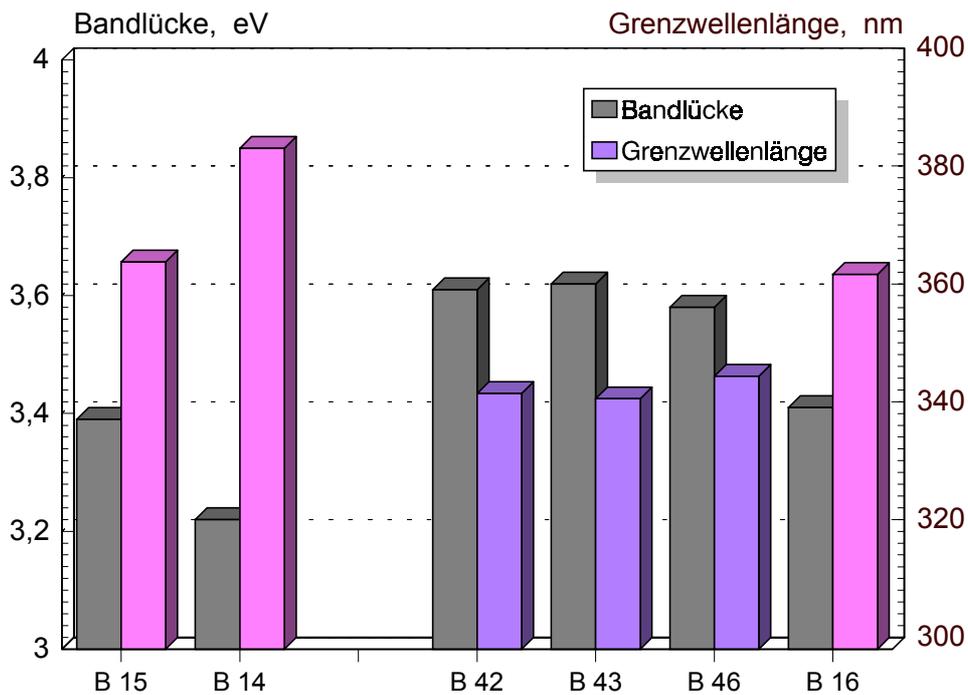


Abb. 4.5-10: Bandlücken und Grenzwellenlängen verschiedener dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

#### 4.5.3 Röntgenbeugung an dotierten $\text{TiO}_2$ -Pulvern

Da die Größe der Bandlücke der bei einer Temperatur von  $650\text{ }^\circ\text{C}$  getemperten  $\text{TiO}_2$ -Pulver darauf hindeutete, daß bereits bei dieser Temperatur eine Phasenumwandlung vom Anatas zum Rutil stattfindet, wurde versucht die jeweilige  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen einiger Pulver mittels Röntgenbeugung zu bestimmen. Es wurden Guinier-Aufnahmen einiger reiner und dotierter Photokatalysatoren angefertigt, die jedoch, wenn überhaupt nur diffuse Reflexe zeigten, d.h. die Pulver waren röntgenamorph. Daher konnte die Vermutung bezüglich einer Phasenumwandlung schon bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  auf diesem Wege nicht bestätigt werden.

#### 4.5.4 EDX-Analyse dotierter und beschichteter $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren

Um festzustellen, ob die Oberfläche der beschichteten  $\text{TiO}_2$ -Pulver reicher an Pt, bzw. Cu ist, als die der jeweils mit der gleichen Menge an Pt und Cu dotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver, wurden mithilfe der EDX Oberflächenanalysen durchgeführt (siehe auch Kap. 4.4.4). Dazu wurden zum einen alle zum Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  verwendeten beschichteten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren analysiert; zum Vergleich wurden jeweils zwei bei verschiedenen Temperaturen getemperte, mit Fe, Pt und Cu dotierte Proben untersucht. Es wurden jeweils nur Ti und die zur Dotierung und Beschichtung verwendeten Elemente bestimmt. Sauerstoff konnte nur qualitativ nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tab. 4.5-1 aufgelistet. Die sehr hohen Standardabweichungen bei jeweils fünf Messungen sind wahrscheinlich in der Inhomogenität der Proben begründet. Dies könnte auch erklären, warum die Abweichungen im Falle der Beschichtungen

nicht höher sind, als bei den Dotierungen und für Pt nicht höher sind, als für Fe und Cu. Pt liegt in jedem Falle bei Beschichtungen elementar vor und bildet Inseln [40, 102], die festzustellen, die Auflösung des Spektrometers allerdings nicht ausreicht.

Beim Cu-beschichteten TiO<sub>2</sub> (B 53) konnte keine signifikant höhere Konzentration an Cu an der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Partikel gefunden werden, als bei den beiden Cu-dotierten TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren (B 10 und B 41). Im Falle des Pt konnte lediglich beim mit 2 Mol % beschichteten, Fe-dotierten D 3 eine signifikante Erhöhung (um ca. 50 %) der Konzentration an Pt an der Oberfläche gegenüber den Pt-dotierten TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren festgestellt werden. Beim Pt-beschichteten reinen TiO<sub>2</sub> (B 5) wurde nur eine unwesentlich höhere Oberflächenkonzentration an Pt gegenüber dem Pt-dotierten TiO<sub>2</sub> gefunden, während beim mit nur 0,1 Mol % an Pt beschichteten D 4 das Nachweisvermögen des Spektrometers nicht zur Bestimmung von Pt ausreichte.

Tab. 4.5-1: Mittels EDX-Analyse gefundener Anteil an Dotierungs- oder Beschichtungselement

Photokatalysator	Dotierungselement	$\bar{x}_D$ , %	$\sigma$ , %	Beschichtung	$\bar{x}_B$ , %	$\sigma$ , %
B 44	Fe	1,7	0,5	-	-	-
B 12	Fe	1,4	0,3	-	-	-
D 3	Fe	1,8	0,2	Pt	3,1	0,9
D 4	Fe	1,6	0,3	Pt	0,17*	0,06*
B 49	Pt	2,1	0,7	-	-	-
B 18	Pt	1,8	0,5	-	-	-
D 5	-	-	-	Pt	2,3	0,6
B 41	Cu	1,6	0,5	-	-	-
B 10	Cu	1,6	0,4	-	-	-
B 53	Fe	1,7	0,5	Cu	1,8	0,5

\* zurückgerechnet aus bestimmtem Anteil an Ti

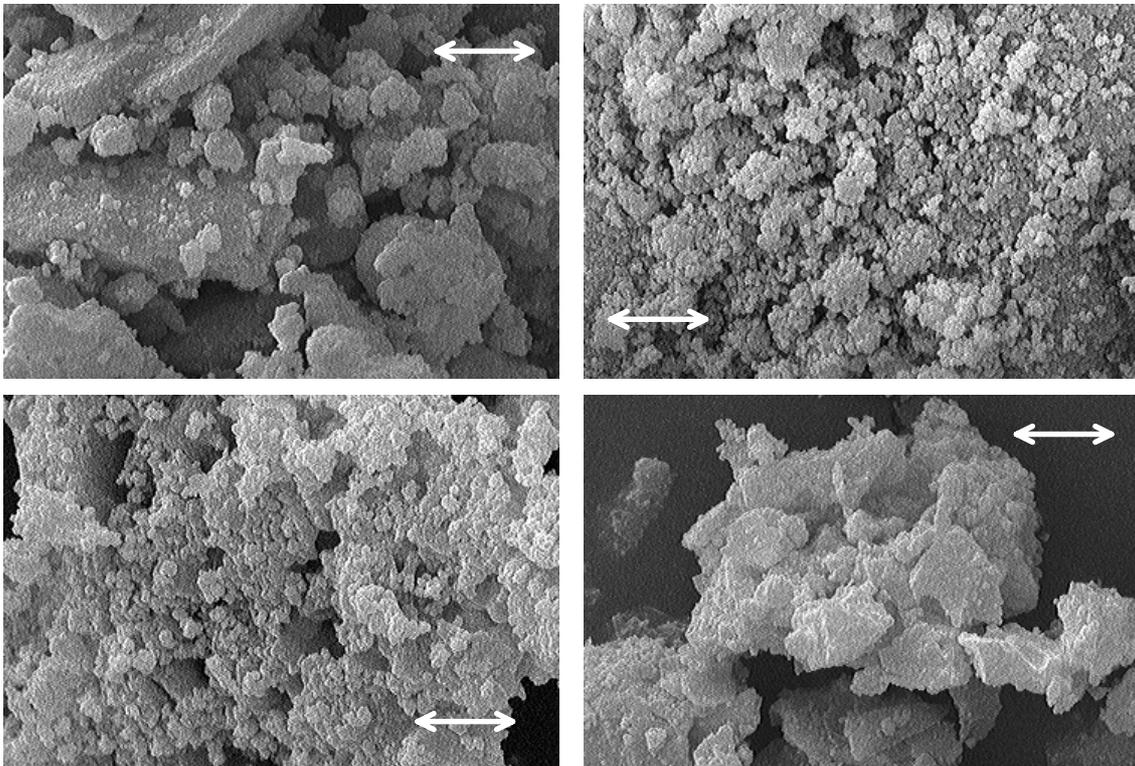
#### 4.5.5 REM-Aufnahmen zur Bestimmung von Partikelgrößen

Zur Bestimmung der Teilchengröße und Partikelgrößenverteilung wurden REM-Aufnahmen ausgewählter TiO<sub>2</sub>-Pulver angefertigt. Die Pulver wurden mittels doppelseitiger, leitender Klebefolie auf den Probenträgern aufgebracht und mit Au beschichtet. Die Beschichtung war notwendig, da unbeschichtete Pulver sich negativ aufluden und die einzelnen Partikel quasi auseinandergesprengt wurden. Dies führte zu sehr unscharfen Abbildungen, vor allem bei sehr großen Vergrößerungen. Um bei

ausreichender Auflösung eine Vergrößerung von 100 000 (100 K) zu erreichen, wurde anstelle der üblichen W-Elektrode ein  $\text{LaB}_6$ -Kristall verwendet.

Die Partikelgröße und insbesondere deren Verteilung sind relativ schwierig aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen abzuschätzen, zumal wenn nicht einzelne Partikel, sondern ganze Schichten abgebildet sind. Die nachfolgenden REM-Bilder ermöglichen darum lediglich eine grobe Abschätzung der mittleren Partikelgröße und der Morphologie der  $\text{TiO}_2$ -Partikel.

Wie anhand von *Abb. 4.5-11* zu erkennen ist, bestehen B 44 (o.l.) und B 37 (u.r.) aus unterschiedlich stark zusammengebackenen Klumpen kleinerer Teilchen, während B 15 (o.r.) und B 18 (u.l.) aus kleineren Agglomeraten kleiner Partikel bestehen. Dies kann durch unvollständiges zerkleinern des getemperten Produktes im Falle von B 44 und B 37 bedingt sein.



*Abb. 4.5-11: REM-Aufnahmen der Fe-, Mo-, Pt- und Ru-dotierten Pulver B 44, B 15, B 18 und B 37 bei einer Vergrößerung von 10 K. Die Markierung entspricht einer Strecke von 2,0  $\mu\text{m}$ .*

Aus den Aufnahmen in *Abb. 4.5-12*, ist deutlich zu erkennen, daß das Hombikat UV 100 (l.) aus größeren Partikeln besteht als das P 25 (r.).

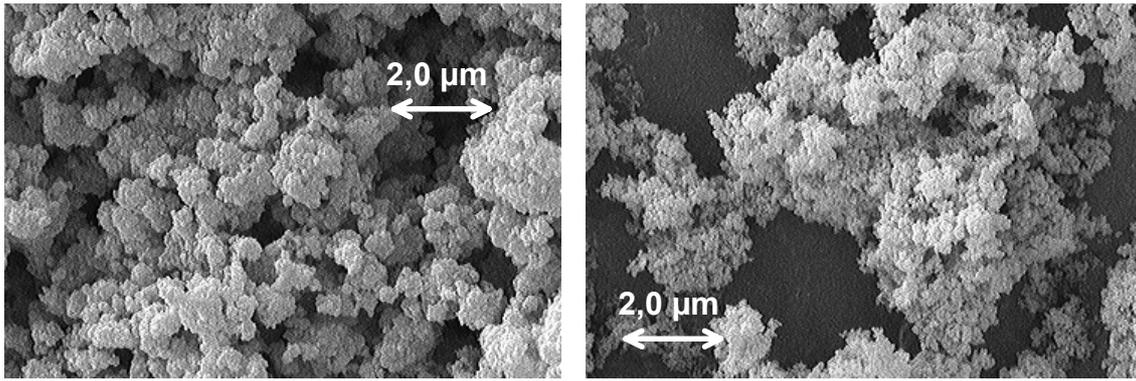


Abb. 4.5-12: REM-Aufnahmen des Hombikat UV 100 und des P 25 bei einer Vergrößerung von 10 K. Die Markierung entspricht einer Strecke von 2,0  $\mu\text{m}$ .

Aus Abbildungen bei 10 000-facher (10 K) und 45 000-facher (45 K) Vergrößerung wurden jeweils ca. 20 gut erkennbare Partikel ausgewählt und deren Höhe und Breite gemessen. Die so ermittelten Durchmesser wurden jeweils gemittelt. Für einige kommerziell erhältlichen  $\text{TiO}_2$ -Pulver und die Proben B 33, B 44, B 15, B 18 und B 37 wurden so folgende Durchmesser für einzelne Partikel bestimmt (Tab. 4.5-2):

Tab. 4.5-2: Partikeldurchmesser, die aus REM-Aufnahmen bei 10 K und 45 K graphisch bestimmt wurden

Probe	$\langle \varnothing \rangle$ , nm	$\sigma_{\text{rel}}$ , %	Bemerkungen
P 25	90	10	sehr feinteilig, sehr gleichmäßig,
AK 1	65	10	stark agglomeriert (größere Agglomerate als Hombikat), gleichmäßige sehr feine Untereinheiten
Hombikat UV 100	95	25	feinteilig, Agglomerate aus gleich großen Teilchen
B 33	130	50	inhomogen
B 44	100	25	2 $\mu\text{m}$ große Agglomerate
B 15	110	20	feinteilig
B 18	115	20	feinteilig
B 37	135	50	inhomogen

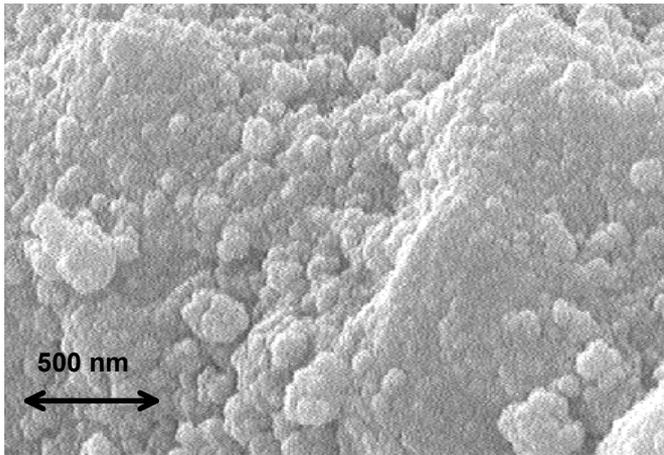


Abb. 4.5-13: REM-Aufnahme des Fe-dotierten B 44 bei einer Vergrößerung von 45 K

In Abb. 4.5-13 ist bei einer Vergrößerung von 45 K zu erkennen, daß die in Abb. 4.5-11 in der REM-Aufnahme des B 44 (o.l.) zu beobachtenden unregelmäßigen Zusammenballungen, aus sehr feinen Teilchen bestehen.

In Abb. 4.5-14 sind REM-Aufnahmen der Pt-beschichteten TiO<sub>20</sub>-Pulver D 4 (l.) und D 5 (r.) wiedergegeben. Im Falle des D 4

wurde das inhomogene B 44 beschichtet, im Falle des D 5 das relativ feinteilige B 33. Auch hier scheint die Morphologie in etwa gleich zu sein.

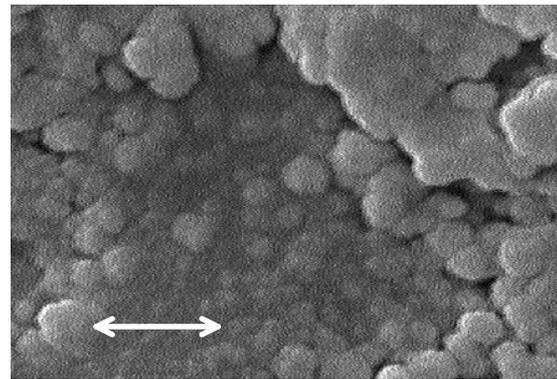
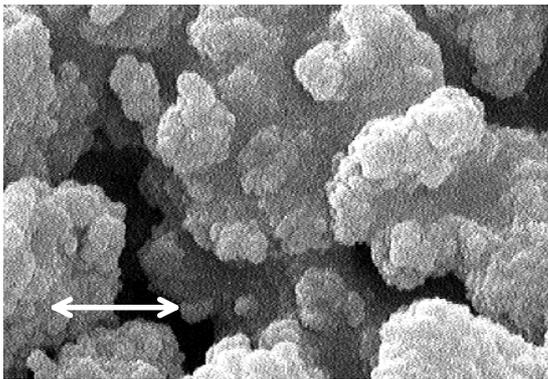


Abb. 4.5-14: REM-Aufnahme der Pt-beschichteten D 4 und D 5 bei einer Vergrößerung von 50 K. Die Markierung entspricht einer Strecke von 500 nm.

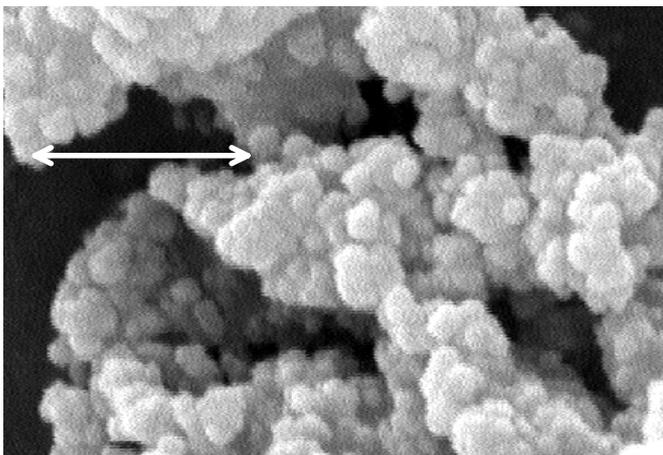


Abb. 4.5-15: REM-Aufnahme des Mo-dotierten B 15 bei einer Vergrößerung um 75 K. Die Markierung entspricht einer Strecke von 500 nm.

Abb. 4.5-15 zeigt bei einer Vergrößerung um 75 K die regelmäßigen Teilchen, aus denen das B 15 aufgebaut ist.

In Abb. 4.5-16 sind Aufnahmen der Proben B 18 (l.) und P 25 (r.) einander gegenübergestellt. Deutlich ist die unterschiedliche Teilchengröße zu erkennen, zudem scheint das P 25 aus noch kleineren Teilchen zu bestehen, als dies den Aufnahmen mit

geringerer Vergrößerung zu entnehmen ist. Zur genauen Beurteilung ist die Aufnahme allerdings nicht scharf genug.

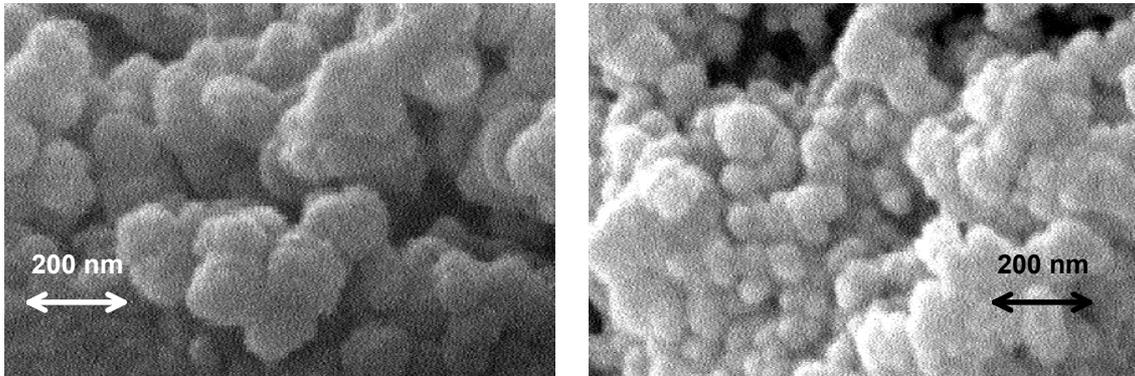


Abb. 4.5-16: REM-Aufnahme des Pt-dotierten B 18 und des P 25 bei einer Vergrößerung um 100 K. Die Markierung entspricht einer Strecke von 200 nm.



## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

### 5.1 Analytische Untersuchungen

#### 5.1.1 Ionenaustauschchromatographie zur Bestimmung von $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ und Aminen

Die Untersuchung des Verlaufs einer chemischen Reaktion erfordert eine richtige und genaue Bestimmung der Reaktionsprodukte, sowie die Kontrolle der Reinheit der Edukte. Bei der Optimierung des photokatalytischen Abbaus von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  unter Einsatz von  $\text{TiO}_2$  ist darum neben der Bestimmung der  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Konzentration die Bestimmung der Abbauprodukte wichtig.

Zur Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  neben  $\text{Cl}^-$  wurde die Einsäulen-Ionenaustauschchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion optimiert. Dabei wurde zuerst die Pumprate optimiert. Eine mittlere Flußrate von 1,3 ml/min erwies sich als optimal bezüglich Grundrauschen, Peakfläche, Empfindlichkeit und Auflösung. Durch die Wahl höherer Durchflußraten kann die Analysendauer verringert werden, die Lebensdauer der Trennsäule nimmt dann jedoch ab.

Der Einsatz von Na-Octansulfonat als Eluent erwies sich als ungeeignet für die Routinebestimmungen, da starke Störungen der Basislinie auftraten. Bei Verwendung von Phthalsäure ohne  $\text{H}_3\text{BO}_3$  traten bei niedrigen Retentionszeiten ein Systempeak und ein hohes Untergrundrauschen auf. Ein Phthalsäure/Borsäure-Gemisch erwies sich als optimaler Eluent für störungsfreie Routinebestimmungen.

Es konnte kein Einfluß der Säulentemperatur auf die Empfindlichkeit festgestellt werden, wohl aber eine Zunahme des Grundrauschens. Die optimale Säulentemperatur für Phthalsäure/Borsäure als Eluenten beträgt 35 °C.

Der pH-Wert hat den größten Einfluß auf das Retentionsverhalten von  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{Cl}^-$ . Die Trennung zwischen  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  nimmt mit steigendem pH-Wert leicht zu, wobei ab einem  $\text{pH} > 5,0$  eventuell in der Probe vorhandenes  $\text{SO}_4^{2-}$  durch Phthalat ( $\text{p}K_1 = 5,5$ ) eluiert wird, da dieses ein wesentlich stärkeres Elutionsmittel als Hydrogenphthalat ( $\text{p}K_2 = 2,9$ ) ist. Die Retention einwertiger Anionen wird weniger durch den pH-Wert des Eluenten beeinflusst, als die höherwertiger Anionen. So kann es aufgrund der fehlenden Selektivität der Detektionsmethode zu falschen Analyseergebnissen kommen.

Das optimale Probenvolumen bezüglich Nachweisvermögen, Wasserpeak und Stabilität der Basislinie ist 50 µl.

Die Nachweisgrenzen für  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  unter optimierten Bedingungen ( $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 300 \text{ mmol/l}$ ;  $c(\text{Phthalsäure}) = 1,5 \text{ mmol/l}$ ;  $\text{pH} = 4,0$  (eingestellt mit TRIS);  $\dot{V} = 1,3 \text{ ml/min}$ ;  $T = 35 \text{ °C}$  und  $V_P = 50 \text{ µl}$ ) betragen jeweils  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  für  $\text{NO}_2^-$

und  $5,2 \cdot 10^{-6}$  mol/l für  $\text{NO}_3^-$ . Da die Auflösung der Peaks von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  schwierig ist, wäre die selektivere UV-Detektion der Leitfähigkeitsdetektion vorzuziehen.

Neben  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  wurden auch Methylamine und Monoalkylamine photokatalytisch abgebaut und für deren Bestimmung mußten ebenfalls geeignete Verfahren erarbeitet werden.

Auch  $\text{NH}_4^+$  und Alkylamine wurden mittels Einsäulen-Ionenaustauschchromatographie bestimmt. Sie wurden auf einer Kationenaustauschersäule getrennt und ebenfalls mittels Leitfähigkeitsdetektion nachgewiesen. Es konnten vor allem für  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$  sehr gute Nachweisgrenzen erhalten werden (ca.  $2 - 3 \cdot 10^{-6}$  mol/l). Für  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$  liegen die Nachweisgrenzen im Bereich von  $7 - 9 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Aufgrund der fehlenden Selektivität der Detektionsmethode traten jedoch Interferenzen durch Alkalimetalle auf. Da die Retentionszeiten von  $\text{Na}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  sehr nahe beieinander liegen, mußte bei den Experimenten zum Abbau der Alkylamine LiOH anstelle von NaOH zum Einstellen eines basischen pH-Wertes verwendet werden, um eine Bestimmung von  $\text{NH}_4^+$  zu ermöglichen. Auch KOH konnte nicht eingesetzt werden, da  $\text{K}^+$  gleichzeitig mit  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  eluiert wird.

Die Bestimmung kurzkettiger Alkylamine ist durch die fehlende Selektivität der Leitfähigkeitsdetektion auf einfache Substanzgemische beschränkt, deren Zusammensetzung bekannt ist. Beim photokatalytischen Abbau komplexer organischer N-Verbindungen können Reaktionsprodukte entstehen, die ionenchromatographisch nicht aufgetrennt werden können. In diesen Fällen muß auf Methoden wie die RP-HPLC und die GC zurückgegriffen werden.

### 5.1.2 *Sonstige Methoden zur Bestimmung anorganischer Stickstoff-Verbindungen*

Die  $\text{NH}_3$ -sensitive Elektrode ist im allgemeinen zur Bestimmung im relevanten Konzentrationsbereich ( $10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l) gut geeignet. Mit einer Nachweisgrenze von  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/l ist sie für die Bestimmung von nur 1 % des eingesetzten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bei Abbaubersuchen geeignet. Ihr Einsatz ist allerdings auf die Abwesenheit flüchtiger Amine beschränkt, die ebenfalls detektiert werden und so die Analysenergebnisse verfälschen.

Die Spektralphotometrie ist generell zur Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (nach Reduktion mit Zn zu  $\text{NO}_2^-$ ) nach DIN 38 405 beim photokatalytischen Abbau von Alkylaminen geeignet. Die Nachweisgrenzen und der lineare Bereich sind identisch mit dem relevanten Konzentrationsbereich. Die Reduktion von  $\text{NO}_3^-$  zu  $\text{NO}_2^-$  und die nachfolgende Bestimmung als (N-Ethylendiamin)-4-(p-diazobenzolsulfonamid) ist jedoch zeitaufwendig und mit einem größeren Fehler behaftet, als die Bestimmung von  $\text{NO}_2^-$  allein,

zumal aufgrund des geringen Probenvolumens im Halbmikromaßstab gearbeitet werden muß. Daher ist dieses Verfahren für die routinemäßige Analyse einer größeren Anzahl von Proben nur bedingt geeignet.

Die Bestimmung der Isotopenverteilung von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  in  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  kann mittels ES-MS durchgeführt werden. Sie wurde nach Bestimmung der Gesamtmengen an  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  mittels Ionenchromatographie, bzw.  $\text{NH}_3$ -sensitiver Elektrode durchgeführt. Eine Verringerung der Clusterbildung vor allem im Falle von  $\text{NO}_2^-$  konnte durch Abtrennung störender Kationen (vor allem  $\text{Na}^+$  und  $\text{Li}^+$ ) mittels SPE vor der Analyse mittels ES-MS erreicht werden. Die Wiederfindungsraten für  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  betrugen jeweils 97, bzw. 101 %.

Da die Signale für Massen unter 50 u allerdings relativ niedrig sind, war die Methode für die Bestimmung des Verhältnisses von  $^{14}\text{NH}_4^+$  zu  $^{15}\text{NH}_4^+$  nur bedingt geeignet. Für die Bestimmung der Isotopenverteilung von  $^{14}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}$  im  $\text{NO}_3^-$  (62 und 63 u) erwies sich die Methode allerdings als sehr gut geeignet, da die Intensitäten hier ca. 5 mal höher waren als bei  $\text{NO}_2^-$  (46 und 47 u).

### 5.1.3 *Atomspektrometrische Methoden zur Analyse von $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren und Eluaten*

Die Zusammensetzung von vier dotierten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren wurde mithilfe der ICP-OES nach Druckaufschluß bestimmt. Reine und Fe-, Mo- und Pt-dotierte Pulver konnten mithilfe eines konventionellen Druckaufschlusses mit einer HCl/HF-Mischung im Verhältnis 4 : 1 bei 200 °C innerhalb von 6 h aufgeschlossen werden. Im Vergleich zum konventionellen Druckaufschluß lag die Wiederfindungsrate für Ti beim mikrowellenunterstützten Druckaufschluß eines reinen  $\text{TiO}_2$  um 10 % höher.

Der Ru-dotierte  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysator konnte auch unter drastischeren Bedingungen (erhöhter Säureanteil, erhöhte Temperatur, andere Aufschlußsäuren, verlängerte Aufschlußdauer, mikrowellenunterstützter Druckaufschluß) nicht vollständig aufgeschlossen werden. Der stets verbleibende Rückstand könnte aus elementarem Ru oder  $\text{RuO}_2$  bestehen. Ru löst sich in konzentrierten Säuren unter 100 °C nicht (Ru, Os, Rh und Ir sind edler als Pt und Pd), sondern wird nur von alkalischen Oxidationsschmelzen angegriffen (Bildung von  $\text{RuO}_4$ , welches sublimiert, ausgeblasen oder extrahiert werden kann).  $\text{RuO}_2$  ist ebenfalls säureunlöslich [1].

Durch Analyse der Aufschlußlösungen konnten Ti mit einer Genauigkeit von 0,5 - 1 % im  $\text{TiO}_2$ -Pulver und die jeweiligen Dotierungselemente mit einer Genauigkeit von 1 - 3 % bestimmt werden.

Auch zur Bestimmung von Ti und der Dotierungselemente Fe, Mo, Pt und Ru in Eluaten war die ICP-OES nachweisstark genug. Die Konzentration der Eluenten betrug jeweils ca. 1 mmol/l, so daß hier kaum mit Kontaminationen aus den Reagenzien zu

rechnen war. Die Nachweisgrenzen im Falle der jeweils nachweisstärksten Analysenlinien betragen für Fe ca. 3 µg/l, und für Mo, Ti, Pt und Ru ca. 10 µg/l.

Mithilfe der EDX konnten die dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulver semi-quantitativ analysiert werden. So war es möglich, für das nicht aufgeschlossene, Ru-dotierte TiO<sub>2</sub> den Anteil an Ru auf diesem Wege zu bestimmen.

Ein Vergleich der Analyseergebnisse von ICP-OES und EDX bestätigte die Richtigkeit der Analysen, oder führte zu dem Schluß, daß die Verteilung der Dotierungselemente entweder in der Probe, oder aber innerhalb der einzelnen Partikel inhomogen ist.

## 5.2 Photokatalytische Detoxifizierung

### 5.2.1 Abbau von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Der photokatalytische Abbau von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in Gegenwart von TiO<sub>2</sub> wurde hinsichtlich der Abbauraten und der gebildeten Reaktionsprodukte optimiert. Dazu wurde der Einfluß verschiedener Parameter, die sowohl für die Abbaurate [34], als auch für die Bildung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> maßgeblich sind, untersucht. Es zeigte sich, daß die Bildung von NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sowie der Abbau von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ab einer TiO<sub>2</sub>-Konzentration von 0,05 Gew.% kaum mehr ansteigen. Die Summe der Bildung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nimmt mit steigender Photokatalysatorkonzentration linear zu. Auch mit dem pH-Wert nahm die Bildung von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bis zu einem Grenzwert von pH = 9,9 zu, während die Bildung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> bis zu diesem pH-Wert kaum ansteigt, um danach mit dem pH-Wert exponentiell anzuwachsen. Ab einem pH-Wert von 12,0 übersteigt die Bildung von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> die des NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Offensichtlich nimmt die Oxidation des NO<sub>2</sub><sup>-</sup> zum NO<sub>3</sub><sup>-</sup> mit zunehmendem pH-Wert ab. Nach Hoffmann et al. [44] nimmt die Aktivität eines Photokatalysators für Reaktionen von Anionen mit abnehmendem pH-Wert zu, d.h. sie ist optimal bei pH = pH<sub>ZPC</sub>, da die Adsorption der Anionen am Photokatalysator mit positiver Oberflächenladung begünstigt wird. Mit Ausnahme der Tatsache, daß bei sehr niedrigen pH-Werten der Abbau von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> durch die Lage des Gleichgewichts zwischen NH<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> behindert wird, scheint der pH-Wert keinen großen Effekt auf die Abbaurate für NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zu haben. Als Elektronendonator würde die Adsorption am Katalysator durch eine positive Oberflächenladung begünstigt werden. Da der pH<sub>ZPC</sub> beim P 25 bei 6,25 liegt [44] gibt es keinen pH-Wert, bei dem die Adsorption von NH<sub>3</sub> am TiO<sub>2</sub> besonders attraktiv wäre.

Generell hängt die Lage der Bandlücke eines Photokatalysators mit dem pH-Wert zusammen. Die Valenzbandkante z.B. verschiebt sich um 0,059 mV zum negativen bei einer Zunahme des pH-Wertes um 1, d.h. das Oxidationspotential von  $h_{VB}^+$  und  $>TiOH^*_{(surf)}$  wird geringer [44]. Auch die Oxidationskraft der ebenfalls gebildeten  $\cdot OH$ -

Radikale nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab (in sauren Lösungen 2,7 eV, in neutralen 1,8 eV) [284]. Im alkalischen pH-Bereich besteht ein Gleichgewicht zwischen  $\cdot OH$  und  $\cdot O^-$ , wobei das  $\cdot O^-$  z.B. bei aromatischen Molekülen mit aliphatischen Seitenketten zu H-Abstraktion an den Seitenketten neigt, während  $\cdot OH$  sich an den aromatischen Ring addiert. Das  $\cdot O^-$  ist bei der Oxidation anorganischer Anionen wesentlich reaktionsträger, als das  $\cdot OH$  [284].

Für den Abbau von  $NH_3/NH_4^+$  folgt aus den diskutierten Punkten, daß die Oxidation des  $NH_3/NH_4^+$  über  $\cdot OH/\cdot O^-$  in der Lösung erfolgen muß, da eine Adsorption am Photokatalysator aus Gründen der Oberflächenladung des  $TiO_2$  nicht gegeben ist. Da das  $\cdot O^-$  im Vergleich zum  $\cdot OH$  eher nucleophil ist [284], ist die Reaktion mit  $NH_3$  von eher geringer Ausbeute, was sich in einer niedrigeren Reaktionsrate gegenüber der photokatalytischen Oxidation organischer Moleküle ausdrückt.

Betrachtet man die Reaktionen des  $\cdot OH$  mit  $NH_3$ , so wird in der Literatur [285] die Bildung von  $\cdot NH_2$  beschrieben,



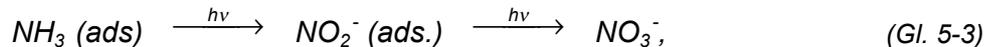
wobei eine Reaktion von  $\cdot OH$  mit  $NH_4^+$  nicht gefunden wurde. Dies erklärt zusätzlich das Ausbleiben des photokatalytischen Abbaus von  $NH_3/NH_4^+$  im sauren pH-Bereich.  $\cdot NH_2$  ist wesentlich reaktionsträger, als  $\cdot OH$  (ähnlich dem  $\cdot O^-$ ). Prinzipiell können dann  $\cdot NH_2$  und  $\cdot OH$  zu Hydroxylamin reagieren, welches in Wasser (vor allem im alkalischen pH-Bereich) schnell zu  $N_2$  und  $H_2O$  abgebaut wird [1]. Reagieren zwei  $\cdot NH_2$  miteinander zu  $N_2H_4$ , so kann dies ebenfalls durch Oxidationsmittel (wie  $\cdot OH$ ) weiter zu  $N_2$  abgebaut werden, wobei pro Molekül vier Protonen freigesetzt werden [1], was auch den Anstieg des pH-Wertes beim Abbau erklären würde:



Harrison et al. [286] fanden in wäßriger, alkalischer Lösung eine Photolyse von  $NH_4NO_2$ , die über  $N_2O_3$ , welches mit  $NH_3$  zu  $N_2$  reagierte, stattfand. Die Reaktion wurde durch Anwesenheit von Photokatalysatoren wie  $TiO_2$  oder  $Fe(OH)_3$  gehemmt.

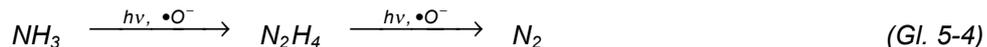
Betrachtet man die diskutierten Fakten, so scheint die Bildung von  $NO_2^-$  und die Oxidation zu  $NO_3^-$  durch Reaktion von am  $TiO_2$  adsorbiertem  $NH_3$  zu erfolgen, da in der Lösung mögliche Reaktionen, die  $\cdot OH/\cdot O^-$  einbeziehen, nicht über  $NO_2^-$  abzulaufen scheinen. Dafür spricht auch das Ansteigen der Summe von  $NO_2^-$  und  $NO_3^-$ , bezogen auf abgebautes  $NH_3/NH_4^+$  mit zunehmender  $TiO_2$ -Konzentration, d.h. zunehmender Anzahl an Sorptionsplätzen.

Für die Oxidation von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  könnte der Reaktionsweg folgendermaßen aussehen:

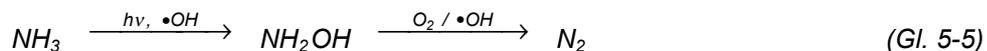


wobei offenbleibt, ob als Zwischenprodukt  $\text{N}_2$  gebildet wird, welches desorbieren könnte, um sich einer weiteren Oxidation zu entziehen, oder ob die Reaktion direkt zum  $\text{NO}_2^-$  oder bis zum  $\text{NO}_3^-$  (je nach pH-Wert) verläuft.

Die Reaktion mit  $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  könnte folgende Reaktionsschritte beinhalten:



oder



Das Optimum für den  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau sowohl hinsichtlich der Abbaurate (44 %), als auch der Reaktionsprodukte, liegt bei einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 0,01 Gew.% und einem pH-Wert von 9,9. Unter diesen Bedingungen wurden 44 % des eingesetzten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  abgebaut, wovon insgesamt 28 % zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  oxidiert wurden.

Desweiteren wurde in Langzeitversuchen (12 h) der Einfluß von  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  auf den Abbau und die Reaktionsprodukte beim photokatalytischen Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  untersucht. Es wurden mit He entgaste, jeweils mit  $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2$  gesättigte und unbehandelte Lösungen in Anwesenheit verschiedener  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen bestrahlt. Dabei ließ sich kein Einfluß auf den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  feststellen. Auch die Bildung von  $\text{NO}_2^-$  wurde nicht signifikant beeinflusst. Die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  war allerdings in den  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungen höher. Es wurde zudem bei der Bestrahlung einer  $\text{N}_2$ -gesättigten  $\text{TiO}_2$ -Suspension die Bildung von  $\text{NO}_3^-$  beobachtet.

Die Bestrahlung einer  $\text{NO}_2^-$ -Lösung in Anwesenheit von 0,1 %  $\text{TiO}_2$  resultierte in einer vollständigen Oxidation des  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{NO}_3^-$  innerhalb von 6 h. Eine ebenso behandelte Lösung von  $\text{NO}_3^-$  veränderte sich innerhalb einer 12-stündigen Bestrahlungszeit nicht.

Es wurden Tracer-Experimente mit  $^{15}\text{N}$ -angereichertem  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  durchgeführt, um den Einfluß von gelöstem  $\text{N}_2$  auf die Bildung von Reaktionsprodukten beim  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau zu untersuchen. Dabei konnte mittels ES-MS lediglich bei der Bestrahlung einer  $^{15}\text{NO}_3^-$ -Lösung, in Anwesenheit von 0,1 %  $\text{TiO}_2$ , ein höherer Anteil an  $^{14}\text{N}$  gegenüber  $^{15}\text{N}$  als der Ausgangslösung gefunden werden. Möglicherweise ist dies auf die relativ geringe Empfindlichkeit der Methode für Moleküle mit einer Masse  $< 50$  u zurückzuführen.

Zur weiteren Optimierung des photokatalytischen Abbaus von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  bezüglich Abbaurate und Reaktionsprodukte wurden weitere kommerziell erhältliche  $\text{TiO}_2$ -Pulver sowie neu synthetisierte reine, dotierte und beschichtete Photokatalysatoren

eingesetzt. Dabei zeigte sich, daß das kommerziell erhältliche P 25 die mit Abstand höchste Aktivität für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  besitzt. Bezüglich der Reduzierung der Bildung unerwünschter Nebenprodukte wurden mit den neu synthetisierten B 44 (Fe-dotiert) und B 37 (Ru-dotiert) die besten Ergebnisse erzielt. Es wurden jeweils nur 2 % bzw. 9 % des abgebauten  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  zu  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  oxidiert. Insgesamt lagen die Abbauraten unter Einsatz der neu synthetisierten  $\text{TiO}_2$ -Pulver jedoch deutlich unter denen, die mit P 25 erreicht wurden.

Mit dem Ziel einer möglichen technischen Anwendung des photokatalytischen Abbauprozesses für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in der Abwasserreinigung wurden Versuche in einer Parabolrinnenanlage (PROPHIS-Anlage, DLR, Köln) im Technikumsmaßstab unter Einsatz realer Sonnenstrahlung durchgeführt. Die dabei erzielten Abbauergebnisse stimmten trotz vieler Differenzen im Versuchsaufbau (unterschiedliches Glas, konzentrierte Strahlung, etc.) gut mit den im Laborversuch erzielten überein.

### 5.2.2 Abbau von Aminen

Im Hinblick auf den Einsatz des Verfahrens zum photokatalytischen Abbau von N-Verbindungen in realen Abwässern war es notwendig, auch den Abbau organischer N-Verbindungen systematisch zu untersuchen. Es wurde daher zunächst der photokatalytische Abbau von Methylaminen unter den für den Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  optimierten Bedingungen studiert. Es konnte gezeigt werden, daß bei  $\text{pH} = 9,9$ ,  $15 - 20^\circ\text{C}$  und einer  $\text{TiO}_2$ -Konzentration von 0,02 Gew.%  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  durch schrittweise Demethylierung innerhalb von 6 h jeweils zu 95 - 98 % abgebaut werden. Als Reaktionsprodukte wurden neben  $\text{NH}_3$  und den Aminen, die durch Abspaltung der Methylgruppen entstehen,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  identifiziert, die in weitaus geringerem Maße als beim  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau gebildet wurden.

Der photokatalytische Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  wurde, wie zuvor der des  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , im Technikumsmaßstab untersucht. Auch hier ließ sich bei Betrachtung der effektiven Bestrahlungszeit eine gute Übereinstimmung mit dem Laborergebnis erzielen.

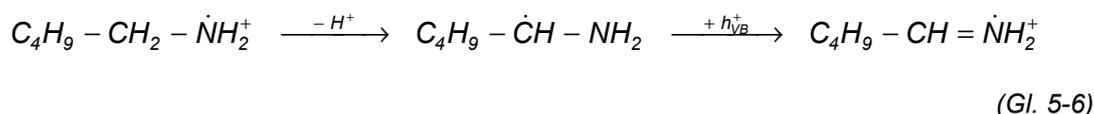
Unter den für den  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau optimierten Versuchsbedingungen wurde auch der Abbau von Monoalkylaminen untersucht. Dabei zeigte sich zunächst, daß  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  zu den selben N-haltigen Produkten abgebaut wird, während beim Abbau von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ , neben  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$ , jeweils ein unidentifiziertes Zwischenprodukt im Kationenchromatogramm festgestellt werden konnte. Daraus konnte geschlossen werden, daß es sich bei den beiden unidentifizierten Substanzen um N-Verbindungen handeln muß.

Beim photokatalytischen Abbau von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  im sauren pH-Bereich ( $\text{pH} = 3,4$ ) wurde innerhalb der 6 h Bestrahlungszeit eine vollständige Umwandlung zu  $\text{NH}_3$  erreicht, wel-

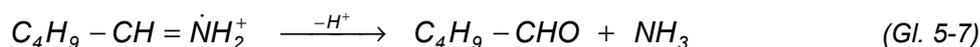
ches unter diesen pH-Bedingungen nicht abgebaut wird. Beim Abbau von  $C_3H_7NH_2$  bei pH 3,4 wurde ebenfalls eine vollständige Konversion zu  $NH_3$  beobachtet, mit demselben *unbekannt 1* als Zwischenprodukt, wie beim Abbau bei pH 9,9. Beim Abbau von  $C_4H_9NH_2$  im sauren pH-Bereich wurde schließlich ein weiteres unidentifiziertes Zwischenprodukt, das sog. *unbekannt 2* gefunden.

Alle untersuchten Amine konnten innerhalb von 12 h vollständig mineralisiert werden. Beim Abbau von  $C_2H_5NH_2$  und  $C_3H_7NH_2$  gebildetes  $NH_3$  wurde im weiteren Versuchsverlauf ebenfalls abgebaut. Bei allen Aminen konnte sichergestellt werden, daß der Abbau allein auf Photokatalyse zurückzuführen ist.

Die Natur der beiden unbekannt Abbauprodukte *unbekannt 1* und *unbekannt 2* konnte weiter nicht ermittelt werden. Low et. al. [281] untersuchten den photokatalytischen Abbau verschiedener organischer Verbindungen in Gegenwart von  $TiO_2$  im Hinblick auf deren Mineralisationsprodukte. Zusätzlich untersuchten sie den Abbau eines n-Alkylamins, eines cyclischen Diamins und einer aromatischen Verbindung mit N-Heteroatom. Für den Abbau von n- $C_5H_{11}NH_2$  postulierten sie ein intermediäres Aminiumradikalkation, welches unter Abspaltung eines Protons zum  $\alpha$ -Aminoradikal und dessen nachfolgender Oxidation durch  $h\nu_B^+$  zum Immoniumradikalkation reagiert:

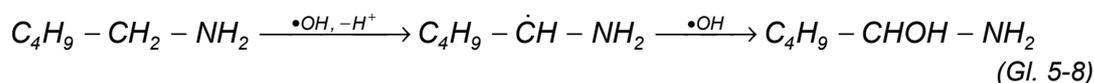


Dieses Immoniumradikalkation soll sich unter Abspaltung eines weiteren Protons und Aufnahme von Wasser zu Pentanal und  $NH_3$  zersetzen:



Der Aldehyd soll nachfolgend zu  $CO_2$  und  $H_2O$  abgebaut werden.

Alternativ wurde ein Reaktionsweg über ein  $\alpha$ -Aminoradikal, sowie ein  $\alpha$ -Aminoalkanol vorgeschlagen:



Dieses  $\alpha$ -Aminopentanol soll sich wiederum zu Pentanal und  $NH_3$  zersetzen.

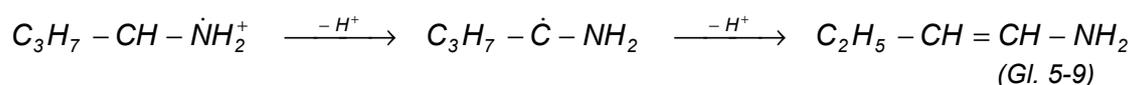
Das Immoniumion wurde von Fox und Younathan [287] bei der Bestrahlung von Aminen in trockenem Acetonitril in Gegenwart von  $TiO_2$  beobachtet. Sie beobachteten die Bildung symmetrischer N-Alkylidenamine aus primären, verzweigten Alkylaminen. Dabei wird die Kopplung des intermediären Immoniumions an ein Ausgangsamin beobachtet; es entsteht eine Schiff'sche Base. Instabile Imine werden oxidativ gespalten [288]. Vorhergehende Untersuchungen [288] hatten im selben Lösungsmittel eine N-Formylierung bei langkettigen prim. Aminen und sek. Aminen ergeben.

Auch bei der elektrochemischen Oxidation primärer aliphatischer Alkylamine wurde die Bildung von Aldehyden (0 - 25 %) mit der gleichen Anzahl an C-Atomen wie das eingesetzte Amin, beobachtet [289]. Für die Bildung von Aldehyden wurde als Intermediat anstelle eines  $\alpha$ -Aminoradikals ein Aminylradikal ( $R-CH-\dot{N}H_2$ ) diskutiert. Es wurde jedoch auch die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit  $C_1$  bis  $C_n$  aus  $C_nH_{2n+1}NH_2$  beobachtet (auch  $C_3H_7NH_2$  und  $C_4H_9NH_2$ ). Hier wurde mechanistisch die Abspaltung eines Carbocations und Aminoradikals ( $\dot{N}H_2$ ) aus dem Aminiumradikalkation postuliert.

Nishimoto et. al. [290] beobachteten die Bildung sekundärer Amine aus primären Aminen in wässriger Lösung mit Pt/TiO<sub>2</sub>. Dabei erhielten sie aus  $C_2H_5NH_2$  und  $C_3H_7NH_2$  jeweils 33, bzw. 24 % des entsprechenden symmetrischen sek. Amins. Auch hier wurden die Bildung eines Immoniumions und einer Schiff'schen Base postuliert, welche am Pt zum sek. Amin hydriert wurde. Unter Verwendung von unbeschichtetem ZnS als Photokatalysator machten Yanagida et al. [291] dieselbe Beobachtung für die Reaktion von  $C_2H_5NH_2$  zu  $(C_2H_5)_2NH$ . Die Reduktion des N-Ethylidenethylamin erfolgte in diesem Falle durch Leitungsbandelektronen des ZnS. Die Leitungsbandkante des ZnS liegt weit im negativen Bereich (-1,74 V).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte weder im sauren, noch im alkalischen pH-Bereich eine Bildung von  $(C_2H_5)_2NH$  aus  $C_2H_5NH_2$  beobachtet werden.

Jedoch scheint es denkbar, daß der von Low [281] vorgeschlagenen Bildung eines intermediären Aminiumradikalkations, mit nachfolgender Abspaltung eines Protons zum  $\alpha$ -Aminoradikal eine weitere Abspaltung eines Protons zum Enamin folgt (Bsp.  $C_4H_9NH_2$ -Abbau):



Dieses Enamin könnte dann die im Kationenchromatogramm beobachtete unidentifizierte Substanz *unbekannt 2* sein. Im Falle des Abbaus von  $C_3H_7NH_2$  wäre dann entsprechend das *unbekannt 1* das Enamin  $CH_2-CH=CH-NH_2$ . Die beim Abbau von  $C_4H_9NH_2$  im sauren Bereich beobachtete Bildung einer weiteren unidentifizierten Substanz, die im Kationenchromatogramm dieselbe Retentionszeit wie das *unbekannt 1* aufweist, ist damit allerdings nicht zu klären.

Für den Abbau im alkalischen Bereich könnte allerdings der Reaktionsweg dann wie folgt aussehen



wobei über die nicht-N-haltigen Reaktionsprodukte keine Aussage getroffen werden kann.

Schließlich wurde der photokatalytische Abbau von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  mit neu synthetisierten reinen (B 33) und dotierten (B 44, B 15 und B 37)  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren untersucht. Dabei zeigte sich, daß keines der  $\text{TiO}_2$ -Pulver eine auch nur annähernd dem kommerziell erhältlichen P 25 vergleichbare Aktivität für den Abbau von Alkylaminen besaß. Eine nähere Charakterisierung der Photokatalysatoren sollte Hinweise auf die Gründe dafür geben.

### 5.2.3 Elution von Dotierungselementen aus Photokatalysatoren

Um sicherzustellen, daß bei der Verwendung dotierter  $\text{TiO}_2$ -Pulver als Photokatalysatoren keine Dotierungselemente aus dem  $\text{TiO}_2$  herausgelöst werden, wurden Elutionsversuche an vier dotierten  $\text{TiO}_2$ -Pulvern durchgeführt, die gute Abbauergebnisse für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  gezeigt hatten. Die Pulver waren mit Fe (B 44), Mo (B 15), Pt (B 18) und Ru (B 37) dotiert; zum Vergleich wurde ein reines  $\text{TiO}_2$ -Pulver verwendet (B 33). Als Elutionsmittel wurden Komplexbildner, Säuren, Laugen und eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung im mmol/l-Bereich sowie reines Wasser eingesetzt. Die Suspensionen wurden jeweils geschüttelt und mit Ultraschall behandelt; zusätzlich wurden Bestrahlungsversuche durchgeführt. Fe wurde in sauren Eluaten zu ca. 5 % wiedergefunden, Ti in basischen, Pt zu 1 - 2 %, und Ru zu 1,5 - 3 % ebenfalls in basischen. Mo wurde in allen Eluaten des B 15 wiedergefunden. Mit Ausnahme der sauren Eluate, die ca. 60 % des eingewogenen Mo enthielten, lagen die Wiederfindungsraten weit über 100 %. Nach der Erwägung vieler überprüfter Möglichkeiten besteht lediglich die Möglichkeit, daß es bei der Analyse der  $\text{TiO}_2$ -Pulver mittels ICP-OES nach Druckaufschluß durch Verflüchtigungen vom Mo-Halogeniden während der Aufschlüsse mit  $\text{HCl}/\text{HF}$  zu Minderbefunden kam.  $\text{MoF}_6$  besitzt z.B. einen Siedepunkt von 35 °C, während  $\text{MoF}_5$  immerhin bei 214 °C siedet [1]. Allerdings waren die Aufschlüsse des Mo-dotierten B 15 mit einer Standardabweichung von 2 % gut reproduzierbar.

Die Bestrahlungsversuche ergaben für alle Elemente mit Ausnahme des Fe ähnliche Wiederfindungsraten wie die entsprechenden Elutionsversuche ohne Bestrahlung. Fe allerdings wurde bei der Bestrahlung in einem Batchreaktor zu 16 % wiedergefunden. Auch in der Literatur wurde über ein Herauslösen von Fe aus bestrahlten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren berichtet; Grätzel [117] führte dies auf eine Auflösung durch sog. "hole-trapping" zurück, wobei an der Katalysatoroberfläche Ionen durch irreversible Prozesse herausgelöst werden.

Die Tatsache, daß vor allem unter Ultraschall-Behandlung in basischen Eluaten Ti, Pt und Ru gefunden wurden, spricht dafür, daß kolloidale  $\text{TiO}_2$ -Partikel in den Lösungen vorhanden waren, die durch einfaches Zentrifugieren nicht von der Lösung abgetrennt werden konnten.

### 5.3 Charakterisierung der Titandioxid-Photokatalysatoren

#### 5.3.1 Ergebnisse der Charakterisierung

Da die neu synthetisierten reinen und dotierten TiO<sub>2</sub>-Pulver z.T. recht schlechte Abbauergebnisse (vor allem für Alkylamine) erbrachten, wurden zu ihrer Charakterisierung verschiedene Eigenschaften untersucht.

Zum einen wurden einige TiO<sub>2</sub>-Pulver analysiert, um zu überprüfen, ob die bei der Darstellung angestrebte Zusammensetzung überhaupt realisiert wurde. Die Analysen mittels ICP-OES nach Druckaufschluß konnten die theoretische Zusammensetzung mit 2 Mol % Dotierungselement bezogen auf Ti bestätigen. Mittels EDX konnten die Ergebnisse bestätigt werden.

Darauf folgend wurde die spezifische BET-Oberfläche aller zum Abbau verwendeter TiO<sub>2</sub>-Pulver bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die Oberfläche aller kommerziell erhältlichen TiO<sub>2</sub>-Pulver größer war, als die des P 25 (50 m<sup>2</sup>/g). Das Hombikat UV 100 wies mit 277 m<sup>2</sup>/g sogar eine mehr als fünffach höhere Oberfläche auf. Die spezifischen BET-Oberflächen neu synthetisierter TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren, die durch Hydrolyse von Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> dargestellt und bei 650 °C getempert worden waren, waren völlig unterschiedlich und lagen zwischen 1,6 und 61 m<sup>2</sup>/g. Im Falle der bei 400 °C getemperten Proben war die Verteilung wesentlich homogener. Hier lagen die Werte bei 42 - 94 m<sup>2</sup>/g (durchschnittlich 65 m<sup>2</sup>/g). Die Beschichtung des Fe-dotierten B 44 mit 0,1 und 2 Mol % Pt führten zu einer Erhöhung der Oberfläche um durchschnittlich ca. 30 %. Mit durchschnittlich 90 m<sup>2</sup>/g deutlich größere spezifische Oberflächen wiesen zwei aus einem Gel synthetisierte Pulver auf.

Desweiteren wurde die Bandlücke der Photokatalysatoren mittels diffuser Reflexion bestimmt. Bei der Betrachtung der Bandlücken der reinen TiO<sub>2</sub>-Pulver fiel auf, daß vor allem das kommerziell erhältliche Rutil (PK 5556) und das neu synthetisierte, bei 650 °C getemperte, B 20 eine gegenüber dem P 25 (3,7 eV) oder dem bei 400 °C getemperten B 33 (3,6 eV) deutlich rot-verschobene Bandlücken besaßen (3,1 - 3,2 eV). Auch im Falle der dotierten, bei 650 °C getemperten TiO<sub>2</sub>-Pulver war dies der Fall. Durch die Dotierung mit Edelmetallen war die Bandlücke im Falle der bei 400 °C getemperten Pulver deutlich blau-verschoben (bis zu 4,1 eV). Mit unedlen Metallen und Au dotierte, bei 400 °C getemperte Photokatalysatoren besaßen eine gegenüber dem P 25 und B 33 unveränderte Bandlücke.

Daß die Guinier-Aufnahmen der neu synthetisierten Pulver fast ausschließlich diffuse Reflexe zeigten, bedeutet, daß die Teilchen zu klein waren, um bei der Röntgenbeugung scharfe Reflexe zu erzeugen. Die TiO<sub>2</sub>-Partikel sind offensichtlich röntgenamorph.

Die Beschichtung eines reinen und eines Fe-dotierten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysators mit Pt und Cu konnte mittels EDX nicht signifikant nachgewiesen werden. Bei einer Analyse der Photokatalysator-Oberfläche sollte bei einer Beschichtung eine höhere Konzentration an zugesetztem Metall gefunden werden, als im Falle einer Dotierung. Allerdings ist die Eindringtiefe des Elektronenstrahls mit ca. 20 - 50 nm zu groß, um eine Unterscheidung zu treffen, da die Partikel z.T. aufgrund ihrer geringen Größe vollständig analysiert werden.

REM-Aufnahmen zeigten, daß einige Pulver (z.B. B 44 und B 37) eine z.T. recht inhomogene Größenverteilung der Partikel besitzen, während andere Pulver (z.B. P 25, Hombikat UV 100, B 33) aus relativ gleich großen Partikel bestehen. Dies kann z.B. auf unvollständiges Mahlen zurückzuführen sein. Auch nach Beschichten mit Pt (D 4 und D 5) und erneuten Tempern und Mahlen wurde jeweils eine ähnliche Morphologie beobachtet. Insgesamt waren die einzelnen Partikel aus kleineren Teilchen von durchschnittlich 100 - 200 nm aufgebaut.

### *5.3.2 Diskussion der Abbauergebnisse bei der Verwendung dotierter $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren*

Es ist schwierig die Ergebnisse zum Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  sowie von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  mit den untersuchten Eigenschaften der Photokatalysatoren in Relation zu setzen. Die spezifische BET-Oberfläche und die Größe der Bandlücke der Photokatalysatoren scheinen nur bedingt einen Einfluß auf deren Abbauverhalten zu besitzen.

Vergleicht man das Verhalten der Photokatalysatoren beim  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau und die BET-Oberfläche miteinander, so ist nur innerhalb von Gruppen ähnlich hergestellter  $\text{TiO}_2$ -Pulver (z.B. gleiches Darstellungsverfahren, gleiche Temper-Temperatur, ähnliche Eigenschaften der Dotierungsmetalle) ein Trend zu erkennen. Innerhalb der Gruppe der edelmetalldotierten Photokatalysatoren, die bei 400 °C getempert wurden, sind z.B. die spezifische Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Pulver und die Abbauraten für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  miteinander korreliert. In der Gruppe der Proben, die bei 650 °C getempert wurden, besteht keinerlei Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Pulver und deren Verhalten beim Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ .

Gründe für die mangelnde Korrelation zwischen Abbauraten und spezifischer Oberfläche können darin liegen, daß zum einen die Pulver eine unterschiedliche Porosität besitzen, und zum anderen an der Bestimmung der spezifischen Oberfläche über die Absorption eines Gases mit sehr geringer Molekülgröße. Beim photokatalytischen Abbau werden größere Moleküle in wässriger Lösung adsorbiert und die Partikel können je nach pH-Wert u.U. stark agglomeriert sein. Die Adsorption von Molekülen aus wässrigen Lösungen läßt sich z.B. mithilfe der "Theorie der ideal adsorbierten Lösung" be-

schreiben, die ein Gemischadsorptionsmodell darstellt und nicht an ein Einzelisothermenmodell gebunden ist [261].

Bei dem Versuch die Größe der Bandlücke und die Aktivität des Photokatalysators beim  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau miteinander zu korrelieren, treten ebenfalls Schwierigkeiten auf. Bei den Dotierungselementen Pt, Fe und Cu ist beispielsweise jeweils innerhalb der Gruppe eine Korrelation der Abbauraten und der Bandlücke gegeben. Beim reinen  $\text{TiO}_2$  ist dies nicht der Fall. Innerhalb der Gruppe der edelmetalldotierten Photokatalysatoren ist hier ebenfalls keine Korrelation zu finden.

Auch die Bandlücke ist nicht ohne weiteres als Maß für die Aktivität eines Photokatalysators zu verwenden. Durch das Einfangen von Ladungen auf Niveaus innerhalb der Bandlücke wird die effektive Bandlücke des Photokatalysators reduziert. Das Oxidationspotential der  $h_{VB}^+$  und das Reduktionspotential der  $e_{CB}^-$  werden dadurch verringert. Zudem können die in die Bandlücke eingefügten Niveaus, auf denen Ladungsträger eingefangen werden, auch als Rekombinationszentren wirken [119, 292]. Dabei werden  $h_{VB}^+$  direkt durch eingefangene  $e_{CB}^-$  neutralisiert, bevor sie zur Oberfläche des Photokatalysators gelangen, oder dort durch negative Überschussladung vernichtet.

Auch in Falle des Abbaus von Alkylaminen ist kein Zusammenhang mit der Bandlücke und der spezifischen Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Pulver zu erkennen. Lediglich im Falle der  $\text{TiO}_2$ -Pulver, die bei  $650\text{ °C}$  getempert wurden (B 15 und B 18) sind sowohl die Abbauraten für  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  sehr niedrig, als auch die Bandlücken sowie die spezifischen Oberflächen relativ klein. Im Falle der beiden bei  $400\text{ °C}$  getemperten Proben (B 44 und B 37) sind die Abbauraten geringfügig größer und Bandlücke sowie Oberfläche wesentlich größer. Insgesamt sind die Abbauraten, die mit den neu synthetisierten, dotierten Photokatalysatoren erreicht wurden, jedoch nicht nur gering, sondern auch nicht mit dem  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Abbau korreliert (siehe *Abb. 5.3-1*).

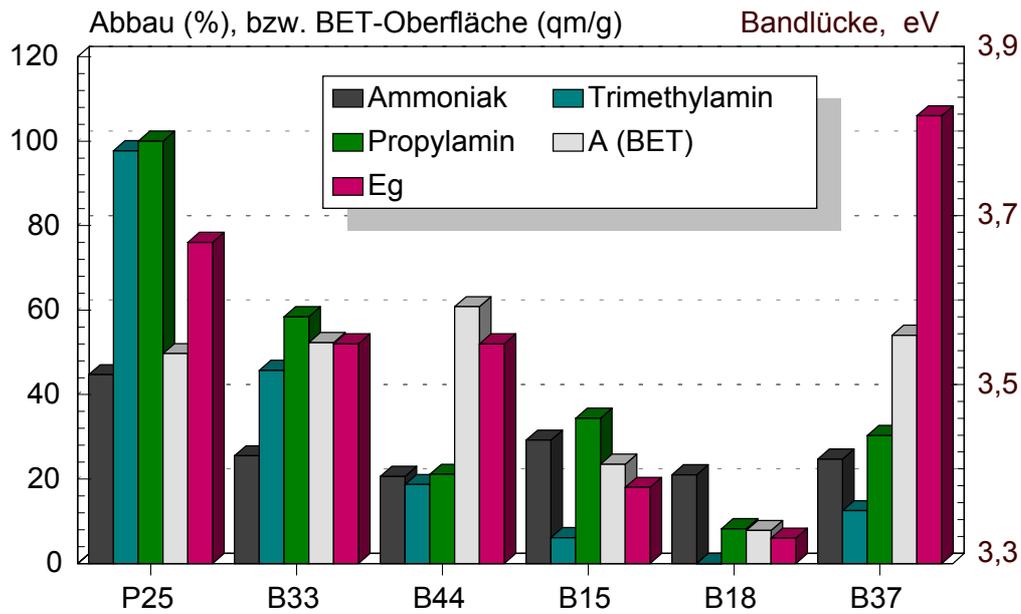


Abb. 5.3-1: Abbauraten für  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$  im Vergleich mit den spezifischen Oberflächen und den Bandlücken für sechs verschiedene Photokatalysatoren.

## 6 AUSBLICK

Zur weiteren Aufklärung des photokatalytischen Abbaus von N-Verbindungen in Gegenwart von  $\text{TiO}_2$  sind zum einen weitere Abbauprodukte und Intermediate bereits untersuchter Abbaureaktionen mit geeigneten analytischen Methoden nachzuweisen und zu bestimmen. Dazu muß zum einen die Bildung von  $\text{N}_2$  untersucht werden, und die Wichtige Frage ist zu klären, ob beim photokatalytischen Abbau von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  das klimaaktive  $\text{N}_2\text{O}$  gebildet wird. Zum anderen müssen beim Abbau organischer N-Verbindungen  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und Kohlenwasserstoffe wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  mittels GC bestimmt werden. Es muß außerdem eine Methode zur Bestimmung von Alkylaminen mittels GC entwickelt werden, um in der Ionenchromatographie auftretende Interferenzen mit Alkalimetallionen zu vermeiden und sehr kurzkettige Alkylamine erfassen zu können.

Als nächster Schritt bei der systematischen Untersuchung des photokatalytischen Abbaus organischer N-Verbindungen müssen successive komplexere, auch verzweigte und substituierte Amine untersucht werden. Vor allem umweltrelevante (Azofarbstoffe, Pestizide, oder Biozide und Korrosionhemmer aus der Metallverarbeitung) und biore-sistente N-Verbindungen (wie z.B. nitroaromatische Explosivstoffe) sollten schließlich als Modellsubstanzen verwendet werden.

Dazu ist es notwendig, HPLC-Methoden zur Bestimmung nichtflüchtiger Amine, aber auch nicht N-haltiger organischer Verbindungen zu entwickeln und zu optimieren.

Auch die Massenspektrometrie sollte zur Identifizierung von Abbauprodukten herangezogen werden. Die Identität bisher nicht identifizierter Zwischenprodukte könnte so geklärt werden. Dazu ist wegen der Probenmatrix (Wasser) vor allem die ES-MS geeignet.

Mittels Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) sollte in-situ das Auftreten reaktiver Intermediate beobachtet werden, um so auf mögliche Reaktionsprodukte schließen zu können.

Eine weitere wichtige Aufgabe im Hinblick auf die Wasseraufbereitung könnte z.B. die Detoxifizierung von Mycotoxinen, Phytoplanktontoxinen und Bakterientoxinen sein. Bei der Bekämpfung von Mikroorganismen beschränkt man sich häufig nur auf deren Abtötung, läßt aber die extrem toxischen Stoffwechselprodukte außer acht.

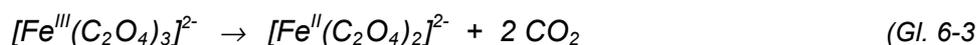
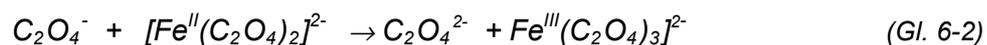
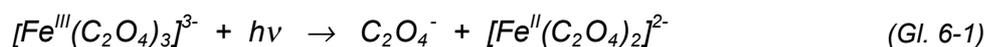
Um das eigentliche Ziel, photokatalytische Detoxifizierung realer Abwässer mit hoher Stickstofffracht zu realisieren, sollte auch der Abbau gut charakterisierter Abwässer aus Landwirtschaft oder Industrie studiert werden.

Neben mechanistischen Untersuchungen sollte auch die Verbesserung der photokatalytischen Aktivität des  $\text{TiO}_2$  weiter verfolgt werden. Neben der eingehenderen Charakterisierung bereits vorhandener dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren sollten dabei auch andere Methoden der Modifizierung von  $\text{TiO}_2$  in Betracht gezogen werden. Dabei ist vor allem die Kopplung verschiedener Halbleitermaterialien [42] von Interesse.

Zur Aufklärung des Abbauverhaltens dotierter  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren sollten Bestimmungen der Rekombinationsraten der Ladungsträger durchgeführt werden. Eine geeignete Methode dazu ist die zeitaufgelöste diffuse Reflexionsspektroskopie (TRDR), bei der ultraschnelle, gepulste Laserstrahlen im Bereich von Femtosekunden verwendet werden.

Mittels Laserdiffraktometrie-differenzierter Streuung polarisierter (LD-PIDS) Teilchen können Partikelgrößenverteilungen bis zu einem Partikeldurchmesser von 40 nm bestimmt werden [293]. Auf diese Art und Weise können Photokatalysatorpartikel im relevanten Bereich (unter 100 nm) untersucht werden, die bei der konventionellen Laserdiffraktometrie (LD) unterhalb des Meßbereichs liegen.

Auch die Quantenausbeute  $\Phi$  sollte für den Abbau verschiedener N-Verbindungen bestimmt werden. Dazu muß zuerst der Strahlungsfluß im Reaktor bekannt sein. Dieser kann mithilfe einfacher Aktinometer-Reaktionen ermittelt werden. Wegen seiner geringen Temperaturunabhängigkeit und der Unempfindlichkeit gegen gelöstes  $\text{O}_2$  wird zu meist die Photoreduktion des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Oxalats nach Hatchard und Parker (1956) herangezogen [35]:



Letztendlich sollte für eine technische Anwendung des Abbauverfahrens ein geeignetes Reaktordesign gefunden werden, welches sowohl der Verwendung des Reaktors, als auch dem Strahlungsfluß bei der Verwendung realer Sonnenstrahlung Rechnung trägt. Dazu müssen die optimierten  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren im Reaktor fixiert werden, um einen Abtrennungsschritt zu vermeiden, der das Verfahren unnötig verkomplizieren würde.

## 7 CHEMIKALIEN UND GERÄTE

### 7.1 Chemikalien und Lösungen

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

#### *STANDARDLÖSUNGEN UND PROBENVORBEREITUNG FÜR DIE NH<sub>3</sub>-SENSITIVE ELEKTRODE:*

Zur Kalibrierung der NH<sub>3</sub>-sensitiven Elektrode wurden NH<sub>4</sub>Cl-Standardlösungen mit Konzentrationen zwischen 10<sup>-5</sup> und 10<sup>-3</sup> mol/l verwendet. Die Standardlösungen wurden aus Stammlösungen von 1 mol/l (STM I) und 10<sup>-2</sup> mol/l (STM II) verdünnt und wöchentlich erneuert. Zu deren Herstellung wurde NH<sub>4</sub>Cl (p.A., Fa. Fluka) verwendet:

Zur Probenvorbereitung wurde ein Ionenstärkepuffer, NaOH und EDTA in konzentrierter Lösung (TISAB) zugegeben (1 mol/l NaOH, 5 mol/l NaNO<sub>3</sub> und 0,1 mol/l EDTA). Es wurden zur Herstellung folgende Chemikalien verwendet:

- ♦ Titriplex III, p. A., Fa. Merck
- ♦ NaNO<sub>3</sub>, p.A., Fa. Fluka
- ♦ NaOH, p. A.

#### *ELUENTEN FÜR DIE IONENCHROMATOGRAPHIE:*

Es wurden für die Anionenchromatographie folgende Eluentlösungen verwendet:

- ♦ 1,5 mmol/l Phthalsäure, 200 mmol/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, pH-Wert mit TRIS eingestellt
- ♦ 2 mmol/l Phthalsäure, pH-Wert mit TRIS eingestellt
- ♦ 0,9 mmol/l Na-Octansulfonat, 20 mmol/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

Es wurde für die Kationenchromatographie folgende Eluentlösung verwendet:

- ♦ 5 mmol/l Weinsäure, 1 mmol/l 2,6-Pyridindicarbonsäure

Zur deren Herstellung wurden folgende Chemikalien verwendet:

- ♦ Phthalsäure, p. A., Fa. Fluka
- ♦ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, p. A., Fa. Fluka
- ♦ Tris-(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS), p.A., Fa. Fluka
- ♦ Na-Octansulfonat, z. A., Fa. Merck
- ♦ Weinsäure, p. A., Fa. Fluka
- ♦ 2,6-Pyridindicarbonsäure, p. A. Fa. Fluka

#### *STANDARDLÖSUNGEN FÜR DIE IONENCHROMATOGRAPHIE:*

In der Anionenchromatographie für NO<sub>2</sub><sup>-</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> wurden zur Kalibrierung Standardlösungen von NaNO<sub>2</sub> und NaNO<sub>3</sub> mit Konzentrationen zwischen 10<sup>-5</sup> und 10<sup>-3</sup> mol/l verwendet, die zusätzlich jeweils 5 · 10<sup>-4</sup> mol/l NaCl enthielten. Die Standardlösungen wurden aus 1 mol/l und 10<sup>-2</sup> mol/l Stammlösungen (STM I und STM II) hergestellt und

wöchentlich erneuert. Zur Herstellung der Standardlösungen wurden folgende Chemikalien verwendet:

- ♦  $\text{NaNO}_2$ , p.A., Fa. Fluka
- ♦  $\text{NaNO}_3$ , p.A., Fa. Fluka
- ♦  $\text{NaCl}$ , p.A., Fa. Fluka

In der Kationenchromatographie wurden zur Kalibrierung für  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  Lösungen der jeweiligen Chloride der Amine (mit Ausnahme von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ ) mit Konzentrationen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-4}$  mol/l verwendet. Die Standardlösungen wurden aus 1 mol/l und  $10^{-2}$  mol/l Stammlösungen (STM I und STM II) hergestellt und wöchentlich erneuert. Zur Herstellung der Standardlösungen wurden folgende Chemikalien verwendet:

- ♦  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , p.A.,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$ , Puriss., Fa. Fluka
- ♦  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3\text{Cl}$ , Fa. Aldrich
- ♦  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ , Fa. Aldrich

#### REAGENZIEN FÜR DIE SPEKTRALPHOTOMETRIE:

20,0 g Sulfanilamid werden in einem Becherglas in einer Mischung aus 50 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 250 ml Wasser gelöst. Anschließend werden 1,0 g N-(Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid zugegeben. Die Lösung wird in einen 500 ml Meßkolben überführt und mit Wasser aufgefüllt. Es wurden folgende Chemikalien verwendet:

- ♦  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85 %, z. A. , Fa. Baker
- ♦ Sulfanilamid, Fa. Fluka
- ♦ N--(Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid, 98 %, Fa. Riedel-de-Haën

#### STANDARDLÖSUNGEN FÜR DIE SPEKTRALPHOTOMETRIE:

In der Spektralphotometrie wurden zur Kalibrierung Lösungen von  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{NaNO}_3$  mit Konzentrationen zwischen  $5 \cdot 10^{-6}$  und  $10^{-4}$  mol/l verwendet. Die Standardlösungen wurden aus 1 mol/l und  $10^{-2}$  mol/l Stammlösungen (STM I und STM II) hergestellt und wöchentlich erneuert. Zur Herstellung der Standardlösungen wurden dieselben Chemikalien, wie zur Herstellung der Ionenchromatographie-Standardlösungen verwendet.

#### $^{15}\text{N}$ -ANGEREICHERTE VERBINDUNGEN

Zur Herstellung von Lösungen, die im Rahmen der Versuche mit  $^{15}\text{N}$ -angereicherten Verbindungen eingesetzt wurden, wurden folgende Chemikalien verwendet.

- ♦  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 98 %  $^{15}\text{N}$ , Fa. Isocom
- ♦  $\text{NaNO}_2$ , 98 %  $^{15}\text{N}$ , 5 - 10 %  $\text{NaNO}_3$ , Fa. Isocom
- ♦  $\text{NaNO}_3$ , 98 %  $^{15}\text{N}$ , Fa. Isocom

Diese Chemikalien mit zertifizierten Konzentrationen an  $^{15}\text{N}$  und wurden in den Cambridge Isotope Laboratories hergestellt.

*AUFSCHLUBSÄUREN:*

HCl, 37 % reinst, Fa. Riedel-de Haën

HF, 38 % p.A., Fa. J.T. Baker

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95 - 97 % reinst, Fa. Riedel-de Haën

HNO<sub>3</sub>, 65 % p.A., Fa. Merck

*KOMMERZIELL ERHÄLTICHE PHOTOKATALYSATOREN:*

*Reine TiO<sub>2</sub>-Pulver*

P 25 (Fa. Degussa)

Bayertitan AK 1 (Fa. Bayer)

Bayertitan PK 5585 (Fa. Bayer)

Bayertitan PK 5556 (Fa. Bayer)

Hombikat UV 100 (Fa. Sachtleben)

*NEU SYNTHETISIERTE PHOTOKATALYSATOREN:*

Alle neu synthetisierten TiO<sub>2</sub>-Pulver wurden an der Universität Dortmund, am Lehrstuhl I für Anorganische Chemie des Fachbereichs Chemie (Prof. Dr. H. Jacobs), durch Herrn Dr. R. Stahl hergestellt.

*Reine TiO<sub>2</sub>-Pulver*

A 1 (hergestellt durch Hydrolyse von TiCl<sub>4</sub>)

B 33 (Hergestellt durch Hydrolyse von Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (Titan-tetraisopropylat))

B 20 (Hergestellt durch Hydrolyse von Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (Titan-tetraisopropylat))

D 2 (Hergestellt durch Tempern eines mikroporösen Gels)

*Dotierte und beschichtete TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren*

*Tab. 7.1-1: Durch Hydrolyse von TiCl<sub>4</sub> hergestelltes, mit jeweils 2 Mol % eines Übergangsmetalls dotiertes TiO<sub>2</sub>*

Ansatz	Dotierungselement
A 3	Fe
A 4	Cu

Tab. 7.1-2: Durch Hydrolyse von  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  (Titanetraisopropylat) hergestelltes, mit jeweils 2 Mol % eines Übergangsmetalls dotiertes  $TiO_2$

Ansatz	Dotierungselement	Temper-Temperatur
B 12	Fe	600
B 44	Fe	400
B 18	Pt	600
B 49	Pt	400
B 10	Cu	600
B 41	Cu	400
B 36	Ir	400
B 37	Ru	400
B 38	Rh	400
B 51	Pd	400
B 56	Au	400
B 14	V	600
B 15	Mo	600
B 16	Zr	600
B 42	Ni	400
B 43	Co	400
B 46	Ag	400

Tab. 7.1-3: Mit Cu und Pt-beschichtetes  $TiO_2$

Ansatz	Beschichtungselement (BE)	Ausgangsmaterial	Konzentration an BE
B 53	Cu	B 44	2 Mol %
D 3	Pt	B 44	2 Mol %
D 4	Pt	B 44	0,1 Mol %
D 5	Pt	B 20	2 Mol %

Das Pulver mit der Ansatz-Nr. D 1 ist mit Cu dotiertes, durch Tempern eines mikroporösen Gels hergestelltes  $TiO_2$  (siehe auch D 2)

*ELEMENTSTANDARDLÖSUNGEN:*

- ◆ Fe-Standardlösung,  $1,000 \pm 0,002$  g Fe in 1000 ml verd. HCl, 9972 Titrisol, Fa. Merck
- ◆ Mo-Standardlösung,  $1,000 \pm 0,002$  g Mo in 1000 ml verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 9926 Titrisol, Fa. Merck
- ◆ Pt-Standardlösung,  $1,000$  g/l  $\pm 0,3$  % bei  $20$  °C  $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) + 2$  mol/l HCl, AAS Standardlösung, Fa. Fluka
- ◆ Ru-Standardlösung,  $1,000$  g/l  $\pm 0,3$  % bei  $20$  °C  $\text{RuCl}_3 + 1$  mol/l HCl, AAS Standardlösung, Fa. Fluka
- ◆ Ti-Standardlösung,  $1,000$  g/l ( $3,961$  g  $\text{TiCl}_4 + 10$  g HCl), 38578 Fixanal, Fa. Riedel-de Haën

*ELUTIONSMITTEL ZUR AUSLAUGUNG DER PHOTOKATALYSATOREN:*

- ◆ Proben A, H, O und Q  
Als Elutionsmittel dient Wasser.
- ◆ Proben B und I  
1 ml 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt (Stammlösung  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Der Stammlösung  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird 1 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dadurch wird eine Elutionslösung mit einer Konzentration von  $9 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten.
- ◆ Proben C und J  
10 mg EDTA werden mit Wasser auf 1 l aufgefüllt (Stammlösung **EDTA**). Der Stammlösung **EDTA** wird 1 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dadurch wird eine Elutionslösung mit einer Konzentration von 100  $\mu\text{g/l}$  EDTA erhalten.
- ◆ Proben D und K  
1 ml konz. HCl wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt (Stammlösung **HCl**). Der Stammlösung **HCl** wird 1 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dadurch wird eine Elutionslösung mit einer Konzentration von  $10^{-3}$  mol/l HCl ( $\text{pH} \approx 4$ ) erhalten.
- ◆ Proben E und L  
4 ml 25 %  $\text{NH}_3$  werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt (Stammlösung **NH<sub>3</sub>**). Der Stammlösung **NH<sub>3</sub>** wird 0,1 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dadurch wird eine Elutionslösung mit einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\text{NH}_3$  erhalten.

- ♦ Proben F und M  
1 ml konz.  $\text{HNO}_3$  wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt (Stammlösung  $\text{HNO}_3$ ). Der Stammlösung  $\text{HNO}_3$  wird 1 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dadurch wird eine Elutionslösung mit einer Konzentration von  $10^{-3}$  mol/l  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} \approx 4$ ) erhalten.
- ♦ Proben G und N  
40 g NaOH werden mit Wasser auf 1 l aufgefüllt (Stammlösung  $\text{NaOH}$ ). Der Stammlösung  $\text{NaOH}$  wird 0,1 ml entnommen und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Dadurch wird eine Elutionslösung mit einer Konzentration von  $10^{-4}$  mol/l ( $\text{pH} \approx 10$ ) erhalten.
- ♦ Probe P  
52,48 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werden mit Wasser auf 1 l aufgefüllt (Stammlösung I  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Der Stammlösung I  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird 1 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt (Stammlösung II  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Der Stammlösung II  $\text{NH}_4\text{Cl}$  werden 5 ml entnommen und zusammen mit 1 ml der Stammlösung  $\text{NaOH}$  mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Dadurch wird eine Elutionslösung mit einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und einem  $\text{pH} \approx 10$  erhalten.

*Zur Herstellung der Elutionslösungen verwendete Chemikalien:*

- ♦ HCl, 37 % reinst, Fa. Riedel-de Haën
- ♦  $\text{HNO}_3$ , 65 % p.A., Fa. Merck
- ♦ NaOH, p.A., Fa. Merck
- ♦ EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure Tetranatriumsalz (Dihydrat)), Fa. Merck
- ♦  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %, p.A., Fa. J.T. Baker
- ♦  $\text{NH}_3$ , 25 %, reinst, Fa. Riedel-de Haën

## 7.2 Geräte

### *ELEKTRODEN UND ZUBEHÖR*

- ♦ Ammoniakselektive Gaselektrode 6.0506.010 (Fa. Metrohm)  
Innenelektrolytlösung 6.2316.020 (Fa. Metrohm)  
Ammoniakselektive Membranen 6.1249.000 (Fa. Metrohm)
- ♦ mV-Meter, 654 pH-Meter (Fa. Metrohm)
- ♦ pH-Glaselektrode, N65 (Fa. Schott)
- ♦ pH-Meter pH 530 mit Thermofühler TFK 530 (Fa. WTW)

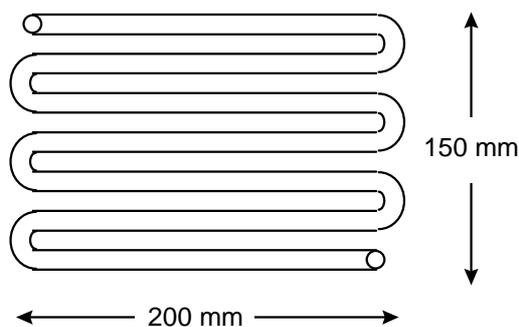
### *IONENCHROMATOGRAPHIE*

- ♦ 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)
- ◆ Auswerteeinheit mit Computer (80486) (Fa. Compaq) und Software (HPLC-Manager, Fa. Merck/Hitachi)
- ◆ Probenaufgabeventil Rheodyne 7725 (Fa. Rheodyne) mit Probenschleife ( $V = 50 \mu\text{l}$ )
- ◆ Anionentrennsäule Polyspher® IC AN 1 mit Vorsäule (Fa. Merck)
- ◆ Kationentrennsäule Lichrosil® IC CA mit Vorsäule (Fa. Merck)

#### BESTRAHLUNGSAPPARATUR

- ◆ Bestrahlungsapparatur CPS Suntest (Fa. Heraeus) mit 1100 W Xe-Strahler NXE 1500 B (Fa. Heraeus)
- ◆ Rohrreaktor aus Quarzglas, angefertigt in der Glasbläserei des Fachbereiches Chemie der Universität Dortmund (siehe Abb. 7.2-1).



Gesamtlänge: 800 mm  
 Innendurchmesser: 1,4 mm  
 Gesamtvolumen: 12,3 ml

Abb. 7.2-1: Abmessungen des Quarzrohrreaktors

- ◆ Peristaltische Pumpe, Perimax 12/4 (Fa. Spetec)

#### PROPHIS-ANLAGE

- ◆ Parabolrinnenreaktor mit Borosilikatglas-Rohren ( $V = 8 \text{ l}$ ), Parabolspiegeln (hinterglasversilbert) und zweiachsiger Nachführung (Helioman®, Fa. MAN)
- ◆ Vorlagegefäß (100 l) mit Rückflußkühler
- ◆ Zahnradpumpe
- ◆ Plattenwärmetauscher mit Prozeßkühler
- ◆ Schläuche

#### SPEKTRALPHOTOMETER

Einkanal-Spektralphotometer, PMQ II, Fa. Carl Zeiss

*ICP-OES*

- ◆ Sequenzielles ICP-OES Spektrometer JY 24 (Fa. I.S.A. Jobin Yvon)
- ◆ Pulsationsfreie peristaltische Pumpe Perimax 16 (Fa. Spetec)

Tab. 7.2-1: Arbeitsbedingungen der ICP-OES

Parameter		
Arbeitsleistung	ca. 900 Watt	
Spule	3,5 Wicklungen aus Cu, versilbert (wassergekühlt)	
Beobachtungshöhe	ca. 15 mm oberhalb der Spule	
Frequenz	40,68 MHz	
Monochromator	0,64 m Czerny-Turner-Aufstellung	
Holographisches Gitter	2400 Linien / mm	
Auflösung	ca. 17 pm	
Meßweise	sequentielle Multielementbestimmung	
Arbeitsgas	(4.6) Schweiß-Argon 99,999 %	
Zerstäubertyp	GMK	"Cross-flow"
Äußerer Gasstrom	16 l/min	14 l/min
Trägergasstrom	0,25 l/min	0,3 l/min
Zerstäuberdruck	2,5 bar	1,9 bar
Probendurchsatz	ca. 2,7 ml/min	ca. 1,2 ml/min

*UV/VIS-SPEKTROMETER*

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

*OBERFLÄCHENBESTIMMUNG*

Aerometer und Porosimeter Gemini, Fa. Micrometrics  
Gase: N<sub>2</sub> (5.0) und He (5.0)

*REM*

Stereoscan 360, Fa. Cambridge Instruments  
Elektrode: LaB<sub>6</sub>-Kristall-Elektrode

**ES-MS**

$^{14}\text{NH}_3/^{15}\text{NH}_3$ -Bestimmung:

Ionen: positiv geladene

Massenbereich: 10 - 200 u

Probendurchfluß: 2,5 µl/min

$^{14}\text{NO}_2^-/^{15}\text{NO}_2^-$ - und  $^{14}\text{NO}_3^-/^{15}\text{NO}_3^-$ -Bestimmung:

Ionen: negativ geladene

Massenbereich: 20 - 200 u

Probendurchfluß: 2,5 µl/min

**GUINIER-KAMERA**

Flachbett-Präparate-Guinier-Kamera, Fa. Enraf-Nonius

Strahlung: monochromatisierte  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung

**7.3 Sonstige Hilfsmittel**

- ♦ µl-Pipetten, Fa. Eppendorf
- ♦ µl-Spritzen, Fa. Hamilton
- ♦ Supor<sup>®</sup>-Membranfilter, 0,2 µm Porengröße, zur Filtration des Eluenten (Fa. Gelman)
- ♦ Polycarbonatfilterhalter (Fa. Sartorius) mit Supor<sup>®</sup>-Membranfilter, 0,2 µm Porengröße zur Filtration der Probenlösungen (Fa. Gelman)
- ♦ Kationenaustauscherkartuschen, Maxi-clean IC-H (Fa. Alltech)
- ♦ PMMA-Halbmikro-Küvetten



## 8 ANHANG

### Ausgewählte chemische und physikalische Daten von $TiO_2$

Tab. 8-1: Kristallographische Daten für  $TiO_2$ -Modifikationen [93]

Phase	Kristallsystem	Gitterkonstanten, nm			Dichte, g/cm <sup>3</sup>
		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: Brechungsindex einiger Weißpigmente und anderer Stoffe [2]

Substanz	Brechungsindex	Substanz	Brechungsindex	Substanz	Brechungsindex
NaCl	1,54	BaSO <sub>4</sub>	1,64 - 1,65	Diamant	2,42
CaCO <sub>3</sub>	1,53 - 1,68	ZnO	2,0	Anatas	2,49 - 2,55
SiO <sub>2</sub>	1,54 - 1,56	ZnS	2,36 - 2,38	Rutil	2,61 - 2,90

Tab. 8-3: Vergleich einiger physikalischer und chemischer Daten von Anatas und Rutil [40]

	Anatas	Rutil
$E_g$ , eV	3,3	3,1
$\Delta_f G^\circ$ , kcal/mol	-211,4	-212,6
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	3,894	4,250
$d^{eg}$ (Ti-O), Å	1,934	1,949
$d^{AP}$ (Ti-O), Å	1,980	1,980
$d^1$ (Ti-Ti), Å	3,79	3,57
$d^2$ (Ti-Ti), Å	3,04	2,96
a, Å	3,748	4,593
c, Å	9,515	2,959

*Geschwindigkeit einiger photochemischer Elementarprozesse in der heterogenen Photokatalyse mit TiO<sub>2</sub>*

Tab. 8-4: Photochemische Elementarprozesse [44]

<i>Photochemische Elementarprozesse</i>	<i>Charakteristische Zeit</i>
Bildung der Ladungsträger	
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h_{\text{VB}}^+ + e_{\text{CB}}^-$	(fs)
Einfang der Ladungsträger	
$h_{\text{VB}}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^+$	schnell (10 ns)
$e_{\text{CB}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}$	flache Haftstelle (100 ps) (dynamisches Gleichgewicht)
$e_{\text{CB}}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{III}}$	tiefe Haftstelle (10 ns) (irreversibel)
Rekombination von Ladungsträgern	
$e_{\text{CB}}^- + \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^+ \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	langsam (100 ns)
$e_{\text{CB}}^- + \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	schnell (10 ns)
Ladungstransfer an der Oberfläche	
$\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^+ + \text{Red} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^+$	langsam (100 ns)
$e_{\text{TR}}^- + \text{Ox} \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Ox}^-$	sehr langsam (ms)

**9 LITERATUR**

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 91. - 100. Aufl. (1985)
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Verlag Chemie, Weinheim, 1. Aufl., 1235 - 1237 (1990)
- [3] R. B. King, *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, Verlag Chemie, Weinheim (1995)
- [4] R. Schultze-Rettmer, R. Langner und J. P. Sanz, "Phänomene bei der Nitrifikation und Denitrifikation von Abwasser", *Vom Wasser* **75**, 273 - 285 (1990)
- [5] M. B. McBride, *Environmental Chemistry of soils*, Oxford University Press, New York (1994)
- [6] A. Heintz und G. Reinhardt, *Chemie und Umwelt* (4. Aufl.), Vieweg Verlag, Braunschweig (1996)
- [7] Umweltbundesamt, *Daten zur Umwelt 1990/91*, 292
- [8] R. B. Clark, *Kranke Meere? Verschmutzung und ihre Folgen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1992)
- [9] G. Fellenberg, *Chemie der Umwelbelastung*, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart (1997)
- [10] P. K. J. Robertson, L. A. Lawton, B. Münch and Julien Rouzade, "Destruction of cyanobacterial toxins by semiconductor photocatalysis", *Chem. Commun.*, 393 - 394 (1997)
- [11] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry* (1st Edn), pp. 128 - 132, Lewis Publishers, Chelsea (1991)
- [12] T. E. Graedel und P. J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre. Bedeutung für Klima und Umwelt*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1994)
- [13] L. J. Pucket, "Identifying the major sources of nutrient water pollution", *Environ. Sci. Technol.* **29**, 408 A - 414 A (1995)
- [14] K. Th. Rager, *Abwassertechnische und wasserwirtschaftliche Probleme der Massentierhaltung*, KTBL-Bauschriften 11, Frankfurt a.M. (1971)
- [15] H. H. Dieter und R. Möller, "Vorkommen und Bedeutung von Ammonium/Ammoniak im Trinkwasser", *Trinkwasserverordnung*, 3. Aufl., Erich Schmidt Verlag, Berlin, 362 - 368 (1991)
- [16] H. Petri, "Ammonium", *Trinkwasserverordnung*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 323 - 327 (1987)
- [17] S. Madsen, "Einfluß der Oberflächenwasserbeschaffenheit auf die Trinkwasserqualität am Beispiel der Ammoniumverbindungen", *Vom Wasser* **45**, 103 - 128 (1975)

- [18] D. Borchardt, "Ein Beitrag zur ökologischen Bewertung von Mischwassereingleitungen in Fließgewässer", *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.* **24**, 221 - 225 (1991)
- [19] H.-J. Voigt, *Hydrogeochemie: Eine Einführung in die Beschaffenheit des Grundwassers*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1988)
- [20] W. Dekant und S. Vamvakas, *Toxikologie für Chemiker und Biologen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1994)
- [21] G. Eisenbrand und M. Metzler, *Toxikologie für Chemiker*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1994)
- [22] G. Heilen, D. Frank, R. A. Reck and R. Jäck, "Amines, Aliphatic" in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A2*, Verlag Chemie, 1 - 36 (1985)
- [23] W. Baumann und B. Herberg-Liedke, *Chemikalien in der Metallbearbeitung. Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer Verlag, Heidelberg (1996)
- [24] T. P. Coultate, *Food. The Chemistry of its Components*, 3rd Ed., RSC Paperbacks, Cambridge (1996)
- [25] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwendt and D. M. Imboden, *Environmental organic chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1993)
- [26] M. M. Halman, *Photodegradation of water pollutants*, CRC Press, Boca Raton (1995)
- [27] G. F. Fuhrmann, *Allgemeine Toxikologie für Chemiker*, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart (1994)
- [28] W. Wirth und Chr. Gloxhuber (Hrsg.), *Toxikologie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1994)
- [29] H. G. Seiler and H. Sigel, *Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds*, Marcel Dekker Inc., New York, 1. Aufl., (1988)
- [30] Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.), *Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) 1983*, Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [31] W. Forth, D. Henschler, und W. Rummel, *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie für Studenten der Medizin, Veterinärmedizin, Pharmazie, Chemie, Biologie sowie für Ärzte, Tierärzte und Apotheker*, 5. Aufl., BI Wissenschaftsverlag, Mannheim (1987)
- [32] C. E. Adams, Jr., "Removing nitrogen from waste water", *Environ. Sci. Technol.* **8**, 696 - 701 (1974)
- [33] P. Czepiel, P. Crill and R. Harris, "Nitrous oxide emissions from municipal waste water treatment", *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2352 - 2356 (1995)
- [34] S. Schroeter, "Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ -Verbindungen in Wasserproben mit  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator", Dissertation, Universität Dortmund (1994)
- [35] G. von Büнау und T. Wolff, *Photochemie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim (1987)

- [36] P. V. Kamat and M. A. Fox, "Photosensitization of TiO<sub>2</sub> colloids by erythrosin B in acetonitrile", *Chem. Phys. Lett.* **102**, 379 - 384 (1983)
- [37] M. Grätzel, *Heterogeneous photochemical electron transfer*, CRC Press, Boca Raton (1989)
- [38] H. Rickert, *Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe*, Springer Verlag, Heidelberg (1973)
- [39] A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Light-induced reactions in nanocrystalline systems", *Chem. Rev.* **95**, 49 - 68 (1995)
- [40] A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T. Yates, Jr., "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results", *Chem. Rev.* **95**, 735 - 758 (1995)
- [41] D. Bahnemann, „Solare Abwasserentgiftung“, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **42**, 378 - 388 (1994)
- [42] P. V. Kamat, "Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces", *Chem. Rev.* **93**, 267 - 300 (1993)
- [43] K. Vinodgopal and P. V. Kamat, "Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films", *Sol. Energy Mater.* **38**, 401 - 410 (1995)
- [44] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.* **95**, 69 - 96 (1995)
- [45] A. J. Hoffmann, E. R. Carraway and M. R. Hoffmann, "Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids", *Environ. Sci. Technol.* **28**, 776 - 785 (1994)
- [46] C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Hoffmann, "Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand", *Environ. Sci. Technol.* **22**, 798 - 806 (1988)
- [47] L. Sun and J. R. Bolton, "Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO<sub>2</sub>-suspensions", *J. Phys. Chem.* **100**, 4127 - 4134 (1996)
- [48] R. W. Matthews, "Environment: photochemical and photocatalytic processes. Degradation of organic compounds", in: *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, E. Pelizzetti and M. Schiavello (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 427 - 449 (1992)
- [49] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1987)
- [50] M. C. Markham and K. J. Laidler, "A kinetic study of photolysis on the surface of ZnO in aqueous suspensions", *J. Phys. Chem.* **57**, 363 - 369 (1953)
- [51] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature* **238**, 37 - 38 (1972)

- [52] I. Izumi, W. W. Dunn, K. O. Wilburn, F.-R. F. Fan and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinized TiO<sub>2</sub> powders", *J. Phys. Chem.* **84**, 3207 - 32010 (1980)
- [53] B. Kraeutler and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on TiO<sub>2</sub> powder. Decarboxylative route to alkanes", *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5985 - 5992 (1978)
- [54] R. W. Matthews, "Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide", *J. Catal.* **111**, 264 - 272 (1988)
- [55] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka and A. Itaya, "Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase powder", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2015 - 2022 (1985)
- [56] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka and A. Itaya, "Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase powder", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 2023 - 2028 (1985)
- [57] H. Hidaka, H. Kubota, M. Grätzel and N. Serpone, "Photodegradation of surfactants. I. Degradation of sodium dodecyl benzene sulfonate in aqueous semiconductor suspensions", *Appl. Catal. B* **2**, 298 - 302 (1985)
- [58] H. Hidaka, S. Yamada, S. Suenaga, H. Kubota, 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* **47**, 103 - 113 (1989)
- [59] H. Hidaka, S. Yamada, S. Suenaga, N. Serpone and E. Pelizzetti, "Photodegradation of surfactants. VI. Complete degradation of anionic, cationic and nonionic surfactants in aqueous semiconductor suspensions", *J. Mol. Catal.* **59**, 279 - 290 (1990)
- [60] C.-Y. Hsiao, C.-L. Lee and D. F. Ollis, "Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solutions of dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), chloroform (CHCl<sub>3</sub>) and carbon tetrachloride (CCl<sub>4</sub>) with illuminated TiO<sub>2</sub> photocatalysts", *J. Catal.* **82**, 418 - 423 (1983)
- [61] A. L. Pruden and D. F. Ollis, "Heterogeneous photocatalysis: the degradation of trichloroethylene in water", *J. Catal.* **82**, 404 - 417 (1983)
- [62] D. F. Ollis, C.-Y. Hsiao, L. Budiman and C.-L. Lee, "Heterogeneous photocatalysis: conversion of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids and chlorobenzenes", *J. Catal.* **88**, 89 - 96 (1984)
- [63] S. Ahmed and D. F. Ollis, "Solar photoassisted catalytic decomposition of the chlorinated hydrocarbons trichloroethylene and trichloromethane", *Solar Energy* **32**, 597 - 602 (1994)
- [64] K. Hustert, D. Kotzidas and F. Korte, "Photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide", *Chemosphere* **12**, 55 - 58 (1983)

- [65] E. Pelizzetti, M. Borgarello, C. Minero, E. Pramauro, E. Borgarello and N. Serpone, "Photocatalytic degradation of polychlorinated dioxines and polychlorinated biphenyls in aqueous suspensions of semiconductors irradiated with simulated solar *light*", **Chemosphere** **17**, 499 - 510 (1988)
- [66] E. Pelizzetti, V. Carlin, C. Minero and M. Grätzel, "Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO<sub>2</sub> of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species", *N. J. Chem.* **15**, 351 - 359 (1991)
- [67] E. Pelizzetti, C. Minero, V. Carlin and E. Borgarello, "Photocatalytic soil decontamination", **Chemosphere** **25**, 343 - 351 (1992)
- [68] E. Pelizzetti, C. Minero, E. Pramauro, M. Barbeni, V. Maurino and M. L. Tosator, "Photocatalytic degradation of atrazine at ppb levels under solar light and in the presence of titania particles", *Chim. Ind. (Milano)* **69**, 88 - 89 (1987)
- [69] E. Pelizzetti, C. Minero, P. Piccinini and M. Vincenti, "Phototransformations of nitrogen containing organic compounds over irradiated semiconductor metal oxides. Nitrobenzen and atrazine over TiO<sub>2</sub> and ZnO", *Coord. Chem. Rev.* **125**, 183 - 194 (1993)
- [70] R. Dillert, M. Brandt, I. Fornefett, U. Siebers und D. Bahnemann, "Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds", **Chemosphere** **30**, 2333 - 2341 (1995)
- [71] P. V. Kamat and K. Vinodgopal, "TiO<sub>2</sub> mediated photocatalysis using visible light: photosensitization approach", in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.), Trace metals in the environment, Elsevier Science Publishers, 83 - 94 (1993)
- [72] K. Hustert and R. G. Zepp, "Photocatalytic degradation of selected azo dyes", **Chemosphere** **24**, 335 - 342 (1992)
- [73] K. Harada, T. Hisanga and K. Tanaka, "Photocatalytic degradation of organophosphorous compounds in semiconductor suspensions", *N. J. Chem.* **11**, 597 - 600 (1987)
- [74] S. T. Hung and M. K. S. Mak, "Titanium dioxide photocatalysed degradation of organophosphate in a system simulating the natural environment", *Environ. Technol.* **14**, 265 - 269 (1993)
- [75] V. Brezová, A. Stasko, S. Biskupic, A. Blazková and B. Havlíková, "Kinetics of hydroxyl radical spin trapping in photoactivated homogeneous (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and heterogenous (TiO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) aqueous systems", *J. Phys. Chem.* **98**, 8977 - 8984 (1994)
- [76] J. Kiwi, J. Pulgarin, P. Peringer and M. Grätzel, "Beneficial effects of heterogeneous photocatalysis on the biodegradation of anthrachinone sulfonate observed in water treatment", *N. J. Chem.* **17**, 487 - 494 (1993)
- [77] S. N. Frank and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO<sub>2</sub> powder", *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303 - 304 (1977)

- [78] S. N. Frank and A. J. Bard, "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders", *J. Phys. Chem.* **81**, 1484 - 1488 (1977)
- [79] H. Yoneyama, Y. Yamashita and H. Tamaura, "Heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts", *Nature* **282**, 817 - 818 (1979)
- [80] K. Tennakone, C. T. K. Thaminimulle, S. Sendeera and A. R. Kumarasinghe, "TiO<sub>2</sub>-catalysed oxidative photodegradation of mercurochrome: an example of an organo-mercury compound", *J. Photochem. Photobiol. A* **71**, 97 - 102 (1993)
- [81] C. Wei, W. Linn, Z. Zainal, N. E. Williams, K. Zhu, A. P. Kruzic, R. L. Smith and K. Rajeshwar, "Bacterial activity of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in aqueous media. Toward a solar assisted disinfection system", *Environ. Sci. Technol.* **28**, 934 - 938 (1994).
- [82] D. W. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff and D. Weichgrebe, "Photocatalytic detoxification: novel catalysts, mechanisms and solar applications", in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.), Trace metals in the environment, Elsevier Science Publishers, 301 - 319 (1993)
- [83] D. Weichgrebe, A. Vogelpohl, D. Bockelmann and D. Bahnemann, "Treatment of landfill leachates by photochemical oxidation using TiO<sub>2</sub>: a comparison with alternative photochemical technologies", in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.), Trace metals in the environment, Elsevier Science Publishers, 575 - 584 (1993)
- [84] L. Tinucci, E. Borgarello, C. Minero and E. Pelizzetti, "Treatment of industrial wastewaters by photocatalytic oxidation on TiO<sub>2</sub>" in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.), Trace metals in the environment, Elsevier Science Publishers, 585 - 594 (1993)
- [87] G. Ruppert, R. Bauer and G. Heisler, "The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process", *J. Photochem. Photobiol. A* **73**, 75 - 78 (1993)
- [88] S. M. Arnold, W. J. Hickey and R. F. Harris, "Degradation of atrazine by Fenton's reagent: Condition optimization and product quantification", *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2083 - 2089 (1995)
- [89] M. C. Palumbo, N. A. García, M. I. Gutiérrez and M. Luiz, "Singulet molecular oxygen-mediated photooxidation of monochlor and nitro phenols", *Toxicol. Environ. Chem.* **29**, 85 - 94 (1990)
- [90] H. E. Gsponer, C. M. Previtali and N. A. García, "Kinetics of the photosensitized oxidation of polychlorophenols in alkaline aqueous solutions", *Environ. Chem.* **16**, 23 - 37 (1987)
- [91] 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)

- [92] R. Hochleitner, *Welt der Kristalle* (Programm: Projektmanagement Abramidis), Christian Weise Verlag, München (1996)
- [93] H. Heine, H. G. Völz, p. Woditsch, A. Westerhaus, W.-D. Griebler, M. de Lie-dekerke, G. Buxbaum, H. Printzen, M. Mansmann, D. Råde, V. Wilhelm, G. Berger, H. Endriß, H. Wienand, G. Adrian, W. B. Cork, H. Ferch, L. Leitner, H. Kathrein, E. Schwab, H. Jajusch, M. Ohlinger, R. Veitch, G. Etzrodt, K.-D. Franz, H. Härtner, R. Besold, and H. Gaedker, "Pigments, Inorganic" in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry A2*, Verlag Chemie, 243 - 369 (1985)
- [94] R. I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano and R. J. D. Tilley, "A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts", *J. Solid State Chem.* **92**, 178 (1991)
- [95] Y. Arai, *Chemistry of Powder Production*, Chapman & Hall, London (1996)
- [96] J. A. Schwarz, "Methods for preparation of catalytic materials", *Chem. Rev.* **95**, 477 - 510 (1995)
- [97] G. A. Nicolaon and S. J. Teichner, "Sur une nouvelle méthode de préparation de xérogels et d'aérogels de silice et leurs propriétés texturales", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1900 - 1906 (1968)
- [98] C. Sanchez and J. Livage, "Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors", *N. J. Chem.* **14**, 513 (1990)
- [99] K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato and Y. Butsugan, "Crystal structure of TiO<sub>2</sub> thin coatings prepared from the alkoxide solution via dip-coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid", *J. Mat. Sci.* **29**, 5911 - 5915 (1994)
- [100] Y. Oosawa and M. Grätzel, "Effect of surface hydroxyl density on photocatalytic oxygen generation in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions", *Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **84**, 197 - 205 (1998)
- [101] A. Mills and P. Sawunyama, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol mediated by TiO<sub>2</sub>: a comparative study of the activity of laboratory made and commercial TiO<sub>2</sub> samples", *J. Photochem. Photobiol. A* **84**, 305 - 309 (1994)
- [102] M. A. Fox and M. Dulay, "Heterogeneous Photocatalysis", *Chem. Rev.* **93**, 341 - 357 (1993)
- [103] C. Noguera, *Physics and chemistry at oxide surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1996)
- [104] D. W. Bahnemann, "Mechanisms of organic transformations on semiconductor particles", in: *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, E. Pelizzetti and M. Schiavello (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 251 - 276 (1992)
- [105] C. Kormann, "Photokatalytische Detoxifizierung", in: *Solarchemische Technik - Solarchemisches Kolloquium, Tagungsberichte und Auswertungen 2: Grundlagen der Solarchemie*, M. Becker und K.-H. Funken (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 145 - 158 (1989)

- [106] C. Kormann, D. W. Bahnemann and M. R. Horrmann, "Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub>-suspensions", *Environ. Sci. Technol.* **25**, 494 - 500 (1991)
- [107] T. Uchihara, Y. Asato and A. Kinjo, "Effects of colloid stabilizer and pH on photoinduced electron transfer from colloidal titanium dioxide to methylviologen", *J. Photochem. Photobiol. A* **67**, 101 - 107 (1992)
- [108] G. T. Brown, J. R. Darwent and P. D. I. Fletcher, "Interfacial, electron transfer in TiO<sub>2</sub> colloids", *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6446 - 6451 (1985)
- [109] K.-M. Schindler and M. Kunst, "Charge-carrier dynamics in TiO<sub>2</sub> powders", *J. Phys. Chem.* **94**, 8222 - 8226 (1990).
- [110] E.-M. Bensen, S. Schroeter, H. Jacobs and J. A. C. Broekaert, "Solarchemical degradation of NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> with TiO<sub>2</sub> as photocatalyst", in: *Solar thermal concentrating technologies. proceedings of the 8th international symposium October, 6 - 11, 1996 Köln, Germany*, Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt (Eds.), M. Becker and M. Böhmer (Bearb.), C. F. Müller Verlag, 1355 - 1364 (1997)
- [111] A. Scalfani and J. M. Herrmann, "Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and aqueous solutions", *J. Phys. Chem.* **100**, 13655 - 13661 (1996)
- [112] A. P. Alivisatos, "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals", *J. Phys. Chem.* **100**, 13226 - 13239 (1996)
- [113] H. Weller and A. Eychmüller, "Preparation and characterization of semiconductor nanoparticles", in *Semiconductor nanoclusters - physical, chemical, and catalytical aspects*, P. V. Kamat and D. Meisel (Eds.), Studies in surface science and catalysis **103**, Elsevier, Amsterdam, 5 - 22 (1997)
- [114] N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, "Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO<sub>2</sub> particles: size quantization or direct transition in this indirect semiconductor", *J. Phys. Chem.* **99**, 16646 - 16654 (1995)
- [115] D. Bahnemann, D. Bockelmann, M. Hilgendorff, R. Goslich and K. Wolff, "Photokatalytische Abwasserentgiftung bei konzentrierter Solarstrahlung und erhöhten Temperaturen" in: *Abschlußpräsentation zum Projekt Solares Testzentrum ALMERIA (SOTA), Conference Proceedings*, M. Becker, M. Böhmer und K.-H. Funken (Hrsg.), Springer Verlag, Heidelberg (1992)
- [116] 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)
- [117] M. Grätzel and R. F. Howe, "Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO<sub>2</sub> colloids", *J. Phys. Chem.* **94**, 2566 - 2572 (1990)

- [118] W. Choi, A. Termin und M. R. Hoffmann, "Einflüsse von Dotierungs-Metall-Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von TiO<sub>2</sub>-Quantenteilchen", *Angew. Chem.* **106**, 1148 - 1149 (1994)
- [119] Z. Luo and Q.-H. Gao, "Decrease in the photoactivity of TiO<sub>2</sub> pigment on doping with transition metals", *J. Photochem. Photobiol. A* **36**, 367 - 375 (1992)
- [120] S. Sato and J. M. White, "Photodecomposition of water over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts", *Chem. Phys. Lett.* **72**, 83 - 86 (1980)
- [121] J. Disdier, J.-M. Hermann and P. J. Pichat, "Platinum/titanium dioxide catalysts", *J. Chem. Soc. Faraday Tran.* **1** 79, 651 - 660 (1983)
- [122] Y. Oosawa, "Photocatalytic decomposition of aqueous hydroxylamine solution over anatase and precious metal/anatase", *J. Phys. Chem.* **88**, 3069 - 3074 (1984)
- [123] K. E. Karakitsou and X. E. Verykios, "Effects of alervalent cation doping on its performance as photocatalyst for water cleavage", *J. Phys. Chem.* **97**, 1184 - 1189 (1993)
- [124] O. A. Ileperuma, F. N. S. Weerasinghe and T. S. Leweke Bandara, "Photoinduced oxidative nitrogen fixation reactions on semiconductor suspensions", *Sol. Energy Mater.* **19**, 409 - 414 (1989)
- [125] 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)
- [126] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii and M. Honda, "Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: effects of the surface active sites and the addition of Pt", *J. Phys. Chem. B* **101**, 2632 - 2636 (1997)
- [127] E. A. Malinka and G. L. Kamalov, "Influence of pH and surface complexes on the rate of hydrogen evolution from photocatalytic systems Pt/TiO<sub>2</sub>-electron donor", *J. Photochem. Photobiol. A* **81**, 193 - 197 (1994)
- [128] K. Sayama and H. Arakawa, "Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt-TiO<sub>2</sub> catalyst", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1647 - 1654 (1997)
- [129] K. T. Ranjit, T. K. Varadarajan and B. Viswanathan, "Photocatalytic reduction of nitrate ions to ammonia on Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts", *J. Phys. Chem. A* **89**, 67 - 68 (1995)
- [130] N. N. Rao, S. Dube and M. P. Natarajan, "Photocatalytic reduction of nitrogen over (Fe, Ru or Os)/TiO<sub>2</sub> catalysts", *Appl. Catal. B: Environmental* **5**, 33 - 42 (1994)
- [131] A. Scalfani, 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* **59**, 181 - 189 (1991)
- [132] K. Ikead, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Photocatalytic reductions involving radical chain reactions using microelectrodes", *J. Phys. Chem. B* **101**, 2617 - 2620 (1997)

- [133] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Kabayashi and M. Haruta, "Photoinduced hydrogen production from an aqueous solution of ethylene glycol over ultrafine gold supported on TiO<sub>2</sub>", *J. Photochem. Photobiol. A* **77**, 59 - 67 (1994)
- [134] J.-M. Herrmann, J. Disdier, G. Deo and I. E. Wachs, "Semiconductive and redox properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 1655 - 1660 (1997)
- [135] I. Bedja and P. V. Kamat, "Capped semiconductor colloids. Synthesis and photoelectrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub>-capped SnO<sub>2</sub> nanocrystallites", *J. Phys. Chem.* **99**, 9182 - 9188 (1993)
- [136] D. Lawless, S. Kapoor and D. Meisel, "Bifunctional capping of CdS nanoparticles and bridging to TiO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem.* **99**, 10329 - 10335 (1995)
- [137] P. V. Kamat, "Photoelectrochemistry in particulate systems. 9. Photosensitized reduction in a colloidal TiO<sub>2</sub> system using anthracene-9-carboxylic Acid as the Sensitizer", *J. Phys. Chem.* **93**, 859 - 864 (1989)
- [138] R. W. Fessenden and P. V. Kamat, "Photosensitized charge injection into TiO<sub>2</sub> particles as studied by microwave absorption", *Chem. Phys. Lett.* **123**, 233 - 238 (1986)
- [139] P. V. Kamat, J.-P. Chauvet and R. W. Fessenden, "Photoelectrochemistry in particulate systems. 4. Photosensitization of a TiO<sub>2</sub> semiconductor with chlorophyll analogue", *J. Phys. Chem.* **90**, 1389 - 1394 (1986)
- [140] J. Moser and M. Grätzel, "Photosensitized Electron Injection in Colloidal Semiconductors", *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6557 - 6564 (1984)
- [141] I. Bedja, S. Hotchandani and P. V. Kamat, "Preparation and photoelectrochemical characterization of thin SnO<sub>2</sub> nanocrystalline semiconductor films and their sensitization with bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) complex", *J. Phys. Chem.* **98**, 4133 - 4140 (1994)
- [142] K. Vinodgopal, X. Hua, R. L. Dahlgren, A. G. Lappin, L. K. Patterson and P. V. Kamat, "Photochemistry of Ru(bpy)<sub>2</sub>(dcbpy)<sub>2</sub><sup>2+</sup> on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> surfaces. An insight into the mechanism of photosensitization", *J. Phys. Chem.* **99**, 10883 - 10889 (1995)
- [143] C. Nasr, K. Vinodgopal, L. Fisher, S. Hotchandani, A. K. Chattopadhyay and P. V. Kamat, "Environmental photochemistry on semiconductor surface. Visible light induced degradation of a textile diazo dye, naphthol blue black, on TiO<sub>2</sub> particles", *J. Phys. Chem.* **100**, 8436 - 8442 (1996)
- [144] K. Vinodgopal, D. E. Wynkoop and P. V. Kamat, "Environmental Photochemistry on Semiconductor Surface. Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO<sub>2</sub> Particles Using Visible Light", *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1660 - 1666 (1996)
- [145] J. Buffle, *Complexation Reactions in Aquatic Systems. An Analytical Approach*, Ellis Horwood, Chichester (1987)
- [146] Deutsche Forschungsgemeinschaft, *Farbstoffe für Lebensmittel*, Harald Boldt Verlag, Boppard (1978)

- [147] *MAK- und BAT-Werte-Liste; Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitswerttoleranzwerte*, Deutsche Forschungsgemeinschaft-Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeit **29**, Velag Chemie, Weinheim (1993)
- [148] L. Friberg, G. F. Nordberg, V.B. Vouk, *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam, 537 (1979)
- [149] W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters* (2. Aufl.), Wiley, New York (1981)
- [150] D. Perrin, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part B, Organic Ligands*, Pergamon Press, Oxford, 2. Ed. (1979)
- [151] L. G. Sillen, A. E. Martell, *Stability Constants of Metall-Ion Complexes*, Chemical Society Publications, London (1964)
- [152] Erik Högfeldt, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part A, Inorganic Ligands*, Pergamon Press, Oxford (1982)
- [153] R. K. Freier, *Aqueous Solutions*, Walter de Gruyter, Berlin, Bd 1 u. Bd 2 (1976)
- [154] W. Stumm and G. Furrer, "The dissolution of oxides and aluminium silicates; examples of surface coordination-controlled kinetics", in: *Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, W. Stumm (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 197 - 219 (1987)
- [155] H. Small, T. S. Stevens and W. S. Bauman, "Novel ion exchange chromatographic method using conductometric detection", *Anal. Chem.* **47**, 1801 - 1809 (1975)
- [156] D. T. Gjerde, J. S. Fritz und G. Schmuckler, "Anion chromatography with low-conductivity eluents", *J. Chromatogr.* **186**, 509 - 519 (1979)
- [157] D. T. Gjerde, *Ion chromatography with low capacity resins and low-conductivity eluents*, Dissertstion, Iowa State University, Ames (1980)
- [158] T. Okada and T. Kuwamoto, "Nonsuppressor ion chromatography of inorganic and organic anions with potassium hydroxide as eluent", *Anal. Chem.* **55**, 1001 - 1004 (1983)
- [159] B. Luckas, "Bestimmung von NO<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub>-in Lebensmitteln mit Hilfe chromatographischer Methoden", *Fresenius Z. Anal. Chem.* **318**, 428 - 433 (1984)
- [160] S. Rokushika. K. Kihara, P. F. Subosa und W.-X. Leng, "Ion chromatography of nitrite, bromide and nitrite ions in brine samples using a chloride-form anion-exchange resin", *J. Chromatogr.* **514**, 355 - 361 (1990)
- [161] M. Yamamoto, H. Yamamoto, Y. Yamamoto, S. Matsishita, N. Baba and T. Ikushige, "Simultaneous determination of inorganic anions and cations by ion chromatography with ethylenediaminetetraacetic acid as eluent", *Anal. Chem.* **56**, 832 - 834 (1984)

- [162] S. D. Mitchel and D. O. Gray, "Advantages of a new ion-exchange resin for the liquid chromatography of biogenic amines: a methacrylic acid polymer crosslinked with butanedioldiacrylate", *J. Chromatogr.* **216**, 137 - 152 (1981)
- [163] R. C. Buechele and D. J. Reutter, "Effect of methanol in the mobile phase on the ion chromatographic determination of some monovalent cations", *J. Chromatogr.* **240**, 502 - 507 (1982)
- [164] P. J. Dumont, J. S. Fritz and L. W. Schmidt, "Cation-exchange chromatography in non-aqueous solvents", *J. Chromatogr. A* **706**, 109 - 114 (1995)
- [165] M. W. Läubli and B. Kampus, "Cation analysis on a new poly(butadien-maleic acid)-based column", *J. Chromatogr. A* **706**, 99 - 102 (1995)
- [166] M. Rey and C. A. Pohl, "Novel cation-exchange stationary Phase for the separation of six common inorganic cations", *J. Chromatogr. A* **739**, 87 - 97 (1996)
- [167] S. W. Gibb, R. Fauzi, C. Mantoura and P. S. Liss, "Analysis of ammonia and methylamines in natural waters by flow injection gas diffusion coupled to ion chromatography", *Anal. Chim. Acta* **316**, 291 - 304 (1995)
- [168] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim (1991)
- [169] D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Ion Chromatography*, Hüthig Verlag, Heidelberg (1987)
- [170] P. R. Haddad and P. E. Jackson, *ion chromatography. principles and applications*, Journal of Chromatography Library **46**, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1990)
- [171] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg and A. Klinkenberg, "Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as cause of nonidealty in chromatography", *Chem. Eng. Sci.* **5**, 271 - 280 (1956)
- [172] K. Dorfner, *Ionenaustauscher - Eigenschaften und Anwendungen*, de Gruyter, Berlin (1964)
- [173] Fa. Merck, *Handbuch*, Leitfähigkeitsdetektor L-3720
- [174] C. Horvath, W. Melander and I. Molnar, "Solvophobic interactions in liquid chromatography with non-polar stationary phases", *J. Chromatogr.* **125**, 129 - 156 (1976)
- [175] C. Horvath, W. Melander, I. Molnar and P. Molnar, "Enhancement of retention by ion-pair formation in liquid chromatography with non polar stationary phases", *Anal. Chem.* **49**, 2295 - 2305 (1977)
- [176] J. C. Kraak, K. M. Jonker and J. F. K. Huber, "Solvent-generated ion-exchange system with anionic surfactants for rapid separations of amino acids", *J. Chromatogr.* **142**, 671 - 688 (1977)
- [177] N. E. Hoffmann and J. C. Liao, "Reversed-phase high performance liquid chromatographic separation of nucleotides in presence of solvophobic ions" *Anal. Chem.* **49**, 2231 - 2234 (1977)
- [178] P. T. Kissinger, "Comments on reversed-phase ion-pair partition chromatography", *Anal. Chem.* **49**, 883 - 8874 (1977)

- [179] R. M. Wheaton and W. C. Baumann, "Ion-exclusion - a unit operation utilizing ion exchange materials", *Ind. Eng. Chem.* **45**, 228 - 232 (1953)
- [180] Fa. Metrohm, *Gebrauchsanweisung*, Ammoniakselektive Gaselektrode 6.0506.000.
- [181] D. Manca, J. de la Noue, J. E. Côté and J. Tourcotte, "Evaluation of gas-phase selective electrode for the quantitation of ammonia in liquid piggery wastes", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **36**, 55 - 68 (1989)
- [182] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartolí and E. Martínez-Fàbregas, "Flow injection system for on-line monitoring of ammonia in freshwater streams", *Analyst* **114**, 1443 - 1447 (1989)
- [183] D. Midgley and K. Torrance, "The determination of ammonia in condensed steam and boiler feed-water with a potentiometric ammonia probe", *Analyst* **97**, 626 - 633 (1972)
- [184] J. F. van Staden, "Simultaneous flow-injection analysis for two components with on-line dialysis and gas diffusion in series. determination of chloride and ammonia nitrogen in industrial effluent water", *Anal. Chim. Acta* **261**, 453 - 459 (1992)
- [185] E. Bensen, "Untersuchungen zur on-line Bestimmung von NH<sub>3</sub> und verschiedenen Aminen", Diplomarbeit, Universität Dortmund (1994)
- [186] J. L. Bernal, M. J. del Nozal, L. Deban and I. Torremocha, "Determination of ammonia in wine and milk with an ammonia gas sensing probe", *Analyst* **3**, 631 - 634 (1986)
- [187] L. R. Mc Kenzie and P. N. W. Young, "Determination of ammonia-, nitrate- and organic nitrogen in water and waste water with an ammonia gas sensing electrode", *Analyst* **100**, 620 - 628 (1975)
- [188] W. H. Evans and B. F. Partridge, "Determination of ammonia levels in water and wastewater with an ammonia probe", *Analyst* **99**, 367 - 375 (1975)
- [189] F. H. Walters, K. B. Griffin and D. F. Keely, "Use of ammonia sensing electrodes in salt media", *Analyst* **109**, 663 - 665 (1984)
- [190] *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV)*, "Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E5)", DIN 38 406 Teil 5, 12. Lieferung (1983)
- [191] W. Fresenius, K. E. Quentin and W. Schneider, *Water Analysis*, Springer Verlag, Berlin, 287 - 292 (1980)
- [192] K. Höll, *Wasser - Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie*, de Gruyter, Berlin, 7. Aufl., 38 - 42 (1986)
- [193] A. G. Fogg and A. Y. Chamsi, "Flow injection voltammetric determination of hypochlorite and hypobromite as bromine by injection into an acidic bromide eluent and the indirect determination of ammonia and hydrazine by reaction with an excess of hypobromite", *Analyst* **109**, 901 - 904 (1984)

- [194] A.-M. Harbin and C. M. G. van den Berg, "Determination of ammonia in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry", *Anal. Chem.* **65**, 3411 - 3416 (1993)
- [195] Y. M. Fraticelli and M. E. Meyerhoff, "Automated determination of ammonia with a potentiometric gas sensor and flowing internal electrolyte", *Anal. Chem.* **53**, 992 - 997 (1981)
- [196] R. Klein and E. Voges, "Integrated-Optic Ammonia Sensor", *Sensors Actuators B*, **11**, 221 - 225 (1993)
- [198] F. W. Fifield and D. Kealy, *Analytical Chemistry*, 3rd Ed., Blackie, Glasgow (1990)
- [197] E. Dabek-Zlotorzynska and J. F. Dlouhy, "Application of capillary electrophoresis in atmospheric aerosol analysis: determination of cations", *J. Chromatogr. A* **706**, 527 - 534 (1995)
- [199] K. Doerffel und R. Geyer, *Analytikum*, 8. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- [200] *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV)*, "Bestimmung des Nitrit-Ions", Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.), **DIN 38 405 D 10**, Beuth Verlag, Berlin (1991)
- [201] R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Lehrbuch der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Aufl. (1978)
- [202] Z. Marczenko, *Spectrophotometric determination of elements*, John Wiley and Sons, New York, 391 - 402 (1976)
- [203] B. Lange, Z. J. Vejdelek, *Photometrische Analyse*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 362 - 371 (1980)
- [204] T. R. Crompton, *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist*, Springer Verlag, Heidelberg (1996)
- [205] W. J. Williams, *Handbook of anion determination*, Butterworths, London, 118 - 153 (1979)
- [206] R. Wagner, "Neue Aspekte zur Stickstoffanalytik in der Wasserchemie", *Vom Wasser* **36**, 263 - 318 (1969)
- [207] *DIN 38 409 H 28*, Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im Deutschen Institut für Normung e. V. (DIN), Beuth Verlag GmbH, Berlin (1991)
- [208] F. Nydahl, "On the peroxodisulphate oxidation of total nitrogen in water to nitrate", *Water research* **12**, 1123 - 1130 (1978)
- [209] M. Reich, "Untersuchungen zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs mit Hilfe eines oxidativen Druckaufschlusses", Diplomarbeit, Universität Dortmund (1993)
- [210] K. Funazo, K. Kusano, M. Tanaka and T. Shano, "Determination of trace amounts of nitrite by derivatization and gas chromatography", *Analyst* **107**, 82 (1982)

- [211] M. Harrold, J. Stillian, L. Bao, R. Rocklin and N. Avdalovic, "Capillary electrophoresis of inorganic anions and organic acids using suppressed conductivity detection strategies for selectivity control", *J. Chromatogr. A* **717**, 371 - 383 (1995)
- [212] R. J. Elliot and A. G. Porter, "A rapid cadmium reduction method for the determination of nitrate in bacon and curing brines", *Analyst* **96**, 522 - 527 (1971)
- [213] A. W. Morris and J. P. Rilley, "The determination of nitrate in sea water", *Anal. Chim. Acta* **29**, 272 - 279 (1963)
- [214] J. R. Clinch, P. J. Worsfold and H. Casey, "An automated spectrophotometric field monitor for water quality parameters", *Anal. Chim. Acta* **200**, 523 - 531 (1987)
- [215] J. B. Mullin and J. P. Rilley, "The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters, with peculiar reference to sea-water" *Anal. Chim. Acta* **12**, 464 - 480 (1955)
- [216] D. R. Terrey, "An automatic absorptiometric method for the determination of nitrate", *Anal. Chim. Acta* **34**, 41 - 45 (1966)
- [217] A. Hendriksen, "An automated method for determining nitrate and nitrite in fresh and saline waters", *Analyst* **90**, 83 - 88 (1965)
- [218] B. C. Madsen, "Utilization of flow injection with hydrazine reduction and photometric detection for the determination of nitrate in rain-water", *Anal. Chim. Acta* **124**, 437 - 771 (1981)
- [219] K. Matsunaga and M. Nishimura, "Determination of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in sea water", *Anal. Chim. Acta* **45**, 359 - 353 (1969)
- [220] T. J. Chow and M. S. Johnstone, "Determination of nitrate in sea water", *Anal. Chim. Acta* **27**, 441 - 446 (1962)
- [221] *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV)*, "Bestimmung des Nitrit-Ions", Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.), **DIN 38 405 D 9**, Beuth Verlag, Berlin (1991)
- [222] G. T. Richardson, J. A. Davies and J. G. Edwards "Separation and determination of micromolar ammonia, nitrite and nitrate from a single small sample", *Fresenius J. Anal. Chem.* **343**, 473 - 474 (1992)
- [223] R. Russow and H. Faust, "Separation of ammonium-, nitrite-, and nitrate-nitrogen for nitrogen 15-analysis", *Isotopenpraxis* **25**, 352 - 354 (1989)
- [224] D. Chen, P. M. Chalk and J. R. Freney, "External-source contamination during extractio-destillation in isotope-ratio analysis of soil inorganic nitrogen", *Anal. Chim. Acta* **245**, 49 - 55 (1991)
- [225] P. Sørensen and E. S. Jensen, "Sequential diffusion of ammonium and nitrate from soil extracts to a polytetrafluoroethylene trap for <sup>15</sup>N determination", *Anal. Chim. Acta* **252**, 201 - 203 (1991)

- [226] W. A. O'Deen and L. K. Porter, "Devarda's alloy reduction of nitrate and tube diffusion of the reduced nitrogen for indophenol ammonium and nitrogen-15 determinations" *Anal. Chem.* **52**, 1164 - 1166 (1980)
- [227] M. Singh, R. Venkatasubramanian, T. K. Balasubramanian and V. V. Athalye, "Setting up of an isotope analyser for quantitative determination of percentage abundance of  $^{15}\text{N}$  in nitrogen gas", *Anal. Lett.* **27**, 2369 - 2376 (1994)
- [228] L. R. Hogge, R. K. Hynes and L. M. Nelson, "Determination of nitrogen-15 enrichment of nitrate and nitrite using thermospray liquid chromatography-mass spectrometry", *Anal. Chem.* **28**, 2782 - 2784 (1996)
- [229] M. Yamashita and J. B. Fenn, "Electrospray ion source: another variation on the free-jet theme", *J. Phys. Chem.* **88**, 4451 - 4459 (1984)
- [230] P. Kebarle and L. Tang, "From ions in solution to ions in gas phase. The mechanism of electrospray mass spectrometry", *Anal. Chem.* **65**, 972 A - 986 A (1993)
- [231] R. Colton, A. D'Agostino and J. Traeger, "Electrospray mass spectrometry applied to inorganic and organometallic chemistry", in: *Mass Spectrom. Rev.* **14**, John Wiley and Sons, New York, 79 - 109 (1995)
- [232] J. V. Iribarne, P. J. Dziedzic and B. A. Thomson, "Atmospheric pressure ion evaporation-mass spectrometry", *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **50**, 331 - 347 (1983)
- [233] G. R. Agnes and G. Horlick, "Electrospray mass spectrometry as a technique for elemental analysis: preliminary results", *Appl. Spectrosc.* **46**, 401 - 406 (1992)
- [234] G. R. Agnes, I. I. Stewart and G. Horlick, "Elemental speciation measurements with electrospray mass spectrometry: an assessment", *Appl. Spectrosc.* **48**, 1347 - 1359 (1994)
- [235] M. W. Blades, "Atomic mass spectrometry", *Appl. Spectrosc.* **48**, 12 A - 18 A (1994)
- [236] I. I. Stewart and G. Horlick, "Electrospray mass spectra of lanthanides", *Anal. Chem.* **66**, 3983 - 3993 (1994)
- [237] M. E. Kettner and J. P. Guzowski, Jr., "Isotope ratio measurements with elemental-mode electrospray mass spectrometry", *Anal. Chem.* **68**, 883 - 887 (1996)
- [238] G. R. Agnes and G. Horlick, "Determination of solution ions by electrospray mass spectrometry", *Appl. Spectrosc.* **48**, 655 - 661 (1994)
- [239] K. Metzger, P. A. Rehberger, G. Erben and W. D. Lehmann, "Identification and quantification of lipid sulfate esters by electrospray ionization MS/MS techniques: cholesterol sulfate", *Anal. Chem.* **67**, 4178 - 4183 (1995)
- [240] J. V. Iribarne, P. J. Dziedzic and B. A. Thomson, "Atmospheric pressure ion evaporation-mass spectrometry", *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **50**, 331 - 347 (1983)

- [241] C. Siethoff, W. Nigge and M. Linscheid, "The determination of Ifosfamide in human blood serum using LC/MS", *Fresenius J. Anal. Chem.* **352**, 801 - 805 (1995)
- [242] M. Linscheid, "LC-MS for toxicological and environmental analysis: recent developments", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **49**, 1 - 14 (1992)
- [243] X. Xiang, C. Y. Ko and H. Y. Guh, "Ion exchange chromatography/electrospray mass spectrometry for the identification of organic and inorganic species in topiramate tablets", *Anal. Chem.* **68**, 3726 - 3731 (1996)
- [244] R. D. Smith, J. A. Olivares, N. T. Nguyen and H. R. Udseth, "Capillary zone electrophoresis mass spectrometry using electrospray ionization", *Anal. Chem.* **60**, 436 - 441 (1988)
- [245] H. R. Udseth, J. A. Loo and R. D. Smith, "Capillary isotachopheresis-mass spectrometry", *Anal. Chem.* **61**, 228 - 232 (1989)
- [246] M. Linscheid, "Instrumental developments in organic mass spectrometry", *Fresenius J. Anal. Chem.* **337**, 648 - 661 (1990)
- [247] P. Tschöpel, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie - Aufschlußmethoden*, Bd. **5**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 27 - 40 (1980)
- [248] R. P. H. Garten, "Topical Problems in Elemental Analysis of Advanced Ceramic Materials", *J. Chin. Chem. Soc.* **41**, 259 - 274 (1994)
- [249] J. A. C. Broekaert und R. P. H. Garten, "Analytik von Hochleistungskeramik", *Analytiker-Kalender X*, 219 - 255 (1996)
- [250] L. Dunemann, J. Begerow, A. Bucholski, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Sample Preparation for Trace Analysis*, Bd. **B5**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 65 - 93 (1994)
- [251] Fa. Berghof, *Bedienungsanleitung*, Druckaufschlußsystem DAB III
- [252] J. A. C. Broekaert, "Atomic Spectroscopy", in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry B5*, Verlag Chemie, 559 - 652 (1994)
- [253] M. Otto, *Analytische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 146 - 205 (1995)
- [254] M. Alonso, E. J. Finn, *Physik*, Addison-Wesley, Bonn, 610 (1988)
- [255] J. A. C. Broekaert and G. Tölg, "Recent Developments in atomic emission spectrometry methods for elemental trace analysis", *Fresenius Z. Anal. Chemie* **326**, 495 - 509 (1987)
- [256] P. Heitland, "Studien zur Verdampfung refraktärer Partikel im induktiv gekoppelten Plasma nach pneumatischer Zerstäubung von Suspensionen unter Verwendung von Mischgasplasmen", Dissertation, Universität Dortmund (1996)
- [257] B. Raeymaekers, T. Graule, J. A. C. Broekaert, F. Adams, and P. Tschöpel, "Characteristics of nebulized suspensions of refractory oxide powders used for the production of ceramics and their evaporation behaviour in an inductively coupled plasma", *Spectrochim. Acta Part B* **43b**, 923-940 (1988)

- [258] W. A. H. Van Borm, J. A. C. Broekaert, R. Klockenkämper, „Aerosol sizing and transport studies with slurry nebulization in inductively coupled plasma spectrometry“, *Spectrochim. Acta Part B* **46b**, 1033 - 1049 (1991)
- [259] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis. An Introduction*, Verlag Chemie, Weinheim (1995)
- [260] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und Kolloide*, Verlag Chemie, Weinheim (1994)
- [261] R. Kümmel und E. Worch, *Adsorption aus wäßrigen Lösungen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- [262] D. Oelkrug, "Reflexionsspektroskopie", in: H. Naumer und W. Heller (Hrsg.), *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 248 - 253 (1986)
- [263] G. Kortüm und G. Schreyer, "Über die Gewinnung 'typischer Farbkurven' von Pulvern aus Reflexionsmessungen", *Angew. Chem.* **67**, 694 - 698 (1955)
- [264] G. Kortüm, W. Braun und G. Herzog, "Prinzip und Meßmethodik der diffusen Reflexionsspektroskopie", *Angew. Chem.* **65**, 653 - 661 (1963)
- [265] K. Mütze, L. Foitzik, W. Krug und G. Schreiber (Hrsg.), *ABC der Optik*, Verlag Werner Dausien, Hanau/Main (1961)
- [265] Fa. Merck, *Bedienungsanleitung Polyspher® IC AN-1 Säule zur Anionen-chromatographie*
- [266] P. E. Jackson and T. Bowser, "Studies on eluents suitable for use with simultaneous conductivity and direct UV detection in non-suppressed ion chromatography", *J. Chromatogr.* **602**, 33 - 41 (1992)
- [267] P. R. Haddad, C. E. Cowie, "Computer-assisted optimization of eluent concentration and pH in ion chromatography", *J. Chromatogr.* **303**, 321 - 330 (1984)
- [268] T. Okada and T. Kuwamoto, "Trace analysis of anions by use of a back-flush method and large injection volumes in ion chromatography", *J. Chromatogr.* **350**, 317 - 323 (1985)
- [269] I. K. Henderson, R. Saari-Nordhaus and J. M. Anderson, Jr., "Sample preparation for ion chromatography by solid-phase extraction", *J. Chromatogr.* **546**, 61 - 71 (1991)
- [270] Fa. Heraeus, *Gebrauchsanweisung*, CPS Suntest, Bestrahlungsapparatur
- [271] E.-M. Bensen, S. Schroeter, H. Jacobs und J. A. C. Broekaert, "Photocatalytic degradation of ammonia with TiO<sub>2</sub> as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation", *Chemosphere* **35**, 1431 - 1445 (1997)

- [272] E.-M. Bensen, M. Klare, S. Schroeter, R. Stahl, H. Jacobs und J. A. C. Broekaert, "Photokatalytischer Abbau von Ammoniak unter Einsatz von TiO<sub>2</sub>-Photohalbleitern. Realisierung und Optimierung bezüglich Abbauraten und Abbauprodukten", in: *Solare Chemie und solare Materialforschung - Ergebnisse der ersten Förderphase des Schwerpunktes 5 der nordrhein-westfälischen Arbeitsgemeinschaft Solar*, M. Becker und K.-H. Funken (Eds.), C.F. Müller Verlag, 170 - 184 (1997)
- [273] R. C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 50. Aufl., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1969)
- [274] E.-M. Bensen, S. Schroeter, R. Stahl, J. A. C. Broekaert und H. Jacobs, "Photokatalytischer Abbau von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>", Abschlußbericht, Projekt-Nr.: 255 018 94, AG Solar NRW (1996)
- [275] P. W. Schindler and W. Stumm, "The surface chemistry of oxides hydroxides, and oxide minerals" in: *Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, W. Stumm (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 83 - 110 (1987)
- [276] K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Toda, T. Kato and Y. Butsugan, "Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid", *J. Mat. Sci.* **30**, 837 - 841 (1995)
- [278] R. Sizmann, "Solarchemisches Potential der Sonnenstrahlung", in: *Solarchemische Technik - Solarchemisches Kolloquium, Tagungsberichte und Auswertungen 1: Grundlagen der Solarchemie*, M. Becker und K.-H. Funken (Hrsg.), Springer Verlag, Berlin, 47 - 100 (1989)
- [277] J. Ortner, K.-H. Funken, E. Lüpfer, F. Plötz und K.-J. Riffelmann, "PROPHIS: **Parabollinnenanlage für organische, photochemische Synthesen im Sonnenlicht**", 9. Internationales Sonnenforum '94 - Stuttgart, Herg.: Deutsche Gesellschaft für Sonnenenergie e.V.- DSG, DSG-Sonnenenergie Verlags-GmbH, München, 1336 - 1339 (1994)
- [279] D. Blake, J. Webb, C. Turchi and K. Magrini, "Kinetic and mechanistic overview of TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solutions", *Solar Energy Mat.* **24**, 584 - 593 (1991)
- [280] C. Richard and P. Boule, "Reactive species involved in the photocatalytic transformations on zinc oxide", in: *Proceedings of the 10th international conference on photochemical transformation and storage of solar energy (IPS-10), Interlaken, Switzerland, 1994*, G. Calzaferri (Ed.), *Solar Energy Mat.* **38**, 431 - 440 (1995)
- [281] G. K.-C. Low, S. R. Mcenvoy and R. W. Matthews, "Formation of nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Comtaining Nitrogen Atoms", *Environ. Sci. Technol.* **25**, 460 - 467 (1991)
- [282] J. D. Norris, B. Preston and L. M. Ross, "Robotic microwave digestion system for dissolution of titanium dioxide", *Analyst* **117**, 3 - 7 (1992)

- [283] U. Zachwieja, persönliche Mitteilung
- [284] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman and A. B. Ross, "Critical review of rate constants of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ ) in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513 - 886 (1988)
- [285] P. Neta, R. E. Huie and A. B. Ross, "Rate constants for reactions of inorganic radical in aqueous solution", *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 1027 - 1284 (1988)
- [286] C. C. Harrison, M. A. Malati and N. B. Smetham, "The UV-enhanced decomposition of aqueous ammonium nitrite", *J. Photochem. Photobiol.* **89**, 215 - 219 (1995)
- [287] M. A. Fox and J. N. Younathan, "Radical cation intermediates in the formation of schiff bases on irradiated semiconductors", *Tetrahedron* **42**, 6285 - 6291 (1986)
- [288] M. A. Fox and M.-J. Chen, "Photocatalytic Formylation of Primary and Secondary Amines on Irradiated Semiconductor Powders", *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4497 (1983)
- [289] K. K. Barnes and C. K. Mann, "Electrochemical Oxidation of Primary Aliphatic Amines", *J. Org. Chem.* **32**, 1474 - 1479 (1967)
- [290] S.-I. Nishimoto, B. Ohtani, T. Yoshikawa and T. Kagia, "Photocatalytic Conversion of Primary Amies to Secondary Amines and Cyclization of Polymethene- $\alpha,\omega$ -diamines by an aqueous suspension of  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ ", *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7180 - 7182 (1983)
- [291] S. Yanagida, H. Kizumo, Y. Ishimaru, C. Pac and H. Sakurai, "Zink sulfide catalyzed photochemical conversion of primary amines to secondary amines", *Chem. Lett.*, 141 - 144 (1985)
- [292] D. P. Colombo, Jr. and R. M. Bowman, "Femtosecond diffuse reflectance spectroscopy of  $\text{TiO}_2$  powders", *J. Phys. Chem.* **99**, 11752 - 11756 (1995)
- [293] R. H. Müller, und R. Schuhmann, *Teilchengrößemessung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart (1996)

## LEBENS LAUF

### **Persönliche Angaben**

Name: Eva Maria Bonsen  
Wohnort: Kaiserstr. 202, 44143 Dortmund  
Geburtsdatum: 24.07.1966  
Geburtsort: Dortmund  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung**

August 1973 - Juli 1977 Busenberg-Grundschule in Dortmund  
August 1977 - Juni 1986 Goethe-Gymnasium in Dortmund

### **Hochschulstudium**

Oktober 1986 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Dortmund  
September 1993 - März 1994 Anfertigung einer Diplomarbeit mit dem Titel: "Untersuchungen zur on-line Bestimmung von NH<sub>3</sub> und verschiedenen Aminen", im Fachbereich Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie, Prof. Dr. J. A. C. Broekaert  
Mai 1994 - März 1998 Promotion mit dem Titel: "Photokatalytischer Abbau von Ammoniak und Alkylaminen mit reinem und dotiertem TiO<sub>2</sub>", im Fachbereich Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie, Prof. Dr. J. A. C. Broekaert  
April 2000 Beginn des Studiums der Organisationspsychologie an der Universität Dortmund

### **Berufliche Tätigkeit**

Januar 1995 - Juli 1997 Wissenschaftliche Angestellte an der Universität Dortmund  
April 1998 - März 2000 Wissenschaftliche Angestellte an der Robert Gordon University, Aberdeen, UK  
Seit Mai 2000 Wissenschaftliche Angestellte an der Ruhruniversität Bochum