

INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE UND CHEMISCHE BALNEOLOGIE  
LEHRSTUHL FÜR HYDROGEOLOGIE, HYDROCHEMIE UND UMWELTANALYTIK  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN

# **Photokatalytische Aktivität ambienter Partikelsysteme**

**Marion Lackhoff**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. Plank  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. R. Nießner  
2. Univ.-Prof. Dr. J. A. Lercher

Die Dissertation wurde am 30.09.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 18.11.2002 angenommen.



Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1999 bis September 2002 am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn o. Univ. Prof. Dr. Reinhard Nießner durchgeführt.

Herrn o. Univ. Prof. Dr. Reinhard Nießner bin ich für die interessante Themenstellung und die Bereitstellung der technischen und finanziellen Mittel zu Dank verpflichtet. Für seine wissenschaftliche Unterstützung und die mir gewährten großen Freiheiten bei der selbständigen Organisation und Durchführung dieser Arbeit danke ich ihm besonders.

Dem bayerischen Forschungsverbund „Erhöhte UV-Strahlung in Bayern: Folgen und Maßnahmen“ danke ich für die finanzielle Unterstützung des Forschungsvorhabens.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Christoph Haisch, Herrn Dr. Stefan Kamm, Herrn Dr. Nikolaus Nestle, Herrn Dipl.-Chem. Dieter Rothe, Herrn Dr. Lothar Schütz und Frau Dr. Claudia Speiser für die Überlassung der partikulären Umweltproben und modifizierten Zementproben. Weiterhin sei Herrn Prof. Dr. H. Langhals für die Vergabe der einseitig substituierten Perylenfarbstoffe gedankt.

Herrn Dr. Harald Seidlitz von der GSF in Neuherberg danke ich für die Bestimmung der Bestrahlungsstärke des Sonnensimulators.

Bei Herrn Frank Dehn von der MFPA Leipzig GmbH bedanke ich mich für die Festigkeitsmessung der Zementproben und für die hilfreichen Diskussionen.

Frau Dr. Claudia Speiser danke ich für die herzliche Zusammenarbeit am Institut und die fruchtbaren Diskussionen und Erläuterungen mineralogischer Fragestellungen. Besonders gedankt sei ihr, dass sie ihre Freizeit für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen opferte.

Auch möchte ich Frau Christine Sternkopf für die TXRF-Messungen und Frau Dr. Kerstin Krause für die Atrazinkalibrierung mittels HPLC ganz ausdrücklich danken.

Herrn Günther Dollinger und Herrn Sebastian Wiesemann bin ich für die rasche und fachmännische Unterstützung in allen technischen Bereichen dankbar. Vor allem für die Hilfe bei der Konstruktion der Bestrahlungskammer und deren schnelle und präzise Fertigstellung möchte ich mich herzlich bedanken.

Den Arbeitsgruppenleitern Dr. Ulrich Panne, Dr. Ulrich Pöschl und Dr. Michael Weller danke ich für die vielen wissenschaftlichen Fachgespräche, denen so mancher fruchtbare Gedanke entstammt.

Ein ganz besonders herzlicher Dank geht an Herrn Xavier Prieto für die fleißige Mitarbeit, die fachlichen Diskussionen und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Außerdem danke ich allen derzeitigen und auch ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls für ihre vielseitige Unterstützung und das gute Arbeitsklima. Für ihre Freundschaft und Kollegialität bin ich Matthias Alte, Harald Beck, Petra Degelmann, Andreas Exner, Barbara Fall, Thomas Franze, Ralf Klein, Lutz Krämer, Kerstin Krause, Thomas Letzel, Susanne

Mahler, Boris Past, Harald Prestel, Isabel Schaupt, Thomas Schmid, Claudia Speiser und Axel Zerrath besonders dankbar.

Ein ganz herzlicher Dank geht an Herrn Matthias Alte, der mir nicht nur großzügig sein Notebook zur Verfügung stellte, sondern mir jeder Zeit hilfsbereit zur Seite stand.

Besondere Anerkennung gebührt Rita Lackhoff, Thomas Letzel, Harald Prestel und Marlis Ratzinger, die viel Zeit und Mühe in das Korrekturlesen dieser Arbeit investiert haben.

Meine Tante Marlis Ratzinger zeigte stets sehr großes Interesse an meinem Studium und der Promotion. Dafür, und für die großzügigen Bücherspenden, sei ihr besonders herzlich gedankt.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und Tom für ihr Interesse an meiner Arbeit und die liebevolle Unterstützung, die besonders in den letzten Monaten so wichtig war.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht:

M. Lackhoff und R. Nießner (2000): Determination of Radicals Formed by Photocatalysis on Single Particles. Proceeding of the Symposium for Chemical Mechanism Development EC/EUROTRAC-2 Joint Workshop, Lausanne, Schweiz.

M. Lackhoff und R. Nießner (2002): Photocatalytic Atrazine Degradation by Synthetic Minerals, Atmospheric Aerosols and Soil Particles, Environmental Science and Technology, im Druck.

M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn und R. Nießner (2002): Photocatalytic Activity of Semiconductor-Modified Cement – Influence of Semiconductor Type and Cement Ageing, Applied Catalysis B: Environmental, im Druck.



<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>4</b>
2.1	Grundlagen der Photokatalyse	4
2.2	Radikale bei der Photokatalyse	6
2.2.1	Bildung von Radikalen in photokatalytischen Systemen	6
2.2.2	Nachweismethoden für freie Radikale	8
2.3	Photokatalytische Systeme	12
2.3.1	Reine Halbleiter	12
2.3.2	Partikuläre Umweltsysteme	16
2.3.3	Modifizierte Zementpartikel	18
2.3.4	Partikelanalytik	23
2.3.4.1	Elementzusammensetzung	23
2.3.4.2	Phasencharakterisierung	25
2.4	Substrate in der Photokatalyse	27
2.4.1	Allgemeines	27
2.4.2	Triazine	28
2.4.2.1	Anwendung und Eintrag in die Umwelt	28
2.4.2.2	Verteilung und Verbleib	28
2.4.2.3	Abbau	30
2.4.2.4	Analyse von Atrazin	36
2.4.3	Phenol	38
2.5	Kinetische Betrachtung des photokatalytischen Abbaus von Schadstoffen	39
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
3.1	Entwicklung eines Verfahrens zur ortsaufgelösten Detektion photokatalytisch erzeugter Radikale am einzelnen Partikel	47
3.1.1	Anforderungen an das Messsystem	47
3.1.2	Charakterisierung der Perylenfarbstoffe	50
3.1.3	Ortsaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	52
3.1.4	Immobilisierung der Perylenfarbstoffe	55
3.1.5	Reinigung der Objektträger	59
3.1.6	Sterische Hinderung der Aggregation kovalent gebundener Farbstoffmoleküle	65

3.1.7	BESTIMMUNG VON PHOTOKATALYTISCH ERZEUGTEN RADIKALEN	66
<b>3.2</b>	<b>ABBAU VON MODELLSCHADSTOFFEN IM PARTIKELVERBUND</b>	<b>69</b>
3.2.1	ANALYTISCHE METHODEN	69
3.2.1.1	Partikelcharakterisierung	69
3.2.1.1.1	Elementzusammensetzung	70
3.2.1.1.2	Größenbestimmung	71
3.2.1.2	Substratanalytik	76
3.2.1.2.1	Chromatographische Methoden	76
3.2.1.2.2	Bioanalytische Verfahren	79
3.2.2	ENTWICKLUNG EINES GEEIGNETEN BESTRAHLUNGS-AUFBAUS	86
3.2.2.1	Charakterisierung der Strahlungsquelle	86
3.2.2.2	Wahl und Charakterisierung der Bestrahlungseinheit	89
3.2.3	PHOTOLYSE UND HYDROLYSE	93
3.2.4	PHOTOKATALYSE	96
3.2.4.1	Modellpartikel	96
3.2.4.1.1	Einfluss der Substratkonzentration	98
3.2.4.1.2	Einfluss der Katalysatoraufbringung und -konzentration	104
3.2.4.1.3	Einfluss der Sauerstoffsättigung	108
3.2.4.1.4	Einfluss der Huminsäurekonzentration	109
3.2.4.1.5	Vergleich der photokatalytischen Aktivität verschiedener Modellpartikel	116
3.2.4.1.6	Gesonderte Betrachtung der photokatalytischen Aktivität von Eisenoxid	120
3.2.4.2	Partikuläre Umweltproben	123
3.2.4.2.1	Vergleich der ermittelten Ratenkoeffizienten	123
3.2.4.2.2	Einfluss der Pufferbedingungen auf die photokatalytische Aktivität	127
3.2.4.2.3	Überlagerung des Atrazinabbaus	129
3.2.4.2.4	Einfluss der Elementzusammensetzung von Umweltpartikeln auf deren photokatalytische Aktivität	133
3.2.4.2.5	Bedeutung der Photokatalyse an Umweltpartikeln	135
3.2.4.3	Modifizierte Zementpartikel	138
3.2.4.3.1	Vergleich der photokatalytischen Aktivität frisch gemörserter modifizierter Zementpartikel	139
3.2.4.3.2	Vergleich der verwendeten reinen Halbleiter	140
3.2.4.3.3	Physikalische Eigenschaften der modifizierten Zementproben	143
3.2.4.3.4	Einfluss der Zementcarbonatisierung	144
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>154</b>



<b>5</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>159</b>
<b>5.1</b>	<b>GERÄTE UND MATERIALIEN</b>	<b>159</b>
5.1.1	DETEKTION VON PHOTOKATALYTISCH ERZEUGTEN RADIKALEN	159
5.1.2	ENZYM-IMMUNOASSAYS	159
5.1.3	PARTIKELANALYTIK	159
5.1.4	CHROMATOGRAPHIE	159
5.1.5	BESTRAHLUNGSEXPERIMENTE IM PARTIKELVERBUND	160
5.1.6	ANALYTIK ALLGEMEIN	160
<b>5.2</b>	<b>CHEMIKALIEN</b>	<b>160</b>
5.2.1	PARTIKEL	160
5.2.2	TRIAZINE	161
5.2.3	GRUNDCHEMIKALIEN	161
5.2.4	SONSTIGE	162
5.2.5	PUFFER UND STAMMLÖSUNGEN	163
<b>5.3</b>	<b>ENTWICKLUNG EINES VERFAHRENS ZUR ORTSAUFGELOSTEN DETEKTION PHOTOKATALYTISCH ERZEUGTER RADIKALE AM EINZELNEN PARTIKEL</b>	<b>163</b>
5.3.1	CHARAKTERISIERUNG DER PERYLENFARBSTOFFE	163
5.3.2	HERSTELLUNG DER FARBSTOFFBESCHICHTETEN OBJEKTTRÄGER	164
5.3.3	BESTIMMUNG VON PHOTOKATALYTISCH ERZEUGTEN RADIKALEN	166
<b>5.4</b>	<b>BILANZIERUNG DES PHOTOKATALYTISCHEN ABBAUS VON ATRAZIN UND PHENOL</b>	<b>167</b>
5.4.1	ABBAU-EXPERIMENTE	167
5.4.1.1	Bestrahlung mittels Quecksilbermitteldrucklampe	167
5.4.1.2	Bestrahlung mittels Sonnensimulator	167
5.4.2	ELISA	170
5.4.2.1	Standardprozedur	170
5.4.2.2	Tracersynthese	170
5.4.3	CHROMATOGRAPHISCHE METHODEN	171
5.4.4	PARTIKELCHARAKTERISIERUNG	171
5.4.4.1	Elementzusammensetzung der partikulären Umweltproben	171
5.4.4.2	Mikroskopische Charakterisierung der partikulären Proben	172
5.4.4.3	Festigkeitsmessungen von (modifizierten) Zementen	172
5.4.4.4	Laser-Raman-Spektroskopie an frisch gemörserten und carbonatisierten Zementproben	172
<b>6</b>	<b>REFERENZEN</b>	<b>174</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG</b>	<b>197</b>

## **ABKÜRZUNGENT**

AK	Antikörper
AOP	Advanced Oxidation Process
A.U.	Arbitrary Units (relative Einheiten)
BCR	Community Bureau of Reference, Commission of the European Communities
BET	Brunauer, Emmett und Teller
c	Konzentration
cb	Conduction Band (Leitungsband)
CSH	Calciumsilikathydratphase
CWIA	City Waste Incineration Ash
d	Tag(e)
dest.	Destilliert(es)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
DOM	Dissolved Organic Matter (gelöstes organisches Material)
$E^0$	Normalpotential
ECD	Electron Capture Detector (Elektroneneinfangdetektor)
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz
EDX	Energy-dispersive X-ray (energiedispersive Röntgenstrahlung)
EIA	Enzym-Immunoassay
ELISA	Enzyme-Linked Immunosorbent Assay
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
$\Phi$	Quantenausbeute
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-(Spektroskopie)
<i>g</i>	Zentrifugalkraft
GC	Gaschromatographie
ges.	Gesättigt
h	Stunde(n)

HA	Huminsäuren
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography (Hochleistungs-Flüssigchromatographie)
I	Bestrahlungsstärke
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$\lambda_{em}$	Emissionswellenlänge
$\lambda_{ex}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{max}$	Wellenlänge der maximalen Absorption
l	Optische Schichtdicke
L-H	Langmuir-Hinshelwood
LOD	Limit of Detection (Nachweisgrenze)
k	Ratenkoeffizient
K	Adsorptionsgleichgewichtskonstante
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
k.A.	keine Angabe
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie bzw. Massenspektrometer
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
n	Anzahl der Wiederholungen einer Messung
n.b.	Nicht bestimmt
n.e.	Nicht ermittelbar
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
NHS	N-Hydroxysuccinimidester
NIST	National Institute of Standards & Technology
n.n.	Nicht nachweisbar
NPD	Nitrogen-Phosphorous-Detection (Stickstoff/Phosphor-Detektion)
PBS	Phosphate Buffered Saline (Phosphat-Kochsalz-Puffer)
POD	Peroxidase
pzc	Point of Zero Charge (isoelektrischer Punkt)
r	Reaktionsrate

REM	Rasterelektronenmikroskopie
R <sub>f</sub>	Retentionszeit
rh	Relative Feuchte
ROS	Reaktive sauerstoffhaltige Spezies
s	Standardabweichung
s	Sekunde(n)
SPE	Solid Phase Extraction (Festphasenextraktion)
Θ	Belegungsgrad der Katalysatoroberfläche
t	Zeit
T	Temperatur
t <sub>irr</sub>	Bestrahlungsdauer
TXRF	Totalreflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse
UPM	Urban Particulate Matter
UV	Ultraviolette Strahlung
vb	Valence Band (Valenzband)
VIS	Sichtbares Licht
VOC	Volatile Organic Compounds (flüchtige Kohlenwasserstoffe)
wt %	Gewichtsprozent
x	Abstand der Strahlungsquelle zum Substrat
XRD	X-ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die moderne Industriegesellschaft hat aufgrund steigender Produktivität und Leistungsfähigkeit der wachstumsorientierten Wirtschaftssysteme zunehmend mit Problemen des Energiehaushalts und der Belastung der Umwelt mit Schadstoffen zu kämpfen. Durch den sogenannten produktintegrierten Umweltschutz wird in modernen Produktionsprozessen durch konsequente Abfall- und Abwasservermeidung zunehmend auf eine Verringerung der Belastung der Umwelt geachtet. Dennoch nimmt die Umweltverschmutzung durch Verkehr, Gewerbe, Industrie, Haushalt und landwirtschaftliche Nutzung permanent zu. Die Reinigung von Luft, Wasser und Boden bleibt demnach ein ernstzunehmendes Problem, dem sich unsere Gesellschaft in zunehmendem Maße stellen muss.

Folglich liegt ein Hauptaugenmerk der Forschung in diesem Bereich auf der Entwicklung von effektiven analytischen, biochemischen und physiko-chemischen Methoden zur Beseitigung von gefährlichen Stoffen aus Luft, Boden und Wasser. Neben teilweise sehr energieintensiven Verfahren der Luft- und Wasserreinigung stellt die Nutzung solarer Energie zum katalytischen Abbau von Schadstoffen (solare Photokatalyse) eine ökologisch und ökonomisch vielversprechende Alternative dar.

In den letzten Jahren ist das wissenschaftliche und technische Interesse an der Anwendung von photokatalytischen Systemen stark gewachsen. Allein in den Bereichen der photokatalytischen Luft- und Wasserbehandlung werden jährlich mehr als 200 wissenschaftliche Aufsätze veröffentlicht. Die Photokatalyse gilt als sehr effizientes Verfahren, bei dem zahlreiche umweltrelevante persistente Stoffsysteme schnell an geeigneten Katalysatoren teilweise vollständig mineralisiert werden [z.B. Legrini et al. 1993; Fox und Dulay 1993; Hoffmann et al. 1995]. Als Katalysatoren dienen partikuläre Halbleiter (z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnS}$ ), welche durch ihre elektronische Struktur in der Lage sind, als Sensibilisatoren für lichtinduzierte Redoxprozesse zu wirken.

Auf Grundlage der beschriebenen Vorteile von photokatalytischen Systemen ist es von besonderem Interesse, die Eigenschaften der Halbleiter für den Schadstoffabbau in der Umwelt sinnvoll einzusetzen. Neben der photokatalytischen Luft- und Wasserreinigung steht dabei besonders die Untersuchung des selbstreinigenden und antibakteriellen Effekts von mit Halbleitern modifizierten Oberflächen im Mittelpunkt der Forschung. Werden Photokatalysatoren auf Oberflächen, welche natürlichem Sonnenlicht ausgesetzt sind, aufgebracht, kann die Sonnenenergie direkt zum Abbau von Schad- und Schmutzstoffen genutzt werden. Umfassende Untersuchungen wurden durchgeführt, um mit einem dünnen  $\text{TiO}_2$ -Film beschichtete, transparente Glasscheiben herzustellen [Roméas et al. 1999a; Roméas et al. 1999b; Watanabe et al. 1999; Minabe et al. 2000; Fretwell et al. 2001]. Die Entwicklung dieses selbstreinigenden Fensterglases findet so großes Interesse in der Bevölkerung, dass sogar allgemeine Tageszeitungen darüber berichteten [Süddeutsche Zeitung 2001].

Im Gegensatz dazu gibt es bisher nur wenige Projekte, die sich mit der Aufbringung und Anwendbarkeit von Photokatalysatoren auf Häuserfassaden beschäftigen. Gerade wegen der großen Oberfläche von Gebäuden könnte die Applikation von  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Baustoffen (z.B. als selbstreinigende Fassadenflächen) unter Verwendung von natürlicher Sonnenstrahlung wesentlich zum Schadstoffabbau in der bebauten Umwelt beitragen. Es könnten u.a. enorme Kosten für die Gebäudereinigung und -renovierung eingespart werden.

Die bisherigen Untersuchungen von photokatalytischen Reaktionen wurden in der Regel mit dem Halbleiter  $\text{TiO}_2$  durchgeführt [Hoffmann et al. 1995; Mills und Le Hunte 1997]. Allerdings zeigen auch andere mineralische Partikel wie  $\text{ZnO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  photokatalytische Aktivität [Bandara et al. 1999; Pal und Sharon 2000; Yeber et al. 2000; Dindar und Içli 2001]. Da mineralische Partikel im Boden oder als atmosphärisches Aerosol in der Umwelt weit verbreitet sind, kann davon ausgegangen werden, dass durch Sonnenstrahlung induzierte photokatalytische Prozesse auch in der natürlichen Umwelt stattfinden. Da die meisten photokatalytischen Prozesse durch Absorption von UV-Strahlung in Gang gesetzt werden, würde eine Erhöhung der UV-Strahlung in der Erdatmosphäre mögliche photokatalytische Reaktionen verstärken. Deshalb ist es von besonderem Interesse, das photokatalytische Potential von atmosphärischem Aerosol und von Bodenpartikeln zu bestimmen. Auf diesem Gebiet gibt es bisher nur wenige experimentelle Studien, denen eine systematische Untersuchung photokatalytischer Reaktionen an natürlichen Partikeln zugrunde liegt. So wurde der photokatalytische Abbau von VOC's an Metalloxiden, Wüstensand, Vulkanasche und Seesalz als troposphärische Senke für organische Spurenstoffe identifiziert [Isidorov et al. 1997]. Besonders bei hohem Partikelgehalt in der Atmosphäre liegt der photokatalytische Abbau der untersuchten Spurenstoffe teilweise in gleicher Größenordnung wie der Abbau durch OH-Radikale in der Gasphase. Beim photokatalysierten Abbau von sauerstoffhaltigen Spurenstoffen an urbaner Flugasche wurden Eisen- und Titanoxide als aktive Phasen identifiziert [Idriss et al. 1997].

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, das photokatalytische Potential von ambienten Partikelsystemen unter natürlichen Bedingungen zu untersuchen und nutzbar zu machen. Dazu wird zum einen die Effizienz der Photokatalyse an Bodenproben und Aerosolpartikeln mit der von bekannten Photokatalysatoren und synthetisch hergestellten Mineralen verglichen. Hierdurch soll der Beitrag von natürlichen photokatalytischen Systemen zum abiotischen Abbau von Schadstoffen in der Umwelt abgeschätzt werden. Weiterhin wird die Anwendbarkeit von modifizierten Baustoffen als selbstreinigende Oberfläche in der bebauten Umwelt untersucht. Dazu wird das photokatalytische Potential verschiedener mit  $\text{TiO}_2$ - bzw.  $\text{ZnO}$ -modifizierter Zementproben verglichen. Um eine dauerhafte Anwendung zu gewährleisten, wird auch der Einfluss natürlicher Zementalterung betrachtet.

Die Einschätzung der photokatalytischen Aktivität der einzelnen Partikelsysteme soll durch zwei unabhängige Verfahren vorgenommen werden. Zum einen soll ein Screening-Verfahren zur Detektion photokatalytisch erzeugter Radikale am einzelnen Partikel entwickelt werden. Zum anderen soll der Abbau von Modellschadstoffen im Partikelverbund

bilanziert werden. Als Modellsubstanzen dienen das persistente Herbizid Atrazin sowie Phenol.

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Grundlagen der Photokatalyse

Die ersten photochemischen Arbeiten an Halbleitern wurden von Becquerel 1839 durchgeführt, der bei der Belichtung einer Silberchloridelektrode in einer Elektrolytlösung einen Strom- bzw. Spannungsaufbau feststellte [Becquerel 1839]. Dieser sogenannte „Becquerel-Effekt“ wurde 1955 durch Arbeiten von Brattain und Garret aufgeklärt [Brattain und Garret 1955]. Diese und weitere frühe Arbeiten über photochemische Prozesse an Halbleitern bilden die Grundlage für eine Vielzahl von Forschungsbereichen, wie z.B.

- Halbleiterpartikel als Sensibilisatoren bei der Photodissoziation von Wasser,
- Halbleiterpartikel als Sensibilisatoren bei der Photoreduktion von  $N_2$  oder  $CO_2$ ,
- Halbleiterpartikel als Sensibilisatoren für organische photosynthetische Prozesse,
- Halbleiterpartikel und -filme als Photokatalysatoren beim Abbau von gasförmigen organischen Schadstoffen: Geruchsbeseitigung und selbstreinigende Filme,
- Halbleiterpartikel als Photokatalysatoren bei der Oxidation von Schadstoffen.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Photokatalyse zum Abbau von Schad- und Schmutzstoffen sind weit gefächert. Die Hauptbereiche sind der photokatalytische antibakterielle Effekt, selbstreinigende und selbststerilisierende Materialien und photokatalytische Luft- und Wasserreinigung. Neue Applikationen umfassen u.a. selbstreinigende Zeltmaterialien, selbstreinigende Lampenscheiben, photokatalytische Filterelemente zur Luftreinhaltung, dünne Beschichtungen der Außenspiegel beim Automobil und photokatalytische Wasserreinigung.

Trotz weitverbreiteter Anwendung ist die Definition von Photokatalyse in der Literatur nicht eindeutig geklärt [Mills und Le Hunte 1997; Parmon 1997]. So bezeichnet die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) Photokatalyse als „catalytic reaction involving light absorption by a catalyst or a substrate“ [Parmon 1997]. Diese Definition ist sehr umfassend und nicht von den in der Literatur weiterhin verwendeten Bezeichnungen „photoinduziert“, „photoaktiviert“ oder „photosensibilisiert“ abgrenzbar [Mills und Le Hunte 1997]. Die am häufigsten akzeptierte Definition bezeichnet Photokatalyse als eine Änderung der Rate einer chemischen Reaktion oder deren Generierung mittels Licht in Anwesenheit einer Substanz (Photokatalysator), welche Lichtquanten absorbiert und in die chemische Umsetzung der Reaktionspartner involviert ist. Der Photokatalysator regeneriert seine chemische Zusammensetzung nach jedem Zyklus der Interaktion mit den Reaktanden [Parmon 1997]. Mills und Le Hunte (1997) grenzen noch die photokataly-



tische Reaktion, bei der  $\Delta G^\circ$  negativ ist, von der photosynthetischen Reaktion mit positivem  $\Delta G^\circ$  ab.

Der Mechanismus der Photokatalyse ist in Abb. 1 dargestellt. Die elektronische Bänderstruktur eines Halbleiters ist durch das höchste besetzte Energieband (Valenzband, vb) und das niedrigste unbesetzte Energieband (Leitungsband, cb), die durch eine Energielücke getrennt sind, charakterisiert.

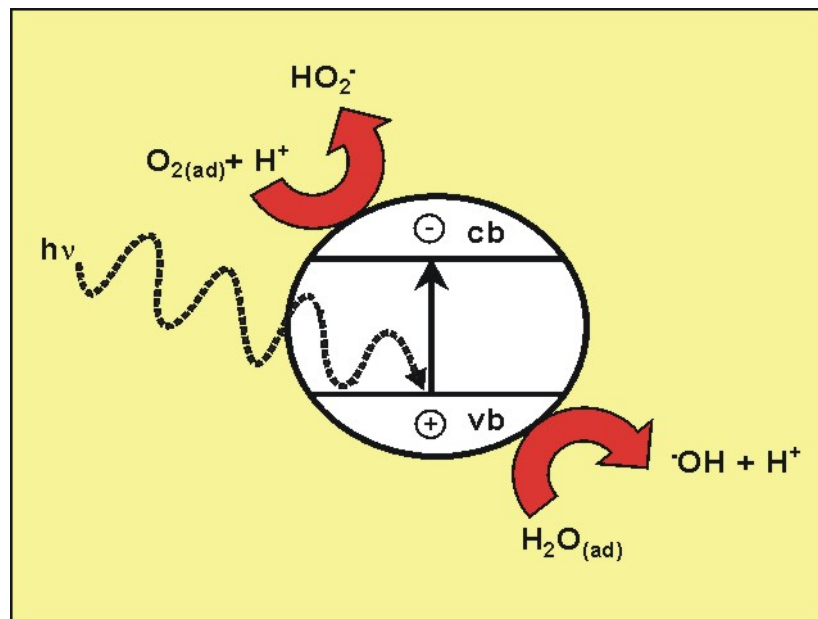


Abb. 1: Photokatalyse im Modell.

Absorbiert der Halbleiter Photonen, deren Energie größer oder gleich der Energielücke ist, werden Elektronen in das Leitungsband angeregt und es bildet sich ein Elektronenüberschuss im Leitungsband sowie Elektronenlöcher im Valenzband. Diese Elektronen-Loch-Paare können rekombinieren oder an der Oberfläche mit Elektronendonoren bzw. Elektronenakzeptoren, wie in Abb. 1 anhand von adsorbiertem Wasser und Sauerstoff gezeigt, reagieren. Die entstehenden Radikale sind hochreaktive Stoffe und greifen schnell umgebende Substanzen, z.B. Schadstoffe, an. Der Halbleiter geht unverändert aus der Reaktion hervor. Neben dem Schadstoffabbau durch Radikale ist eine direkte Oxidation bzw. Reduktion von an der Halbleiteroberfläche adsorbierten Schadstoffen möglich.

Es ist zu beachten, dass der photokatalytische Abbau von Substanzen sowohl auf reduktivem (z.B. direkte Reduktion durch die Elektronen im Leitungsband) als auch auf oxidativem Weg (z.B. Oxidation des Schadstoffs durch OH-Radikale) ablaufen kann. So wurden beim photokatalytischen Abbau des stickstoffhaltigen Herbizids Atrazin sowohl oxidiertes Nitrat als auch reduziertes Ammonium nachgewiesen [Low et al. 1991; Pelizzetti et al. 1993a]. Der Anteil der reduzierten und oxidierten Produkte hängt von verschiedenen Faktoren wie z.B. dem Substrat, dessen Ausgangskonzentration und der Bestrahlungsdauer ab [Low et al. 1991].

## 2.2 Radikale bei der Photokatalyse

### 2.2.1 Bildung von Radikalen in photokatalytischen Systemen

Wie in Abb. 1 dargestellt, wirken Halbleiter als Sensibilisatoren für lichtinduzierte Redoxprozesse. Den durch Absorption von Photonen separierten Elektronen im Leitungsband und Elektronenlöchern im Valenzband stehen grundsätzlich drei Wege offen:

- 1) Rekombination,
- 2) Migration an die Oberfläche und Bildung von metastabilen Oberflächengruppen,
- 3) Migration an die Oberfläche und Reaktion mit adsorbierten Substanzen.

Zu 1)

Die Elektronen und Löcher können rekombinieren und die kurzfristig gespeicherte Energie in Form von Wärme oder Strahlung abgeben. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses hängt stark von der Anwesenheit geeigneter Loch- bzw. Elektronenakzeptoren ab. Sind keine Akzeptoren anwesend, geht die gespeicherte Energie innerhalb weniger Nanosekunden durch Rekombination verloren [Hoffmann et al. 1995]. In Anwesenheit von geeigneten Oberflächendefektstrukturen oder adsorbierten Akzeptormolekülen (siehe unten) können aufgrund der Verminderung der Rekombinationsrate Redoxprozesse stattfinden.

Zu 2)

Oberflächendefektstrukturen des Halbleiters sind in der Lage, Elektronen und Löcher innerhalb von Piko- bis Nanosekunden aufzunehmen und die Energie in metastabilen Oberflächengruppen zu speichern. Die ablaufenden Reaktionen sollen am Beispiel von  $\text{TiO}_2$  veranschaulicht werden:

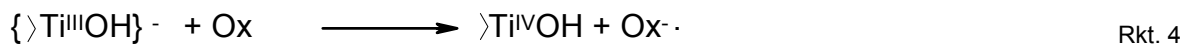
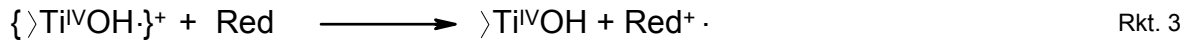


mit  $h_{\text{vb}}^+$  Loch im Valenzband,  
 $e_{\text{cb}}^-$  Elektron im Leitungsband,  
 $\text{>Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$  primär hydratisierte Oberflächenfunktionalität von  $\text{TiO}_2$ ,

$\{ \rangle \text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \cdot \}^+$  auf der Oberfläche stabilisiertes Loch bzw. oberflächengebundenes OH-Radikal,

$\{ \rangle \text{Ti}^{\text{III}}\text{OH} \}^-$  auf der Oberfläche stabilisiertes Elektron.

Die gebildeten metastabilen Oberflächengruppen können nun ihrerseits wieder rekombinieren oder mit adsorbierten Substanzen nach den folgenden Gleichungen reagieren:



mit Red: adsorbiertes Reduktionsmittel,

Ox: adsorbiertes Oxidationsmittel.

Über diesen Weg können Schadstoffe reduziert oder oxidiert werden.

Zu 3)

Die an die Partikeloberfläche migrierten Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband können direkt adsorbierte Schadstoffe oxidieren bzw. reduzieren. Der Abbau von Schadstoffen läuft aber auch über intermediär gebildete Radikale. Unter Punkt 2) wurde bereits die oxidative Bildung von oberflächengebundenen OH-Radikalen beschrieben. Weiterhin können freie OH-Radikale durch die Reaktion von adsorbiertem Wasser oder Hydroxidionen mit den Löchern im Valenzband gebildet werden (vgl. Abb. 1). Dies wird durch die Messung von OH-Radikalen in wässriger Suspension bestrahlter Photokatalysatoren bestätigt [Jiang et al. 1993; Schwarz et al. 1997; Ishibashi et al. 1998; Shibata et al. 1998; Ishibashi et al. 2000a und 2000b; Liu et al. 2000]. Der reduktive Teilschritt beinhaltet in der Regel die primäre Übertragung des Elektrons im Leitungsband auf Sauerstoff, wobei das Superoxidradikal-Anion erzeugt wird. Eine Vielzahl von Sekundärprozessen, von denen die wichtigsten in Abb. 2 dargestellt sind, führt zur Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und wiederum zu OH-Radikalen.

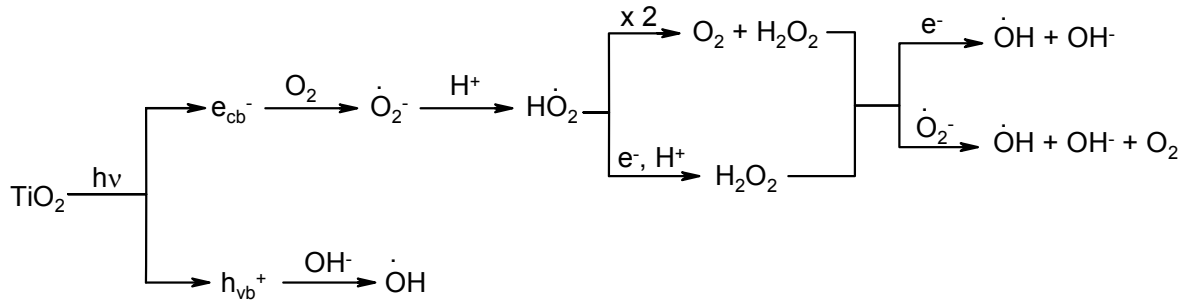


Abb. 2: Sekundärreaktionen der photokatalytisch erzeugten Elektronen und Löcher zu aktivierten sauerstoffhaltigen Radikalen.

Das durch diese Prozesse gebildete OH-Radikal gilt als primäre oxidierende Spezies bei photokatalytischen Prozessen. OH-Radikale oxidieren gelöste anorganische und organische Substrate in einer Kette von Reaktionen. In natürlichen Gewässern werden OH-Radikale mit einem Ratenkoeffizienten von ca.  $10^5/\text{s}$  verbraucht. Dies entspricht einer mittleren Lebensdauer von ca.  $10 \mu\text{s}$  [Hoigné 1997]. In Abb. 3 sind die ersten Oxidationschritte eines organischen Schadstoffs (R) dargestellt.

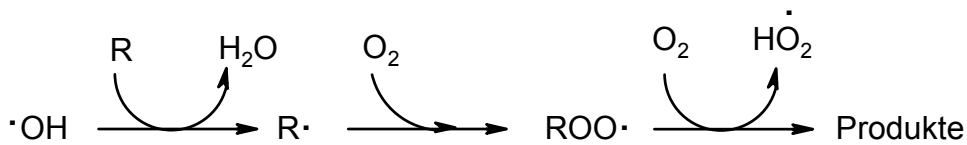


Abb. 3: OH-Radikal-initiierte Kettenreaktion beim oxidativen Schadstoffabbau [Hoigné 1997].

Die intermediär gebildeten organischen Radikale  $\text{R} \cdot$  addieren schnell gelösten Sauerstoff und bilden reaktive Peroxidradikale. Diese reagieren weiter zu Hydroperoxidradikalen, Wasserstoffperoxid und einer Serie von verschiedenen Peroxiden, Aldehyden und Carbonsäuren. Die Bildung der Endprodukte hängt von vielen verschiedenen Parametern ab und ist nur in Einzelfällen genau geklärt. Die Oxidationskraft von OH-Radikalen wird in vielen natürlichen (z.B. in der Troposphäre) und technischen Prozessen (z.B. bei der Wasseraufbereitung) zum Abbau von Schadstoffen ausgenutzt.

## 2.2.2 Nachweismethoden für freie Radikale

Die Detektion von reaktiven sauerstoffhaltigen Spezies (ROS) ist nicht nur im Bereich der Umweltchemie eine Herausforderung, sondern hat auch in der Medizin infolge der destruktiven Wirkung der Radikale in der Zelle große Bedeutung. Demzufolge existieren zahlreiche Messmethoden, von denen einige auch in vitro eingesetzt werden können. Die unterschiedlichen Methoden lassen sich folgenden Prinzipien zuordnen:

Chemilumineszenzmessung: Durch Reaktion von sauerstoffhaltigen Radikalen mit geeigneten Substanzen (z.B. 5-Amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazin-1,4-dion (Luminol) oder 2-Methyl-6-[p-methoxyphenyl]-3,7-dihydroimidazol-[1,2,a]-pyrazin-3-on (MCLA)) entstehen an-

geregte Moleküle. Diese senden bei der Relaxation in den Grundzustand charakteristische Strahlung aus, welche als Messgröße dient. Vorteile dieser Methode sind niedrige Nachweisgrenzen, ein großer dynamischer Bereich und schnelle Ansprechzeiten [Bowie et al. 1996]. Neben Anwendungen in biologischen Systemen [Takahashi et al. 1989; Nakano et al. 1995] wurde die Chemilumineszenz auch zur Detektion von ROS in photokatalytischen Prozessen eingesetzt [Ishibashi et al. 1998]. Nach Abschalten der Bestrahlung wurden zwei sauerstoffhaltige Substanzen detektiert: Eine Substanz mit sehr kurzer Lebensdauer ( $t = 3$  s), die nicht identifiziert werden konnte und das Superoxidradikal mit einer Lebensdauer von 50 s. Ein großer Nachteil dieser Methode ist, dass die Chemilumineszenz nicht während des photokatalytischen Prozesses gemessen werden kann, da die Chemilumineszenzmessung im Dunkeln stattfinden sollte.

Elektronen-Spin-Resonanz (ESR): Mit der Elektronen-Spin-Resonanz lassen sich paramagnetische Substanzen detektieren. Neben der direkten Detektion von Radikalen in photokatalytischen Systemen [Coronado et al. 2002] werden häufig Radikalfänger eingesetzt. Das grundlegende Prinzip ist, dass ein meist diamagnetischer Radikalfänger (z.B. DMPO, siehe Abb. 4, Schema 1) effizient durch Reaktion mit freien Radikalen zu einem paramagnetischen Nitroxid umgesetzt wird, dessen Bildung durch Anstieg des ESR-Signals verfolgt werden kann. Alternativ dazu lässt sich auch die Abnahme des ESR-Signals eines paramagnetischen Nitroxids durch Reaktion mit Radikalen nach Abb. 4, Schema 2, messen.

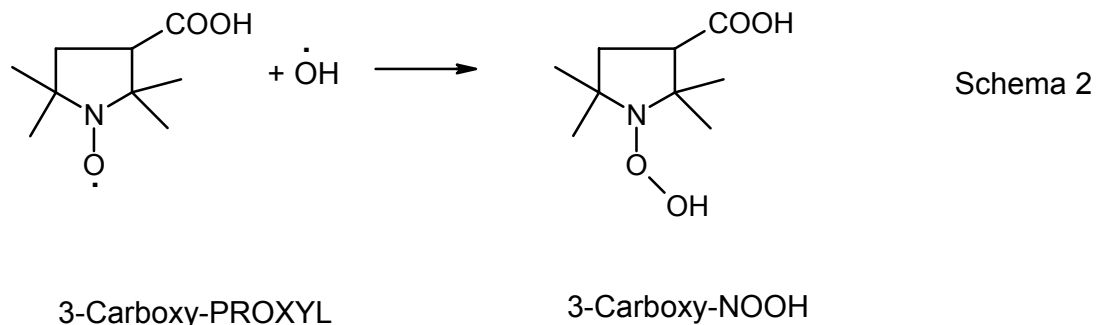
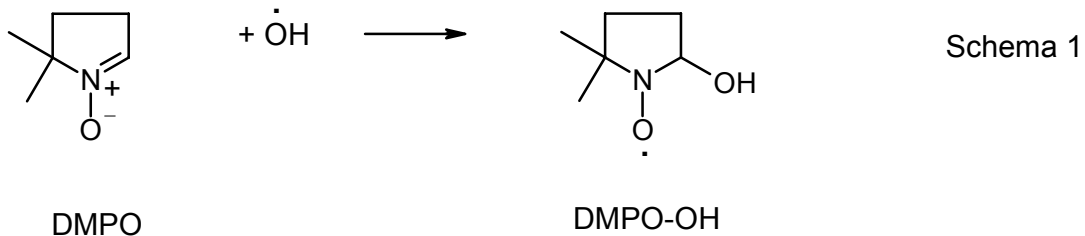


Abb. 4: Grundlegende Reaktionsgleichungen der Radikalfängermethode mit DMPO (5,5'-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid; Schema 1) und 3-Carboxy-PROXYL (3-Carboxyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidin-1-yloxy; Schema 2) [Schwarz et al. 1997].

Der große Vorteil der ESR-Messung ist, dass sich die OH-Addukte des Radikalfängers durch das Peakmuster von anderen gebildeten Addukten (z.B. mit während der Photokatalyse gebildeten Substratradikalen) unterscheiden lassen. Mit Hilfe der Radikalfängertechnik lassen sich OH-Radikale sowohl in photochemischen Systemen [Jiang et al. 1993; Schwarz et al. 1997; Shibata et al. 1998; Liu et al. 2000] als auch im Boden [Hulig et al. 1998] nachweisen. Nachteilig wirkt sich aus, dass die ESR-Messung nicht sehr nachweisstark und infolge der hohen Kosten des Messsystems nicht für Routinemessungen geeignet ist.

Fluoreszenzspektroskopie: Bei der fluorimetrischen Detektion des Hydroxylradikals sind prinzipiell zwei Vorgehensweisen möglich. Eine Methode besteht darin, das Hydroxylradikal direkt mit einem Fluorophorderivat reagieren zu lassen, was zu einer Abnahme oder Zunahme der Fluoreszenzintensität führt. Häufig angewandt wird die Hydroxylierung von aromatischen Systemen zu fluoreszierenden Produkten. Zur Messung von OH-Radikalen in der Troposphäre wurde z.B. die Umsetzung von Salicylsäure mit Hydroxylradikalen zur fluoreszierenden 2,5-Dihydroxybenzoesäure genutzt [Chen und Mopper 2000]. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, dass infolge der hohen Reaktivität von OH-Radikalen der Angriff auf Salicylsäure nicht eindeutig ist und neben dem 2,5-Dihydroxyprodukt auch 2,3- und 2,6-Dihydroxyprodukte gebildet werden. Durch den Einsatz von symmetrischen Aromaten wie Terephthalsäure kann dieser Nachteil umgangen werden. Durch die Symmetrie bildet sich bei einfacher Hydroxylierung eindeutig fluoreszierende 2-Hydroxyterephthalsäure, was zur Bestimmung von OH-Radikalen in photokatalytischen Systemen genutzt wurde [Ishibashi et al. 2000a und 2000b]. Diese Methode hat den Vorteil der einfachen Anwendung. Allerdings wird die Quantifizierung wegen der Möglichkeit des mehrfachen Angriffs von OH-Radikalen auf das Substrat erschwert. Um Mehrfachangriffe zu verhindern, sollte der zugrundeliegende aromatische Kohlenwasserstoff im Überschuss vorliegen. Dies fördert jedoch wiederum Nebenreaktionen, z.B. mit den Löchern im Valenzband. Hieraus resultiert, dass die Einstellung eines optimalen Konzentrationsverhältnisses besondere Aufmerksamkeit erfordert.

Die zweite Methode basiert auf der Umsetzung des Hydroxylradikals mit einer anderen Verbindung zu einem Reaktionsprodukt, das mit einem gleichzeitig anwesenden Fluorophorderivat weiterreagiert und so eine Änderung der Fluoreszenzeigenschaften bewirkt. Bei der Substitution einer Methylgruppe von Dimethylsulfoxid (DMSO) durch OH-Radikale und der anschließenden Rekombination des dabei gebildeten Methylradikals mit einem Nitroxidradikal wird diese Möglichkeit appliziert. Bei den häufig verwendeten Nitroxiden handelt es sich um Fluorophorderivate, die kovalent mit einem 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin-N-oxid verbunden sind. Durch den radikalischen Charakter des Nitroxids wird die Fluoreszenz des jeweiligen Farbstoffs, wahrscheinlich durch Elektronenaustauschmechanismen [Yang und Guo 2001] stark verringert. Durch Reaktion mit organischen Radikalen bildet sich ein diamagnetisches Produkt. Dadurch wird die intramolekulare Fluoreszenzminderung aufgehoben. Der Mechanismus des Nachweises von OH-Radikalen über den Radikalfänger TEMPO-9-AC (4-[(9-Acridincarboxyl)amino]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) ist in Abb. 5 dargestellt.

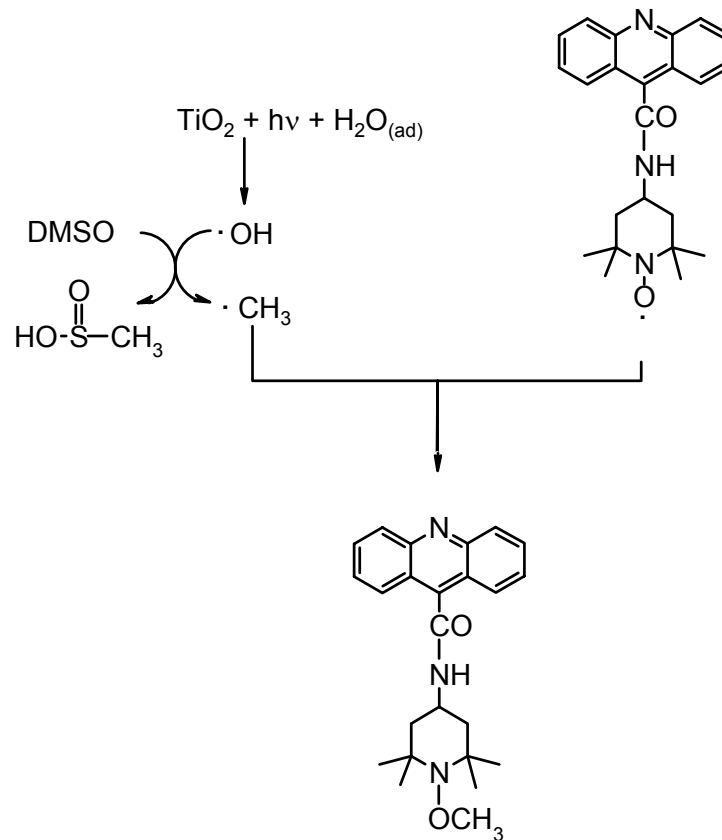


Abb. 5: Mechanismus des Nachweises von OH-Radikalen über den Radikalfänger TEMPO-9-AC.

Die gebildeten Hydroxylradikale substituieren eine Methylgruppe von DMSO. Durch Rekombination des gebildeten Methylradikals mit dem Radikalfänger TEMPO-9-AC bildet sich ein paramagnetisches, fluoreszierendes Produkt.

Mit Hilfe von fluoreszierenden Radikalfängern wurden Hydroxylradikale bei der Fenton-Reaktion [Yang und Guo 2001], der Wasseraufbereitung [Prestel 1997; Seiss 2002] und in biologischen Systemen nachgewiesen [Pou et al. 1993; Li et al. 1997].

Bestimmung von Reaktionsprodukten mit chromatographischen Methoden: Eine ebenfalls häufig angewandte Nachweismethode für Hydroxylradikale ist die Umsetzung mit Methanol zu Formaldehyd und dessen nachfolgender Nachweis mit chromatographischen Methoden. Hydroxylradikale reagieren, wie in Abb. 3 gezeigt, mit organischen Molekülen durch Wasserstoffabstraktion einer C-H Bindung. Bei höheren Alkoholen ist die Reaktion unspezifisch und es entstehen stets mehrere Produkte. Im Gegensatz dazu kann Methanol mit Hydroxylradikalen nur durch  $\alpha$ -Wasserstoffabstraktion zu Hydroxymethylradikalen reagieren, welche mit gelöstem Sauerstoff quantitativ Formaldehyd bilden. Formaldehyd kann nach Derivatisierung mittels HPLC/UV nachgewiesen werden. Da sowohl Methanol als auch Formaldehyd im Wellenlängenbereich des Sonnenlichts stabil sind [Käßbohrer et al. 1999], lässt sich diese Methode gut in photokatalytischen Systemen anwenden [Sun und Bolton 1996; Käßbohrer et al. 1999]. Vergleichsmessungen mit ESR zeigten eine gute Übereinstimmung beider Messmethoden [Sun und Bolton 1996]. Allerdings erfordert

die Einstellung einer optimalen Methanolkonzentration auch hier besondere Aufmerksamkeit, da Formaldehyd ebenfalls mit Hydroxylradikalen reagiert [Butkovskaya und Setser 1998]. Demzufolge sollte Methanol im Überschuss vorliegen, was allerdings wiederum Nebenreaktionen, z.B. mit den Löchern im Valenzband, fördert.

## 2.3 Photokatalytische Systeme

### 2.3.1 Reine Halbleiter

Ein zweckmäßiges Schema zur Beschreibung einer typischen photokatalytischen Reaktion liefert Reaktion 5:



Hierbei stellt  $E_{bg}$  die Bandlücke des Halbleiters dar. Photokatalytische Prozesse finden also nur statt, wenn die Energie des eingestrahlt Lichts mindestens so groß wie die Bandlücke des Photokatalysators ist. In Tabelle 1 sind die Bandlücken von verschiedenen Metalloxiden dargestellt.

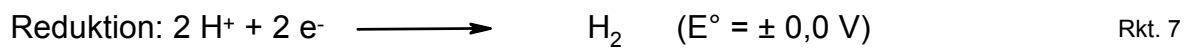
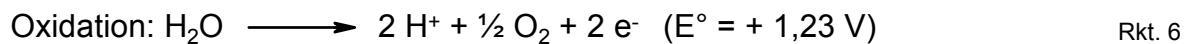
Tabelle 1: Bandlücken verschiedener Metalloxide [Zamaraev et al. 1994; Schoonen et al. 1998; Parmon und Zamaraev 1999; Xu und Schoonen 2000].

Formel	Mineral	Bandlücke [eV]	$\lambda_{max}$ [nm]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		9,0	138
SiO <sub>2</sub>		8,6	145
MgO		7,2	178
ZnS	Sphalerit	3,9	319
SrTiO <sub>3</sub>	Tausonit	3,4	366
ZnO		3,2	388
TiO <sub>2</sub>	Anatas	3,2	388
TiO <sub>2</sub>	Rutil	3,0	414
FeTiO <sub>3</sub>	Ilmenit	2,8	444
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hämatit	2,2	565

Während Photokatalysatoren für technische Zwecke häufig mit reinen UV-Strahlern angeregt werden, ist es für die Untersuchung der „natürlichen Photokatalyse“ grundlegend, dass die Partikel mit Sonnenstrahlung anregbar sind. Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass mit Ausnahme von Siliziumdioxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid, deren Bandlücken kurzwelliger sind als das Sonnenlicht, alle anderen aufgeführten Metalloxide mit Sonnenstrahlung anregbar sind. Allerdings muss die durch die Elektronen-Loch-Separierung be-



reitgestellte Energie auch groß genug sein, um den Abbau von Schadstoffen zu bewirken. Es ließe sich folgern, dass Halbleiter mit großen Bandlücken die effektiveren Photokatalysatoren sind. Jedoch ist nicht allein die Energiebreite der Bandlücke ausschlaggebend, sondern auch die genaue energetische Lage des Valenz- und Leitungsbands. Dabei bestimmt die Energie des untersten Zustands des Leitungsbands die Reduktionsstärke der Elektronen des Halbleiters und die obere Grenze des Valenzbands die Oxidationskraft der Löcher. Das Oxidations- und Reduktionspotential der Halbleiter wird in drei Gruppen eingeteilt [Sakata 1989]. Grundlage für die Einteilung ist die Fähigkeit zur Wasserspaltung nach Reaktion 6 und 7:



**OR-Typ:** Die Oxidations- und Reduktionskraft ist groß genug, um Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu spalten.

**R-Typ:** Nur die Reduktionskraft des Leitungsbands ist stark genug, um Wasser zu reduzieren ( $\text{H}_2$ -Bildung). Die Oxidationskraft ist zu gering, um Wasser zu oxidieren.

**O-Typ:** Das Valenzband liegt unter dem  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Level, so dass die Oxidationskraft ausreicht, um Wasser zu oxidieren. Allerdings ist die Reduktionskraft zu gering, um Wasser zu reduzieren.

Die energetischen Lagen der Valenz- bzw. Leitungsbänder der in dieser Arbeit verwendeten Halbleiter sind in Abb. 6 aufgeführt.

Es wird deutlich, dass  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{TiO}_2$ , zu den OR-Typ Halbleitern gehören, da deren Valenzbänder niedriger als das  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  Redoxpotential und da deren Leitungsbänder höher als das  $\text{H}^+/\text{H}_2$ -Level liegen.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  und  $\text{ZnO}$  sind Beispiele für O-Typ Halbleiter, d.h. die Energie der Valenzbänder reicht aus, um Wasser zu oxidieren, allerdings liegen die Leitungsbänder zu niedrig, um Wasser zu reduzieren.

Die Redoxpotentiale sind infolge ihrer Abhängigkeit vom pH-Wert in den verschiedenen Umweltmatrizes unterschiedlich; da sich aber nach der Nernst'schen Gleichung die Redoxpotentiale der wasser- bzw. sauerstoffhaltigen Systeme um den gleichen Betrag ( $-0,059 \text{ V/pH}$ ) ändern, ist die Differenz pH-unabhängig [Schoonen et al. 1998]. Auch wenn diese Einteilung in erster Linie nur Aussagen für die spezielle Reaktion der Wasserspaltung zulässt, ist sie hilfreich, um die Redoxkraft eines gegebenen Halbleiters einzuschätzen.

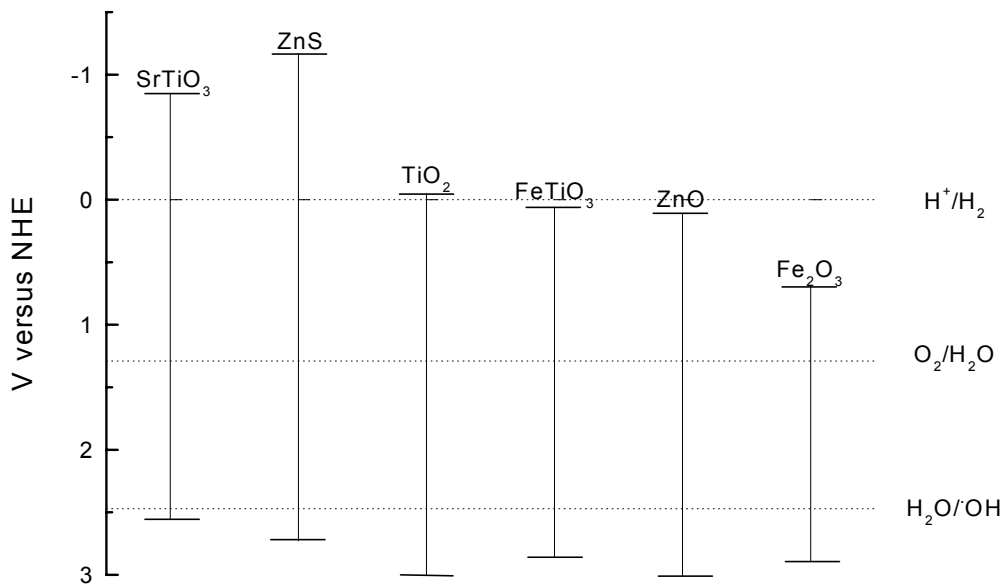


Abb. 6: Energetische Lagen der Valenz- und Leitungsbänder der in dieser Arbeit verwendeten Halbleiter in Volt in Relation zur Normal-Wasserstoffelektrode in wässrigen Medien bei pH 0 (berechnet nach Xu und Schoonen (2000)). Zusätzlich sind die Redoxpotentiale der Systeme Proton/Wasserstoff, Sauerstoff/Wasser und Wasser/Hydroxylradikal eingezeichnet.

Ein weiteres wesentliches Kriterium zur Nutzung von Photokatalysatoren zum Schadstoffabbau ist die Fähigkeit, hochreaktive Hydroxylradikale zu bilden. Dies ist nur möglich, wenn das Redoxpotential des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$  ( $\text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{e}^-$ ;  $E^\circ = 2,47 \text{ V}$ ) innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegt [Hoffmann et al. 1995]. Das Oxidationspotential der Valenzbänder aller betrachteten Halbleiter ist hoch genug, um Wasser zum Hydroxylradikal zu oxidieren. Es soll allerdings darauf hingewiesen werden, dass damit nur die thermodynamischen Kriterien für die Hydroxylradikalbildung erfüllt sind. Weitere Faktoren wie z.B. Elektronentransferkinetiken und Adsorption oder Desorption der reagierenden Stoffe, beeinflussen die Prozesse während der Photokatalyse zusätzlich. Ausführliche Literatur zu diesem Themenkomplex findet sich bei Sakata (1989), Schoonen et al. (1998) und Xu und Schoonen (2000).

Titandioxid ist das am häufigsten verwendete photoaktive Metalloxid. Es ist sowohl biologisch als auch chemisch inert und resistent gegen Photokorrosion und chemische Korrosion. Titandioxid kommt in der Natur in den Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor. In Abb. 7 sind Photos der beiden vorherrschenden Modifikationen Anatas und Rutil dargestellt.



Abb. 7: Bild links: Anatas, Binntal (Ch), Photo und Copyright: T. Seilnacht; Bild rechts: Rutil auf Quarz, Fiesch (Ch), Photo: T. Schüpbach, Copyright: T. Seilnacht [Seilnacht 2002].

Die meisten photokatalytischen Abbaustudien wurden bisher mit Degussa P25 durchgeführt. Übersichtsartikel findet man u.a. bei Fox und Dulay (1993), Legrini et al. (1993), Hoffmann et al. (1995) und Mills und Le Hunte (1997). Dieses pyrogene Titandioxid zeichnet sich durch eine hohe BET-Oberfläche von  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$  aus [Degussa 1981]. Die mittlere Größe der Primärteilchen liegt mit 21 nm im Größenbereich von atmosphärischen Umweltproben. P25 besteht zu 70 % aus Anatas und zu 30 % aus Rutil [Mills und Le Hunte 1997]. Neben P25 gilt Titandioxid in der Anatasmodifikation als effektiver Photokatalysator [Hoffmann et al. 1995; Tsai und Cheng 1997; Bandara et al. 2001; Tada et al. 2001; Saquib und Muneer 2002; Yumoto et al. 2002] und wird in umweltrelevanten Bereichen wie der Wasseraufbereitung, Abwasserklärung, Luftreinhaltung und Wasserdesinfektion weitreichend eingesetzt [Hoffmann et al. 1995]. Viele Studien beschreiben Rutil als eine photokatalytisch inaktive [Martin et al. 1994] oder wenig aktive [Schindler et al. 1990; Tsai und Cheng 1997; Ding et al. 2000; Tada et al. 2001; Bandara et al. 2001; Yumoto et al. 2002] Form von  $\text{TiO}_2$ , während manche Studien eine selektive Aktivität von Rutil zu bestimmten Substraten hervorheben [Kesselmann-Truttman und Hug 1999]. Die geminderte photokatalytische Aktivität von Rutil im Gegensatz zu Anatas wird auf eine Verringerung der spezifischen Oberfläche und auf geringere Adsorption von Wasser bzw. Hydroxylgruppen zurückgeführt [Ding et al. 2000]. Zinkoxid ist in der Regel etwas weniger effizient als  $\text{TiO}_2$  [Kormann et al. 1989; Yeber et al. 2000; Valenzuela et al. 2002], kann aber unter konzentrierter Sonnenstrahlung stark an Aktivität gewinnen und als kostengünstige Alternative zu Titandioxid angesehen werden [Dindar und Içli 2001]. Die photokatalytische Effizienz von Zinksulfid wurde bisher nur in wenigen Studien betrachtet [Lin et al. 1999; Hörner et al. 1999; Torres-Martínez et al. 2001], wobei eine signifikante photokatalytische Aktivität von Zinksulfidpartikeln unter UV-Bestrahlung festgestellt wurde [Torres-Martínez et al. 2001]. Die Photoaktivität von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird in der Literatur kontrovers diskutiert [Leland und Bard 1987; Kormann et al. 1989; Litter und Navio 1994; Pulgarin und Kiwi 1995; Bandara et al. 1999; Kesselmann-Truttman und Hug 1999; Pal und Sharon 2000; Bandara et al. 2001; Dindar und Içli 2001; Valenzuela et al. 2002; Miyauchi et al. 2002]. Die Untersuchungen von Tausonit ( $\text{SrTiO}_3$ ) und besonders von Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) bilden eher Randbereiche der photokatalytischen Forschung [Li et al. 1983;

Kudo et al. 1988; Ahuja und Kutty 1996; Schoonen et al. 1998; Miyauchi et al. 2002]. Ilmenit und Tausonit sind natürlich vorkommende Titanminerale. Da sie vor allem im Fall von Ilmenit einen beträchtlichen Teil des natürlichen Titanvorkommens umfassen, wurden diese Halbleiter in diese Studie aufgenommen. Sie bilden damit den Übergang zwischen ausgewiesenen Photokatalysatoren wie  $\text{TiO}_2$  und mineralischen Umweltproben, die Titan, Eisen und Zink in den verschiedensten Modifikationen enthalten.

### 2.3.2 Partikuläre Umweltsysteme

In dieser Studie wurden neben den oben beschriebenen Modellmineralen die photokatalytische Aktivität von mineralischen Umweltpartikeln untersucht. Auf deren Eigenschaften soll hier näher eingegangen werden.

Kleine Partikel kommen in der Umwelt in verschiedenen Kompartimenten vor: Als Bodenpartikel, im Gewässer in der Form von Kolloiden und in der Atmosphäre als Aerosol. Als Aerosol werden Partikel und/oder Tröpfchen definiert, welche in einem Trägergas suspendiert sind. Die Zusammensetzung des Aerosols variiert stark mit regionalen und jahreszeitlichen Schwankungen. Aerosole lassen sich unter verschiedenen Gesichtspunkten wie z.B. Größe, Zusammensetzung, Art der Entstehung, Quellen usw. klassifizieren. Da das Vorhandensein mineralischer Phasen ausschlaggebend für die photokatalytische Aktivität der Partikel ist, erscheint in dieser Arbeit die Gruppeneinteilung der Partikel nach Morphologie sowie chemischer und mineralogischer Zusammensetzung am sinnvollsten. In Tabelle 2 ist eine mögliche Gruppeneinteilung von mineralischem Aerosol dargestellt. Neben mineralhaltigen Partikeln finden sich in der Atmosphäre noch häufig kohlenstoffdominierte Partikel wie Ruß, weitere kohlenstoffhaltige Materialien und biologische Partikel.

Tabelle 2: Übersicht über Phasen und Hauptkomponenten mineralischer Aerosole [nach Gorzawski et al. 1999; Ebert et al. 2000; Ebert et al. 2002].

Gruppenbezeichnung	Phasen	Hauptkomponenten
Silikate	mehrere Phasen	Si, evt. Al, verschiedene Alkali-, Eralkali- oder Metallionen
Seesalz	Halit	Na, Cl, (K, Mg)
Gealtertes Seesalz	$\text{NaCl}$ ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ )	Na, O, S, N, (K, Mg)
Carbonate	Calcit	Ca, O, C
Sulfate	Ammoniumsulfat	S, O, evtl. N
	Gips	Ca, S, O
Oxide	Korund	Al, O
	Quarz	Si, O
	Rutil	Ti, O
	verschiedene	Metalloxide, wie Fe-, Zn-, Cu- oder Pb-Oxide
Metallische Partikel	verschiedene	Metalle, wie Fe, Ni, Zn, Sn, Pb, kein Sauerstoff
Sonstige	alle Partikel, die nicht einer der oben aufgeführten Gruppe angehören	

Gerade die Gruppe der Fe-, Ti- und Zn-haltigen Oxide ist wegen ihrer zu erwartenden Photokatalyseaktivität von Interesse. Die relative Häufigkeit der Oxide im Aerosol der freien Atmosphäre betrug während der Messkampagne LACE 98 (Lindenberger Aerosol-Charakterisierungs-Experiment) 10 – 16 % in Bezug auf die Partikelanzahl, wovon der Hauptteil auf Quarz (4 – 11 %) und Eisenoxide (1 – 7 %) entfällt [Rausch et al. 1999; Gorzawski et al. 1999]. Korund, Rutil und Bleioxid treten in Anteilen von 1 – 2 % auf. Zu den mineralischen Aerosolpartikeln mit hohem Eisen-, Zink- und/oder Titangehalt zählen Flugaschen aus Verbrennungsanlagen [Schroeder et al. 1987; Sharma et al. 1989; Weber et al. 2000], Wüstensand [Isidorov et al. 1997], erodierte Bodenpartikel [Seinfeld und Pandis 1998], Vulkanasche [Sung et al. 1982; Schroeder et al. 1987] und Straßenstaub [Fergusson und Ryan 1984]. Aber auch in Dieselruß wurde ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Zink gefunden [Dočekal et al. 1992; Bérubé et al. 1999; Jakob et al. 2001]. Dies wird auf die Anwendung von organozinkhaltigen Additiven in Diesel- und Motorenöl zurückgeführt [Dočekal et al. 1992; Bérubé et al. 1999]. Die obengenannten Partikelgruppen sind folglich hinsichtlich einer Überprüfung ihrer photokatalytischen Aktivität besonders wichtig.

Die photokatalytische Aktivität von partikulären Umweltproben wurde bislang erst wenig untersucht. Meist wurde der Einfluss photokatalytischer Prozesse in der Atmosphäre basierend auf Strahlungscharakteristiken und der Aktivität von Modellkatalysatoren abgeschätzt [Parmon et al. 1999]. Es wurde vermutet, dass photokatalytische Reaktionen am atmosphärischen Aerosol einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an den globalen chemischen Umsetzungen in der Atmosphäre haben [Zamaraev et al. 1994]. Diese Einschätzung sollte jedoch mit Hilfe von experimentell ermittelten quantitativen Aussagen über die heterogene Photokatalyse an realen Umweltproben überprüft werden.

In den wenigen verfügbaren Laborstudien zur photokatalytischen Aktivität von partikulären Umweltproben wurden unterschiedliche Ergebnisse erzielt. So werden halogenierte und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Terpene leicht unter UV-Strahlung an Wüstensand, Vulkanasche, Seesalz und Kalk abgebaut [Isidorov et al. 1997]. Beim ebenfalls effizienten photokatalytischen Abbau von Treibstoffadditiven (MTBE, Ethanol) an Flugasche wurden als aktive Phasen Ti-, Fe-, und Zn-Oxide identifiziert [Idriss et al. 1997]. Dabei ist der Abbau von Ethanol an Flugasche nur 50 mal langsamer als an reinem  $\text{TiO}_2$  und nur 5 mal langsamer als an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dagegen konnte beim Abbau von verschiedenen Pestiziden Flugasche nur eingeschränkte photokatalytische Aktivität zugesprochen werden [Bossan et al. 1995]. Während Alachlor, Pendimethalin, Trifluralin und Malathion erfolgreich an bestrahlter Flugasche abgebaut wurden, ließ sich bei Atrazin und Terbutylazin kein signifikanter Abbau feststellen. Auch die photokatalytische Aktivität von verschiedenen Bodenproben hinsichtlich des Abbaus von Atrazin wird als gering angesehen [Pelizzetti et al. 1990b, Mansour und Feicht 1994]. Eine Deutung dieser widersprüchlichen Ergebnisse gibt es bislang nicht.

### 2.3.3 Modifizierte Zementpartikel

In den letzten Jahren finden immobilisierte Photokatalysatoren in vielen Bereichen des täglichen Lebens vermehrt Anwendung. Vor allem der selbstreinigende und antibakterielle Effekt der Halbleiter wird intensiv genutzt. Die Photokatalysatoren – meist  $\text{TiO}_2$  – werden dabei auf vielfältige Substrate aufgebracht. Beispiele sind u.a. selbstreinigende Zeltmaterialien und Lampenabdeckungen, photokatalytische Filterelemente für Luftreiner sowie dünne Photokatalysatorfilme für Spiegel (z.B. Außenspiegel von Kraftfahrzeugen) und Fenster. Die photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{TiO}_2$  werden auch vermehrt bei Gebäudematerialien eingesetzt. So wurden Fliesen mit einem dünnen Film aus  $\text{TiO}_2$  beschichtet und deren Selbstreinigungskraft im Vergleich zu unmodifizierten Fliesen in einem öffentlichen Baderaum getestet [Fujishima et al. 1999; Fujishima et al. 2000]. Nach einem Zeitraum von 7 Monaten waren die  $\text{TiO}_2$ -gecoateten Fliesen eindeutig von den unbehandelten zu unterscheiden. Die unmodifizierten Fliesen waren mit einem fest gebundenen Film aus Schmutz und Seife belegt. Dagegen befand sich auf den  $\text{TiO}_2$ -behandelten Fliesen nur ein dünner Schmutzfilm, der leicht abgewaschen werden konnte. Die Anwendung dieser Fliesen ist nicht nur in Baderäumen, sondern gerade in Krankenhäusern besonders vielversprechend [Fujishima et al. 2000]. Hier spielt neben der Selbstreinigungskraft die antibakterielle Wirkung des Photokatalysators eine besondere Rolle. Zur Überprüfung dieses Effekts wurden verschiedene Bakterienstämme auf konventionelle und auf  $\text{TiO}_2$ -beschichtete Fliesen aufgebracht. Durch einstündige Bestrahlung reduzierte sich die Bakterienzahl auf den mit  $\text{TiO}_2$ -belegten Fliesen um 99,9 %, während auf konventionellen Fliesen die meisten Bakterien überlebten [Lee et al. 1999; Fujishima et al. 1999]. Bei diesen vielversprechenden Ergebnissen in Innenräumen erscheint es sinnvoll, Photokatalysatoren auch auf die Außenflächen von Gebäuden, welche natürlichem Sonnenlicht ausgesetzt sind, aufzubringen.

Im Gegensatz zu den umfassenden Untersuchung von  $\text{TiO}_2$ -beschichteten Glasoberflächen [Roméas et al. 1999a; Roméas et al. 1999b; Watanabe et al. 1999; Minabe et al. 2000; Fretwell et al. 2001] gibt es bisher nur wenige Projekte, die sich mit der Aufbringung und Anwendbarkeit von Photokatalysatoren auf Häuserfassaden beschäftigen. Eine Möglichkeit wäre, Titandioxid mit Zement zu mischen und als Beton zu verarbeiten. So werden in Pilotprojekten gerade eine Kirche ("Dives in Misericordia"-Kirche in Rom, siehe Abb. 8) und ein öffentliches Gebäude (Cité de la Musique et des Beaux-Arts in Chambéry, Frankreich) gebaut, deren Zement mit Titandioxid vermengt wurde [Italcementi 2002a; Italcementi 2002b]. Die Anwendung von Titandioxid-Zement-Mischungen als selbstreinigende Oberfläche wurde bereits patentiert [Cassar und Pepe 1999]. Auch die Aufbringung von  $\text{TiO}_2$  als dünner Film auf Zementoberflächen und dessen photokatalytischer antibakterieller Effekt wurde untersucht [Linkous et al. 2000].



Abb. 8: Modell (links) und Photographie (rechts) der im Bau befindlichen „Dives in Misericordia-Kirche“ in Rom, welche aus  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Zement gebaut wird [Italcementi 2002a; Italcementi 2002b].

Bislang gibt es allerdings keine experimentellen Studien, welche den Einfluss der Zusammensetzung des Zements, z.B. verschiedener in den Zement eingebrachter Halbleiter, auf dessen photokatalytische Aktivität systematisch untersucht haben. Weiterhin bleibt unklar, wie das eingebrachte Titandioxid sich bei so komplexen Festkörperreaktionen wie Zementhydratation bzw. -carbonatisierung verhält und ob angesichts dieser Reaktionen die photokatalytische Aktivität erhalten bleibt.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, bietet die Anwendung von  $\text{TiO}_2$ -modifiziertem Zement als selbstreinigende Fassadenoberfläche gerade wegen der Nutzbarkeit großer, natürlich bestrahlter Oberflächen viele Vorteile. Hinzu kommt, dass zementhaltige Partikel bis zu 12 – 15 wt % des Aerosols in Großstädten wie London und New York ausmachen [Fergusson und Ryan 1984], so dass neben den Fassaden auch das Aerosol als reaktive Oberfläche in Städten genutzt werden könnte. Demzufolge wurde in dieser Arbeit die photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -modifiziertem Zement und deren Abhängigkeit von der Zementalterung untersucht.

Die Festkörperreaktionen während der Zementhydratation und -carbonatisierung verändern dessen chemische und physikalische Eigenschaften [Garrabrants et al. 2002]. Sie können damit einen wesentlichen Einfluss auf die Einbindung von Photokatalysatoren im Zement ausüben und werden deshalb hier näher beschrieben.

Zemente bilden die bei weitem größte Gruppe anorganischer Bindemittel. Diese Bezeichnung leitet sich von der Fähigkeit ab, Zuschlagstoffe wie Sand, Kies oder Gesteinsbrocken einbinden zu können. Zemente sind durchweg hydraulische Bindemittel, d.h. sie erhärten nach dem Anrühren mit Wasser sowohl an der Luft als auch unter Wasser. Ihre wichtigsten Bestandteile, die Calciumsilikate und -aluminat, bilden bei Kontakt mit Wasser Hydrate, die für die hohe Festigkeit des erhärteten Zements verantwortlich sind. Die mit einem Anteil von über 75 % mit Abstand wichtigste Zementart ist Portlandzement, das

Brennprodukt aus einer Mischung von Kalkstein und Ton. Portlandzement muss nach DIN 1164 die in Tabelle 3 aufgelistete chemische Zusammensetzung aufweisen.

Tabelle 3: Auf die Oxide bezogene chemische Zusammensetzung von Portlandzement nach DIN 1164 [Benedix 1999].

Oxid	Anteil [%]
CaO	61 - 69
SiO <sub>2</sub>	18 - 24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 - 8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bzw. FeO	1 - 4
MgO	0,5 - 4
SO <sub>3</sub>	2,3 - 3,5
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5

Während des Brennprozesses der Zementrohstoffe laufen eine Reihe komplizierter Festkörperreaktionen ab. Nach dem Trocknen des feingemahlten Brennguts erfolgt zunächst die Dehydrierung der Tonminerale, wobei die Hydraulefaktoren gebildet werden. Oberhalb 600 °C erfolgt die Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus dem Kalkstein. Das entstehende CaO reagiert zwischen 800 – 1000 °C mit den Hydraulefaktoren unter Bildung von Dicalciumsilikat, Calciumaluminaten und einer Reihe stöchiometrisch unterschiedlich aufgebauter Zwischenverbindungen (Aluminate, Aluminatferrite). Bei der maximalen Temperatur im Drehrohrofen von ca. 1450 °C liegen alle Bestandteile außer den Silikaten geschmolzen vor. Überschüssiges CaO reagiert mit Dicalciumsilikat zum Tricalciumsilikat, der für den Portlandzement charakteristischen Verbindung. Nach dem Ofendurchgang wird der Zementklinker abgekühlt und Aluminat- und Ferritphasen kristallisieren aus. Die Bestandteile des Zementklinkers sind in Tabelle 4 aufgeführt.

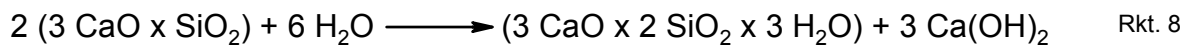
Tabelle 4: Zusammensetzung des Zementklinkers [Ho und Lewis 1987; Kakali et al. 1998; Benedix 1999].

Klinkermaterial	Oxidschreibweise	Massenanteil [%]
Tricalciumsilikat	3 CaO x SiO <sub>2</sub>	45 - 75
Dicalciumsilikat	2 CaO x SiO <sub>2</sub>	5 - 30
Tricalciumaluminat	3 CaO x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 15
Tetracalciumaluminatferrit	4 CaO x Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> x Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 - 12

Die beim Brennen entstehenden Klinkerphasen sind energiereiche, metastabile Verbindungen, die das Bestreben besitzen, sich unter Energiegewinn in kalkärmere Verbindungen umzulagern. Diese Reaktionen werden erst durch den Kontakt mit Wasser möglich. Beim Anrühren des Zements mit Zuschlagstoffen und Wasser kommt es dann zur Zementhydratation. Hierbei handelt es sich um einen komplexen Prozess von Hydrolyse- und Hydratationsvorgängen sowie von Gel- und Kristallbildung. Bei der Reaktion der Zementkörner mit Wasser kommt es zu einer schnellen Hydrolyse der Calciumsilikate unter



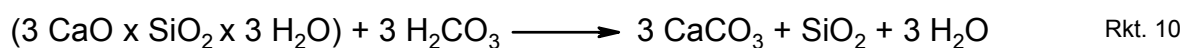
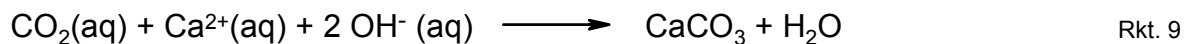
Bildung von Calciumhydroxid. Der eigentliche Erhärtungsprozess umfasst die deutlich langsamer verlaufende Hydratation der Klinkerphasen unter Bildung der wasserhaltigen Hydratphasen. Die Hydratphasenbildung lässt sich nicht durch einfache stöchiometrische Gleichungen beschreiben, da vielfach Festkörperprodukte unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen bzw. die Umsetzungen über Zwischenstufen ablaufen. Die wesentliche Hydratphase, die bei der Hydratation aller Zemente gebildet wird, ist die Calciumsilikat-hydratphase (CSH). Auf ihr beruht in erster Linie die Festigkeit des Zementsteins. CSH-Phasen entstehen durch Reaktion der Tricalciumsilikate bzw. Dicalciumsilikate mit dem zugesetzten Wasser z.B. nach Reaktion 8.



Neben den CSH-Phasen und Calciumhydroxid bilden sich bei der Zementhydratation Calciumaluminatferrihydrate und Calciumaluminathydrate. Im hydratisierten Zustand machen die kurzfasrigen CSH-Phasen den größten Mengenanteil aus, während  $\text{Ca(OH)}_2$  in Anteilen von 20 – 30 % vorliegt [Kakali et al. 1998; Johannesson und Utgenannt 2001]. Die Hydratation ist durch geringe Reaktionsgeschwindigkeiten charakterisiert. Feingemahlene Teilchen können bereits nach einigen Stunden, grobe Teilchen erst nach Tagen oder Wochen, vielleicht auch erst nach Jahren, umgewandelt sein. Als Vergleichswert bei der Zementcharakterisierung (z.B. der in dieser Arbeit vorgenommenen Festigkeitsprüfung) gilt im allgemeinen der Wert nach 28 Tagen.

Durch die Zugabe von  $\text{ZnO}$  wird die Hydratation des Zements stark verlangsamt [Fernández Olmo et al. 2001]. Dagegen wird bei der Addition von  $\text{TiO}_2$  zu Portlandzement der Hydratationsprozess nur anfänglich verlangsamt und nähert sich nach 28 Tagen dem Vergleichswert der unmodifizierten Probe an. Hierbei wurde neben der Bildung von  $\text{Ca(OH)}_2$  und CSH-Phasen die Entstehung von Mischphasen wie  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$  (entspricht  $3 \text{ CaO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{TiO}_2$ ) vermutet [Kakali et al. 1998]. In diesen Phasen wird Silizium durch Titan ersetzt.

Nach der Aufbringung des Zements führt der Kontakt zu atmosphärischem  $\text{CO}_2$  zur Carbonatisierung des Zements. Unter Carbonatisierung von auf Zement basierenden Materialien versteht man die chemische Reaktion von  $\text{Ca(OH)}_2$  (Reaktion 9) und CSH-Phasen (Reaktion 10) mit Kohlendioxid, wobei Calciumcarbonat gebildet wird.



Voraussetzung für die Bildung von Calciumcarbonat ist, dass atmosphärisches  $\text{CO}_2$  in die Poren des Zements diffundiert und dass ausreichend Wasser für die Bildung von Kohlensäure zur Neutralisation von Calciumhydroxid zur Verfügung steht. Carbonatisierung findet demnach nicht statt, wenn die Poren komplett mit Wasser gefüllt oder komplett trocken sind.

Die Carbonatisierung von auf Zement basierenden Materialien führt zu zwei wesentlichen Effekten, die die Eigenschaften des Zements verändern und damit Einfluss auf die photokatalytische Aktivität von modifizierten Zementproben haben können:

- 1) Das Sinken des pH-Werts: Der pH-Wert der Porenflüssigkeit hängt dabei vom Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeit von Calciumhydroxid und der Reaktionsrate der gelösten  $\text{OH}^-$ -Ionen bei der Carbonatisierung nach Reaktion 9 und 10 ab. Wenn allerdings das feste Calciumhydroxid an den Porenwänden verbraucht ist, wird der Lösungsprozess der  $\text{OH}^-$ -Ionen immer stärker diffusionskontrolliert. Die Lösungsgeschwindigkeit von Calciumhydroxid wird daher immer langsamer. Damit sinkt mit zunehmender Carbonatisierung der pH-Wert des Porenwassers deutlich, was zur indirekten Bestimmung der Carbonatisierungstiefe mittels Phenolphthalein-Indikator genutzt wird. Für baupraktische Belange wird davon ausgegangen, dass die Carbonatisierung vollständig erfolgt ist, wenn der pH-Wert unter den Wert 9 fällt.
- 2) Die Änderung der Oberflächenstruktur infolge von Volumenänderungen und Mikrobrüchen: Das gebildete Calciumcarbonat ist schwer löslich und setzt sich deshalb in dem Porensystem des Zements ab. Die aus der Umwandlung resultierende Volumenerweiterung führt zu Mikrobrüchen im Porensystem. Diese Brüche bewirken eine deutliche Zunahme der Porengröße [Johannesson und Utgenannt 2001]. Durch die Bildung von Calcit auf der Oberfläche, welche mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie verfolgt werden kann (siehe Abb. 9), verringert und verändert sich auch die spezifische Oberfläche des Zements [Lee et al. 2000; Johannesson und Utgenannt 2001]. Zusätzlich erhöht sich dessen Festigkeit [Lange et al. 1997].

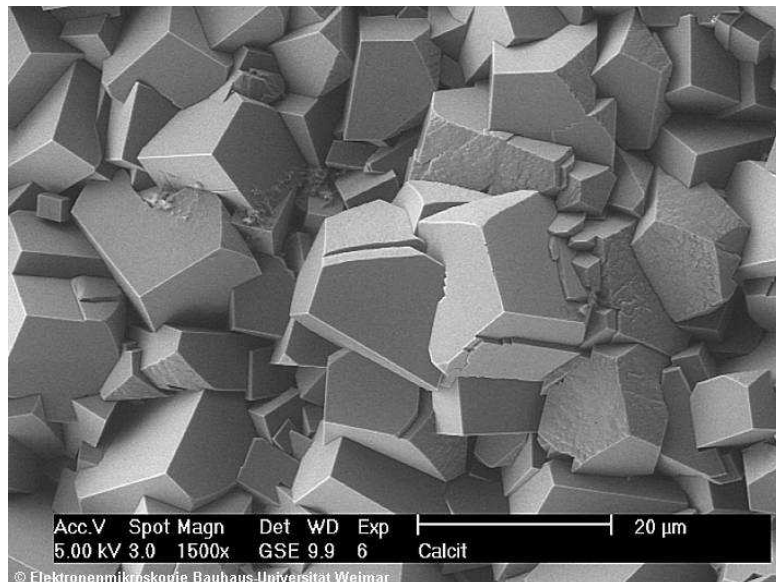


Abb. 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Calcit auf einer Betonoberfläche [Möser 2002].

Auch bei der Carbonatisierung handelt es sich um Festkörperreaktionen, die durch geringe Reaktionsgeschwindigkeiten charakterisiert sind [Lee et al. 2000]. Dabei kann die Car-

bonatisierung von Beton, abhängig von der Partikelgröße, bis zu mehreren Jahren, wenn nicht sogar Jahrzehnten andauern. Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit wird insbesondere vom gewählten Zement, dem Wasser-Zement-Verhältnis, der CO<sub>2</sub>-Konzentration und vor allem von der Umgebungsfeuchte beeinflusst [Ho und Lewis 1987; Johannesson und Utgenannt 2001]. Daneben beeinflussen Zusätze wie Flugaschen oder Metalloxide die Carbonatisierungsgeschwindigkeit, wobei meist eine leichte Beschleunigung der Carbonatisierung durch Zusätze beobachtet wird [Ho und Lewis 1987; Papadakis 2000; Khan und Lynsdale 2002].

### 2.3.4 Partikelanalytik

Eine adäquate Beschreibung von partikulären Systemen erfordert deren Charakterisierung hinsichtlich Dichte, Größenverteilung, chemischer Zusammensetzung, Phasen und Morphologie. Da die mineralogische und chemische Zusammensetzung die photokatalytische Aktivität der Partikel wesentlich beeinflusst, soll die Analyse dieser Eigenschaften im Folgenden näher beschrieben werden.

#### 2.3.4.1 Elementzusammensetzung

Neben den klassischen, nasschemischen Verfahren werden heute vorwiegend moderne, instrumentelle Methoden zur Elementanalytik eingesetzt, welche meist auf spektroskopischen Messungen basieren. Am Institut stehen folgende Verfahren zur Verfügung:

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS): Die Atomabsorptionsspektroskopie liefert eine qualitative und quantitative Bestimmung eines oder mehrerer in der gelösten Probe vorhandener Elemente. Dazu werden die Bestandteile der Probe mittels einer geeigneten thermischen Behandlung atomisiert. Die Anregung der Atome erfolgt durch eine element-spezifische Hohlkathodenlampe im UV/VIS-Bereich. Über einen Monochromator wird die Strahlung meist mittels Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. Auf der Atomabsorption beruhende analytische Methoden sind hochselektiv, weil Atomabsorptionslinien sehr schmal und Elektronenübergangsenergien für jedes Element eindeutig sind [Skoog und Leary 1996]. Ein Nachteil des Verfahrens ist allerdings, dass für jedes Element eine eigene Lampe als Quelle benötigt wird. Bei kontinuierlichen Lichtquellen mit endlicher Monochromatorbandbreite würde sich die Intensität des Strahlers infolge der geringen Linienbreite der Atome kaum ändern und wäre nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz nicht auswertbar. Die AAS wird häufig zur Analyse von Aerosolen eingesetzt [Sung et al. 1982; Kriews et al. 1988; Dočekal et al. 1992; Almeida und Lima 1995; Moreno-Grau et al. 1999; Chester et al. 2000].

Induktiv gekoppeltes Plasma – Massenspektrometrie (ICP-MS): Diese vergleichsweise neue Methode verbindet eine aus einem induktiv gekoppelten Plasma bestehende Ionenquelle und ein Massenspektrometer zu einem elementaranalytischen System. Die auf diese Art erzeugten Massenspektren bestehen aus einer einfachen Reihe von Isotopen-

signalen, deren Quantifizierung auf der Basis von Kalibrierkurven und oft mit internem Standard durchgeführt wird. Die ICP-MS zeichnet sich durch eine extrem hohe Nachweisempfindlichkeit, eine hohe Analysegeschwindigkeit und einen sehr großen dynamischen Arbeitsbereich aus. Sie wird daher im Bereich der Umweltanalytik zunehmend eingesetzt. Ein Nachteil der ICP-MS ist die Interferenz der Matrix- und Plasmakomponenten mit gleichen  $m/z$ -Verhältnissen wie die der zu untersuchenden Elemente. Eine Vielzahl von Techniken wie z.B. Plasma-Kühlung, Kollisionszelle und hochauflösende Massenspektrometrie führen zur Minimierung bzw. Eliminierung der Interferenzen [Yang et al. 2002]. Bei der Analytik von Aerosolen wird die ICP-MS infolge der niedrigen Nachweisgrenzen und der einfachen Multielementbestimmung gerade in neuerer Zeit häufig angewandt [Bérubé et al. 1999; Swami et al. 2001; Yang et al. 2002].

Totalreflektierende Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF): Die TXRF ist eine relativ neue Röntgenfluoreszenzmethode, die sich gegenüber der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) durch eine wesentlich höhere Empfindlichkeit auszeichnet. Deshalb wird sie in den letzten Jahren zunehmend in der Spurenanalytik eingesetzt. Grundlage der Röntgenfluoreszenz ist die Anregung innerer Elektronen der Atome durch Röntgenstrahlung und die Detektion der charakteristischen Fluoreszenzstrahlung der in der Probe enthaltenen Elemente. Die detektierte Strahlung ist unabhängig vom Bindungszustand der Elemente. Bei der Totalreflektierenden Röntgenfluoreszenzanalyse liegt im Gegensatz zur XRF der Einfallswinkel der anregenden Strahlung im Bereich weniger Bogenminuten und wird dadurch an der extrem ebenen und polierten Oberfläche eines geeigneten Probensträgers vollständig reflektiert. Auf diese Weise wird die Streustrahlung wesentlich reduziert, wobei eine im Vergleich zur XRF um ca. fünf Zehnerpotenzen bessere Empfindlichkeit erzielt wird. Die gute Anwendbarkeit der TXRF für die Analytik von Aerosolen wird vielfach beschrieben [Ebert et al. 1997; Theisen 1999a; Theisen und Niessner 1999b; Vilhunen et al. 1999; Weber et al. 2000; John et al. 2001; Schmeling 2001].

Das Hauptkriterium für die Entscheidung für eine analytische Methode ist die erreichbare Nachweisgrenze der zu untersuchenden Elemente. In Tabelle 5 sind die Nachweisgrenzen der zur Verfügung stehenden Methoden aufgeführt.

Es zeigt sich deutlich, dass die Nachweisgrenzen der TXRF, der ICP-MS und der Graphitrohr-AAS - von geringen elementabhängigen Unterschieden abgesehen - vergleichbar sind. Im Gegensatz dazu liegen die Nachweisgrenzen der Flammen-AAS deutlich höher. Die Graphitrohr-AAS hat im Vergleich zur TXRF und ICP-MS den Nachteil, dass sie nicht multianalytisch ist, so dass jedes Element getrennt gemessen werden muss.

Tabelle 5: Nachweisgrenzen (in ng/m<sup>3</sup>) verschiedener analytischer Verfahren zur Bestimmung von Metallen im Aerosol.

Element	Flammen-AAS <sup>(1)</sup>	Graphitrohr-AAS <sup>(1)</sup>	TXRF <sup>(2)</sup>		ICP-MS <sup>(3)</sup>
			Partikeldurchmesser:		
			< 2,5 µm	2,5 – 10 µm	
As	20	0,5	0,05	0,01	0,018
Cd	0,2	0,02	0,04	0,01	0,015
Co	0,8	0,15	0,06	0,02	0,025
Cr	2	0,3	0,32	0,09	0,25
Cu	1	0,25	0,43	0,12	0,93
Fe	10	0,1	3,49	1,0	2,5
Mn	1	0,1	0,32	0,09	0,053
Ni	4	1,5	0,16	0,05	0,4
Ti	k.A.	k.A.	1,40	0,40	k.A.
Pb	2	0,2	0,09	0,02	0,15
V	10	2,5	0,11	0,03	1,7
Zn	0,2	0,004	0,05	0,01	2,5

<sup>(1)</sup> Schroeder et al. 1987

<sup>(2)</sup> Theisen 1999a; nach Plasmaveraschung

<sup>(3)</sup> Yang et al. 2002; nach Mikrowellenaufschluss

k.A. keine Angabe

Eine gesonderte Rolle nimmt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ein, da sie sowohl detailliertes Wissen über die physikalische Natur als auch über die chemische Zusammensetzung von Festkörperoberflächen auf der Submikrometerskala liefert. Dabei wird die Oberfläche eines Festkörpers von einem scharf fokussierten Elektronenstrahl in Form eines Rasters überstrichen [Skoog und Leary 1996]. Mehrere Signalarten werden beim Abtasten der Oberfläche mit energiereichen Elektronenstrahlen erzeugt. Man beobachtet rückgestreute, Sekundär- und Auger-Elektronen, Röntgenfluoreszenz sowie Photonen unterschiedlicher anderer Energien. Bei der Analyse von Aerosolen wird die Elementzusammensetzung der Partikel meist über die Röntgenfluoreszenz mit energiedispersiven Detektoren (EDX) bestimmt [Rausch et al. 1999; Ebert et al. 2000; Mugica et al. 2002; Ebert et al. 2002].

### 2.3.4.2 Phasencharakterisierung

Laser-Raman-Spektroskopie: Die Raman-Spektroskopie ist eine nahezu zerstörungsfreie optische Spektroskopiemethode. Neben Anwendungen in der Chemie, z.B. zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Gasen und Flüssigkeiten, stellt sie gerade in der Festkörperphysik zur Analyse von Kristallen, epitaktischen Schichten u.a. eine sehr verbreitete Methode dar. Bei der Laser-Raman-Spektroskopie wird die Probe mit dem monochromatischen Licht eines Lasers bestrahlt und die Streustrahlung detektiert.

Der Hauptteil der Streustrahlung entsteht durch elastische Stöße, bei denen das Photon mit gleicher Energie in beliebigen Raumwinkeln reflektiert wird (Rayleigh-Streuung). Die Rayleigh-Streuung ist vom Analyten unabhängig und kann damit analytisch nicht verwendet werden. Ein kleiner Teil (ca. Faktor  $10^{-8}$  bezüglich der Ausgangsintensität) der Strahlung wird - wenn das Molekül Raman-aktiv ist - unelastisch gestreut (Raman-Effekt). Die Streustrahlung weist dabei eine andere Wellenlänge als die Anregungsstrahlung auf. Diese unelastische Streuung ist Gegenstand der Raman-Spektroskopie. Dabei kann das Molekül vom Schwingungsgrundzustand in einen nichtstationären angeregten Zustand übergehen. Während bei der Relaxation dieses angeregten Zustands zurück in den Grundzustand in den meisten Fällen die analytisch nicht verwertbare Rayleigh-Streuung emittiert wird, erfolgt bei Rückkehr auf ein höheres Schwingungsniveau die Emission eines Photons mit geringerer Energie (Raman-Verschiebung). Diese Raman-Linien auf der langwelligen Seite der Rayleigh-Linie werden auch als Stokes-Linien bezeichnet. Anti-Stokes-Linien treten auf, wenn das Molekül von einem angeregten Schwingungszustand heraus angeregt wird und dann in den Schwingungsgrundzustand zurückkehrt. Hieraus resultiert eine Raman-Verschiebung in Richtung der kurzwelligen Seite der Rayleigh-Linie.

Das Intensitätsverhältnis von Stokes- und Anti-Stokes-Linien ist abhängig von dem Verhältnis der Anzahl der Moleküle im Grundzustand zu denen im angeregten Schwingungszustand. Da bei Raumtemperatur die meisten Moleküle im Grundzustand vorliegen, ist die Intensität der Stokes-Linien in der Regel wesentlich größer als die der Anti-Stokes-Linien. Deshalb werden meist die Stokes-Linien zur Auswertung von Raman-Spektren herangezogen.

Infolge der geringen Intensität der Raman-Banden werden als Anregungsquellen sinnvollerweise Laser mit kontinuierlicher Emission im sichtbaren und NIR-Bereich genutzt. Beispiele sind Systeme mit Ar-Ionen-Lasern (514 nm), He/Ne-Lasern (633 nm) oder Diodenlasern (z.B. 780 nm). Die Frequenz der Anregungsstrahlung sollte für die Aufnahme von Raman-Spektren allerdings kleiner sein als die Anregungsfrequenz des ersten angeregten elektronischen Zustands, da sonst wesentlich intensivere Fluoreszenzemission die Raman-Banden überdecken kann. Günstig wäre demnach eine Anregung im NIR-Bereich des Spektrums. Allerdings ist die Intensität der Raman-Bande proportional zur vierten Potenz der Anregungsfrequenz. Damit sind Raman-Banden um so intensiver, je kurzwelliger die Anregungsstrahlung ist. Der Kompromiss zwischen diesen gegenläufigen Anforderungen ist eine der häufigsten Schwierigkeiten in der Raman-Spektroskopie.

Anwendung findet die Raman-Spektroskopie häufig im Bereich der Strukturaufklärung von organischen Verbindungen und bei der Bestimmung von funktionellen Gruppen. Des Weiteren lassen sich mineralische Phasen gut mit Hilfe der Raman-Spektroskopie differenzieren [Kontoyannis und Vagenas 2000; Dickinson und McGrath 2001; Wang et al. 2001; Lei et al. 2001; Speiser 2001; Hirasawa et al. 2002; Yamaki et al. 2002; Arabatzis et al. 2002; Langlade et al. 2002; Dalton et al. 2002]. Hierbei wird die Wechselwirkung des eingestrahnten Lichts mit den charakteristischen Gitterschwingungen der zu untersuchenden Materialien ausgenutzt. Infolge der hohen Ortsauflösung eines Laser-Raman-

Mikroskops lassen sich sogar einzelne Aerosolpartikel identifizieren [Schrader 1986; Fletcher und Small 1993]. Der größte Teil der Anwendungen ist jedoch rein qualitativer Natur, da die Anregungsintensitäten bei unterschiedlichen oder selbst bei gleichen Proben durch Parameter wie Fokussierung oder Probenpositionierung variieren. Deshalb sind für quantitative Auswertungen umfangreiche Oberflächenbearbeitungen notwendig, welche einen beträchtlichen Aufwand verursachen. Aber auch dann bleibt die quantitative Raman-Spektroskopie schwierig, da der Raman-Streuquerschnitt von vielen Faktoren, wie Temperatur oder Druck abhängt. Weiterhin können Spektren von Oberflächengruppen - wie Adsorbaten - nicht mit den Spektren der reinen Komponenten verglichen werden, da möglicherweise elektronische Effekte stören [Mestl 2000]. Allerdings ist es möglich, auch ohne umfangreiche Probenvorbereitung semiquantitative Aussagen zu bekommen, indem relative Peakintensitäten miteinander verglichen werden [Kontoyannis 1995; Kontoyannis et al. 1997; Mestl 2000].

Neben der in dieser Arbeit verwendeten Laser-Raman-Spektroskopie dient die Röntgendiffraktometrie (XRD) ebenfalls sehr häufig zur Bestimmung von Kristallstrukturen von Festkörpern [Kontoyannis et al. 1997; Kakali et al. 1998; Del Cura et al. 1999; Lee et al. 2000; Kontoyannis et al. 2000; Dickinson und McGrath 2001; Tommaseo und Kersten 2002]. Grundlegendes Prinzip ist die Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlen an den periodisch angeordneten Gitteratomen. Während einer Messung werden die Winkellagen erfasst, bei denen durch konstruktive Interferenz ein Röntgenreflex auftritt. Aus den Winkellagen werden mit der Bragg'schen Gleichung die zugehörigen Gitterabstände errechnet. Durch ein Muster solcher Röntgenreflexe können die Minerale in der Probe identifiziert werden.

## **2.4 Substrate in der Photokatalyse**

### **2.4.1 Allgemeines**

Zahlreiche umweltrelevante Stoffsysteme wurden in den letzten drei Jahrzehnten auf photokatalytische Abbaubarkeit insbesondere an bestrahlten TiO<sub>2</sub>-Suspensionen überprüft. Die Auflistung abbaubarer Stoffe umfasst ein breites Spektrum an Umweltschadstoffen, u.a. substituierte aliphatische [Matthews 1992; Bockelmann et al. 1992] und aromatische Kohlenwasserstoffe [D'Oliveira et al. 1993; Mills et al. 1993; Chen und Ray 1998; Wang et al. 1999], Pestizide [Muneer et al. 1999; Calza et al. 2002], endokrin wirksame Stoffe [Coleman et al. 2000; Horikoshi et al. 2002], Farbstoffe [Wang 2000], Tenside [Zhao et al. 1993] und Toxine [Robertson et al. 1998; Cornish et al. 2000; Senogles et al. 2001; Shephard et al. 2002]. Des Weiteren wird die Oxidation von anorganischen Spezies [Bhakta et al. 1992; Bissen et al. 2001] zur Anwendung in der Abfallbehandlung und Wasseraufbereitung beschrieben. Photokatalytische Prozesse finden jedoch nicht nur an der Grenzfläche flüssig/fest, sondern auch an der Grenzfläche gasförmig/fest statt, so dass auch Gase effizient an TiO<sub>2</sub> abgebaut werden [Pichat et al. 2000;

Yumoto et al. 2002; Dalton et al. 2002]. Eine ausführliche Zusammenstellung der durch Photokatalyse abbaubaren Stoffe findet man in zahlreichen Übersichtsartikeln [Pelizzetti et al. 1990c; Matthews 1991; Hoffmann et al. 1995; Hermann 1999; Robert und Malato 2002].

Die in der vorliegenden Studie verwendeten Modellschadstoffe Atrazin und Phenol werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

## **2.4.2 Triazine**

Triazine umfassen eine Gruppe von weit verbreiteten Herbiziden, denen das Triazin-Grundgerüst gemeinsam ist. Ein Vertreter der Triazine ist Atrazin, welches mit 70.000 bis 90.000 Tonnen pro Jahr das weltweit am häufigsten eingesetzte Herbizid darstellt [Steinberg et al. 1995].

### **2.4.2.1 Anwendung und Eintrag in die Umwelt**

Atrazin wird hauptsächlich in der Land- und Forstwirtschaft als Unkrautvernichtungsmittel eingesetzt. Seine Wirkung beruht auf der Hemmung der Photosynthese von Zielunkräutern. Infolge seiner Persistenz ist Atrazin ubiquitär in den verschiedenen Umweltkompartimenten verteilt. Deshalb wurde die Anwendung von Atrazin in vielen Ländern, wie z.B. Schweden, Italien und Deutschland verboten [Graymore et al. 2001]. In anderen Ländern, wie z.B. England, ist die Anwendung von Atrazin auf bestimmte Gemüsearten und Anwendungsmengen beschränkt [Comber 1999]. Dagegen existiert in vielen Ländern, wie z.B. Australien, trotz weitverbreiteter Anwendung keine rechtliche Regelung des Atrazineinsatzes.

### **2.4.2.2 Verteilung und Verbleib**

Während und nach der Atrazinaufbringung auf die Felder kann sich Atrazin auf verschiedenen Wegen in der Umwelt verteilen. Ein Weg ist die Auswaschung von Atrazin aus dem Boden ins Grundwasser oder in Oberflächengewässer. Die Wasserlöslichkeit von Atrazin ist mit 33 mg/L vergleichsweise hoch [Goolsby et al. 1997]. Deshalb hat Atrazin die Tendenz, gerade in gut strukturierten Böden mit Makroporen, ins Grundwasser auszulaugen oder im Oberflächenablauf abtransportiert zu werden. Das Auslaugpotential von Pestiziden im Boden kann quantitativ mit Hilfe des GUS-Indexes ausgedrückt werden. Dieser setzt den Sorptionskoeffizienten und die Halbwertszeit im Boden in Relation. Ein GUS-Index über 2,8 weist auf ein hohes Auslaugpotential hin. Mit einem GUS-Index von 4,1 besitzt Atrazin eine hohe Tendenz, aus Böden ausgewaschen zu werden [Albanis et al. 1998]. Signifikante Atrazinkonzentrationen wurden in großen Tiefen im Grundwasser gemessen [Graymore et al. 2001], während im Brunnenwasser Konzentrationen bis 0,1 µg/L nachgewiesen wurden [Albanis et al. 1998]. Die Konzentrationen im Oberflächen-



wasser variieren von ca. 100 µg/L im Oberflächenablauf von Feldern, auf denen Atrazin aufgebracht wurde, bis < 0,002 µg/L in Flüssen in größerer Entfernung zum Anwendungsort [Lakshminarayana et al. 1992; Hall et al. 1993; Schottler et al. 1997; Comber 1999; Graymore et al. 2001; Steen et al. 2001]. Allerdings wurden auch in Flussmündungen signifikante Atrazinkonzentrationen bis zu 750 ng/L gemessen, was auf einen Transport über weite Strecken hindeutet [Albanis et al. 1998; Steen et al. 2001]. Neben den regionalen Schwankungen variieren die detektierten Atrazinkonzentrationen im Oberflächenwasser und in Flussmündungen saisonabhängig - mit höchsten Konzentrationen während der Hauptanwendungszeit im Frühling und Sommer [Albanis et al. 1998; Graymore et al. 2001; Steen et al. 2001]. So fanden Hall et al. (1993) im Oberflächenablauf von Feldern vor der Aufbringung von Atrazin detektierbare Atrazinkonzentrationen von weniger als 1 µg/L, während der Hauptanwendungszeit Mai/Juni einen Anstieg auf 43 µg/L und einen sprunghaften Rückgang auf 1,8 µg/L nach der Anwendung Ende Juni. Die Exposition von Biota im Oberflächenwasser umfasst demnach kurzzeitige Spitzen mit hohen Konzentrationen in räumlicher und zeitlicher Nähe zur Anwendung. Langfristige, chronische Expositionen können in Gewässern auftreten, die regelmäßig bespritzte Felder entwässern. Da die Wirkung von Atrazin auf der Hemmung der Photosynthese beruht, beeinträchtigt Atrazin dort direkt das Wachstum und die Fortpflanzung von pflanzlichen Wasserorganismen. Die Exposition mit geringer Atrazinkonzentration (ca. 2 µg/L) verringert die Zellzahlen und die Artenvielfalt von Phytoplankton und Periphyton [Lakshminarayana et al. 1992]. Bei Makrophyten (Unterwasserpflanzen) wird ebenfalls mit steigender Atrazinkonzentration die Photosynthese zunehmend gehemmt [Solomon et al. 1996]. Die Auswirkungen von Atrazin auf das Zooplankton sind in erster Linie indirekter Natur. Durch eine atrazinbedingte Änderung der Population des Phytoplanktons, Periphytons und der Makrophyten, der Nahrungsquelle des Zooplanktons, wird die Artenzusammensetzung des Zooplanktons verändert [Graymore et al. 2001]. Des Weiteren wurden auch direkte und indirekte Effekte von Atrazin auf höhere aquatische Lebewesen nachgewiesen. Steinberg et al. 1995 stellten schon ab einer Atrazinkonzentration von 5 µg/L eine signifikante Beeinflussung des Schwimmverhaltens von Zebrafischen fest. Die niedrigste Konzentration, bei der cytoplasmatische Effekte in Leberzellen bei Regenbogenforellen nachgewiesen wurden, lag bei einer Expositionsdauer von 5 Wochen bei 40 µg/L Atrazin [Braunbeck et al. 1992]. Konzentrationen von 100 bis 500 µg/L Atrazin in Teichen führten zu einer Destruktion von Makrophyten, welche indirekt die Population von Sonnenbarschen um 50 – 80 % verringerte [Solomon et al. 1996].

Die Auswirkung von Atrazinexpositionen auf die Zellen von Säugetieren wurde von Biradar und Rayburn (1995) mittels Durchflusszytometrie untersucht. Aus der Veränderung der Häufigkeitsverteilung von Chromosomen schlossen sie, dass selbst eine relativ geringe Atrazinkonzentration (im Bereich von 20 µg/L) klastogene Effekte bewirken kann. Sogar von direkten Auswirkungen auf den Menschen wurde berichtet. So stellten Yoder et al. (1973) steigende chromosomale Abnormitäten in Lymphocyten von Farmarbeitern, welche mit Herbiziden (u.a. Atrazin) exponiert wurden, fest. Patlack (1996) legte dar, dass viele chlorierte Pestizide, einschließlich Atrazin, Brustkrebs auslösen können,

indem sie den Metabolismus von Östradiol im menschlichen Körper beeinflussen. Einen guten Überblick über Konzentrationen und Auswirkungen von Atrazin in Obeflächengewässern geben Solomon et al. (1996) und Graymore et al. (2001).

Atrazin wird aber gleichfalls über die Atmosphäre in der Umwelt verbreitet. Mit einem Dampfdruck von 0,04 mPa (25°C) kann sich Atrazin während oder kurz nach der Aufbringung von den Feldern verflüchtigen. Des weiteren trägt die Winderosion von Bodenpartikeln, an denen Atrazin adsorbiert vorliegt, zum Eintrag von Atrazin in die Atmosphäre bei. Der Verdunstungsverlust von Atrazin von den Feldern wird von Hawthorne et al. (1996) auf ungefähr 0,3 % pro Tag abgeschätzt. In der Atmosphäre kann Atrazin dann in der Gasphase oder partikelgebunden vorliegen. Die Henrykonstante von ca.  $10^{-7}$  würde eher einen Nettotransfer von Luft zu Wasser begünstigen. Nach Abschätzungen liegt 80 - 90 % des in der Atmosphäre befindlichen Atrazins partikelgebunden vor [Schottler et al. 1997]. Hawthorne et al. (1996) ziehen noch die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsgleichgewichts in Betracht und schließen daraus, dass Atrazin im Sommer eher in der Gasphase, in kälteren Jahreszeiten eher partikelgebunden vorliegt. Der Nachweis von Atrazin in abgelegenen Bergseen deutet auf einen (partikelgebundenen) atmosphärischen Transport über weite Strecken hin [Vincent et al. 1997].

Aus der Atmosphäre kann Atrazin durch trockene oder nasse Deposition entfernt werden. Im Wolken- bzw. Regenwasser finden sich Atrazinkonzentrationen von bis zu 260 ng/L bzw. 137 ng/L [Trautner et al. 1992]. Hall et al. (1993) detektierten Regenwasserkonzentrationen bis 445 ng/L Atrazin mit höchsten Werten während der Anwendungszeit im April bis Juni. Steen et al. bilanzierten 2001 den Anteil der atmosphärischen Deposition an der Gesamtfracht der Schelde in die Nordsee auf 4 – 8 %, während in der gesamten südlichen Nordsee der Anteil der atmosphärischen Deposition weit höher liegt. Im Lake Superior (USA) wird der Anteil der atmosphärischen Deposition sogar auf 95 % des totalen Eintrags geschätzt [Schottler et al. 1997].

Der Anteil von Atrazinmetaboliten - insbesondere von Desethylatrazin - im Regenwasser ist im Vergleich zu Oberflächengewässern hoch. Während im Oberflächenwasser in der Regel ein Desethylatrazin/Atrazin-Verhältnis von 0,1 bis 0,5 vorliegt (in Flussmündungen 0,44 – 0,87 [Steen et al. 2001]), beträgt dieses im Regenwasser im Mittel 1,5 [Albanis et al. 1998]. Eine Hypothese zur Erklärung dieses Effekts lautet, dass Atrazin in der Atmosphäre schnell durch photochemische [Albanis et al. 1998] oder photokatalytische [Goolsby et al. 1997] Prozesse zu Desethylatrazin abgebaut wird.

### **2.4.2.3 Abbau**

Im Boden wird Atrazin über folgende Prozesse abgebaut bzw. weiterverteilt: Hydrolyse, Adsorption, Verflüchtigung, Photodegradation und mikrobieller Abbau. Die Halbwertszeiten liegen meist bei ca. 50 Tagen; variieren aber je nach pH-Wert, Temperatur, Gehalt an organischem Material und Sauerstoffsättigung des Bodens im Bereich von 16 und

1162 Tagen [Graymore et al. 2001 und Referenzen darin]. Im Grundwasser liegt die Halbwertszeit infolge der langsamen Hydrolyse im Bereich von Jahren [Comber 1999].

Auch in Gewässern kann Atrazin sowohl auf biotischem als auch auf chemisch-physikalischem Weg abgebaut werden. Der photolytische Abbau soll hier näher erläutert werden, da in dieser Arbeit die direkte Photolyse als Vergleichswert zum photokatalysierten Abbau dient. Die Bedeutsamkeit des photochemischen Abbaus von Atrazin in der Umwelt ist in der Literatur umstritten. Laut Graymore et al. (2001) ist der photochemische Abbau im Vergleich zu anderen Abbauwegen in Oberflächengewässern eher vernachlässigbar, während Comber (1999) die direkte Photolyse als wesentlichen Abbauweg im Oberflächengewässer ansieht. Diesen unterschiedlichen Einschätzungen liegen Halbwertszeiten der direkten und indirekten Photolyse bei Bestrahlung mit Sonnenlicht oder Sonnensimulation von 3 bis 335 Tagen zugrunde [Solomon et al. 1996; Comber 1999; Graymore et al. 2001; Konstantinou et al. 2001b]. Da Atrazin im UV-Bereich eine maximale Absorptionsbande bei 222 nm aufweist [Gahr 1997], liegen beim Einsatz von UV-Strahlern die Halbwertszeiten erwartungsgemäß eher im Minutenbereich. Einen Überblick über die ermittelten Halbwertszeiten gibt Tabelle 6.

Naturgemäß variieren die Halbwertszeiten je nach Bestrahlungsquelle. Aber auch der pH-Wert des Wassers und der Gehalt an organischem Material, insbesondere an Huminsäuren, scheint einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Photolyse zu haben. Die Stärke und die Richtung dieses Einflusses ist allerdings noch nicht eindeutig geklärt. So beschrieben Héquet et al. (2001) bei Bestrahlung einer Atrazinlösung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe eine Beschleunigung der Atrazinphotolyse von pH 2 auf pH 12 um etwa 30 %. Auch Pacáková et al. (1988) fanden einen niedrigeren Ratenkoeffizienten der UV-induzierten Atrazinphotolyse bei niedrigerem pH-Wert (nur phänomenologisch beschrieben, Werte sind deshalb in Tabelle 6 nicht aufgeführt). Ein gegenteiliger Effekt (Beschleunigung des Atrazinabbaus im sauren Milieu) wurde von Comber (1999) bei Bestrahlung mit Tageslicht und, etwas schwächer ausgeprägt, auch mit UV-Strahlung beschrieben. Dagegen konnte für einen Bereich von pH 3 bis pH 11 bei Bestrahlung mit einer Quecksilberniederdrucklampe keine Abhängigkeit des photochemischen Atrazinabbaus vom pH-Wert in gepuffertem, destilliertem Wasser festgestellt werden [Hessler et al. 1993a].

Der Effekt von Huminsäuren auf die indirekte Photolyse von Atrazin ist ebenfalls nicht eindeutig geklärt. Huminsäuren bestehen aus einem Heteropolykondensat, welches meist aus einem polyzyklischen Kern und locker gebundenen Polysacchariden, Proteinen, Phenolen und Metall-Ionen gebildet wird. Sie entstehen aus abgestorbenem Pflanzenmaterial und sind in hohem Prozentsatz in humushaltigen Böden (in moorigen Böden bis zu 20 %) vertreten [Römpp 1995]. In Grund-, See-, Fluss- und Meerwasser wurden Konzentrationen von gelöstem organischem Material im Bereich von 0,03 mg/L bis 12,8 mg/L gemessen [Konstantinou et al. 2001b].

Tabelle 6: Literaturbeschriebene Halbwertszeiten von Atrazin in bestrahlter, wässriger Lösung bei variierenden experimentellen Bedingungen.

Lichtquelle	pH	Halbwertszeit	Huminsäuren/Fulvinsäuren	Matrix
Tageslicht <sup>(1)</sup>	4	6 d	-	dest. Wasser
Tageslicht <sup>(1)</sup>	7	18 d	-	dest. Wasser
Tageslicht <sup>(2)</sup>	5,9	34,5 d	-	dest. Wasser
Tageslicht <sup>(2)</sup>	7,2	26,2 d	0,03 mg/L DOM	Grundwasser
Tageslicht <sup>(2)</sup>	7,5	56,3 d	1,3 mg/L DOM	Meerwasser
Tageslicht <sup>(2)</sup>	7,6	43,0 d	10,2 mg/L DOM	Flusswasser
Tageslicht <sup>(2)</sup>	8,5	52,5 d	12,8 mg/L DOM	Seewasser
Sonnensimulation <sup>(3)</sup>	7	66,1 h	-	dest. Wasser
Sonnensimulation <sup>(3)</sup>	7	49,6 h	5 mg/L Fulvinsäure	dest. Wasser
Sonnensimulation <sup>(4)</sup>	6,5	7,2 d	-	Oberflächenwasser
Sonnensimulation <sup>(4)</sup>	6,5	6,0 d	4,2 mg/L DOC	Oberflächenwasser
Fluoreszenzlampe <sup>(1)</sup>	4	17 d	-	dest. Wasser
Fluoreszenzlampe <sup>(1)</sup>	7	19 d	-	dest. Wasser
Fluoreszenzlampe <sup>(1)</sup>	8,2	n.n.	5,0 mg/L DOC	Flusswasser
Fluoreszenzlampe <sup>(1)</sup>	6,4	n.n.	10,0 mg/L DOC	Flusswasser
Fluoreszenzlampe <sup>(1)</sup>	4,5	40 d	1,7 mg/L DOC	Flusswasser
Hg-Lampe <sup>(5)</sup>	3	68,0 min	-	dest. Wasser
Hg-Lampe <sup>(5)</sup>	7	64,2 min	-	dest. Wasser
Hg-Lampe <sup>(5)</sup>	11	64,2 min	-	dest. Wasser
Hg-Lampe <sup>(6)</sup>	2	2,6 min	-	dest. Wasser
Hg-Lampe <sup>(6)</sup>	7	2,3 min	-	dest. Wasser
Hg-Lampe <sup>(6)</sup>	12	1,8 min	-	dest. Wasser

<sup>(1)</sup> Comber 1999 (Tageslichtangabe in Kalendertagen)

<sup>(2)</sup> Konstantinou et al. 2001b (Angabe in Kalendertagen)

<sup>(3)</sup> Schmitt et al. 1995

<sup>(4)</sup> Torrents et al. 1997

<sup>(5)</sup> Hessler et al. 1993a

<sup>(6)</sup> Héquet et al. 2001

n.n. nicht nachweisbar

Huminsäuren können einen signifikanten Effekt auf den Abbau von Pestiziden ausüben, indem sie als Sensibilisator oder Inhibitor während photochemischer Reaktionen wirken [Zepp et al. 1985; Schmitt et al. 1995]. Eine Verlangsamung der Atrazinphotolyse in natürlichen Gewässern durch die Anwesenheit von Huminsäuren im niedrigen mg/L-Bereich wurde häufig sowohl bei UV-Bestrahlung als auch bei Sonnensimulation beobachtet [Hessler et al. 1993b; Beltrán et al. 1993; Comber 1999; Konstantinou et al. 2001b]. Die Abnahme des Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse wird auf Strahlungskompetition durch die braunen Huminsäuren zurückgeführt [Hessler et al. 1993b; Beltrán et al. 1993]. Bei Zugabe von 5 mg/L Fulvinsäure zu destilliertem Wasser konnten Schmitt et al. (1995)

dagegen eine Beschleunigung des photolytischen Atrazinabbaus bei Sonnensimulation nachweisen. Weiter stellten sie fest, dass durch Zugabe von Huminsäuren der Abbau-mechanismus von Atrazin verändert wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Geschwindigkeit der direkten Photolyse von Atrazin von mehreren Faktoren abhängt, deren Einfluss jedoch noch nicht eindeutig geklärt ist.

Infolge der Persistenz von Atrazin in den verschiedenen Umweltkompartimenten traten signifikante Atrazinkonzentrationen im Trinkwasser auf [Biradar und Rayburn 1995]. Zur Beseitigung von Atrazin im Zuge der Trinkwasseraufbereitung werden verschiedene Verfahren angewandt: Aktivkohlefiltration, Ozonierung, mikrobieller Abbau, Hydrolyse, Photoabbau und UV-oxidative Verfahren, sogenannte AOPs (advanced oxidation processes) [Zwiener et al. 1995; Acero et al. 2000]. Dabei lässt besonders die Anwendung der in den letzten Jahrzehnten intensiv untersuchten AOPs eine effektive Entfernung von Atrazin aus dem Trinkwasser erwarten. Diesen Verfahren ist gemeinsam, dass gezielt OH-Radikale erzeugt werden. Durch die hohe Reaktivität der gebildeten OH-Radikale werden organische Schadstoffe, wie bereits in Abb. 3 dargestellt, schnell abgebaut. So wird auch Atrazin zügig mit einem Ratenkoeffizienten von  $3 \times 10^9$  [L/(mol  $\times$  s)] durch OH-Radikale angegriffen [Acero et al. 2000]. Zu den AOPs zählt neben der Behandlung des Wassers mit UV/O<sub>3</sub> oder UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auch die Photokatalyse an geeigneten Halbleitern, in der Regel an Titandioxid. Ein großer Vorteil der Photokatalyse im Vergleich zu anderen UV-oxidativen Verfahren ist, dass zur Bestrahlung der Titandioxidsuspension Sonnenlicht genutzt werden kann und damit Energiekosten eingespart werden können.

Um die Anwendbarkeit der Photokatalyse zur Entfernung von Atrazin aus wässriger Lösung zu überprüfen, untersuchten Hustert et al. bereits 1983 die Stabilität von Atrazin in bestrahlten TiO<sub>2</sub>-Suspensionen. In weiteren ausgiebigen Untersuchungen in den letzten zwei Jahrzehnten wurde übereinstimmend festgestellt, dass Atrazin in flüssiger Phase schnell photokatalytisch an partikulärem TiO<sub>2</sub> abgebaut wird [Pelizzetti et al. 1990a; Pelizzetti et al. 1990b; Low et al. 1991; Pelizzetti et al. 1992; Pelizzetti et al. 1993a; Pelizzetti et al. 1993b; Yue und Allen 1993; Texier et al. 1999; Friesen et al. 2000; Konstantinou et al. 2001a]. Als stabiles Zwischenprodukt entsteht bei diesem Abbau Cyanursäure (siehe Abb. 10). Daneben wurden die anorganischen Ionen Carbonat, Chlorid, Nitrat und Ammonium nachgewiesen [Pelizzetti et al. 1990a; Low et al. 1991; Pelizzetti et al. 1992; Pelizzetti et al. 1993a].

Der von Pelizzetti et al. (1990a) vorgeschlagene Mechanismus des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an bestrahltem TiO<sub>2</sub> ist in Abb. 10 dargestellt.

Der Abbau verläuft über drei verschiedene Routen, die miteinander vernetzt sind:

- (a) Hydrolyse der Kohlenstoff-Chlor-Bindung zum Hydroxyatrazin (2), oxidative Desalkylierung der Seitenketten und anschließende Substitution der Aminogruppen durch Hydroxylgruppen.

(b/c) Oxidation und Desalkylierung der Seitenketten zum Desalkylatrazin (6), und anschließende Substitution der Amino- bzw. Chloridgruppe durch Hydroxylgruppen.

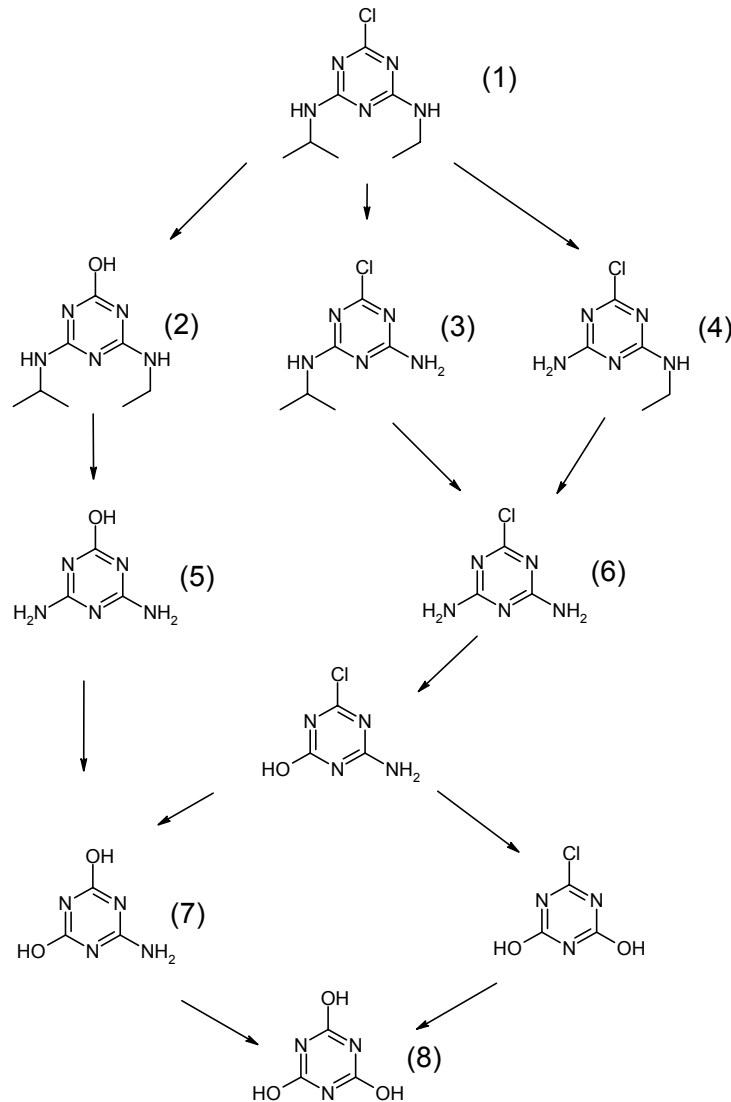


Abb. 10: Mechanismus des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an bestrahltem Titandioxid [vereinfacht nach Pelizzetti et al. 1990a]. Die Zahlen in Klammern dienen der Beschreibung der Metabolite in Kapitel 3.2.1.2.2.

1999 wurde der Abbaumechanismus von Texier et al. über gaschromatographische Trennung und anschließende massenspektrometrische Detektion der Metabolite bestätigt und etwas erweitert. Friesen et al. konnten 2000 ebenfalls Desethylatrazin, Desisopropylatrazin und Cyanursäure als Intermediate identifizieren.

Auch die Kinetik des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an bestrahltem Titandioxid wurde umfassend untersucht. Der Abbau folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung [Konstantinou et al. 2001a] und kann mit Hilfe des Langmuir-Hinshelwood-Modells (siehe Kapitel 2.5) beschrieben werden. Im Vergleich zur direkten Photolyse wurde festgestellt,

dass Atrazin an bestrahltem Titandioxid deutlich schneller abgebaut wird [Pelizzetti et al. 1992; Gahr 1997; Konstantinou et al. 2001a]. Erwartungsgemäß ist der Einfluss der direkten Photolyse bei UV-Bestrahlung größer als bei Sonnensimulation, da das Absorptionsspektrum von Atrazin Maxima im UV-Bereich aufweist. So wird bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe durch Zugabe von Titandioxid eine Beschleunigung des Atrazinabbaus um den Faktor 2 - 6 erreicht [Gahr 1997], während unter Sonnensimulation die Photokatalyse um das 20fache schneller als die direkte Photolyse ist [Konstantinou et al. 2001a]. Einen Überblick über die ermittelten Halbwertszeiten des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an bestrahltem TiO<sub>2</sub> gibt Tabelle 7.

Tabelle 7: Halbwertszeiten und Bedingungen des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an bestrahltem Titandioxid.

Strahlungsquelle	[Atrazin] <sub>0</sub> [mg/L]	TiO <sub>2</sub> [g/L]	Halbwertszeit [min]	Literatur
1500 W Xe-Lampe	22	1	ca. 5 <sup>(1)</sup>	Pelizzetti et al. 1992
1500 W Xe-Lampe	0,002	2	ca. 2 <sup>(1)</sup>	Pelizzetti et al. 1990a
1500 W Xe-Lampe	0,002	0,1	ca. 6 <sup>(1)</sup>	Pelizzetti et al. 1990a
250 W Hg-Lampe	5	k.A.	ca. 5 <sup>(1)</sup>	Yue und Allen 1993
Hg-Mitteldruckstrahler	10	0,1	ca. 3,6 <sup>(1)</sup>	Gahr 1997
Hg-Mitteldruckstrahler	10	0,5	3,7	Gahr 1997
Hg-Mitteldruckstrahler	10	1	4,7	Gahr 1997
Hg-Mitteldruckstrahler	0,01	0,1	ca. 1,2 <sup>(1)</sup>	Gahr 1997
Hg-Mitteldruckstrahler	0,01	0,5	ca. 0,8 <sup>(1)</sup>	Gahr 1997
Hg-Mitteldruckstrahler	0,01	1	ca. 1 <sup>(1)</sup>	Gahr 1997
Xenonbogenlampe	10	0,1	18,6	Konstantinou et al. 2001a

<sup>(1)</sup> keine Werte angegeben, Halbwertszeit aus Diagramm abgeschätzt.

k.A. keine Angabe

Die Halbwertszeiten liegen im Bereich von 1 – 20 min, variieren allerdings je nach Strahlungsquelle und Konzentration der Reaktanden. In den meisten Fällen wurde Titandioxid entweder durch reine UV-Strahlung (Quecksilberdampflampen) oder durch polychromatische, dem Sonnenspektrum entsprechende Strahlung (Xenonbogenlampe), angeregt.

Obwohl die Abhängigkeit des Ratenkoeffizienten von den verschiedenen Parametern wie Katalysatorkonzentration oder Atrazinkonzentration bisher nicht umfassend untersucht wurde, lassen die in Tabelle 7 angegebenen Halbwertszeiten eine Tendenz erkennen: Der Abbau von Atrazin scheint um so schneller, je geringer die Ausgangskonzentration von Atrazin ist. So beschrieben Pelizzetti et al. (1990a) eine Steigerung der Abbaueffizienz mit abnehmender Atrazinausgangskonzentration, allerdings sind die Werte im ppb-Bereich und im ppm-Bereich nicht direkt vergleichbar, da unterschiedliche Katalysatormengen verwendet wurden. Gahr (1997) konnte ebenfalls eine Steigerung der Abbauraten mit abnehmender Ausgangskonzentration feststellen. Beiden Studien liegen allerdings nur Messungen von zwei Konzentrationen zugrunde, so dass dieser Trend in umfassenden Untersuchungen bestätigt werden sollte. Die Abhängigkeit der Abbaukonstanten von der

Katalysatorkonzentration ist bisher nicht eindeutig geklärt. Die Ergebnisse der Zweipunkt-messung von Pelizzetti et al. (1990a) lassen eine Zunahme der Abbauraten mit zunehmender Titandioxidmenge erwarten. Dagegen stellte Gahr 1997 bei einer Dreipunkt-messung fest, dass die Abbauraten bei 500 mg/L TiO<sub>2</sub> größer sind als bei 100 mg/L und bei 1000 mg/L. Die Limitierung der photokatalytischen Aktivität bei zu hohen und zu niedrigen Katalysatormengen wird auf zwei gegenläufige Effekte zurückgeführt. Bei zu geringen Katalysatormengen ist die Reaktion diffusionslimitiert und die Diffusionszeit der Atrazin-moleküle zur reaktiven Katalysatoroberfläche nimmt mit sinkendem Kolloidgehalt zu. Bei zu hohen Katalysatormengen werden die Abbauprozesse als Folge der vergleichsweise starken Schwächung des eingestrahlten Lichts durch Streuung und Absorption nachteilig beeinflusst. Hier wird besonders deutlich, dass der Einfluss eines Parameters auf die Abbaueffizienz von Photokatalysatoren von weiteren Faktoren, und damit stark vom experimentellen Aufbau, beeinträchtigt wird. Um die Wirkung der verschiedenen Parameter auf die Abbaueffizienz von Photokatalysatoren umfassend zu beschreiben, ist es notwendig, alle wesentlichen Einflussfaktoren zu untersuchen.

#### **2.4.2.4 Analyse von Atrazin**

Die Bestimmung von Atrazin in Umweltproben wird meist mit chromatographischen Methoden bewerkstelligt. Bei der Flüssigkeitschromatographie (HPLC) dient in der Regel eine Umkehrphase mit C<sub>8</sub>- oder C<sub>18</sub>- modifizierten Silikapartikeln als stationäre Phase. Die Detektion wird häufig mit Hilfe von UV-Absorptionsspektroskopie [Pacáková et al. 1988; Pelizzetti et al. 1990b; Hessler et al. 1993a; Yue und Allen 1993; Schmitt et al. 1995; Schröder 1997; Torrents et al. 1997; Balmer und Sulzberger 1999; Comber 1999; Friesen et al. 2000; Acero et al. 2000; Héquet et al. 2001] oder Massenspektrometrie (MS) [Schröder 1997] durchgeführt. In Abbaustudien wird auch <sup>14</sup>C-markiertes Atrazin eingesetzt, die Metaboliten mittels HPLC getrennt und über Radioaktivitätsmessungen detektiert [Texier et al. 1999]. Gaschromatographische (GC) Methoden beinhalten vielfach vorherige Festphasenextraktion (SPE) und Detektion mit einem stickstoffselektiven Detektor (NPD), Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder Massenspektrometer [Lakshminarayana et al. 1992; Yue und Allen 1993; Albanis et al. 1998; Konstantinou et al. 2001a, Steen et al. 2001].

Konventionelle Methoden wie HPLC, GC, GC/MS haben den Nachteil, dass sie teuer und zeitintensiv sein können. Der Enzymimmunoassay (EIA) ist eine sehr sensitive, einfache, schnelle und kostengünstige Analysenmethode. Zudem zeichnet sich der EIA durch geringe Probenvorbereitung aus. Die Zuverlässigkeit der mit Enzymimmunoassays erhaltenen Ergebnisse ist mit der von konventionellen Methoden vergleichbar. Die Gegenüberstellung der Messergebnisse eines EIA für Atrazin mit GC/ECD bzw. NPD lieferte einen Korrelationskoeffizienten von 0,98 (n = 15) bzw. 0,96 (n = 89) [Hall et al. 1993; Weil et al. 1995]. Auch bei der Atrazinbestimmung in verschiedenen wässrigen Umweltproben wurde eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse des EIA mit GC/ECD bzw. NPD



erzielt [Hall et al. 1993]. Der EIA kann also als zuverlässige Methode zur Bestimmung von Atrazin in verschiedenen wässrigen Umweltproben angesehen werden. An diesem Institut wurde ein Immunoassay entwickelt, der sich durch niedrige Nachweisgrenzen und geringe Querempfindlichkeiten zu Atrazinmetaboliten auszeichnet [Winklmair et al. 1997]. Tabelle 8 gibt einen Überblick über gängige Verfahren zur Bestimmung von Atrazin im Bereich der Umweltanalytik.

Tabelle 8: Gängige Verfahren zur Bestimmung von Atrazin in wässrigen Proben.

Methode	Besonderheiten	Nachweisgrenze	Literaturbeispiel
HPLC, UV	Detektion bei 214 nm	650 µg/L	Beltrán et al. 1993
HPLC, UV	Detektion bei 225 nm	50 µg/L	Pacáková et al. 1988
HPLC, UV	Detektion bei 240 nm	30 µg/L	Pelizzetti et al. 1990b
HPLC, UV	Detektion bei 220 nm	5 µg/L	Acero et al. 2000
HPLC, Diodenarray		k.A.	Hessler et al. 1993a
HPLC/MS		k.A.	Schröder 1997
SPE/GC/MS (FTD, ECD)		2 ng/L	Albanis et al. 1998
SPE/GC/NPD		1 ng/L	Lakshminarayana et al. 1992
SPE/GC/MS	Tandem-MS	0,2 – 5 ng/L	Steen et al. 2001
EIA	käuflicher Kit	50 ng/L	Hall et al. 1993
ELISA		6 ng/L	Winklmair et al. 1997

k.A.: keine Angabe

Es wird deutlich, dass die Nachweisgrenzen der Atrazinbestimmung innerhalb der einzelnen Methoden vergleichbar sind, aber bei den unterschiedlichen Methoden stark variieren können. So liegen die Nachweisgrenzen der flüssigchromatographischen Trennung mit UV-Detektion generell im µg/L-Bereich. Dagegen können bei der aufwendigeren SPE mit nachfolgender gaschromatographischer Trennung und mit MS- bzw. NPD-Detektion Nachweisgrenzen im niedrigen ng/L-Bereich erzielt werden. Diese niedrigen Nachweisgrenzen lassen sich mit immunologischen Methoden ebenfalls erreichen.

In dieser Arbeit wurde der photokatalytische Abbau von Atrazin u.a. mittels ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) quantifiziert. Das Prinzip des verwendeten direkt kompetitiven ELISAs ist in Abb. 11 dargestellt.

Eine Mikrotiterplatte wird mit Antikörpern beschichtet, die gegen Atrazin gerichtet sind. Bei der Inkubation bindet das in der Probe befindliche Atrazin spezifisch und reversibel an den immobilisierten Antikörper. Daraufhin wird ein Enzymtracer zugegeben. Der Enzymtracer ist ein Substratanalogon, welches mit einem Enzym, in diesem Fall mit Peroxydase (POD), markiert ist. Atrazin und Enzymtracer konkurrieren um die im Überschuss vorliegenden Bindungsplätze des Atrazinantikörpers. Nach Entfernung der nicht gebundenen Atrazin- bzw. Enzymtracer-moleküle durch Waschschrte wird die Menge an gebundenem

Enzymtracer anhand einer enzymkatalysierten Farbreaktion sichtbar gemacht. Die Absorption ist damit um so größer, je weniger Atrazin in der Probe vorliegt.

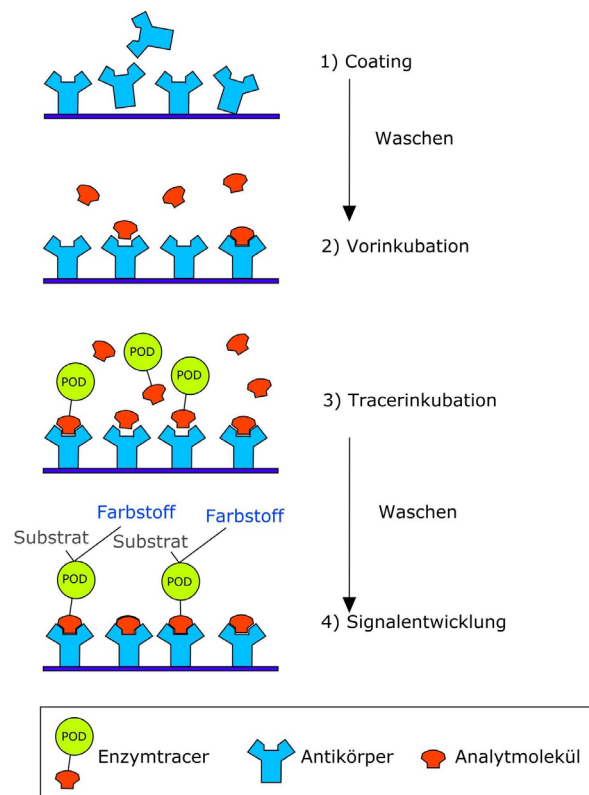


Abb. 11: Prinzip des verwendeten direkt kompetitiven ELISAs

### 2.4.3 Phenol

Phenol findet eine breite Anwendung als Zwischenprodukt in der Synthese von Feinchemikalien, Farbstoffen, Pharmazeutika, Pflanzenschutzwirkstoffen, Kunstharzen (Phenolharz), Kunststoffen, Weichmachern, Waschmitteln usw. [Römpp 2000]. Einen wesentlichen Eintrittspfad von Phenol in die Umwelt stellt das Abwasser von zahlreichen industriellen Betrieben wie z.B. Kohlekraftwerken, Petroleumraffinerien sowie von harz- und kunststoffverarbeitendem Gewerbe dar [Rengaraj et al. 2002]. Im Abwasser einer Kunstharzfabrik wurde z.B. eine Phenolkonzentration von 122 mg/L nachgewiesen [Rengaraj et al. 2002]. Durch die Abwasserklärung wird allerdings nicht alles Phenol entfernt, so dass in Oberflächengewässern kurz nach dem Ablauf einer Kläranlage Phenolkonzentrationen von 1 –3 µg/L gemessen wurden [Eksperiandova et al. 1999]. Phenol wird in die Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft, ist in Süß- und Salzwasser leicht biologisch abbaubar und wird in aquatischen Organismen nicht bioakkumuliert [Römpp 2000]. In der Atmosphäre findet der Abbau von Phenol durch Reaktion mit OH-Radikalen statt.

Phenol ist ein starkes Protoplasma Gift, das für die bakteriostatische Wirkung verantwortlich ist (MAK-Wert: 5 ppm). Es wird leicht über Haut, Magen-Darm- und Respirationstrakt

resorbiert. Beim Einatmen der Dämpfe können folgende Symptome auftreten: Schleimhautreizungen, Atemlähmung, Delirien und Herzstillstand. Eine chronische Exposition über die Atemluft kann zu Nervenstörungen und Nierenschädigung führen. Chronischer Hautkontakt führt zu Kontaktdermatitis.

Gängige Methoden zur Entfernung von Phenol aus stark kontaminierten Abwässern umfassen mikrobiellen Abbau, Adsorption an Aktivkohle, chemische Oxidation (mit Ozon, Wasserstoffperoxid oder Chlordioxid) oder Extraktion [Esplugas et al. 2002; Rengaraj et al. 2002]. Als Alternative dazu wird die Photokatalyse an Titandioxid [Matthews 1992; Chun et al. 2000; Ding et al. 2000; Peiró et al. 2001; Chen et al. 2002] und Eisenoxid diskutiert [Chatterjee et al. 1994; Pulgarin und Kiwi 1995; Pal und Sharon 2000; Dindar und Içli 2001; Valenzuela et al. 2002]. Beim photokatalytischen Abbau von Phenol wurden als primäre Intermediate Brenzkatechin, Hydrochinon und teilweise auch Resorcin identifiziert [Byrne et al. 1998; Chun et al. 2000; Peiró et al. 2001; Chen et al. 2002].

Die Analyse von Phenol wird meist mit chromatographischen Methoden durchgeführt. Phenolische Komponenten lassen sich effizient durch HPLC trennen und über UV- oder Fluoreszenzmessungen detektieren [Bigley und Grob 1985; Chun et al. 2000; Pal und Sharon 2000; Wissiak et al. 2000; Peiró et al. 2001; Chen et al. 2002; Esplugas et al. 2002; Wissiak et al. 2002]. In der Regel dient eine Umkehrphase mit C<sub>8</sub>- oder C<sub>18</sub>- modifizierten Silikapartikeln als stationäre Phase, während die mobile Phase aus Wasser/Acetonitril oder Wasser/Methanol, teilweise mit Säurezusatz (Essigsäure, Phosphorsäure), gebildet wird.

Neben der HPLC wird zum Nachweis von Phenolen auch die Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (FID) [Esplugas et al. 2002], die Derivatisierung mit nachfolgender photometrischer Detektion [Eksperiandova et al. 1999] und die Fluoreszenzspektroskopie [Chatterjee et al. 1994; Byrne et al. 1998; Dindar und Içli 2001] eingesetzt.

## **2.5 Kinetische Betrachtung des photokatalytischen Abbaus von Schadstoffen**

Auf die Reaktionsrate des photokatalytischen Abbaus von Umweltschadstoffen wirken viele Faktoren. Neben den schon beschriebenen Punkten Natur des Photokatalysators und des Substrats spielen folgende Einflüsse eine wesentliche Rolle:

- Strahlungseigenschaften (Bestrahlungsstärke und Wellenlänge),
- Konzentration des Substrats,
- Konzentration des Photokatalysators,
- Vorliegen des Photokatalysators (in Lösung suspendiert oder immobilisiert),
- Primär- und Sekundärteilchengröße des Photokatalysators,
- Sauerstoffgehalt des umgebenden Mediums,

- Matrixeffekte, wie z.B. die Anwesenheit von Huminsäuren,
- pH-Wert.

Durch die hohe Komplexität von photokatalytischen Prozessen ist es schwierig, die Auswirkungen der einzelnen Parameter getrennt zu beschreiben. Unterschiedliche experimentelle Bedingungen führen dazu, dass in einem Fall ein Parameter, z.B. die Lichtintensität, ratenlimitierend sein kann, während dieser bei geänderten Bedingungen möglicherweise keinen Einfluss hat. Die folgende Betrachtung der einzelnen Einflussfaktoren beschreibt daher nur allgemeine Trends und muss im Einzelfall überprüft werden.

Strahlung: Die Art der Strahlungsquelle (Sonnenlicht oder künstliche Bestrahlung) und deren Intensität wirken sich stark auf die Geschwindigkeit photokatalytischer Prozesse aus. Wie in Abb. 12 durch die gestrichelte Linie dargestellt, kann bei solarer Photokatalyse nur ein kleiner Teil der von der Sonne emittierten UV/VIS-Strahlung von  $\text{TiO}_2$  ( $\lambda < 388 \text{ nm}$ ) absorbiert werden. Bezüglich der gesamten, die Erdoberfläche erreichenden Strahlung, liegt der von  $\text{TiO}_2$  verwertbare Anteil sogar unter 5 % [Robert und Malato 2002].

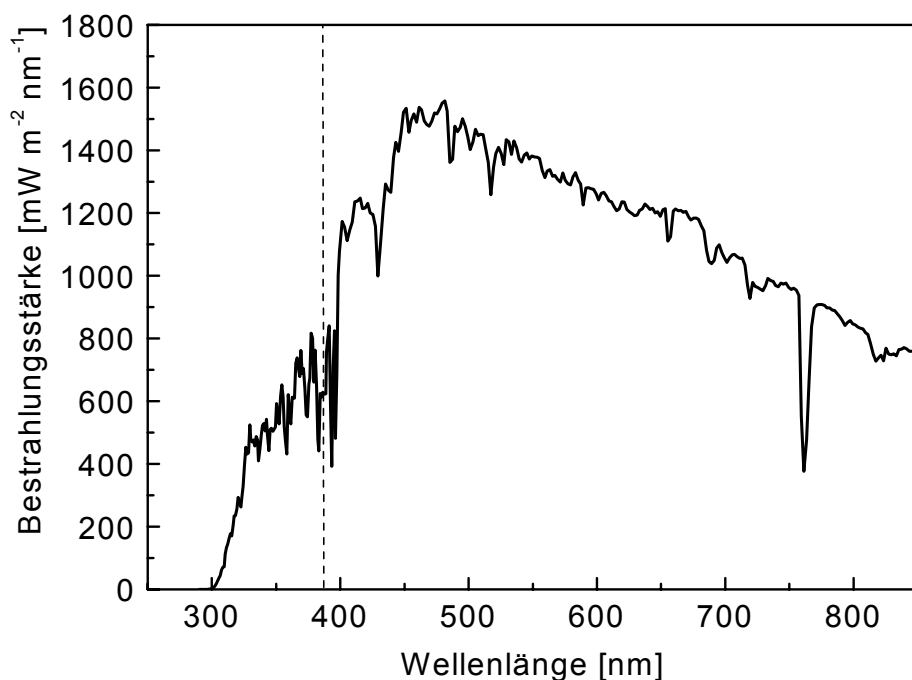


Abb. 12: Sonnenspektrum vom 17.04.1996 in Neuherberg, Deutschland (sonnig; mittags bei 52 Grad Sonnenhöhe; Ozon ca. 320 Dobson-Einheiten). Strahlung links der gestrichelten Linie (bei 388 nm) kann von  $\text{TiO}_2$  (Anatas) genutzt werden.

Deshalb werden in technischen Prozessen häufig künstliche Strahlungsquellen eingesetzt. Allerdings machen die Energiekosten für die Betreibung künstlicher Strahlungsquellen den größten Anteil an den Gesamtkosten von photokatalytischen Prozessen aus [Schoonen et al. 1998]. Unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten erscheint daher eine Nutzung der natürlichen Sonnenstrahlung zur Anregung der Photokatalysatoren sinnvoll. Folglich findet die solare Photokatalyse (z.B. für die Reinigung von

Abwässern sowie zur Wasserspaltung bzw. Wasserstoffproduktion) in letzter Zeit stetig steigende Aufmerksamkeit [Pelizzetti et al. 1990d, Arakawa und Sayama 2000; Robert und Malato 2002]. Berücksichtigt man die erwartete Erhöhung der UV-Strahlung infolge der Verringerung der stratosphärischen Ozonschicht, kann davon ausgegangen werden, dass die solare Photokatalyse in Zukunft noch weiter an Bedeutung gewinnen wird.

Konzentration des Substrats: Photokatalytische Prozesse folgen in der Regel der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik [Legrini et al. 1993; Fox und Dulay 1993; Hoffmann et al. 1995; Mills und Le Hunte 1997]. Grundlage für die Langmuir-Hinshelwood-Theorie ist die Adsorption des Substrats auf der Katalysatoroberfläche. Geht man davon aus, dass diese der Langmuir-Isothermen folgt, lässt sich die Geschwindigkeit des photokatalytischen Abbaus von Schadstoffen nach dem vereinfachten Langmuir-Hinshelwood-Modell (Gleichung 1) beschreiben:

$$\frac{dc}{dt} = k \times \theta = \frac{k \times K \times c}{1 + K \times c} \quad \text{Gleichung 1}$$

mit	k:	Ratenkoeffizient,
	$\theta$ :	Belegungsgrad der Katalysatoroberfläche,
	K:	Adsorptionskoeffizient,
	c:	Konzentration des Schadstoffs zur Zeit t,
	t:	Bestrahlungsdauer.

Aus Gleichung 1 lässt sich ableiten, dass die Geschwindigkeit photokatalytischer Prozesse um so höher ist, je größer der Belegungsgrad der Oberfläche ist. Der Belegungsgrad der Oberfläche nimmt nach der Langmuir-Isothermen mit steigender Substratkonzentration bis zur Sättigung zu. Bei Sättigung ist die Oberfläche vollständig mit einer Monolage Substrat belegt. Deshalb wird eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Substratkonzentration bis zur Sättigung erwartet, was auch durch viele experimentelle Studien belegt wurde [Terzian und Serpone 1995; Percherancier et al. 1995; Chen und Jenq 1998; Chen und Ray 1998; Kosanić et al. 1998; Blažková et al. 2000; Wenhua et al. 2000; Ku et al. 2001; Bouzaza und Laplanche 2002; Khalil et al. 2002; Muneer und Bahnemann 2002].

Die Abbaukinetik eines Schadstoffs kann durch Integration von Gleichung 1 in den Grenzen  $t_0 = 0$  bis t und  $c = c_0$  bis c ermittelt werden:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) + K \times (c_0 - c) = k \times K \times t \quad \text{Gleichung 2}$$

Für kleine Schadstoffkonzentrationen ( $c < 10^{-3}$  M [Herrmann 1999]) geht die Differenz ( $c_0 - c$ ) gegen Null und es folgt:

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k \times K \times t = k_{\text{tot}} \times t \quad \text{Gleichung 3}$$

Gleichung 3 beschreibt ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung mit einem Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung  $k_{\text{tot}}$ . Bei höheren Schadstoffkonzentration ( $c > 10^{-3}$  M) ist die Belegung der Oberfläche und damit die Reaktionsgeschwindigkeit maximal und es wird im allgemeinen eine Kinetik nullter Ordnung beobachtet [Fu et al. 1998; Hufschmidt et al. 2002].

Konzentration des Photokatalysators: Sowohl in statischen als auch in dynamischen Systemen sind die initialen Reaktionsraten, wie für heterogene Reaktionen zu erwarten, in der Regel direkt proportional zur Masse des Photokatalysators. Allerdings stagniert die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit ab einer bestimmten Katalysatorkonzentration, so dass die Reaktionsrate bei hohen Katalysatormengen konzentrationsunabhängig ist. Die Konzentration, ab der sich die Reaktionsrate durch weitere Katalysatorzugabe nicht mehr steigern lässt, hängt z.B. von der Geometrie der Bestrahlungseinheit und den experimentellen Bedingungen ab. Sie liegt bei suspendiertem Titandioxid in der Regel bei ca. 2 g/L. Bei dieser Konzentration wird im allgemeinen davon ausgegangen, dass die gesamte eingebrachte Strahlung von den Titandioxidpartikeln absorbiert wird und somit keine Steigerung der Rate durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration möglich ist [Percherancier et al. 1995; Herrmann 1999]. Weiterhin kann das Sättigungsverhalten aber auch durch maximale Diffusion des Schadstoffs an die Katalysatoroberfläche oder maximale Belegung des Photokatalysators mit Substratmolekülen hervorgerufen werden.

Vorliegen des Photokatalysators: Der Photokatalysator kann entweder immobilisiert oder suspendiert vorliegen. Die Forschung widmete lange Zeit den suspendierten Systemen mehr Aufmerksamkeit. Der Hauptnachteil des suspendierten Systems liegt bei der großtechnischen Anwendung - z.B. in der Wasserreinigung - in der erforderlichen Beseitigung des Photokatalysators aus dem Reaktionsgemisch. Deshalb wurden in neuerer Zeit häufig Prozesse an immobilisierten Photokatalysatoren untersucht. Allerdings wirkt sich im immobilisierten System der Massentransport und die Verringerung der aktiven Oberfläche häufig limitierend aus [Dijkstra et al. 2001]. Der Einfluss der Immobilisierung des Photokatalysators auf die Geschwindigkeit des photokatalytischen Abbaus von Schadstoffen wird in der Literatur kontrovers beschrieben. Zum einen wurde berichtet, dass die Aktivität des Photokatalysators durch die Immobilisierung nicht abnimmt [Bauer et al. 1999; Yeber et al. 2000; Maldotti et al. 2002]. Dagegen beschrieben Fernandez et al. (1995) eine Verringerung der photokatalytischen Aktivität von auf verschiedenen Oberflächen immobilisiertem  $\text{TiO}_2$  um den Faktor 2 – 6 im Vergleich zur Suspension. Diese Aussage wurde durch Messungen von Rachel et al. (2002a und 2002b) und Bideau (1995) bestätigt.

Primär- und Sekundärteilchengröße des Photokatalysators: Die photokatalytische Aktivität von Halbleitern hängt stark sowohl von der Primär- als auch von der Sekundärteilchengröße ab [Gerischer 1995; Singhal et al. 1997; Fernández-Ibáñez et al. 1999; Maira et al. 2000]. Die Primärteilchengröße der Partikel wirkt sich in zwei Punkten aus: Zum einen steigt mit kleinerer Primärteilchengröße die BET-Oberfläche und damit die Anzahl an aktiven Oberflächenplätzen der Partikel an, was eine Erhöhung der photokatalytischen Aktivität zur Folge hat [Maira et al. 2000]. Des Weiteren führen Quanteneffekte bei Partikeln kleiner als 10 nm [Parmon et al. 1999] zu größeren Bandlücken und damit zu einem größeren Redoxpotential. So wiesen Maira et al. (2000) eine zunehmende Blauverschiebung des UV-Absorptionsspektrums von TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit abnehmender Partikelgröße von 11 bis 3,8 nm nach. Die veränderte Bandlücke in nanopartikulären Systemen kann je nach Spektrum der Strahlungsquelle und Redoxpotential des Substrats die photokatalytische Aktivität steigern oder senken.

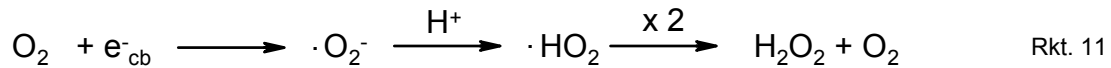
Durch interpartikuläre Wechselwirkungen lagern sich die Primärteilchen zu größeren Einheiten zusammen. Die Sekundärteilchengröße dieser Aggregate wirkt sich ebenfalls auf deren photokatalytische Aktivität aus. Da die BET-Oberfläche von Titandioxidpartikeln nicht von der Sekundärteilchengröße abhängt [Maira et al. 2000], ist kein Einfluss von Oberflächeneffekten zu erwarten. Eher spielt das Streuverhalten der Partikel eine wesentliche Rolle. Liegt die Teilchengröße im Bereich der eingestrahlten Wellenlänge, lässt sich deren Streuverhalten mit den Gesetzmäßigkeiten der Rayleigh-Streuung beschreiben. Hiernach ist die Streueffizienz proportional zur vierten Potenz des Radius, so dass kleinere Partikel schwächere Lichtstreuern darstellen als größere Partikel. Eine stärkere Streuung führt zu einer geringeren Eindringtiefe des eingestrahlten Lichts, wodurch die photokatalytische Effizienz verringert wird. Diese Annahme wurde von Maira et al. (2000) experimentell durch die Bestimmung der photokatalytischen Effizienz von Titandioxidpartikeln gleicher Primärteilchengröße, aber variierender Sekundärteilchengröße von bis zu 900 nm bestätigt. Das Streuverhalten von größeren Teilchen wird durch die Mie-Theorie beschrieben, wobei keine Abhängigkeit der Streuintensität von der Teilchengröße besteht. Damit sollte die Sekundärteilchengröße in Größenbereichen ab ca. 1 µm keinen deutlichen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität der Partikel haben.

Sauerstoffgehalt des umgebenden Mediums: Sauerstoff wirkt, wie in Abb. 1 dargestellt, als Akzeptor für die Elektronen im Leitungsband des Halbleiters. Dies hat zwei wesentliche Auswirkungen auf die Kinetik des photokatalytischen Prozesses [Fox und Dulay 1993; Siemon et al. 2002]:

- 1) In Abwesenheit von geeigneten Elektronenakzeptoren (z.B. O<sub>2</sub>) werden die Elektronen aus dem Leitungsband nicht abtransportiert (vgl. Kapitel 2.2.1). Dies führt zu einer schnellen Rekombination mit den Löchern im Valenzband, wodurch die photokatalytische Aktivität reduziert wird. Die Übertragung der Elektronen des Leitungsbands auf Sauerstoff ist ein langsamer Prozess, der bei photokatalytischen Reaktionen ratenlimitierend sein kann [Upadhyya und Ollis 1997; Almquist und Biswas 2001]. Unter die-

sen Umständen könnte eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts im umgebenden Medium eine signifikante Steigerung der Reaktionsrate zur Folge haben.

- 2) Die bei der Reaktion von Sauerstoff mit den Elektronen des Leitungsbands entstehenden reaktiven Spezies können über folgende Prozesse zum Schadstoffabbau beitragen:



Die Reduktion von Sauerstoff führt entweder auf direktem Weg oder über das Superoxidradikal zur Bildung von Wasserstoffperoxid. So wurde bei Bestrahlung des Systems  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  sogar ohne Substratzugabe ein zur  $\text{TiO}_2$ -Menge proportionaler Verbrauch von gelöstem Sauerstoff und eine Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen [Kim et al. 2002]. Das gebildete Superoxidradikal kann entweder ein Substrat direkt angreifen oder über die intermediäre Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Aufbau von Hydroxylradikalen beitragen, welche wiederum zum schnellen und effektiven Abbau des Schadstoffs führen.

Übereinstimmend mit den theoretischen Überlegungen wurde in vielen Studien eine Steigerung der photokatalytischen Aktivität mit zunehmendem Sauerstoffgehalt des umgebenden Mediums festgestellt [Shibata et al. 1998; Liu et al. 2000; Wenhua et al. 2000; Almquist und Biswas 2001; Siemon et al. 2002; Palmer et al. 2002]. Unter anaeroben Bedingungen wurde bei Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen die Ausbeute von reaktiven Sauerstoffspezies ( $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) um den Faktor 5 bis 10 im Vergleich zu luftgesättigten Suspensionen gesenkt [Shibata et al. 1998; Liu et al. 2000]. Die Stärke der Aktivitätszunahme wird allerdings unterschiedlich eingeschätzt. Stetiges Durchspülen der Reaktionslösung mit Luft bewirkt eine 40fache Beschleunigung des photokatalytischen Abbaus von Anilin im Vergleich zum Durchspülen mit reinem Stickstoff [Wenhua et al. 2000]. Palmer et al. (2002) konnten dagegen bei der photokatalytischen Oxidation von Huminsäuren erst bei sehr hoher Sauerstoffkonzentration eine signifikante Steigerung der Reaktionsraten feststellen. Almquist und Biswas (2001) entwickelten ein kinetisches Modell, um den Effekt von gelöstem Sauerstoff auf photokatalytische Reaktionen zu beschreiben. Ihre experimentellen Daten zeigten in guter Übereinstimmung mit dem entwickelten Modell eine reaktionsfördernde Wirkung von Sauerstoff, welche bei hoher Substratkonzentration besonders ausgeprägt war. Dagegen beeinflusste der Sauerstoffgehalt bei geringer Substratkonzentration die Abbaugeschwindigkeit kaum. Es kann gefolgert werden, dass bei niedriger Substratkonzentration ein anderer Reaktionsschritt, wie z.B. die Adsorption des Substrats auf der Katalysatoroberfläche, geschwindigkeitsbestimmend ist und dass eine Steigerung des Sauerstoffgehalts keine Auswirkungen hat. Hier wird

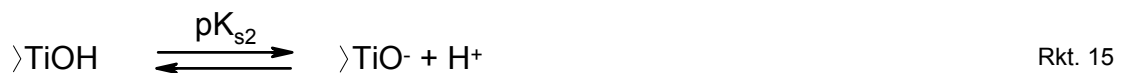


wiederum deutlich, dass sich die einzelnen Parameter in photokatalytischen Systemen gegenseitig beeinflussen und zu verschiedenen Abhängigkeiten führen können.

Matrixeffekte wie z.B. die Anwesenheit von Ionen oder Huminsäuren: In heterogenen Systemen ist die Zusammensetzung der Matrix entscheidend für die Verteilung der Komponenten zwischen flüssiger und fester Phase. Kompetitiv adsorbierende Matrixbestandteile, wie z.B. gelöste Ionen oder stark adsorbierende Huminsäuren, beeinflussen die Adsorption oder Chemisorption des Substrats auf der Katalysatoroberfläche sowie die Konzentration von gebildeten reaktiven Spezies. Demzufolge können Art und Menge von Matrixbestandteilen die Geschwindigkeit und den Mechanismus von photokatalytischen Prozessen kontrollieren [Wang et al. 1999; Dionysiou et al. 2000; Piscopo et al. 2001].

pH-Wert: Bei Betrachtung des pH-Werts wird besonders deutlich, dass der Einfluss der verschiedenen Parameter für jedes System gesondert zu betrachten ist. Bei einigen Photokatalysesystemen wurde keine wesentliche pH-Abhängigkeit festgestellt [Bissen et al. 2001], während andere im sauren [Wang et al. 1999; Blažková et al. 2000; Piscopo et al. 2001] und/oder im basischen [Blažková et al. 2000; Coleman et al. 2000; Guillard 2000; Klare et al. 2000; Wenhua et al. 2000; Chee et al. 2001] Milieu effektiver waren. Eine Änderung des pH-Werts im photokatalytischen System bewirkt im Wesentlichen folgendes:

- 1) Eine Veränderung der Ladungen an der Katalysatoroberfläche. Dadurch kann die Adsorption des Substrats auf der Katalysatoroberfläche beeinflusst werden. Suspendierte Metalloxide sind in wässriger Suspension amphoter. Im Fall von  $\text{TiO}_2$  bedeutet dies:



Wesentlich für die Bestimmung der Oberflächenladungen der Metalloxide ist der pH-Wert, an dem die Oberfläche im Mittel ungeladen ist (isoelektrischer Punkt,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Dieser ist durch die halbe Summe der Säurekonstanten  $\text{pK}_{s1}$  und  $\text{pK}_{s2}$  definiert und liegt bei Titandioxiden bei  $\text{pH } 6,3 - 6,6$  [Piscopo et al. 2001]. Bei pH-Werten größer als der isoelektrische Punkt ist die Oberfläche von  $\text{TiO}_2$  im Mittel negativ geladen und polare oder positiv geladene Moleküle adsorbieren eher, während negativ geladene Substrate abgestoßen werden [Wang et al. 1999; Blažková et al. 2000, Piscopo et al. 2001].

- 2) Eine Erhöhung des pH-Werts führt zu einer erhöhten Anzahl von OH-Radikalen, die nach Abb. 2 aus Hydroxidionen gebildet werden können. Die gesteigerte photokatalytische Effizienz von  $\text{TiO}_2$  bei höheren pH-Werten wird auf diesen Effekt zurückgeführt [Wenhua et al. 2000; Chee et al. 2001].

Bei Betrachtung der verschiedenen Parameter fällt auf, dass insbesondere bezüglich der Faktoren Sauerstoffsättigung, Vorliegen des Photokatalysators und pH-Wert des umgebenden Mediums teilweise konträre Einschätzungen über deren Einfluss auf photokatalytische Prozesse vorliegen. Dies liegt darin begründet, dass jeder Studie verschiedene experimentelle Bedingungen zugrunde liegen und demzufolge auch die Einflussfaktoren unterschiedlich sein können. Es gibt somit eine Vielzahl von Veröffentlichungen über die kinetische Auswirkung bestimmter Parameter auf photokatalytische Systeme. Die Ergebnisse können allerdings nur bedingt miteinander verglichen werden, da sie für das gewählte Substrat und den experimentellen Aufbau spezifisch sind. Aus diesem Grund muss für jedes photokatalytische System die Abhängigkeit der oben erwähnten Parameter in Betracht gezogen werden. Für die Zukunft wäre die Einführung einer Standardreaktion sinnvoll, um die Ergebnisse und Methoden verschiedener Arbeitsgruppen vergleichen zu können [Mills et al. 1993].

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Entwicklung eines Verfahrens zur orts aufgelösten Detektion photokatalytisch erzeugter Radikale am einzelnen Partikel

#### 3.1.1 Anforderungen an das Messsystem

Um die photokatalytische Wirksamkeit von Partikeln zu bestimmen, wurde eine Methode zur Detektion von reaktiven sauerstoffhaltigen Spezies (ROS), die bei der Photokatalyse als Intermediate entstehen (siehe Abb. 1), entwickelt. In Kapitel 2.2.2 wurden bereits einige Verfahren zur Bestimmung von ROS aufgeführt, auf deren Eignung für die zu entwickelnde Screening-Methode hier eingegangen werden soll.

Aufgrund der kurzen Lebensdauer und hohen Reaktivität der gebildeten Radikale werden an das Messsystem besondere Anforderungen gestellt. Neben ausgezeichneter Photostabilität muss eine hohe Selektivität für sauerstoffhaltige Radikale gewährleistet sein. Die Radikalbildung soll nicht nur an bekannten Photokatalysatoren, sondern z.B. auch an realen Umweltproben mit erwartungsgemäß niedriger photokatalytischer Aktivität bestimmt werden. Deshalb ist eine sehr hohe Nachweisstärke des Messsystems erforderlich. Wegen der geringen Sensitivität scheidet die ESR-Spektroskopie als Messmethode aus. Hohe Empfindlichkeit kann z.B. erreicht werden, wenn nicht, wie bei der Chemilumineszenzmessung, eine Momentaufnahme gemessen wird, sondern die Radikale über einen längeren Bestrahlungszeitraum gesammelt werden. Hierfür sind sowohl fluorimetrische Methoden als auch die Umsetzung der OH-Radikale zum Formaldehyd besonders geeignet. Auch sollte eine orts aufgelöste Messung die Bestimmung der Radikalproduktion an einzelnen Partikeln ermöglichen, um mögliche Aktivitätsunterschiede gerade bei den Realproben zu erfassen. Da das bei der Umsetzung mit Methanol gebildete Formaldehyd über flüssigchromatographische Methoden nachgewiesen wird, ist diese Methode für eine orts aufgelöste Messung ungeeignet.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde die fluorimetrische Detektion im zu entwickelnden Screening-System gewählt. Da die Fluoreszenzspektroskopie zu den sehr empfindlichen Messmethoden zählt, können geringe Mengen des Fluorophors eingesetzt und damit Fluoreszenzänderungen gut bestimmt werden. Der Farbstoff kann dabei in geeigneter Weise als dünne Schicht auf einer Oberfläche immobilisiert werden. Auf diese Schicht können die Partikel aufgebracht und bestrahlt werden. Die Änderung der Fluoreszenzeigenschaften des Farbstoffs lässt sich mit Hilfe der orts aufgelösten Fluoreszenzspektroskopie verfolgen.

In Kapitel 2.2.2 wurde bereits der Einsatz von fluorophorgebundenen Radikalfängern und die Fluoreszenzänderung eines Farbstoffs durch Reaktion mit Radikalen zur Bestimmung von ROS vorgestellt. Die Eignung des Radikalfängers TEMPO-9-AC (4-[(9-Acridin-carbo-

nyl)amino]-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) zur Detektion von OH-Radikalen wurde an diesem Institut schon in wässriger Lösung demonstriert [Prestel 1997; Seiss 2002]. Daher lag es nahe, die Anwendbarkeit dieses Radikalfängers zur Detektion photokatalytisch erzeugter Radikale zu testen.

Fluoreszenzfarbstoffe haben allerdings in der Regel den Nachteil, dass sie nicht sehr photostabil sind. Das Fluorophor Acridin des Radikalfängers TEMPO-9-AC photolysiert rasch unter UV-Bestrahlung ( $\lambda_{\text{max}} = 357 \text{ nm}$ ) [Papadopoulos et al. 1997; Papadopoulos et al. 2001]. Die Photolyse würde die Nachweisempfindlichkeit im photokatalytischen System vermindern. In wässriger Lösung ließe sich der Einfluss des photoinduzierten Abbaus des Fluorophors durch das Einsetzen eines Überschusses des Radikalfängers minimieren, was beim Auftragen einer dünnen Schicht auf einer Oberfläche allerdings nicht möglich ist.

Aus diesem Grund wurde geplant, den Fluorophor erst nach der Reaktion mit den gebildeten Radikalen an das Fängeremolekül zu koppeln. Die Nachweisreaktion mit anschließender Kopplung ist in Abb. 13 dargestellt:

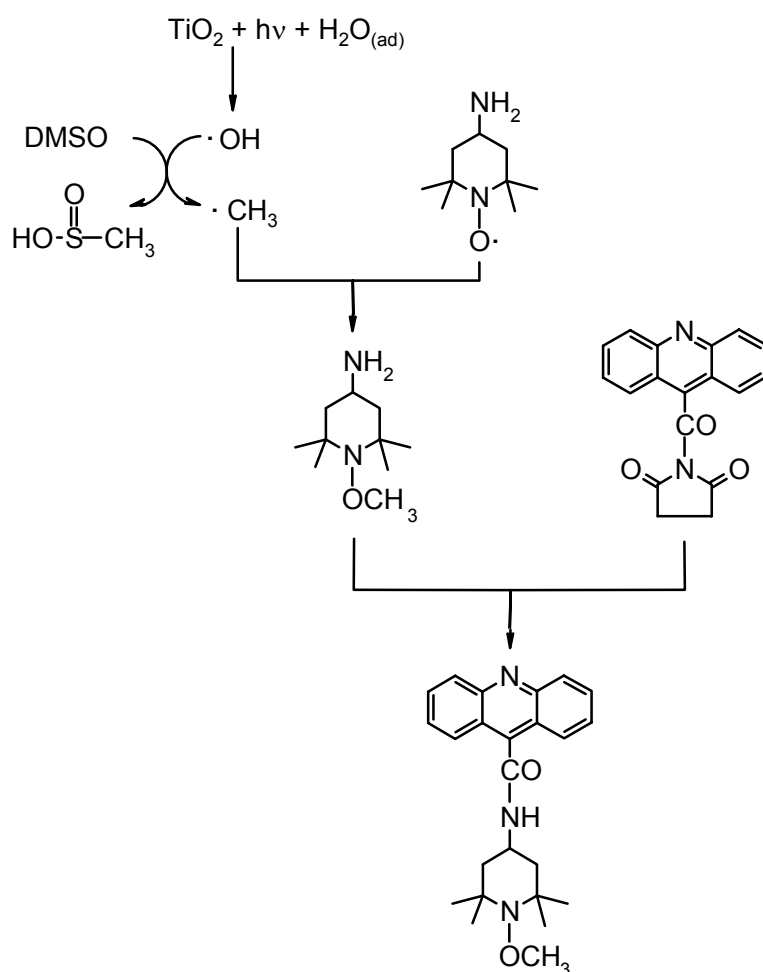


Abb. 13: Mechanismus des Nachweises von OH-Radikalen über das Nitroxid 4-Amino-TEMPO (4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl) mit anschließender Kopplung an NHS-aktivierte Acridin-9-Carbonsäure.

Statt des Radikalfängers TEMPO-9-AC wurde das zugrundeliegende Nitroxid mit freier Aminofunktion eingesetzt. Nach erfolgter Bestrahlung wurde dieses mit dem Fluorophor Acridin, welches als aktivierte Carbonsäure vorliegt, über eine Amidkopplung verbunden. Da sich die Amidkopplung jedoch als sehr störanfällig erwies und auch nicht quantitativ verlief, wurde im Weiteren von diesem Messverfahren abgesehen.

Daraufhin wurde die Eignung der zweiten fluorimetrischen Methode, die Fluoreszenzänderung von Farbstoffen durch Reaktion mit den gebildeten Radikalen, untersucht. Der Fluoreszenzfarbstoff sollte sich durch hohe Photostabilität und Quantenausbeute  $\Phi$  auszeichnen. Das Grundgerüst der gewählten Perylenfarbstoffe ist in Abb. 14 dargestellt.

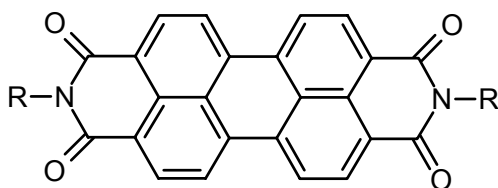


Abb. 14: Grundgerüst der verwendeten Perylenfarbstoffe: 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid.

Perylenfarbstoffe weisen hohe Fluoreszenzquantenausbeute (bis  $\Phi = 1$ ) auf [Rademacher et al. 1982; Seybold und Wagenblast 1989; Icli und Icil 1996; Icil et al. 1998], was eine hohe Empfindlichkeit gewährleistet. Des weiteren sind Perylenfarbstoffe extrem photostabil [Rademacher et al. 1982; Seybold und Wagenblast 1989; Langhals 1995] und werden deshalb u.a. in Sonnenkollektoren eingesetzt [Tang 1986; Seybold und Wagenblast 1989].

Der Farbstoff soll in geeigneter Weise auf einer Oberfläche immobilisiert werden. Auf diese Oberfläche werden die zu testenden Partikel aufgebracht und zur Photokatalyse angeregt. In unmittelbarer Umgebung des Partikels sollte die Fluoreszenz des Perylenfarbstoffs durch Reaktion mit den gebildeten Radikalen vermindert werden. Die Abnahme der Fluoreszenz kann mit orts aufgelöster Fluoreszenzspektroskopie ermittelt werden. Bei hinreichender Auflösung ist die Radikalbildung an einzelnen Partikeln möglich. Die in Abb. 15 dargestellte Verwendung eines Objektträgers als Grundlage für den Farbstoff hat den Vorteil, dass die Fluoreszenzmessung von unten durch den Objektträger vorgenommen werden kann. Dadurch müssen die Partikel zur Fluoreszenzmessung nicht entfernt werden. Die Partikel, die sich als photokatalytisch aktiv herausstellen, können direkt analysiert werden. Somit sollte eine Korrelation zwischen photokatalytischer Aktivität und Partikeleigenschaft möglich sein.

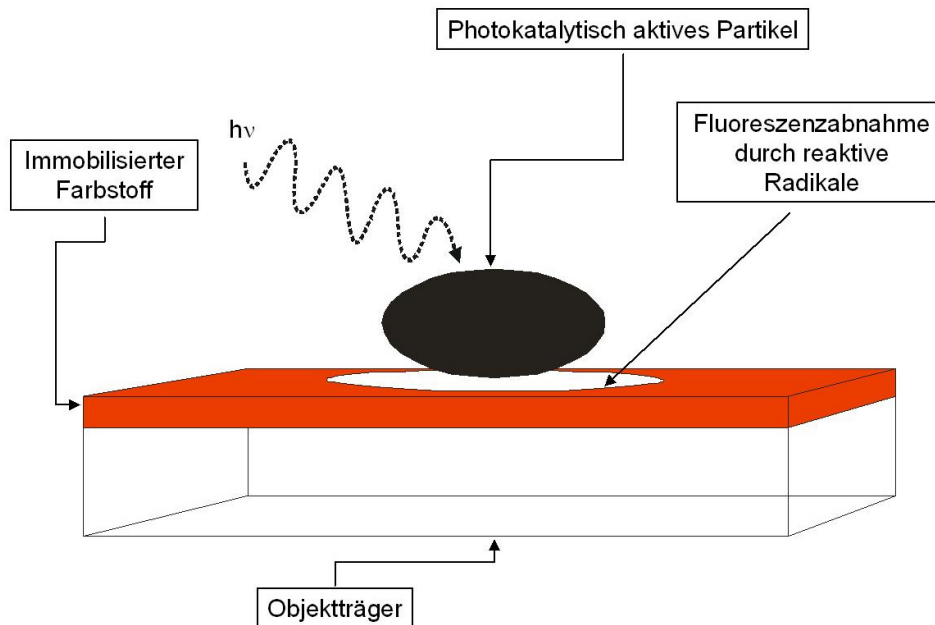


Abb. 15: Prinzip der Bestimmung von photokatalytisch erzeugten Radikalen am einzelnen Partikel.

### 3.1.2 Charakterisierung der Perylenfarbstoffe

Zu Beginn wurden die gewählten Farbstoffe in flüssiger Phase charakterisiert. Dazu dienten die kommerziell erhältlichen Perylenfarbstoffe mit den Resten (vgl. Abb. 14)  $R = N,N'$ -Ditridecyl und  $R = \text{Di}(\text{tert-butylphenyl})$ . In Abb. 16 sind die Anregungs- und Emissionsspektren von  $N,N'$ -Ditridecyl-3,4,9,10-perylen-tetracarbonsäurediimid in Toluol dargestellt. Sie zeigen das für Perylenfarbstoffe typische Peakmuster. Die Anregungsmaxima liegen bei  $\lambda = 526 \text{ nm}$  (0-0-Bande [Burgdorff und Löhmannsröben 1992; Dutta et al. 1999]) und bei  $487 \text{ nm}$  (0-1-Bande [Burgdorff und Löhmannsröben 1992]). Die Emissionsmaxima treten bei  $535 \text{ nm}$  und bei  $575 \text{ nm}$  auf. Die jeweiligen Wellenlängen der Anregungs- und Emissionsmaxima werden von den organischen Resten  $R$  nur geringfügig beeinflusst und variieren bei unterschiedlichen Resten in der Regel nur um ca.  $5 - 10 \text{ nm}$  [Langhals 1995].

Zur Überprüfung der Photostabilität wurde der gelöste Perylenfarbstoff ( $R = \text{Di}(\text{tert-butylphenyl})$ ) UV-Strahlung ausgesetzt und die Fluoreszenzintensität in bestimmten zeitlichen Abständen gemessen. In Abb. 17 (belichtete Probe ohne  $\text{TiO}_2$ ) ist deutlich zu erkennen, dass selbst bei 6-stündiger Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe die Fluoreszenzänderung innerhalb der Standardabweichung der einzelnen Messwerte liegt. Es wurde rechnerisch ein Abbau durch UV-Strahlung von  $0,1 \%$  pro Stunde ermittelt. Diese hohe Lichtstabilität ist bei Fluoreszenzfarbstoffen außergewöhnlich [Langhals 1995].

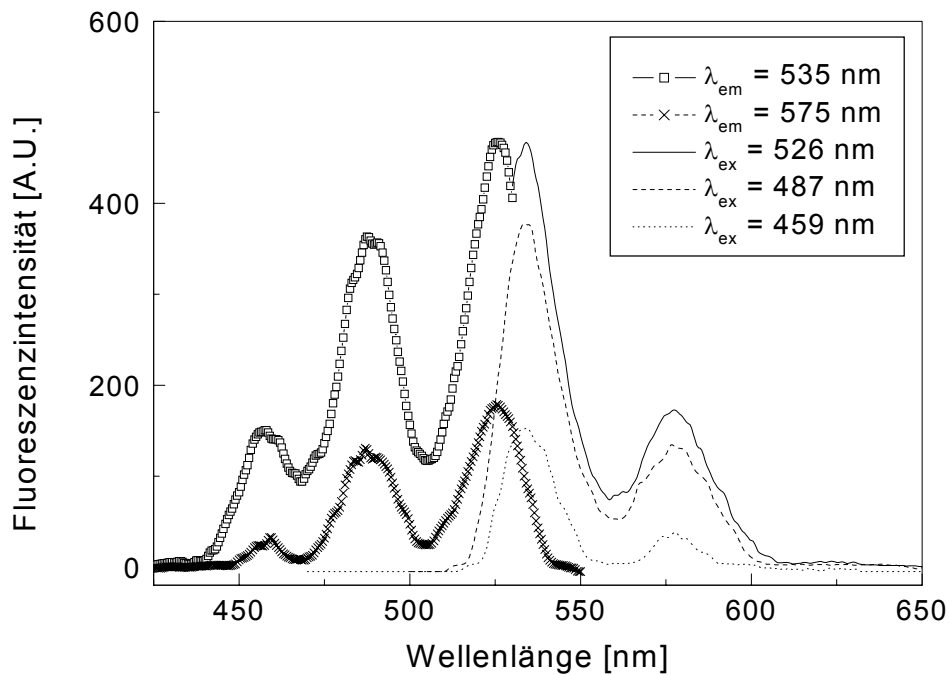


Abb. 16: Anregungs- und Emissionsspektren von N,N'-Ditridecyl-3,4,9,10-perylen-tetracarboxyldiimid in Toluol ( $10^{-6}$  mol/L in Toluol).

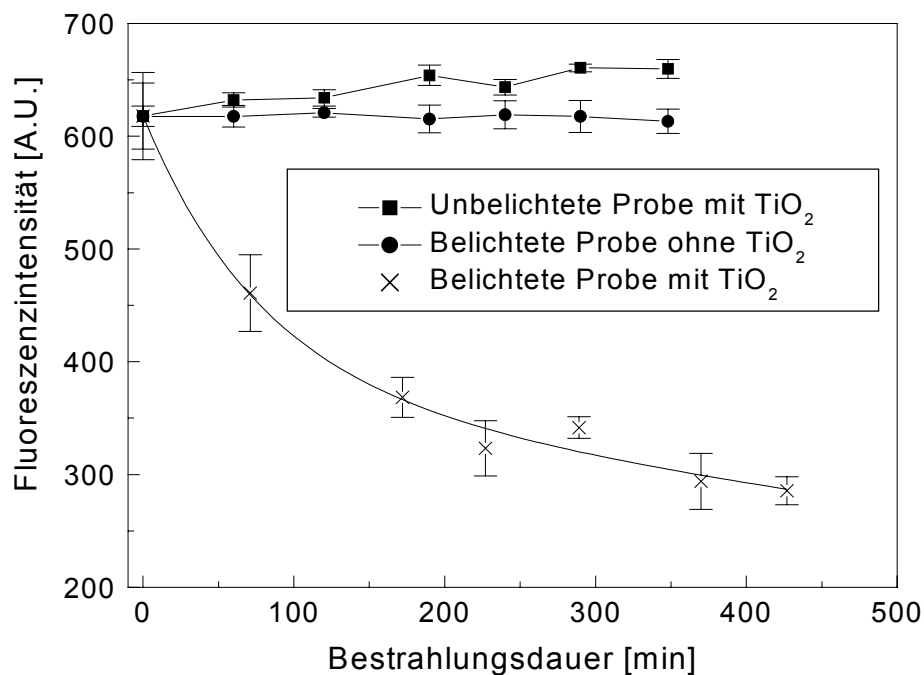


Abb. 17: Zeitliche Änderung der Fluoreszenzintensität ( $\lambda_{\text{ex}} = 487$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 535$  nm) des Perylenfarbstoffs ( $R = \text{Di}(\text{tert-butylphenyl})$ );  $c_0 = 5,4$   $\mu\text{mol/L}$  in Toluol) bei der Bestrahlung (Hg-Mitteldruckstrahler;  $\lambda_{\text{max}} = 254$  nm) von  $\text{TiO}_2$  im Vergleich zu unbestrahlter bzw.  $\text{TiO}_2$ -freier Probe ( $n = 4$ ;  $3s$ ).

Bei der Charakterisierung des Farbstoffs muss außerdem getestet werden, ob die photokatalytisch entstehenden ROS mit dem Perylenfarbstoff reagieren und dessen Fluoreszenzintensität vermindern. Dies wurde mit Hilfe von  $\text{TiO}_2$  als photokatalytisch wirksames Partikel überprüft. Abb. 17 zeigt den zeitlichen Verlauf der Fluoreszenzintensität der Farbstofflösung am Emissionsmaximum bei Belichtung in Anwesenheit von  $\text{TiO}_2$ .

Die Fluoreszenzintensität des Perylenfarbstoffs fällt bei Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$  exponentiell ab, während die Fluoreszenzintensität der unbestrahlten Probe und der Probe ohne  $\text{TiO}_2$  weitgehend konstant bleibt. Somit wird die Fluoreszenz des Perylenfarbstoffs durch die bei der Photokatalyse entstehenden reaktiven Substanzen vermindert, was deren Detektion ermöglicht.

Damit lässt sich festhalten, dass sich Perylenfarbstoffe zur Bestimmung der bei der Photokatalyse entstehenden Radikale gut eignen.

### 3.1.3 Ortsaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie

Wie in Abb. 15 dargestellt sollten die Perylenfarbstoffe auf einer Oberfläche immobilisiert und die Fluoreszenzänderung durch photokatalytisch gebildete Radikale ortsaufgelöst bestimmt werden. Zur empfindlichen Messung der Fluoreszenzemission des Farbstoffs ist die Anwendung eines Lasers als Anregungsquelle sinnvoll. Eine ortsaufgelöste Messung kann erreicht werden, indem der Laserstrahl durch ein Objektiv auf die Oberfläche fokussiert wird. Deshalb wurde zur fluorimetrischen Detektion ein Laser-Raman-Mikroskop eingesetzt.

Der durch das Objektiv auf den Objektträger fokussierte Laserspot hat bei 50facher Vergrößerung eine Fläche von ca.  $2 \mu\text{m}^2$ . Da die Größe der zu untersuchenden Partikel in Suspension etwa im  $\mu\text{m}$ -Bereich liegt (siehe Kapitel 3.2.1.1.2), sollte die Radikalbildung an einzelnen Partikeln bestimmbar sein. Die Fokussierung des Laserstrahls auf diese kleine Fläche hat zur Folge, dass sehr hohe Bestrahlungsstärken auftreten. Die Bestrahlungsstärke des Lasers liegt bei einer Laserausgangsleistung von 20 mW bei einer Fläche von ca.  $2 \mu\text{m}^2$  im Bereich von  $10^6 \text{ W/cm}^2$ . Angesichts dieser hohen Bestrahlungsstärke muss untersucht werden, ob das Laserlicht die Stabilität des Farbstoffs beeinflusst. Hierzu wurde der Laserstrahl auf eine bestimmte Stelle eines perylenbeschichteten Objektträgers (siehe Kapitel 3.1.4) fokussiert und in zeitlichen Abständen an der gleichen Position Spektren aufgenommen. In Abb. 18 sind die relativen Fluoreszenzintensitäten des immobilisierten Perylenfarbstoffs mit zunehmender Bestrahlungsdauer bei unterschiedlichen Laserausgangsleistungen dargestellt.



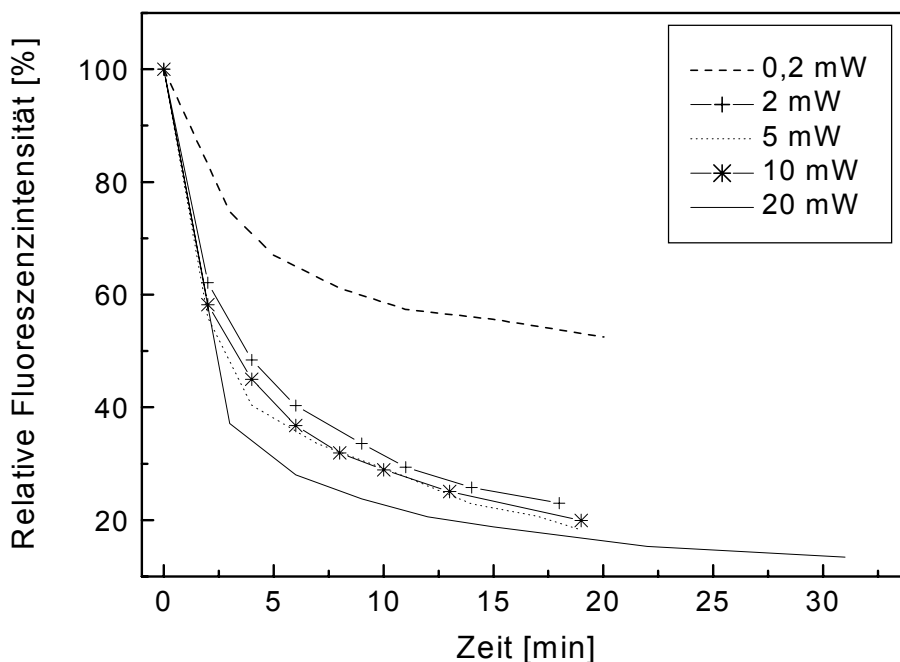


Abb. 18: Relative Fluoreszenzintensität ( $\lambda_{em} = 584 \text{ nm}$ ) des immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9, Seite 57);  $c_{Kopplung} = 2,5 \mu\text{mol/L}$  in Toluol) mit zunehmender Bestrahlungsdauer bei unterschiedlichen Laserausgangsleistungen in Relation zur Fluoreszenzemission bei  $t = 0 \text{ min}$  (Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$ ).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Fluoreszenzintensität des Perylenfarbstoffs mit zunehmender Bestrahlungsdauer abnimmt. Dieser Effekt ist bei einer Laserleistung von 2 – 20 mW besonders ausgeprägt.

Um das Ausbleichen zu minimieren, kann entweder die Messzeit oder die Laserleistung heruntergesetzt werden. Die Aufnahme eines Spektrums im orts aufgelösten Messverfahren (Scan) dauert ca. 80 s. Während dieser Zeit wird bei einer Laserausgangsleistung  $> 2 \text{ mW}$  der Farbstoff schon deutlich ausgebleicht. Die Messzeiten setzen sich aus der reinen Belichtungsdauer der CCD-Kamera (Spektrenaufnahme, 10 s), sowie der Zeit für die Autofokussierung, das Zurückfahren des Prismas und die Verschiebung des Objektträgers in xy-Richtung zum nächsten Messpunkt zusammen. Die Belichtungsdauer der CCD-Kamera ist variabel einstellbar, während die anderen Zeiten nicht verändert werden können. Ohne Autofokussierung ließe sich die Messzeit verkürzen; allerdings hätte dies unerwünschte Intensitätsschwankungen zur Folge (vgl. Abb. 19). Die Messzeiten sind folglich nicht wesentlich beeinflussbar. Daher muss die Laserleistung so niedrig wie möglich gewählt werden.

Allerdings nimmt mit abnehmender Laserleistung auch die Fluoreszenzintensität ab (vgl. Abb. 20), wodurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtert wird. Die Messungen wurden deshalb im Folgenden mit einer Laserausgangsleistung von 2 mW durchgeführt.

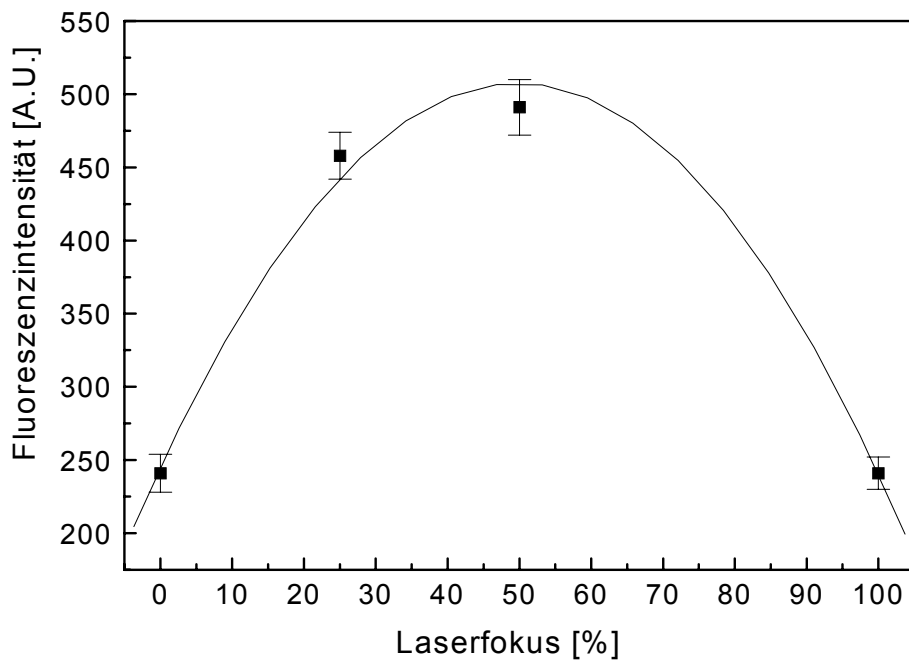


Abb. 19: Fluoreszenzintensität ( $\lambda_{em} = 550 - 650$  nm) des immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9, Seite 57);  $c_{Kopplung} = 2,5$   $\mu\text{mol/L}$  in Toluol) in Abhängigkeit von der Laserfokussierung (Laserfokus 0 %  $\equiv$  fokussiert; Laserfokus 100 %  $\equiv$  defokussiert; Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{ex} = 514$  nm;  $n = 49$ ; 1s).

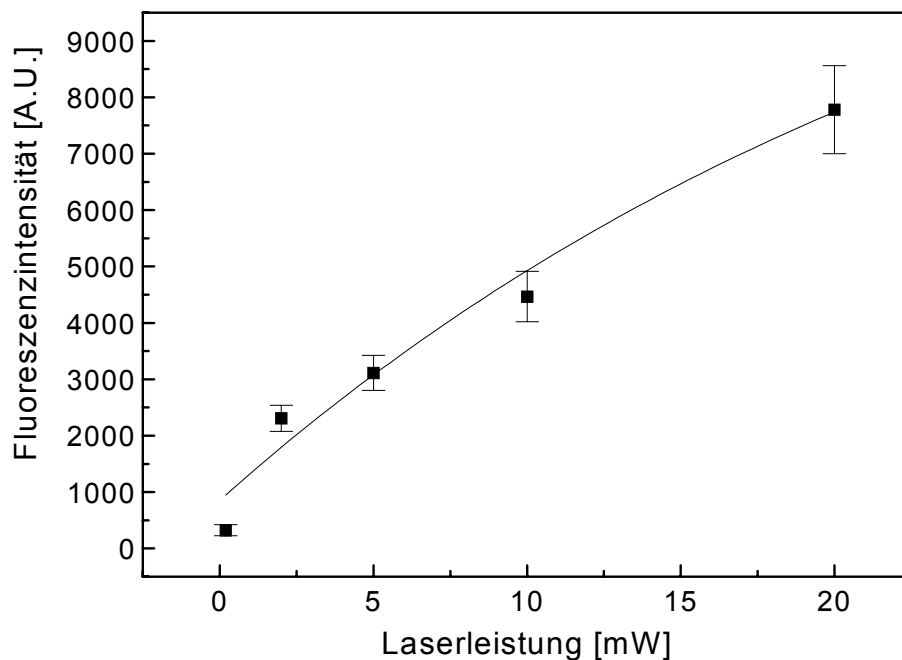


Abb. 20: Fluoreszenzintensität des immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9, Seite 57);  $c_{Kopplung} = 2,5$   $\mu\text{mol/L}$  in Toluol) in Abhängigkeit von der Laserausgangsleistung (Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{ex} = 514$  nm;  $\lambda_{em} = 582$  nm;  $n = 49$ ; 1s).

### 3.1.4 Immobilisierung der Perylenfarbstoffe

Zur Immobilisierung der Perylenfarbstoffe wurde zuerst die Technik des Dip-Coatings [Posch und Wolfbeis, 1988] mit verschiedenen Oberflächen (Glas, Quarz, Kieselgel, Filterpapier) angewandt. Dazu wurde die zu behandelnde Oberfläche in Farbstofflösungen verschiedener Konzentrationen getaucht, 10 min inkubiert und gleichmäßig herausgezogen. Die Fluoreszenzemission des auf diese Weise immobilisierten Perylenfarbstoffs wurde mit dem Laser-Raman-Mikroskop orts aufgelöst gemessen. Die Gestalt der Fluoreszenzspektren wich stark von der in Lösung gemessenen ab. Der immobilisierte Farbstoff zeigte im Vergleich zum gelösten Farbstoff eine Zunahme der Intensität bei ca. 580 und 630 nm, während die Intensität bei 535 nm abnahm (Abb. 21). Die Verstärkung der längerwelligen Peaks ist auf eine Aggregation der Perylenfarbstoffmoleküle zurückzuführen [Burgdorff und Löhmannsröben 1992; Langhals 1995; Dutta et al. 1996; Akimoto et al. 1997; Dutta 1998; Dutta et al. 1999].

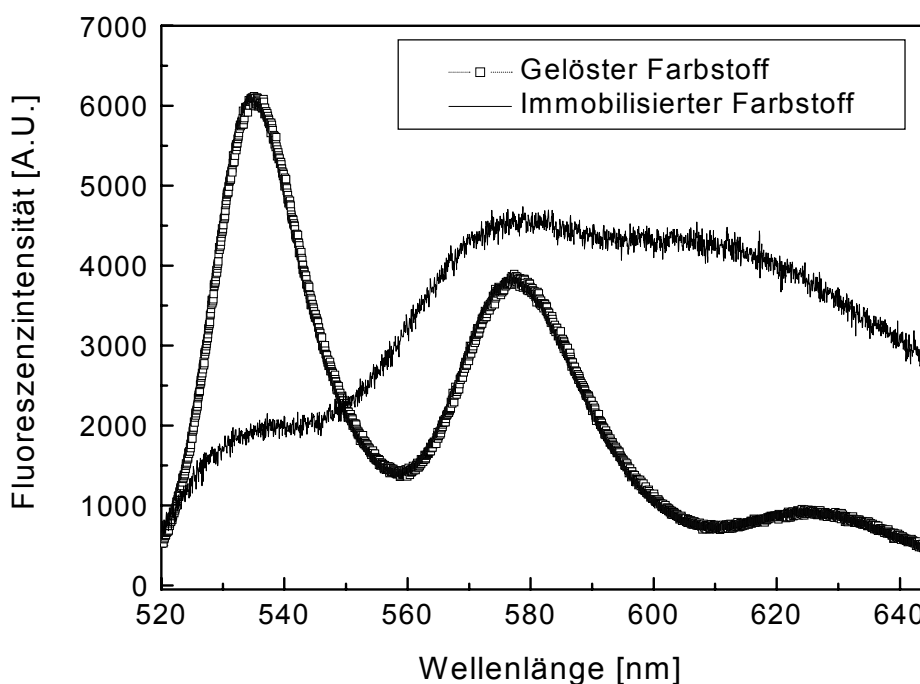


Abb. 21: Fluoreszenzspektren des Perylenfarbstoffs (R = Di-(*tert*-butylphenyl)) in Hexan ( $c = 1 \mu\text{mol/L}$ ) und durch Dip-Coating ( $c_{\text{coating}} = 0,01 \mu\text{mol/L}$  in Hexan;  $t_{\text{coating}} = 10 \text{ min}$ ) auf Quarzträger immobilisiert ( $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$ ; Laser-Raman-Mikroskop).

In der Literatur sind zwei Dimere beschrieben (Abb. 22): Dimer 1 entsteht durch die halbseitige Überlappung der fünf aromatischen Ringe des Perylensystems und besitzt ein Emissionsmaximum bei ca. 580 nm. Dimer 2 kommt durch die vollständige Überlappung des Ringsystems zustande und emittiert langwelliger bei ca. 630 nm [Akimoto et al. 1997].

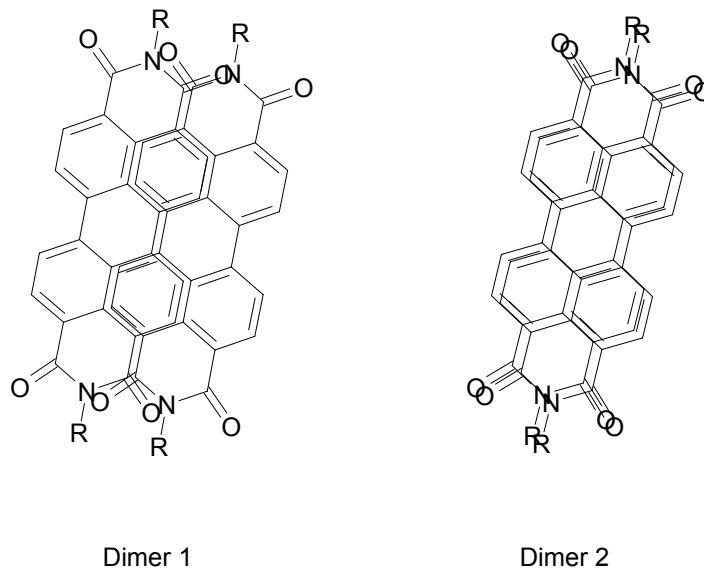


Abb. 22: Halbseitig überlappendes Dimer 1 (links) und vollständig überlappendes Dimer 2 (rechts) von Perylenfarbstoffen.

Die Aggregation bewirkt eine erhebliche Veränderung des Fluoreszenzverhaltens der Farbstoffe. Die Dimere zeigen im Vergleich zum Monomer geringere Fluoreszenzintensitäten, breitere Peaks und langwelligere Emissionsmaxima [Burgdorff und Löhmannsröben 1992; Langhals 1995; Dutta et al. 1996; Akimoto et al. 1997; Rodriguez-Llorente et al. 1998; Dutta et al. 1999]. Diese Effekte werden vor allem auf einen effektiven Energietransfer vom angeregten Monomer auf die schwächer fluoreszierenden Dimere und den damit verbundenen geringeren Lebensdauern des angeregten Zustands zurückgeführt [Akimoto et al. 1997; Dutta 1998].

Die Aggregation der Farbstoffmoleküle muss so weit wie möglich unterdrückt werden, da sonst der Farbstoff teilweise abgeschirmt wird und keine eindeutige Reaktion mit den Radikalen stattfinden kann. So wurde z.B. festgestellt, dass aggregierte Perylenmoleküle langsamer mit gasförmigem Ozon reagieren als Monomere [Wu et al. 1984]. Weiterhin wurde gezeigt, dass das Monomer/Dimer-Verhältnis auf mit Perylenfarbstoffen beschichteten Oberflächen nicht gleich verteilt ist [Cormier und Gregg 1997; Dutta 1998; Dutta et al. 1999]. Neben der räumlichen Inhomogenität verändert sich das Fluoreszenzverhalten von dünnen Perylenfarbstoffschichten zusätzlich mit zunehmender Alterung [Dutta et al. 1996]. Dies hat zur Folge, dass die Fluoreszenzintensitäten auf der Oberfläche variieren, was eine Quantifizierung der Fluoreszenzminderung durch die Reaktion mit Radikalen verhindert.

Da Perylenfarbstoffschichten u.a. als p-n Halbleiter, Gleichrichter und Flüssigkristalldisplays technisch genutzt werden [Dutta 1998], wurde die Herstellung dünner Perylenfilme intensiv untersucht. Neben der hier beschriebenen Methode des Dip-Coatings wurde auch bei Vakuumdeposition und bei Langmuir-Blodgett-Filmen eine Dimerbildung beobachtet [Dutta et al. 1996; Puech et al. 1997; Rodriguez-Llorente et al. 1998; Dutta et al. 1999].

Da bei diesen Methoden die Farbstoffmoleküle nur adsorptiv an die Oberfläche gebunden sind, lassen sich Aggregate nicht durch entsprechende Spülschritte trennen.

Daher sollten die Perylenfarbstoffe kovalent an die Oberfläche gebunden werden. Anschließend können die aggregierten Moleküle abgewaschen werden, so dass im Idealfall nur eine Monolage kovalent gebundener Moleküle auf der Oberfläche bleibt. Durch eine Kooperation mit Prof. Langhals (LMU Chemie) wurden die in Tabelle 9 aufgeführten einseitig carboxylierten Perylenfarbstoffe erhalten [Langhals und Jona 1998].

Tabelle 9: Eingesetzte einseitig carboxylierte Perylenfarbstoffe.

Bezeichnung <sup>(1)</sup>	R1	R2
4a	1-Hexylheptyl	Benzoessäure
4e	1-Hexylheptyl	Buttersäure
4f	1-Hexylheptyl	Capronsäure

<sup>(1)</sup> nach Langhals und Jona (1998)

Während bei der kovalenten Kopplung von symmetrisch substituierten Perylenfarbstoffen eine Brückenbildung möglich ist, können unsymmetrisch substituierte Perylenfarbstoffe einseitig und orientiert an eine Oberfläche gekoppelt werden. Dazu wurde die Säurefunktion der carboxylierten Perylenfarbstoffe mit Thionylchlorid aktiviert. Die Reaktion zum Carbonsäurechlorid ist in Abb. 23 dargestellt.

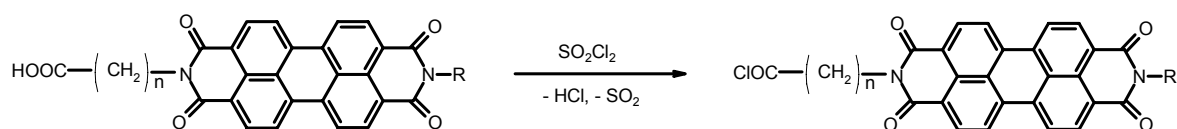


Abb. 23: Aktivierung der einseitig carboxylierten Perylenfarbstoffe zum Säurechlorid.

Die Säurechloridbildung wurde mittels FTIR-Spektroskopie überprüft. Das FTIR-Spektrum des Farbstoffs 4f ist in Abb. 24 im Vergleich zum Spektrum der zugrundeliegenden Carbonsäure dargestellt.

Die Spektren weisen zwei wesentliche Unterschiede auf: Zum einem ist die C-O-H-Schwingung der Carbonsäure ( $\tilde{\nu} \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) beim Säurechlorid erwartungsgemäß kaum sichtbar. Weiterhin liegt die Carbonylschwingung beim Säurechlorid ( $\tilde{\nu} = 1735 \text{ cm}^{-1}$ ) höher als bei der Carbonsäure ( $\tilde{\nu} = 1696 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Verschiebung zu höheren Wellenzahlen stimmt gut mit Literaturangaben für typische Schwingungsübergänge von Carbonsäuren und Säurechloriden überein [Hesse, Meier, Zeeh 1991]. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Synthese des Säurechlorids erfolgreich war.

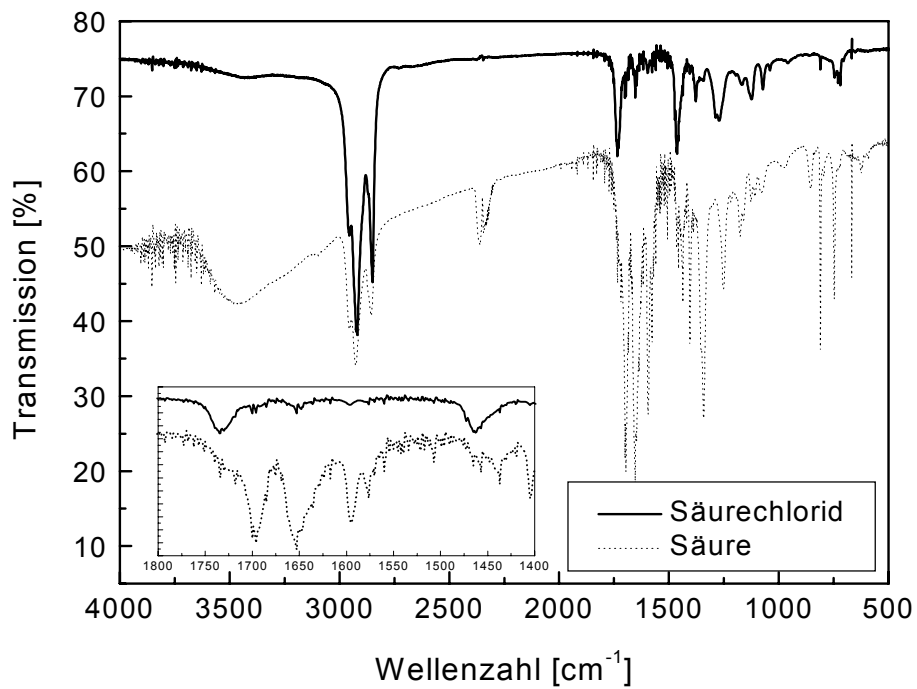


Abb. 24: FTIR-Spektren des Säurechlorids des Perylenfarbstoffs 4f und der zugrundeliegenden Carbonsäure (KBr-Pressling).

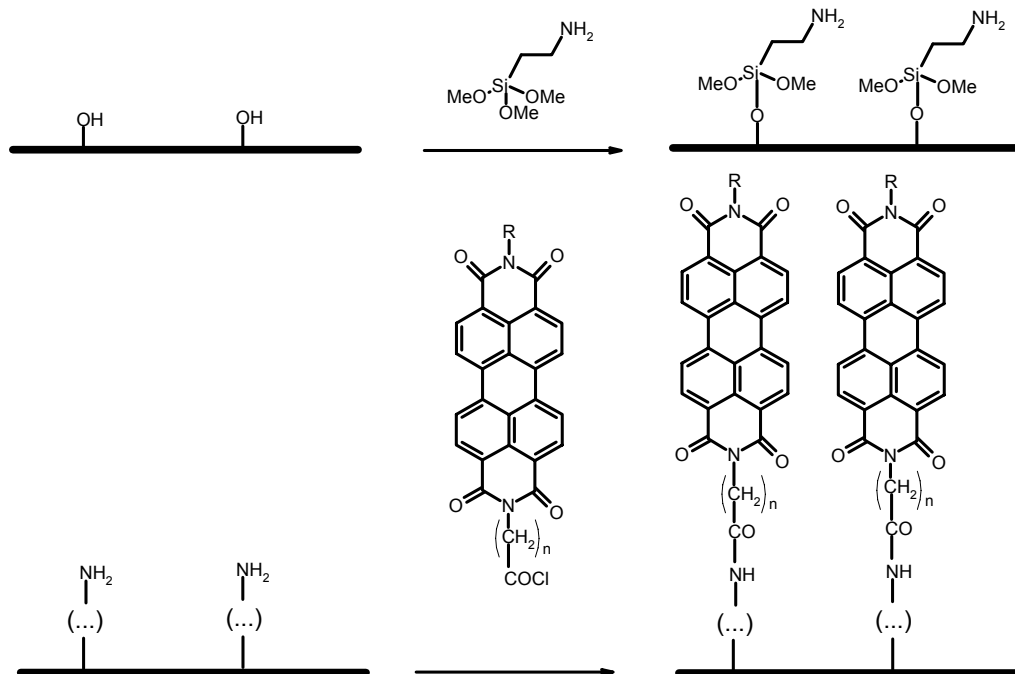


Abb. 25: Chemismus der kovalenten Kopplung von Perylenfarbstoffen an aminosilanierte Objektträger.

Die synthetisierten Säurechloride wurden anschließend über eine Amidbindung an aminosilanierte Objektträger gekoppelt (siehe Abb. 25). Eine einfache Reaktionskontrolle – z.B. über FTIR-Spektroskopie – ist im auf Objektträgern immobilisierten Zustand nicht

möglich. Die Objektträger sind im relevanten Wellenzahlbereich der Amidschwingung ( $\tilde{\nu} = 1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  [Hesse, Meier, Zeeh 1991]) strahlungsundurchlässig. Deshalb konnte der immobilisierte Farbstoff nur fluorimetrisch untersucht werden (siehe folgende Kapitel).

### 3.1.5 Reinigung der Objektträger

Nach der kovalenten Kopplung der Perylenfarbstoffe an aminosilanisierte Glasträger befinden sich weiterhin nicht kovalent gebundene Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche. In Abb. 26 ist ein Fluoreszenzscan eines perylenbeschichteten Objektträgers dargestellt. Gerade am Rand des Objektträgers (links im Bild) erkennt man Bereiche höherer Fluoreszenz, welche auf kristalline, aggregierte Perylenfarbstoffe zurückgeführt werden können. Es ist festzustellen, dass sich Aggregate besonders an den Störstellen auf dem Objektträger, wie z.B. dem Rand, bilden. Um die Aggregation zu minimieren und eine homogene Belegung des Objektträgers zu erreichen, müssen die adsorptiv gebundenen Perylenfarbstoffmoleküle durch Reinigung entfernt werden.

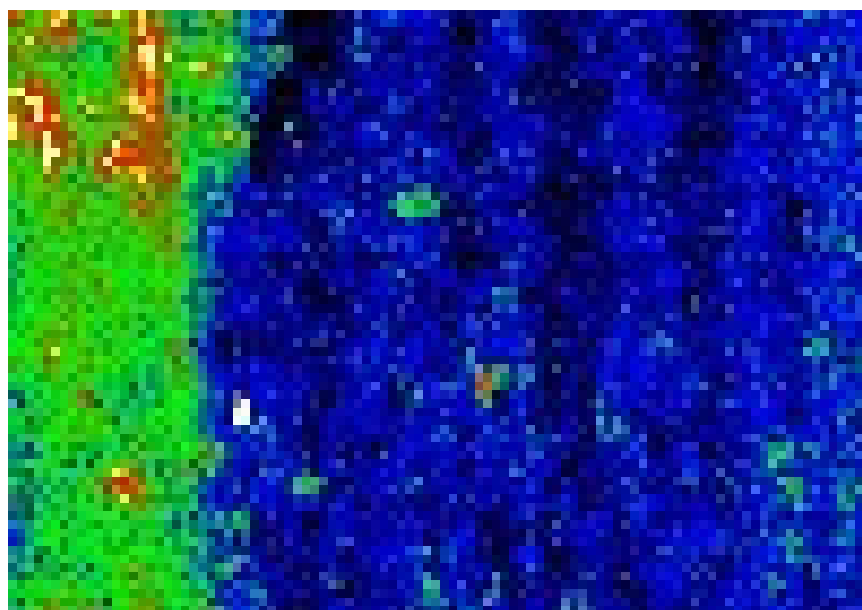


Abb. 26: Fluoreszenzscan eines perylenbeschichteten Objektträgers (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9);  $c_{\text{Kopplung}} = 2,5 \mu\text{mol/L}$  in Toluol), links ist der Rand des Objektträgers dargestellt. Die grünen Bereiche entsprechen höheren Fluoreszenzintensitäten (aufgenommen am Institut für Mikrobiologie der TU München).

Die Reinigung der Objektträger erfolgte mit unterschiedlichen Methoden. Da die Perylenfarbstoffe gut in Chloroform löslich sind, wurde zuerst das stetige Umspülen des Objektträgers mit Chloroform zur Reinigung benutzt (Methode 1). Dazu wurden die Objektträger in einen Soxhlet-Extraktor gestellt und mehrere Stunden mit rückflusskochendem Chloroform umspült.

In Abb. 27 ist der Monomeranteil der Fluoreszenzemission des immobilisierten Perylenfarbstoffs (Berechnung siehe Kapitel 5.3.2) in Abhängigkeit von der Spüldauer mit Chloroform dargestellt.

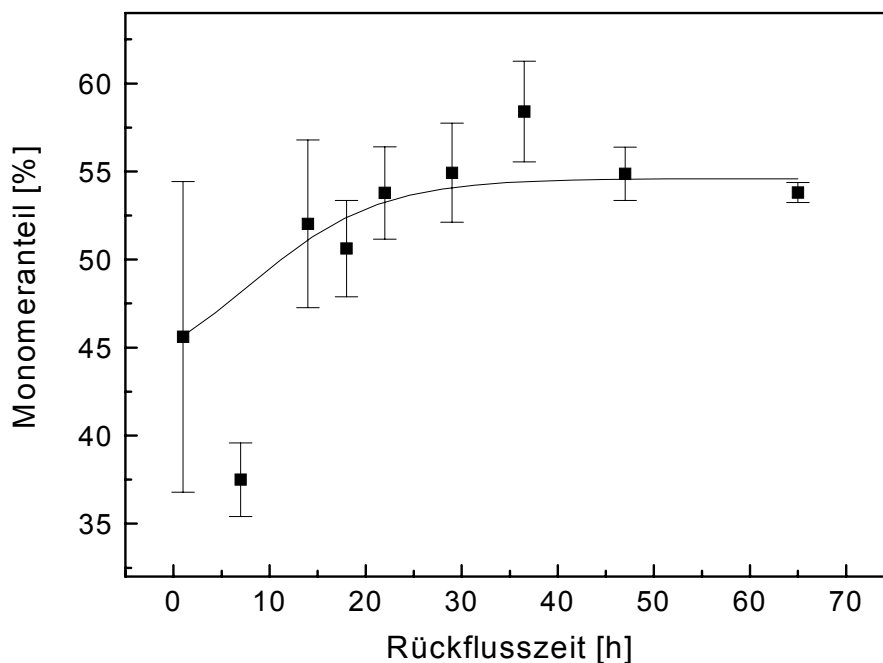


Abb. 27: Monomeranteil des immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9);  $c_{\text{Kopplung}} = 2,5 \mu\text{mol/L}$  in Toluol) in Abhängigkeit von der Spülzeit mit Chloroform (Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$ ;  $n = 3 - 6$ ; 1s).

Der Monomeranteil steigt zu Beginn der Reinigung an und erreicht nach ca. 30 h bei ca. 53 % eine Sättigung. Es ist außerdem festzustellen, dass die Fehlerbalken mit zunehmender Reinigung kleiner werden. Dies deutet auf eine steigende Homogenität der Farbstoffbelegung hin. Da mit weiterem Spülen keine Steigerung des Monomeranteils zu erreichen war, konnte davon ausgegangen werden, dass die Reinigung vollständig abgelaufen war. Der recht geringe Monomeranteil von 53 % kann auf eine Aggregation von benachbarten, kovalent gebundenen Perylenfarbstoffmolekülen zurückgeführt werden. Um diese Hypothese zu prüfen, wurde der Objektträger mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Neue und Niessner beschrieben 1992 die temperaturabhängige Mobilität von Perylenmolekülen, welche auf Siliziumdioxidpartikeln adsorbiert waren. Durch die Wärmeabstrahlung der Quecksilbermitteldrucklampe bildete sich auf dem Objektträger ein Temperaturgradient, wodurch adsorptiv gebundene Moleküle zur Bewegung und, damit verbunden, zur Aggregation angeregt wurden. Eine Änderung des Fluoreszenzverhaltens durch die Bestrahlung ließe auf die Anwesenheit von adsorptiv gebundenen Farbstoffmolekülen und folglich auf eine unvollständige Reinigung schließen.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde dieser Objektträger ohne photokatalytisch aktive Partikel mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Die Fluoreszenzemission des immobilisierten Perylenfarbstoffs wurde nach der Bestrahlung mit dem Laser-Raman-



Mikroskop gemessen. In Abb. 28 sind die im Bereich von 550 – 650 nm integrierten Fluoreszenzintensitäten orts aufgelöst dargestellt.

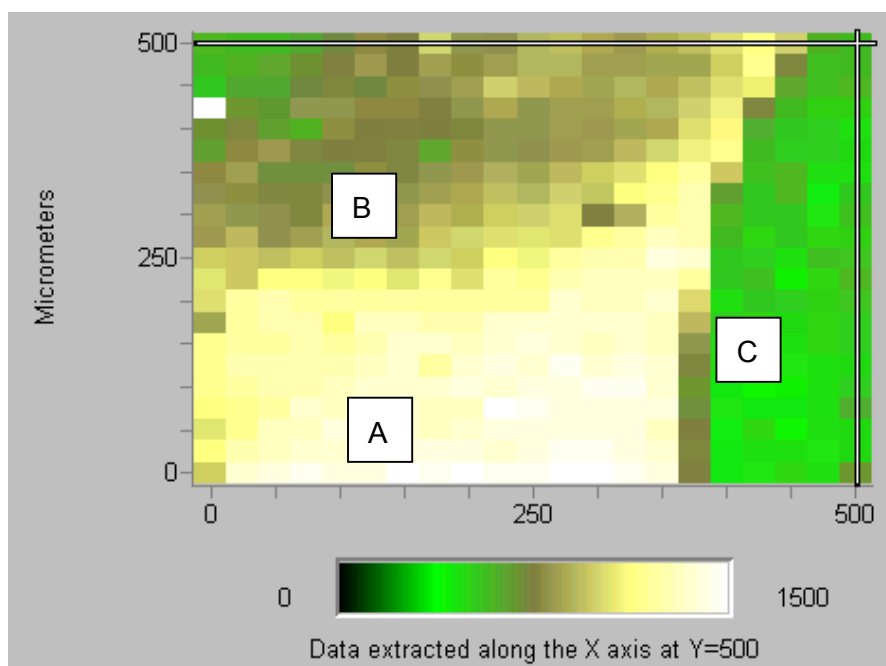


Abb. 28: Ortsaufgelöste, integrierte Fluoreszenzintensität des auf einem Objektträger immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9);  $c_{\text{Kopplung}} = 2,5 \mu\text{mol/L}$  in Toluol) nach Belichtung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe ( $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$ ;  $x = 0 - 500 \mu\text{m}$ ,  $y = 0 - 500 \mu\text{m}$ , Schrittweite:  $25 \mu\text{m}$ ;  $t_{\text{irr}} = 30 \text{ min}$ ; Laser-Raman-Mikroskop). Die Farbskala gibt die integrierte Fluoreszenzintensität in relativen Einheiten wieder.

Es sind deutlich drei voneinander abgegrenzte Bereiche zu erkennen, die mit A, B und C gekennzeichnet wurden. Die Spektren innerhalb der einzelnen Bereiche weisen jeweils ähnliche Fluoreszenzintensitäten und Spektrenverläufe auf. Die Spektren aus verschiedenen Bereichen unterscheiden sich jedoch stark hinsichtlich ihrer Intensität und Gestalt. Im weißen Bereich (A) von  $x = 0 - 350 \mu\text{m}$  und  $y = 0 - 250 \mu\text{m}$  mit höherer Fluoreszenzintensität zeigen die einzelnen Spektren einen von der Bestrahlung unbeeinflussten Verlauf mit einem Monomeranteil von ca. 50 %. Ein Spektrum aus diesem Bereich ist exemplarisch in Abb. 29 (A) dargestellt. Die Emissionen des Monomers ( $\lambda_{\text{em}} = 535 \text{ nm}$ ), Dimers 1 ( $\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$ ) und Dimers 2 ( $\lambda_{\text{em}} = 630 \text{ nm}$ ) sind deutlich zu erkennen.

Die Spektren des Bereichs B ( $x = 0 - 350 \mu\text{m}$  und  $y = 250 - 500 \mu\text{m}$  in Abb. 28) zeichnen sich durch mittlere Fluoreszenzintensitäten aus. Das Peakmuster (Spektrum B in Abb. 29) zeigt einen verstärkten Dimer 2-Peak und einen deutlichen Monomer- sowie Dimer 1-Peak. Im Bereich C, über  $x = 350 \mu\text{m}$  in Abb. 28, finden sich Spektren mit niedrigen Fluoreszenzintensitäten und einem starken Dimer 2-Peak, während die Monomer- und Dimer 1-Peaks nur schwach erkennbar sind (Spektrum C in Abb. 29).

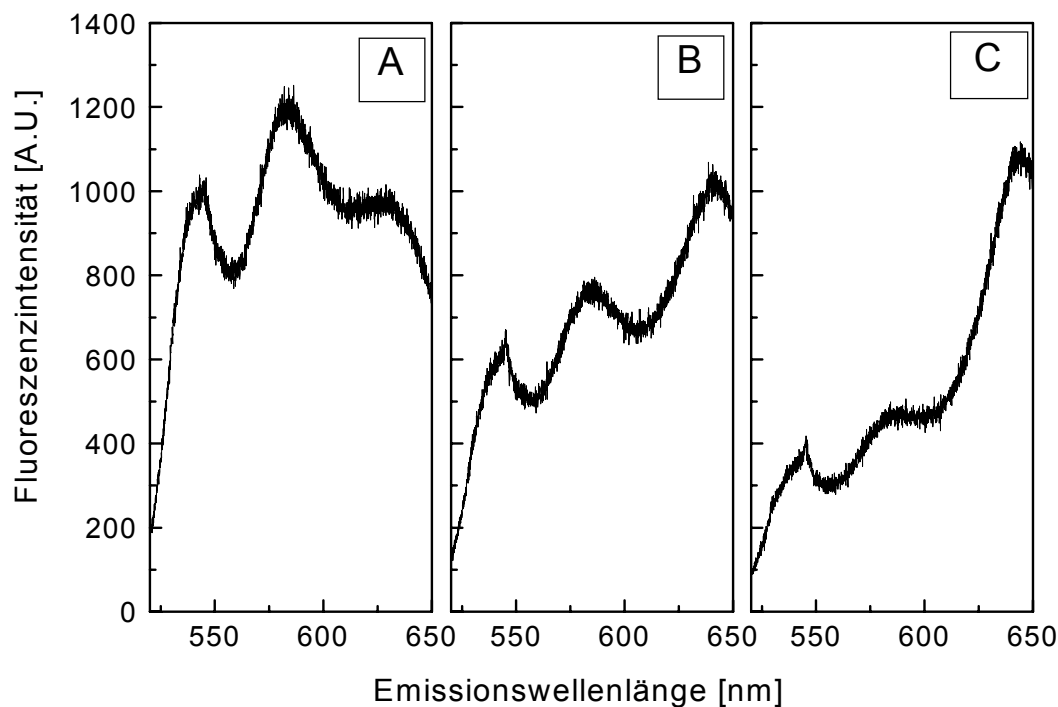


Abb. 29: Fluoreszenzspektren des auf einen Objektträger immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9);  $c_{\text{Kopplung}} = 2,5 \mu\text{mol/L}$  in Toluol) nach Belichtung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe an verschiedenen Stellen des Objektträgers aus Abb. 28 (siehe Text).

Diese scharf abgegrenzten Bereiche weisen darauf hin, dass sich während der Bestrahlung auf dem Objektträger eine Dynamik gebildet hat, die zur verstärkten Aggregation der Perylenfarbstoffmoleküle führt. Die Folgerung liegt nahe, dass die Perylenfarbstoffmoleküle durch Erhöhung der kinetischen Energie zur Wanderung auf der Objektträgeroberfläche und zur Aggregation angeregt wurden. Dies lässt darauf schließen, dass durch die Reinigung mit Chloroform noch nicht alle adsorptiv gebundenen Farbstoffmoleküle entfernt wurden. Da eine Bewegung der Perylenfarbstoffmoleküle auf der Objektträgeroberfläche eine präzise Messung der Radikale unmöglich macht, musste die Reinigung der Objektträger optimiert werden. Dazu lässt sich der Effekt der gesteigerten Aggregatbildung durch Temperaturerhöhung ausnützen. Die Objektträger wurden bei dieser zweiten Reinigungsmethode bei Temperaturen zwischen  $100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Tage im Trockenschrank inkubiert und die gebildeten Aggregate täglich mit einem mit Chloroform getränkten Mikroskopietuch abgewischt. Abb. 30 zeigt die integrierten Fluoreszenzemissionen von drei gleich behandelten Objektträgern mit zunehmender Heizdauer.

Es ist eine anfängliche Abnahme der Fluoreszenzemission mit zunehmender Reinigungsdauer erkennbar, die auf einen für alle drei Objektträger annähernd gleichen Endwert zuläuft. Dies zeigt zum einen, dass die Reinigung zu einer homogenen Belegung der Objektträger führt. Weiterhin wird ersichtlich, dass eine Gleichbehandlung der Objektträger zu reproduzierbaren Ergebnissen führt. Allerdings wird gerade bei dem mit Kreuzen markierten Objektträger deutlich, dass die Fluoreszenzemissionen sehr um den Endwert schwan-

ken. Diese Abweichungen liegen nicht innerhalb der Standardabweichung der einzelnen Messwerte.

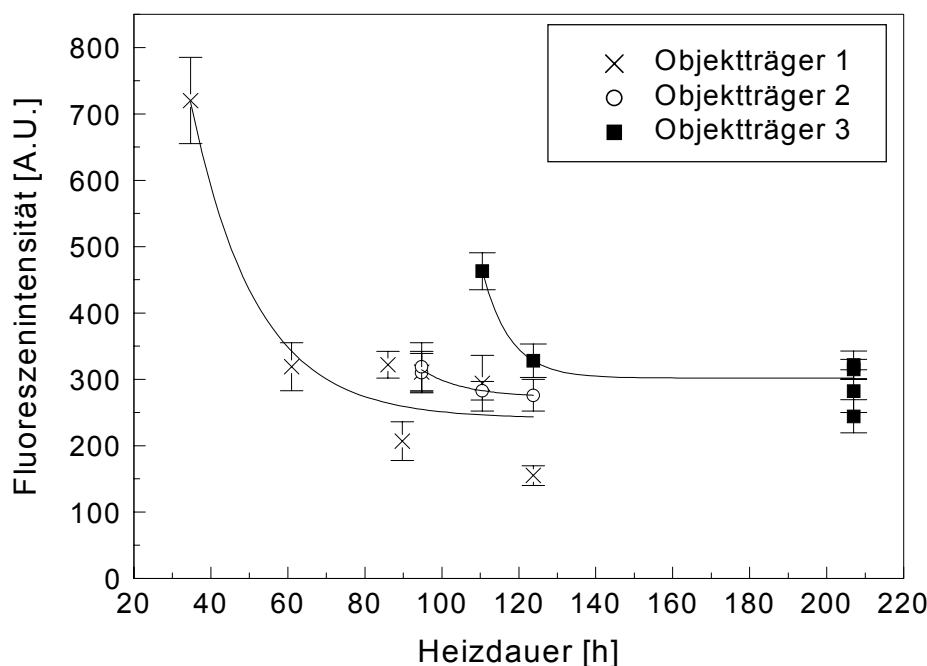


Abb. 30: Integrierte Fluoreszenzemission ( $\lambda_{em} = 550 - 650$  nm) des auf drei gleich behandelten Objektträgern immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4a (Tabelle 9);  $C_{Kopplung} = 1,8 \mu\text{mol/L}$  in Toluol) in Abhängigkeit von der Heizdauer (Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{ex} = 514$  nm;  $n = 49$ ; 1s).

Bei weiteren Messungen wurde beobachtet, dass die Schwankungen besonders stark waren, wenn zwischen zwei Messungen des gleichen Objektträgers ein Zeitraum von mehreren Tagen lag. Da kein signifikanter Einfluss der Messbedingungen wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit festgestellt wurde (siehe Abb. 87 und Abb. 88 im Anhang), sind diese Schwankungen auf Änderungen der Farbstoffaggregation zurückzuführen. Die Änderung des Monomer/Dimer-Verhältnisses mit zunehmender Alterung der Oberfläche wurde bereits von Dutta (1996) beschrieben. Es kann gefolgert werden, dass sich trotz Erreichens des Endwerts nach der Reinigung noch immer adsorptiv gebundene, also bewegliche Perylenfarbstoffmoleküle auf der Objektträgeroberfläche befanden. Besonders die Störstellen am Rand des Objektträgers stellen ein großes Reservoir von adsorptiv gebundenen Perylenfarbstoffmolekülen dar (vgl. Abb. 26). Diese wandern bei ausreichender Lagerungszeit auf der Oberfläche. Dadurch stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Die Anreicherung von Perylenfarbstoffmolekülen an Störstellen wurde genutzt, um die Reinigung der Objektträger weiter zu optimieren (Methode 3). Dazu wurden gezielt Störstellen in Form von ZnO-Partikeln auf dem Objektträger aufgebracht und diese bei  $50^\circ\text{C}$  im Trockenschrank inkubiert. Die Temperatur wurde niedriger als bei der reinen Wärmebehandlung gewählt, damit die ZnO-Partikel nicht einbrennen und anschließend ohne mechanische Beanspruchung von der Objektträgeroberfläche entfernt werden können. In

Abb. 31 ist der Monomeranteil der Fluoreszenzemission des immobilisierten Perylenfarbstoffs mit zunehmender Reinigung dargestellt. Bei den Reinigungsschritten 1 – 3 (links von der gestrichelten Linie) wurde der Objektträger nach dem bisher angewandten Verfahren (2. Methode) bei Temperaturen von 100 – 150 °C gelagert. Bei den Reinigungsschritten 4 – 14 wurden zusätzlich ZnO-Partikel als künstliche Störstellen auf den Objektträger aufgebracht (Reinigungsmethode 3).

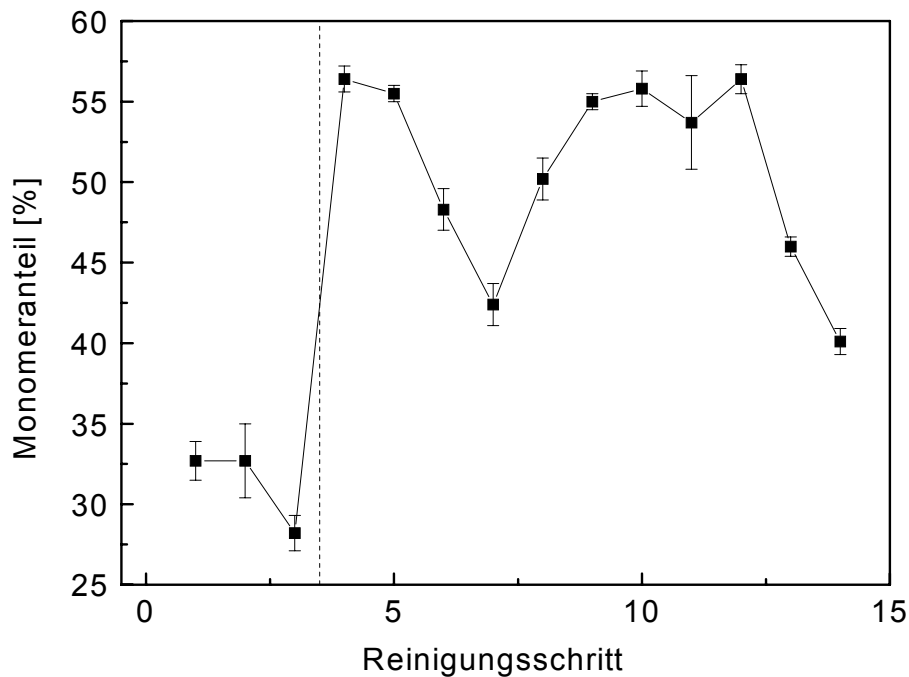


Abb. 31: Monomeranteil der Fluoreszenzemission des auf einen Objektträger immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4a (Tabelle 9);  $c_{\text{Kopplung}} = 1,8 \mu\text{mol/L}$  in Toluol) bei zunehmender Reinigung (Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$ ;  $n = 49$ ; 1s). Die Reinigungsmethoden werden im Text erläutert.

Die Monomeranteile des immobilisierten Perylenfarbstoffs liegen bei Reinigung nach Methode 2 bei ca. 30 %. Werden im nächsten Reinigungsschritt zusätzlich ZnO-Partikel eingesetzt (Methode 3), steigt der Monomeranteil sprunghaft auf ca. 55 %. Durch weitere Reinigungsschritte lässt sich der Monomeranteil allerdings nicht weiter erhöhen, sondern schwankt stark im Bereich von 40 – 57 %. Dieser Monomeranteil wird auch durch die Reinigung der Objektträger nach Methode 1 erreicht (Spülen mit Chloroform, siehe Abb. 27). Daraus lässt sich schließen, dass die Anwendung von ZnO-Partikeln die Reinigung zwar beschleunigt, aber nicht verbessert.

Durch die verschiedenen Methoden konnte in allen Fällen – nach unterschiedlicher Behandlungsdauer – ein Monomeranteil von ca. 53 – 57 % erhalten werden. Die Fluoreszenzspektren des gebundenen Farbstoffs zeigten jedoch auch nach ausgiebigem Spülen deutliche Aggregatbildung. Aus der Beweglichkeit der Perylenfarbstoffmoleküle auf der Objektträgeroberfläche (vgl. Abb. 28) lässt sich folgern, dass die Dimerbildung nicht nur auf die Aggregation benachbarter, kovalent gebundener Farbstoffmoleküle zurückzu-

führen ist, sondern dass noch adsorptiv gebundene Farbstoffmoleküle vorliegen. Da sich der Anteil adsorptiv gebundener Farbstoffmoleküle durch weitere Reinigung nicht mehr verringern ließ, wurde untersucht, ob sich der Monomeranteil durch eine sterische Hinderung der Aggregation kovalent gebundener Farbstoffmoleküle erhöhen lässt.

### 3.1.6 Sterische Hinderung der Aggregation kovalent gebundener Farbstoffmoleküle

Um die Aggregation benachbarter Farbstoffmoleküle sterisch zu hindern, wurden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wurden bei der Amidkopplung (2. Teilreaktion in Abb. 25) nicht fluoreszierende Konkurrenzreaktanden zugesetzt. Durch Konkurrenz der eingesetzten Alkylsäurechloride mit dem Perylensäurechlorid um die freien Aminogruppen auf der Objektträgeroberfläche sollte die Aggregation der Perylenfarbstoffe sterisch gehindert werden (Säurekompetition, linkes Bild in Abb. 32). Alternativ dazu wurde bei der Aminosilanisierung (1. Teilreaktion in Abb. 25) ein Konkurrenzreaktand ohne freie Aminogruppe zugesetzt (Silankompetition). Dadurch wird die Zahl der reaktiven Aminogruppen auf der Objektträgeroberfläche reduziert. Dies bewirkt einen größeren Abstand zwischen den an die Aminogruppen gebundenen Perylenfarbstoffen, wodurch die Aggregation erschwert werden sollte (rechtes Bild in Abb. 32).

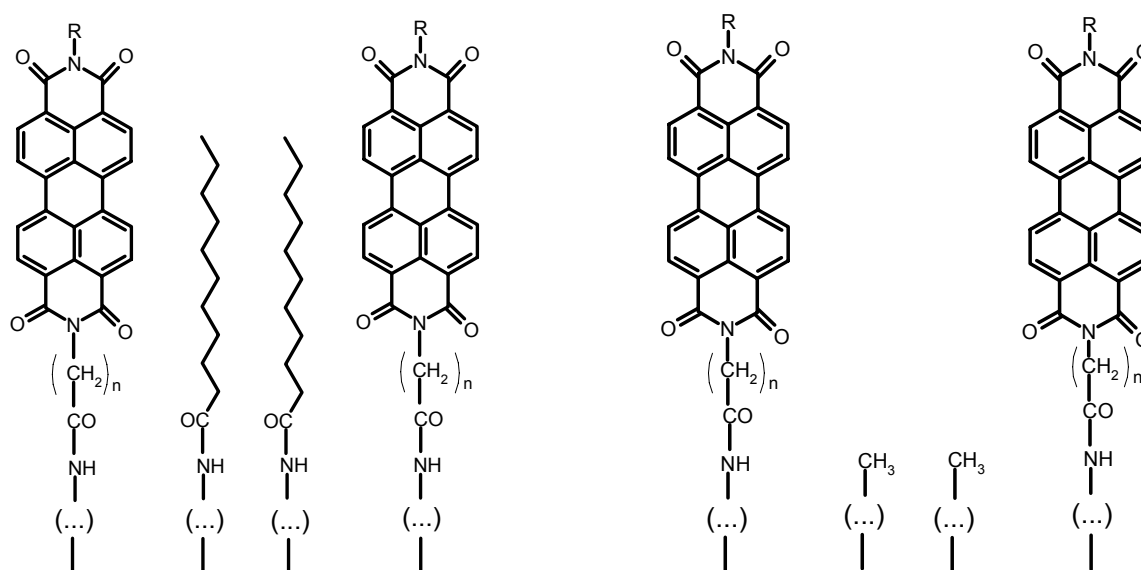


Abb. 32: Idealierte Darstellung der sterischen Hinderung der Aggregation benachbarter Perylenfarbstoffe durch Säurekompetition (links) und Silankompetition (rechts). Erläuterung siehe Text.

Beide Methoden führen zu vergleichbaren Ergebnissen. In Abb. 33 ist exemplarisch ein Fluoreszenzspektrum eines mit Säurekompetition immobilisierten Perylenfarbstoffs dargestellt.



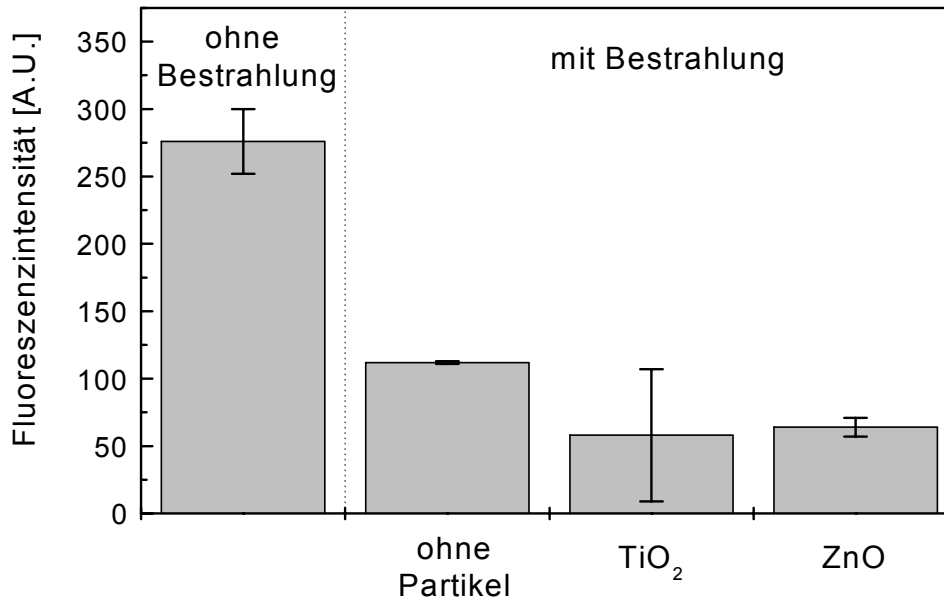


Abb. 34: Gemittelte integrierte Fluoreszenzintensität ( $\lambda_{em} = 550 - 650 \text{ nm}$ ) an verschiedenen Stellen eines perylenbeschichteten Objektträgers nach Bestrahlung mit dem Excimerlaser (Photokatalyse:  $\lambda_{ex} = 308 \text{ nm}$ ;  $I = 0,24 \text{ W/cm}^2$ ; Pulsfrequenz = 10 Hz; Pulsbreite = 4,5 ns; Detektion: Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$ ;  $n = 49$ ; 1s).

Die reine Bestrahlung führt zu einem Ausbleichen des Farbstoffs auf ca. 33 % der Intensität der unbestrahlten Probe. Hier muss berücksichtigt werden, dass bei dieser Testmessung eine sehr hohe Bestrahlungsdosis gewählt wurde, um den Effekt zu verdeutlichen. Trotz des Ausbleichens des Farbstoffs ist die Abnahme der Fluoreszenz an den Stellen, an denen Metalloxide liegen, deutlich erkennbar. Da die Fluoreszenz wiederum von unten durch den Objektträger gemessen wurde, konnte der Farbstoff nicht durch die Partikel vom Anregungslicht abgeschirmt werden. Die Fluoreszenzabnahme durch Bestrahlung der Metalloxide ist somit eindeutig auf photokatalytische Prozesse zurückzuführen.

Bei den Messungen mit Titandioxid schwanken die ermittelten Fluoreszenzintensitäten stark. Titandioxid weist im gemessenen Wellenlängenbereich eine starke Ramanbande bei 529,5 nm auf. Trifft der Laserspot vollständig auf TiO<sub>2</sub>-Partikel, führen die starken Ramanemissionen zu Intensitäten ausserhalb des Messbereichs. Um dies zu verhindern, wurde bei der Messung mit Titandioxid eine Stelle mit wenigen Partikeln gewählt. Die großen Schwankungen können damit erklärt werden, dass der Laserspot auch partikel-freie Stellen traf, an denen die Fluoreszenz nicht beeinträchtigt wurde. Zinkoxid zeigt keine starke Ramanbande im beobachteten Wellenlängenbereich. Deshalb wurde hier eine Fläche mit höherer Partikeldichte abgescannt. Dadurch sind die Schwankungen nicht so hoch.

Die gemittelten Intensitäten in Abb. 34 lassen demnach nur die Aussage zu, dass die Fluoreszenzintensität durch die Bestrahlung von TiO<sub>2</sub> und ZnO abgenommen hat. Bei der

Quantifizierung dieser Abnahme muss jedoch berücksichtigt werden, wie hoch die Partikeldichte ist, bzw. ob gerade an einer Stelle mit oder ohne Partikel gemessen wurde.

Hierbei kommt der Vorteil zum Tragen, dass bei der fluorimetrischen Messung durch den Objektträger die Partikel nicht von der Oberfläche entfernt werden müssen. Folglich kann die Abnahme der Fluoreszenz des Farbstoffs direkt mit der Präsenz bzw. den Eigenschaften der Partikel korreliert werden. Zur Auswertung bietet sich die schon erwähnte  $\text{TiO}_2$ -Ramanbande bei  $\lambda = 529,5 \text{ nm}$  ( $\equiv 645 \text{ cm}^{-1}$ ) an. Diese Ramanbande ist literaturbeschrieben und kann der Anatasmodifikation zugesprochen werden [Lei et al. 2001; Wang et al. 2001; Hirasawa et al. 2002; Yamaki et al. 2002; Arabatzis et al. 2002]. In Abb. 35 ist die integrierte Fluoreszenzintensität der einzelnen Spektren gegen die  $\text{TiO}_2$ -Ramanintensität aufgetragen.

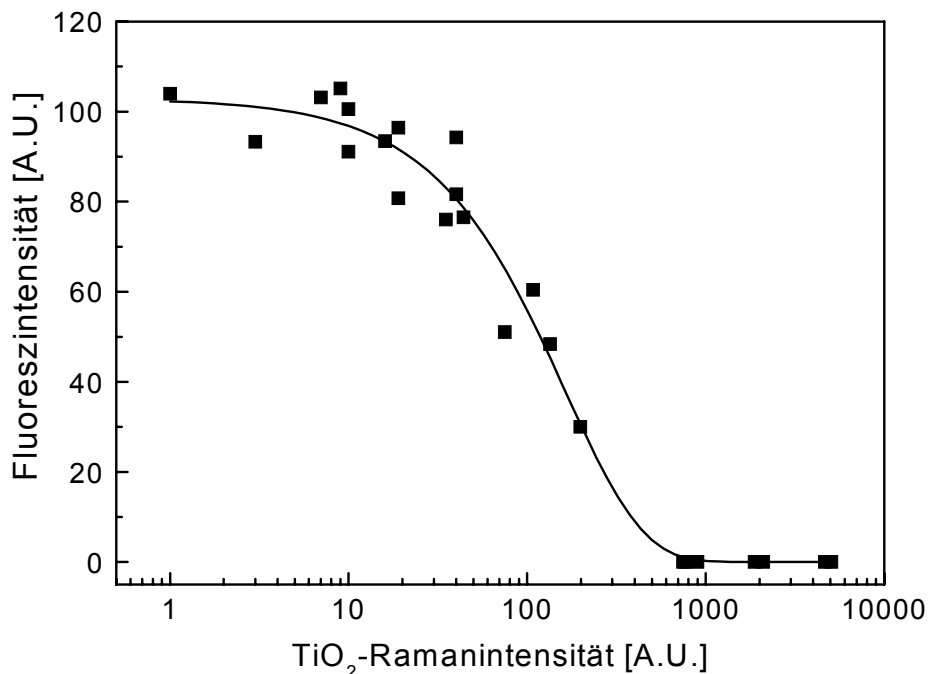


Abb. 35: Integrierte Fluoreszenzintensität ( $\lambda_{\text{em}} = 550 - 650 \text{ nm}$ ) als Funktion der  $\text{TiO}_2$ -Ramanintensität (Degussa P25) nach Bestrahlung mit dem Excimerlaser (Photokatalyse:  $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$ ; Bestrahlungsstärke  $I = 0,24 \text{ W/cm}^2$ ; Pulsfrequenz = 10 Hz; Pulsbreite = 4,5 ns; Detektion: Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$ ).

Die Fluoreszenzintensität des Perylenfarbstoffs nimmt mit zunehmender  $\text{TiO}_2$ -Ramanintensität exponentiell ab. Trifft der Laserspot auf eine Stelle, an der kein Titandioxidpartikel liegt (niedrige Ramanintensität), entspricht die gemessene Fluoreszenzintensität dem Hintergrundwert ohne Partikel (vgl. Abb. 34). Trifft der Laserspot allerdings genau auf ein Titandioxidpartikel, sinkt die Fluoreszenzintensität des Perylenfarbstoffs auf Null ab.

Damit wurde die Eignung der entwickelten Methode zur orts aufgelösten Bestimmung von photokatalytisch gebildeten reaktiven Spezies demonstriert.



Daraufhin wurde die photokatalytische Radikalbildung in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke des Excimerlasers bestimmt. In jedem Experiment konnte eine Verringerung der Fluoreszenzintensität in der Umgebung von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln nachgewiesen werden. Allerdings korrelierte die Fluoreszenzabnahme nicht mit der Bestrahlungsstärke. Der Grund liegt offenbar im Auftreten von nichtlinearen Effekten, die bei der Anwendung von gepulsten Lichtquellen hoher Intensität zur Untersuchung von photokatalytischen Prozessen beschrieben wurden [Gahr 1997]. Weiterhin führt die punktuelle Bestrahlung durch den Excimerlaser zu einem starken Temperaturgradienten auf dem Objektträger, wodurch die adsorptiv gebundenen Perylenfarbstoffe zu thermischer Mobilität angeregt werden. Damit hängt die gemessene Fluoreszenzabnahme durch photokatalytisch gebildete Radikale vom Reinigungsgrad des Objektträgers ab.

Deshalb sollten sich weiterführende Studien mit der Optimierung der Reinigung und dem Einsatz kontinuierlicher, weniger intensiver Strahlungsquellen beschäftigen.

## **3.2 Abbau von Modellschadstoffen im Partikelverbund**

In diesem Kapitel wird der photokatalytische Abbau von Phenol und vor allem von Atrazin an Bodenproben, Aerosolpartikeln und modifizierten Zementproben mit dem an bekannten Photokatalysatoren und synthetisch hergestellten Mineralen verglichen. Zuerst werden die analytischen Verfahren vorgestellt, mit denen die Partikel charakterisiert und die Substrate quantifiziert wurden. Es wurden sowohl chromatographische als auch spektroskopische und bioanalytische Methoden eingesetzt. Anschließend wird die Entwicklung eines geeigneten Bestrahlungsaufbaus dargestellt. Daraufhin wird der photolytische und photokatalytische Abbau von Atrazin und Phenol quantifiziert.

### **3.2.1 Analytische Methoden**

#### **3.2.1.1 Partikelcharakterisierung**

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Partikel können in Modellminerale, Umweltproben und modifizierte Zementproben gegliedert werden.

- 1) Als Modellminerale dienten einerseits bekannte Photokatalysatoren wie  $\text{TiO}_2$  (drei Anatassysteme und Degussa P25),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnS}$ . Andererseits wurden gemischte Oxide ( $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) betrachtet, die natürlich vorkommende titan- oder eisenhaltige Minerale repräsentieren.
- 2) Die untersuchten Umweltproben umfassen typische natürliche und anthropogene Partikelsysteme (vgl. Kapitel 2.3). Es wurde die photokatalytische Aktivität von einer Wüstensandprobe aus der Republik Niger, einer Rußprobe aus einer Abscheidungsanlage, zertifiziertem Straßenstaub, zwei Verbrennungsaschen (Flugasche aus einem

Korundschmelzofen und Rauchgasrückstände einer kommunalen Müllverbrennungsanlage und Vulkanasche (Bodenprobe vom Vesuv in Italien) gemessen.

- 3) Die modifizierten Zemente bestehen aus weißem Portlandzement, der mit drei Tiandioxiden (Degussa P25, Hombikat UV 100 und grobem Anatas) unterschiedlicher Modifikation und Größe oder mit Zinkoxid versetzt worden war.

### **3.2.1.1.1 Elementzusammensetzung**

In Kapitel 2.3.4.1 wurde bereits auf die Vor- und Nachteile der Elementanalytik mittels AAS, TXRF und ICP-MS eingegangen und auf die hohe Nachweisstärke und Multielementfähigkeit hingewiesen. Die guten Erfahrungen am Institut mit der Partikelanalytik durch TXRF [Theisen 1999a], sprachen für die Wahl von TXRF als Analyseverfahren. Mit diesem Verfahren wurde die Elementzusammensetzung der partikulären Umweltproben nach Mikrowellenaufschluss bestimmt.

Gute Wiederfindungen lassen sich beim Aufschluss von atmosphärischen Aerosolproben mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HF und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  erhalten [Swami et al. 2001]. Dagegen nutzten Bettinelli et al. (2000) zum Aufschluss von Bodenproben und Sedimenten eine Mischung aus HF und Königswasser. Die Eignung beider Verfahren wurde verglichen, indem die Wiederfindung der relevanten Metalle Ti, Zn und Fe in zwei repräsentativen Standards bestimmt wurden. Die verwendeten Standards (City Waste Incineration Ash und Urban Particulate Matter) sind zertifizierte Aerosolproben und stellen damit geeignete Vergleichsproben für die zu untersuchenden partikulären Umweltproben dar. In Tabelle 10 sind die bei verschiedenen Aufschlüssen ermittelten Wiederfindungen aufgelistet.

Beim Aufschluss 1a, der analog zu Bettinelli et al. (2000) geführt wurde, konnte selbst nach ausgedehnter Behandlung (vgl. Anhang, Tabelle 24) kein vollständiger Aufschluss erzielt werden. Durch anschließende Zugabe von 2 mL Wasserstoffperoxid konnten die Proben aufgeschlossen werden (Aufschluss 1b). Allerdings lagen die Wiederfindungen viel zu hoch. Dies könnte auf eine Kontamination der Probe während der langwierigen Prozedur zurückgeführt werden. Wegen des schlechten Aufschlussvermögens und der hohen Wiederfindung wurde von Königswasser als Aufschlussmittel abgesehen.

Bei den Aufschlüssen 2 und 3, die analog zu Swami et al. (2001) mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid behandelt wurden, zerriss bei manchen Proben die Berstscheibe, so dass nur bei wenigen Aufschlüssen die Wiederfindung bestimmt werden konnte. Daraufhin wurde das Mikrowellenprogramm modifiziert. Durch ein sanfteres Temperaturprogramm und die Zugabe von Wasserstoffperoxid in zwei Schritten konnte die Explosivität bei der Probenbehandlung minimiert werden (Aufschluss 4). Die mit diesem Aufschluss ermittelten Wiederfindungen liegen zwischen 94 und 123 %. Damit ist diese Methode für die Bestimmung der Elementzusammensetzung von Realproben geeignet.

Tabelle 10: Wiederfindungsraten (Mittelwerte der angegebenen Anzahl an Messungen nach Abzug der Blindwerte) von Titan, Eisen und Zink beim Aufschluss von City Waste Incineration Ash (CWIA; BCR Certified Reference Material 354) und Urban Particulate Matter (UPM, NIST Standard Reference Material 1648). Die zugehörigen Mikrowellenprogramme befinden sich in Tabelle 24 im Anhang.

Nummer	Anzahl der Messungen		Reagenzien	Wiederfindung CWIA [%]	Wiederfindung UPM [%]
	CWIA	UPM			
1a	3	2	HCl (3 mL); HNO <sub>3</sub> (1 mL); HF (1 mL); H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1 mL)	nicht aufgeschlossen	nicht aufgeschlossen
1b	3	2	1a plus H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 mL)	Ti: 550 % Fe: 611 % Zn: 104 %	Ti: 1046 % Fe: 381 % Zn: 396 %
2	1	0	HNO <sub>3</sub> (2 mL); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4 mL); HF (0,3 mL); H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (3 mL); 5 mg Standard	Ti: 111 % Fe: 87 % Zn: 99 %	
3	2	0	HNO <sub>3</sub> (2 mL); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4 mL); HF (0,3 mL); H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (3 mL); 5 mg Standard	Ti: 130 % Fe: 110 % Zn: 103 %	
4	7	7	HNO <sub>3</sub> (4 mL); H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6 mL); HF (0,3 mL); H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (3 mL); 5 mg Standard	Ti: 123 % Fe: 105 % Zn: 95 %	Ti: 100 % Fe: 96 % Zn: 94 %

### 3.2.1.1.2 Größenbestimmung

Da die Partikelgröße einen wesentlichen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität der Proben ausüben kann, ist die Charakterisierung der verwendeten Partikelsysteme hinsichtlich ihrer Größe für den Vergleich der photokatalytischen Aktivität grundlegend. Deshalb wurden die Partikelgrößen mit Hilfe von mikroskopischen Verfahren (Licht- und Rasterelektronenmikroskopie) abgeschätzt. Zusätzlich wurde die asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung zur Bestimmung der Partikelgröße in Suspension eingesetzt.

Die photokatalytische Aktivität reiner Halbleiter hängt sowohl von der Primär- als auch von der Sekundärteilchengröße ab (siehe Kapitel 2.5). Deshalb erschien es sinnvoll, bei der Größenbestimmung nicht nur die Aggregate, sondern auch die Primärteilchen zu betrachten. Mit Hilfe der Lichtmikroskopie ist dies infolge der geringeren Vergrößerung nicht möglich, so dass zur Untersuchung der Partikelgröße reiner Halbleiter die Rasterelektronenmikroskopie angewandt wurde.

Die Primärteilchengröße der reinen Halbleiter ist besonders beim Vergleich der photokatalytischen Aktivität von verschiedenen TiO<sub>2</sub>-Partikeln ein wesentlicher Parameter. Aus diesem Grund wurde die Primärteilchengröße von grobem Anatas untersucht. Ein Übersichtsbild ist in Abb. 36 dargestellt. Die Primärteilchengröße der anderen Titandioxide (Degussa P25 und Hombikat UV 100) ist bereits bekannt. Diese Partikel wurden deshalb nicht in die Messung einbezogen.

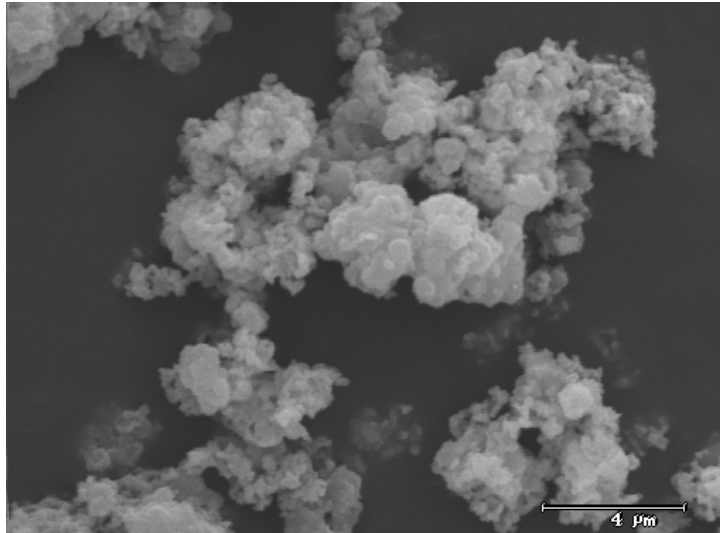


Abb. 36: REM- Aufnahme von grobem Anatas.

Die Aufnahme zeigt Agglomerate kleiner, kugelförmiger Partikel, die eine Größe von 200 - 700 nm aufweisen. Die mittlere Primärteilchengröße beträgt ungefähr 500 nm. Es wird sichtbar, dass die Primärteilchen zu verzweigten oder geradlinigen Ketten sowie Knäueln agglomerieren, deren Größe mehrere µm betragen kann. Im Vergleich mit den anderen verwendeten Titandioxiden (Degussa P25 und Hombikat UV 100) ist die Primärteilchengröße von grobem Anatas um den Faktor 25 bzw. 50 größer (vgl. Tabelle 21, Seite 138). Der Einfluss der Partikelgröße auf die photokatalytische Aktivität der Titan-dioxide wird in Abschnitt 3.2.4.3.2 diskutiert.

Die in dieser Arbeit untersuchten partikulären Umweltproben variieren stark in Beschaffenheit und Zusammensetzung. Dabei hat die chemische Zusammensetzung der Partikel einen weitaus größeren Einfluss auf deren photokatalytische Aktivität als die Partikelgröße. So variiert z.B. die Effizienz verschiedener Halbleiter um mehrere Größenordnungen, während die Partikelgröße eine Änderung der photokatalytischen Aktivität um einen Faktor von maximal fünf bewirkt [Maira et al. 2000]. Aus diesem Grund erschien es nicht sinnvoll, die ermittelten Aktivitäten von partikulären Umweltproben hinsichtlich der Partikelgröße zu diskutieren. Zur Charakterisierung der Partikel wurden die Größen trotzdem abgeschätzt. Da die untersuchten Umweltproben in der Regel aus größeren, teilweise chemisch und physikalisch gealterten Aggregaten bestehen, wurden die Messungen überwiegend mit dem Lichtmikroskop durchgeführt. Zum Vergleich der beiden Messmethoden wurde bei Vulkanasche auch beispielhaft die aufwendigere Rasterelektronenmikroskopie angewandt. Die abgeschätzten Partikelgrößen sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Abschätzung der Partikelgrößen von Realproben mit der angegebenen mikroskopischen Messmethode.

Partikelgruppe	Größenverteilung [ $\mu\text{m}$ ]	mittlere Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	Messmethode
Sand	2 – 1000	100	Lichtmikroskop
Ruß	0,5 – 200	10	Lichtmikroskop
Vulkanasche	0,8 - 200	10	REM
Vulkanasche	1 – 200	4 - 15	Lichtmikroskop
Flugasche	0,1 – 0,4	0,3	REM
Straßenstaub	0,6 – 21	1,9	Literaturangaben <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Powder Technology 1999

Der Größenbereich von partikulären Umweltproben umfasst mehrere Zehnerpotenzen (0,1 bis 1000  $\mu\text{m}$ ). Reine Bodenproben (wie die Sandprobe mit einer mittleren Partikelgröße von 100  $\mu\text{m}$ ) enthalten die größten Partikel. Die mittlere Teilchengröße von atmosphärischen Proben (wie Flugasche und Straßenstaub) ist mit 0,3  $\mu\text{m}$  bzw. 1,9  $\mu\text{m}$  deutlich geringer. Der verwendete Ruß wurde direkt einer Abscheideanlage entnommen und beschreibt damit die Gesamtheit des emittierten Rußes, nicht nur den als Aerosol vorliegenden Teil. Dementsprechend zeigt die Rußprobe auch eine breite Größenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße von 10  $\mu\text{m}$ . Ruß besteht in der Regel aus Agglomeraten kleiner, nahezu kugelförmiger „black carbon“-Partikel mit einer Primärteilchengröße von 20 – 30 nm [Seinfeld und Pandis 1998]. Gerade bei diesen kleinen Partikeln ist es möglich, dass mit der eingeschränkten Vergrößerung des Lichtmikroskops nicht alle Partikel erfasst wurden. Damit ist die untere Grenze von 0,5  $\mu\text{m}$  mit Vorsicht zu betrachten. Der Vergleich von Rasterelektronenmikroskopie und Lichtmikroskopie am Beispiel von Vulkanasche (siehe Abb. 37) zeigt jedoch, dass beide Methoden bei Partikelgrößen über 0,5  $\mu\text{m}$  vergleichbare Ergebnisse liefern.

Es lässt sich folgern, dass gerade bei Proben im Mikrometerbereich die Lichtmikroskopie für die Abschätzung der Partikelgröße ausreicht. Da diese Methode mit wesentlich weniger Aufwand verbunden ist, wurden die folgenden Proben mit dem Lichtmikroskop betrachtet.

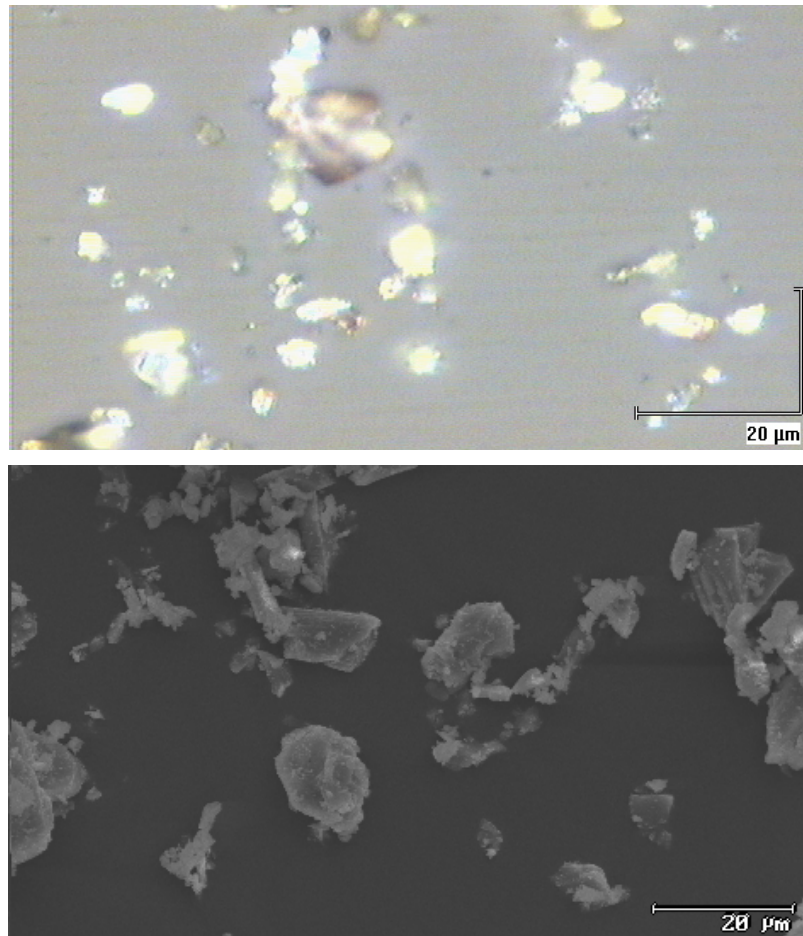


Abb. 37: Lichtmikroskopische (oben) und rasterelektronenmikroskopische (unten) Aufnahmen von Vulkanasche.

Die photokatalytische Aktivität von modifizierten Zementproben sollte hinsichtlich des verwendeten Metalloxydes verglichen und analysiert werden. Es war somit grundlegend, dass die Proben gleich behandelt und weitere Einflussfaktoren (z.B. unterschiedliche Größenverteilung) ausgeschlossen wurden. Da aber die modifizierten Zementproben vor den Bestrahlungsexperimenten gemörsert wurden, konnte keine übereinstimmende Größenverteilung vorausgesetzt werden. Deshalb wurden die Partikelgrößen dieser Proben mit dem Lichtmikroskop abgeschätzt (Abb. 38).

Die Polydispersität der Proben ist deutlich zu erkennen. Der Größenbereich der gemörserten Partikel umfasst ca. 1 – 400 µm, wobei Partikel mit 4 – 8 µm gehäuft auftreten. Die verschiedenen Zemente zeigen wie gewünscht eine sehr ähnliche Größenverteilung. Damit kann die photokatalytische Aktivität der modifizierten Zementproben ohne Berücksichtigung des Einflusses unterschiedlicher Größenverteilung direkt miteinander verglichen werden.

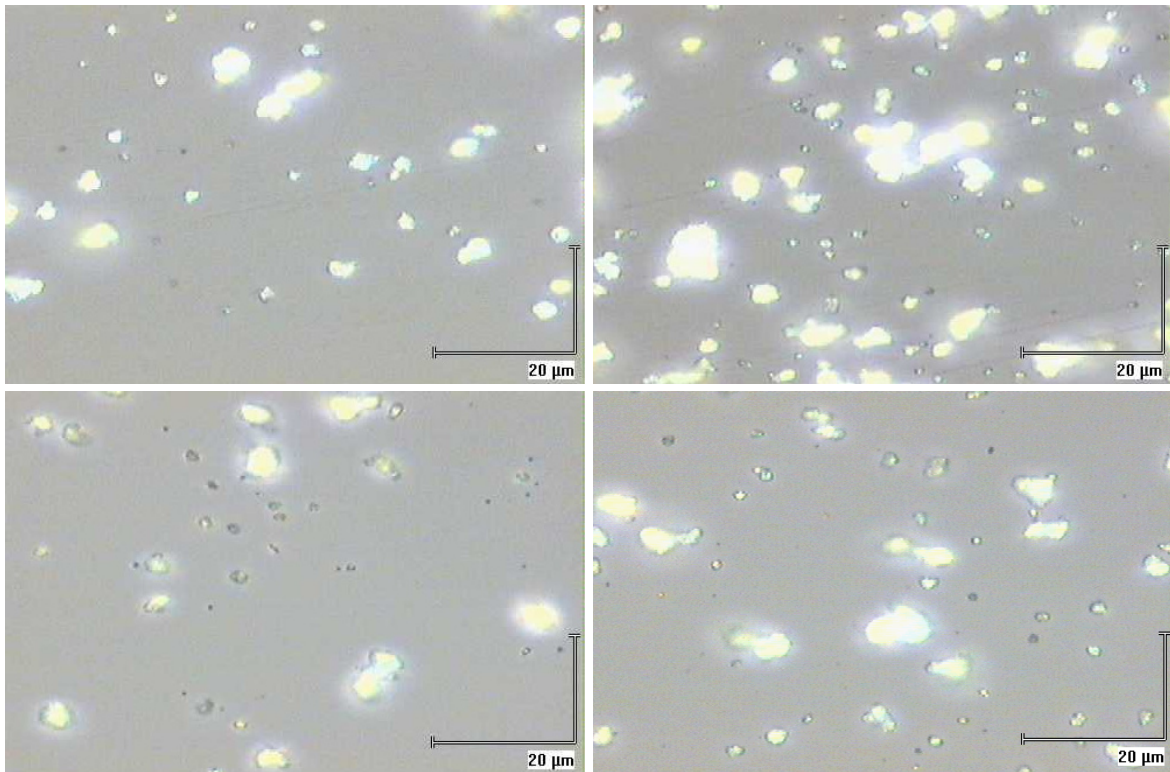


Abb. 38: Lichtmikroskopische Aufnahmen von frisch gemörserten Zementproben (Vergrößerung: 50 x, modifiziert mit jeweils 10 wt % Degussa P25 (oben links), Hombikat UV 100 (oben rechts) und grobem Anatas (unten links) sowie unmodifiziert (unten rechts)).

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Messungen der photokatalytischen Aktivität wurden in der Regel in Partikelsuspension durchgeführt. In Suspension kann die Partikelgröße durch Agglomeration deutlich zunehmen. Beispielsweise besitzt Degussa P25 eine Primärteilchengröße von 21 nm, während in Suspension eine Sekundärteilchengröße von 2,6 µm bestimmt wurde [Ku et al. 2001]. Es erschien somit sinnvoll, die Partikelgröße in Suspension zu ermitteln. Eine Möglichkeit hierzu bietet die asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung. Leider stellte sich bei der Messung von Eisenoxidpartikeln heraus, dass die Partikel zu stark an der Membran sorbiert wurden und somit keine Trennung möglich war. Auch bei der Untersuchung von Straßenstaub konnten die Partikelgrößen ohne aufwendige Optimierung des Messsystems nicht eindeutig bestimmt werden.

Eine Beeinflussung der photokatalytischen Aktivität durch die Sekundärteilchengröße wurde nur bei Partikeln kleiner als 1 µm beobachtet (vgl. Kapitel 2.5). Da die meisten untersuchten Partikel größer waren (vgl. Tabelle 11 und Abb. 38) wurde auf eine langwierige Optimierung der asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung verzichtet.

### 3.2.1.2 Substratanalytik

#### 3.2.1.2.1 Chromatographische Methoden

Da die Analyse von phenolischen Komponenten mit HPLC und UV-Detektion in der Literatur als geeignete Methode beschrieben wird (siehe Kapitel 2.4.3), wurde dieses Verfahren auch in dieser Arbeit eingesetzt. Zuerst musste aber eine Methode entwickelt werden, um Phenol und dessen Abbauprodukte (in erster Linie Hydrochinon, Resorcin und Brenzkatechin) chromatographisch zu trennen. Die Methodenentwicklung wurde in Anlehnung an Wissiack et al. (2000 und 2002) durchgeführt. In Tabelle 12 sind die einzelnen Optimierungsschritte aufgelistet.

Tabelle 12: Optimierungsschritte zu Nachweis und Trennung von Phenol, Hydrochinon, Brenzkatechin und Resorcin mittels HPLC/UV ( $c = 0,1 \text{ mmol/L}$ ; LiChrospher<sup>®</sup> 100 RP-18;  $5 \mu\text{m}$ ;  $250 \times 4 \text{ mm}$ ; mobile Phase: Methanol/Wasser).

Mobile Phase	Detektionswellenlänge	Bemerkungen
50 % MeOH isokratisch, Fluss: 1 mL/min	270 nm	geringe Intensität
50 % MeOH isokratisch, Fluss: 1 mL/min	214 nm	auswertbare Intensität, Hydrochinon in Flanke des Einspritzpeaks
8 min 15 % MeOH, auf 100 % MeOH innerhalb 12 min, Fluss: 0,8 mL/min	214 nm	Phenolpeak in Flanke des Gradientenanstiegs, schwer zu integrieren
8 min 30 % MeOH, auf 100 % MeOH innerhalb 12 min, Fluss: 0,8 mL/min	214 nm	Phenolpeak in Flanke des Gradientenanstiegs, schwer zu integrieren
8 min 30 % MeOH, auf 60 % MeOH innerhalb 12 min, Fluss: 1 mL/min	214 nm	gute Trennung

Bei Anwendung der optimierten Methode lassen sich, wie in Abb. 39 dargestellt, Phenol, Hydrochinon, Resorcin und Brenzkatechin gut trennen.

Das Chromatogramm zeigt vier basisliniengetrennte Peaks. Wie für eine Umkehrphase zu erwarten, wird Phenol mit nur einer OH-Gruppe stärker retardiert als die Dihydroxyderivate und wird nach 11,42 min eluiert. Die langsamere Elution von Brenzkatechin im Vergleich zu den Isomeren Hydrochinon und Resorcin kann auf intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den ortho-ständigen Hydroxylgruppen zurückgeführt werden [Letzel et al. 2001]. Hierdurch wird die Polarität der Substanz gemindert und die Wechselwirkung mit den unpolaren Gruppen der Säule erhöht.



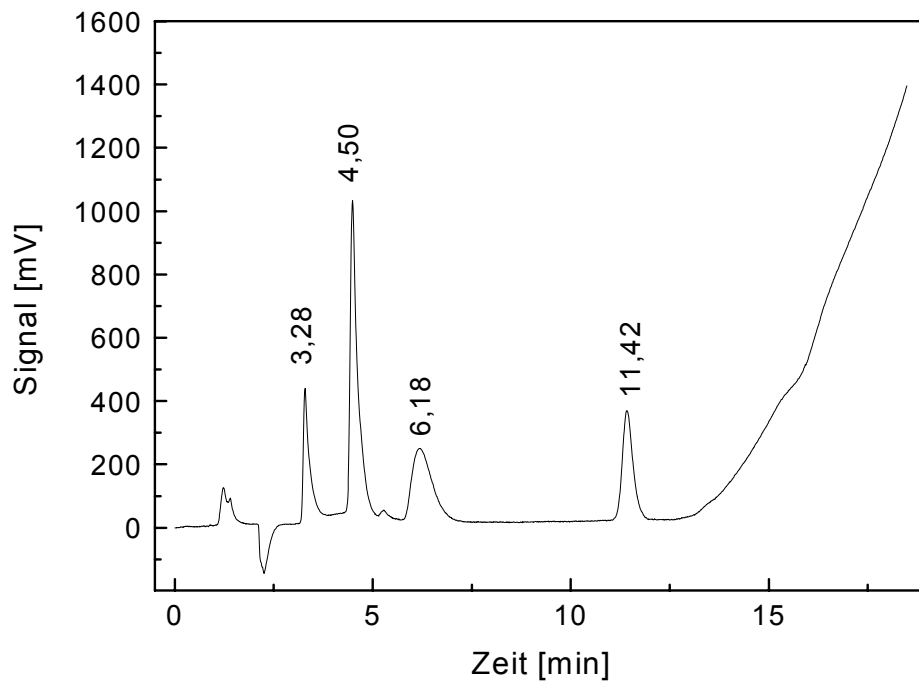


Abb. 39: UV-Chromatogramm ( $\lambda = 214 \text{ nm}$ ) von Hydrochinon ( $R_f = 3,28 \text{ min}$ ), Resorcin ( $R_f = 4,50 \text{ min}$ ), Brenzkatechin ( $R_f = 6,18 \text{ min}$ ) und Phenol ( $R_f = 11,42 \text{ min}$ ) unter den in Tabelle 12 in der letzten Zeile angegebenen Bedingungen ( $c = 25 \mu\text{mol/L}$ ).

Nach erfolgreicher Trennung wurde zur Quantifizierung des Phenolabbaus eine Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 5 bis  $100 \mu\text{mol/L}$  durchgeführt (Abb. 40).

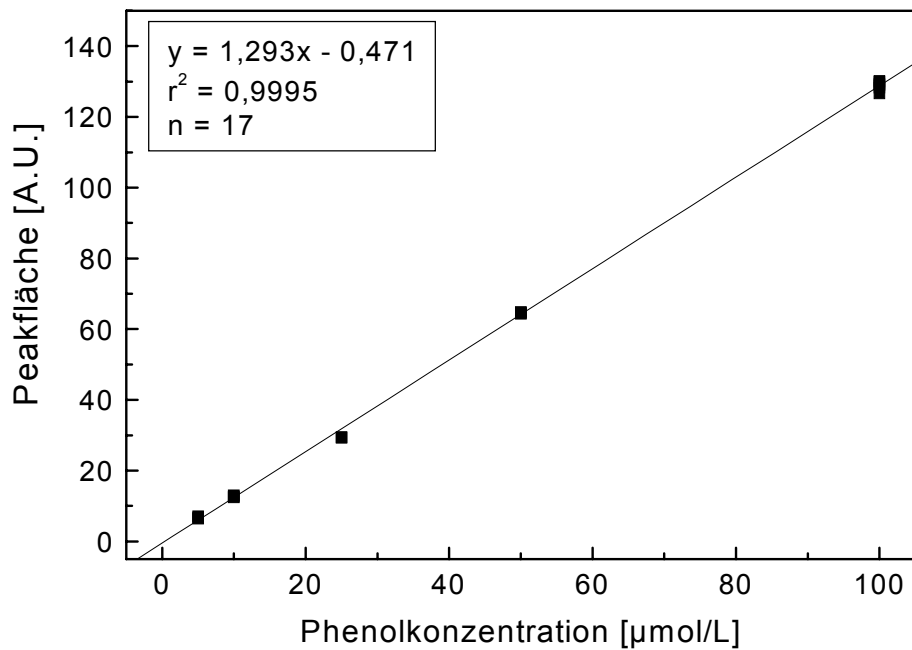


Abb. 40: HPLC-Kalibriergerade von Phenol mit den in Tabelle 12 dargestellten Bedingungen.

Die Kalibriergerade zeigt im gemessenen Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit mit sehr guter Korrelation. Der in dieser Arbeit ermittelte photokatalytische Abbau von Phenol an Eisenoxid sollte im Wesentlichen mit vorhandenen Literaturdaten verglichen werden. Da hierfür (in Anlehnung an bisher veröffentlichte Untersuchungen) eine Ausgangskonzentration von 100 µmol/L eingesetzt wurde, ist die durch HPLC/UV erreichbare Nachweisgrenze im unteren µmol/L-Bereich ausreichend. Es kann gefolgert werden, dass sich die Messmethode für die Bestimmung des photokatalytischen Abbaus von Phenol eignet.

Neben Phenol wurde auch Atrazin über HPLC/UV in Anlehnung an Pelizzetti et al. (1990b) bestimmt. Die Kalibriergerade im Konzentrationsbereich von 10 – 7500 µg/L ist in Abb. 41 dargestellt.

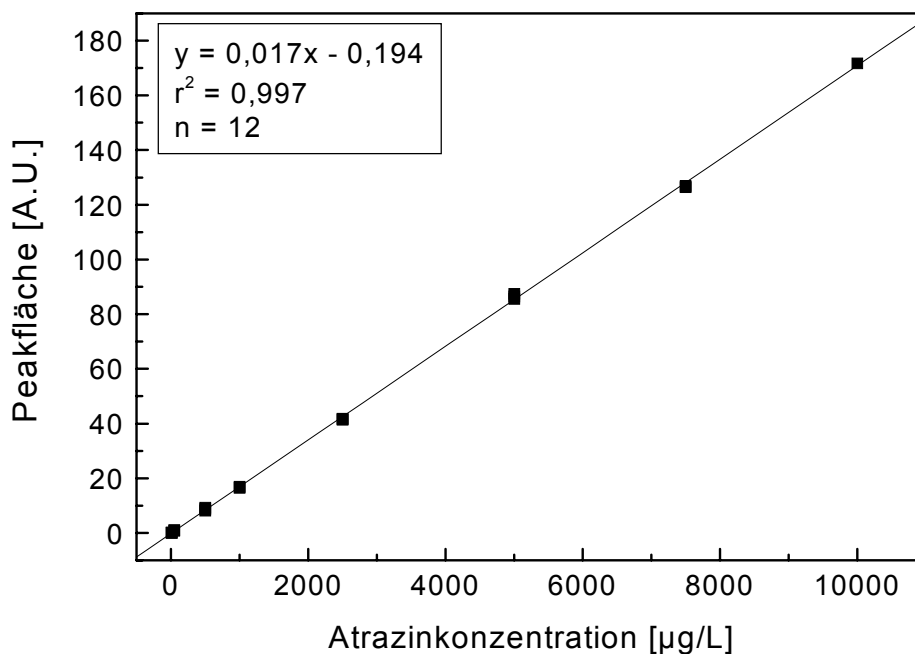


Abb. 41: HPLC-Kalibriergerade von Atrazin ( $R_f$ : 4,8 min; Nucleosil<sup>®</sup> 100 RP-18; 3 µm; 125 × 4 mm; mobile Phase: Acetonitril/Wasser (55:45 v/v; isokratisch); Fluss: 1mL/min; Detektion bei 214 nm).

Auch die Kalibrierung von Atrazin zeigt über den gesamten Messbereich eine lineare Abhängigkeit der Konzentration von der Peakfläche. Die Nachweisgrenze wurde abgeschätzt und liegt im unteren µg/L-Bereich. Die Sensitivität der Methode ist demnach gut mit bisherigen Arbeiten vergleichbar (siehe Kapitel 2.4.2.4). Ziel der Abbauversuche mit Atrazin war es, den Einfluss der Photokatalyse an verschiedenen Partikeln auf den abiotischen Abbau von Atrazin in der Umwelt einzuschätzen. Deshalb sollte der Atrazinabbau unter umweltrelevanten Bedingungen untersucht werden, d.h. die eingesetzten Atrazinkonzentrationen sollten im ng/L-Bereich liegen (siehe Kapitel 2.4.2.2). Da eine Atrazinbestimmung mit HPLC/UV ohne vorherige Anreicherung in diesem Konzentrationsbereich nicht möglich ist, wurden zum Nachweis von Atrazin bioanalytische Verfahren eingesetzt.

### 3.2.1.2.2 Bioanalytische Verfahren

In der Einleitung wurde bereits die Eignung von Immunoassays zum spurenanalytischen Nachweis von Atrazin beschrieben und das Prinzip des direkten, kompetitiven ELISAs dargestellt (Abb. 11). Am Institut entwickelte Immunoassays für Atrazin erlauben die mikroanalytische Stoffbilanzierung im umweltrelevanten ng/L-Bereich. Deshalb wurde die Anwendbarkeit des Immunoassays zur Bilanzierung des photokatalytischen Abbaus von Atrazin untersucht. Um die Nachweisstärke zu überprüfen und zu steigern, wurde vor den eigentlichen Photokatalyseexperimenten das Messverfahren optimiert. Weiterhin wurden die Kreuzreaktivitäten der beim photokatalytischen Abbau von Atrazin an bestrahltem TiO<sub>2</sub> nachgewiesenen Metaboliten bestimmt. Damit konnten Überlagerungen des Atrazinsignals durch dessen Abbauprodukte eingeschätzt werden.

#### Optimierung und Charakterisierung des ELISA's

Die Immunoassays wurden mit dem bereits charakterisierten Triazinantikörper 4A54 durchgeführt [Winklmaier et al. 1997]. Zur Optimierung wurden verschiedene Antikörperverdünnungen und verschiedene Tracer bzw. Tracerverdünnungen getestet. Dabei war es das Ziel, die Messbedingungen so einzustellen, dass sich die Kalibrierkurven durch niedrige Testmittelpunkte und Nachweisgrenzen, aber noch gut auswertbare Absorptionen auszeichnen. In früheren Arbeiten wurde festgestellt, dass sich der Tracer 2-Chloramino-4-(isopropylamino)-6-[5-aza-2,8,11-trioxa-4-oxo-1-carboxytridec-13-yl)amino]-s-triazin für die Spurenanalytik von Atrazin gut eignet [Weller 1992a]. Von diesem Tracer lagen drei Fraktionen vor: Zwei Fraktionen stammten aus dem Jahr 1992 (THY0A und THY0B) und eine wurde frisch synthetisiert (T010A). Abb. 42 zeigt die Kalibrierkurven, die beim Einsatz der verschiedenen Tracerfraktionen erhalten wurden.

Die Kalibrierkurven zeigen den für einen kompetitiven ELISA typischen sigmoidalen Verlauf. Je weniger Atrazin in der Probe ist, desto mehr Tracer wird an die Antikörper gebunden, und desto höher ist die Absorption bis hin zu einem oberen Grenzwert. Hier ist nur Tracer an den Antikörper gebunden. Mit zunehmender Atrazinkonzentration nimmt das Absorptionssignal bis zu einem unteren Grenzwert ab, bei welchem nur Atrazin gebunden ist. Der bei logarithmischer Darstellung lineare Bereich stellt den Messbereich des ELISAs dar.

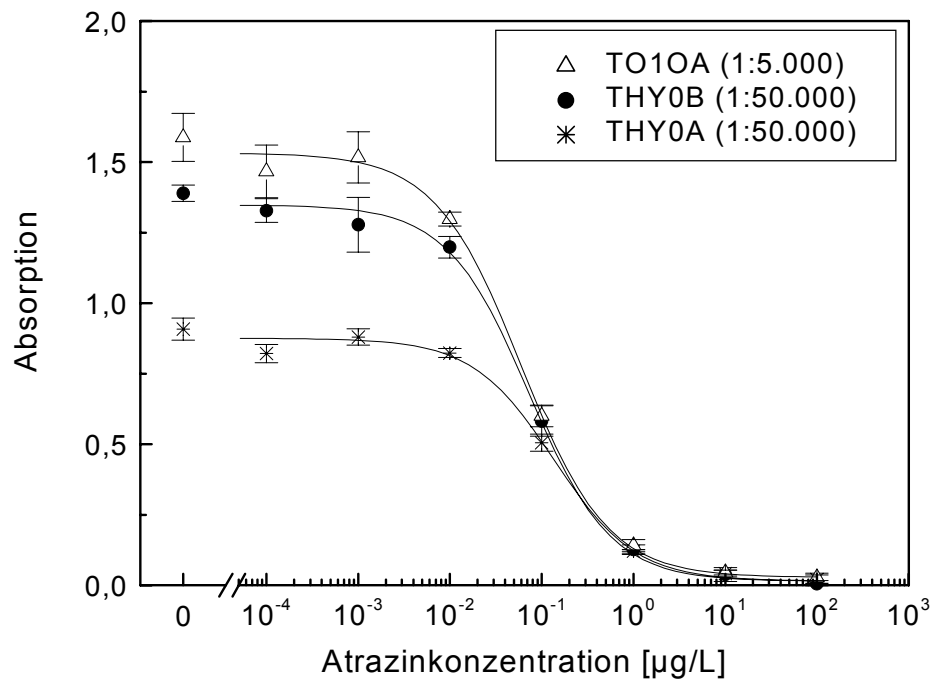


Abb. 42: Atrazinkalibrierkurven mit drei Tracerfraktionen (Antikörperverdünnung: 1:10.000; Tracer: Fraktionen von 2-Chloramino-4-(isopropylamino)-6-[5-aza-2,8,11-trioxa-4-oxo-1-carboxytridec-13-yl)-amino]-s-triazin in den angegebenen Verdünnungen;  $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ;  $n = 4$ ; 1s).

Zur Bestimmung der Atrazinkonzentration wurden die Mittelwerte der Atrazinstandards ( $n=4$ ) mit der folgenden empirischen Vier-Parametergleichung angepasst:

$$y = \frac{(A - D)}{\left[ 1 + \left( \frac{c}{C} \right)^B \right]} + D \quad \text{Gleichung 4}$$

- mit
- c: Atrazinkonzentration [µg/L]
  - y: Absorption bei 450 nm
  - A: Maximale Absorption
  - D: Minimale Absorption
  - C: Testmittelpunkt (IC<sub>50</sub> Wert) [µg/L]
  - B: Steigungsparameter

Die Sensitivität eines Tests beruht primär auf der Affinität des Antikörpers zum Analyten. Aus diesem Grund wird zur Abschätzung der Sensitivität eines Assays oftmals der Testmittelpunkt herangezogen, welcher die Lage der sigmoidalen Kurve auf der Konzentrationsachse beschreibt und mit der Affinität korreliert. Neben dem IC<sub>50</sub>-Wert dient auch die

Nachweisgrenze zur Bewertung der Empfindlichkeit eines Assays. Die Nachweisgrenze wurde mit Hilfe der  $3s_B$ -Methode kalkuliert [Niessner und Knopp 2001]. Für die in Abb. 42 dargestellten Kalibrierkurven mit unterschiedlichen Tracern wurden die in Tabelle 13 aufgelisteten Testmittelpunkte und Nachweisgrenzen ermittelt.

Tabelle 13: Testmittelpunkte und Nachweisgrenzen der Atrazinkalibrierung mit unterschiedlichen Tracern.

Tracer	Verdünnung	Testmittelpunkt [ng/L]	LOD ( $3s_B$ ) [ng/L]
T010A	1:5.000	59	6,0
THY0B	1:50.000	72	2,0
THY0A	1:50.000	136	12,1

Alle drei in Abb. 42 dargestellten Tracer eignen sich für die Spurenanalytik von Atrazin. Die Nachweisgrenzen liegen im niedrigen ng/L-Bereich. Da die Nachweisgrenzen stark durch die Streuung der Einzelmessungen und damit z.B. durch Pipettierfehler beeinflusst werden, wird der Testmittelpunkt als wesentliches Kriterium der Sensitivität angesehen. Da der frisch synthetisierte Tracer T010A den niedrigsten Testmittelpunkt aufwies, wurde dieser in den weiteren Experimenten verwendet.

Daraufhin wurde die optimale Tracerverdünnung getestet. In Abb. 43 sind die Kalibrierkurven der Atrazinbestimmung mit drei verschiedenen Verdünnungen des Tracers T010A dargestellt.

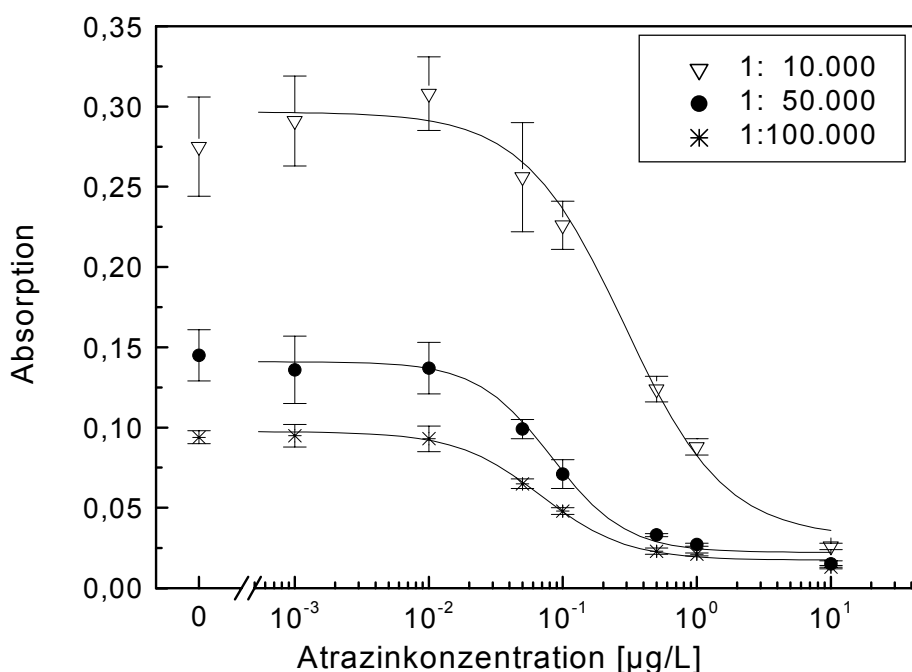


Abb. 43: Atrazinkalibrierkurven mit unterschiedlichen Tracerverdünnungen (Tracer: T010A; Antikörperverdünnung: 1:10.000;  $\lambda_{ex}$  = 450 nm; n = 4; 1s).

Mit zunehmender Tracerkonzentration wird zwar das Absorptionssignal höher, allerdings verschiebt sich auch der Testmittelpunkt zu höheren Konzentrationen. Das Anpassen der Werte ergab die in Tabelle 14 aufgeführten Testmittelpunkte und Nachweisgrenzen.

Tabelle 14: Testmittelpunkte und Nachweisgrenzen der Atrazinkalibrierung mit unterschiedlichen Tracer-Verdünnungen.

Verdünnung	Testmittelpunkt [ng/L]	LOD ( $3s_B$ ) [ng/L]
1:10.000	288	160
1:50.000	82	24
1:100.000	69	11

Im Vergleich zu den Werten in Tabelle 13 ist erkennbar, dass mit diesem Assay generell schlechtere Testmittelpunkte und Nachweisgrenzen erzielt wurden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Antikörper verschmutzt war. Durch das Abfüllen einer neuen Charge Antikörper konnte das Problem behoben werden. Trotzdem zeigen die Ergebnisse, dass die Tracerverdünnung 1:50.000 der beste Kompromiss zwischen ausreichender Absorption und niedrigem Testmittelpunkt darstellt. Folglich wurden alle nachfolgenden Messungen mit dem Tracer T010A in der Verdünnung 1:50.000 durchgeführt.

Neben der Tracerwahl und -verdünnung wurde auch die Antikörperverdünnung optimiert. Abb. 44 zeigt die Atrazinstandardkurven bei vier verschiedenen Antikörperverdünnungen.

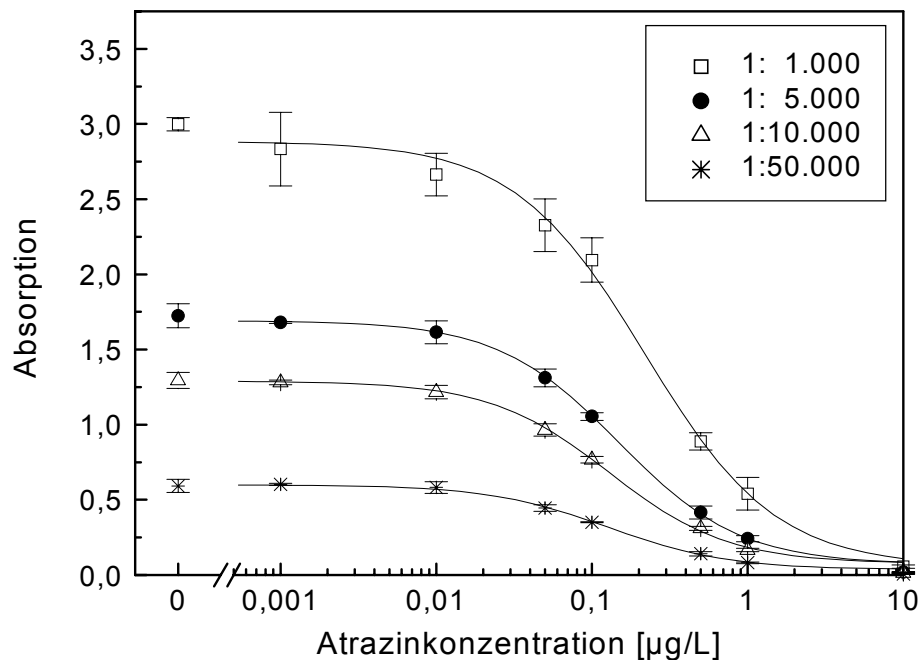


Abb. 44: Atrazinkalibrierkurven bei unterschiedlichen Antikörperverdünnungen (Tracer: T010A; Tracer-Verdünnung: 1:50.000;  $\lambda_{ex}$  = 450 nm; n = 3; 1s).

Die Atrazinkalibrierung mit der höchsten Antikörperkonzentration (1:1.000) zeigt zwar die höchsten Absorptionssignale, allerdings ist der Testmittelpunkt auch am höchsten. Mit zunehmender Antikörperverdünnung nimmt die Absorption ab und der Testmittelpunkt verschiebt sich zu kleineren Konzentrationen. Es wurden die in Tabelle 15 aufgelisteten Testmittelpunkte bzw. Nachweisgrenzen erhalten.

Tabelle 15: Testmittelpunkte und Nachweisgrenzen der Atrazinkalibrierung mit unterschiedlichen Antikörperverdünnungen.

Verdünnung	Testmittelpunkt [ng/L]	LOD ( $3s_B$ ) [ng/L]
1:1.000	219	n.e.
1:5.000	149	7
1:10.000	129	5
1:50.000	126	39

n.e. nicht ermittelbar

Bei den nachfolgenden Experimenten wurde der Antikörper in der Verdünnung 1:10.000 eingesetzt, da mit dieser Verdünnung sowohl eine niedrige Nachweisgrenze als auch ein niedriger Testmittelpunkt erhalten wird. Bei der Antikörperverdünnung 1:50.000 ist zwar der Testmittelpunkt geringfügig kleiner, allerdings ist die Nachweisgrenze durch die niedrige Absorption deutlich höher.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass sich das optimierte ELISA-Messverfahren mit Nachweisgrenzen im unteren ng/L-Bereich als sehr empfindliche Methode auszeichnet. Abb. 45 zeigt eine typische mit den optimierten Bedingungen ermittelte Kalibrierkurve.

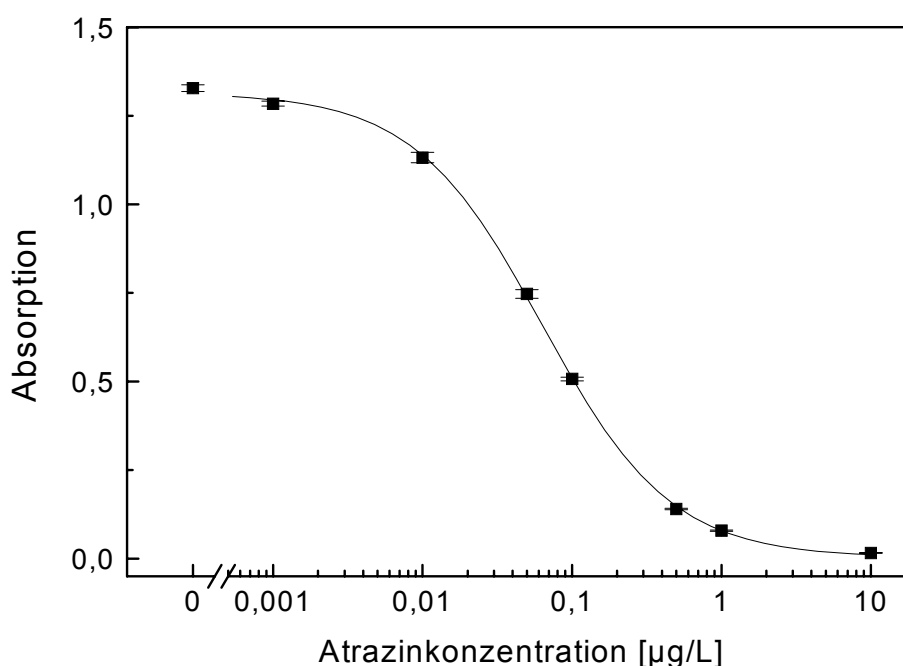


Abb. 45: Typische Kalibrierkurve mit den optimierten ELISA-Bedingungen (Tracer: T010A; Tracerverdünnung: 1:50.000; Antikörperverdünnung: 1:10.000;  $\lambda_{ex}$  = 450 nm; n = 4; 1s).

Die Nachweisgrenze liegt bei dieser Messung bei 0,4 ng/L, der Testmittelpunkt bei 63 ng/L. Der Messbereich umfasst nahezu drei Größenordnungen, womit sich das ELISA-Verfahren besonders gut zur Bestimmung des Abbaus von Atrazin eignet. Wegen der beschriebenen Vorteile wurde das ELISA-Messverfahren in dieser Arbeit zur Bestimmung des photokatalytischen Abbaus von Atrazin eingesetzt.

Die in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Experimente zum photokatalytischen Abbau von Atrazin an verschiedenen Partikeln wurden sowohl in rein wässriger als auch in gepufferter Suspension durchgeführt. Deshalb wurde der Einfluss der Salzkonzentration der Probe auf die ELISA-Bestimmung untersucht. Dazu wurden Atrazinkalibrierungen in destilliertem Wasser, in PBS (Phosphat-Kochsalz-Puffer)/Wassergemisch (50:50 v/v) und in reinem PBS verglichen. Der Übersichtlichkeit halber ist in Abb. 46 nur der Vergleich der Kalibrierkurven in Wasser und in PBS dargestellt.

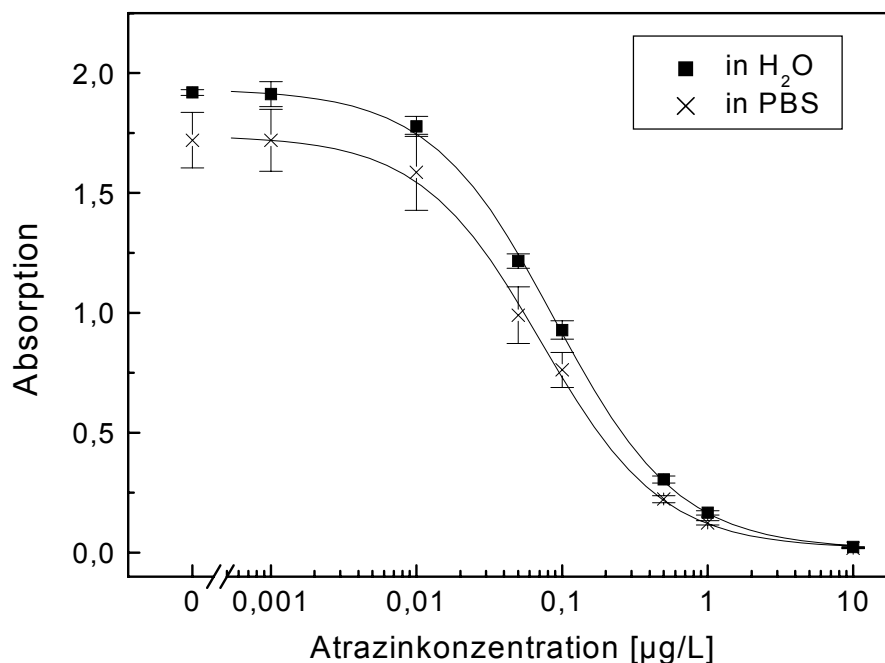


Abb. 46: Kalibrierkurven von Atrazin in reinem Wasser und in PBS (Tracer: T010A; Tracerverdünnung: 1:50.000; Antikörperverdünnung: 1:10.000;  $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ;  $n = 4$ ; 1s).

Man erkennt deutlich eine Verschiebung der Kalibrierkurven bei verschiedenen Salzkonzentrationen. Ein Einfluss des pH-Werts kann bei diesen Messungen ausgeschlossen werden, da zu den Kalibrierlösungen in die Kavitäten der Mikrotiterplatte jeweils noch 100 µL PBS zugegeben wurden und damit der pH-Wert bei allen Kalibrierreihen konstant war. Daraus lässt sich folgern, dass es sich bei der beobachteten Verschiebung der Kalibrierkurven um einen Salzeffekt handelt. Bezogen auf den Testmittelpunkt der Kalibrierung in PBS liegen die Testmittelpunkte der Kalibrierungen im PBS/Wassergemisch (50:50 v/v) um 8,4 % und im reinen Wasser um 23,3% höher. Durch den sigmoidalen Kurvenverlauf ist damit gerade im niedrigen Konzentrationsbereich eine Überbestimmung von bis zu 230 % möglich, wenn eine wässrige Probe mit PBS-gepufferten Standards ver-



glichen wird. Damit wird die Notwendigkeit demonstriert, die jeweiligen Proben immer gegen die entsprechenden Standards zu vermessen. Da der Salzgehalt der einzelnen Pufferchargen auch leicht schwanken kann, wurden Proben und Standards immer mit der gleichen Puffercharge angesetzt.

### Bestimmung der Kreuzreaktivitäten

Bei der Bilanzierung des photokatalytischen Abbaus von Atrazin mittels ELISA muss sichergestellt werden, dass die Abbauprodukte das Messsignal nicht signifikant beeinflussen. Der Mechanismus des Abbaus von Atrazin an belichtetem  $\text{TiO}_2$  wurde bereits in Kapitel 2.4.2.3 besprochen und ist in Abb. 10 dargestellt. Die Kreuzreaktivitäten der mit Zahlen gekennzeichneten Metaboliten wurden bestimmt, indem der Testmittelpunkt der Atrazinstandardkurve zum Testmittelpunkt der Standardkurve des Metaboliten in Relation gesetzt wurde:

$$\text{KR} = \frac{C(\text{Atrazin})}{C(\text{Metabolit})} \times 100 \% \quad \text{Gleichung 5}$$

KR: Kreuzreaktivität des Metaboliten [%],

C(Atrazin): Testmittelpunkt der Atrazinstandardkurve [ $\mu\text{g/L}$ ],

C(Metabolit): Testmittelpunkt der Standardkurve des Metaboliten [ $\mu\text{g/L}$ ], der auf der gleichen Mikrotiterplatte gemessen wurde wie die Atrazinstandardkurve.

Die ermittelten Kreuzreaktivitäten sind in Tabelle 16 aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kreuzreaktivitäten der Atrazinmetabolite gering sind. Die höchste Kreuzreaktivität besitzt Desethylatrazin (3) mit 3,0 %. Die anderen Werte liegen teilweise weit unter 1 %. Besonders die desalkylierten Metabolite zeigen sehr geringe Kreuzreaktivitäten. Es kann gefolgert werden, dass die Atrazinmessung nicht wesentlich durch die Abbauprodukte beeinflusst wird. Weiter ist eine sehr gute Übereinstimmung der Messdaten mit den Literaturdaten festzustellen. Die Kreuzreaktivität von zwei Metaboliten (2-Amino-4-chlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin und 2-Chlor-4,6-dihydroxy-1,3,5-triazin) wurde nicht bestimmt, weil diese kommerziell nicht erhältlich sind. Da die Kreuzreaktivität des nächst höheren Abbauprodukts Desalkylatrazin nur 0,02 % beträgt, ist nicht von einer Beeinflussung der Atrazinmessung auszugehen.

Tabelle 16: Kreuzreaktivitäten der Atrazin-Abbauprodukte im Vergleich zu Literaturdaten. Die Zahlen entsprechen den Bezeichnungen in Abb. 10. Bei den Metaboliten (3), (4) und (6) gibt s die einfache Standardabweichung von 3 Messungen mit jeweils 96 Messpunkten wieder. Bei den Metaboliten (5), (7) und (8) wurde der Fehler abgeschätzt.

Analyt	Kreuzreaktivität $\pm s$ [%]	Literatur <sup>(1)</sup> [%]
Atrazin (1)	100	100
Desethylatrazin (3)	$3,0 \pm 0,5$	3,4
Desisopropylatrazin (4)	$0,73 \pm 0,02$	0,74
Desalkylatrazin (6)	$0,019 \pm 0,001$	0,014
Ammelid (7)	$0,001^2 \pm 0,0003$	
Ammelin (5)	$0,0001^2 \pm 0,00005$	
Cyanursäure (8)	$0,0001^2 \pm 0,00005$	
Hydroxyatrazin (2)		0,000025 <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Winklmaier et al. 1997

<sup>(2)</sup> Infolge Löslichkeitsproblemen extrapoliert

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich Immunoassays infolge der hohen Empfindlichkeit, des großen Messbereichs und der niedrigen Kreuzreaktivitäten als gut geeignete Methode zur Bilanzierung des photokatalysierten Atrazinabbaus herausgestellt haben.

### 3.2.2 Entwicklung eines geeigneten Bestrahlungsaufbaus

Die photokatalytische Aktivität von natürlichen Partikeln und modifizierten Zementproben wird der Erwartung nach deutlich geringer als die von bekannten Photokatalysatoren sein. Daher mussten zu ihrer Untersuchung die Versuchsbedingungen so eingestellt werden, dass selbst geringe photokatalytische Aktivitäten noch empfindlich nachgewiesen werden können. Aus diesem Grund wurde neben der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Verbesserung der Nachweisgrenzen von Atrazin der Bestrahlungsaufbau optimiert.

#### 3.2.2.1 Charakterisierung der Strahlungsquelle

Photokatalytisch aktive Halbleiter absorbieren meist im UV-Bereich des Sonnenspektrums, allerdings haben einige auch Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich (vgl. Tabelle 1). Folglich werden photokatalytische Prozesse meist mit UV-Strahlern oder Sonnensimulatoren untersucht. Dabei haben UV-Strahler gerade bei der Untersuchung der gängigsten Photokatalysatoren wie  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZnO}$  den Vorteil, diese effektiv anzuregen und schnell photokatalytische Prozesse in Gang zu setzen. Des weiteren besteht die Möglichkeit, mit UV-Strahlung nicht nur den photokatalytischen, sondern auch den photolytischen Abbau zu fokussieren, was zu einem verbesserten Schadstoffabbau führt. Allerdings soll in dieser Studie nicht der Abbau fokussiert werden, sondern der natürliche photokatalytische Abbau von Schadstoffen untersucht werden. Daher sollte die Strah-

lungsquelle so gestaltet sein, dass natürliche Bedingungen simuliert werden können. Ein Sonnensimulator ist daher als Strahlungsquelle am besten geeignet. Die emittierte Strahlung umfasst das gesamte Absorptionsspektrum der verschiedenen Photokatalysatoren, die in der Natur ihre Wirkung entfalten können. Weiterhin wird der photolytische Abbau nicht durch verstärkte UV-Strahlung künstlich beschleunigt.

Trotzdem wurden vor der Anschaffung eines Sonnensimulators Untersuchungen mit einem Quecksilbermitteldruckstrahler durchgeführt. Als Folge der ausgeprägten Atrazinphotolyse (mit einer Halbwertszeit von 7,8 min) und der nicht deutlich messbaren Veränderung des Atrazinabbaus durch Zugabe von  $\text{TiO}_2$  wurden diese Experimente jedoch abgebrochen und ein Sonnensimulator zur Bestrahlung eingesetzt.

Zuerst wurde das vom Sonnensimulator emittierte Spektrum mit dem natürlichen Sonnenspektrum verglichen. Dazu wurde die spektrale Bestrahlungsstärke der emittierten Strahlung mit einem Spektralradiometer von Kooperationspartnern des GSF-Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit bestimmt. Die Messung erfolgte im Abstand von 26 cm unterhalb der Filterscheibe des Sonnensimulators. Die Eingangsoptik des Spektralradiometers (Diffusor) wurde mit einem Objektträger abgedeckt, um die Situation bei der Probenexposition zu simulieren (vgl. Aufbau Bestrahlungskammer, Kapitel 3.2.2.2). Das Spektralradiometer wurde vorher mit einer 100 W Kalibrierlampe kalibriert. Das mit diesen Bedingungen gemessene simulierte Sonnenspektrum wird in Abb. 47 mit dem natürlichen Sonnenspektrum, aufgenommen an einem unbewölkten Apriltag in Neuherberg, verglichen.

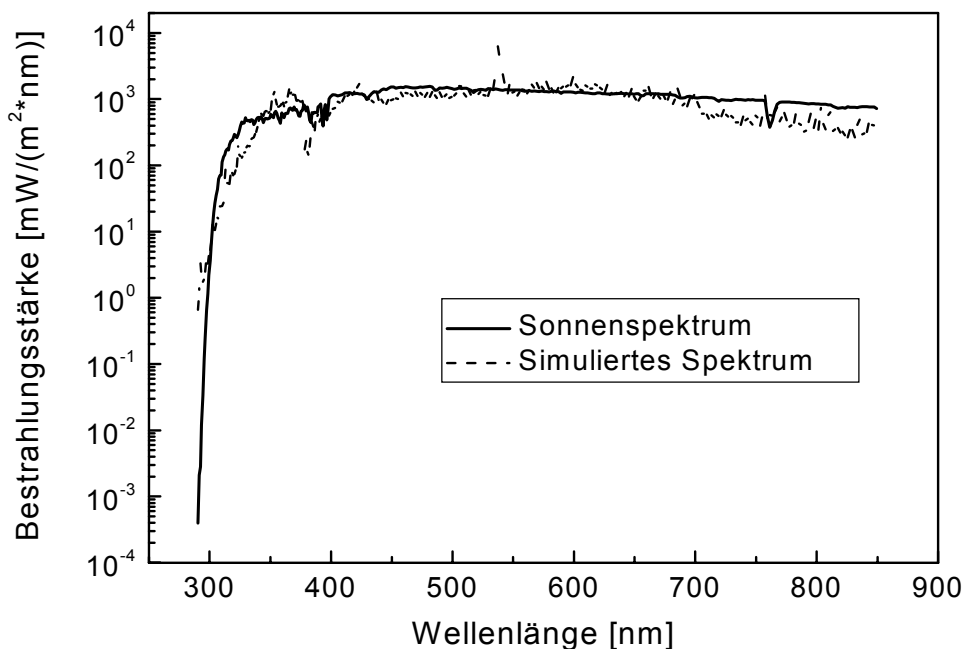


Abb. 47: Vergleich des vom Sonnensimulator emittierten Spektrums ( $x = 26$  cm; Abdeckung mit Objektträger) mit dem Sonnenspektrum (sonnig; 17.4.96; mittags bei 52 Grad Sonnenhöhe; Ozon ca. 320 Dobson-Einheiten; Neuherberg; Deutschland).

Mit Ausnahme schmalbandiger Emissionsspitzen (z.B. bei ca. 540 nm), die durch Emissionen von Iodiden der Seltenen Erden der Metallhalogenidlampe verursacht wurden [Herrmann, 2002], ist eine gute Übereinstimmung der beiden Spektren festzustellen. Mit den gewählten Versuchsbedingungen lassen sich also Sonnenspektren eines warmen Frühlingstags in den hiesigen Breiten simulieren. Folglich ist der Sonnensimulator gut zur Simulation natürlicher Bedingungen geeignet. Daher wurde der oben beschriebene Aufbau (Abstand zwischen Sonnensimulator und Probe: 26 cm), falls nicht anders angegeben, für alle folgenden Experimente beibehalten. Sollten geringere oder stärkere Bestrahlungsstärken gewünscht werden, können diese durch Veränderung des Abstands realisiert werden.

Es ist zu beachten, dass die Einführung von Glasobjektträgern zur Probenabdeckung (vgl. Aufbau Bestrahlungskammer, Kapitel 3.2.2.2) eine stärkere Annäherung des simulierten Sonnenspektrums an das reale Sonnenspektrum bewirkt. Ohne Glasobjektträger wäre der UV-B-Anteil der simulierten Sonnenstrahlung zu hoch. Der Glasobjektträger wirkt damit sowohl als Probenabdeckung als auch als zusätzlicher StrahlungsfILTER.

Während der Abbauxperimente wurden acht Probekammern bestrahlt. Um eine konstante Bestrahlung der verschiedenen Probekammern zu gewährleisten, wurde die spektrale Bestrahlungsstärke an den acht vorgegebenen Positionen gemessen. Die Messpunkte entsprechen der Mitte der jeweiligen Probe-Position. Die integrierte Bestrahlungsstärke im Bereich von 280 – 315 nm (UV-B) ist in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Integrierte Bestrahlungsstärke des Sonnensimulators im Bereich von 280 – 315 nm (UV-B) an den acht Probe-Positionen in  $\text{W m}^{-2}$ .

Position	$I_{(280-315 \text{ nm})}$
1	0,475
2	0,499
3	0,494
4	0,478
5	0,482
6	0,448
7	0,437
8	0,434

Die integrierte Bestrahlungsstärke im UV-B Bereich beträgt im Mittel  $0,468 \text{ W m}^{-2}$ . Die maximalen Abweichungen liegen bei  $\pm 7 \%$  an Position 2 und 8. Damit kann von einer nahezu gleichmäßigen Bestrahlung der einzelnen Probekammern ausgegangen werden.

Der Sonnensimulator ist daher mit zusätzlichem Glasfilter gut zur Simulation von natürlicher Sonnenstrahlung und als homogene Strahlungsquelle zur Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften von verschiedenen Partikelsystemen geeignet.

### 3.2.2.2 Wahl und Charakterisierung der Bestrahlungseinheit

Die ersten Bestrahlungsexperimente wurden aufbauend auf den Arbeiten von Gahr (1997) mit wässrigen Partikelsuspensionen in einer Filterkuvette durchgeführt. Die Filterkuvette kann mit bis zu 89 mL Partikelsuspension gefüllt werden. Um eine Verdunstung der Probe als Folge der großen Wärmeleistung des Sonnensimulators zu vermeiden, wurde die Kuvette dicht verschlossen. Daraufhin wurde die Partikelsuspension unter starkem Rühren bestrahlt. Die optische Schichtdicke betrug 5 cm. In Abb. 48 ist der Abbau von Atrazin an verschiedenen Partikelsystemen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer dargestellt.

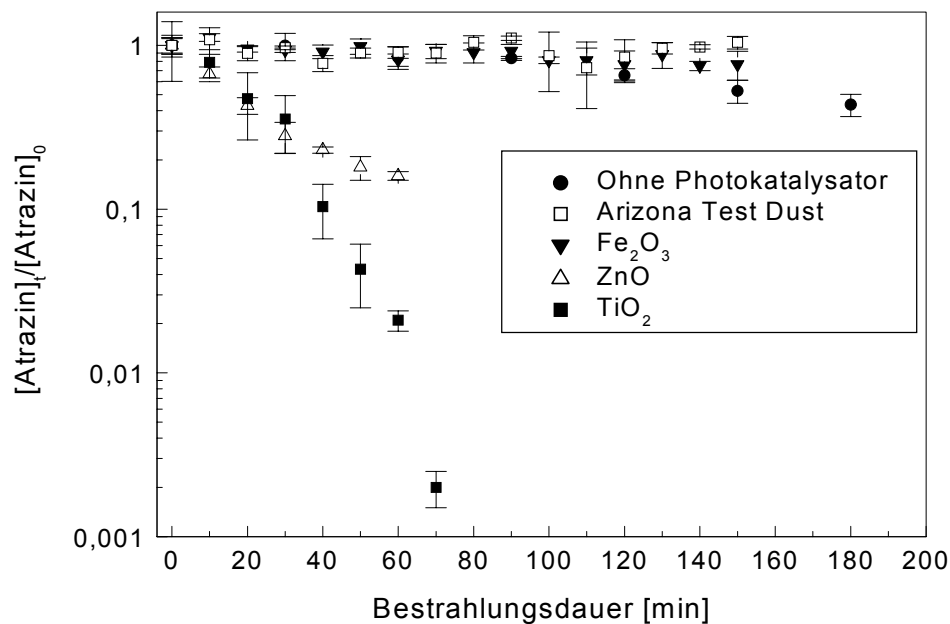


Abb. 48: Zeitlicher Verlauf der Atrazinkonzentration bei Bestrahlung verschiedener Partikelsuspensionen in einer Filterkuvette ( $[Partikel] = 0,5 - 5 \text{ g/L}$ ;  $[Atrazin]_0 \approx 1 \text{ } \mu\text{g/L}$ ;  $l = 5 \text{ cm}$ ;  $V = 50 \text{ mL}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $x = 11 \text{ cm}$ ;  $n = 4$ ;  $1s$ ).

Die Bestrahlung von Titandioxid und Zinkoxid bewirkt einen schnellen Atrazinabbau. Eisenoxid und Straßenstaub (Arizona Test Dust) zeigen dagegen keine photokatalytische Aktivität. Die Bestrahlung dieser Suspensionen hat wie die direkte Photolyse ohne Partikel einen langsamen Atrazinabbau zur Folge.

Problematisch war bei diesem Versuchsaufbau jedoch, dass die Suspensionen eine hohe optische Dichte besaßen. Folglich war die Eindringtiefe der Strahlung in die Suspension begrenzt. UV-VIS-Absorptionsmessungen der Straßenstaubsuspension ( $5 \text{ g/L}$ ) bestätigten dies. Selbst bei einer Schichtdicke von  $0,3 \text{ cm}$  trat noch Totalabsorption auf. Dadurch liegt in der Suspension ein Strahlungsgradient vor, der von den Lichtstreuungseigenschaften und der Konzentration der Partikel sowie der Rührgeschwindigkeit abhängt. Die unterschiedliche Eindringtiefe der Strahlung ist für den Vergleich von verschiedenen Photokatalysatoren hinderlich.

Zur Verringerung der Schichtdicke wurde ein neuer Aufbau gewählt, bei dem 10 mL der Partikelsuspension bzw. Atrazinlösung in eine Petrischale (Innendurchmesser 5 cm) gefüllt wurden. Die Schichtdicke wurde dadurch von 5 cm auf 0,5 cm verringert.

Weiterhin kann bei diesem Aufbau - im Gegensatz zur Filterkuvette - der Photokatalysator sowohl in Suspension als auch auf einer Oberfläche immobilisiert vorliegen. Die Aktivität von Photokatalysatoren in Suspension ist in der Regel höher als im immobilisierten System (vgl. Kapitel 2.5). Allerdings können durch Immobilisierung der Partikel bestimmte natürliche Gegebenheiten - wie z.B. die Umsetzung des Schadstoffs an Bodenpartikeln oder an auf Oberflächen deponierten Aerosolpartikeln - besser simuliert werden. Deshalb sollte die verwendete Bestrahlungseinheit für beide Systeme einsetzbar sein.

Mit diesem Aufbau wurde nun die Messbarkeit eines möglichen photokatalytischen Effekts von partikulären Umweltsystemen ermittelt. Dazu wurden exemplarisch zwei Partikelgruppen untersucht, die auf der Innenseite der Petrischale immobilisiert wurden. Nach Zugabe der Atrazinlösung wurde die Petrischale zur Verminderung der Verdunstung sowohl mit einer Quarzscheibe verschlossen als auch mit einer Eiskühlung umgeben. Der gesamte Aufbau wurde auf einem Schüttler für Mikrotiterplatten unter stetiger Durchmischung bestrahlt. Die Konzentrations-Zeit-Diagramme sind in Abb. 49 dargestellt.

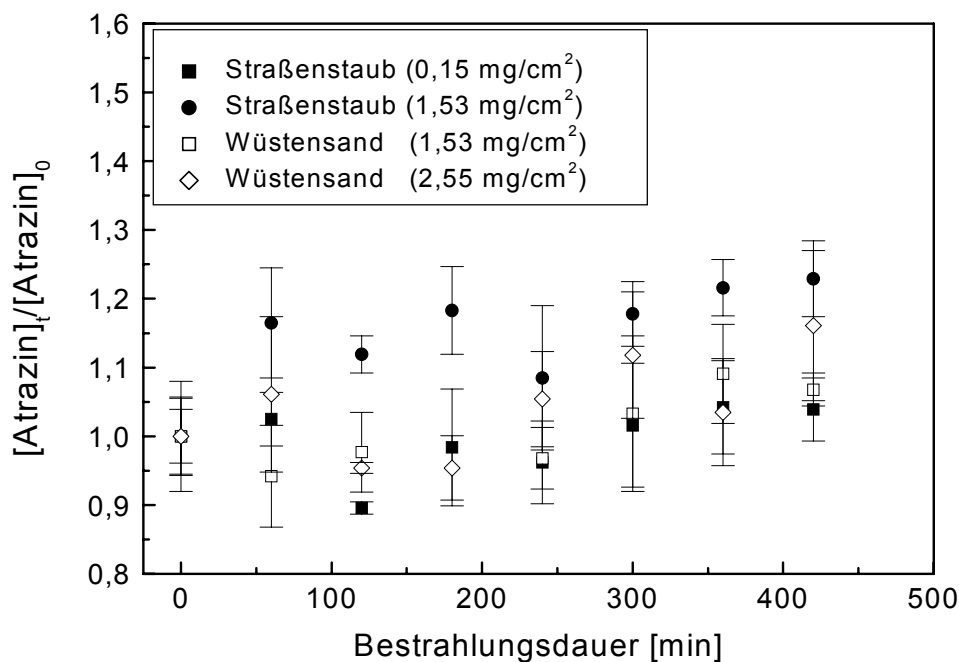


Abb. 49: Zeitlicher Verlauf der Atrazinkonzentration bei Bestrahlung von immobilisierten Umweltpartikelsystemen unterschiedlicher Konzentration ( $[Atrazin]_0 \approx 5 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 10 \text{ mL}$ ;  $l = 0,5 \text{ cm}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $x = 11 \text{ cm}$ ;  $n = 6$ ;  $1 \text{ s}$ ).

Die Atrazinkonzentration bleibt bei Bestrahlung der beiden Partikelgruppen über einen Zeitraum von 420 min nahezu konstant bzw. steigt leicht an. Somit lässt sich auch mit diesem Aufbau keine photokatalytische Aktivität der Realproben nachweisen. Der leichte Anstieg der Atrazinkonzentration mit zunehmender Bestrahlungsdauer kann auf Ver-

dunstungseffekte zurückgeführt werden. Hierdurch wird deutlich, dass das Verschließen der Reaktionskammer mit einer Quarzplatte und die manuelle Kühlung nicht ausreichen, um Verdunstungseffekte auszuschließen. Bei diesem Aufbau wirkt sich weiterhin nachteilig aus, dass es sich um eine Eintopfreaktion handelt. Um das Gleichgewicht der Reaktion nicht zu stören, konnten bei der Probenahme nur sehr geringe Volumina ( $100 \mu\text{L}$ ) entnommen werden. Deshalb musste die Probe verdünnt werden, um für eine Sechsfachbestimmung im ELISA ausreichendes Volumen sicherzustellen. Folglich mussten vergleichsweise hohe Atrazinkonzentrationen ( $5 \mu\text{g/L}$ ) eingesetzt werden, was die Empfindlichkeit der Messung vermindert (vgl. Kapitel 3.2.4.1.1).

Insgesamt können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden:

- 1) Die untersuchten Partikel sind photokatalytisch inaktiv und/oder
- 2) die photokatalytische Aktivität der Proben kann nicht empfindlich genug gemessen werden.

Um die Empfindlichkeit der Messung zu steigern, wurde eine neue Bestrahlungskammer konstruiert. Sie besteht aus einem kühlbaren Messingblock, in den Aussparungen für acht Reaktionsräume gefräst sind. Der Schnitt durch einen Reaktionsraum ist in Abb. 50 schematisch dargestellt. Der Raum wird nach unten durch einen Objektträger begrenzt, auf dem der Photokatalysator immobilisiert werden kann. Die bestrahlte Fläche beträgt  $15,4 \text{ cm}^2$ . Durch eine Teflondichtplatte wird ein Reaktionsraum geschaffen, in dem maximal  $7,7 \text{ mL}$  der Atrazinslösung bzw. Photokatalysatorsuspension vorgelegt werden kann. Nach oben ist die Reaktionskammer mit einem Messingdeckel und einem weiteren Glasobjektträger dicht verschlossen.

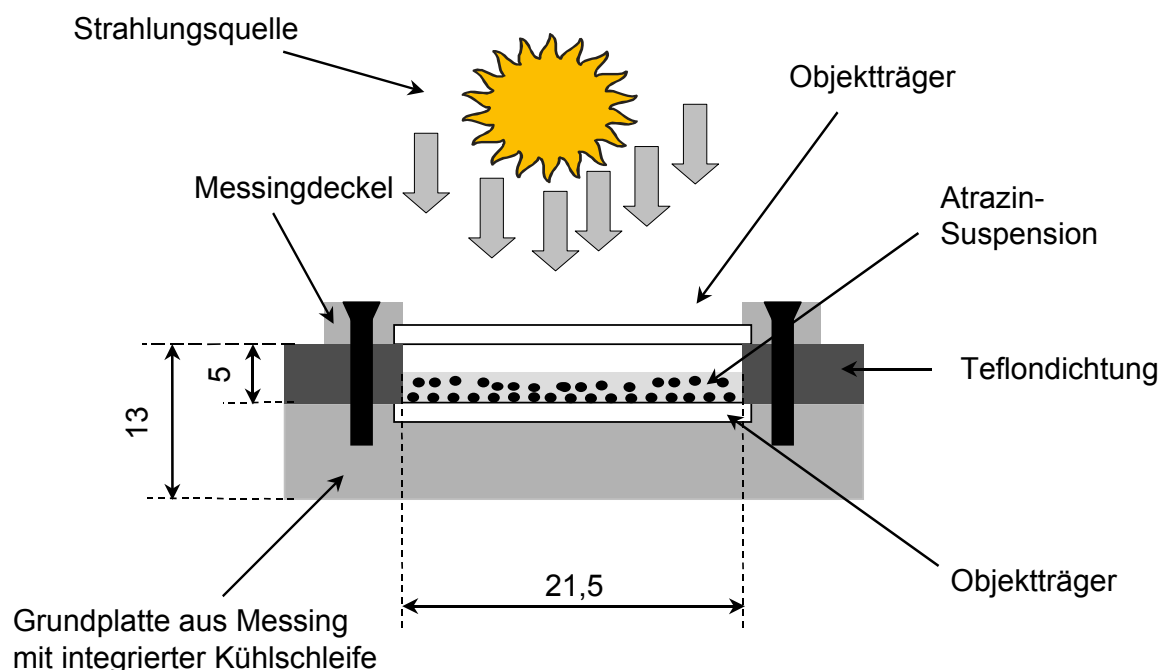


Abb. 50: Schematischer Schnitt durch einen Reaktionsraum der Bestrahlungskammer. Die Maße sind in mm angegeben.

Dieser Aufbau hat im Vergleich zur vorher beschriebenen Versuchsanordnung folgende Verbesserungen:

- Da die Proben automatisch gekühlt werden, können Abbauxperimente über mehrere Tage durchgeführt werden. Bei längeren Messzeiten kann ein langsamer photokatalytischer Abbau von Atrazin besser bestimmt werden.
- Für jede Probe steht ein eigener Messraum zur Verfügung. Dadurch kann einerseits die Atrazinkonzentration niedriger gestaltet werden, da die Aliquote nicht wie bisher zur ELISA-Messung verdünnt werden müssen. Andererseits kann das Probevolumen so gering wie möglich gehalten werden. Insgesamt verringert sich die absolute Zahl von Atrazinmolekülen im Verhältnis zur Katalysatoroberfläche. Dadurch soll der photokatalytische Effekt maximiert werden.
- Durch das geringe Probevolumen sinkt die Schichtdicke, die durch Streuung und Absorption einen verlangsamenden Einfluss auf den Abbau der untersuchten Substanzen hat, auf einen minimal möglichen Wert.

Bei Verwendung dieser Bestrahlungskammer sollten selbst geringe photokatalytische Effekte gut detektierbar sein. In Abb. 51 ist ein Photo der konstruierten Bestrahlungskammer abgebildet.



Abb. 51: Aufnahme der konstruierten Bestrahlungskammer.



### 3.2.3 Photolyse und Hydrolyse

Um die Relevanz des photokatalysierten Atrazinabbaus unter umweltrelevanten Bedingungen zu beurteilen, ist es erforderlich, diesen mit dem abiotischen Atrazinabbau ohne Partikel zu vergleichen. Zum abiotischen Abbau von Atrazin in der Umwelt tragen die direkte Photolyse und die Hydrolyse bei. Da ohne Bestrahlung innerhalb von 20 Stunden kein Atrazinabbau durch Hydrolyse festgestellt wurde, wird im Folgenden nur auf die Photolyse eingegangen. In natürlicher Umgebung wird Atrazin mit Halbwertszeiten von 3 bis 335 Tagen photolysiert (vgl. Kapitel 2.4.2.3). Zur Einschätzung der Photolyse von Atrazin durch die in dieser Arbeit verwendete Strahlungsquelle wurde in Abb. 52 das Absorptionsspektrum einer Atrazinlösung dem Emissionsspektrum des Sonnensimulators gegenübergestellt.

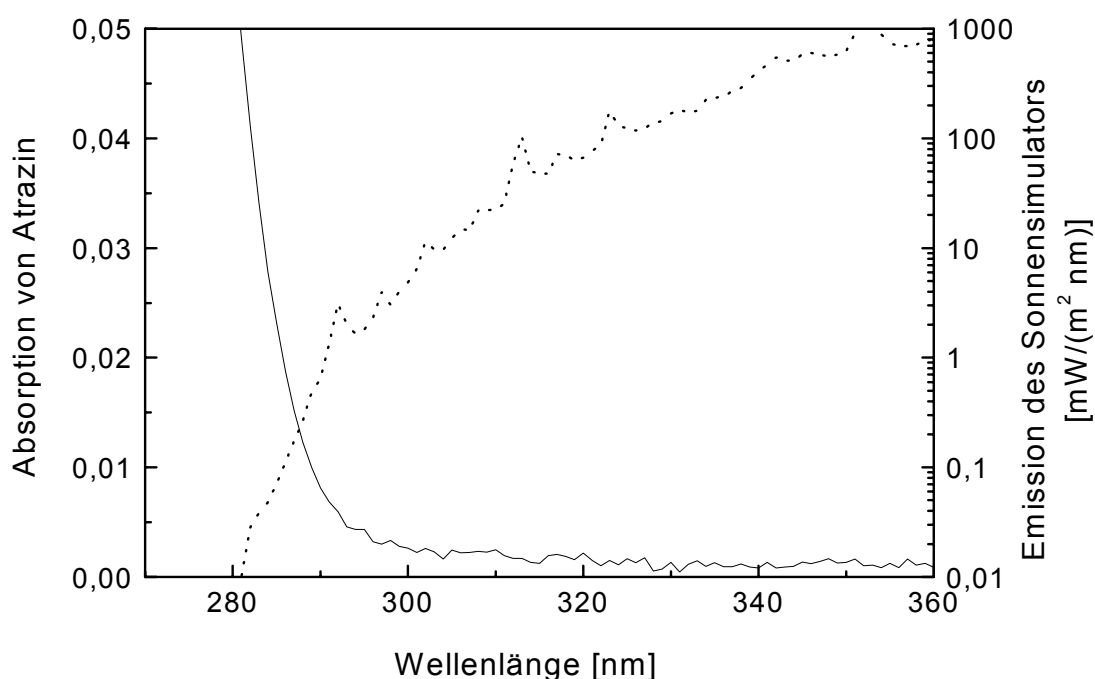


Abb. 52: Absorptionsspektrum einer Atrazinlösung (—,  $c = 10 \text{ mg/L}$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ ) und Emissionsspektrum des Sonnensimulators (---) von 270 bis 360 nm.

Die Emissionen des Sonnensimulators sind im Spektralbereich, in dem Atrazin absorbiert ( $< 295 \text{ nm}$ ), sehr niedrig (man beachte die logarithmische Skalierung). Der kleine Überschneidungsbereich der beiden Spektren lässt bei Bestrahlung mit dem Sonnensimulator nur geringen photolytischen Atrazinabbau erwarten. Der photokatalytische Effekt sollte daher im Vergleich zur direkten Photolyse gut bestimmbar sein.

Daraufhin wurde der photolytische Abbau von Atrazin durch simulierte Sonnenstrahlung quantitativ gemessen. Da eine mögliche pH-Abhängigkeit der Atrazinphotolyse literaturbeschrieben ist (vgl. Kapitel 2.4.2.3), wurden die Ratenkoeffizienten des photolytischen Atrazinabbaus in verschiedenen gepufferten Lösungen bestimmt. Zusätzlich wurde die

Messung in ungepufferter Lösung wiederholt, um den Einfluss der Ionenstärke zu berücksichtigen. In Abb. 53 ist der photolytische Atrazinabbau in ungepufferter (pH 5,5) und gepufferter Lösung (pH 5,5 und pH 7,6) dargestellt.

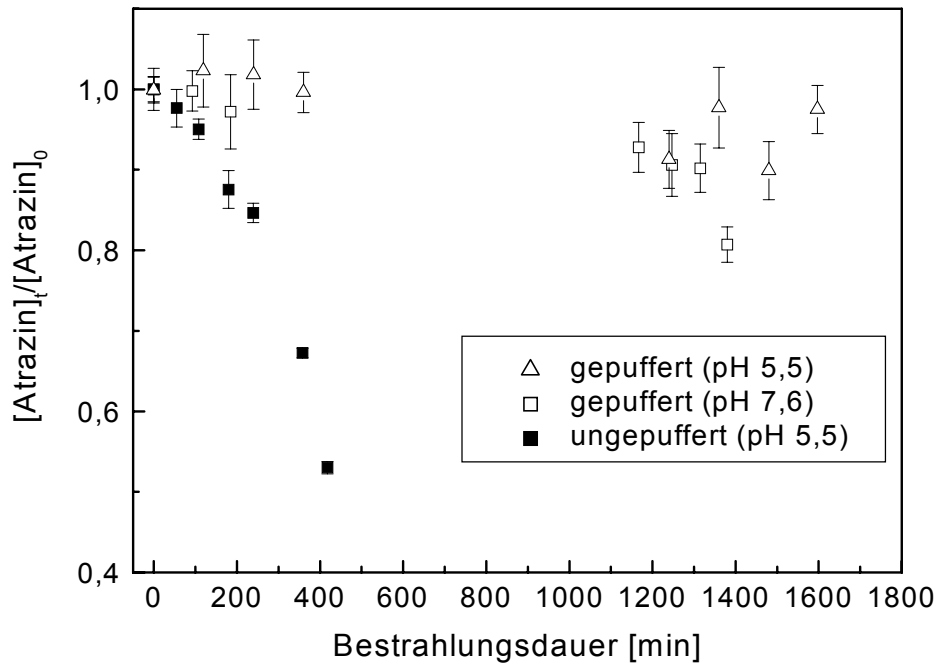


Abb. 53: Photolytischer Abbau von Atrazin in gepufferter (PBS; pH 7,6; sowie PBS + HCl; pH 5,5) und ungepufferter Lösung (pH 5,5) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ( $c_0 = 500 \text{ ng/L}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 0,5 \text{ mm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ;  $n = 4$ ;  $1s$ ).

Die gemessenen Ratenkoeffizienten des photolytischen Atrazinabbaus variieren bei unterschiedlichen pH-Werten bzw. Ionenstärken um eine Größenordnung. In destilliertem Wasser (pH 5,5) wurde ein Ratenkoeffizient von  $1,3 \pm 0,1 [10^{-3}/\text{min}]$  ermittelt. In gepufferter Lösung lagen die Werte um eine Zehnerpotenz niedriger. Bei auf pH 5,5 gepuffertem Wasser wurde ein Ratenkoeffizient in der gleichen Größenordnung wie in auf pH 7,6 gepuffertem Wasser bestimmt ( $0,05 \pm 0,02$  bzw.  $0,10 \pm 0,03 [10^{-3}/\text{min}]$ ). Dies weist auf eine Abhängigkeit der Atrazinphotolyse von der Ionenstärke der Lösung hin.

Nguyen und Zahir beschrieben 1999 die Verlangsamung der Photolyse des Herbizids Paraquat (Methylviologen) durch die Zunahme der Ionenstärke. Dieser Effekt wird mit der Bildung von Ionenpaaren des angeregten (geladenen) Paraquats mit Anionen der Lösung erklärt, die als Konkurrenzreaktion zur Homolyse den Abbau verlangsamt. Inwieweit sich diese Ergebnisse auf ungeladene Moleküle wie Atrazin übertragen lassen, bleibt offen.

Um eine Abhängigkeit der Atrazinphotolyse von der Ionenstärke genauer zu untersuchen, wurden Absorptionsspektren von Atrazinlösungen gleicher Konzentration, aber mit unterschiedlichen Ionenstärken aufgenommen. Wäre gerade im relevanten Wellenlängenbereich von 280 – 300 nm eine Verschiebung der Absorption von Atrazin mit der Ionenstärke

erkennbar, würde dies auf eine Abhängigkeit der Atrazinphotolyse von der Ionenstärke hinweisen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 54 dargestellt.

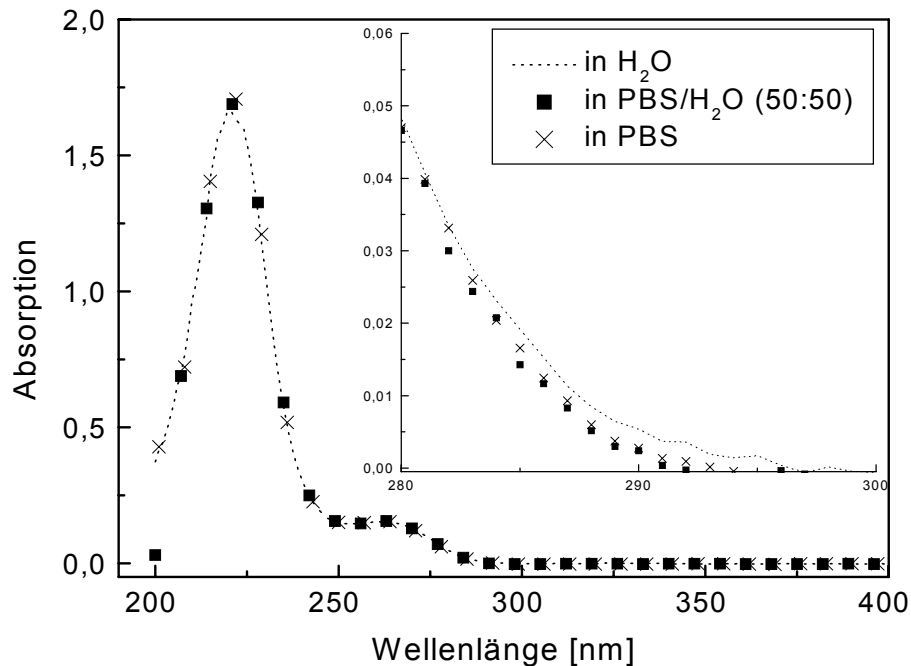


Abb. 54: UV-VIS-Spektren von Atrazinlösungen ( $c = 10 \text{ mg/L}$ ) bei unterschiedlichen Pufferbedingungen; Wellenlängenbereich 280 – 300 nm rechts oben vergrößert ( $l = 1 \text{ cm}$ ).

Es ist keine signifikante Verschiebung des Absorptionsspektrums mit zunehmender Ionenstärke zu erkennen. Bei Vergrößerung des Wellenlängenbereichs von 280 – 300 nm wird allerdings sichtbar, dass die Absorption von Atrazin in den gepufferten Lösungen leicht niedriger ist als die in reinem Wasser. Dies weist darauf hin, dass der Überlappungsbereich der Absorptionsbande von Atrazin mit dem Spektrum des Sonnensimulators in gepufferter Lösung kleiner wird. Dadurch würde in gepufferter Lösung die Atrazinphotolyse verlangsamt, was mit den bei unterschiedlicher Ionenstärke gemessenen Ratenkoeffizienten übereinstimmt.

Im Gegensatz zu den in Abb. 54 dargestellten Messungen konnte bei Atrazinlösungen mit unterschiedlichen pH-Werten (pH 4 – 11) keine Korrelation des Absorptionsspektrums mit dem pH-Wert festgestellt werden.

Insgesamt kann durch die Ergebnisse der Abbauexperimente (Abb. 53) und der Absorptionmessung gefolgert werden, dass es sich bei der Beeinflussung der Atrazinphotolyse nicht um einen pH-Effekt, sondern um einen Effekt unterschiedlicher Ionenstärke handelt. Bei den bisherigen kontrovers diskutierten Studien zum photolytischen Abbau von Atrazin wurde allerdings nur der Einfluss des pH-Werts betrachtet (vgl. 2.4.2.3). Ein Einfluss der Ionenstärke wurde noch nicht berücksichtigt. Weitere Untersuchungen des abiotischen Abbaus von Atrazin sollten infolge der Ergebnisse dieser Arbeit die Betrachtung der Ionenstärke der Lösung mit einschließen. Dadurch wäre eine Möglichkeit gegeben, die

bisher sehr kontroversen Ergebnisse über die Beeinflussung der Atrazinphotolyse aufzuschlüsseln.

Insgesamt lagen die bei verschiedenen Pufferbedingungen ermittelten Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse im Bereich von 0,05 - 1,3 [ $10^{-3}/\text{min}$ ]. Diese Werte stimmen gut mit Literaturwerten überein, die bei der Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht oder bei Sonnensimulation gemessen wurden. Konstantinou et al. (2001b) ermittelten bei der Bestrahlung von Atrazin in destilliertem Wasser (pH 5,9) mit natürlichem Sonnenlicht (durchschnittliche tägliche Bestrahlungsstärke während 10 Stunden Sonnenschein:  $674 \text{ W}/\text{m}^2$ ) eine Halbwertszeit von 34,5 Tagen (vgl. Tabelle 6). Wenn man diesen Wert auf die tatsächlich bestrahlte Zeitdauer umrechnet, erhält man einen Ratenkoeffizienten von  $0,03 \times 10^{-3}/\text{min}$ . Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem in dieser Arbeit in destilliertem Wasser (pH 5,5) gemessenen Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse ( $0,05 \pm 0,02 [10^{-3}/\text{min}]$ ) überein. Ein Vergleich mit weiteren Photolysekonstanten, die durch Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht ermittelt wurden [Comber 1999], ist leider nicht möglich, da die durchschnittliche Sonnenscheindauer nicht angegeben wurde. In Sonnensimulationsexperimenten (Xenonbogenlampe) wurden in guter Übereinstimmung mit den eigenen Messungen Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse im Bereich von 0,17 - 1,6 [ $10^{-3}/\text{min}$ ] ermittelt [Schmitt et al. 1995; Konstantinou et al 2001a].

### **3.2.4 Photokatalyse**

In diesem Kapitel wird der photokatalytische Abbau von Atrazin und Phenol an Bodenproben, Aerosolpartikeln und modifizierten Zementproben mit dem an bekannten Photokatalysatoren und synthetisch hergestellten Mineralen verglichen. Dazu ist es wesentlich, die den Abbau beeinflussenden Faktoren zu kennen. Trotz intensiver Erforschung des photokatalytischen Atrazinabbaus gibt es bisher noch keine systematischen Untersuchungen, die die Beeinträchtigung der Reaktionskinetik durch unterschiedliche Versuchsbedingungen umfassend beschreiben. Folglich kann nicht auf Literaturwerte zurückgegriffen werden. Deshalb wurde das gewählte Bestrahlungssystem am Beispiel Atrazin/ $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) hinsichtlich der Parameter Substratkonzentration, Katalysatoraufbringung sowie -konzentration, Sauerstoffsättigung und Einfluss von Huminsäuren charakterisiert. Unter den Bedingungen, die bei diesen Messungen den schnellsten Atrazinabbau zeigten, wurden anschließend die Abbauexperimente mit anderen Modellpartikeln, realen Umweltproben und modifizierten Zementpartikeln durchgeführt.

#### **3.2.4.1 Modellpartikel**

Zuerst wird anhand eines Experiments beispielhaft die Datenauswertung beschrieben. In Abb. 55 ist der photokatalytische Abbau von Atrazin an immobilisiertem  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) bei Bestrahlung mit dem Sonnensimulator dargestellt.

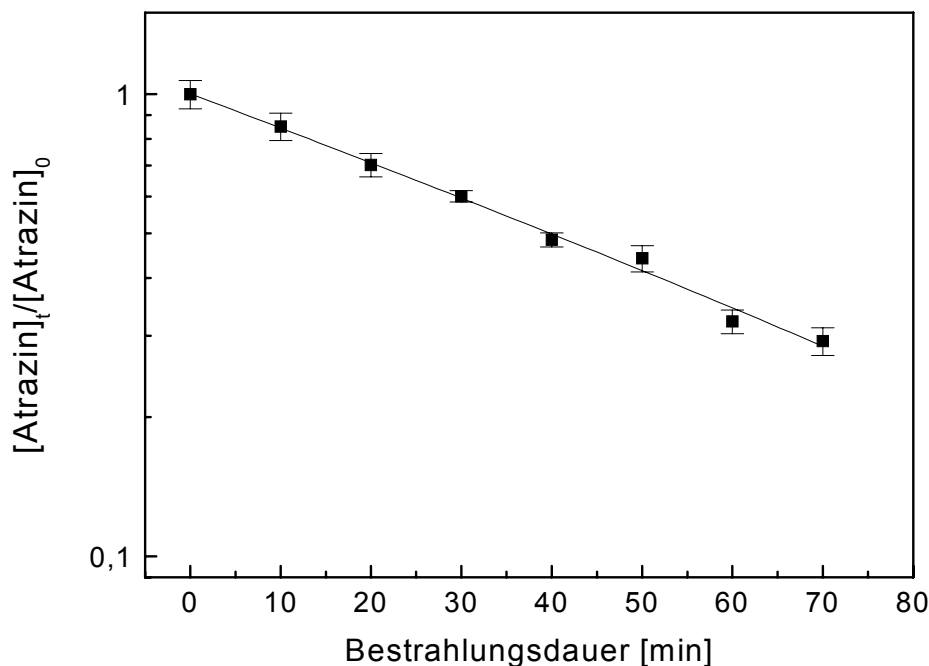


Abb. 55: Abbau von Atrazin an immobilisiertem  $\text{TiO}_2$  unter Sonnensimulation ( $[\text{TiO}_2] = 127 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ;  $[\text{Atrazin}]_0 = 5 \mu\text{g}/\text{L}$ ;  $V = 10 \text{ mL}$ ;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ;  $l = 0,5 \text{ cm}$ ;  $n = 6$ ;  $1\text{s}$ ).

Die Atrazinkonzentration sinkt exponentiell mit zunehmender Bestrahlungsdauer (man beachte die logarithmische Skalierung). Der photokatalytische Atrazinabbau folgt damit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Analoge Messungen von Konstantinou et al. (2001a) führten bei ähnlichen Versuchsbedingungen (Sonnensimulation,  $\text{TiO}_2$ ) ebenfalls zu einem Atrazinabbau 1. Ordnung.

Die ermittelte Reaktionskinetik deutet darauf hin, dass der Atrazinabbau mit Hilfe des Modells nach Langmuir-Hinshelwood (L-H) beschrieben werden kann. Wie in Kapitel 2.5 dargelegt, lassen sich photokatalytische Prozesse in der Regel bei hinreichend kleiner Substratkonzentration durch eine Abbaukinetik 1. Ordnung beschreiben (Gleichung 3). Bei größeren Schadstoffkonzentrationen ( $c > 10^{-3} \mu\text{mol}/\text{L}$ ) wird im allgemeinen eine Kinetik nullter Ordnung beobachtet [Fu et al. 1998; Hufschmidt et al. 2002]. Im Gegensatz dazu kann hier davon ausgegangen werden, dass die initiale Atrazinkonzentration ( $5 \mu\text{g}/\text{L}$ ) gering genug ist, um die in der Einleitung beschriebene Vereinfachung des Modells zum Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zu rechtfertigen.

Obwohl die Kinetik vieler photokatalytischer Prozesse durch das L-H-Modell beschrieben werden kann, stellt das Vorliegen eines Abbauverhaltens 1. Ordnung noch keinen Beweis für die Anwendbarkeit des Modells auf den Atrazinabbau an  $\text{TiO}_2$  dar. Das Verhalten nach L-H kann nur anhand von variierenden initialen Atrazinkonzentrationen bestätigt werden. Hierauf wird in Kapitel 3.2.4.1.1 näher eingegangen.

Zur Bestimmung der Ratenkoeffizienten wurden die gemessenen Abbaukurven exponentiell angepasst. Der Ratenkoeffizient  $k_{\text{tot}}$  ergibt sich aus der Steigung des exponentiellen Fits. Der Fehler des Ratenkoeffizienten wurde über Regressionsanalyse ermittelt

und gibt die Streuung der Messwerte um die Anpassung wieder. Für den in Abb. 55 dargestellten Atrazinabbau an immobilisiertem TiO<sub>2</sub> erhält man:

$$k_{\text{tot}} = 17,9 \pm 0,6 [10^{-3}/\text{min}]$$

Dieser Wert entspricht einer Halbwertszeit von 39,8 min.

Obwohl der photokatalytische Abbau von Atrazin intensiv untersucht wurde, existieren kaum kinetische Vergleichsdaten. Konstantinou et al. (2001a) untersuchten den photokatalytischen Atrazinabbau ebenfalls mit Degussa P25 bei Sonnensimulation. Sie ermittelten - bei deutlich höherer Atrazinkonzentration von 10 mg/L und ähnlicher Titandioxidkonzentration - in Suspension eine Halbwertszeit von 18,6 min ( $k_{\text{tot}} = 37,3 \times 10^{-3}/\text{min}$ ). Obwohl die Ratenkoeffizienten bei unterschiedlichen Atrazinkonzentrationen bzw. im immobilisierten und suspendierten System um etwa den Faktor 2 - 10 variieren können (vgl. Kapitel 3.2.4.1.1 und 3.2.4.1.2), soll festgehalten werden, dass die Größenordnung mit den in dieser Arbeit ermittelten Ratenkoeffizienten übereinstimmt.

### **3.2.4.1.1 Einfluss der Substratkonzentration**

Photokatalytische Prozesse folgen bei hinreichend kleinen Substratkonzentrationen in der Regel der L-H-Kinetik. Dies ist bis auf wenige Ausnahmen [Giménez et al. 1996; Singhal et al. 1997; Palmer et al. 2002] durch viele experimentelle Studien belegt worden [Terzian und Serpone 1995; Percherancier et al. 1995; Chen und Jenq 1998; Chen und Ray 1998; Kosanić 1998; Blažková et al. 2000; Wenhua et al. 2000; Bandara et al. 2001; Ku et al. 2001; Bouzaza und Laplanche 2002; Khalil et al. 2002; Muneer und Bahnemann 2002]. Nach der L-H-Theorie sollte mit zunehmender Substratkonzentration die Belegung der Katalysatoroberfläche bis zur Sättigung steigen. Daraus folgt, dass die Adsorptionswahrscheinlichkeit mit steigender Substratkonzentration abnimmt, da die Bedeckung der Oberfläche zunimmt. Eine sinkende Adsorptionswahrscheinlichkeit führt wiederum zu einer sinkenden Reaktionswahrscheinlichkeit bei heterogenen Reaktionen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass mit steigender Substratkonzentration der Ratenkoeffizient bei photokatalytischen Prozessen abnimmt. Dieser Sachverhalt wurde in der vorliegenden Arbeit an suspendiertem TiO<sub>2</sub> überprüft und ist in Abb. 56 dargestellt.

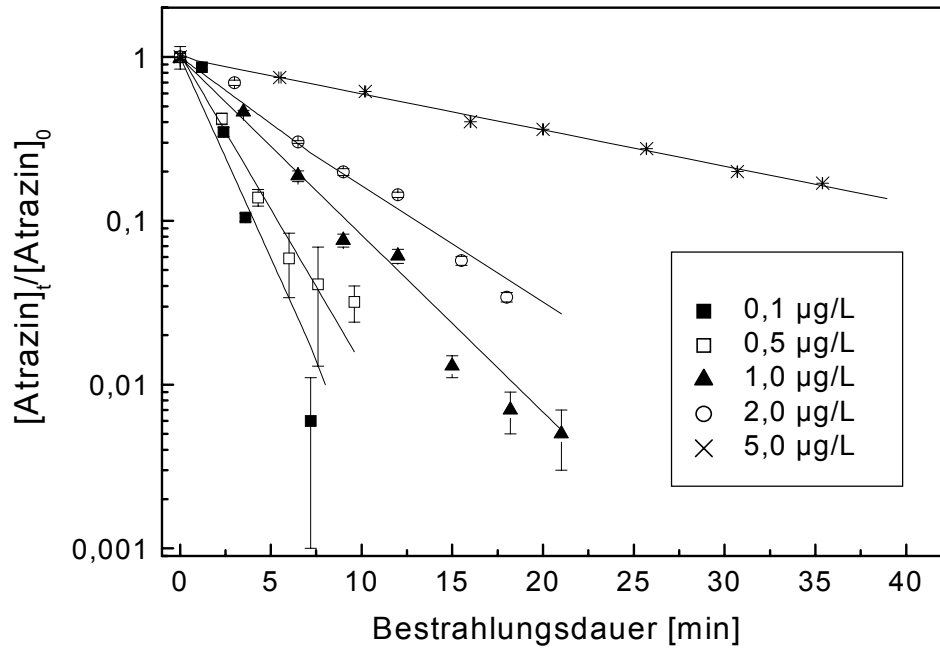


Abb. 56: Atrazinabbau an bestrahltem  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer bei variierender Ausgangskonzentrationen ( $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg/L}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 1,9 \text{ mm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ;  $n = 6$ ;  $1 \text{ s}$ ).

Der photokatalytische Atrazinabbau folgt bei allen untersuchten Ausgangskonzentrationen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Abbaukurven bei niedriger Anfangskonzentration zeigen eine größere Streuung um den exponentiellen Fit, da der Abbau sehr schnell ist und damit die Fehlermöglichkeiten, z.B. bei der Zeitmessung, steigen. Außerdem liegt die Atrazinkonzentration schon nach kurzer Bestrahlung nahe der Nachweisgrenze des ELISAs. Beim Vergleich der verschiedenen Abbaukurven ist deutlich zu erkennen, dass bei niedriger Atrazinkonzentration erwartungsgemäß höhere Ratenkoeffizienten ermittelt wurden. Die hier vorgestellte systematische Untersuchung des Einflusses der Substratkonzentration auf die Geschwindigkeit des Atrazinabbaus bestätigt die Tendenzen der Zweipunktmessungen (vgl. Kapitel 2.4.2.3) von Gahr (1997) und Pelizzetti et al. (1990a).

Zur Verifizierung des L-H-Verhaltens bei heterogenen Prozessen wird aber in der Regel nicht die Geschwindigkeitskonstante, sondern die Reaktionsrate betrachtet. Hier ist davon auszugehen, dass die Geschwindigkeit (und damit die Reaktionsrate) des photokatalytischen Abbaus maximal ist, wenn der gesamte Katalysator mit Substratmolekülen belegt ist. Folglich wird eine der Langmuir-Isothermen entsprechende Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Substratkonzentration erwartet.

Bei der Bestimmung der Reaktionsrate muss allerdings beachtet werden, dass das L-H-Modell nach Gleichung 6 die Competition der während der Photokatalyse gebildeten Intermediate nicht berücksichtigt.

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{k_2 \times K_{ad} \times c}{1 + K_{ad} \times c} \Rightarrow \frac{1}{r} = \frac{1}{K_{ad} \times k_2} \times \frac{1}{c} + \frac{1}{k_2} \quad \text{Gleichung 6}$$

mit r: Reaktionsrate,  
 $k_2$ : Oberflächenreaktionsratenkoeffizient,  
 $K_{ad}$ : Adsorptionsgleichgewichtskonstante,  
c: Konzentration von Atrazin zur Zeit t,  
t: Bestrahlungsdauer.

Um die kompetitive Adsorption der Intermediate einzubeziehen, müsste ein erweitertes L-H-Modell angewandt werden, wie es z.B. bei der Konkurrenz von Huminsäure in Kapitel 3.2.4.1.4 beschrieben wird. Der Einfachheit halber kann die Berücksichtigung der Intermediatadsorption umgangen werden, indem man die initialen Reaktionsraten betrachtet. Im Anfangsstadium der Reaktion ist die Intermediatbildung und damit deren Konkurrenz um die Adsorptionsplätze des Katalysators vernachlässigbar. In Abb. 57 sind die beim photokatalytischen Abbau von Atrazin an  $\text{TiO}_2$  ermittelten initialen Reaktionsraten gegen die Atrazinausgangskonzentration aufgetragen.

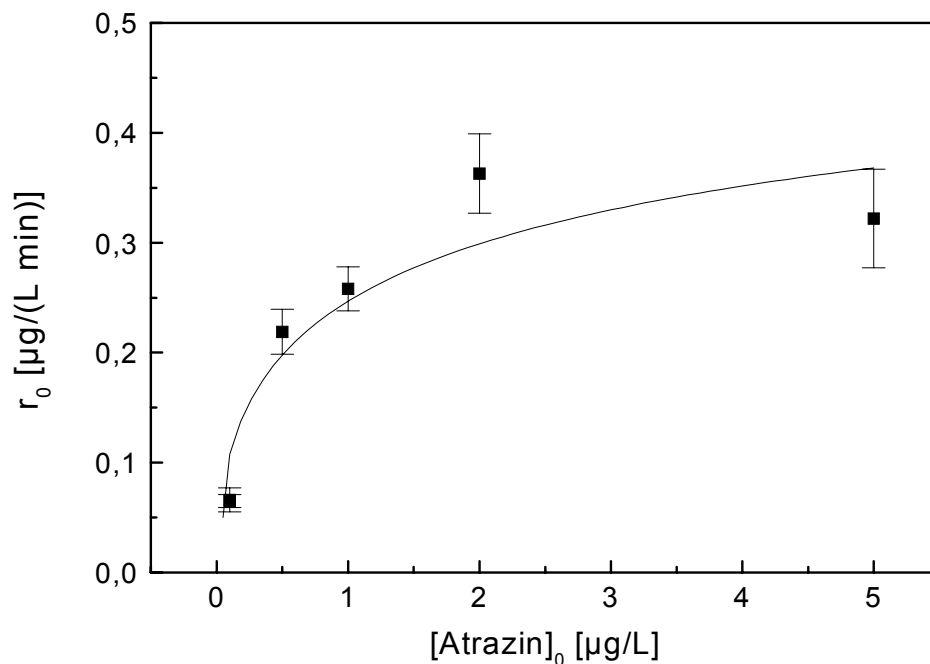


Abb. 57: Initiale Reaktionsraten von Atrazin an  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) in Abhängigkeit von der Atrazinkonzentration ( $[\text{TiO}_2] = 250 \text{ mg/L}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 1,9 \text{ mm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ). Die Fehlerbalken geben die Streuung der Messwerte um den exponentiellen Fit wieder.



Die initialen Reaktionsraten steigen mit zunehmender Atrazinanfangskonzentration zunächst stark an und zeigen ab einer Anfangskonzentration von ca. 2  $\mu\text{g}/\text{L}$  ein Sättigungsverhalten. Daraus lässt sich folgern, dass das Abbauverhalten von Atrazin an bestrahltem  $\text{TiO}_2$  gut mit Hilfe des L-H-Modells beschrieben werden kann.

Es soll allerdings deutlich gemacht werden, dass sich infolge der Anwendbarkeit der L-H-Kinetik keine Rückschlüsse auf den Mechanismus der Photokatalyse machen lassen. Durch die Komplexität photokatalytischer Prozesse sind mehrere mechanistische Wege möglich, die einer Kinetik nach L-H entsprechen würden:

- (a) Die Reaktion kann zwischen zwei adsorbierten Spezies ablaufen,
- (b) die Reaktion kann zwischen einem Radikal in der Lösung und einem adsorbierten Substratmolekül ablaufen,
- (c) die Reaktion kann zwischen einem oberflächengebundenen Radikal und dem Substrat in Lösung ablaufen, oder
- (d) die Reaktion kann zwischen zwei Spezies in Lösung stattfinden.

Alle beschriebenen Wege würden sich durch eine Kinetik nach L-H beschreiben lassen [Fox und Dulay 1993; Muneer und Bahnemann 2002]. Daher kann aus der kinetischen Beschreibung nicht gefolgert werden kann, ob die Reaktion an der Oberfläche, in der Lösung oder an der Grenzfläche stattfindet.

Trotz der Komplexität photokatalytischer Reaktionen ist das L-H-Modell in vielen Fällen anwendbar, wie auch diese Arbeit zeigt, und lässt sich zur quantitativen Auswertung der kinetischen Daten nutzen. Durch graphische Darstellung der reziproken Reaktionsrate in Abhängigkeit von der reziproken Konzentration kann nach Gleichung 6 die Adsorptionsgleichgewichtskonstante  $K_{\text{ad}}$  von Atrazin auf Titandioxid und der Oberflächenreaktionsratenkoeffizient  $k_2$  ermittelt werden.

In Abb. 58 ist das L-H-Diagramm für Atrazin an bestrahltem  $\text{TiO}_2$  dargestellt. Die doppelt reziproke Darstellung führt zu einer Geraden, deren Steigung und Achsenabschnitt die Adsorptionsgleichgewichtskonstante  $K_{\text{ad}} = 1,88 \text{ L}/\mu\text{g}$  und den Oberflächenratenkoeffizienten  $k_2 = 0,416 \mu\text{g}/(\text{L} \times \text{min})$  liefern. Die Adsorptionsgleichgewichtskonstante liegt in guter Übereinstimmung mit Angaben von Gahr (1997), der ebenfalls mit Degussa P25 einen Wert von 1,3  $\text{L}/\mu\text{g}$  angab.

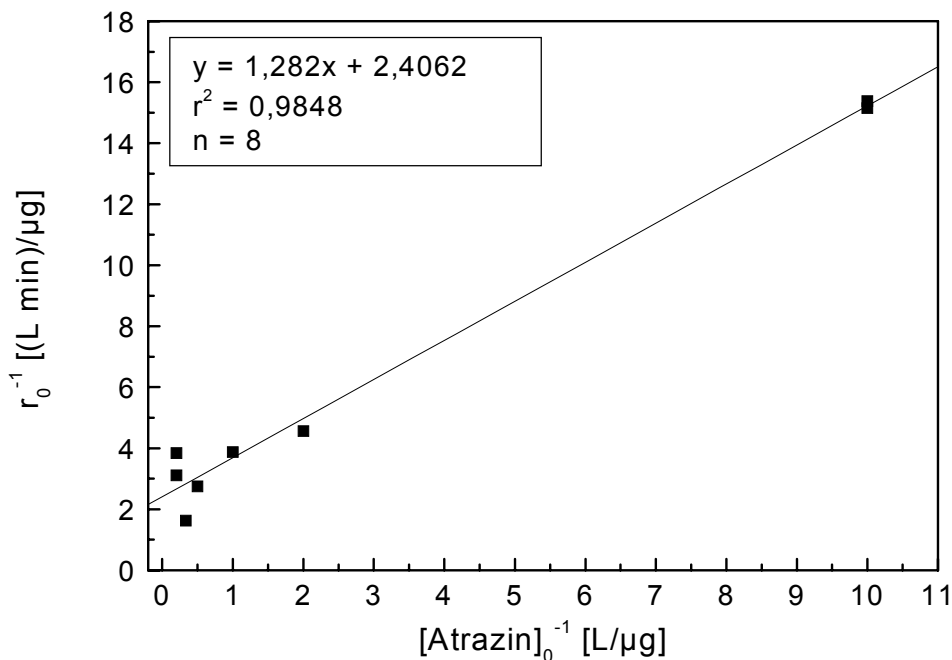


Abb. 58: Reziproke Reaktionsrate gegen die reziproke Anfangskonzentration von Atrazin nach L-H (TiO<sub>2</sub> (Degussa P25): 250 mg/L; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ;  $l = 1,9 \text{ mm}$ ;  $n = 8$ ).

Auch wenn sich mit Hilfe des L-H-Modells keine Aussagen über den Mechanismus der photokatalytischen Reaktion machen lassen, ist es interessant abzuschätzen, welcher Einflussfaktor limitierend für die Reaktion ist. In erster Linie wären als limitierende Faktoren der Massentransport von Atrazin zur Katalysatoroberfläche, die vollständige Belegung der Oberfläche mit Atrazinmolekülen und die Lichtintensität denkbar. Ein limitierender Einfluss des Massentransports ist aber unwahrscheinlich, da die Reaktionsrate mit zunehmender Atrazinkonzentration eine Sättigung erreicht. Wäre der Massentransport von Atrazin zur Katalysatoroberfläche limitierend, wäre eine stetige Zunahme der Reaktionsrate mit zunehmender Atrazinkonzentration zu erwarten. Im Sättigungsbereich muss demnach ein anderer Faktor limitierend sein. Der Einfluss der Adsorption auf der aktiven Oberfläche, der die Grundlage der L-H-Theorie bildet, soll kurz abgeschätzt werden. Dazu wurde der Belegungsgrad der aktiven Katalysatoroberfläche basierend auf Gleichung 7 bestimmt [Bouzaza und Laplanche 2002]:

$$r_0 = k_{\text{tot}} \times \theta_a \times I \quad \text{Gleichung 7}$$

mit  $r_0$ : initiale Reaktionsrate,  
 $k_{\text{tot}}$ : gemessener Ratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung,  
 $\theta_a$ : Belegungsgrad der aktiven Katalysatoroberfläche,  
 $I$ : Intensität des eingestrahnten Lichts.

Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei  $\theta_a$  um den Belegungsgrad der aktiven Katalysatoroberfläche handelt, der nur die Adsorption von Atrazin berücksichtigt, die auch zur Reaktion führt. Da die Katalysatoroberfläche nur aktiv ist, wenn Elektronen-Loch-Paare gebildet, also Photonen absorbiert werden, spielt hierfür die Lichteinstrahlung eine wesentliche Rolle. Folglich muss die aktive Katalysatoroberfläche nicht der Gesamtoberfläche entsprechen.

Bei gleichbleibender Bestrahlungsstärke, wie in diesen Experimenten gegeben, lässt sich der Faktor  $k_{\text{tot}} \times I$  durch den oben bestimmten Oberflächenreaktionsratenkoeffizienten  $k_2$  ausdrücken und man erhält einen Ausdruck für die Belegungsrate  $\theta_a$ :

$$r_0 = k_2 \times \theta_a \quad \Rightarrow \quad \theta_a = \frac{r_0}{k_2} \quad \text{Gleichung 8}$$

Durch Einsetzen der experimentell ermittelten Werte in Gleichung 8 wurde der Belegungsgrad  $\theta_a$  errechnet und ist in Abb. 59 der initialen Atrazinkonzentration gegenübergestellt.

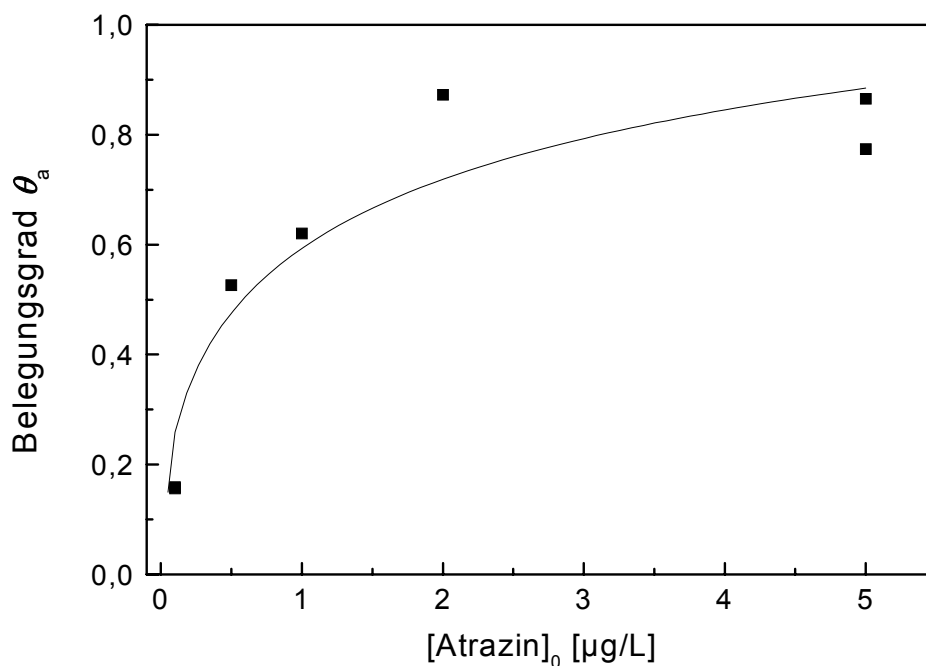


Abb. 59: Belegungsrate der aktiven Oberfläche gegen die initiale Atrazinkonzentration (TiO<sub>2</sub> (Degussa P25): 250 mg/L; Sonnensimulation;  $\lambda > 295$  nm;  $x = 26$  cm;  $l = 1,9$  cm).

Mit zunehmender Atrazinkonzentration nähert sich der Belegungsgrad der aktiven Katalysatoroberfläche dem Wert 1 an, welcher einer Belegung der aktiven Fläche mit einer Monolage Atrazin entspricht. Daraus kann gefolgert werden, dass die Belegung der aktiven Katalysatoroberfläche in diesem Fall limitierend wirkt.

Inwieweit die aktive Katalysatoroberfläche mit der gesamten verfügbaren Fläche übereinstimmt, soll nun abgeschätzt werden. Aus Abb. 59 ist ersichtlich, dass bei einer Atrazin-konzentration von 2 µg/L die aktive Katalysatoroberfläche laut Trendlinie zu ca. 70 % belegt ist. Bei einer molaren Masse von 215,68 g/mol entsprechen 2 µg Atrazin einer Gesamtzahl von  $5,5 \times 10^{15}$  Molekülen. Nimmt man für  $2 \times 10^{14}$  Moleküle Atrazin einen Platzbedarf von 1 cm<sup>2</sup> Oberfläche an, wäre für die Adsorption einer Monolage Atrazin eine Fläche von 27,5 cm<sup>2</sup>, bei 70 %iger Belegung von 40 cm<sup>2</sup> erforderlich. Die Oberfläche von 250 mg TiO<sub>2</sub> (BET-Oberfläche: 50 m<sup>2</sup>/g) beträgt  $1,25 \times 10^5$  cm<sup>2</sup> und ist damit ca. um den Faktor 3000 größer. Daraus kann gefolgert werden, dass in den hier beschriebenen Experimenten nur ca. jeder 3000ste Oberflächenplatz von TiO<sub>2</sub> aktiv ist.

### 3.2.4.1.2 Einfluss der Katalysatoraufbringung und -konzentration

Betrachtet man den photokatalytischen Abbau eines Substrats mit steigender Partikelkonzentration, wird in der Regel ebenfalls ein Langmuir-ähnliches Sättigungsverhalten festgestellt [Percherancier et al. 1995; Terzian und Serpone 1995; Singhal et al. 1997; Chen und Ray 1998; Blažková et al. 2000]. Komplexere Abhängigkeiten wurden z.B. bei der Reduktion von Hg(II)-Salzen und der Oxidation von Methylorange nachgewiesen [Al-Qaradawi und Salman 2002; Khalil et al. 2002].

In diesem Kapitel wird auf den Einfluss der Katalysatorkonzentration sowohl im suspendierten als auch im immobilisierten System eingegangen. Außerdem werden die Systeme miteinander verglichen und die limitierenden Faktoren abgeschätzt. In Abb. 60 sind die ermittelten Ratenkoeffizienten bei verschiedenen TiO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Suspension dargestellt.

Erwartungsgemäß findet man bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration eine Steigerung der Ratenkoeffizienten, die ab ca. 4 g/L TiO<sub>2</sub> in eine Sättigung übergehen. Dieser Wert ist deutlich höher als in vergleichbaren Literaturstudien, bei denen ein Sättigungsverhalten ab 0,25 – 2 g/L TiO<sub>2</sub> beschrieben wurde [Percherancier et al. 1995; Terzian und Serpone 1995; Singhal et al. 1997; Chen und Ray 1998; Blažková et al. 2000; Friesen et al. 2000]. Um diesen Unterschied näher zu beleuchten, muss der ratenlimitierende Faktor in Betracht gezogen werden.

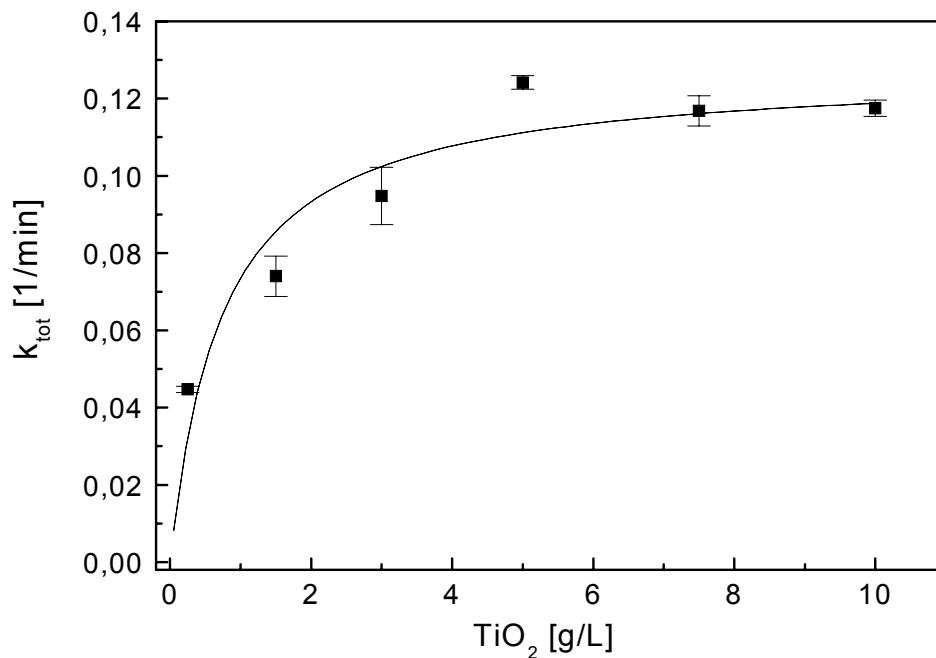


Abb. 60: Ratenkoeffizienten des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an suspendiertem TiO<sub>2</sub> (Degussa P25; [Atrazin]<sub>0</sub> = 5 µg/L; l = 0,5 cm; V = 10 mL; Sonnensimulation; λ > 295 nm; x = 11 cm). Die Fehlerbalken beschreiben die Streuung der Messwerte um den exponentiellen Fit.

Die Sättigung kann wiederum durch folgende Faktoren hervorgerufen werden:

- begrenzter Massentransport des Analyten zum Photokatalysator,
- vollständige Belegung des Katalysators mit Analytmolekülen,
- limitierte Eindringtiefe der Strahlung.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei den hier beschriebenen Experimenten andere Konzentrationen als in Kapitel 3.2.4.1.1 eingesetzt wurden. Folglich können die ratenlimitierenden Faktoren verschieden sein. Der Einfluss des Massentransports soll hier abgeschätzt werden. Bei einer Konzentration von 5 g/L und einer Dichte von 3,7 g/mL [Degussa 1981] nehmen die TiO<sub>2</sub>-Partikel in einem Liter Suspension ein Gesamtvolumen von  $1,35 \times 10^{12} \mu\text{m}^3$  ein. Die Sekundärteilchengröße von Degussa P25 beträgt in Suspension 2,6 µm [Ku et al. 2001], was bei Vorliegen in Kugelform einem Volumen von  $9,2 \mu\text{m}^3$  entspricht. Setzt man diese beiden Zahlen in Relation, ergibt sich daraus, dass in einem Liter Suspension  $1,47 \times 10^{11}$  TiO<sub>2</sub>-Partikel (des Durchmessers 2,6 µm) vorliegen. Der Kehrwert dieses Ausdrucks ( $6,8 \times 10^{12} \text{dm}^3$ ) beschreibt das Volumen, in dem sich ein Partikel befindet. Die dritte Wurzel daraus ergibt den Abstand zwischen zwei Partikeln in der Suspension, der nach dieser Rechnung 19 µm beträgt. Ein Atrazinmolekül in dieser Suspension muss folglich maximal die Hälfte dieses Weges zurücklegen, um auf einen TiO<sub>2</sub>-Partikel zu treffen. Die maximale Diffusionszeit, die ein Atrazinmolekül für diesen Wert benötigt, kann nach Gleichung 9 abgeschätzt werden [Atkins 1987].

$$x = \sqrt{2 \times D \times t} \Rightarrow t = \frac{x^2}{2D} \quad \text{Gleichung 9}$$

- mit
- x: Strecke, die das Molekül zurückzulegen hat (9,5  $\mu\text{m}$ ),
  - D: Diffusionskoeffizient von Atrazin in Wasser (durch Analogie mit Pyridin auf  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  abgeschätzt [Stöcker 1994]),
  - t: maximale Diffusionszeit.

Durch Einsetzen der Werte in die Formel errechnet sich eine maximale Diffusionszeit von 0,05 Sekunden. Nach dieser Abschätzung kann man folgern, dass ein Atrazinmolekül mindestens alle 0,05 Sekunden auf ein  $\text{TiO}_2$ -Partikel trifft. Die aus den Abbaudaten in Abb. 60 ermittelten Halbwertszeiten im Bereich von 5 bis 15 Minuten liegen mehr als 4 Größenordnungen darüber, so dass nicht von einer Beeinträchtigung der Photokatalyse an suspendiertem  $\text{TiO}_2$  durch Massentransport ausgegangen werden kann.

Die Belegung des Katalysators soll analog zu Kapitel 3.2.4.1.1 abgeschätzt werden. In den hier beschriebenen Experimenten wurden 5  $\mu\text{g}/\text{L}$  Atrazin eingesetzt, was einer absoluten Zahl von  $1,39 \times 10^{16}$  Molekülen im Liter entspricht. Nimmt man wiederum einen Platzbedarf von  $2 \times 10^{14}$  Molekülen Atrazin pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche an, wären für die Absorption bei 70 %iger Belegung eine Fläche von  $100 \text{ cm}^2$  erforderlich. Selbst wenn nur jeder 3000ste Platz aktiv ist (vgl. Kapitel 3.2.4.1.1), wird die zur Atrazinadsorption benötigte Oberfläche ( $30 \text{ m}^2$ ) schon von 600 mg  $\text{TiO}_2$  (BET =  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) zur Verfügung gestellt. Wäre die vollständige Belegung der aktiven Plätze des Katalysators nach dieser Rechnung ratenlimitierend, so müsste die Kurve in Abb. 60 schon bei niedrigeren  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen in eine Sättigung übergehen. Die Kurve erreicht erst bei ca. 4 g/L eine Sättigung. Es kann abgeleitet werden, dass der Anteil aktiver Plätze unter diesen experimentellen Bedingungen geringer ist. Nach gleicher Rechnung haben 4 g  $\text{TiO}_2$  eine Oberfläche von  $200 \text{ m}^2$ . Diese Fläche ist 20.000 mal höher als der Platzbedarf der Atrazinmoleküle bei 70%iger Belegung. Demnach nimmt der Anteil aktiver Plätze des Katalysators von im Kapitel 3.2.4.1.1 ermittelten 0,03 % bei 250 mg  $\text{TiO}_2/\text{L}$  (vgl. Abb. 59) auf ca. 0,005 % bei 4 g  $\text{TiO}_2/\text{L}$  ab. Diese Abnahme lässt sich damit erklären, dass zur Anregung aller aktiven Plätze des Katalysators nicht ausreichend Strahlung zur Verfügung steht.

Zudem nimmt mit steigender  $\text{TiO}_2$ -Konzentration die Streuung an den Partikeln stark zu. Damit sinkt die Eindringtiefe der Strahlung. Partikel, die weiter von der Lichtquelle entfernt sind, werden durch Partikel näher an der Lichtquelle abgeschirmt. Die hier beschriebenen Experimente wurden in einer Petrischale durchgeführt, wobei die optische Schichtdicke 5 mm betrug. Diese Schichtdicke ist im Vergleich zu anderen Photoreaktoren gering. Damit kann erklärt werden, dass der Sättigungseffekt in dieser Arbeit im Gegensatz zu literaturbeschriebenen Werten erst ab einer Konzentration von 4 g/L auftritt. Bei der neu entwickelten Bestrahlungskammer liegt die Schichtdicke sogar nur bei 1,9 mm, wodurch

der Einfluss der Streustrahlung weiter minimiert werden dürfte. Hierauf wird in Kapitel 3.2.4.2.3 eingegangen.

Zur Charakterisierung des Systems wurden die Messungen mit immobilisiertem Titandioxid wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abb. 61 denen in Suspension gegenübergestellt. Die Katalysatorkonzentrationen im immobilisierten System sind zum besseren Vergleich mit der Suspension in g/L umgerechnet.

Im immobilisierten System findet man ebenfalls eine Langmuir-ähnliche Abhängigkeit. Bei geringen Katalysatorkonzentrationen nimmt die Geschwindigkeit des photokatalytischen Atrazinabbaus mit steigender Katalysatorkonzentration linear zu. Ab ca. 0,5 g/L  $\text{TiO}_2$  (das entspricht einer Oberflächenbelegung von  $255 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) tritt eine Sättigung ein.

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen bei gleicher  $\text{TiO}_2$ -Konzentration um den Faktor 2 – 4 niedriger als im suspendierten System. Dies weist darauf hin, dass beim immobilisierten Photokatalysator ein weiterer Faktor ratenlimitierend ist. Da im immobilisierten und im suspendierten System gleiche Strahlung und Katalysatormengen appliziert wurden, kann vermutet werden, dass der Massentransport des Substrats zum Katalysator limitierend ist.

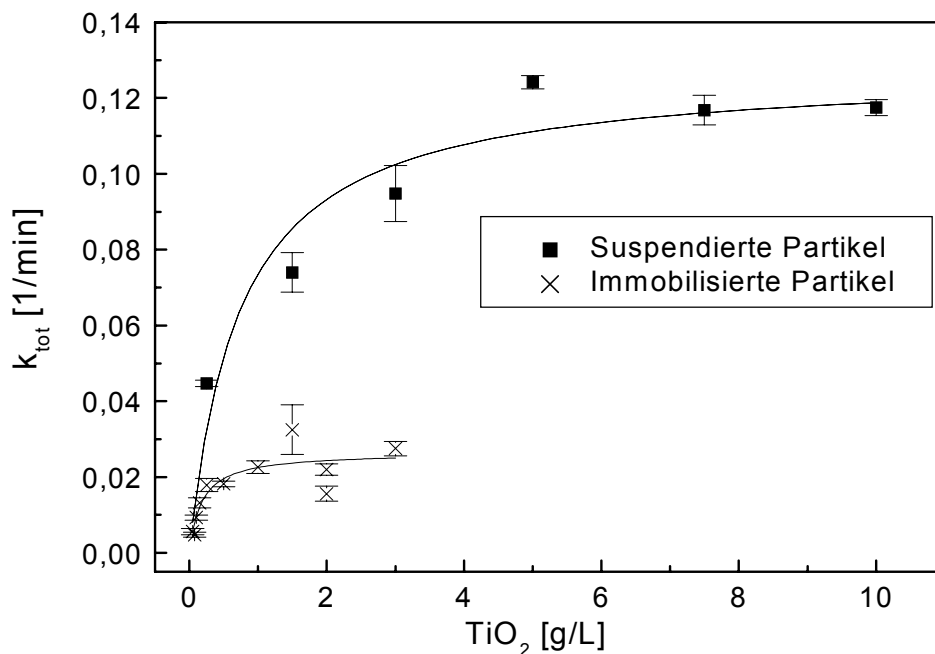


Abb. 61: Ratenkoeffizienten des photokatalytischen Atrazinabbaus an suspendiertem und immobilisiertem  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25;  $[\text{Atrazin}]_0 = 5 \mu\text{g}/\text{L}$ ;  $V = 10 \text{ mL}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 0,5 \text{ cm}$ ;  $x = 11 \text{ cm}$ ). Die Fehlerbalken beschreiben die Streuung der Messwerte um den exponentiellen Fit.

Eine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit bei immobilisierten Photokatalysatoren durch den Massentransport wurde bereits häufig beschrieben [Ollis 1991; Dijkstra et al. 2001]. Der Einfluss des Massentransports soll ebenfalls abgeschätzt werden. Grundlage

bildet die schon zur Abschätzung im suspendierten System angewandte Gleichung 9. Der maximale Weg, den ein Atrazinmolekül zum Photokatalysator zurücklegen muss, entspricht im immobilisierten System der Schichtdicke (5 mm). Setzt man diese in Gleichung 9 ein, beträgt die maximale Diffusionszeit 12.500 Sekunden (208 min). Bei Halbwertszeiten von 30 bis 100 min kann davon ausgegangen werden, dass sich eine maximale Diffusionszeit von 208 min ratenlimitierend auswirkt.

### 3.2.4.1.3 Einfluss der Sauerstoffsättigung

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben bewirkt die Zufuhr von Sauerstoff in der Regel eine Steigerung der photokatalytischen Effizienz, indem zum einen die Rekombinationsrate durch Elektronenabtransport vermindert wird und zum anderen reaktive Sauerstoffspezies wie das Superoxid- oder Hydroxylradikal gebildet werden. Der Einfluss der verschiedenen Parameter ist jedoch für jedes System spezifisch. Es liegen Untersuchungen vor, bei denen Sauerstoff keine [Siemon et al. 2002] oder sogar eine verlangsamende [Khalil et al. 2002] Wirkung zeigt. Deshalb wurde in dieser Arbeit der Einfluss der Sauerstoffsättigung untersucht. Dazu wurden Bestrahlungsexperimente mit und ohne vorherige Sauerstoffsättigung bei variablen  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen durchgeführt.

In Abb. 62 ist der Vergleich des photokatalytischen Atrazinabbaus an immobilisiertem  $\text{TiO}_2$  mit und ohne vorheriger Sauerstoffsättigung dargestellt.

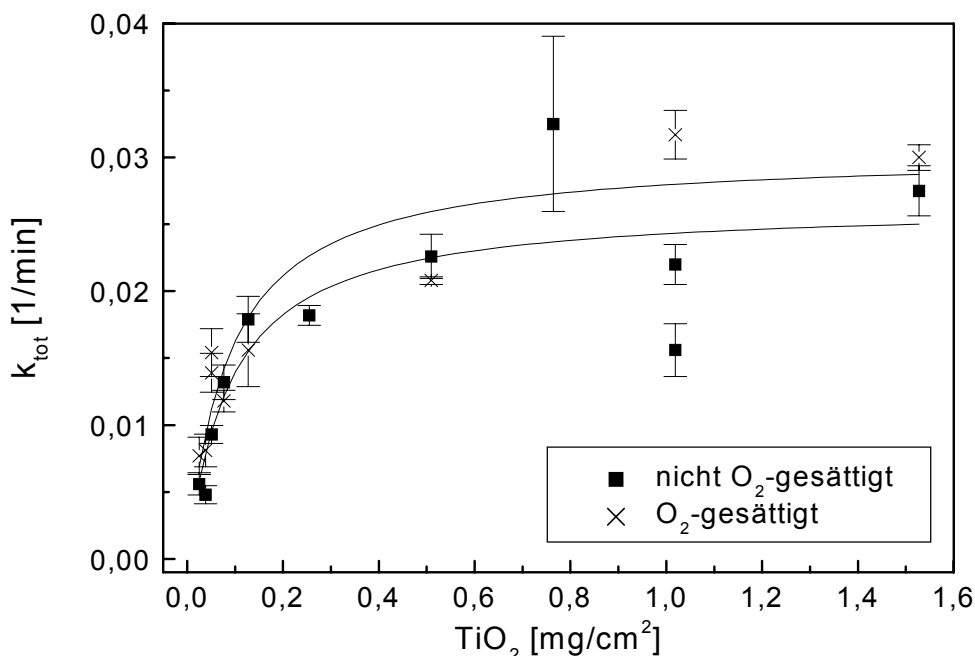


Abb. 62: Vergleich der Ratenkoeffizienten des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an bestrahltem  $\text{TiO}_2$  mit und ohne vorherige Sauerstoffsättigung (Degussa P25;  $[\text{Atrazin}]_0 = 5 \mu\text{g/L}$ ;  $V = 10 \text{ mL}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 0,5 \text{ cm}$ ;  $x = 11 \text{ cm}$ ). Die Fehlerbalken beschreiben die Streuung der Messwerte um den exponentiellen Fit.



Man erkennt sowohl bei sauerstoffgesättigter als auch bei ungesättigter Suspension die schon in Kapitel 3.2.4.1.2 beschriebene Sättigungskurve mit zunehmender  $\text{TiO}_2$ -Konzentration. Durch Sauerstoffsättigung ist eine leichte Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Im Vergleich zu der teilweise sehr starken Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch Sauerstoffzugabe in anderen Studien [Chun et al. 2000; Almquist et al. 2001] wurde beim Abbau von Atrazin die Reaktionsgeschwindigkeit im Mittel nur um 32 % gesteigert. Diese relativ geringe Steigerung kann darauf zurückgeführt werden, dass Atrazin im Gegensatz zu dem in den obigen Studien untersuchten Phenol sowohl auf oxidativem als auch auf reduktivem Weg abgebaut wird (vgl. Kapitel 2.1). Beim reduktiven Abbau wird das Substrat u.a. direkt durch die Elektronen des Leitungsbands reduziert und Sauerstoff kann als kompetitiver Elektronenakzeptor wirken. Beispielsweise wurde bei der Photoreduktion von Schwermetallen keine reaktionsbeschleunigende Wirkung von gelöstem Sauerstoff nachgewiesen [Khalil et al. 2002; Siemon et al. 2002]. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich beim Abbau von Atrazin die reaktionsfördernde und die reaktionshemmende Wirkung von Sauerstoff teilweise gegenseitig aufheben, so dass insgesamt eine leichte Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt wird.

Da eine hohe Empfindlichkeit bzw. Reaktionsgeschwindigkeit als Voraussetzung für die spätere Messung von realen Umweltproben angesehen wird, wurden alle folgenden Abbauexperimente nach vorheriger Sauerstoffsättigung durchgeführt.

#### **3.2.4.1.4 Einfluss der Huminsäurekonzentration**

Gerade hinsichtlich der Messung der photokatalytischen Aktivität von realen Umweltproben ist der Einfluss von Huminsäuren auf den photokatalytischen Prozess von Bedeutung. Den in natürlichen Gewässern ubiquitär vorkommenden Huminsäuren wird eine wichtige Rolle in der Photosensibilisierung zugesprochen [Zepp et al. 1985; Schmitt et al. 1995]. Um den Einfluss von Huminsäuren auf den photokatalytischen Abbau von Atrazin zu bestimmen, wurden zu Atrazin-Partikel-Suspensionen Huminsäuren im Konzentrationsbereich von 0 bis 10 mg/L zugegeben. Dieser Bereich entspricht den in natürlichen Gewässern überwiegend vorherrschenden Bedingungen [Torrents et al. 1997; Comber 1999; Konstantinou et al. 2001b]. Winkelmayr et al. (1997) fanden in dem entsprechenden Konzentrationsbereich keine Beeinträchtigung des ELISAs durch Huminsäuren, so dass nicht von einer Beeinflussung der Messmethode auszugehen ist. Die Experimente wurden exemplarisch mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Partikeln durchgeführt. Abb. 63 zeigt die Abhängigkeit der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Atrazinabbaus bei Bestrahlung von Titan-dioxid- und Eisenoxidpartikeln von der Huminsäurekonzentration.

Bei der Bestrahlung von Eisenoxidpartikeln nimmt der Ratenkoeffizient des photokatalytischen Atrazinabbaus mit zunehmendem Huminsäuregehalt ab. In der Literatur gibt es zahlreiche Hinweise, dass die Huminsäuren mit den Partikeln und dem Substrat um die Strahlung konkurrieren [Frimmel und Hessler 1994; Enriquez und Pichat 2001], so dass weniger Atrazin photolysiert bzw. photokatalytisch abgebaut wird.

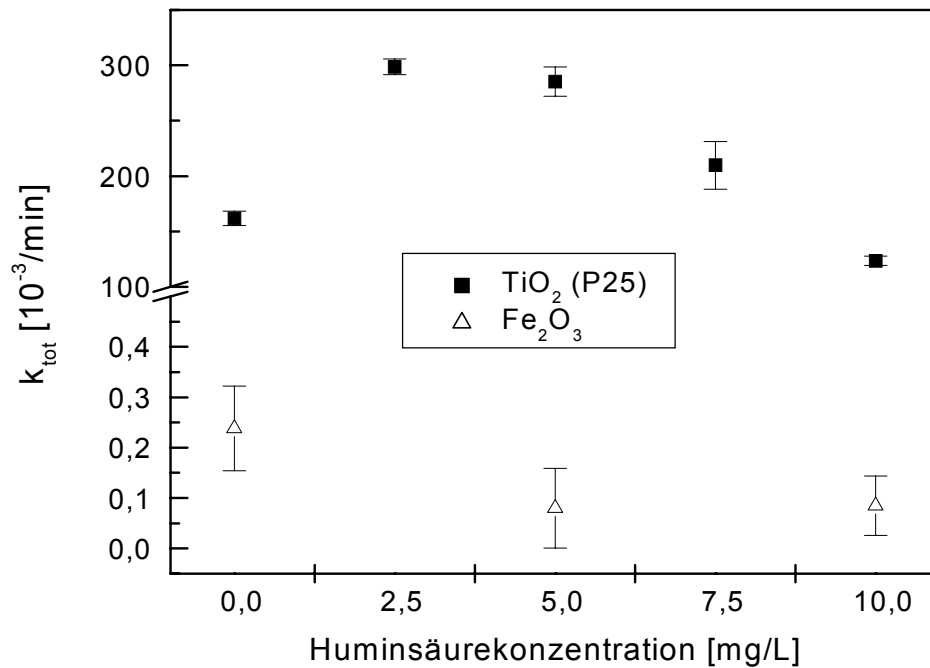


Abb. 63: Ratenkoeffizienten des photokatalytischen Atrazinabbaus an bestrahltem TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit des Huminsäuregehalts ([Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 5 g/L; [TiO<sub>2</sub>] = 250 mg/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 500 ng/L; pH 7,6; PBS; Sonnensimulation;  $\lambda > 295$  nm;  $l = 1,9$  mm;  $x = 26$  cm). Die Fehlerbalken beschreiben die Streuung der Messwerte um den exponentiellen Fit.

In Abb. 64 ist das UV-VIS-Spektrum einer Huminsäurelösung dargestellt.

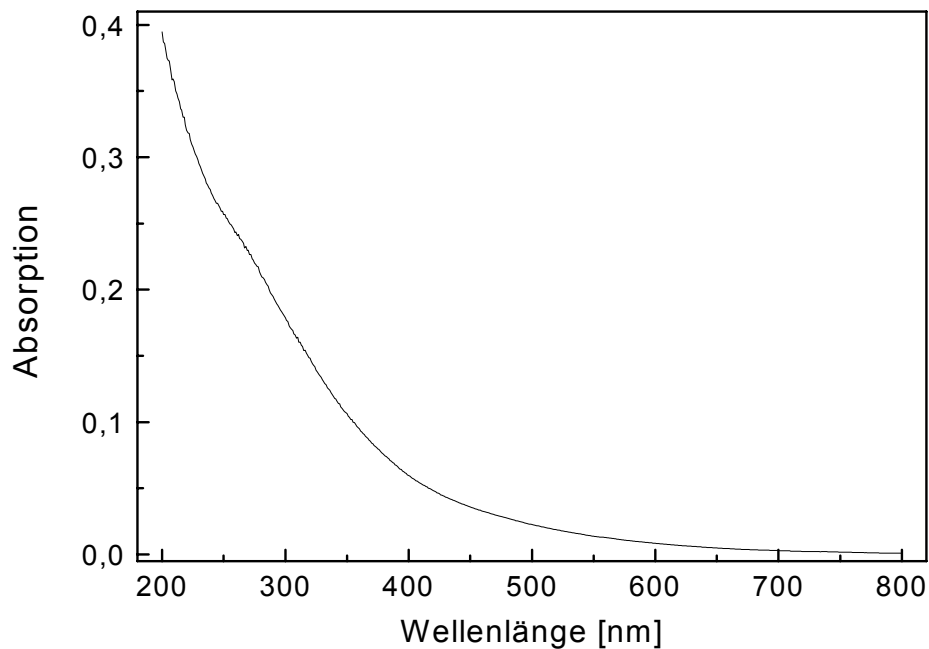


Abb. 64: UV-VIS-Spektrum einer Huminsäurelösung ( $c = 10$  mg/L) in destilliertem Wasser ( $l = 1$  cm).

Da beim Absorptionsmaximum von Eisenoxid (580 nm, siehe Tabelle 1) noch 97,4 % der Strahlung durch die Huminsäurelösung transmittiert, ist nicht von einer erheblichen Verlangsamung der Photokatalyse auszugehen. Dagegen wird im Wellenlängenbereich der maximalen Atrazinphotolyse bei Sonnensimulation (ca. 280 – 295 nm, siehe Abb. 52) durch Absorption der Huminsäuren nur noch ca. 60 % der Strahlung durchgelassen, wodurch weniger Strahlung zur Atrazinphotolyse zur Verfügung steht. Es ist anzunehmen, dass die Strahlungskompetition im Wesentlichen eine Verlangsamung der Atrazinphotolyse bewirkt.

Die Verlangsamung der Atrazinphotolyse durch Strahlungskompetition soll im Folgenden mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes abgeschätzt werden. Bei 290 nm, also im Wellenlängenbereich der maximalen Atrazinphotolyse, betrug die Extinktion der 10 mg/L-Huminsäurelösung (siehe Abb. 64) bei 1 cm Schichtdicke 0,195. In den Bestrahlungsexperimenten lag die Schichtdicke der bestrahlten Suspension bei 0,19 cm. Infolge des nach dem Lambert-Beer'schen Gesetzes bestehenden linearen Zusammenhangs zwischen Schichtdicke und Extinktion erhält man für eine 10 mg/L-Huminsäurelösung in der Bestrahlungskammer eine Extinktion von 0,037 bzw. eine Transmission von 92 %. Nun soll vorausgesetzt werden, dass durch den inneren Filtereffekt der Huminsäuren die für die Atrazinphotolyse zur Verfügung stehende Strahlung um diesen Betrag verringert wird. Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen dem Ratenkoeffizient der direkten Photolyse und der Strahlungsintensität nach Gleichung 10 an [Zepp et al. 1985], sollte sich die Atrazinphotolyse um maximal diesen Faktor (0,92) verringern.

$$I_{\lambda} = \frac{f_{\lambda} \times k_p}{1}$$

Gleichung 10

mit	$I_{\lambda}$ :	Intensität des eingestrahlt Lichts,
	$f_{\lambda}$ :	wellenlängenabhängige Konstante,
	$k_p$ :	Ratenkoeffizient der direkten Photolyse,
	$l$ :	Schichtdicke in der Bestrahlungskammer (1,9 mm).

In diesen Experimenten wurde allerdings eine Abnahme der Geschwindigkeit des Atrazinabbaus auf 42 % des Ausgangswerts durch Addition von 10 mg/L-Huminsäure festgestellt. Daraus kann gefolgert werden, dass der innere Filtereffekt der Huminsäuren nicht allein für die Verlangsamung der Photolyse/Photokatalyse verantwortlich ist. Comber (1999) begründete die Verlangsamung der Atrazinphotolyse durch Huminsäuren mit Quencheffekten der funktionellen Gruppen, die an das Heteropolykondensat der Huminsäuren gebunden sind. Weiterhin kann Atrazin durch Adsorption an den Huminsäuren vor der Photolyse geschützt werden. Eine Verlangsamung der Photokatalyse durch die Anwesenheit von Huminsäuren kann zudem auf eine Konkurrenz um photokatalytisch

erzeugte aktive Stellen (Löcher und Elektronen) und auch um gebildete reaktive Spezies zwischen Atrazin und Huminsäuren erklärt werden. Dies wird im Fall von Titandioxid näher dargelegt.

Im Gegensatz zu der Bestrahlung von Eisenoxidsuspensionen nimmt die Geschwindigkeit des Atrazinabbaus an Titandioxidsuspensionen mit steigendem Huminsäuregehalt erst zu und oberhalb 5 mg/L Huminsäuren wieder ab. Dieser Kurvenverlauf und auch der Wendepunkt der Kurve ist in sehr guter Übereinstimmung mit Werten von Enriquez und Pichat (2001), welche den photokatalytischen Abbau von Chinolin an  $\text{TiO}_2$  bei Anwesenheit von Huminsäuren untersuchten. Es ist von der Überlagerung zweier Effekte auszugehen:

Einerseits können Huminsäuren photosensibilisierend wirken [Zepp et al. 1985; Schmitt et al. 1995], indem sie durch Sonnenlicht angeregt werden und nach Übergang in den langlebigeren Triplettzustand diese Energie auf andere Substrate oder Sauerstoff übertragen. Der direkte Energietransfer von den angeregten Huminsäuremolekülen auf das Substrat ist aber bei Sonnenbestrahlung nur effektiv, wenn die Energie des Triplettzustands des Substrats weniger als 250 kJ/mol beträgt [Zepp et al. 1985]. Die Energie des Triplettzustands von *s*-Triazinen beträgt in der Gasphase  $\approx 360$  kJ/mol [Ohta et al. 1983], so dass nicht von einer direkten Energieübertragung auszugehen ist. Allerdings entstehen durch Energieübertragung auf Sauerstoff reaktive Sauerstoffspezies wie Superoxidradikale und Singulett-Sauerstoff, durch die der Abbau von Schadstoffen beschleunigt werden kann. Diese Vorgänge erklären die ermittelte Steigerung des Atrazinabbaus durch Huminsäuren bei kleinen Huminsäurekonzentrationen.

Andererseits scheint ab einer Konzentration von 5 g/L der sensibilisierende Effekt der Huminsäuren durch inhibierende Effekte überlagert zu werden. Wie schon im Fall von Eisenoxid dargestellt, konkurrieren die Huminsäuren mit Titandioxid um die Strahlung. Im Gegensatz zu Eisenoxid absorbiert Titandioxid im kurzwelligeren Bereich des Spektrums ( $\lambda_{\text{max}} = 400$  nm, siehe Tabelle 1). In diesem Bereich absorbieren auch die Huminsäuren stärker. Bei Titandioxid ist somit - gerade bei höheren Huminsäurekonzentrationen - von einer stärkeren Verringerung der für photokatalytische Prozesse verfügbaren Strahlungsmenge durch Huminsäureabsorption auszugehen, als es bei Eisenoxid der Fall ist. Eine Verlangsamung der direkten Photolyse von Atrazin durch Strahlungskonkurrenz mit den Huminsäuren hätte bei den mit Titandioxid gemessenen Ratenkoeffizienten keinen Einfluss, da der Ratenkoeffizient der Photolyse um den Faktor 1000 kleiner ist.

Weiterhin konkurrieren die Huminsäuren mit Atrazin um die Adsorptionsplätze des Photokatalysators. Durch Konkurrenz mit den stark adsorptiven Huminsäuren um die aktiven Zentren des Katalysators kann der photokatalytische Atrazinabbau verringert werden. Die Stärke des jeweiligen inhibierenden Effekts soll nun abgeschätzt werden. Analog zur Diskussion bei Eisenoxid wird der Einfluss des inneren Filtereffekts mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes nach folgender Gleichung kalkuliert [Enriquez und Pichat 2001]:

$$(r_0)_{\text{Atr+HA}} = (r_0)_{\text{Atr}} \times \exp(-\mu \times l \times c_{\text{HA}}) \quad \text{Gleichung 11}$$

- mit  $(r_0)_{\text{Atr+HA}}$ : kalkulierte initiale Reaktionsrate, die ausschließlich die Strahlungs-  
kompetition der Huminsäuren (HA) berücksichtigt,
- $(r_0)_{\text{Atr}}$ : initiale Reaktionsrate des Atrazinabbaus ohne Huminsäuren,
- $\mu$ : experimentell ermittelter Extinktionskoeffizient (basierend auf dem  
natürlichen Logarithmus) von Huminsäure beim Absorptionsmaxi-  
mum von  $\text{TiO}_2$  (400 nm, vgl. Tabelle 1),
- $l$ : optische Schichtdicke beim Bestrahlungsexperiment,
- $c_{\text{HA}}$ : Huminsäurekonzentration.

Folgende Werte liegen der Einschätzung zugrunde:

$r_{0(\text{Atr})}$ :	73 ng/(L × min)
$\mu$ :	0,011135 mg/(L × cm), vgl. Abb. 64
$l$ :	0,19 cm

Die kalkulierten Ratenkoeffizienten sind in Tabelle 18 den gemessenen gegenübergestellt.

Tabelle 18: Experimentelle und kalkulierte initiale Reaktionsraten des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an  $\text{TiO}_2$  für verschiedene Huminsäurekonzentrationen bei ausschließlicher Berücksichtigung der Strahlungskompetition.

HA [mg/L]	$r_0$ (gemessen) [ng/(L × min)]	$r_0$ (kalkuliert) [ng/(L × min)]
0	73	73
2,5	194	73
5	199	72
7,5	105	72
10	83	71

Es zeigt sich, dass unter diesen experimentellen Bedingungen der innere Filtereffekt der Huminsäuren den photokatalytischen Abbau von Atrazin an Titandioxid nicht wesentlich beeinflusst. Die Absorption der Huminsäuren kann demnach nicht für die signifikante Verlangsamung des Atrazinabbaus ab Huminsäurekonzentrationen von 5 mg/L verantwortlich gemacht werden. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Rechnungen von Enriquez und Pichat (2001), die ab einer Huminsäurekonzentration von 12 mg/L durch Berücksichtigung des inneren Filtereffekts der Huminsäuren die experimentellen Reaktionsraten gut be-

schreiben konnten. Allerdings wurden in dieser Arbeit sowohl größere Schichtdicken als auch höhere Huminsäurekonzentrationen verwendet, wodurch der innere Filtereffekt wesentlich an Einfluss gewinnt (vgl. Gleichung 11).

Die Konkurrenz von Huminsäuren und Atrazin um die aktiven Katalysatorplätze kann mit Hilfe des L-H-Modells kalkuliert und quantitativ wie folgt beschrieben werden [Fox und Dulay 1993]:

$$r = \frac{k_2 \times K_{At} \times c_{At}}{1 + K_{At} \times c_{At} + \sum_i K_i \times c_i} \quad \text{Gleichung 12}$$

mit	r:	kalkulierte Reaktionsrate des photokatalytischen Atrazinabbaus, die die Konkurrenz der Huminsäuren um aktive Katalysatorplätze berücksichtigt,
	$k_2$ :	Oberflächenreaktionsratenkoeffizient ohne kompetitiv adsorbierenden Stoff,
	$K_{At}$ :	Adsorptionsgleichgewichtskonstante von Atrazin auf $TiO_2$ ohne kompetitiv adsorbierenden Stoff,
	$c_{At}$ :	Atrazinkonzentration,
	$K_i$ :	Adsorptionsgleichgewichtskonstante des kompetitiv adsorbierenden Stoffs auf $TiO_2$ ,
	$c_i$ :	Konzentration des kompetitiv adsorbierenden Stoffs.

Wird nur ein kompetitiv adsorbierender Stoff betrachtet, wie in diesem Fall die Huminsäuren, erhält man aus Gleichung 12 für die initiale Reaktionsrate:

$$r_0 = \frac{k_2 \times K_{At} \times c_{0(At)}}{1 + K_{At} \times c_{0(At)} + K_{HA} \times c_{0(HA)}} \quad \text{Gleichung 13}$$

Mit der initialen Reaktionsrate des Atrazinabbaus ohne Huminsäure  $r_{0(At)}$  nach:

$$r_{0(At)} = \frac{k_2 \times K_{At} \times c_{0(At)}}{1 + K_{At} \times c_{0(At)}} \quad \text{Gleichung 14}$$

erhält man:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_{0(\text{At})}} + \frac{K_{(\text{HA})} \times c_{0(\text{HA})}}{k_2 \times K_{\text{At}} \times c_{0(\text{At})}} \quad \text{Gleichung 15}$$

Fügt man den Oberflächenreaktionsratenkoeffizienten  $k_2$  und die Adsorptionsgleichgewichtskonstante  $K_{\text{At}}$  zum ohne Huminsäuren gemessenen Ratenkoeffizienten 1. Ordnung  $k_{\text{tot}}$  zusammen, erlaubt Gleichung 15 die Kalkulation der initialen Reaktionsrate für jede Huminsäurekonzentration mit folgenden Werten:

$r_{0(\text{At})}$ :	0,073 $\mu\text{g}/(\text{L} \times \text{min})$
$k_{\text{tot}}$ :	161,7 $10^{-3}/\text{min}$
$C_{0(\text{At})}$ :	500 ng/L
$K_{(\text{HA})}$ :	7,03 L/mg [Enriquez und Pichat 2001]

Die kalkulierten initialen Reaktionsraten sind in Tabelle 19 den gemessenen gegenübergestellt.

Tabelle 19: Experimentelle und kalkulierte initiale Reaktionsraten des photokatalytischen Atrazinabbaus für variierende Huminsäurekonzentrationen bei ausschließlicher Berücksichtigung der Konkurrenz um aktive Katalysatorplätze.

HA [mg/L]	$r_0$ (gemessen) [ng/(L × min)]	$r_0$ (kalkuliert) [ng/(L × min)]
0	73	73
2,5	194	5,5
5	199	3,1
7,5	105	1,5
10	83	1,5

Aus dieser Abschätzung wird deutlich, dass die Konkurrenz um die aktiven Zentren des Katalysators die Reaktionsraten des Atrazinabbaus wesentlich beeinflussen kann. Schon eine Zugabe von 2,5 mg/L Huminsäuren bewirken theoretisch eine 13fache Verlangsamung des Atrazinabbaus. Da in diesem Modell die sensibilisierende Wirkung der Huminsäuren nicht berücksichtigt wurde, liegen die kalkulierten initialen Reaktionsraten weit unter den experimentellen Werten. Aus den Werten kann aber trotzdem gefolgert werden, dass die Konkurrenz der Huminsäuren mit Atrazin um die aktiven Zentren des Katalysators den photokatalytischen Abbau von Atrazin wesentlich beeinflusst.

### 3.2.4.1.5 Vergleich der photokatalytischen Aktivität verschiedener Modellpartikel

Als Modellminerale dienten die schon in Kapitel 3.2.1.1 beschriebenen Partikelgruppen:  $\text{TiO}_2$  (drei Anatassysteme und Degussa P25),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeTiO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$ . Da Rutil bekanntermaßen eine viel geringere photokatalytische Aktivität als Anatas zeigt [Mills et al. 1993; Martin et al. 1994; Tsai und Cheng 1997; Ding et al. 2000; Tada et al. 2001; Yumoto et al. 2002], wurde Rutil in dieser Studie nicht untersucht. Von der Vielzahl der in der Umwelt vorkommenden Eisenoxide wurde nur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  betrachtet, da andere Eisenoxide bzw. Hydroxide, wie  $\text{FeOOH}$ , photokatalytisch inaktiv sind [Leland und Bard 1987; Bandara et al. 1999; Bandara et al. 2001]. Alle untersuchten Minerale sind durch Bandlücken zwischen 2,2 und 3,9 eV gekennzeichnet, was einer maximalen Absorptionswellenlänge im sichtbaren oder im UV-Bereich des Sonnenspektrums entspricht (vgl. Tabelle 1). Andere in der Natur häufig vorkommende Halbleiter, wie  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zeigen bei Bestrahlung mit Sonnenlicht keine photokatalytische Aktivität, da deren Bandlücke außerhalb des Wellenlängenbereichs des Sonnenspektrums liegt.

Die experimentellen Parameter wurden so gewählt, dass der photokatalytische Effekt möglichst empfindlich nachgewiesen werden konnte. Es wird davon ausgegangen, dass sich die am Modellsystem  $\text{TiO}_2$  ermittelten Abhängigkeiten von der Substratkonzentration, der Konzentration des Photokatalysators sowie der Sauerstoffsättigung auf andere Photokatalysatorsysteme übertragen lassen. Deshalb wurden zur Bestimmung des photokatalytischen Effekts weiterer Modellpartikel, partikulärer Umweltproben und modifizierter Zementpartikel die experimentellen Parameter, die beim Abbau an  $\text{TiO}_2$  einen maximalen Atrazinabbau gezeigt hatten, eingestellt.

Atrazin wird an suspendiertem  $\text{TiO}_2$  schneller abgebaut als an immobilisiertem (vgl. Abb. 61). Daher wurden die folgenden Experimente mit Partikelsuspensionen durchgeführt. Die Geschwindigkeit des photokatalytischen Atrazinabbaus an P25 steigt mit zunehmender P25-Konzentration an, bis ab einer Konzentration von ca. 4 g/L eine Sättigung erreicht wird (vgl. Abb. 60). Ab einer Katalysatorkonzentration von mindestens 5 g/L ist also ein maximaler photokatalytischer Effekt zu erwarten. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration bringt keine Steigerung des photokatalytischen Effekts, würde aber möglicherweise zu einer Erhöhung unerwünschten Streulichts führen (vgl. Kapitel 3.2.4.1.2). Deshalb wurden die weiteren Experimente mit Partikeln der Konzentration von 5 g/L durchgeführt. Ein Argument gegen diese vergleichsweise hohe Katalysatorkonzentration wäre die geringe Umweltrelevanz, da die Partikelkonzentration in natürlichen Gewässern deutlich kleiner ist. Wenn man allerdings berücksichtigt, dass atmosphärische Partikel nur von einer dünnen Wasserschicht umgeben sind (der Anteil von Wasser beträgt bei etwa 50 %iger relativer Luftfeuchtigkeit nur 10 wt % [McMurry 2000]), kann nicht mehr von einer zu hohen Partikelkonzentration im Vergleich zur Wassermenge ausgegangen werden.



Die beim Abbau von Atrazin an P25 ermittelten Ratenkoeffizienten sinken exponentiell mit zunehmender Atrazinkonzentration (vgl. Abb. 57). Beim Trinkwassergrenzwert von Atrazin (100 ng/L) ist der Abbau von Atrazin doppelt so schnell wie bei einer Ausgangskonzentration von 500 ng/L. Allerdings sind die Fehlerbalken bei einer initialen Atrazinkonzentration von 100 ng/L verhältnismäßig groß, weil bei einem schnellen Abbau die Atrazinkonzentration bereits nach kurzer Bestrahlungszeit im Bereich der Nachweisgrenze des ELISAs liegt. Daher wurden die nachfolgenden Experimente mit einer Ausgangskonzentration von 500 ng Atrazin/L durchgeführt. Diese Konzentration liegt ebenfalls noch im umweltrelevanten Bereich (vgl. Kapitel 2.4.2.2).

Die Sättigung der Atrazinklösung mit molekularem Sauerstoff (vgl. Abb. 62) führt zu einer leichten Steigerung des photokatalytischen Abbaus an Titandioxid. Um konstante Reaktionsbedingungen zu gewährleisten und um eine maximale Empfindlichkeit zu erreichen, wurden alle weiteren Abbauxperimente nach vorheriger Sauerstoffsättigung durchgeführt. Der Einfluss von Huminsäuren auf den photokatalytischen (photolytischen) Abbau von Atrazin zeigte bei Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unterschiedliche Tendenzen. Weil zum Vergleich der verschiedenen Photokatalysatorsysteme gleichbleibende Bedingungen herrschen sollten, wurde auf eine Huminsäurezugabe verzichtet.

Mit diesen experimentellen Einstellungen wurde der photokatalytische Effekt von verschiedenen Modellpartikeln, partikulären Umweltproben (Kapitel 3.2.4.2) und modifizierten Zementproben (Kapitel 3.2.4.3) bestimmt. In Abb. 65 sind beispielhaft die Konzentrations-Zeit-Diagramme des photokatalytischen Abbaus von Atrazin an drei Modellpartikelsystemen dargestellt.

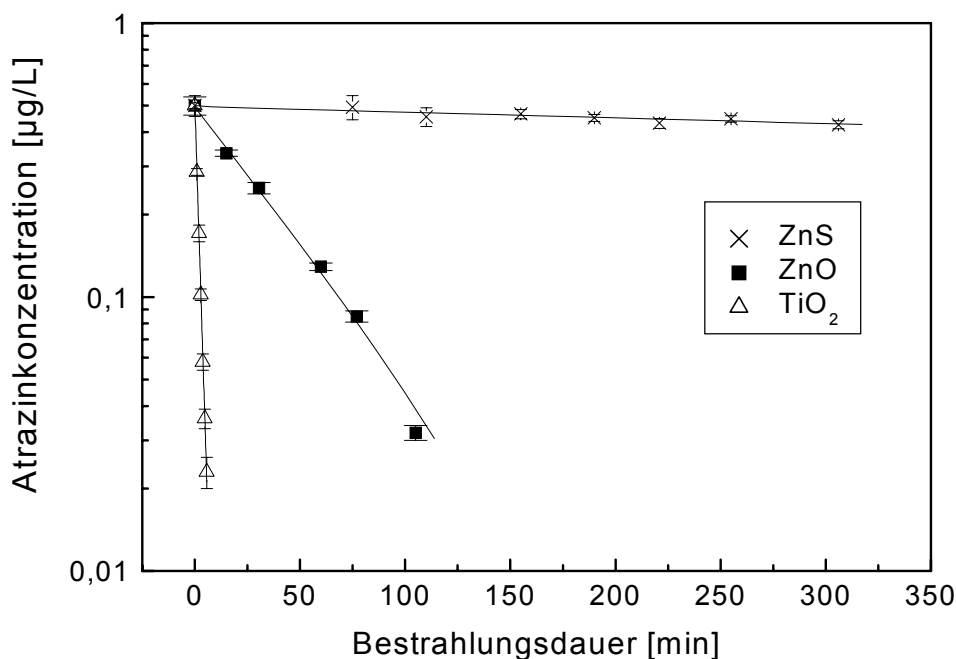


Abb. 65: Abbau von Atrazin bei Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$  (Anatas, pH 6,1),  $\text{ZnO}$  (pH 8,0) und  $\text{ZnS}$  (pH 7,5) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer ( $[\text{Partikel}] = 5 \text{ g/L}$ ;  $[\text{Atrazin}]_0 = 500 \text{ ng/L}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 1,9 \text{ mm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ;  $n = 4$ ;  $1\text{s}$ ).

Im Fall von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  ist eine exponentielle Abnahme der Atrazinkonzentration mit der Bestrahlungsdauer zu erkennen. Der Abbau folgt wiederum einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und der Ratenkoeffizient ergibt sich aus der Steigung der exponentiellen Anpassung. Der Abbau von Atrazin an bestrahltem  $\text{TiO}_2$  ist deutlich schneller als der an bestrahltem Zinkoxid. Bei der Bestrahlung von Zinksulfid wird Atrazin noch wesentlich langsamer abgebaut. Der Abbau ist zu langsam, um die Reaktionskinetik zu bestimmen. Das Anpassen der Werte mit einem exponentiellen Fit führt zu ähnlichen Korrelationskoeffizienten wie mit einem linearen Fit. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Abbau an  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  wurden die Atrazinkonzentrationen beim Abbau an  $\text{ZnS}$  auch exponentiell angepasst.

Um den photokatalytischen Effekt der einzelnen Partikelsysteme zu bestimmen, müssen die ermittelten Ratenkoeffizienten in Relation zum Abbau ohne Partikel (direkte Photolyse) gesetzt werden. Da der Ratenkoeffizient der direkten Photolyse bei verschiedenen Pufferbedingungen um eine Größenordnung variiert (Kapitel 3.2.3), wurden die Abbauexperimente an Modellpartikeln in zwei Blöcken untersucht: in ungepufferter und in mit PBS gepufferter Suspension. Eine Gegenüberstellung der photokatalytischen Aktivität der unterschiedlichen Modellpartikel im gepufferten System liefert Abb. 66. Zur Vereinfachung ist in diesem Diagramm von den verschiedenen Titandioxiden nur der Ratenkoeffizient des Abbaus an Degussa P25 und an einer Anatasprobe (Chempur) dargestellt. Die photokatalytische Aktivität der verschiedenen Titandioxide wird im Zusammenhang mit den modifizierten Zementpartikeln diskutiert und wird in Kapitel 3.2.4.3.2 betrachtet.

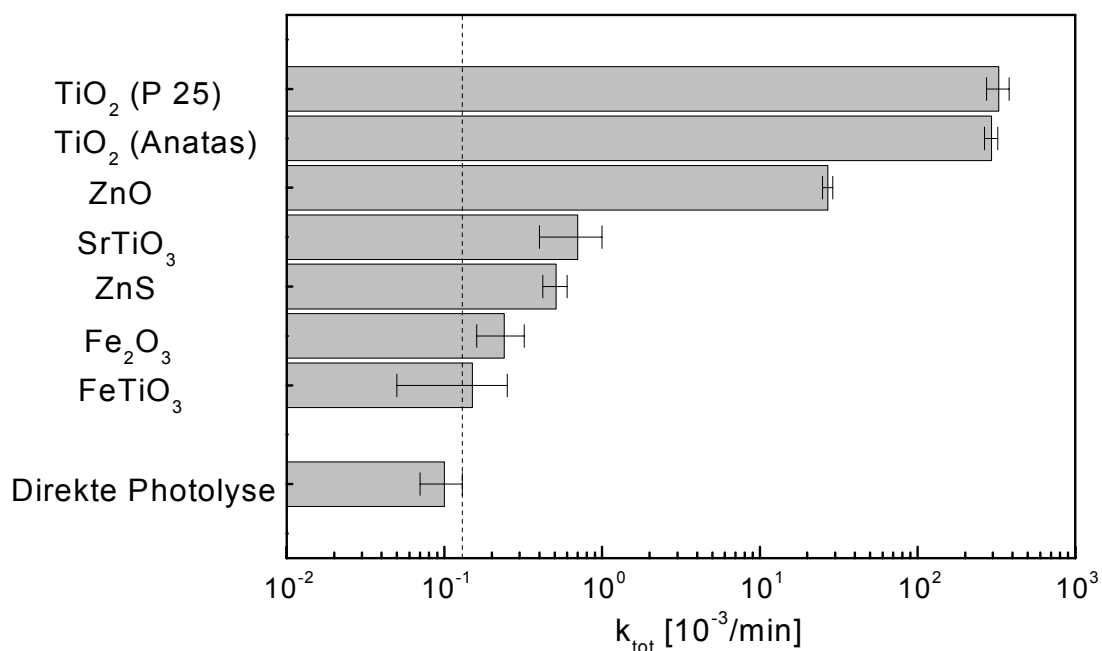


Abb. 66: Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung des Atrazinabbaus an bestrahlten partikulären Halbleitern im Vergleich zur direkten Photolyse (pH 7,5 – 7,6; PBS; [Partikel] = 5 g/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 500 ng/L; Sonnensimulation;  $\lambda > 295$  nm;  $l = 1,9$  mm;  $x = 26$  cm). Die gestrichelte Linie gibt den Wert des Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse plus der einfachen Standardabweichung an. Unter diesem Wert werden die Partikel als photokatalytisch inaktiv angesehen.

Die Bestrahlung von Halbleitern mit ausgewiesener photokatalytischer Aktivität wie  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  bewirkt einen schnellen Abbau von Atrazin. Der photokatalytische Abbau von Atrazin an  $\text{ZnO}$  ist etwa eine Größenordnung langsamer als an  $\text{TiO}_2$ , was die Messung von Pelizzetti et al. (1990b) bestätigt. Die Ratenkoeffizienten des Atrazinabbaus, welche bei Bestrahlung von  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ermittelt wurden, sind um Größenordnungen niedriger, allerdings immer noch signifikant größer als die der direkten Photolyse ohne Partikel.

Die Bestrahlung von  $\text{SrTiO}_3$  beschleunigt den Abbau von Atrazin gegenüber der direkten Photolyse um den Faktor 10. Die photokatalytische Aktivität von  $\text{SrTiO}_3$  steht in gutem Einklang mit bisher publizierten Ergebnissen [Li et al. 1983; Kudo et al. 1988; Miyauchi et al. 2002]. Im Gegensatz zu Ahuja und Kutty (1996), die nur einen anfänglichen, später stagnierenden Abbau von Phenol an nanokristallinem  $\text{SrTiO}_3$  feststellten, konnte in dieser Arbeit sogar ein kontinuierlicher Abbau von Atrazin an  $\text{SrTiO}_3$  beobachtet werden.

Zinksulfid weist ebenfalls eine deutliche photokatalytische Aktivität auf. Wegen seiner großen Bandlücke ( $E_g = 3,9 \text{ eV} \Rightarrow \lambda \leq 319 \text{ nm}$ ) wird  $\text{ZnS}$  mit simulierter Sonnenstrahlung nur geringfügig angeregt, so dass die Aktivität von  $\text{ZnS}$  in dieser Studie erwartungsgemäß deutlich geringer ist als bei Anregung mit UV-Strahlung [Torres-Martínez et al. 2001].

Der photokatalytische Abbau von Atrazin an bestrahltem  $\text{FeTiO}_3$  liegt innerhalb der Fehlerbalken der direkten Photolyse. Damit zeigt  $\text{FeTiO}_3$  von den untersuchten Modellmineralen die geringste photokatalytische Aktivität. Schoonen et al. sprachen 1998  $\text{FeTiO}_3$  die Fähigkeit zu, Chloroform schnell photokatalytisch abzubauen. Allerdings fehlt für die Interpretation der photokatalytischen Aktivität der Vergleich mit der direkten Photolyse von Chloroform.

Beim photokatalytischen Abbau von Phenol an verschiedenen Halbleitern wurde in guter Übereinstimmung mit dieser Arbeit eine abnehmende Aktivität in der Reihenfolge  $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$  nachgewiesen [Dindar und Içli 2001; Valenzuela et al. 2002]. Auf die photokatalytische Aktivität von Eisenoxid wird wegen der kontroversen Diskussion in der Literatur und der hohen Bedeutung von Eisenoxid für die photokatalytische Aktivität von realen Umweltproben gesondert in Kapitel 3.2.4.1.6 eingegangen.

Die im ungepufferten System ermittelten Ratenkoeffizienten des Atrazinabbaus sind in Abb. 67 dargestellt. Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie in gepufferter Suspension. Die gemessenen Ratenkoeffizienten sind allerdings in ungepufferter Suspension generell höher als in gepufferter Suspension. Da der Ratenkoeffizient der direkten Photolyse in ungepufferter Lösung (pH 5,5) ebenfalls höher ist, ist das Verhältnis zwischen photokatalytischem Abbau und direkter Photolyse in ungepufferter Suspension ähnlich wie in gepufferter Suspension.

Die Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  führt wiederum zu einem schnellen photokatalytischen Abbau von Atrazin. Die Abbaurate bei Bestrahlung von  $\text{ZnS}$ -Suspensionen ist um ein bis zwei Größenordnungen kleiner, allerdings, wie auch der Abbau an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , schneller als die direkte Photolyse ohne Partikel. Der ermittelte Ratenkoeffizient des Atrazinabbaus an

bestrahltem SrTiO<sub>3</sub> liegt im Fehlerbereich der direkten Photolyse. Der photoinduzierte Atrazinabbau an FeTiO<sub>3</sub> ist langsamer als die Photolyse ohne Partikel.

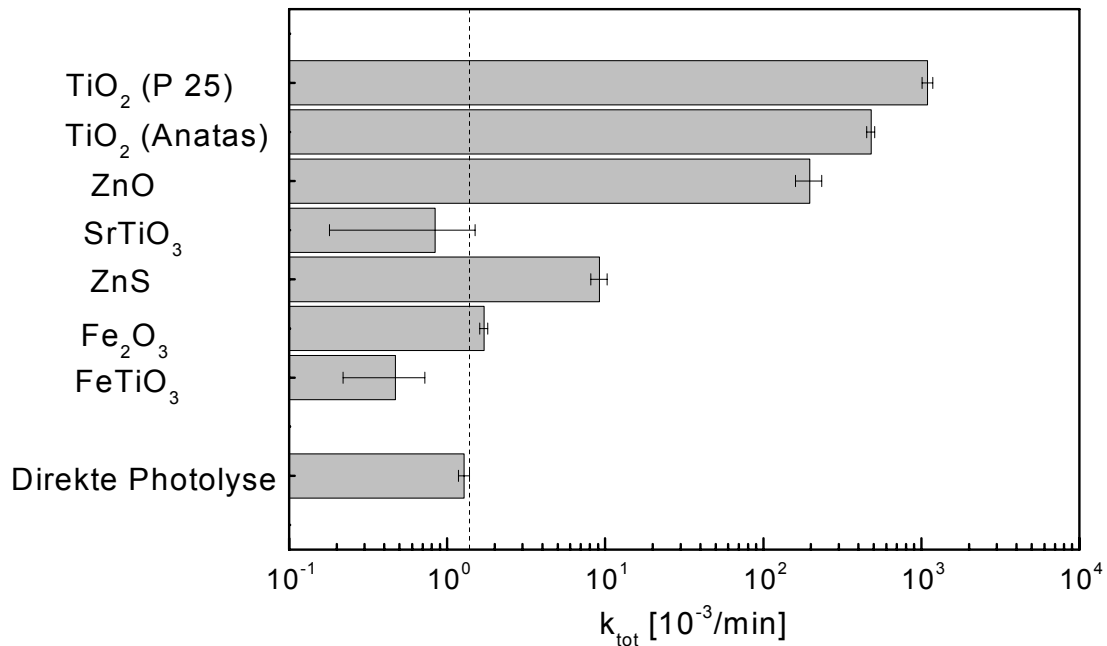


Abb. 67: Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung des Atrazinabbaus an bestrahlten partikulären Halbleitern und Mineralen im Vergleich zur direkten Photolyse (pH 4,1 – 8,0; ungepuffert; [Partikel] = 5 g/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 500 ng/L; Sonnensimulation:  $\lambda > 295$  nm;  $I = 1,9$  mm;  $x = 26$  cm). Die gestrichelte Linie gibt den Wert des Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse plus der einfachen Standardabweichung an. Unter diesem Wert werden die Partikel als photokatalytisch inaktiv angesehen.

Zusammengefasst bedeutet dies, dass sich bekannte Photokatalysatorsysteme wie TiO<sub>2</sub> und ZnO - sowie im abgeschwächten Maße ZnS - durch eine signifikante photokatalytische Aktivität auszeichnen. Dagegen beschleunigt die Bestrahlung von SrTiO<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den Atrazinabbau nur wenig, und FeTiO<sub>3</sub> kann gar keine photokatalytische Aktivität zugesprochen werden.

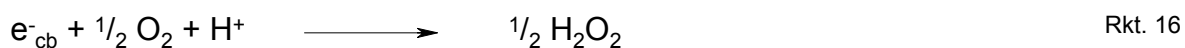
Die Minerale SrTiO<sub>3</sub> und FeTiO<sub>3</sub> wurden untersucht, da diese einen Übergang zwischen Titandioxid und titanhaltigen Realproben darstellen (vgl. Kapitel 2.3.1). Aus der ermittelten geringen photokatalytischen Aktivität dieser Mischoxide kann jetzt schon gefolgert werden, dass ein hoher Titangehalt in partikulären Systemen nicht unmittelbar auf eine hohe photokatalytische Aktivität schließen lässt.

### 3.2.4.1.6 Gesonderte Betrachtung der photokatalytischen Aktivität von Eisenoxid

Gerade die geringe photokatalytische Aktivität von Eisenoxid ist besonders zu beachten. Wegen des vergleichsweise hohen Anteils von Eisen in partikulären Umweltproben (vgl. Kapitel 2.3.2) werden deren photokatalytische Eigenschaften voraussichtlich durch die

Eigenschaften von Eisenoxid wesentlich mitbestimmt. In der Literatur findet man unterschiedliche Einschätzungen der photokatalytischen Aktivität von Eisenoxid. Der photochemische Abbau von 4,4'-Bis(2-sulfostryl)biphenyl auf bestrahlten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln ist z.B. signifikant langsamer als die Referenz auf inaktivem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Kesselman-Truttmann und Hug 1999]. Die Verlangsamung des Abbaus wird auf Strahlungskompetition des Substrats mit Eisenoxid und einer daraus resultierenden Verlangsamung der direkten Photolyse zurückgeführt. Auch Kormann et al. (1989) konnten nur vernachlässigbare photokatalytische Aktivität von λ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beim Abbau verschiedener chlororganischer Verbindungen wie Chloressigsäure, Chloroform und Chloral feststellen. Basierend auf den Nachweisgrenzen berechneten sie eine maximale Quantenausbeute von  $\phi = 10^{-5} - 10^{-3}$ . Beim Abbau von Methylenblau stellte sich Eisenoxid ebenfalls als photokatalytisch inaktiv heraus [Miyachi et al. 2002]. Nur geringe photokatalytische Aktivität sprachen auch Pulgarin und Kiwi (1995) Eisenoxid beim photokatalytischen Abbau von Phenol, Nitrophenol und Chlorphenol zu, während Aminophenol effizient abgebaut wurde. Frank und Bard (1977) stellten fest, dass Eisenoxid beim Abbau von Sulfit photokatalytisch aktiv ist, nicht aber beim Abbau von Cyanid. Der photochemische Abbau von Ethanol wird durch die Bestrahlung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschleunigt [Idriss et al. 1997]. Allerdings wird dabei im Gegensatz zur TiO<sub>2</sub>-Photokatalyse das bei der Oxidation von Ethanol entstehende Acetaldehyd nicht weiter abgebaut. Auch Bandara et al. (2001) konnten einen photokatalytischen Abbau von Chlorphenolen an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nachweisen. Die ermittelten Halbwertszeiten bei Sonnensimulation lagen, leicht variierend in Abhängigkeit von der Art der Chlorphenole, im Bereich von 10 – 15 h. Eine vollständige Mineralisierung wurde aber ebenfalls im Gegensatz zur Bestrahlung von TiO<sub>2</sub> nicht erreicht. Die Analyse der veröffentlichten Ergebnisse lässt den Schluss zu, dass die photokatalytische Effizienz von Eisenoxid stark durch das Substrat bestimmt wird. Die fehlende vollständige Mineralisierung in den letzten beiden beschriebenen Studien weist besonders darauf hin, dass nur bestimmte Stoffe an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photokatalytisch abgebaut werden.

Als Folge der widersprüchlichen Einschätzungen beschäftigten sich Kormann et al. 1989 mit der Frage, ob Hämatit ein aktiver Photokatalysator sein könnte. Dazu untersuchten sie die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das nach folgender Gleichung durch Reduktion von Sauerstoff durch die Elektronen des Leitungsbands gebildet wird.



Im Gegensatz zur Bestrahlung von Titandioxid und Zinkoxid konnte bei Bestrahlung von λ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung nachgewiesen werden. Dies wird damit erklärt, dass das Redoxpotential des Leitungsbands von λ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht ausreichend Reduktionskraft besitzt, um Sauerstoff zu reduzieren (vgl. Kapitel 2.1). Allerdings hat das Loch im Valenzband von bestrahltem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genügend Oxidationskraft, um Wasser zu OH-Radikalen zu oxidieren. Kormann et al. (1989) konnten jedoch bei Bestrahlung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen keine photokatalytische Oxidation von Acetat, Chloral oder Chloroform feststellen. Da diese Verbindungen bekanntermaßen von OH-Radikalen angegriffen werden, schlossen die

Autoren, dass weder OH-Radikale auf der Oberfläche von bestrahltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verfügbar sind, noch die Oxidationskraft des Valenzbands direkt genutzt werden kann.

Um die Oxidationskraft des Loches im Valenzband direkt zu nutzen, müsste das Substrat auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Beim Vergleich der verschiedenen mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  durchgeführten Abbaustudien fällt auf, dass stark adsorptive Substrate wie Oxalat und Sulfid effektiv abgebaut werden [Leland und Bark 1987], während weniger stark adsorbierende Moleküle wie Acetat, Chloral, Chloroform, Polyacrylsäure und 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)biphenyl keinem photokatalytischen Abbau an bestrahltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unterliegen [Kormann et al. 1989; Kesselmann-Truttman und Hug 1999]. Es kann vermutet werden, dass die Adsorptionsfähigkeit des Substrats an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  einen starken Einfluss auf die Abbaubarkeit ausübt. Pulgarin und Kiwi führten 1995 den effizienten Abbau von Aminophenol an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf die Bildung eines Oberflächenkomplexes durch das freie Elektronenpaar der Aminogruppe zurück, während Phenol, Chlorphenol und Nitrophenol, die diese Komplexbildung nicht zeigten, nicht abgebaut wurden. Auch Litter und Navio legten 1994 dar, dass unter gleichen Bedingungen die stark komplexierenden Substrate Oxalsäure und EDTA wesentlich schneller an bestrahltem Eisenoxid abgebaut werden als die schwächer adsorbierende Malonsäure. Die in dieser Studie ermittelte geringe Abbaubarkeit des schwach adsorptiven Atrazins (vgl. Kapitel 3.2.4.1.1) bestätigt diese Hypothese.

Allerdings zeigen unterschiedliche Aussagen zur photokatalytischen Abbaubarkeit von Phenol an Eisenoxid, dass die Eigenschaften des Substrats nicht allein bestimmend sind. Um vom Substrat unabhängige Vergleiche durchführen zu können, wurden zusätzliche Abbauxperimente mit Phenol durchgeführt. In Abb. 68 ist die ermittelte Phenolkonzentration beim Abbau an Eisenoxid in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer dargestellt.

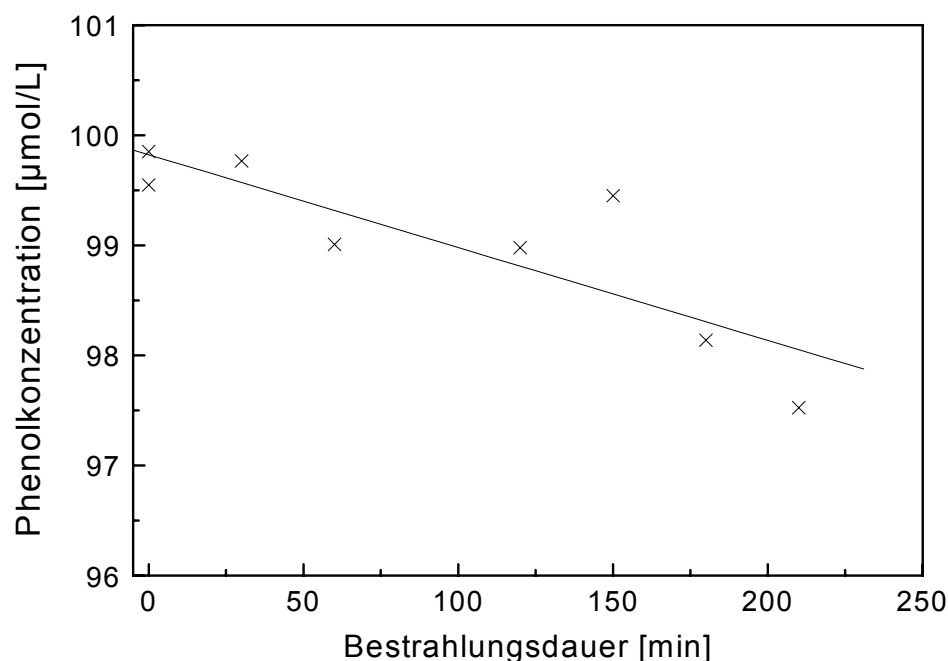


Abb. 68: Abbau von Phenol bei Bestrahlung von Eisenoxid in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer ( $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 5 \text{ g/L}$ ;  $[\text{Phenol}]_0 = 100 \mu\text{mol/L}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 1,9 \text{ mm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ).

Es wird ersichtlich, dass die Phenolkonzentration mit der Zeit nur sehr langsam sinkt. Der ermittelte Ratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung liegt mit  $0,09 \times 10^{-3}/\text{min}$  sogar leicht unter dem der direkten Photolyse ( $0,11 \times 10^{-3}/\text{min}$ ). Damit kann auch beim Abbau von Phenol keine photokatalytische Aktivität von Eisenoxid festgestellt werden.

Der photokatalytische Abbau von Phenol an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde in der Literatur mehrfach mit unterschiedlichen Ergebnissen diskutiert. Mehrere Studien stellten einen teilweise ausgeprägten Abbau von Phenol an bestrahltem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fest. Beispielsweise konnten Pal und Sharon (2000) eine deutliche Abnahme von Phenol innerhalb von zwei Stunden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Bestrahlung mit einer Wolfram-Halogenlampe nachweisen. Allerdings wurde hier kein Vergleich mit der direkten Photolyse geliefert, so dass nicht klar ist, welchen Anteil jeweils Photolyse und Photokatalyse am beschriebenen Phenolabbau haben. Da Chun et al. (2000) selbst bei Bestrahlung mit  $\lambda > 300$  nm noch eine deutliche Phenolphotolyse festgestellt haben, sollte die Geschwindigkeit der Photolyse in die Betrachtung des photokatalytischen Effekts einbezogen werden. Kolloidales  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zeigt ebenfalls photokatalytische Aktivität beim Abbau von Phenol. Unter direkter Sonnenstrahlung wurde eine Halbwertszeit von ca. 200 bzw. 90 min ermittelt [Chatterjee et al. 1994; Dindar und Içli 2001]. Leider wurde auch hier kein Vergleich mit der direkten Photolyse geliefert. Dagegen stellten Valenzuela et al. (2002) nur eine anfängliche Reduktion der Phenolkonzentration bei Bestrahlung von Eisenoxid fest. Sie folgerten, dass die Abbauprodukte die aktiven Plätze des Katalysators besetzen und damit den Phenolabbau inhibieren. Auch Pulgarin und Kiwi (1995) konnten bei Bestrahlung von Eisenoxid mit einem Sonnensimulator keinen nennenswerten Phenolabbau feststellen. Trotz der weitreichenden Untersuchung des Abbaus von Phenol an bestrahltem Eisenoxid lassen sich leider keine klaren Schlussfolgerungen ziehen. In vielen Fällen wurden die photokatalytischen Abbauraten nicht mit denen der direkten Photolyse ohne Eisenoxid verglichen. Fehlen diese Daten, ist keine Aussage über die Wirkung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beim photoinduzierten Phenolabbau möglich. Dies macht deutlich, wie wichtig der in der vorliegenden Arbeit vorgenommene Vergleich des Schadstoffabbaus mit und ohne Photokatalysator ist.

### **3.2.4.2 Partikuläre Umweltproben**

#### **3.2.4.2.1 Vergleich der ermittelten Ratenkoeffizienten**

Die untersuchten Umweltproben umfassen typische natürliche und anthropogene Umweltpartikel und wurden bereits in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben. Abb. 69 zeigt die Atrazinkonzentrationen bei Bestrahlung von drei verschiedenen partikulären Umweltsystemen im Vergleich zu reinem Anatas als Funktion der Bestrahlungsdauer.

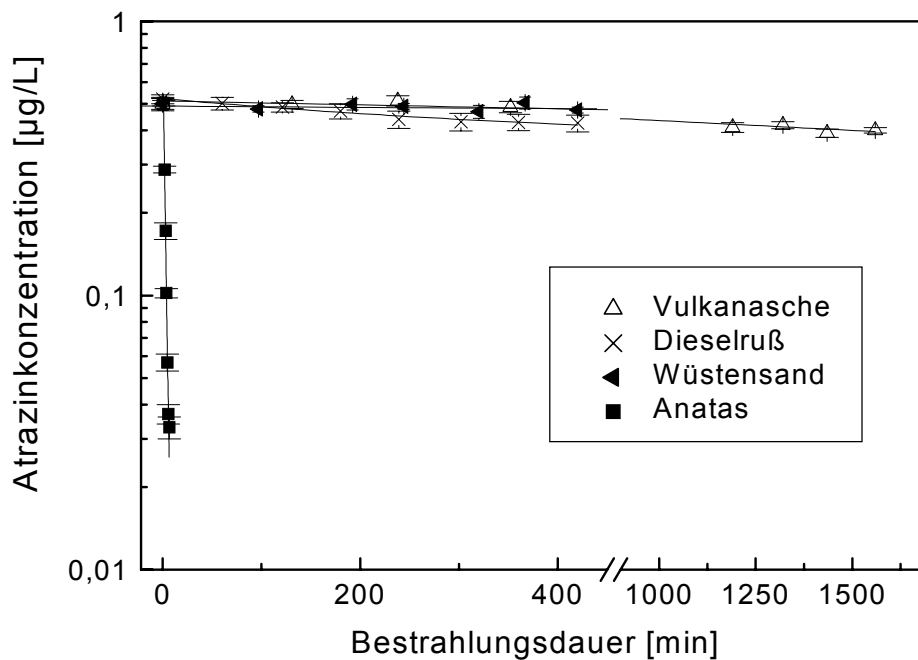


Abb. 69: Abbau von Atrazin an ausgewählten partikulären Umweltproben (Vulkanasche (pH 9,7), Sand (pH 7,5) und Dieselruß (pH 3,8) im Vergleich zu Anatas (Chempur, pH 6,1) in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer ( $[Partikel] = 5 \text{ g/L}$ ;  $[Atrazin]_0 = 500 \text{ ng/L}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 1,9 \text{ mm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ;  $n = 4$ ;  $1 \text{ s}$ ).

Es ist deutlich zu erkennen, dass der photokatalytische Abbau von Atrazin an den Umweltproben um Größenordnungen langsamer war als an Titandioxid. Dagegen zeigte die Geschwindigkeit des Atrazinabbaus an den einzelnen Umweltproben nur geringe Unterschiede. Wie schon bei der direkten Photolyse (vgl. Abb. 55) war auch hier der Abbau zu langsam, um die Reaktionskinetik in dem beobachteten Zeitraum von 7 bis 30 Stunden exakt zu bestimmen. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer setzten sich allerdings immer mehr Partikel an den Wänden und Ecken der Bestrahlungskammer ab, so dass ein homogenes Durchmischen der Suspension nicht mehr gegeben war. Dies führte zu einem zunehmenden Potential für systematische Fehler. Von einer Verlängerung der Bestrahlungsdauer zur exakten Bestimmung der Reaktionskinetik wurde deshalb abgesehen. Wie auch bei der direkten Photolyse führte das Anpassen der Werte mit einem exponentiellen Fit zu gleich guten Korrelationskoeffizienten wie mit einem linearen Fit. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den reinen Halbleitern wurden alle Werte exponentiell angepasst.

Um den möglichen Einfluss der Photokatalyse an partikulären Umweltproben auf den abiotischen Abbau von Atrazin in der Umwelt zu bestimmen, wurde der Atrazinabbau in Suspension mit der direkten Photolyse verglichen. Da die Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse bei verschiedenen Pufferbedingungen variierten (siehe Kapitel 3.2.3), wurden wiederum zwei Blöcke von Bestrahlungsexperimenten durchgeführt. Zum einen wurden die Suspensionen mit PBS gepuffert, um konstante Bedingungen zu gewährleisten. Zum anderen wurden die Bestrahlungsexperimente in ungepuffert Suspension wiederholt, um natürliche Bedingungen zu simulieren.



Die ermittelten Ratenkoeffizienten bei der Bestrahlung partikulärer Umweltproben und bei direkter Photolyse im gepufferten System (pH 7,5 – 8,0) sind in Abb. 70 aufgeführt. Die Fehlerbalken spiegeln die Streuung der Messpunkte im Einzelexperiment um den exponentiellen Fit wider. Der Atrazinabbau an den Rauchgasrückständen der kommunalen Müllverbrennungsanlage konnte nicht bestimmt werden, da die Adsorption an der Partikeloberfläche so groß war, dass kein Atrazin mehr in der Lösung nachgewiesen werden konnte.

Der photokatalytische Abbau von Atrazin an den untersuchten Realproben ist gering. Die ermittelten Reaktionsraten liegen im Bereich der direkten Photolyse. Durch den Signifikanztest für Steigung [Kennedy und Neville 1986] konnte statistisch (95 % Vertrauensbereich) ein Atrazinabbau nur an bestrahlten Wüstensandsuspensionen nachgewiesen werden.

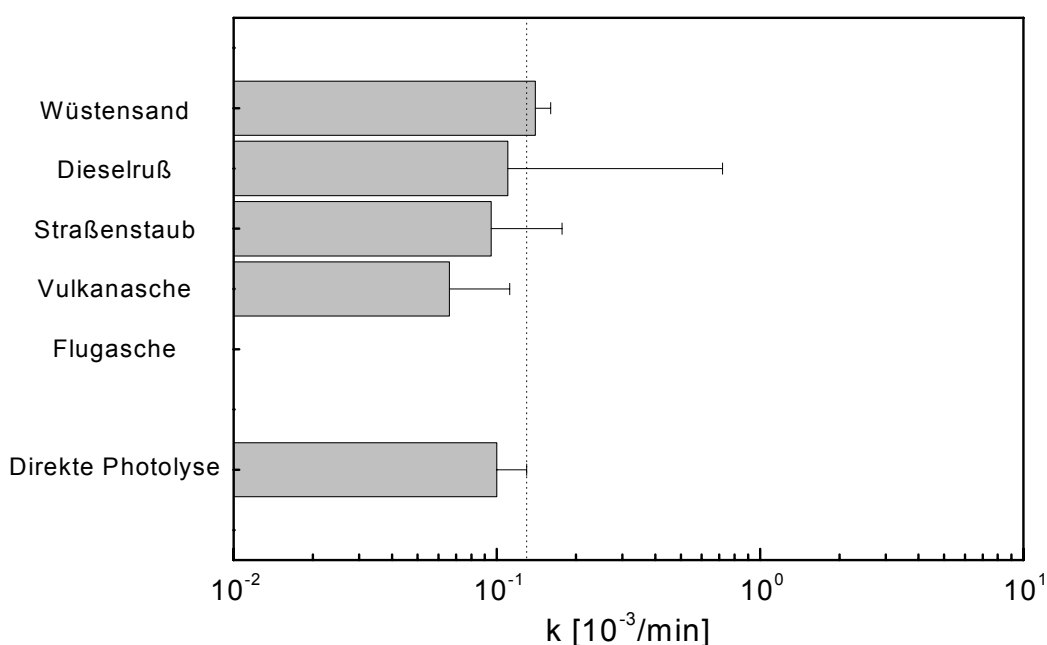


Abb. 70: Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung des Atrazinabbaus an bestrahlten partikulären Umweltproben im Vergleich zur direkten Photolyse (pH 7,5 – 7,6; PBS; [Partikel] = 5 g/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 500 ng/L; Sonnensimulation;  $\lambda > 295$  nm;  $x = 26$  cm). Die gestrichelte Linie gibt den Wert des Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse plus der einfachen Standardabweichung an. Unter diesem Wert werden die Partikel als photokatalytisch inaktiv angesehen.

Der Atrazinabbau an bestrahlten Wüstensand-Kolloiden war etwa 40 % schneller als der durch direkte Photolyse. Der ermittelte Ratenkoeffizient ist mit ca.  $10^{-4}/\text{min}$  um den Faktor 1000 kleiner als der von Zinkoxid (vgl. Abb. 66). Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit Messungen von Kormann et al. (1988), die für die photokatalytische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung Quantenausbeuten von  $\Phi = 10^{-4}$  an Saharasand und  $\Phi = 0,1$  an Zinkoxid gemessen haben. Die Bestrahlung von Rußpartikeln, Straßenstaub oder Vulkanasche bewirkt keine Beschleunigung des Atrazinabbaus. Die ermittelten Ratenkoeffizienten liegen im Fehlerbereich der direkten Photolyse. Während der Bestrahlung von Flugasche

wurde keine Abnahme, sondern sogar eine leichte Zunahme der Atrazinkonzentration mit zunehmender Bestrahlungsdauer festgestellt.

Die vergleichsweise hohen Fehlerbalken, die in einigen Experimenten mit Realproben (z.B. bei Ruß) ermittelt wurden, können auf natürliche Inhomogenität der Umweltproben zurückgeführt werden. Eine ungleiche Verteilung des photokatalytisch aktiven Materials innerhalb der Realproben kann zu einer ungleichen Verteilung dieses Materials auf die verschiedenen Probekammern führen. Folglich schwanken die ermittelten Atrazinkonzentrationen stärker um die Anpassungskurve. Dennoch sind die Ratenkoeffizienten im Bereich von  $\pm 25\%$  reproduzierbar. Dies wurde durch die Wiederholung von Bestrahlungsexperimenten sichergestellt. So wurden bei der dreimaligen Messung des Atrazinabbaus an Sandsuspensionen Geschwindigkeitskonstanten von  $0,158 \times 10^{-3}$ ;  $0,119 \times 10^{-3}$  sowie  $0,151 \times 10^{-3}$  [1/min] bestimmt.

Um natürliche Bedingungen zu simulieren, wurden die Ratenkoeffizienten des Atrazinabbaus durch Bestrahlung von ungepufferten Partikelsuspensionen gemessen. Die Werte wurden wiederum mit einem exponentiellen Fit angepasst. Die ermittelten Ratenkoeffizienten sind in Abb. 71 dargestellt.

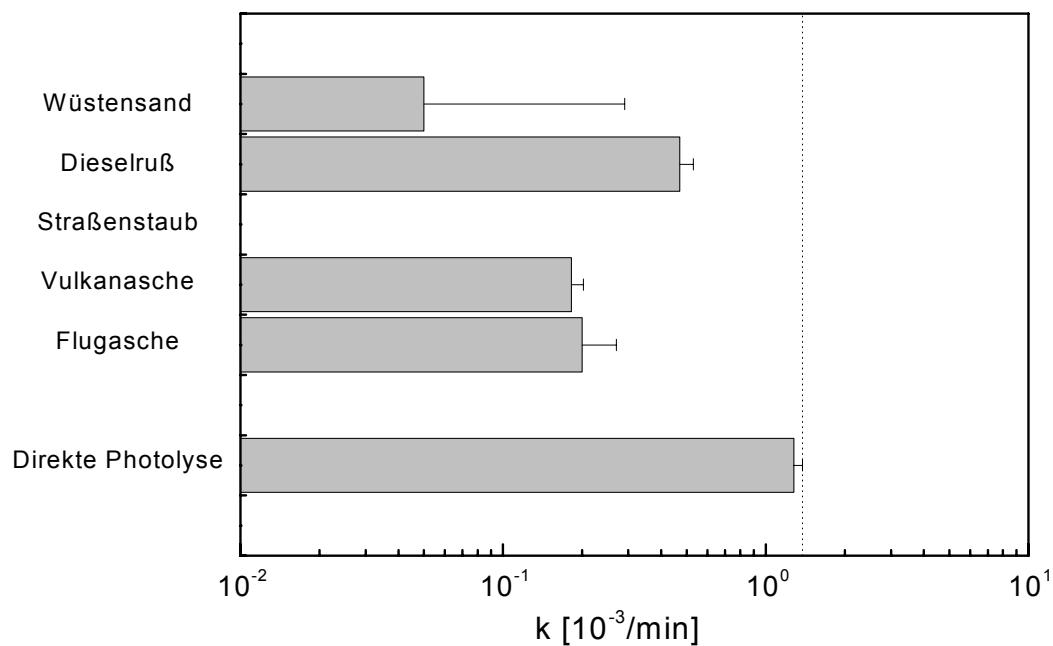


Abb. 71: Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung des Atrazinabbaus an bestrahlten partikulären Umweltproben (pH 3,8 – 9,7; ungepuffert; [Partikel] = 5 g/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 500 ng/L; Sonnensimulation;  $\lambda > 295$  nm;  $l = 1,9$  mm;  $x = 26$  cm). Die gestrichelte Linie gibt den Wert des Ratenkoeffizienten der direkten Photolyse plus der einfachen Standardabweichung an. Unter diesem Wert werden die Partikel als photokatalytisch inaktiv angesehen.

Der Atrazinabbau an allen partikulären Umweltproben ist in ungepufferten Suspension langsamer als der bei direkter Photolyse. Bei statistischer Überprüfung (t-Test für Steigung) konnte in keinem Fall eine signifikante Atrazinabnahme festgestellt werden. Im Vergleich mit Abb. 70 ist die Photolyse in ungepufferten Lösung um den Faktor 10 schneller

als in gepufferter Lösung, während die Partikelsuspensionen (mit Ausnahme der Sand-suspension) nur zu einem um den Faktor 2 - 3 gesteigerten Atrazinabbau führen. Es kann somit vermutet werden, dass die Ionenstärke bzw. der pH-Wert einen größeren Einfluss auf die Atrazinphotolyse als auf die Photokatalyse ausübt. Hierauf wird in Kapitel 3.2.4.2.2 näher eingegangen. Der Atrazinabbau an bestrahlten Dieselrußpartikeln ist etwa halb so schnell wie die direkte Photolyse, während der Abbau an Flug- und Vulkanasche nochmals etwa um Faktor 2 langsamer ist. Es soll allerdings festgehalten werden, dass in ungepufferter Suspension, im Gegensatz zur gepufferten Suspension (siehe Abb. 70), keine Zunahme der Atrazinkonzentration an bestrahlter Flugasche festgestellt wurde. Während der Atrazinabbau an bestrahltem Sand in gepufferter Suspension etwas schneller war als der bei direkter Photolyse (vgl. Abb. 70), ist die in ungepufferter Suspension ermittelte Geschwindigkeitskonstante deutlich kleiner als der Ratenkoeffizient der direkten Photolyse. Allerdings ist es bei den relativ großen Fehlerbalken - gerade bei der Messung mit Sand - nicht möglich, die Geschwindigkeitskonstanten quantitativ in Relation zu setzen.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass alle untersuchten Realproben sowohl in gepufferter als auch in ungepufferter Suspension keine signifikante photokatalytische Aktivität aufweisen. Der photokatalytische Abbau von Atrazin an partikulären Umweltproben ist so gering, dass er in der Umwelt keine Rolle spielen wird.

### **3.2.4.2.2 Einfluss der Pufferbedingungen auf die photokatalytische Aktivität**

Der Vergleich der ermittelten Ratenkoeffizienten im ungepufferten System (Abb. 71) mit denen im gepufferten System (Abb. 70) zeigt, dass der Abbau von Atrazin ohne Pufferung schneller ist. Die Ratenkoeffizienten des photokatalytischen bzw. photolytischen Abbaus von Atrazin bei verschiedenen pH-Werten sind in Abb. 72 für ausgewählte Systeme dargestellt. Zur Verdeutlichung wurden auch die beim Abbau an Modellpartikeln gemessenen Ratenkoeffizienten herangezogen.

In Systemen, die ohne Pufferung einen pH-Wert  $< 7,6$  aufweisen, nehmen die ermittelten Ratenkoeffizienten im gepufferten System (pH 7,6; durch gestrichelten Kasten markierte Werte) ab. Die bei pH-Werten  $\geq 8,0$  in ungepufferter Suspension gemessenen Ratenkoeffizienten werden ebenfalls in gepufferter Suspension kleiner. Daraus lässt sich schließen, dass der photokatalytische bzw. photolytische Abbau von Atrazin im gepufferten System generell langsamer ist. Besonders deutlich wird dies beim Abbau an dem nicht in Abb. 72 darstellbarem Zinkoxid: hier haben gepufferte und nicht gepufferte Suspension den gleichen pH-Wert von 8,0. In ungepufferter Suspension wurde ein Ratenkoeffizient von  $197,0 \pm 36,6 [10^{-3}/\text{min}]$  gemessen, während der Ratenkoeffizient in gepufferter Suspension mit  $27,1 \pm 2,3 [10^{-3}/\text{min}]$  etwa um den Faktor 7 geringer ist.

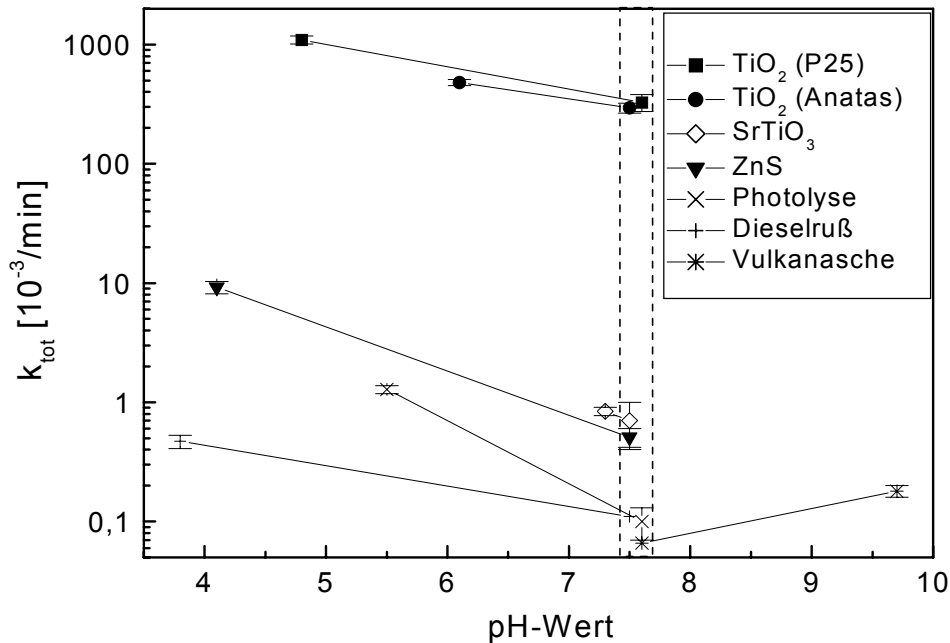


Abb. 72: Ratenkoeffizienten des photokatalytischen bzw. photolytischen Atrazinabbaus an ausgewählten, bestrahlten Systemen (markierter Bereich: Werte bei pH 7,6 mit PBS gepuffert; andere pH-Werte: ungepuffert; [Partikel] = 5 g/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 500 ng/L; Sonnensimulation,  $\lambda > 295$  nm,  $l = 1,9$  mm;  $x = 26$  cm). Die Fehlerbalken beschreiben die Streuung der Messwerte um den exponentiellen Fit.

Die Verlangsamung des Atrazinabbaus bei höherer Ionenstärke kann damit erklärt werden, dass Atrazin mit den Pufferkomponenten um die Adsorptionsplätze der Partikel konkurriert. So wurde z.B. in Dunkelexperimenten mit zunehmender Ionenstärke ( $\text{KNO}_3$  oder  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) der  $\text{TiO}_2$ -Suspension festgestellt, dass die Menge adsorbierten Substrats deutlich abnahm [Dionysiou et al. 2000; Taborda et al. 2001]. Die Konkurrenz von Atrazin und Pufferkomponenten um die Katalysatorplätze könnte dazu führen, dass die aktiven Zentren des Katalysators durch Puffermoleküle blockiert und damit unwirksam sind. Die Verringerung der Photokatalyseeffizienz in phosphat- oder chloridgepufferten Suspensionen wurde bereits mehrfach beobachtet [Wang et al. 1999; Dionysiou et al. 2000].

In anderen Fällen konnte nur eine leichte oder gar keine Abnahme der photokatalytischen Aktivität mit zunehmender Ionenstärke festgestellt werden [Dionysiou et al. 2000; Taborda et al. 2001]. Hieraus wurde gefolgert, dass die Adsorption in diesen Fällen nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Eine Minderung der photokatalytischen Radikalbildung durch steigende Ionenstärke konnte jedoch mit Hilfe von Radikalfängern nachgewiesen werden [Taborda et al. 2001].

Neben der offensichtlichen Beeinflussung des photokatalytischen Atrazinabbaus durch die Ionenstärke kann ein zusätzlicher pH-Effekt jedoch nicht ausgeschlossen werden. Beide Effekte sind allerdings nicht eindeutig abzugrenzen, da die Ladung der Oberflächengruppen und damit die adsorptiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und den Ionen in der Suspension pH-abhängig ist. Beispielsweise konnten Wang et al. (1999) eine starke Inhibierung des photokatalytischen Abbaus von monosubstituierten Phenolen an

TiO<sub>2</sub> durch Chlorid bei pH 3 nachweisen, während bei pH 7 und pH 11 keine signifikante Inhibierung durch Chlorid auftrat. Als Erklärung führten die Autoren an, dass bei pH 3 die negativ geladenen Chloridionen vorzugsweise die im Mittel positiv geladenen Oberflächenplätze des Katalysators besetzen. Sind diese bei höheren pH-Werten negativ geladen, wird Chlorid eher abgestoßen. Allerdings wurde bei Zugabe von Nitrat und Sulfat keine signifikante Inhibierung des photokatalytischen Abbaus beobachtet, so dass neben der elektrostatischen Wechselwirkung noch weitere Faktoren die Blockierung von aktiven Zentren bzw. die Inhibierung der Photokatalyse beeinflussen.

Bei Betrachtung der Steigungen in Abb. 72 wird ebenfalls deutlich, dass die Änderung der Pufferbedingungen bzw. des pH-Werts auf die direkte Photolyse einen größeren Einfluss ausübt als auf die Photokatalyse. Hierdurch lassen sich die unterschiedlichen Relationen der Ratenkoeffizienten des photokatalytischen und photolytischen Atrazinabbaus gerade bei den partikulären Umweltproben in Abb. 70 und Abb. 71 erklären.

### 3.2.4.2.3 Überlagerung des Atrazinabbaus

Der Abbau von Atrazin an bestrahlten partikulären Umweltproben ist teilweise langsamer als der Abbau durch direkte Photolyse. Dies wurde besonders bei Flugasche in gepufferter Suspension und in allen ungepufferten Suspensionen festgestellt. Folglich müssen während der Bestrahlung weitere Prozesse stattfinden, die die direkte Photolyse und eventuelle Photokatalyse überlagern. Eine Möglichkeit wäre die Verringerung der verfügbaren Strahlung durch Absorption oder Streuung an den Partikeln. Dies würde zu einer geringeren Eindringtiefe der Strahlung in die Reaktionskammer führen [Martin et al. 1993; Dijkstra et al. 2001] und die Photokatalyse bzw. Photolyse verlangsamen. Um diese Effekte zu minimieren, wurde eine möglichst geringe optische Schichtdicke von 1,9 mm gewählt (vgl. Kapitel 3.2.2.2). Da auch innerhalb dieser schmalen Schichtdicke eine Strahlungsverringerung durch Streueffekte auftreten kann, wurde der Einfluss der Lichtstreuung abgeschätzt. Dazu wurde das Streuverhalten der zu untersuchenden Partikel mit photokatalytisch inaktiven Partikeln simuliert. Um geeignete Partikel auszuwählen, wurde von den unterschiedlichen partikulären Umweltproben und von photokatalytisch inaktiven Siliziumdioxidpartikeln (Bandlücke bei 185 nm und damit außerhalb des Sonnenspektrums, vgl. Tabelle 1) Streu- und Absorptionsspektren mit einem UV-VIS-Spektrometer aufgenommen. Die untersuchten Siliziumdioxide unterscheiden sich deutlich in der Größenverteilung: Aerosil 200 (Degussa) besitzt eine mittlere Primärteilchengröße von 12 nm, während das verwendete Kieselgel Teilchengrößen von 15 – 40 µm aufweist. Die Spektren von den Siliziumdioxiden werden in Abb. 73 mit denen von drei Realproben verglichen.

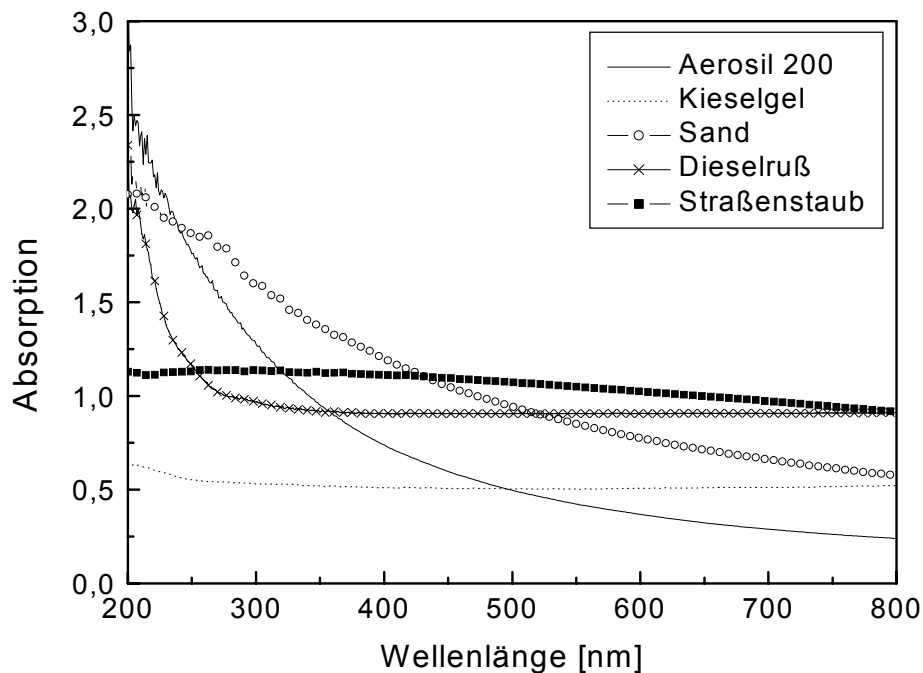


Abb. 73: Streu- und Absorptionsspektren von drei partikulären Umweltsystemen und von synthetischen Siliziumdioxiden ([Partikel] = 1 g/L; l = 0,3 cm).

Die Streu- und Absorptionsspektren der Siliziumdioxide weisen deutliche Unterschiede auf. Die Absorption der Kieselgelsuspension bleibt über den gesamten Wellenlängenbereich nahezu konstant. Mit 15 – 45 µm sind die Kieselgelpartikel wesentlich größer als die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts und zeigen nach der Mie-Theorie nahezu wellenlängenunabhängige Lichtstreuung. Dagegen zeigt das Streu- und Absorptionsspektrum von Aerosil 200 eine starke Abhängigkeit von der Wellenlänge. Langwelligeres Licht wird wenig, kurzwellige Strahlung hingegen sehr stark gestreut. Aerosilpartikel sind mit 12 nm mittlerer Primärteilchengröße im Mittel kleiner als die eingestrahlte Wellenlänge und zeigen eher Rayleigh-Verhalten. Dabei hängt die Intensität des Streulichts vom Faktor  $1/\lambda^4$  ab, d.h. Strahlung kürzerer Wellenlänge wird stärker gestreut als langwelligeres Licht. Die Streu- und Absorptionsspektren der partikulären Umweltproben lassen sich ebenfalls eher dem Rayleigh-Verhalten (Sand und Dieselruß) oder dem Mie-Verhalten (Straßenstaub) zuordnen. Es sei hier darauf hingewiesen, dass es sich bei den untersuchten Partikelproben um polydisperse Proben handelt (vgl. Kapitel 3.2.1.1.2) und grundsätzlich beide Strahlungstheorien zum Tragen kommen.

Die Geschwindigkeit der Atrazinphotolyse würde durch Lichtstreuung gerade im UV-Bereich um 300 nm beeinflusst. In diesem Wellenlängenbereich zeigt Aerosil 200 wesentlich höhere Extinktionen als Kieselgel. Die Lichtstreuung an Aerosil 200 sollte damit einen größeren Einfluss auf die Atrazinphotolyse haben. Um die maximal mögliche Beeinträchtigung der Atrazinphotolyse durch Lichtstreuung an den Partikeln abzuschätzen, wurde der Effekt der Lichtstreuung auf die Atrazinphotolyse im gewählten System durch Bestrahlung einer Aerosil-200-Suspension abgeschätzt.

Der Vergleich des Abbaus von Atrazin durch direkte Photolyse ohne Partikel und in Anwesenheit von Aerosilpartikeln ist in Abb. 74 dargestellt.

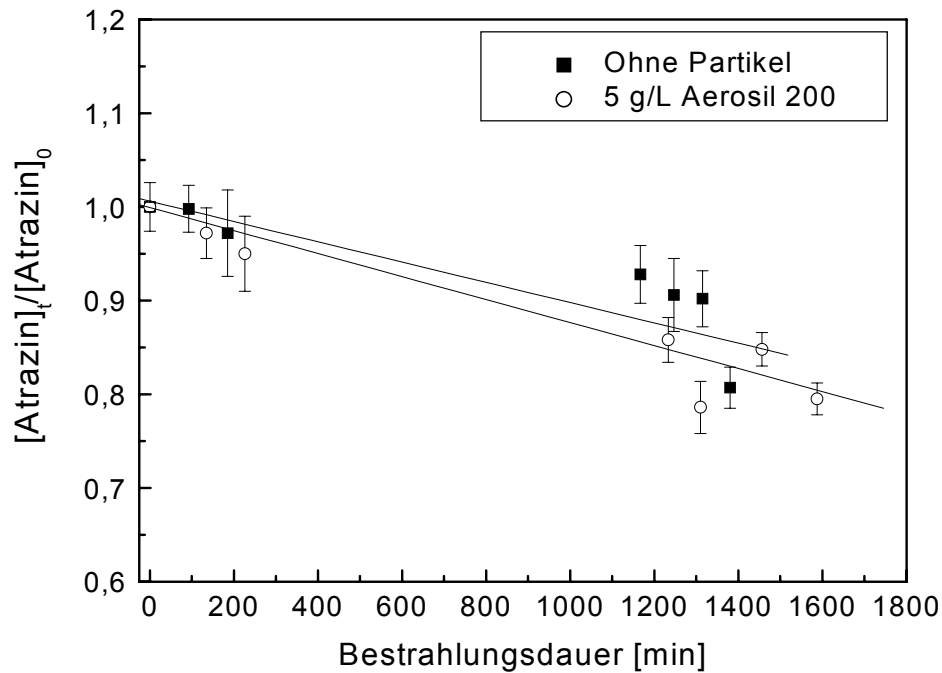


Abb. 74: Vergleich des Atrazinabbaus durch direkte Photolyse ohne Partikel und in Anwesenheit von photokatalytisch inaktiven, lichtstreuenden Partikeln ([Aerosil 200] = 5 g/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 500 ng/L; Sonnensimulation;  $\lambda > 295$  nm;  $l = 1,9$  mm;  $x = 26$  cm;  $n = 4$ ; 1s).

Es ist deutlich zu erkennen, dass durch Zugabe von Aerosil 200 die Abbaugeschwindigkeit von Atrazin nicht wesentlich beeinflusst wird. Die ermittelten Ratenkoeffizienten stimmen mit  $0,10 \pm 0,03$  [ $10^{-3}/\text{min}$ ] (Photolyse ohne Partikel) und  $0,13 \pm 0,02$  [ $10^{-3}/\text{min}$ ] (Photolyse mit Aerosil 200) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Daraus kann gefolgert werden, dass bei der verwendeten geringen optischen Dicke die Lichtstreuung keinen signifikanten Einfluss auf den Atrazinabbau hat. Es lässt sich festhalten, dass die Lichtstreuung innerhalb dieser schmalen Weglänge nicht für den verlangsamten Abbau von Atrazin bei der Bestrahlung von Realproben verantwortlich gemacht werden kann.

Eine weitere mögliche Erklärung für den geringeren Abbau von Atrazin an bestrahlten Umweltpartikeln wäre eine Veränderung des Adsorptionsgleichgewichts von Atrazin auf den Partikeln während des Experimentes. Vor der Bestrahlung stellt sich während der Probenvorbereitung (vgl. Kapitel 5.4.1) ein Adsorptionsgleichgewicht ein. Würde dieses während des Experiments verändert und Atrazin von den Partikeln freigesetzt, würde man mit zunehmender Bestrahlungsdauer höhere Atrazinkonzentrationen und damit einen scheinbar langsameren Abbau messen. Um eine mögliche Änderung der Atrazinadsorption während des Experiments zu überprüfen, wurde ein Dunkelexperiment mit Flugaschesuspension durchgeführt. Dieses Experiment wurde analog zu den Bestrahlungsexperimenten aufgebaut, nur wurden die einzelnen Bestrahlungskammern mit Aluminium-

folie abgedeckt. In Abb. 75 ist der Vergleich des Dunkelexperiments mit dem Bestrahlungsexperiment dargestellt.

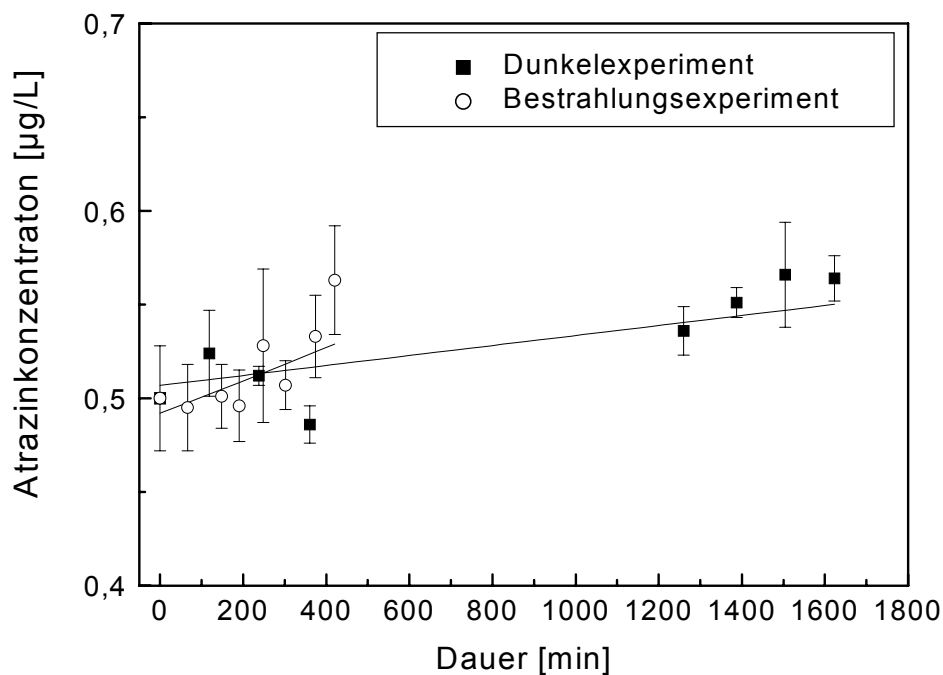


Abb. 75: Zeitlicher Verlauf der Atrazinkonzentration an bestrahlter/unbestrahlter Flugasche ([Flugasche] = 5 g/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 500 ng/L; ungepuffert; pH 6,0 – 7,6; Sonnensimulation;  $\lambda > 295$  nm;  $l = 1,9$  mm;  $x = 26$  cm;  $n = 4$ ; 1s).

Wie schon im Kapitel 3.2.4.2.1 beschrieben, nimmt die Atrazinkonzentration bei Bestrahlung der Flugaschesuspension zu. Im Dunkelexperiment wurde allerdings auch eine leichte Erhöhung der Atrazinkonzentration im Verlauf des Experiments festgestellt. Dies weist darauf hin, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht, welches sich vor dem Experiment eingestellt hat, während des Experiments verändert. Hierfür könnten Temperaturänderungen verantwortlich sein, da sich die Temperatur der Probe trotz Kühlung der Bestrahlungskammer durch die große Wärmeleistung des Sonnensimulators um 2 - 3°C erhöht. Während des Experiments wurde also Atrazin von den Partikeln freigesetzt. Die Zunahme der Atrazinkonzentration im Dunkelexperiment ist allerdings schwächer als im Bestrahlungsexperiment, so dass noch weitere Faktoren für die Zunahme bei der Bestrahlung von Flugasche verantwortlich sein müssen.

In der Literatur gibt es Hinweise auf eine zusätzliche Beeinträchtigung des Adsorptionsgleichgewichts von Atrazin auf der Partikeloberfläche durch die Einwirkung von Strahlung. Bossan et al. (1995) belegten Flugaschepartikel definiert mit Atrazin und setzen diese simulierter Sonnenstrahlung aus. Nach der Bestrahlung konnte mehr Atrazin von den Partikeln extrahiert werden als vor der Bestrahlung. Die Autoren erklärten dieses Phänomen mit einer photoinduzierten Schwächung der Atrazin-Flugaschesorption. Da diese aber immer mit einer möglichen Photolyse/Photokatalyse einhergeht, lässt sich der Effekt von Strahlung auf die Atrazin-Flugaschesorption nicht getrennt untersuchen.



Der Vergleich des Atrazinabbaus an Flugasche in gepufferter und ungepufferter Suspension weist ebenfalls auf eine Beeinflussung der Atrazinkonzentration durch eine Änderung des Adsorptionsgleichgewichts hin. Im Bestrahlungsexperiment mit ungepufferter Suspension konnte, im Gegensatz zu dem mit gepufferter Suspension, ein Atrazinabbau an Flugasche festgestellt werden. Ein pH-Einfluss kann in diesem Fall ausgeschlossen werden, da dieser in beiden Suspensionen bei pH 7,6 lag. Die Zugabe von Phosphat-Kochsalz-Puffer wirkt sich nicht auf die Strahlungscharakteristik der Partikel aus. Allerdings kann das Adsorptionsgleichgewicht und die Atrazinfreisetzung durch Zugabe von Puffersubstanzen wesentlich beeinflusst werden.

Insgesamt lässt sich folgern, dass eine Modifizierung des Adsorptionsgleichgewichts während des Bestrahlungsexperiments zu einer Freisetzung von vorher adsorbiertem Atrazin führt. Durch diese Desorption werden die Effekte der direkten Photolyse und eventuellen Photokatalyse nicht sichtbar.

Daneben können weitere Effekte den Atrazinabbau an Partikeln im Vergleich zur direkten Photolyse zusätzlich verlangsamen. So kann Atrazin in die Poren des Partikels, in welche kein Licht eindringt, migrieren und vor Photolyse oder Photokatalyse geschützt werden [Larson und Weber 1994]. Löschen des angeregten Zustands von Atrazin durch Partikelbestandteile kann ebenfalls eine Verlangsamung des Atrazinabbaus an bestrahlter Flugasche im Vergleich zur direkten Photolyse hervorrufen.

#### **3.2.4.2.4 Einfluss der Elementzusammensetzung von Umweltpartikeln auf deren photokatalytische Aktivität**

Da halbleitende Metalloxide als photokatalytisch aktive Phasen gelten, ist es wahrscheinlich, dass der Gehalt von Metallen, insbesondere von Titan, Zink und Eisen in natürlichen Partikelproben Einfluss auf deren photokatalytische Aktivität hat. Deshalb wurde der Anteil von Titan, Zink und Eisen der untersuchten realen Partikelproben nach optimiertem Mikrowellenaufschluss (vgl. Kapitel 3.2.1.1) mittels Totalreflektierender Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt (Tabelle 20).

Die gute Übereinstimmung der Messwerte mit den vorliegenden Literaturangaben weist - wie schon die Validierung mit Standardaerosolen - darauf hin, dass sich die gewählte Aufschluss- und Detektionsmethode gut für die Bestimmung von Metallen in unterschiedlichen partikulären Umweltproben eignet.

Tabelle 20: Ti-, Zn- und Fe-Gehalt der untersuchten natürlichen Partikelproben (n = 6; 1s). In Klammern sind Literaturwerte angegeben.

Partikelsystem	Titan [wt %]	Zink [wt %]	Eisen [wt %]
Niger Sand [wt %]	0,25 ± 0,02	n.d.	1,30 ± 0,03
Ruß [wt %]	0,09 ± 0,05	0,23 ± 0,01	1,12 ± 0,27
Straßenstaub [wt %]	0,39 ± 0,01 (0,3 – 0,6) <sup>(1)</sup>	n.d.	2,85 ± 0,05 (1,4 – 3,5) <sup>(1)</sup>
Vulkanasche [wt %]	0,97 ± 0,02	n.d.	7,46 ± 0,03
Flugasche [wt %]	0,42 ± 0,01 (0,36) <sup>(2)</sup>	n.d.	3,78 ± 0,05

n.d. unterhalb der Nachweisgrenze von 0,06 wt %.

<sup>(1)</sup> Powder Technology 1999

<sup>(2)</sup> Weidmüller 2000

Der Anteil von Titan und Zink liegt in allen Realproben unter 1 wt %. Die hier ermittelten Titangehalte von 0,09 – 0,97 wt % stimmen gut mit Werten für weitere typische Umweltproben überein. In Flugasche, Straßenstaub, Wüstensand und Böden wurden Titanmengen von 0,16 – 0,7 wt % bestimmt [Sharma et al. 1989; Fergusson und Ryan 1984; Isidorov et al. 1997; Seinfeld und Pandis 1998]. Die hier untersuchte Vulkanasche hat mit 0,97 wt % einen vergleichsweise hohen Titangehalt.

Die ermittelten Zinkkonzentrationen liegen mit Ausnahme von Ruß (0,23 wt %) unterhalb der Nachweisgrenze von 0,06 wt %. Auch diese Werte stimmen gut mit typischen Literaturdaten überein. Der Zinkgehalt in Vulkanasche wurde mit < 84 µg/g [Sung et al. 1982] und im Straßenstaub mittelgroßer Städte mit 0,03 – 0,1 wt % [Fergusson und Ryan 1984] angegeben. Die ermittelten Zinkgehalte im Ruß liegen höher als in bisherigen Studien, in denen Zinkgehalte bis 0,1 wt % [Dočekal et al. 1992; Bérubé et al. 1999] gemessen wurden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der untersuchte Ruß aus einer Abscheideanlage stammt und damit vergleichsweise hoch belastet ist.

Am häufigsten von den drei untersuchten Metallen kommt Eisen mit Anteilen von 1,1 - 7,5 wt % vor. Auch diese Werte liegen im Bereich von Literaturangaben. Es wurden im Straßenstaub von Städten Eisengehalte von 2,3 – 5,9 wt % detektiert [Fergusson und Ryan 1984]. In Vulkanasche vom Mount St. Helen wurde Eisengehalte von 2,3 – 3,4 wt % nachgewiesen, jedoch geben die Autoren an, dass dieser infolge des unvollständigen Aufschlusses zu niedrig liegen könnte [Sung et al. 1982]. Allerdings scheint der Gehalt an Eisen für den photokatalytischen Atrazinabbau wegen der geringen Aktivität von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und anderer eisenhaltiger Halbleiter (siehe Abb. 66 und Abb. 67) von vernachlässigbarer Bedeutung zu sein.

Bezüglich der photokatalytischen Aktivität der Umweltpartikel lässt sich sagen, dass der Gehalt an Titan und Zink in den Umweltproben wohl nicht ausreicht, um einen signifikanten photokatalytischen Abbau von Atrazin zu induzieren. Selbst der vergleichsweise

hohe Anteil von Titan in Vulkanasche führt nicht zu einem deutlichen photokatalytischen Atrazinabbau. Die Bestrahlung von Vulkanasche bewirkt sogar einen langsameren Atrazinabbau als bei den meisten anderen partikulären Umweltproben. Allerdings kann nicht davon ausgegangen werden, dass die ermittelte Zusammensetzung des gesamten Partikels mit der Elementzusammensetzung auf der Oberfläche übereinstimmt. Diese wäre jedoch für die photokatalytische Aktivität bestimmend. Da die ermittelte photokatalytische Aktivität aller Realproben recht gering ist, wurde von weiteren, oberflächenspezifischen Messungen abgesehen. Beim Vergleich der photokatalytischen Aktivität der Realproben lässt sich keine Korrelation mit der ermittelten Elementzusammensetzung feststellen. Es kann gefolgert werden, dass weitere Eigenschaften wie Partikelgröße sowie Zusammensetzung und Beschaffenheit der Oberfläche einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität haben.

#### **3.2.4.2.5 Bedeutung der Photokatalyse an Umweltpartikeln**

Durch den schnellen photokatalytischen Abbau von flüchtigen Kohlenwasserstoffen an bestrahlten Aerosolpartikeln [Idriss et al. 1997; Isidorov et al. 1997] hätte ein effizienterer Abbau von Atrazin an den bestrahlten Umweltproben erwartet werden können. Des Weiteren wurde durch Vergleich der Atrazinkonzentration mit der Konzentration des Abbauprodukts Desethylatrazin ein natürlicher photokatalytischer Abbau von Atrazin in der Troposphäre prognostiziert [Goolsby et al. 1997]. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen diese Hypothese nicht. Die Gründe sollen hier näher ausgeführt werden.

Da es sich bei Eisenoxid um das am häufigsten in den Umweltproben vorkommende Metalloxid handelt, spielt seine photokatalytische Aktivität eine besondere Rolle. Die geringe Effizienz von Eisenoxid bezüglich des Abbaus von Atrazin wurde bereits in Kapitel 3.2.4.1.6 diskutiert. Allerdings ist Eisenoxid nicht photokatalytisch inaktiv. Die Bestrahlung von Eisenoxid führt, zumindest in gepufferter Suspension (vgl. Abb. 66), zu einer Beschleunigung des Atrazinabbaus um den Faktor zwei bis drei im Vergleich zur direkten Photolyse. Beim photokatalytischen Abbau von Realproben konnte in gepufferter Suspension allerdings kein signifikant gesteigerter Abbau im Vergleich zur direkten Photolyse festgestellt werden. Der Gewichtsanteil von Eisen in den Realproben beträgt 1,1 bis 7,5 wt %. Unter der Annahme, dass das gesamte Eisen in der Form von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorliegt, entspricht dies einem Gewichtsanteil von Eisenoxid von 1,6 bis 10,7 wt %. Am Beispiel Vulkanasche mit 7,5 wt % Fe, nach obiger Berechnung also 10,7 wt %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sollte die photokatalytische Effizienz von Eisenoxid (200-300 % gegenüber der direkten Photolyse) unter Nichtberücksichtigung weiterer Einflussfaktoren zu einem um ca. 20 – 30 % gesteigerten Atrazinabbau im Vergleich zur direkten Photolyse führen.

Entgegen diesen Annahmen wird der photokatalytische Abbau von Atrazin durch Bestrahlung von Vulkanasche nicht beschleunigt (vgl. Abb. 70). Dies kann damit erklärt werden, dass die Annahme, das gesamte Eisen würde in Form des stabilen Eisenoxids vorliegen, in der Regel für Umweltpartikel nicht gegeben ist. Mit Hilfe der Mössbauerspek-

troskopie identifizierten Weber et al. (2000) die Eisenoxidphasen in Aerosolpartikeln. Danach liegt im atmosphärischen Aerosol nur bis zu 26 % des Eisens in Form von Hämatit ( $\lambda$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vor. Die mit bis zu 61% vorherrschende Phase Goethit ( $\lambda$ - $\text{FeOOH}$ ) wurde in mehreren Studien als photokatalytisch inaktiv eingestuft [Leland und Bard 1987; Bandara et al. 1999; Bandara et al. 2001]. Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) stellt mit Anteilen bis zu 50% eine ebenfalls häufig auftretende Phase dar. Die photokatalytische Effizienz von Magnetit wurde bisher nur wenig untersucht. Littler und Navio konnten 1994 eine photokatalytische Aktivität von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  beim Abbau von Oxalsäure, nicht aber beim Abbau von EDTA und Malonsäure nachweisen. Insgesamt kann gefolgert werden, dass in realen Umweltproben Eisen in hohen Anteilen in photokatalytisch inaktiven Phasen vorliegt, was die - in Relation zum Eisengehalt - niedrige photokatalytische Aktivität der Umweltproben erklärt.

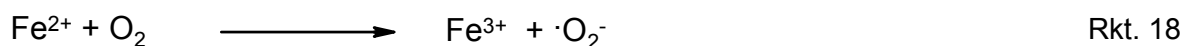
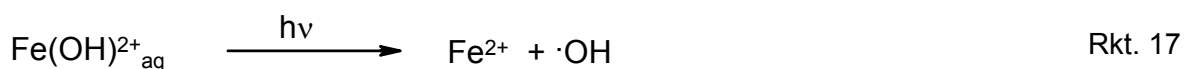
Gerade in Flug- und Vulkanasche wurde allerdings neben Eisen ein nicht zu vernachlässigender Titangehalt von bis zu 1 wt % nachgewiesen (vgl. Tabelle 20). Wieder unter der Annahme, dass das vorhandene Titan als Titandioxid vorliegt, entspräche dies einem Titandioxidgehalt von 1,61 wt %. Infolge der sehr hohen photokatalytischen Aktivität von Titandioxid sollten sich diese Titangehalte durch gesteigerte photokatalytische Effizienz besonders bei Flug- und Vulkanasche bemerkbar machen. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass das Titandioxid infolge der hohen Temperaturen bei der Aschebildung als stabilerer, aber photokatalytisch weniger aktiver Rutil vorliegt [Pal et al. 2001]. Weiterhin kann nicht davon ausgegangen werden, dass das vorhandene Titan in den Realproben, gerade an der für photokatalytische Prozesse wichtigen Partikeloberfläche, als Titandioxid vorliegt.

Die photokatalytische Effizienz von gemischten Ti-Fe-Oxiden wurde bereits in mehreren Studien untersucht. Es wurde festgestellt, dass durch Zugabe von mehr als 0,5 wt % Eisen die photokatalytische Aktivität von Titandioxid stark abnimmt [Littler und Navio 1994; Pal et al. 2001; Araña et al. 2002]. Pal et al. (2001) untersuchten die Prozesse, die beim Brennen von Titandioxid mit Eisen stattfinden. Neben der schon beschriebenen Umwandlung von photokatalytisch aktivem Anatas in inaktiveren Rutil bei Temperaturen über 700 °C stellten sie bei diesen Temperaturen eine Anreicherung von Eisenoxid auf der Oberfläche fest. Weiterhin wiesen sie eine Bildung und Oberflächenanreicherung von photokatalytisch inaktivem Pseudobrookit ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) nach. Folglich sank die photokatalytische Aktivität der untersuchten Fe/Ti-Mischoxide deutlich mit steigender Sintertemperatur und steigendem Eisengehalt. Bei Sintertemperaturen von 900°C und 10 wt % Eisen konnte kaum noch photokatalytische Aktivität nachgewiesen werden. In den Realproben liegt der Anteil von Eisen in Relation zum Titangehalt wesentlich höher. Da auch die Temperaturen bei der Vulkan- und Flugaschebildung 900°C leicht überschreiten, kann infolge der beobachteten Struktur- und Oberflächeneffekte bei Fe/Ti-Mischoxiden nicht von einer Verfügbarkeit des Titans als photoaktives Material auf der Oberfläche von Realproben ausgegangen werden.

Da der Zinkgehalt in den untersuchten Realproben mit Ausnahme von Ruß unter der Nachweisgrenze liegt, kann gefolgert werden, dass Zinksulfid oder Zinkoxid nicht wesentlich zur photokatalytischen Aktivität von Realproben beitragen können.

Insgesamt weisen die morphologischen Untersuchungen darauf hin, dass Eisen und Titan in Realproben teilweise in photokatalytisch wenig aktiven Modifikationen vorliegen. Daraus folgt, dass die photokatalytische Aktivität von Realproben niedriger ist, als infolge der Elementzusammensetzung zu erwarten wäre.

Es ist auch möglich, dass sich durch Adsorption von Stoffen oder Reaktion mit Spurenstoffen in der Atmosphäre oder im Boden eine passivierende Schicht um die Partikel bildet. Eine passivierende Schicht um die Partikel würde ebenso die photokatalytische Effizienz der Partikel vermindern. Um diesen Einfluss zu testen, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem Flugasche vor der Bestrahlung mehrfach mit Wasser extrahiert wurde. Überraschenderweise nahm die photokatalytische Aktivität der Flugasche durch die Extraktion nicht zu, sondern ab. Dies führt zu dem Schluss, dass durch die Extraktion aktive Substanzen von der Oberfläche entfernt wurden. Bei reinen Eisenoxiden, Fe/Ti-Mischpartikeln sowie Flugaschen wurde die Auswaschung von Eisen(III)-Salzen beobachtet [Querol et al. 2001; Choi et al. 2002; Araña et al. 2002]. In wässriger Lösung unterliegen hydroxylierte Eisen(III)-Komplexe bei UV-Bestrahlung folgendem Redoxkreislauf [Feng und Nansheng 2000; Araña et al. 2002]:



In Anwesenheit von Titandioxid kann die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  auch an den Löchern im Valenzband erfolgen [Araña et al. 2002]. Es entstehen bei diesem Redoxkreislauf reaktive Sauerstoffradikale, die zur Oxidation von Schadstoffen beitragen können. Werden die löslichen Fe(III)-Salze vor der Bestrahlung durch Extraktion entfernt, resultiert daraus ein langsamerer Abbau der Schadstoffe. Damit kann die Verlangsamung des Atrazinabbaus bei extrahierter Flugasche erklärt werden.

Die in dieser Arbeit ermittelte niedrige photokatalytische Aktivität von realen Umweltprouben beim Abbau von Atrazin steht in gutem Einklang mit der niedrigen photokatalytischen Aktivität von Böden und Flugasche [Pelizzetti et al. 1990b; Mansour und Feicht 1994; Bossan et al. 1995]. Die in verschiedenen Bodensuspensionen oder dünnen Bodenschichten ermittelten Halbwertszeiten des Atrazinabbaus sind nicht signifikant kürzer als die der direkten Photolyse [Pelizzetti et al. 1990b; Konstantinou et al. 2001a].

### 3.2.4.3 Modifizierte Zementpartikel

In diesem Kapitel soll zuerst die photokatalytische Aktivität der modifizierten Zementproben mit unmodifiziertem Zement und den zugrundeliegenden reinen Halbleitern verglichen werden. Anschließend wird die Beeinflussung der photokatalytischen Aktivität gealterter Zementproben durch Carbonatisierung erläutert.

Da Titandioxid eine ausgesprochen hohe photokatalytische Aktivität aufwies (vgl. Abb. 66 und Abb. 67), erschien es sinnvoll, bei der Modifikation von Zementproben das Hauptaugenmerk auf Titandioxid als Photokatalysator zu legen. Folglich wurden Portlandzementproben mit drei Titandioxiden (Degussa P25, Hombikat UV 100 und grober Anatas) unterschiedlicher Modifikation und Größe versetzt. In Tabelle 21 sind einige Eigenschaften dieser Titandioxide dargestellt.

Tabelle 21: Eigenschaften der verwendeten Titandioxide.

Halbleiter	Modifikation	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Primärteilchen- größe [nm]
Degussa P25	70% Anatas, 30 % Rutil	50 ± 15	21
Hombikat UV 100	Anatas	> 250	< 10
Anatas grob	Anatas		500 <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> abgeschätzt aus Rasterelektronenmikroskopaufnahmen, siehe Kapitel 3.2.1.1.2.

Als Standard diente wiederum Degussa P25. Zusätzlich kamen zwei reine Anatasproben unterschiedlicher Partikelgröße zum Einsatz. Gerade die Wahl verschiedener Primärteilchengrößen erschien wichtig, da die Partikelgröße einen direkten Einfluss auf die photokatalytische Aktivität von Halbleitern hat [Gerischer 1995; Singhal et al. 1997; Fernández-Ibáñez et al. 1999; Maira et al. 2000]. Weiterhin wird angenommen, dass die Primärteilchengröße die Einlagerung der Partikel in den Zement beeinflusst und folglich sowohl die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Zugfestigkeit, als auch die photokatalytischen Eigenschaften des Zements determiniert. Titandioxid in reiner Rutilmodifikation wurde nicht eingesetzt, da im Vergleich zum Anatas deutlich geringere photokatalytische Aktivität zu erwarten ist [Schindler et al. 1990; Tsai und Cheng 1997; Tada et al. 2001; Bandara et al. 2001; Yumoto et al. 2002]. Neben Titandioxid wurden zum Vergleich weitere Experimente mit Zinkoxid als Zuschlagsstoff durchgeführt.

### 3.2.4.3.1 Vergleich der photokatalytischen Aktivität frisch gemörserter modifizierter Zementpartikel

Die photokatalytische Aktivität von frisch gemörserter, modifizierten Zementpartikeln wurde mit unmodifizierten Zementpartikeln verglichen. Die ermittelten Konzentrations-Zeit-Diagramme des Atrazinabbaus sind in Abb. 76 dargestellt.

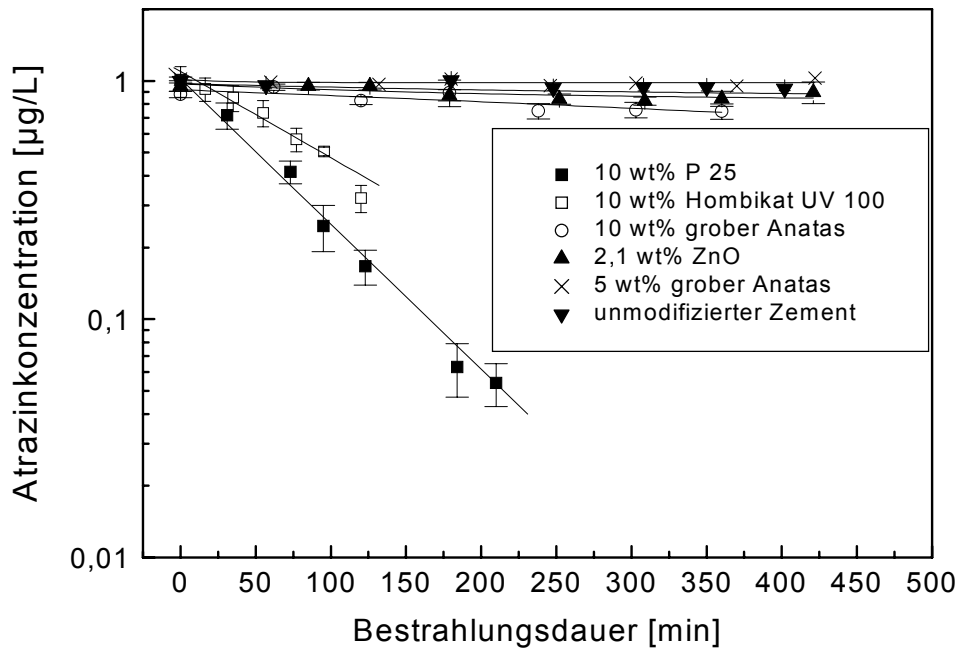


Abb. 76: Atrazinabbau durch Bestrahlung von modifizierten Zementpartikeln im Vergleich zu unmodifizierten Zementpartikeln in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (pH 12,4 – 12,5; [Zement] = 5 g/L; [Atrazin]<sub>0</sub> = 1 µg/L; Sonnensimulation;  $\lambda > 295$  nm;  $x = 26$  cm;  $n = 4$ ; 1s).

Auch bei den Zementpartikeln gehorcht der Abbau von Atrazin einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Zugabe der Halbleiter führt zu stark unterschiedlichen photokatalytischen Aktivitäten des Zements. Durch Addition von 10 wt % Degussa P25 und Hombikat UV 100 zu weißem Portlandzement konnte eine signifikante Beschleunigung des Atrazinabbaus nachgewiesen werden. Dabei zeigt mit Degussa P25 modifizierter Zement die höchste photokatalytische Aktivität; die Halbwertszeit von Atrazin beträgt 45 min. Daraus lässt sich schließen, dass sich Degussa P25 von den untersuchten Halbleitern am besten zur Modifikation von Zement und dessen Anwendung als selbstreinigende Oberfläche eignet.

Der Abbau von Atrazin an der Zementprobe, welche mit 10 wt % grobem Anatas versetzt wurde, wird im Vergleich zu unmodifiziertem Zement nur sehr wenig gesteigert. Zugabe von 5 wt % grobem Anatas oder von 2,1 wt % ZnO beeinflusst die Aktivität des Zements nicht. Die dabei ermittelte Geschwindigkeit des Atrazinabbaus ist mit der reinen Photolyse ohne Partikel (vgl. Kapitel 3.2.3) vergleichbar. Daraus lässt sich schließen, dass diese Partikelsysteme keine signifikante photokatalytische Aktivität zeigen. Die geringe photo-

katalytische Aktivität von unmodifiziertem Zement, der einen Anteil von 2,2 wt %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,33 wt %  $\text{TiO}_2$  aufweist [Fernandez-Olmo et al. 2001], steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der realen Umweltproben (vgl. Kapitel 3.2.4.2).

Es ist bemerkenswert, dass der Zusatz von Halbleitern mit kleinerer Partikelgröße (z.B. Hombikat UV 100) den Atrazinabbau deutlich beschleunigt, während keine signifikante Wirkung von größeren Partikeln (grobem Anatas) der gleichen Titandioxidmodifikation beobachtet werden konnte. Um zu überprüfen, ob dieser Effekt durch die Eigenschaften des Halbleiters oder durch chemische Prozesse bei der Zementhydratation hervorgerufen wird, wurden Bestrahlungsexperimente mit den reinen Halbleitern durchgeführt.

### 3.2.4.3.2 Vergleich der verwendeten reinen Halbleiter

Die Geschwindigkeitskonstanten des Atrazinabbaus an reinen Halbleitern und den zugehörigen modifizierten Zementpartikeln ist in Abb. 77 dargestellt. Die Fehlerbalken beschreiben die Streuung der Datenpunkte eines Einzelexperiments um die exponentielle Anpassung.

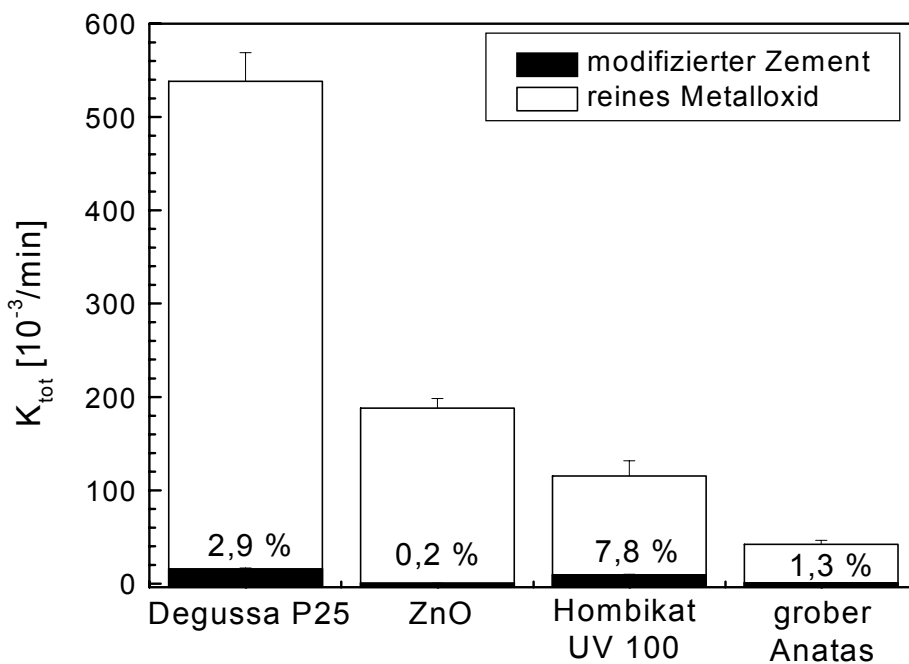


Abb. 77: Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung des Atrazinabbaus durch Bestrahlung von reinen Halbleitern und den zugehörigen modifizierten Zementproben. Die Prozentangaben geben die verbleibende photokatalytische Effizienz der modifizierten Zementproben im Vergleich zu den entsprechenden Metalloxiden an ( $[\text{Partikel}] = 5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{Atrazin}]_0 = 1 \mu\text{g/L}$ , Sonnensimulation,  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ,  $x = 26 \text{ cm}$ ).

Es wird deutlich, dass sich die an den verschiedenen Titandioxiden ermittelten Ratenkoeffizienten wesentlich unterscheiden. Die höchste photokatalytische Aktivität weist Degussa P25 auf, was die Ergebnisse früherer Studien bestätigt [Chen und Ray 1998; Seno-



gles et al. 2001; Bekbolet et al. 2002]. Hombikat UV 100 zeigt eine ca. vierfach niedrigere photokatalytische Aktivität. Der Atrazinabbau an bestrahltem groben Anatas ist nochmals um den Faktor 3 langsamer. Besonders bei der Betrachtung der letzten beiden Systeme (jeweils Anatasmodifikation) wird ersichtlich, dass die Partikelgröße einen erheblichen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität ausübt. Die Primärteilchen von Hombikat UV 100 sind wesentlich kleiner als die von groben Anatas (vgl. Tabelle 21). Die geringe Primärteilchengröße führt zu einer deutlich erhöhten photokatalytischen Aktivität, was die in Kapitel 2.5 aufgeführten theoretischen Darlegungen bestätigt.

Die Reihenfolge der photokatalytischen Aktivität von reinem  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25 > Hombikat UV 100 > Anatas grob) spiegelt die Reihenfolge bei den modifizierten Zementproben (vgl. Abb. 76) wider. Damit lässt sich die unterschiedliche photokatalytische Aktivität der einzelnen  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Zementpartikel gut erklären.

Betrachtet man die Aktivität aller mit Halbleitern versetzten Zementproben, wurde eine verbleibende photokatalytische Aktivität von 0,2 – 7,8 % im Vergleich zu den reinen Halbleitern festgestellt. Mit ZnO modifizierter Zement weist nur noch 0,2 % der photokatalytischen Aktivität von reinem Zinkoxid auf. Dieser Zement wurde mit 2,1 wt % ZnO versetzt. Daraus folgt, dass die ermittelte photokatalytische Aktivität des ZnO-modifizierten Zements um das Zehnfache niedriger ist als der Masseanteil erwarten lassen würde. Die photokatalytische Aktivität der mit  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Zemente beträgt in Relation zu den reinen Halbleitern 1,3 - 7,8 %. Da alle hier betrachteten  $\text{TiO}_2$ -haltigen Zemente einen Gewichtsanteil von 10 % Titandioxid aufweisen, kann auch hier der Rückgang der photokatalytischen Aktivität nicht allein auf eine Reduktion der aktiven Oberfläche zurückgeführt werden.

Die Verringerung der photokatalytischen Aktivität durch Immobilisierung von Titandioxid (vergleiche Kapitel 3.2.4.1.2) wurde häufig beschrieben [Fernández et al. 1995; Arabatzis et al. 2002]. Rachel et al. (2002a) berichteten sogar von einer drastischeren Reduzierung der photokatalytischen Effizienz einer Zement/ $\text{TiO}_2$ -Mischung im Vergleich zur reinen Titandioxidsuspension. Sie führten die Abnahme der Aktivität von einem Faktor größer als 200 auf die hohe Konzentration von Ionen zurück, die durch den Zement eingebracht wurden. Als Erklärung führten sie an, dass die Ionen möglicherweise zur Ladungsrekombination im Halbleiter beitragen würden. Eine weitere wesentliche Auswirkung der eingebrachten Ionen ist die Konkurrenz mit Atrazin um die aktiven Plätze des Photokatalysators. In Kapitel 3.2.4.2.2 wurde bereits gezeigt, dass die Photokatalyse durch Erhöhung der Ionenstärke wesentlich verlangsamt werden kann.

Durch die Einbettung von Titandioxid in Zement stieg der pH-Wert drastisch an. Die Suspensionen reiner Metalloxide wiesen pH-Werte von 4,6 – 8,1 auf, während alle modifizierten Zementproben einen pH-Wert von 12,5 hatten. Dieser hohe pH-Wert liegt im für frischen Zement üblichen Bereich [Benedix 1999] und wird durch Lösen von Calciumhydroxid verursacht [Benedix 1999; Johannesson und Utgenannt 2001]. Ist der pH-Wert der Suspension größer als der isoelektrische Punkt (pzc: point of zero charge) von Titandioxid ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,3 - 6,6$ ), liegen vorwiegend  $\text{TiO}^-$ -Gruppen auf der Katalysatoroberfläche

vor [Wang et al. 1999; Piscopo et al. 2001]. Daraus lässt sich ableiten, dass Atrazin als schwach basische Substanz ( $pK_a = 1,6$ ) bei negativ geladenen Oberflächengruppen wegen elektrostatischer Abstoßung weniger stark adsorbiert werden wird. Diese Annahme wird durch Messungen von Piscopo et al. (2001) bestätigt, die eine starke Abnahme der Adsorption von *para*-Hydroxybenzoesäure ( $pK_a = 4,48$ ) an Titandioxid bei pH-Werten größer als 6,3 feststellen.

Zusätzlich zeigen neuere Studien über die Einbindung von Zinkoxid in hydratisierenden Zement, dass praktisch das gesamte ZnO in Calcium-Zink-Hydratphasen eingebunden wird [Tommaseo und Kersten 2002]. Nach zweiwöchiger Hydratation konnte kein kristallines ZnO mehr über XRD nachgewiesen werden. Daraus lässt sich schließen, dass Zink in die amorphen Hydratphasen eingebaut wird und nicht mehr als Zinkoxid für die Photokatalyse zur Verfügung steht. Auf der Basis von Arbeiten über die puzzolanische Aktivität von  $TiO_2$  und  $TiO_2$ -haltigen Partikeln in Zement [Gutteridge and Dalziel 1990; Cyr et al. 2000] kann vermutet werden, dass  $TiO_2$  auch chemisch im Zement gebunden wird. Puzzolanische Stoffe beteiligen sich an der festigkeitsbildenden Reaktion des Zements. Dabei reagieren sie in Gegenwart von Wasser mit dem bei der Zementhydratation entstehenden Calciumhydroxid und bilden unlösliche, zementsteinähnliche Produkte [Benedix 1999]. Einen weiteren Hinweis auf die chemische Bindung von  $TiO_2$  bei der Zementhydratation liefern XRD-Messungen von  $TiO_2$ -modifiziertem Zement. Sie lassen die Bildung von  $Ca_3Fe_2TiO_8$  vermuten [Kakali et al. 1998]. Wird das eingebrachte Titandioxid durch Festkörperreaktionen in Zementphasen eingebaut, steht weniger  $TiO_2$  als Photokatalysator zur Verfügung und die photokatalytische Aktivität sinkt.

Insgesamt bedeutet dies, dass durch die Einführung von zusätzlichen Ionen und durch die chemischen Prozesse während der Zementhydratation der photokatalytische Abbau von Atrazin stärker verlangsamt wurde als es infolge des Metalloxidanteils zu erwarten gewesen wäre. Betrachtet man die Vielzahl der beschriebenen Effekte, die zu einer Verringerung von verfügbarem Metalloxid oder aktiver Oberfläche bei Einbettung des Halbleiters in die Zementmatix führen können, ist die verbleibende photokatalytische Aktivität von frisch gemörsertem, modifizierten Zementproben vergleichsweise hoch. Beispielsweise liegt die verbleibende Aktivität von Zement mit 10 wt % Hombikat UV 100 mit 7,8 % nur 2,2 % unter der maximal erwarteten. Auch sind die ermittelten Aktivitäten deutlich höher als jene, welche in einer früheren Studie mit zementgebundenem Titandioxid beschrieben wurden [Rachel et al. 2002a]. Allerdings ist hier ein direkter Vergleich der Ergebnisse nicht möglich, da die Arbeiten von Rachel et al. (2002a) mit immobilisierten und nicht mit suspendierten modifizierten Zementen durchgeführt wurden.

### 3.2.4.3.3 Physikalische Eigenschaften der modifizierten Zementproben

Neben der Untersuchung der photokatalytischen Aktivität des Zements ist es für eine mögliche bauliche Anwendung von modifizierten Zementproben wichtig, deren mechanische Eigenschaften mit denen unmodifizierter Zementproben zu vergleichen. Deshalb wurden Messungen der physikalischen Eigenschaften der modifizierten Zemente durchgeführt. In Abb. 78 sind die für die bautechnischen Belange wesentlichen Festigkeitsmessungen dargestellt.

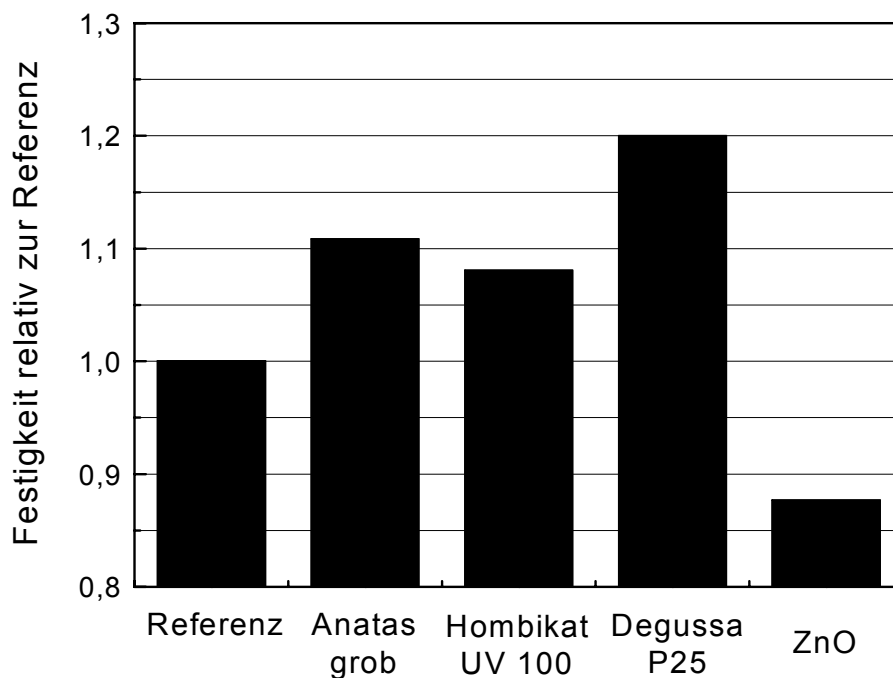


Abb. 78: Relative Festigkeit der verschiedenen modifizierten Zemente mit 10 wt % Metalloxid im Vergleich mit unmodifiziertem Zement als Referenz. Die Festigkeit der unmodifizierten Referenz betrug  $54 \text{ N/mm}^2$ . Die Genauigkeit der Messungen liegt bei ca. 5 %.

Es wird deutlich, dass alle  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Zementproben eine höhere Festigkeit aufweisen als die unmodifizierte Referenz. Die besonders hohe Festigkeit von P25-modifiziertem Zement steht in guter Übereinstimmung mit NMR-relaxometrischen Messungen der Hydratationskinetik [Lackhoff et al. 2002]. Die Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit der mit Titandioxid modifizierten Zementproben kann auf puzzolanische Aktivitäten des Titandioxids zurückgeführt werden, welche bereits literaturbeschrieben sind [Gutteridge und Dalziel 1990, Cyr et al. 2000]. Die ZnO-modifizierte Zementprobe wies wegen Wasserverlusts während der Lagerung nicht die optimale Geometrie für die Messung auf. Deshalb ist der Wert der relative Festigkeit der Zinkprobe mit Vorbehalt zu betrachten. Die im Vergleich zu unbehandeltem Zement geringere Festigkeit der ZnO-modifizierten Zementprobe ist dennoch in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Fernández Olmo et al. (2001).

Es kann festgehalten werden, dass die Zugabe von kommerziell erhältlichen Titandioxidpigmenten zu weißem Portlandzement einfach durchzuführen ist und sogar zu einer zusätzlichen Steigerung der mechanischen Eigenschaften des Zements führt. Dabei ist besonders bemerkenswert, dass das Material mit der höchsten photokatalytischen Aktivität (Degussa P25-modifizierter Zement) die beste Festigkeit im Vergleich zu unmodifiziertem Zement aufweist.

#### **3.2.4.3.4 Einfluss der Zementcarbonatisierung**

Die Eigenschaften von frisch aufgebrachtem Zement ändern sich mit der Zeit infolge von Alterung und Carbonatisierung des Zements. Es ist anzunehmen, dass chemische Umwandlungen, besonders an der Zementoberfläche, einen signifikanten Einfluss auf die photokatalytischen Eigenschaften der Proben haben. Da Zementoberflächen auf Gebäuden kontinuierlicher Alterung unterliegen, müssen die Einflüsse der Zementalterung bei der Untersuchung einer möglichen Anwendung von modifizierten Zementproben zur Steigerung des Schadstoffabbaus oder als selbstreinigende Oberfläche in der bebauten Umwelt in Betracht gezogen werden. Deshalb ist die Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität der Proben von deren Alterung von besonderem Interesse. Um umweltrelevante Bedingungen nachzustellen, wurden  $\text{TiO}_2$ -modifizierte Zementproben einer definierten Alterung ausgesetzt. Der Carbonatisierungsprozess wurde mit Hilfe der Laser-Raman-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie verfolgt. Die Laser-Raman-Spektroskopie hat den Vorteil, dass sowohl die Titandioxidphasen als auch die Bildung von Calciumcarbonat einfach und ohne Probenvorbereitung verfolgt werden können. Die ermittelten Ramanbanden wurden mit denen von reinem  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  verglichen. In Abb. 79 sind Ramanspektren von frisch gemörsertem Zement, welcher mit P25 modifiziert wurde, im Vergleich zu reinem Titandioxid (P25 und Anatas) sowie Calciumcarbonat und Calciumhydroxid dargestellt.

Das Spektrum von Anatas weist die auch literaturbeschriebenen Banden bei  $393\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{B}_{1g}$ ),  $513\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}_{1g}$ ) und  $636\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}_g$ ) auf [Lei et al. 2001; Wang et al. 2001; Hirasawa et al. 2002; Yamaki et al. 2002; Arabatzis et al. 2002]. P25 zeigt ein sehr ähnliches Spektrum. Neben der dominierenden Anatasmodifikation konnte eine breite Bande bei  $447\text{ cm}^{-1}$  und eine Flanke bei ca.  $600\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden, welche der Rutilphase zugeschrieben werden können [Wang et al. 2001; Hirasawa et al. 2002; Yamaki et al. 2002; Arabatzis et al. 2002]. Damit wurde die Koexistenz von Peaks beider Modifikationen detektiert, was bei der Zusammensetzung von Degussa P25 (30 % Rutil, 70 % Anatas; siehe Tabelle 21) auch erwartet wurde.

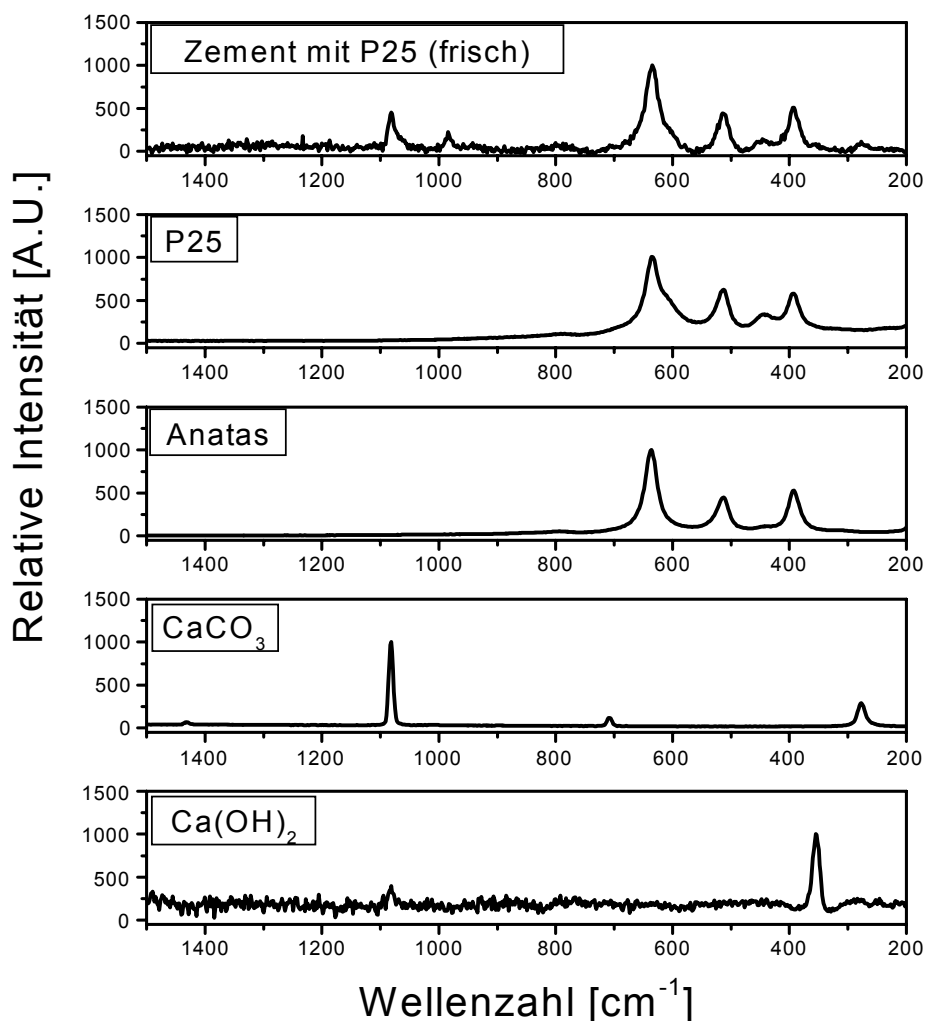


Abb. 79: Laser-Raman-Spektren von mit Degussa-P25-modifiziertem Zement im Vergleich zu den Spektren der Grundkomponenten im Bereich von 200 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup> ( $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$ ; Intensität auf maximalen Peak normiert).

Das Spektrum von Calciumcarbonat weist eine große Ramanbande bei 1083 cm<sup>-1</sup> und kleinere Banden bei 277 cm<sup>-1</sup> und 710 cm<sup>-1</sup> auf. Dieses Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten von Calcit [Kontoyannis und Vagenas 2000; Dickinson und McGrath 2001]. Es finden sich keine Hinweise auf die Anwesenheit der anderen beiden Modifikationen des Calciumcarbonats (Aragonit und Vaterit). Calciumhydroxid zeigt bei 356 cm<sup>-1</sup> eine charakteristische Bande, die auch von Tarrida et al. (1995) und Aminzadeh (1997) beschrieben wurde. Der kleine Peak bei 1083 cm<sup>-1</sup> kann Verunreinigungen mit Calciumcarbonat zugeschrieben werden [Tarrida et al. 1995].

Im Spektrum von frisch gemörkertem, mit P25 modifiziertem Zement sind die signifikanten Peaks der Anatasmodifikation bei 393 cm<sup>-1</sup>, 513 cm<sup>-1</sup> und 636 cm<sup>-1</sup> erkennbar. Wie reines P25 zeigt auch der damit modifizierte Zement die breiten Banden bei 447 cm<sup>-1</sup> und ca. 600 cm<sup>-1</sup> der Rutilphase. Der Peak bei 1083 cm<sup>-1</sup> wird von Calciumcarbonat hervorgerufen. Das Spektrum von frisch gemörkertem Zement weist auch einen sehr

schwachen Peak bei  $356\text{ cm}^{-1}$  auf, der auf die Anwesenheit von Calciumhydroxid hinweist. Der Peak bei  $984\text{ cm}^{-1}$  stimmt mit keinem Peak der Grundkomponenten überein und konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Leider weisen die literaturbeschriebenen Spektren von CSH-Phasen [Dyer et al. 1993; Tarrida et al. 1995; Kirkpatrick et al. 1997] sehr unterschiedliche Peaks auf und können somit nicht zur Identifizierung herangezogen werden. Die gute Übereinstimmung der aufgezeichneten Spektren mit Literaturwerten deutet darauf hin, dass sich die Laser-Raman-Spektroskopie gut zur Analyse von Festkörpern bzw. deren Modifikationen eignet.

Die nach verschiedenen Carbonatisierungszeiten aufgenommenen Ramanspektren von Zement, der mit Degussa P25 modifiziert wurde, sind in Abb. 80 dargestellt.

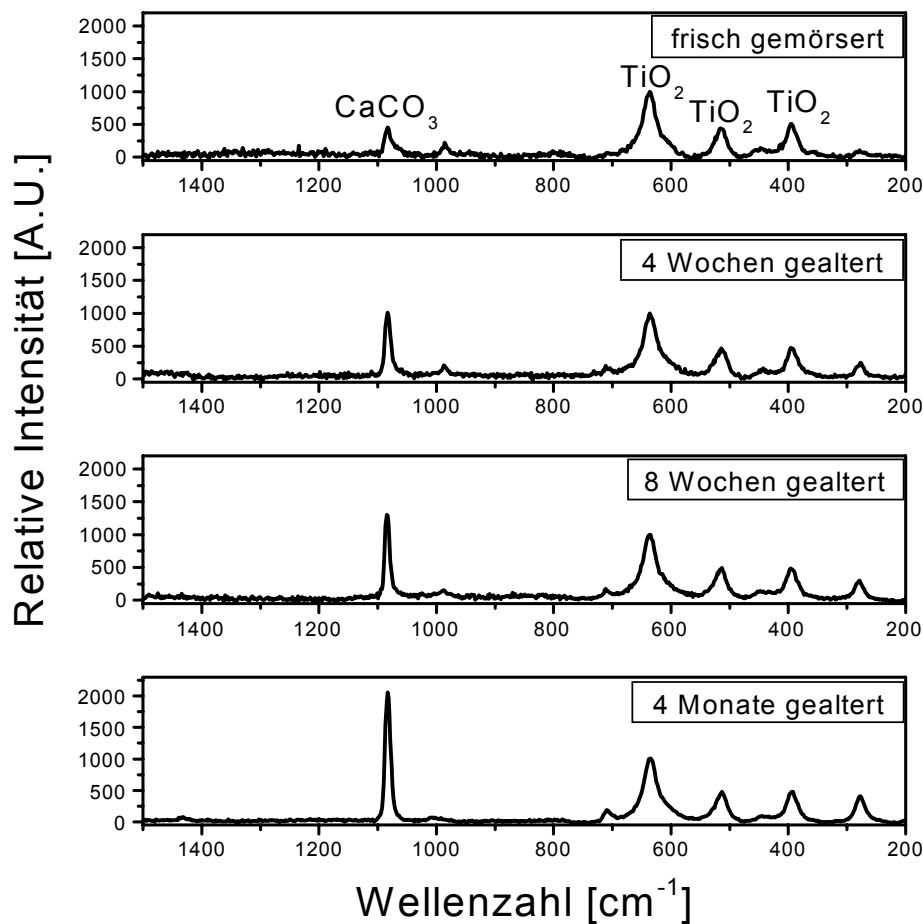


Abb. 80: Laser-Raman-Spektren von Zement, der mit Degussa P25 modifiziert wurde, nach bestimmten Carbonatisierungszeiten im Bereich von  $200\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 514\text{ nm}$ ; Intensität auf Peak bei  $636\text{ cm}^{-1}$  normiert).

Da die Peakfläche bzw. -höhe von verschiedenen Faktoren, wie z.B. der Laserfokussierung abhängt (vgl. Kapitel 2.3.4.2), wurden alle Intensitäten zum Vergleich der Spektren auf die  $\text{TiO}_2$ -Emission bei  $636\text{ cm}^{-1}$  normiert. Man erkennt deutlich, dass mit zuneh-

mender Alterung des Zements die Emission von Calciumcarbonat bei  $1083\text{ cm}^{-1}$  signifikant ansteigt und neue Peaks bei  $710\text{ cm}^{-1}$  und  $277\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Diese beiden Peaks werden ebenfalls von Calciumcarbonat hervorgerufen (vgl. Abb. 79). Die Emissionsbanden von Calciumcarbonat sind auch hier in guter Übereinstimmung mit literaturbeschriebenen Calcitspektren [Kontoyannis und Vagenas 2000; Dickinson und McGrath 2001]. Analog zu rasterelektronenmikroskopischen und röntgendiffraktometrischen Messungen [Lee et al. 2000] wurde keine Bildung der anderen Calciumcarbonatmodifikationen Aragonit oder Vaterit festgestellt. Schon nach 5 Wochen Alterung konnte kein Calciumhydroxid mehr detektiert werden.

Die steigenden Intensitäten der Calcitpeaks im Vergleich zum Anataspeak bei  $636\text{ cm}^{-1}$  zeigen deutlich die fortschreitende Carbonatisierung der Probe (Tabelle 22).

Tabelle 22: Mittelwerte ( $n = 49$ ) und Standardabweichungen ( $1s$ ) des Verhältnisses der Calcit- ( $1083\text{ cm}^{-1}$ ) zur Anatasbande ( $636\text{ cm}^{-1}$ ) bei mit Degussa-P25-modifiziertem Zement mit zunehmender Alterungsdauer (Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda = 514\text{ nm}$ ).

Carbonatisierungsdauer	Peakverhältnis $\text{CaCO}_3/\text{Anatas}$
frisch gemörtelt	$0,42 \pm 0,05$
nach 4 Wochen	$1,04 \pm 0,23$
nach 8 Wochen	$1,37 \pm 0,30$
nach 4 Monaten	$1,96 \pm 0,26$

Bei frisch gemörteltem Zement ist der Calcitpeak etwa halb so hoch wie der Anataspeak. Das Peakverhältnis steigt mit zunehmender Alterung stetig an. Nach 4 Monaten Alterung weist die Calcitbande etwa die doppelte Höhe der Anatasbande auf. Hierdurch wird die Fähigkeit der Raman-Spektroskopie demonstriert, semiquantitative Aussagen über die Bildung von Calciumcarbonat bei der Zementalterung zu machen.

Neben mit Degussa P25 modifizierten Zementproben wurden bei allen Proben, die der Carbonatisierung unterworfen wurden, steigende Calcitanteile detektiert. Als Beispiel sind in Abb. 83 die relativen Zunahmen der Calcitbande ( $1083\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zur Anatasbande ( $636\text{ cm}^{-1}$ ) von mit grobem und feinem Anatas modifizierten Zement dargestellt.

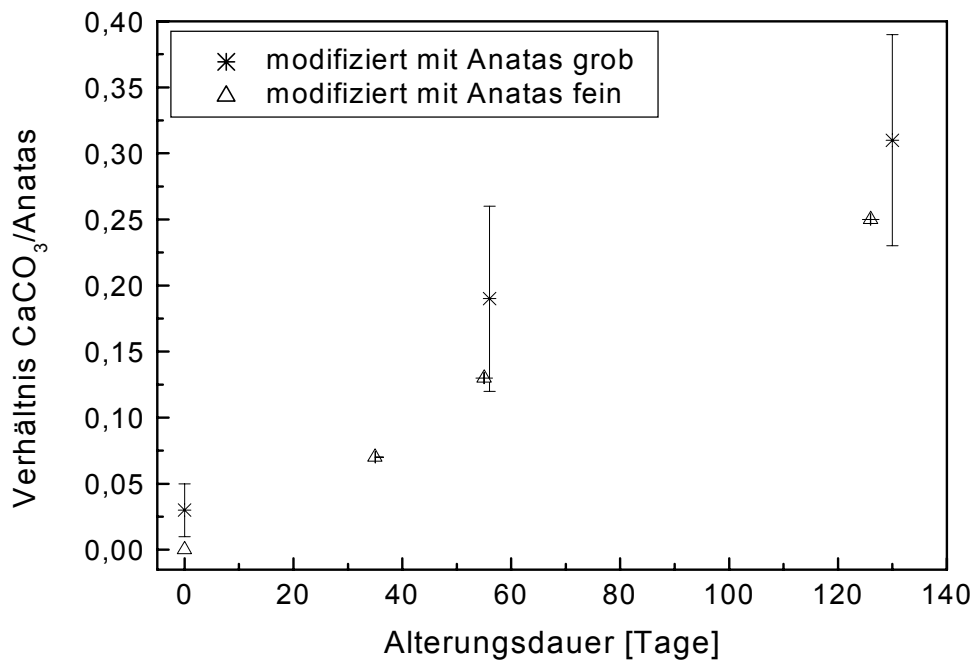


Abb. 81: Mittelwerte ( $n = 49$ ,  $1s$ ) des Verhältnisses der Calcit- ( $1083 \text{ cm}^{-1}$ ) zur Anatasbande ( $636 \text{ cm}^{-1}$ ) bei mit grobem und feinem Anatas modifizierten Zement mit zunehmender Alterungsdauer (Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda = 514 \text{ nm}$ ).

Es wird deutlich, dass auch bei diesen Proben die Carbonatisierung mit zunehmender Alterung voranschreitet. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass das Peakverhältnis bei Zementproben, welche mit grobem Anatas modifiziert wurden, eine viel größere Standardabweichung aufweist als bei denen, die mit feinem Anatas modifiziert wurden. Dies lässt sich durch die größere Heterogenität der mit grobem Anatas modifizierten Probe erklären.

Ein weiteres, indirektes Verfahren, um die Carbonatisierung von Zement zu verfolgen, ist die Messung des pH-Werts. Wie in Kapitel 2.3.3 dargestellt, sinkt der pH-Wert mit zunehmender Umsetzung des Zements. Für baupraktische Belange kann davon ausgegangen werden, dass bei einem pH-Wert von 9 im Porenwasser eine nahezu vollständige Carbonatisierung des Zements erfolgt ist [Johannesson und Utgenannt 2001]. Deshalb wurden zusätzlich die pH-Werte der Proben gemessen.

In Abb. 82 sind beide Messmethoden der Zementcarbonatisierung miteinander verglichen. Der pH-Wert von Degussa-P25-modifiziertem Zement sinkt stark von 12,5 direkt nach dem Mörsern bis auf 9,1 nach 4 Monaten Alterung, was auf eine nahezu vollständige Carbonatisierung des Zements hindeutet. Gleichzeitig steigen die Peakverhältnisse von Calciumcarbonat zu Anatas an. Durch die gute Übereinstimmung der Werte wird deutlich, dass beide Untersuchungsmethoden der Carbonatisierung vergleichbare Ergebnisse liefern.



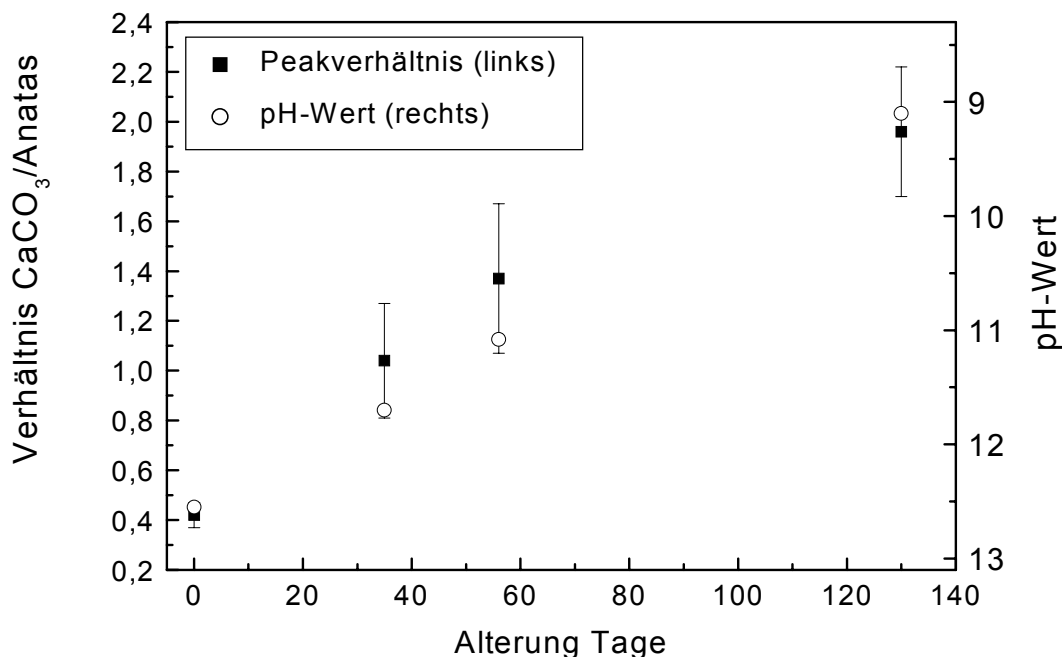


Abb. 82: Vergleich der Bestimmung der Zementcarbonatisierung von mit Degussa P25 modifiziertem Zement über die Ermittlung des Peakverhältnisses von  $\text{CaCO}_3$  zu Anatas durch Laser-Raman-Mikroskopie ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ; links;  $n = 49$ ; 1s) und über den pH-Wert (rechts).

Um den Einfluss der Carbonatisierung auf die photokatalytische Aktivität der modifizierten Zementproben zu untersuchen, wurde nach bestimmten Alterungszeiten die Geschwindigkeit des photoinduzierten Atrazinabbaus an diesen Proben bestimmt. Die ermittelten Ratenkoeffizienten sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Tabelle 23: Ratenkoeffizienten pseudo-erster Ordnung des Atrazinabbaus an  $\text{TiO}_2$ -modifizierten und unmodifizierten Zementproben nach verschiedenen Carbonatisierungszeiten in  $10^{-3}/\text{min}$  (5 g/L partikulärer Zement unmodifiziert oder mit 10 wt %  $\text{TiO}_2$ ; 1  $\mu\text{g/L}$  Atrazin; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 1,9 \text{ mm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ).

Carbonatisierungsdauer	Degussa P25	Hombikat UV 100	Anatas grob	unmodifizierter Zement
frisch gemörsert	$15,5 \pm 1,3$	$9,1 \pm 1,0$	$0,5 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$
nach 2 Wochen	$6,5 \pm 0,2$	n.b.	$<0,1$	$0,8 \pm 0,2$
nach 4 Wochen	$2,5 \pm 0,1$	n.b.	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$
nach 8 Wochen	$1,1 \pm 0,1$	n.b.	$0,2 \pm 0,1$	$<0,1$
nach 4 Monaten	$0,9 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$	$<0,1$	$0,1 \pm 0,1$

n.b.: nicht bestimmt

Die Aktivität der Proben sinkt mit zunehmender Carbonatisierungsdauer. Innerhalb der ersten vier Wochen wurde eine starke Reduktion der photokatalytischen Effizienz festgestellt, während sie nach 8 Wochen nahezu konstant blieb. Es wurde nach viermonatiger Alterung eine Abnahme der photokatalytischen Aktivität von 94 % bis 97 % im Vergleich zu frisch gemörsertem Zement nachgewiesen. Allerdings zeigt carbonatisierter Zement

(pH 9), welcher mit Degussa P25 oder Hombikat UV 100 modifiziert wurde, auch nach Zementalterung noch mindestens die dreifache Abbaueffizienz im Vergleich zu unmodifiziertem Zement.

In Abb. 83 sind die ermittelten Ratenkoeffizienten des Atrazinabbaus in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Degussa-P25-modifizierten Zementpartikeln dargestellt.

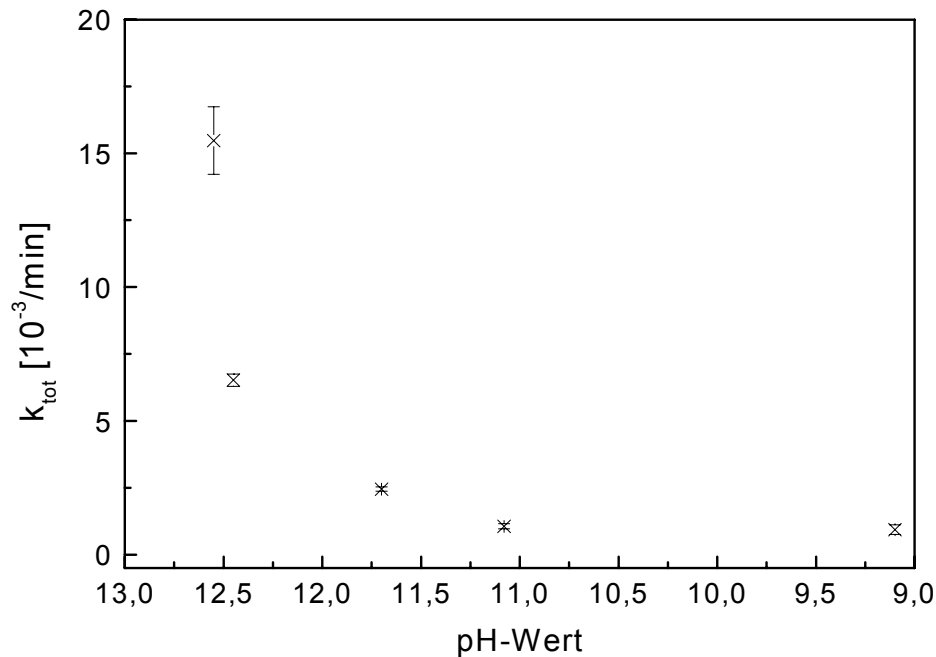


Abb. 83: Ratenkoeffizient pseudo-erster Ordnung des Atrazinabbaus durch Bestrahlung von Degussa-P25-modifiziertem Zement nach verschiedenen Carbonatisierungszeiten in Abhängigkeit vom zugehörigen pH-Wert ( $[\text{Partikel}] = 5 \text{ g/L}$ ;  $[\text{Atrazin}]_0 = 1 \text{ }\mu\text{g/L}$ ; Sonnensimulation;  $\lambda > 295 \text{ nm}$ ;  $l = 1,9 \text{ mm}$ ;  $x = 26 \text{ cm}$ ). Die Fehlerbalken geben die Schwankungen der Messwerte um den exponentiellen Fit wieder.

Eine Korrelation zwischen der Abnahme der photokatalytischen Aktivität und dem pH-Wert bzw. der Carbonatisierung der Zementproben ist klar ersichtlich. Steigende Zementcarbonatisierung, hier dargestellt als sinkender pH-Wert, führt anfänglich zu einer starken Verringerung der Ratenkoeffizienten. Fortschreitende Alterung resultiert in einer langsameren Abnahme der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bis zu nahezu konstanten Werten.

Die Verringerung der photokatalytischen Aktivität durch die Carbonatisierung des Zements kann folgenden Faktoren zugeschrieben werden:

- Es ist bekannt, dass mit zunehmender Carbonatisierung die spezifische Oberfläche des Zements abnimmt [Johannesson und Utgenannt 2001]. Die Verringerung der zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche führt zu einer kleineren Anzahl aktiver Zentren des Katalysators und damit zu einem langsameren Atrazinabbau. Da allerdings die Carbonatisierung von Portlandzementen die spezifische Oberfläche nur zu

einem geringen Teil (8 %) vermindert, müssen weitere Faktoren für die ermittelte stärkere Abnahme der photokatalytischen Aktivität verantwortlich sein.

- Ebenso wurde festgestellt, dass die Sorption von Wasser mit zunehmender Carbonatisierung vermindert wird [Dias 2000]. Überträgt man diese Ergebnisse auf andere Substrate wie Atrazin, kann gefolgert werden, dass geringere Sorption von Atrazin an der Oberfläche zu vermindertem Atrazinabbau führt.
- Weiterhin wurde eine starke Massezunahme des Zements in Höhe von bis zu 35 % durch Carbonatisierung beschrieben [Dias 2000]. Diese Massezunahme entspricht den Erwartungen, da der Austausch von 2 OH<sup>-</sup>-Gruppen gegen eine CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Gruppe eine Massezunahme von 26 g/mol Calcium bewirkt (unter der Annahme der direkten Reaktion von Calciumhydroxid zu Calciumcarbonat ohne Berücksichtigung der CSH-Phasen). Da bei den Experimenten in dieser Arbeit der Photokatalysator eingewogen wurde, folgt aus einer Massezunahme während der Carbonatisierung eine geringere Molmenge an eingesetztem Photokatalysator und daraus resultierend eine geringere Menge an aktiven Katalysatorplätzen.
- Ein wesentlicher Punkt ist die Abdeckung der aktiven Katalysatoroberfläche mit Calcitkristallen [Stark und Wicht 2000]. Um näher zu beleuchten, wie weit sich die Zementoberfläche während der Carbonatisierung chemisch verändert hat, wurden raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen von frisch gemörsertem und 4 Monate gelagertem Zement miteinander verglichen. Eine REM-Aufnahme von frisch gemörsertem, mit Anatas modifiziertem Zement ist in Abb. 84 dargestellt.

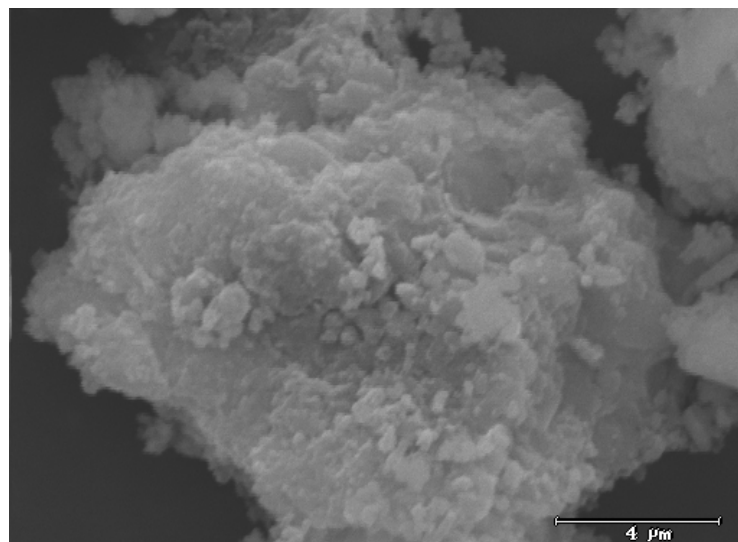


Abb. 84: REM-Aufnahme des frisch gemörserten, mit Anatas modifizierten Zements.

Das Bild zeigt teils stark agglomerierte Partikel, die grob gebrochen wirken. Es treten keine Anlösungserscheinungen oder idiomorphe Kristalle auf. Auch sind keine Lösungskonturen zu erkennen. Im EDX-Spektrum lassen sich Calcium, Silizium, Titan, Aluminium und Sauerstoff nachweisen. Weiterhin wurden Spuren von Kohlenstoff detektiert. Dies

deutet auf eine beginnende Carbonatisierung durch Kohlendioxid der Luft während des Mörserns und Trocknens (ohne Luftabschluss im Trockenschrank) hin. Im Gegensatz zum „unreagiert“ erscheinenden, frisch gemörsterten Zement wird bei den Aufnahmen von gealtertem Zement (Abb. 85) deutlich, dass auf der Zementoberfläche nach dem Mörsern chemische Reaktionen stattgefunden haben.

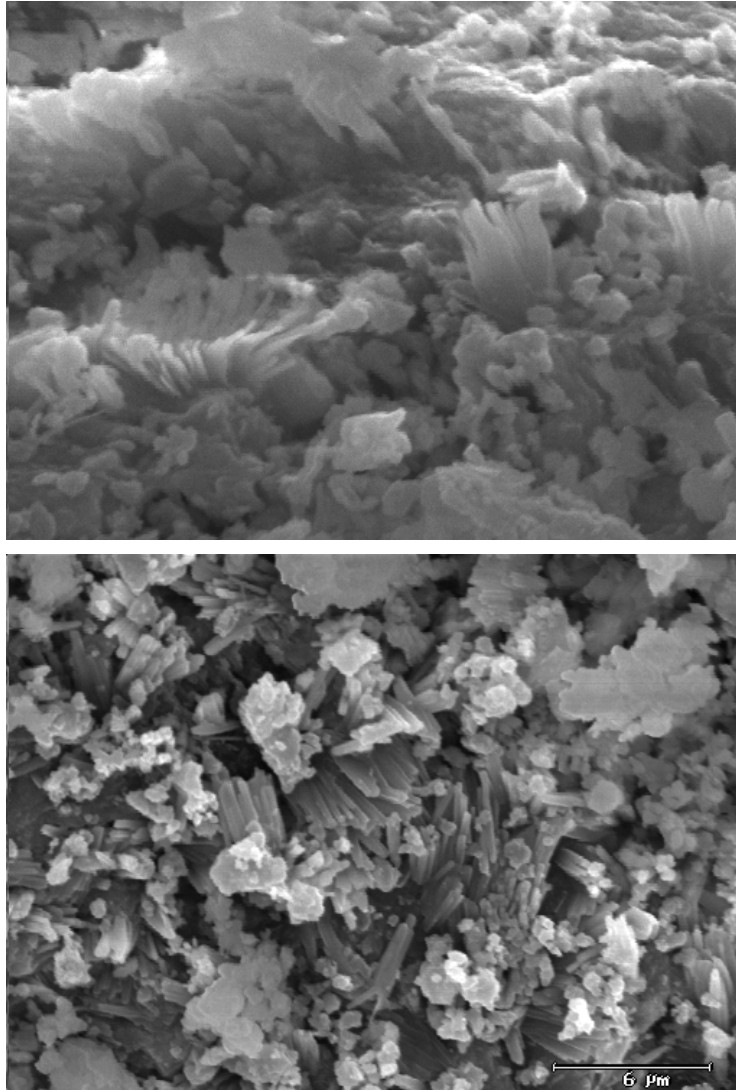


Abb. 85: REM-Aufnahmen von 4 Monate gealtertem, mit Anatas modifiziertem Zement.

In der oberen Aufnahme sind eindeutige Auflösungsstrukturen sichtbar. Generell wirkt das Material weicher und nicht so stark gebrochen. Im unteren Bild sind längliche Nadeln zu erkennen. Das Vorhandensein von idiomorphen Strukturen weist auf eine Kristallbildung nach dem Mörsern hin. Im EDX-Spektrum lässt sich neben den schon im frisch gemörsterten Zement detektierten Calcium, Silizium, Titan, Aluminium und Sauerstoff ein signifikanter Kohlenstoff-Peak nachweisen. Dies deutet auf eine Bildung von Calciumcarbonat hin. Es wird deutlich, dass sich auf der Zementoberfläche während der Alterung Kristalle

gebildet haben, die eine Verringerung der aktiven Oberfläche und eine Hinderung der Substratadsorption an den eingelagerten Titandioxidpartikeln zur Folge haben können.

Insgesamt kann angenommen werden, dass Änderungen in der Oberflächenbeschaffenheit, Sorption und Masse des Zements während der Carbonatisierung zu einer verminderten photokatalytischen Aktivität der modifizierten Zementproben führen. Allerdings zeigt mit Degussa P25 oder Hombikat UV 100 modifizierter Zement auch nach der Carbonatisierung noch mindestens die dreifache Abbaueffizienz im Vergleich zu unmodifiziertem Zement bzw. zur direkten Photolyse. Folglich kann die Applikation von  $\text{TiO}_2$ -modifizierten Baustoffen unter Verwendung von natürlicher Sonnenstrahlung wesentlich zum Schadstoffabbau in der bebauten Umwelt beitragen.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, das photokatalytische Potential von umweltrelevanten Partikelsystemen unter natürlichen Bedingungen zu untersuchen und nutzbar zu machen. Dazu wurde die photokatalytische Aktivität verschiedener Partikelsysteme mit zwei voneinander unabhängigen Verfahren untersucht. Zum einen wurde eine Screening-Methode zur Detektion photokatalytisch erzeugter Radikale am einzelnen Partikel entwickelt. Zum anderen wurde der Abbau der Modellschadstoffe Atrazin und Phenol im Partikelverbund bilanziert.

Als Messprinzip zur Detektion von intermediär bei der Photokatalyse entstehenden Radikalen wurde die Umsetzung mit photostabilen Perylenfarbstoffen eingesetzt. Durch Reaktion mit den Radikalen wurde deren Fluoreszenz gemindert. Um die Radikalproduktion an einzelnen Partikeln bestimmen zu können, musste die Fluoreszenzminderung der Farbstoffe ortsaufgelöst gemessen werden. Dazu wurden die modifizierten Perylenfarbstoffe kovalent an eine Glasoberfläche gekoppelt. Allerdings neigen Perylenfarbstoffe dazu, schwer trennbare Aggregate zu bilden. Deshalb befanden sich auf der Glasoberfläche neben den kovalent gebundenen Molekülen noch adsorptiv gebundene Perylenfarbstoffe. Die Aggregation des Farbstoffs musste so weit wie möglich unterdrückt werden, da sonst keine eindeutige Reaktion mit den reaktiven Radikalen stattfinden konnte. Deshalb sollten die adsorptiv gebundenen Moleküle durch Reinigung entfernt werden. Dazu wurden verschiedene Reinigungsmethoden getestet und optimiert. Zusätzlich wurde durch kompetitive Insertion nicht-fluoreszierender Moleküle die Aggregation benachbarter, kovalent gebundener Farbstoffe verringert. Mit diesen Methoden konnte ein Monomeranteil von 67 % erreicht werden. Allerdings ließen sich auch durch ausgiebige Reinigung der Glasträger nicht alle adsorptiv gebundenen Perylenfarbstoffe entfernen.

Zur Bestimmung der Radikalproduktion wurden die zu untersuchenden Partikel auf die gereinigte, mit Perylenfarbstoff beschichtete Glasoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Die Fluoreszenzabnahme der Perylenfarbstoffe wurde von unten durch den Glasträger mit einem Laser-Raman-Mikroskop ortsaufgelöst gemessen. Die Messung von unten durch den Glasträger hatte den Vorteil, dass die Partikel während der Fluoreszenzmessung liegenbleiben konnten. Dadurch konnte die Fluoreszenzabnahme des Perylenfarbstoffs durch photokatalytische Prozesse direkt mit der Präsenz aktiver Partikel in Relation gesetzt werden. Bei der Bestrahlung von  $\text{TiO}_2$  wurde durch Korrelation der Fluoreszenzminderung des Farbstoffs mit der Ramanbande von Titandioxid eine eindeutig auf photokatalytische Prozesse zurückzuführende Radikalbildung an einzelnen Partikeln beobachtet. Damit wurde die Eignung der entwickelten Methode zur ortsaufgelösten Bestimmung von photokatalytisch gebildeten reaktiven Spezies demonstriert. Eine Weiterentwicklung und Verbesserung der Reinigungsmethoden sollte in Zukunft eine routinemässige Messung der photokatalytischen Radikalproduktion an einzelnen Partikeln möglich machen.

Neben dem beschriebenen Screening-System wurde die Effizienz der Photokatalyse an verschiedenen umweltrelevanten Partikelsystemen durch Bilanzierung des Abbaus von Atrazin und Phenol bestimmt. Die untersuchten Partikelgruppen lassen sich in reine Halbleiter, partikuläre Umweltproben und modifizierte Zementpartikel unterteilen.

Um den Beitrag photokatalytischer Prozesse zum abiotischen Abbau von Schadstoffen in der Umwelt zu beurteilen, ist ein Vergleich des photokatalytischen Abbaus mit dem durch direkte Photolyse ohne Partikel grundlegend. Atrazin wurde unter simulierter Sonnenstrahlung mit Ratenkoeffizienten von 0,05 - 1,3 [ $10^{-3}$ /min] photolysiert. Es zeigte sich, dass die Atrazinphotolyse nicht, wie in der Literatur diskutiert, vom pH-Wert, sondern von der Ionenstärke der Lösung beeinflusst wurde. Auf der Basis der Ergebnisse dieser Arbeit sollten weitere Untersuchungen des abiotischen Abbaus von Atrazin die Betrachtung der Ionenstärke der Lösung einschließen. Dadurch wäre eine Möglichkeit gegeben, die bisher widersprüchlichen Ergebnisse über die Beeinflussung der Atrazinphotolyse aufzuschlüsseln.

Es wurde erwartet, dass die photokatalytische Aktivität von partikulären Umweltsystemen und modifizierten Zementproben wesentlich geringer als die reiner Halbleiter sein würde. Deshalb musste ein möglichst empfindlicher Nachweis der photokatalytischen Aktivität der verschiedenen Partikelsysteme erreicht werden. Dazu wurden vor den eigentlichen Abbauexperimenten die Versuchsparameter sowie die Substratanalytik charakterisiert und optimiert:

Analytik: Der Atrazinabbau wurde mit Hilfe eines optimierten ELISAs bilanziert. Der Immunoassay zeichnete sich durch hohe Sensitivität (Nachweisgrenzen im unteren ng/L-Bereich) und geringe Querempfindlichkeiten gegenüber den Abbauprodukten aus.

Experimenteller Aufbau der Bestrahlungsexperimente: Um natürliche Bedingungen zu simulieren, wurde ein Sonnensimulator als Strahlungsquelle eingesetzt. Es zeigte sich, dass dieser gut zur Simulation von natürlicher Sonnenstrahlung und als homogene Strahlungsquelle zur Untersuchung der photokatalytischen Eigenschaften von verschiedenen Partikelsystemen geeignet war. Bei der Konstruktion einer neuen Bestrahlungskammer wurde besonderer Wert auf die Realisierbarkeit eines maximalen photokatalytischen Effekts gelegt. Zur Minimierung des Strahlungsverlusts durch Streuung an den Partikeln wurde eine sehr geringe optische Schichtdicke von 1,9 mm gewählt. Außerdem wurde, um den photokatalytischen Effekt zu verstärken, eine möglichst kleine Anzahl Substratmoleküle im Verhältnis zur Katalysatoroberfläche eingesetzt. Zusätzlich wurde durch eine automatische Thermostatisierung die Möglichkeit geschaffen, den photokatalytischen Abbau der Schadstoffe über mehrere Tage zu beobachten.

Ermittlung der optimalen Versuchsparameter: Hierzu wurde der Einfluss der Substratkonzentration, Katalysatoraufbringung sowie -konzentration, Sauerstoffsättigung und die Auswirkungen von Huminsäuren auf die Geschwindigkeit des photokatalytischen Atrazinabbaus untersucht. Daraufhin wurden die experimentellen Parameter so gewählt, dass der photokatalytische Effekt möglichst empfindlich nachgewiesen werden konnte. Die optimierten Parameter sind:

- geringe Substratkonzentration (500 ng/L),
- hohe Katalysatorkonzentration (5 g/L),
- suspendieren des Photokatalysators,
- vorherige Sauerstoffsättigung,
- keine Zugabe von Huminsäuren.

Mit diesen Messeinstellungen und mit diesem experimentellen Aufbau wurde der photokatalytische Atrazinabbau an Modellpartikeln, partikulären Umweltproben und modifizierten Zementproben untersucht.

Die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von reinen Halbleitern diene vor allem zum Vergleich und der Einschätzung der Effizienz von partikulären Umweltproben. Als Modellminerale wurden einerseits bekannte Photokatalysatoren wie  $\text{TiO}_2$  (drei Anatasysteme und Degussa P25),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnS}$  eingesetzt. Andererseits wurden gemischte Oxide ( $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) betrachtet, die natürlich vorkommende titan- oder eisenhaltige Minerale repräsentieren.

$\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO}$  - sowie im abgeschwächten Maße  $\text{ZnS}$  - zeichneten sich durch eine signifikante photokatalytische Aktivität aus. Dagegen beschleunigte die Bestrahlung von  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  den Atrazinabbau nur wenig.  $\text{FeTiO}_3$  konnte keine photokatalytische Aktivität zugesprochen werden.

Da Eisen einen vergleichsweise hohen Anteil in partikulären Umweltproben aufweist, wurde die photokatalytische Aktivität von Eisenoxid ausführlich diskutiert. Die Hypothese, dass die Adsorptionsfähigkeit des Substrats an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  die Abbaubarkeit wesentlich beeinflusst, konnte durch die in dieser Studie ermittelte geringe Abbaubarkeit des schwach adsorptiven Atrazins bestätigt werden. Um vom Substrat unabhängige Vergleiche mit Literaturangaben zu ermöglichen, wurden zusätzliche Abbauxperimente mit Phenol durchgeführt. Auch beim Abbau von Phenol konnte keine photokatalytische Aktivität von Eisenoxid festgestellt werden. Die Literaturdaten ließen jedoch keine klaren Schlussfolgerungen über die photokatalytische Wirksamkeit von Eisenoxid zu. In vielen Veröffentlichungen wurden die photokatalytischen Abbauraten von Phenol nicht relativ zur direkten Photolyse betrachtet. Ein Vergleich und eine Diskussion der Ergebnisse war damit unmöglich. Dies macht deutlich, wie wichtig die in der vorliegenden Arbeit vorgenommene Gegenüberstellung des Schadstoffabbaus mit und ohne Photokatalysator ist.

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von partikulären Realproben wurde der photoinduzierte Atrazinabbau an Wüstensand, Ruß, Straßenstaub, zwei Verbrennungaschen sowie an Vulkanasche gemessen. Keine untersuchte Realprobe wies sowohl in gepufferter als auch in ungepufferter Suspension signifikante photokatalytische Aktivität auf. Der photokatalytische Abbau von Atrazin an partikulären Umweltproben war so gering, dass er in der Umwelt keine Rolle spielen wird.

Die mittels TXRF bestimmten Elementgehalte in den Realproben betragen bis zu 1 wt % Titan und bis zu 7,5 wt % Eisen. Unter der Annahme, dass diese Metalle in Form von



photokatalytisch aktivem  $\text{TiO}_2$  bzw. gering aktivem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorliegen, wäre eine höhere photokatalytische Aktivität der Realproben zu erwarten gewesen. Allerdings weisen morphologische Untersuchungen darauf hin, dass Eisen und Titan in Realproben teilweise in photokatalytisch wenig aktiven Modifikationen vorliegen. Daraus folgt, dass die photokatalytische Aktivität von Realproben niedriger ist, als infolge der Elementzusammensetzung zu erwarten wäre.

Die in dieser Arbeit ermittelte geringe photokatalytische Aktivität von partikulären Umweltsystemen lässt in erster Linie nur Aussagen für Atrazin als Modellsubstanz zu. Um die Ergebnisse auf andere persistente organische Schadstoffe zu übertragen, müssen die Charakteristika des Substrats berücksichtigt werden. Der Einfluss der Substrateigenschaften (wie z.B. die Dissoziationskonstante oder den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient) auf die photokatalytische Abbaubarkeit ist bisher nur in wenigen Studien untersucht worden [Pichat et al. 1993; Di Paola et al. 2002]. Um den Anteil des photokatalytischen Abbaus an partikulären Umweltproben am abiotischen Abbau anderer persistenter Schadstoffe zu beurteilen, sollte in weiterführenden Studien der Einfluss der Substrateigenschaften betrachtet werden.

Zur Untersuchung der Anwendbarkeit von modifizierten Baustoffen als selbstreinigende Oberfläche in der bebauten Umwelt wurde die photokatalytische Aktivität von Halbleitermodifizierten Zementpartikeln gemessen. Da Titandioxid und Zinkoxid eine ausgesprochen hohe photokatalytische Aktivität beim Abbau von Atrazin zeigten, wurden die Zementproben mit diesen Metalloxiden versetzt. Es zeigte sich, dass mit Degussa P25 versetzter Zement - wie auch der zugrundeliegende reine Halbleiter - die höchste photokatalytische Aktivität aufwies. Besonders bemerkenswert war, dass mit Degussa P25 modifizierter Zement im Vergleich zu unmodifiziertem Zement eine deutlich höhere Festigkeit aufwies. Damit ist dieser Zement sowohl aus bautechnischer Sicht als auch hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität gut zur Anwendung als selbstreinigendes Fassadenmaterial geeignet.

Da Zemente nach der Aufbringung durch Kontakt mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  einer natürlichen Alterung unterliegen, wurde der Einfluss der Carbonatisierung und der damit verbundenen Änderung der Oberflächeneigenschaften auf die photokatalytische Aktivität der modifizierten Zementproben untersucht. Die Carbonatisierung des Zements wurde erstmalig mit einem Laser-Raman-Mikroskop direkt semiquantitativ verfolgt. Als Messgröße diente die Peakintensität des während der Carbonatisierung entstehenden Calciumcarbonats in Relation zu einer Anatasbande. Im Zeitraum von vier Monaten konnte mit Degussa P25 versetztem Zement ein Anstieg der auf Anatas normierten Intensität der Calciumcarbonatmission von 400 % ermittelt werden. Weiterhin wurde eine gute Übereinstimmung der durch Laser-Raman-Spektroskopie ermittelten Daten mit der im Baugewerbe üblichen pH-Messung erzielt. Damit wurde die Fähigkeit der Laser-Raman-Spektroskopie, semiquantitative Aussagen über die Bildung von Calciumcarbonat bei der Zementalterung zu liefern, demonstriert.

Die Prozesse während der natürlichen Zementalterung führten zu einer signifikanten Verminderung der photokatalytischen Aktivität der modifizierten Zementproben. Die Geschwindigkeit des Atrazinabbaus sank mit zunehmender Zementalterung innerhalb der ersten vier Wochen deutlich, während sie nach acht Wochen nahezu konstant blieb.

Rasterelektronenmikroskopische Messungen bestätigten die Annahme, dass die Verlangsamung des Atrazinabbaus an carbonatisierten Zementproben u.a. auf eine Abdeckung der aktiven Katalysatoroberfläche mit Calcitkristallen zurückzuführen ist. Mit Degussa P25 modifizierter Zement wies jedoch auch nach der Carbonatisierung noch eine um etwa eine Größenordnung höhere Abbaueffizienz als unmodifizierter Zement auf. Zieht man in Betracht, dass in der natürlichen Umwelt ausreichend Strahlung über einen langen Zeitraum zur Verfügung steht, kann der photokatalytische Abbau an Degussa-P25-modifizierten Zementproben einen beachtlichen Beitrag zum abiotischen Abbau von Schadstoffen in der bebauten Umwelt leisten.

Basierend auf den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen sollten sich zukünftige Arbeiten auf die Modifizierung des Zements mit Degussa P25 konzentrieren. Dabei sollte neben der in dieser Arbeit untersuchten Carbonatisierung des Zements auch das Verhalten in fertigen Betonmischungen (Zement inklusive Zuschlagsstoffe und Wasser) betrachtet werden. Weiterhin wäre es sinnvoll, den Einfluss der Modifizierungsmethode, wie z.B. das Mischen des Zements mit  $\text{TiO}_2$  oder die Beschichtung der Zementoberfläche mit einem dünnen  $\text{TiO}_2$ -Film, zu untersuchen. Infolge der ausgeprägten photokatalytischen Aktivität und der hohen Festigkeit von Degussa P25-modifizierten Zementproben wird eine Weiterführung der Studien zu vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten führen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Geräte und Materialien

#### 5.1.1 Detektion von photokatalytisch erzeugten Radikalen

Excimerlaser (XeCl;  $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$ ) LPX 210iCC, Lambda Physik, Göttingen

Färbegestell für Mikroskopieträger, Carl Roth GmbH, Karlsruhe

Leistungsmessgerät Powermax 5200, Laser Components, Gröbenzell

Objekträger reinweiß, Merck, Darmstadt

#### 5.1.2 Enzym-Immunoassays

Columbus Washer, SLT Labinstruments, Crailsheim

Easyshaker EAS 2/4, SLT Labinstruments, Grödig, Österreich

Mikrotiterplatten (F-Form), Greiner, Nürtingen

Reader 340ATTC, SLT Labinstruments, Crailsheim

#### 5.1.3 Partikelanalytik

Argon-Ionen Laser Model 163C, Spectra-Physics, Mountain View, CA, USA

30 mL PTFE Gefäße, Miele Supratronic M 750, Berghof, Eningen

EDX-Softwaresystem Easy Use/DER288M, Röntec, Berlin

Kathode Wolfram A054, AGAR Scientific, Oxford, UK

Mikrowelle, Miele Supratronic M 750, Berghof, Eningen

Raman Microscope System 2000, Renishaw, Wotton-Under-Edge, Gloucestershire, England

Rasterelektronenmikroskop S 360, Leica Cambridge Instruments, Leica, Bensheim

Sputter-Coater-Anlage SCD 004, Philips, Kassel

TXRF Extra IIA, Atomika Instruments, Oberschleißheim

UHV-Detektorsystem Dewar X-flash, Röntec, Berlin

#### 5.1.4 Chromatographie

Gelchromatographie-Säulen PD-10, Sephadex G25-M, Amersham Pharmacia, Freiburg

HPLC-Pumpe L-6200A Intelligent Pump, Merck, Darmstadt

Kieselgelplatten ALUGRAM SIL G/UV254, Macherey-Nagel, Düren

Trennsäule LiChrospher® 100 RP-18, 5 µm, 250 × 4 mm, Merck, Darmstadt

Trennsäule Nucleosil® 100 RP-18, 3 µm, 125 × 4 mm, Macherey-Nagel, Düren

UV-VIS Detektor L-4250, Merck, Darmstadt

### **5.1.5 Bestrahlungsexperimente im Partikelverbund**

Biofuge 28RS, Heraeus Sepatech, Osterode

Küvette mit 5 cm Weglänge, Eigenanfertigung von Gahr (1997)

pH-Meter InoLab, WTW, Weilheim

Quecksilbermitteldruckstrahler UVH 4122, Heraeus, Hanau

Schüttler Titamax 100, Heidolph, Schwabach

Sonnensimulator SOL 500, Dr. Hönle AG, Planegg

Umwälzkühlung Minichiller, La Vision, Göttingen

### **5.1.6 Analytik allgemein**

Fluorimeter LS 50, Perkin Elmer, Beaconsfield, England

FTIR-Spektrometer 1600 Series FTIR, Perkin Elmer, Beaconsfield, England

Reinstwasseranlage Milli Ro, Milli Q 185, Millipore, Eschborn

UV-VIS-Spektrometer DU 650, Beckman Instruments, Fullerton, USA

## **5.2 Chemikalien**

### **5.2.1 Partikel**

Aerosil 200: Degussa, Frankfurt am Main

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: < 5 µm, Sigma-Aldrich, Steinheim

FeTiO<sub>3</sub>: Alfa Aesar, Karlsruhe

Flugasche: Probe eines Elektrofilters eines Korundofens, Lonza AG, Waldshut-Tiengen

Kieselgel: Kieselgel 60 (0,015 – 0,040 mm): Merck, Darmstadt

Ruß: Mischruß vom Abscheider eines Prüfstandes der MAN AG, Nürnberg

SrTiO<sub>3</sub>: Alfa Aesar, Karlsruhe

Straßenstaub: Arizona Test Dust, Powder Technology Inc., Burnsville, USA

TiO<sub>2</sub>: Anatas, Chempur, Karlsruhe

TiO<sub>2</sub>: Anatas, Jenapharm

TiO<sub>2</sub>: Hombikat UV 100, Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg

TiO<sub>2</sub>: P25, Degussa, Frankfurt am Main

Urban Particulate Matter (Standard Referenz Material 1648): NIST, Gaithersburg, USA

Vulkanasche: Bodenprobe des Vulkans Vesuv, Italien

Wüstensand: Bodenprobe von Agades, Rep. Niger

ZnO: Merck, Darmstadt

ZnS: Alfa Aesar, Karlsruhe

Zement: Dyckerhoff weiß CEM I 42,5 R, Dyckerhoff, Wiesbaden

### 5.2.2 Triazine

Alle Triazine wurden in der Reinheit „zur Analyse“ eingesetzt.

Ammelid (2,4-Dihydroxy-6-amino-1,3,5-triazin): TCI, Tokyo; Vertrieb: Chemos GmbH, Regenstauf

Ammelin (2-Hydroxy-4,6-diamino-1,3,5-triazin): Dr. Ehrenstorfer, Augsburg

Atrazin: Riedel-de Haën, Seelze

Cyanursäure: Fluka AG, Steinheim

Desalkylatrazin: Riedel-de Haën, Seelze

Desethylatrazin: Dr. Ehrenstorfer, Augsburg

Desisopropylatrazin: Riedel-de Haën, Seelze

2-Hydroxyatrazin (10 ng/μL): Riedel-de Haën, Seelze

### 5.2.3 Grundchemikalien

Alle Grundchemikalien (mit Ausnahme von Sauerstoff) wurden in der Reinheit „zur Analyse“ eingesetzt.

Chloroform: Sigma-Aldrich, Steinheim

Dimethylsulfoxid: Fluka AG, Steinheim

Methanol: Sigma-Aldrich, Steinheim

2-Propanol: Fluka AG, Steinheim

Sauerstoff: 3.5, Messer Griesheim, Krefeld

Toluol: Sigma-Aldrich, Steinheim

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Reinigung von Geräten und die Präparation von wässrigen Lösungen ausschließlich durch Umkehrosmose und UV-Behandlung gereinigtes Wasser mit einem Leitfähigkeitswiderstand > 18,2 MΩ verwendet.

## 5.2.4 Sonstige

Alle Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, in der Reinheit „zur Analyse“ eingesetzt.

Acridin-9-Carbonsäure: Sigma-Aldrich, Steinheim

Acridin-9-Carbonsäure, NHS-Ester: Mo Bi Tec, Göttingen

(3-Aminopropyl)-trimethoxysilan: Merck, Darmstadt

4-Amino-TEMPO: Sigma-Aldrich, Steinheim

Ammoniumsulfat: Merck, Darmstadt

Antikörper 4A54: Connex, Martinsried

Arachinsäure: Fluka AG, Steinheim

Benzol: Sigma-Aldrich, Steinheim

Borsäure: Merck, Darmstadt

Brenzkatechin: Fluka AG, Steinheim

Calciumcarbonat: Merck, Darmstadt

Calciumhydroxid: Merck, Darmstadt

N,N'-Ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid: Sigma-Aldrich, Steinheim

Flusssäure (suprapur): Merck, Darmstadt

Germanium Standard (1 mg/L): Merck, Darmstadt

Goat anti-mouse IgG: ICN Biomedicals, Eschwege

Hexandekansäurechlorid: Sigma-Aldrich, Steinheim

Huminsäure Natriumsalz: Carl Roth GmbH, Karlsruhe

Hydrochinon: Fluka AG, Steinheim

Phenol: Merck, Darmstadt

Propyltrimethoxysilan: Sigma-Aldrich, Steinheim

Pyridin: Sigma-Aldrich, Steinheim

Resorcin: Merck, Darmstadt

Salpetersäure (suprapur): Merck, Darmstadt

TEMPO-9-AC: Mo Bi Tec, Göttingen

TMB (3,3',5,5'-tetramethylbenzidin): Merck, Darmstadt

Thionylchlorid: Sigma-Aldrich, Steinheim

Triphenylchlorsilan: ABCR, Karlsruhe

Wasserstoffperoxid (suprapur): Merck, Darmstadt

### 5.2.5 Puffer und Stammlösungen

Carbonatpuffer (Coatingpuffer; pH 9,9):	1,59 g (15 mmol) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,93 g (35 mmol) NaHCO <sub>3</sub> 0,2 g (3 mmol) NaN <sub>3</sub> auf 1 L Wasser
Phosphat-Kochsalz-Puffer (PBS; pH 7,6):	1,36 g (10 mmol) KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 12,20 g (70 mmol) K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 8,5 g (145 mmol) NaCl auf 1 L Wasser
Stopplösung:	5 %ige Schwefelsäure (v/v)
Substratpuffer (pH 3,8):	46,4 g (200 mmol) KH <sub>2</sub> -Citrat 0,1 g (0,7 mmol) Kaliumsorbat auf 1 L Wasser
Substratlösung:	25 mL Substratpuffer 200 µL TMB-Stammlösung 100 µL Wasserstoffperoxid-Stammlösung
TMB-Stammlösung:	0,375 g Tetramethylbenzidin 25 mL Dimethylsulfoxid
Wasserstoffperoxid-Stammlösung:	3 mL 30%ige Wasserstoffperoxidlösung auf 100 mL Wasser
Waschpuffer (pH 7,6):	0,14 g (1 mmol) KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1,22 g (7 mmol) K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0,88 g (15 mmol) NaCl 0,3 mg (0,02 mmol) Kaliumsorbat 0,5 mL (0,05 % v/v) Tween 20 auf 1 L Wasser

## 5.3 Entwicklung eines Verfahrens zur orts aufgelösten Detektion photokatalytisch erzeugter Radikale am einzelnen Partikel

### 5.3.1 Charakterisierung der Perylenfarbstoffe

Die Anregungs- und Emissionspektren des in Toluol gelösten Perylenfarbstoffs (R = N,N'-Ditridecyl) wurden mit dem LS-50-Fluorimeter aufgenommen. Der in Toluol gelöste Perylenfarbstoff (R = Di-(*tert*-butylphenyl) wurde mit/ohne TiO<sub>2</sub> analog zu den in Kapitel 5.4.1.1 beschriebenen Abbauexperimenten mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Die Analyse erfolgte direkt nach Abtrennung der Partikel mit dem Fluorimeter.

### 5.3.2 Herstellung der farbstoffbeschichteten Objektträger

Die Detektion photokatalytisch erzeugter Radikale erfolgte durch Reaktion mit einem auf Objektträgern immobilisiertem Farbstoff (siehe Tabelle 9). Es wurden fluoreszenzarme, kommerziell erhältliche Objektträger der Bezeichnung „reinweiß“ verwendet. Zur Erzeugung einer homogenen Farbstoffschicht auf den Objektträgern wurden folgende Arbeitsschritte ausgeführt:

#### 1) Reinigung der Objektträger

Vor der Modifizierung mussten die Objektträger von Schmutz und Staub befreit werden. Dazu wurden Objektträger in einem Färbegestell für Mikroskopieträger eine Stunde in eine Lösung aus konzentrierter Salzsäure und Methanol (50:50, v/v) eingelegt und anschließend im Ultraschallbad mehrfach mit Wasser gereinigt, bis der pH-Wert neutral war. Daraufhin wurden die Objektträger im Stickstoffstrom getrocknet und 30 min in konzentrierter Schwefelsäure inkubiert. Nach nochmaliger Reinigung mit Wasser im Ultraschallbad bis zur Neutralität wurden die Objektträger 10 min in kochendes Wasser gestellt und anschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

#### 2) Aminosilanisierung

Vor der Silanisierung wurden die Objektträger 2 h durch Einlegen in eine Methanollösung erneut gereinigt. Zur Zubereitung der Silanisierungslösung wurden 200 mL Toluol mit 30 mL Wasser versetzt, um einen gleichmäßigen Wassergehalt einzustellen. Diese Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Toluol abdekantiert. Unter Rühren wurden 1,6 mL (3-Aminopropyl)-trimethoxysilan zum wassergesättigten Toluol pipettiert.

Nach Spülen mit Methanol und anschließender Lufttrocknung wurden die Objektträger in einem Färbegestell 2 h in der vorbereiteten Silanisierungslösung silanisiert. Anschließend wurden die Objektträger zunächst mit Toluol abgespült und zweimal 15 min in Toluol ins Ultraschallbad gestellt. Daraufhin wurden sie mehrfach mit Wasser gespült, bis sich kein Wasserfilm mehr auf der Oberfläche bildete. Da die Farbstoffschicht nur auf einer Objektträgerseite erwünscht ist, wurde die andere Seite entsilanisiert. Dazu wurde die Oberfläche mit einem Labortuch, welches mit einer KOH-gesättigten Isopropanollösung getränkt war, abgewischt. Die Entsilanisierung war vollständig, wenn sich ein Wasserfilm auf der nun wieder hydrophilen Oberfläche ausbildete. Nach zweimaligen Spülen mit Wasser (15 min im Ultraschallbad) wurden die Objektträger 2 h bei 150 °C im Trockenschrank getrocknet.

#### 3) Derivatisierung des Farbstoffs zum Carbonsäurechlorid

9,1 mmol des jeweiligen Farbstoffs (siehe Tabelle 9) wurden in 10 mL Thionylchlorid gelöst und 4 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Thionylchlorid fast vollständig abgedampft, 5 mL absolutiertes Benzol zugegeben und die Flüssigkeit vollständig abdestilliert. Benzol diente als Trägersubstanz zur vollständigen Entfernung des Thionyl-



chlorids. Der Rückstand wurde bei 50 °C im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet.

Das synthetisierte Säurechlorid des Farbstoffs 4f wurde mittels FTIR-Spektroskopie (KBr-Pressling) charakterisiert:  $\tilde{\nu} = 2916 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2846 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1735 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1653 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1462 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1382 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1282 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1121 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1072 \text{ cm}^{-1}$ ;  $730 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4) Kovalente Kopplung des Farbstoffs an die Objektträgeroberfläche

Die Kopplung des Farbstoffs an die modifizierte Objektträgeroberfläche wurde in einem Färbegestell für Mikroskopieträger durchgeführt. Vor der Kopplung wurden die Objektträger zur Reinigung 2 h in Methanol eingelegt. Anschließend wurden sie im Stickstoffstrom getrocknet und 15 min in eine Mischung aus 60 mL absolutiertem Toluol, 2 mL Pyridin und Säurechloridlösungen unterschiedlicher Konzentration eingetaucht. Nach der Kopplung wurden die Objektträger mehrfach mit Toluol gespült und 15 min in Toluol im Ultraschallbad gereinigt.

#### 5) Reinigung und Entfernung von adsorptiv gebundenen Farbstoffmolekülen

Methode 1: Die farbstoffbeschichteten Objektträger wurden einzeln in eine Soxhlet-Apparatur (30 mL) gestellt und unter Rückfluss stetig mit frischem Chloroform umspült.

Methode 2: Die Objektträger wurden in einem Färbegestell bei Temperaturen zwischen 100 – 150 °C mehrere Stunden im Trockenschrank inkubiert. Die gebildeten Aggregate wurden täglich mit einem in Chloroform getränkten Mikroskopietuch entfernt. Die effektive Entfernung der Aggregate wurde vorher durch Laser-Raman-Spektroskopie und Mikroskopie überprüft.

Methode 3: Die Objektträger wurden in eine wässrige ZnO-Suspension (100 mg/L) getaucht, langsam herausgezogen und bei 50 °C im Trockenschrank gelagert. Die ZnO-Beschichtung wurde täglich erneuert. Dazu wurden die Partikel unter einem Wasserstrahl mit einem feinen Tuch abgewischt. Mit lichtmikroskopischen Methoden waren anschließend keine Partikel mehr auf der Objektträgeroberfläche zu erkennen. Daraufhin wurde die oben beschriebene Prozedur wiederholt.

Die Bestimmung des Monomeranteils erfolgte durch Vergleich der Spektren des immobilisierten mit denen des gelösten Perylenfarbstoffs. In verdünnter Lösung kann davon ausgegangen werden, dass der Perylenfarbstoff als Monomer vorliegt [Dutta et al. 1996; Dutta 1998]. Das Flüssigphasenspektrum des Perylenfarbstoffs (siehe Abb. 21) weist Emissionen bei 535, 578 und 628 nm auf. Da die Emissionen der beiden langwelligeren Peaks des Monomers mit denen der Dimere überlagern (vgl. Kapitel 3.1.4), wurde zur Auswertung der Peak bei 535 nm herangezogen. Der im gelösten Zustand ermittelte Anteil dieses Peaks (Integration über 520 – 550 nm) an der Gesamtintensität (Integration über 520 – 650 nm) sollte einem Monomergehalt von 100 % entsprechen. Dieser Anteil betrug beim gelösten Perylenfarbstoff 0,54. Analog wurde bei den Spektren des immobilisierten Perylenfarbstoffs der Flächenanteil des Peaks von 520 – 550 nm an der Gesamtintensität (520 – 650 nm) errechnet. Der Monomergehalt des immobilisierten

Perylenfarbstoffs wurde schließlich durch Relation der ermittelten Peakflächenverhältnisse im immobilisierten zum gelösten System bestimmt.

### 5.3.3 Bestimmung von photokatalytisch erzeugten Radikalen

Auf die gereinigten Objektträger wurde 1  $\mu\text{L}$  einer Suspension aus 4 g/L  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) bzw. ZnO pipettiert. Nach dem Trocknen im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  wurden die Objektträger in einer luftdicht verschlossenen Kammer mit einem gepulsten XeCl-Excimerlaser ( $\lambda_{\text{em}} = 308 \text{ nm}$ , Pulsfrequenz = 10 Hz) bestrahlt. Der Aufbau ist in Abb. 86 dargestellt.

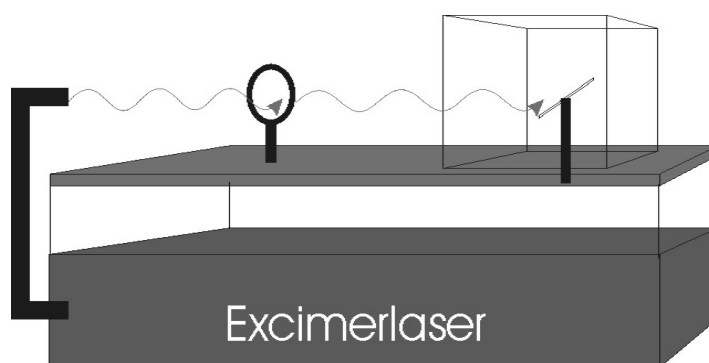


Abb. 86: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus bei der Bestrahlung von farbstoffbeschichteten Objektträgern mit einem Excimerlaser.

Um ausreichend Feuchtigkeit für die Radikalbildung (vgl. Abb. 1) bereitzustellen, wurde in die Kammer eine  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -gesättigte Lösung gestellt. Die Luftfeuchte betrug 80 %. Die Bestrahlungsstärke wurde mittels Leistungsmessgerät und Ausmessen der Strahlgröße mit Photopapier bestimmt.

Die Fluoreszenzintensität des immobilisierten Perylenfarbstoffs wurde mit einem Laser-Raman-Mikroskop bei einer Anregungslinie von 514 nm verfolgt. Dazu wurden die Objektträger mit der beschichteten Seite nach unten unter dem Mikroskop positioniert. Daraufhin wurde der Laserstrahl manuell auf die Unterseite der Objektträger fokussiert. Die Spektren wurden mit einer Detektionsdauer von 10 s im Bereich von 520 – 650 nm aufgenommen. In der Regel wurde die Objektträgeroberfläche abgescannt, indem 49 Spektren automatisch mit Autofokussierung aufgenommen wurden. Dazu wurde die Probe in einem Quadrat von 150  $\mu\text{m}$  Kantenlänge in einem Abstand von jeweils 25  $\mu\text{m}$  in x- und y-Richtung abgerastert. In manchen Fällen wurden auch größere Bereiche abgescannt oder nur einzelne Spektren aufgenommen. Zur Auswertung wurden die Fluoreszenzspektren manuell integriert.

## 5.4 Bilanzierung des photokatalytischen Abbaus von Atrazin und Phenol

### 5.4.1 Abbauxperimente

#### 5.4.1.1 Bestrahlung mittels Quecksilbermitteldrucklampe

Die Quecksilbermitteldrucklampe konnte durch ihre lange, schmale Form direkt in die zu untersuchende Lösung bzw. Suspension getaucht werden. Um Verdunstung zu vermeiden, wurde die Quecksilberlampe mit einer Gummidichtung an einem Schraubverschluss befestigt. Die Probe wurde in einem Schraubglas vorgelegt und die abgedichtete Quecksilberlampe aufgeschraubt. Unter Rühren wurden der bestrahlten Probe in zeitlichen Abständen Aliquote entnommen, der Photokatalysator abzentrifugiert (25.850 g; 4 °C; 5 min) und der Überstand bis zur Analyse bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

#### 5.4.1.2 Bestrahlung mittels Sonnensimulator

Es wurde der Sonnensimulator SOL 500 der Firma Dr. Hönle AG verwendet. Als Strahlungsquelle diente ein Metallhalogenid-Hochdruckstrahler mit einer Leistungsaufnahme von 400 W. Die Charakterisierung des Sonnensimulators wurde bereits in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben. Die Abbauxperimente wurden mit verschiedenen Aufbauten durchgeführt:

##### 1) Filterküvette

Die Küvette besteht aus einem Glaszylinder (5 cm Außendurchmesser, 2,5 mm Wandstärke), der mit 2 Schrauboliven versehen ist. Der Glaszylinder wurde zusammen mit je einem aus Suprasil-Quarzglas bestehenden Eintritts- und Austrittsfenster in eine aus Aluminium gefertigte demontierbare Halterung eingespannt. Als Dichtungsmaterial wurden 3 mm starke O-Ringe aus Teflon verwendet. Das Küvettenvolumen betrug 89 mL, die Schichtdicke 50 mm.

50 ml einer wässrigen Atrazinlösung (1 µg/L) wurden mit 0,5 – 5 g/L verschiedener Photokatalysatoren gemischt und in die Küvette gefüllt. Die Probe wurde vor der Bestrahlung 10 min gerührt, damit sich ein Adsorptionsgleichgewicht einstellen konnte. Während der Bestrahlung mit dem Sonnensimulator wurde aus der stetig gerührten Probe alle 10 min ein Aliquot von 1 mL entnommen, die Partikel durch zentrifugieren (25.850 g; 4 °C; 5 min) abgetrennt und der Atrazingehalt des Überstands mittels ELISA bestimmt.

##### 2) Glaspetrischale

Der Photokatalysator wurde in einer Glaspetrischale (Innendurchmesser 5 cm) immobilisiert oder suspendiert bestrahlt. Die Reaktionslösung besaß ein Volumen von 10 mL,

woraus sich bei einer bestrahlten Fläche von  $19,6 \text{ cm}^2$  eine optische Schichtdicke von  $0,5 \text{ cm}$  ergibt. Zur Immobilisierung wurden  $3 \text{ mL}$  einer wässrigen Photokatalysatorsuspension in die Petrischale gefüllt und  $14 \text{ h}$  im Trockenschrank bei  $100^\circ\text{C}$  eingebrannt. Daraufhin wurde die Petrischale mit  $10 \text{ mL}$  Atrazinlösung gefüllt und mit einer Quarzscheibe zur Bestrahlungsseite hin verschlossen. Schütteln des Reaktionsgemischs zeigte nur bei sehr großen Sandkörnern eine Ablösung des Photokatalysators von der Oberfläche. Die Suspension wurde entsprechend aus  $3 \text{ mL}$  der wässrigen Photokatalysatorsuspension und  $7 \text{ mL}$  Atrazinlösung hergestellt, in die Petrischale gefüllt und mit der Quarzscheibe verschlossen. In einigen Experimenten wurde die Suspension vorher  $30 \text{ min}$  mit reinem Sauerstoff begast.

Die Reaktionslösungen wurden vor der Bestrahlung  $15 \text{ min}$  geschüttelt, so dass sich ein Adsorptionsgleichgewicht mit dem Photokatalysator einstellen konnte. Zur Temperaturkonstanz wurde die Reaktionslösung ständig im Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt, da sonst die Temperatur aufgrund der Wärmestrahlung des Sonnensimulators nicht konstant gehalten werden konnte.

Während der Bestrahlung wurden in bestimmten Zeitabständen von der gut geschüttelten Probe Aliquote (je  $100 \mu\text{L}$ ) entnommen und gegebenenfalls der Photokatalysator abzentrifugiert ( $25.850 \text{ g}$ ;  $4^\circ\text{C}$ ;  $5 \text{ min}$ ). Der Überstand wurde anschließend  $1:10$  in Reinstwasser verdünnt, um für eine Sechsfachbestimmung im ELISA ein ausreichendes Volumen bereitzustellen.

Mit diesem Aufbau wurde die Abhängigkeit der Photokatalyse von der Katalysatoraufbringung und -konzentration sowie der Sauerstoffsättigung untersucht.

### 3) Bestrahlungseinheit

Der Aufbau der entwickelten Bestrahlungseinheit wurde schon in Kapitel 3.2.2.2 erläutert. Vor dem Bestrahlungsexperiment wurde die Einheit zerlegt und alle Teile sorgfältig gespült. Die Objektträger, die die untere Begrenzung der einzelnen Kammern bildeten (vgl. Abb. 50), wurden jeweils  $15 \text{ Minuten}$  im Ultraschallbad erst mit Reinstwasser und dann mit Methanol gereinigt. Anschließend wurden die Objektträger luftgetrocknet und mit einem Mikroskopietuch staubfrei abgewischt. Nach dem Einbringen der Objektträger in die Grundplatte wurde die Teflonabdichtung mit Hilfe eines Drehmomentschlüssels mit  $30 \text{ Ncm}$  festgeschraubt. Diese konstante Kraft war nötig, um einerseits ausreichende Dichtigkeit zu gewährleisten und andererseits das Zerschlagen der Objektträger zu verhindern. Die Bestrahlungseinheit wurde auf einen Schüttler für Mikrotiterplatten im Abstand von  $26 \text{ cm}$  unter dem Sonnensimulator positioniert und mit der Kühlung verbunden. Die verschiedenen Partikelsuspensionen wurden wie folgt angesetzt:

#### a) Photolytischer und photokatalytischer Abbau von Atrazin - Kinetische Messungen

Zur Bestimmung der Substratabhängigkeit wurden  $50 \text{ mL}$  einer Suspension aus  $250 \text{ mg/L}$  Titandioxid (Degussa P25) und variablen Atrazinkonzentrationen angesetzt,  $15 \text{ Minuten}$  im Ultraschallbad suspendiert und  $30 \text{ Minuten}$  mit Sauerstoff gesättigt. Anschließend wurden unter starkem Rühren jeweils  $3 \text{ mL}$  der Suspension in jede der

acht Bestrahlungskammern gefüllt und die Reaktionsräume mit dem Messingdeckel verschlossen. Die Temperatur der Kühlung wurde auf 20 °C eingestellt. Die Reaktionslösung wurde vor der Bestrahlung 30 min im Dunkeln geschüttelt, so dass sich einerseits ein Adsorptionsgleichgewicht einstellen konnte und andererseits Temperaturkonstanz gewährleistet war. Direkt vor der Bestrahlung wurde eine Probe gezogen und während der Bestrahlung in bestimmten Zeitabständen sieben weitere Proben vollständig entnommen. Die Proben wurden anschließend aufgeteilt: 2 mL dienten zur Bestimmung des pH-Werts und 1 mL wurde in ein Eppendorf-Cup abgefüllt und die Partikel abzentrifugiert (25.850 g; 4°C; 5 min). Der Überstand wurde für die ELISA-Bestimmung genutzt. Bis zur Durchführung des ELISAs wurden die Proben bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Bestimmung des Huminsäureeinflusses erfolgte analog. Allerdings wurde hierbei zu der Suspension noch die entsprechende Menge gelöster Huminsäure zugegeben.

Um den Ratenkoeffizienten des photolytischen Atrazinabbaus zu bestimmen, wurden 50 mL einer 500 ng/L Atrazinslösung angesetzt. Die Probenvorbereitung und Bestrahlung erfolgte wie oben beschrieben, mit dem Unterschied, dass eine Partikelabtrennung durch Zentrifugieren nicht notwendig war.

b) Photokatalytischer Abbau von Atrazin an Modellkatalysatoren und partikulären Umweltproben

Es wurden 50 mL einer Suspension aus 5 g/L Partikel und 500 ng/L Atrazin angesetzt und wie unter Punkt a) erläutert behandelt. Wenn der pH-Wert der Proben größer als 8 war, wurden die Proben nach dem Zentrifugieren 1:5 (v/v) mit PBS verdünnt, um einen geeigneten pH-Wert für die ELISA-Bestimmungen zu gewährleisten.

c) Photokatalytischer Abbau von Atrazin an modifizierten Zementproben und reinem TiO<sub>2</sub>/ZnO

Zur Herstellung von modifizierten Zementproben wurden jeweils 10 bzw. 20 g weißen Portlandzements mit der entsprechenden Menge Metalloxid (5 bzw. 10 wt % im Fall von Titandioxid, 2,1 wt % im Fall von ZnO) in einen kleinen Plastikcontainer eingewogen und im trockenen Zustand mit einem Glasstab vermischt. Anschließend wurde der volumetrisch abgemessene Teil Wasser zugegeben, so dass ein Wasser/Zement-Verhältnis von 0,5 eingestellt wurde - d. h. 0,5 L H<sub>2</sub>O auf 1 kg Zement (ohne Metalloxide) - und die entstehende Paste durchgerührt. Nach vollständiger Durchmischung wurde die Paste vorsichtig in eine verschlossene Plastikspritze gefüllt [Nestle et al. 2000] und mindestens 28 Tage zur Hydratation inkubiert. Danach wurden die Spritzen geöffnet und der Zement möglichst fein gemörsert. Die Bestrahlungsexperimente zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurden analog zu Punkt b) durchgeführt. Da die Zemente einen pH-Wert von 12,5 aufwiesen, mussten alle Proben für die Durchführung des ELISAs verdünnt werden. Um den Abbau ausreichend verfolgen zu können, wurde eine höhere Atrazinkonzentration von 1 µg/L eingesetzt. Da die Geschwindigkeit des photokatalytischen Atrazinabbaus von der

Atrazinkonzentration abhängt (vgl. Abb. 57), wurden alle Vergleichsproben mit reinen Halbleitern (Degussa P25, Hombikat UV 100, grobem Anatas und ZnO) bei gleicher Atrazinkonzentration wiederholt.

d) Photolyse und photokatalytischer Abbau von Phenol an Eisenoxid und Flugasche

Die Abbauxperimente wurden analog zu Punkt a) mit einer 100 µmol/L Phenollösung bzw. -suspension (Partikelkonzentration: 5 g/L) durchgeführt. Die ermittelten pH-Werte betragen 8,2 (reine Photolyse in wässriger Phenollösung), 7,5 (Photokatalyse an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und 7,4 (Photokatalyse an Vulkanasche). Nach der Probenahme wurden die Suspensionen wie in Punkt a) beschrieben zentrifugiert und die Phenolkonzentration im Überstand direkt mit HPLC/UV vermessen.

## 5.4.2 ELISA

### 5.4.2.1 Standardprozedur

Die Mikrotiterplatten wurden mit 200 µL/Kavität mit Ziege-Anti-Maus-IgG (1: 3.000 in Coatingpuffer) vorbeschichtet und 14 Stunden auf dem Schüttler inkubiert. Nach dreimaligem Waschen mit Waschpuffer wurden pro Kavität 200 µL Atrazinantikörperlösung (4A54, Zellkulturüberstand 1:10.000 in PBS verdünnt) zugegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Atrazinstandards der Konzentrationen 10 µg/L, 1 µg/L, 0,5 µg/L, 100 ng/L, 50 ng/L, 10 ng/L und 1 ng/L wurden angesetzt.

Anschließend wurden die Platten wiederum dreimal mit Waschpuffer gewaschen und die Kavitäten sukzessive mit 50 µL/Kavität PBS, 100 µL/Kavität Standard oder Probe und 50 µL/Kavität T010A-Tracerlösung (Peroxidase-markiertes Atrazin, 1:50.000 in PBS verdünnt) gefüllt. Nach einer Inkubationszeit von 25 Minuten wurden die Platten wiederum dreimal gewaschen und mit 150 µL/Kavität Substratlösung gefüllt. Bei ausreichender Farbentwicklung (nach 10 – 20 Minuten) wurde die Enzymreaktion durch Zugabe von 100 µL Schwefelsäure (5 % v/v) gestoppt und die Absorption der Lösungen auf der Mikrotiterplatte im ELISA-Photometer bei 450 nm vermessen.

### 5.4.2.2 Tracersynthese

Die Tracersynthese erfolgte analog zu Weller et al. (1992b). 16,2 mg hydrophile Triazin-carbonsäure (2-Chloramino-4-(isopropylamino)-6-[5-aza-2,8,11-trioxa-4-oxo-1-carboxytridec-13-yl]amino]-s-triazin, und 11,5 mg ( $1,0 \times 10^{-4}$  mol) N-Hydroxysuccinimid (NHS) wurden in 1 mL 1,2-Diethoxyethan (Glyme) suspendiert. Anschließend wurden 20 mg Di-(N-succinimidyl)-carbonat (DSC) in drei Portionen zugegeben. Die Suspension wurde mit Eis auf 0°C gekühlt und 40 mg ( $2,1 \times 10^{-4}$  mol) N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimid-hydrochlorid (EDC) zugefügt. Nach 15minütigem Rühren wurde die Eiskühlung entfernt, die Suspension 5 Minuten im Ultraschallbad so weit wie möglich gelöst und über

Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Aktivierung der Triazincarbonsäure wurde über Dünnschichtchromatographie (Kieselgelplatte) und anschließende UV-Detektion kontrolliert. Als mobile Phase diente t-Butylmethylether/Ethanol/Ameisensäure im Verhältnis 90:9:1. Neben nicht umgesetztem Edukt ( $R_f = 0$ ) wurde eine Produktbande bei  $R_f = 0,38$  detektiert.

Daraufhin wurden 5 mg Peroxidase in 500  $\mu\text{L}$  Borax-Puffer (0,1 mol/L) gelöst und 120  $\mu\text{L}$  der NHS-Ester Lösung in 4 Aliquoten im zeitlichen Abstand von jeweils 20 min zu der gut gerührten Peroxidase-Lösung gegeben. Die Lösung wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann 30 h bei 4°C gelagert. Zur Abtrennung von nicht umgesetztem Edukt wurde die Enzymlösung über Gelausschlusschromatographie (Säule mit PBS-Puffer äquilibriert) gereinigt. Der Peroxidasegehalt der einzelnen Fraktionen wurde über Absorptionsspektroskopie ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ) bestimmt.

### 5.4.3 Chromatographische Methoden

Die flüssigchromatographische Bestimmung mit UV-Detektion von Atrazin und Phenol wurde wie in Kapitel 3.2.1.2.1 beschrieben durchgeführt.

### 5.4.4 Partikelcharakterisierung

#### 5.4.4.1 Elementzusammensetzung der partikulären Umweltproben

Mit der in Kapitel 3.2.1.1.1 beschriebenen Methode wurden die zu untersuchenden partikulären Umweltproben nach folgender Prozedur aufgeschlossen:

Vor dem Gebrauch wurden die Mikrowellengefäße sorgfältig mit Spülmittel und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Danach wurden sie mit 10 mL Salpetersäure ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) gefüllt und 15 min bei 130 °C und 765 W in der Mikrowelle gereinigt. Nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur wurden die Gefäße wieder mit Wasser ausgespült und getrocknet. Zum Aufschluss der Proben wurden 5 mg Probe oder Referenzmaterial (UPM oder CWIA) in die Gefäße eingewogen. Zusätzlich wurden zwei leere Gefäße für Blindwertmessungen bereitgestellt. Anschließend wurden konzentrierte  $\text{HNO}_3$  (2 mL),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4 mL; 30 %), und konzentrierte HF (0,3 mL) zugegeben, die Gefäße verschlossen und in der Mikrowelle nach der in Tabelle 24 im Anhang unter Aufschluss 4 angegebenen Prozedur aufgeschlossen.

Nach der Mikrowellenbehandlung wurde die Lösung bei Raumtemperatur abgekühlt und auf ein Volumen von 50 mL verdünnt. 10  $\mu\text{L}$  der aufgeschlossenen Probe und 10  $\mu\text{L}$  eines Germaniumstandards (1 mg/L) wurden auf Quarzscheiben pipettiert und mittels TXRF vermessen. Alle Proben, Standards und Blindwerte wurden zweimal aufgeschlossen und von jedem Aufschluss eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

#### **5.4.4.2 Mikroskopische Charakterisierung der partikulären Proben**

Bei der lichtmikroskopischen Abschätzung der Partikelgröße von realen Umweltproben und modifizierten Zementen wurden die Proben fein auf einem Objektträger verteilt, unter dem Mikroskop positioniert und bei 5-, 20- und 50-facher Vergrößerungen betrachtet.

Zur Bestimmung der Partikelgrößen und der Zementcarbonatisierung mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden die pulvrigen Proben 7 Tage bei 45 °C im Trockenschrank getrocknet. Zur Probenpräparation wurden die Präparate auf Probenträger aufgebracht, mit einer ca. 10 nm starken Silberschicht (Sputtereinstellungen: 60 sec, Strom: 32 mA) belegt und anschließend direkt im Rasterelektronenmikroskop vermessen.

#### **5.4.4.3 Festigkeitsmessungen von (modifizierten) Zementen**

Die Proben wurden analog zu 5.4.1.c) mit jeweils 10 wt % TiO<sub>2</sub> (Degussa P25, Hombikat UV 100, grobem Anatas), 10 wt % ZnO oder ohne Metalloxid angerührt und in eine eigens konstruierte Vorrichtung in Form eines Würfels mit einer Kantenlänge von 40 mm gegossen. Dort wurden sie unter humider Atmosphäre vier Wochen gelagert. Anschließend wurde die Festigkeit der Proben mit einer hydraulischen Maschine (Walter und Bay, Schweiz) am MPFA Leipzig bestimmt.

#### **5.4.4.4 Laser-Raman-Spektroskopie an frisch gemörserten und carbonatisierten Zementproben**

Zur Carbonatisierung wurden vier frisch gemörserte Zementproben (modifiziert mit jeweils 10 wt % Degussa P25, grobem Anatas und Hombikat UV 100 sowie eine unmodifizierte Zementprobe) in einem Exsikkator über gesättigter (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei konstanter Luftfeuchtigkeit von 81,1 % [Weast und Melvin 1982] gelagert. Diese Luftfeuchtigkeit wurde einerseits gewählt, um ausreichend Wasser für die Bildung von Kohlensäure zur Verfügung zu stellen (vgl. Kapitel 2.3.3). Andererseits sollte das komplette Ausfüllen der Zementporen verhindert werden, damit die Diffusion von CO<sub>2</sub> zur Zementoberfläche nicht verlangsamt wird [Johannesson und Utgenannt 2001]. Der Exsikkator wurde zweimal täglich mit Raumluft gespült, um genügend CO<sub>2</sub> für die Carbonatisierung des Zements zur Verfügung zu stellen. Nach zwei, vier, und acht Wochen wurden jeweils Proben entnommen und für die Analyse mittels Laser-Raman-Spektroskopie und für Bestrahlungsexperimente aufgeteilt. Nach acht Wochen wurde die Carbonatisierung durch die Zugabe von Trockeneis soweit beschleunigt, bis die Zementproben einen pH-Wert von 9 erreicht hatten. Diese Proben wurden ebenfalls mittels Laser-Raman-Spektroskopie analysiert und es wurde ein letztes Bestrahlungsexperiment durchgeführt.

Die Carbonatisierung der Zementproben wurde direkt mit einem Laser-Raman-Spektroskop bei einer Anregungslinie von 514 nm verfolgt. Dazu wurden die Zementpartikel



und die entsprechenden partikulären Grundstoffe  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  sowie  $\text{TiO}_2$  (Anatas und Degussa P25) ohne weitere Vorbehandlung auf eine dünne Siliziumplatte aufgebracht und unter dem Mikroskop positioniert. Zur Optimierung der Messbedingungen wurden bei manueller Fokussierung Probespektren aufgenommen und die Detektionsdauer sowie die Laserausgangsleistung auf maximale Emission eingestellt. Anschließend wurden je 49 Spektren pro Probe mit Autofokussierung aufgenommen. Dazu wurde die Probe in einem Quadrat von  $150\ \mu\text{m}$  Kantenlänge in einem Abstand von jeweils  $25\ \mu\text{m}$  in x- und y-Richtung abgerastert. Um die Linien von  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{TiO}_2$  zu erfassen, wurden Spektren im Bereich von  $200\ \text{cm}^{-1}$  bis  $1500\ \text{cm}^{-1}$  gemessen.

Zur Auswertung der Spektren wurde zunächst eine Basislinienkorrektur durchgeführt, um die breite Hintergrundfluoreszenz zu eliminieren. Die ermittelten Peaks wurden durch Vergleich mit Literaturwerten und mit den Spektren der Grundkomponenten zugeordnet. Die quantitative Auswertung der Spektren erfolgte anschließend durch den Vergleich der Peakhöhen der  $\text{CaCO}_3$ -Emission bei  $1083\ \text{cm}^{-1}$  in Relation zu der intensivsten  $\text{TiO}_2$ -Bande bei  $636\ \text{cm}^{-1}$ . Die Auswertung über die Peakhöhe wurde exemplarisch bei zwei Experimenten mit einer Auswertung der Peakfläche verglichen. Beide Methoden zeigten analoge Resultate, so dass der Einfachheit halber die Auswertung über die Peakhöhe erfolgte.

## 6 Referenzen

- Acero, J. L., Stemmler, K., von Gunten, U. (2000): Degradation Kinetics of Atrazine and its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 591 – 597.
- Ahuja, S., Kutty, T. R. N. (1996): Nanoparticles of SrTiO<sub>3</sub> Prepared by Gel to Crystallite Conversion and their Photocatalytic Activity in the Mineralization of Phenol. *J. Photochem. Photobiol. A* **97**, 99 – 107.
- Akimoto, S., Ohmori, A., Yamazaki, I. (1997): Dimer Formation and Excitation Relaxation of Perylene in Langmuir-Blodgett Films. *J. Phys. Chem. B* **101**, 3753 – 3758.
- Albanis, T. A., Hela, D. G., Sakellarides, T. M., Konstantinou, I. K. (1998): Monitoring of Pesticide Residues and their Metabolites in Surface and Underground Waters of Imathia (N. Greece) by Means of Solid-Phase Extraction Disks and Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* **823**, 59 – 71.
- Al-Ekabi, H., Serpone, N. (1988): Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. 1. Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenols in Aerated Aqueous Solutions over TiO<sub>2</sub> Supported on a Glass Matrix. *J. Phys. Chem.* **92**, 5726 – 5731.
- Almeida, A. A., Lima, J. L. F. C. (1995): Determination of Cd, Cr, Cu, Ni, and Pb in Industrial Atmospheric Particulate Matter by ETA-AAS Using Solid Samples Directly from Trapping Filters. *At. Spectrosc.* **16**, 261 – 265.
- Almquist, C. B., Biswas, P. (2001): A Mechanistic Approach to Modeling the Effect of Dissolved Oxygen in Photo-oxidation Reactions on Titanium Dioxide in Aqueous Systems. *Chem. Eng. Sci.* **56**, 3421 – 3430.
- Al-Qaradawi, S., Salman, S. R. (2002): Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound. *J. Photochem. Photobiol. A* **148**, 161 – 168.
- Aminzadeh, A. (1997): Fluorescence Bands in the FT-Raman Spectra of Some Calcium Minerals. *Spectrochim. Acta A* **53**, 693 – 697.
- Arabatzi, I. M., Antonaraki, S., Stergiopoulos, T., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., Bernard, M. C., Falaras, P. (2002): Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline Thin Film TiO<sub>2</sub> Catalysts Towards 3,5-Dichlorophenol Degradation. *J. Photochem. Photobiol. A* **149**, 237 – 245.
- Arakawa, H., Sayama, K. (2000): Oxide Semiconductor Materials for Solar Light Energy Utilization. *Res. Chem. Intermed.* **26**, 145 – 152.
- Araña, J., Gonzáles, D., Miranda Saracho, M., Doña Rodríguez, J. M., Herrer Melián, J. A., Pérez Peña, J. (2002): Maleic Acid Photocatalytic Degradation Using Fe-TiO<sub>2</sub> Catalysts: Dependence of the Degradation Mechanism on the Fe Catalyst Content. *Appl. Catal. B* **36**, 113 – 124.

- Atkins, P. W. (1987): Diffusion und Stofftransport, in: *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 695.
- Balmer, M. E., Sulzberger, B. (1999): Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate Systems: Effects of pH and Oxalate. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2418 – 2424.
- Bandara, J., Mielczarski, A., Kiwi, J. (1999): Photosensitized Degradation of Azo Dyes on Fe, Ti, and Al Oxides. Mechanism of Charge Transfer during the Degradation. *Langmuir* **15**, 7680 – 7687.
- Bandara, J., Mielczarski, J. A., Lopez, A., Kiwi, J. (2001): Sensitized Degradation of Chlorophenols on Iron Oxides Induced by Visible Light Comparison with Titanium Oxide. *Appl. Catal. B* **34**, 321 – 333.
- Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S., Maletzky, P. (1999): The Photo-Fenton Reaction and the TiO<sub>2</sub>/UV Process for Waste Water Treatment – Novel Developments. *Catal. Today* **53**, 131 – 144.
- Becquerel, E. (1839): On Electron Effects Under the Influence of Solar Radiation. *Comptes Rendus* **9**, 561 – 566.
- Bekbolet, M., Suphandag, A. S., Uyguner, C. S. (2002): An Investigation of the Photocatalytic Efficiencies of TiO<sub>2</sub> Powders on the Decolourisation of Humic Acids. *J. Photochem. Photobiol. A* **148**, 121 – 128.
- Beltrán, F. J., Ovejero, G., Acedo, B. (1993): Oxidation of Atrazine in Water by Ultraviolet Radiation Combined with Hydrogen Peroxide. *Wat. Res.* **27**, 1013 – 1021.
- Benedix, R. (1999): *Chemie für Bauingenieure*, Teubner Studienbücher, Leipzig, 302 -333.
- Bérubé, K. A., Jones, T. P., Williamson, B. J., Winters, C., Morgan, A. J., Richards, R. J. (1999): Physicochemical Characterisation of Diesel Exhaust Particles: Factors for Assessing Biological Activity. *Atmos. Environ.* **33**, 1599 – 1614.
- Bettinelli, M., Beone, G. M., Spezia, S., Baffi, C. (2000): Determination of Heavy Metals in Soils and Sediments by Microwave-assisted Digestion and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Analysis. *Anal. Chim. Acta* **424**, 289 – 296.
- Bhakta, D., Shukla, S. S., Chandrasekharaiah, M. S., Margrave, J. L. (1992): A Novel Photocatalytic Method for Detoxification of Cyanide Wastes. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 625 – 626.
- Bideau, M., Claudel, B., Dubien, C., Faure, L., Kazouan, H. (1995): On the “Immobilization” of Titanium Dioxide in the Photocatalytic Oxidation of Spent Waters. *J. Photochem. Photobiol. A* **91**, 137 – 144.
- Bigley, F. P., Grob, R. L. (1985): Determination of Phenols in Water and Wastewater by Post-column Reaction Detection High Performance Liquid Chromatographie. *J. Chromatogr.* **350**, 407 – 416.

- Biradar, D. P., Rayburn, A. L. (1995): Chromosomal Damage Induced by Herbicide Contamination at Concentrations Observed in Public Water Supplies. *J. Environ. Qual.* **24**, 1222 – 1225.
- Bissen, M., Veillard-Baron, M.-M., Schindelin, A. J., Frimmel, F. H. (2001): TiO<sub>2</sub>-Catalyzed Photooxidation of Arsenite to Arsenate in Aqueous Samples. *Chemosphere* **44**, 751 - 757.
- Blažková, A., Mezeiová, B., Brezová, V., Čeppan, M., Jančovičová, V. (2000): Photochemical Transformations of Sodium Anthracene-1-sulfonate in Oxygen-saturated Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. *J. Mol. Catal. A* **153**, 129 – 137.
- Bockelmann, D., Goslich, R., Bahnemann, D. (1992): Preparation and Characterization of Novel Mixed Titanium/Iron Oxide Photocatalysts for the Detoxification of Polluted Aquifers. *Sol. Therm. Energy Util.* **6**, 397 – 429.
- Bossan, D.; Wortham, H.; Masclet, P. (1995): Atmospheric Transport of Pesticides Adsorbed on Aerosols I. Photodegradation in Simulated Atmosphere. *Chemosphere* **30**, 21 - 29.
- Bouzaza, A., Laplanche, A. (2002): Photocatalytic Degradation of Toluene in the Gas Phase: Comparative Study of Some TiO<sub>2</sub> Supports. *J. Photochem. Photobiol. A* **150**, 207 – 212.
- Bowie, A. R., Sanders, M. G., Worsfold, P. J. (1996): Analytical Applications of Liquid Phase Chemiluminescence Reactions – A Review. *J. Biolumin. Chemilumin.* **11**, 61 – 90.
- Brattain, W. H., Garret, C. G. B. (1955): Experiments on the Interface Between Germanium and an Electrolyte. *Bell. Syst. Tech. J.* **34**, 129.
- Braunbeck, T., Burkhardt-Holm, P., Gorge, G., Nagel, R., Negele, R. D., Storch, V. (1992): Regenbogenforelle und Zebrabärbling, zwei Modelle für verlängerte Toxizitätstests: Relative Empfindlichkeit, Art- und Organspezifität in der cytopathologischen Reaktion von Leber und Darm auf Atrazin. In: Biologische Testverfahren (Eds.: Steinhäuser, K. G., Hansen, P.-D.), *Schriftenreihe Verein Wasser-, Boden- und Luftthygiene* **89**, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/New York, 109 – 145.
- Burgdorff, C., Löhmansröben, H.-G. (1992): A Perylene Dye in Sol-Gel Matrices: Photophysical Properties of N,N'-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) in Glasses and Thin Films. *Chem. Phys. Lett.* **197**, 358 – 363.
- Butkovskaya, N. I., Setser, D. W. (1998): Infrared Chemiluminescence Study of the Reaction of Hydroxyl Radicals with Formaldehyde and Formyl Radicals with H, OH, NO, and NO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A* **102**, 9715 – 9728.
- Byrne, J. A., Eggins, B. R., Brown, N. M. D., McKinney, B., Rouse, M. (1998): Immobilisation of TiO<sub>2</sub> Powder for the Treatment of Polluted Water. *Appl. Catal. B* **17**, 25 – 36.
- Calza, P., Baudino, S., Aigotti, R., Baiocchi, C., Branca, P., Pelizzetti, E. (2002): High-Performance Liquid Chromatographic/Tandem Mass Spectrometric Identification of the

- Phototransformation Products of Tebuconazole on Titanium Dioxide. *J. Mass. Spectrom.* **37**, 566 – 576.
- Cassar, L., Pepe, C. (1999): Hydraulic Binder and Cement Compositions Containing Photocatalyst Particles. *US Patent 6409821*
- Chatterjee, S., Sarkar, S., Bhattacharyya, S. N. (1994): Photodegradation of Phenol by Visible Light in the Presence of Colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A* **81**, 199 - 203.
- Chee, G.-J., Nomura, Y., Ikebukuro, K., Karube, I. (2001): Biosensor for the Evaluation of Biochemical Oxygen Demand Using Photocatalytic Pretreatment. *Sens. & Actuators B* **80**, 15 – 20.
- Chen, D., Ray, A. K. (1998): Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO<sub>2</sub> Suspension. *Wat. Res.* **32**, 3223 – 3234.
- Chen, J., Eberlein, L., Langford, C. H. (2002): Pathways of Phenol and Benzene Photo-oxidation Using TiO<sub>2</sub> Supported on a Zeolite. *J. Photochem. Photobiol. A* **148**, 183 - 189.
- Chen, P. H., Jenq, C. H. (1998): Kinetics of Photocatalytic Oxidation of Trace Organic Compounds over Titanium Dioxide. *Environ. Int.* **24**, 871 – 879.
- Chen, X., Mopper, K. (2000): Determination of the Tropospheric Hydroxyl Radical by Liquidphase Scrubbing and HPLC: Preliminary Results. *J. Atmos. Chem.* **36**, 81 – 105.
- Chester, R., Nimmo, M., Fones, G. R., Keyse, S., Zhang, Z. (2000): Trace Metal Chemistry of Particulate Aerosols From the UK Mainland Coastal Rim of the NE Irish Sea. *Atmos. Environ.* **34**, 949 – 958.
- Choi, S.-K., Lee, S., Song, Y.-K., Moon, H.-S. (2002): Leaching Characteristics of Selected Korean Fly Ashes and its Implication for the Groundwater Composition near the Ash Disposal Mound. *Fuel* **81**, 1083 – 1090.
- Chun, H., Yizhong, W., Hongxiao, T. (2000): Destruction of Phenol Aqueous Solution by Photocatalysis or Direct Photolysis. *Chemosphere* **41**, 1205 – 1209.
- Coleman, H. M., Eggins, B. R., Byrne, J. A., Palmer, F. L., King, E. (2000): Photocatalytic Degradation of 17-β-Oestradiol on Immobilised TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B* **24**, L1 – L5.
- Comber, S. D. W. (1999): Abiotic Persistence of Atrazine and Simazine in Water. *Pestic. Sci.* **55**, 696 – 702.
- Cormier, R. A., Gregg, B. A. (1997): Self-Organization in Thin Films of Liquid Crystalline Perylene Diimides. *J. Phys. Chem. B* **101**, 11004 – 11006.
- Cornish, B. J. P. A., Lawton, L. A., Robertson, P. K. J. (2000): Hydrogen Peroxide Enhanced Photocatalytic Oxidation of Microcystin-LR Using Titanium Dioxide. *Appl. Catal. B* **25**, 59 – 67.
- Coronado, J. M., Javier Maira, A., Martínez-Arias, A., Conesa, J. C., Soria, J. (2002): EPR Study of the Radicals Formed Upon UV Irradiation of Ceria-based Photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A* **150**, 213 – 221.

Cyr, M., Carles-Gibergues, A., Tagnit-Hamou, A. (2000): Titanium Fume and Ilmenite Fines Characterization for their Use in Cement-Based Materials. *Cem. Concr. Res.* **30**, 1097 – 1104.

Dalton, J. S., Janes, P. A., Jones, N. G., Nicholson, J. A., Hallam, K. R., Allen, G. C. (2002): Photocatalytic Oxidation of NO<sub>x</sub> Gases Using TiO<sub>2</sub>: A Surface Spectroscopic Approach. *Environ. Pollut.* im Druck.

Degussa (1981): Hochdisperse Metalloxide nach dem AEROSIL<sup>®</sup>-Verfahren. *Schriftenreihe Pigmente.* **56**, Frankfurt am Main.

Del Cura, G., Garcés, P., García Alcocel, E. (1999): Petrographical Analysis of Calcium Aluminate Cement Mortars. Scanning Electron Microscopy and Transmitted Light Microscopy. *Cem. Concr. Res.* **29**, 1881 – 1885.

Dias, W. P. S. (2000): Reduction of Concrete Sorptivity with Age through Carbonation. *Cem. Concr. Res.* **30**, 1255 – 1261.

Dickinson, S. R., McGrath, K. M. (2001): Quantitative Determination of Binary and Tertiary Calcium Carbonate Mixtures Using Powder X-Ray Diffraction. *Analyst* **126**, 1118 – 1121.

Dijkstra, M. F. J., Michorius, A., Buwalda, H., Panneman, H. J., Winkelman, J. G. M., Beenackers, A. A. C. M. (2001): Comparison of the Efficiency of Immobilized and Suspended Systems in Photocatalytic Degradation. *Catalysis Today* **66**, 487 – 494.

Dindar, B., Içli, S. (2001): Unusual Photoreactivity of Zinc Oxide Irradiated by Concentrated Sunlight. *J. Photochem. Photobiol. A* **140**, 263 – 268.

Ding, Z., Lu, G. Q., Greenfield, P. F. (2000): Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. *J. Phys. Chem. B* **104**, 4815 – 4820.

Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Bekou, E., Bandin, I., Laîne, J.M. (2000): Effect of Ionic Strength and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorobenzoic Acid in Water. *Appl. Catal. B* **26**, 153 – 171.

Di Paola, A.; García-López, E.; Ikeda, S.; Marci, G.; Ohtani, B.; Palmisano, L. (2002): Photocatalytic Degradation of Organic Compounds in Aqueous Systems by Transition Metal Doped Polycrystalline TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today* **75**, 87 - 93.

Dočekal, B., Krivan, V., Pelz, N. (1992): Trace and Minor Element Characterization of Diesel Soot. *Fresenius J. Anal. Chem.* **343**, 873 – 878.

D'Oliveira, J.-C., Guillard, C., Maillard, C., Pichat, P. (1993): Photocatalytic Destruction of Hazardous Chlorine- or Nitrogen-Containing Aromatics in Water. *J. Environ. Sci. Health. A* **28**, 963 – 966.

Dutta, A. K., Kamada, K., Ohta, K. (1996): Langmuir-Blodgett Films of Nonamphiphilic *N,N'*-Bis(2,5-di-*tert*-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide: A Spectroscopic Study. *Langmuir* **12**, 4158 – 4164.

- Dutta, A. K. (1998): A Steady State Fluorescence Study of Nonamphiphilic N,N'-bis(2,6-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide in Supramolecular Langmuir-Blodgett Assemblies. *J. Photochem. Photobiol A* **114**, 145 – 150.
- Dutta, A. K., Vanoppen, O., Jeuris, K., Grim, P. C. M., Pevenage, D., Salesse, C., De Schryver, F. C. (1999): Spectroscopic, AFM, and NSOM Studies of 3D Crystallites in Mixed Langmuir-Blodgett Films of N,N'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide and Stearic Acid. *Langmuir* **15**, 607 – 612.
- Dyer, C. D., Hendra, P. J., Forsling, W. (1993): The Raman Spectroscopy of Cement Minerals under 1064 nm Excitation. *Spectrochim. Acta A* **49**, 715 – 722.
- Ebert, M., Hoffmann, P., Ortner, H. M. (1997): Multielement Analysis of Insoluble Particles in Cloud Water. *J. Aerosol Sci.* **28**, S1, S615 – S616.
- Ebert, M., Weinbruch, S., Hoffmann, P., Ortner, H. M. (2000): Chemical Characterization of North Sea Aerosol Particles. *J. Aerosol Sci.* **31**, 613 – 632.
- Ebert, M., Weinbruch, S., Rausch, A., Gorzawski, G., Helas, G., Hoffmann, P., Wex, H. (2002): The Complex Refractive Index of Aerosols During LACE 98 as Derived From the Analysis of Individual Particles. *J. Geophys. Res.* im Druck.
- Eksperiandova, L. P., Fokina, I. I., Blank, A. B., Ivkova, T. I., Soukhomlinov, B. P. (1999): Determination of Small Quantities of Phenol in Water. *Anal. Chim. Acta* **396**, 317 – 320.
- Enriquez, R., Pichat, P. (2001): Interactions of Humic Acid, Quinoline, and TiO<sub>2</sub> in Water in Relation to Quinoline Photocatalytic Removal. *Langmuir* **17**, 6132 – 6137.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. (2002): Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Wat. Res.* **36**, 1034 -1042.
- Feng, W., Nansheng, D. (2000): Photochemistry of Hydrolytic Iron (III) Species and Photoinduced Degradation of Organic Compounds. A Minireview. *Chemosphere* **41**, 1137 – 1147.
- Fergusson, J. E., Ryan, D. E. (1984): The Elemental Composition of Street Dust from Large and Small Urban Areas Related to City Type, Source and Particle Size. *Sci. Total Environ.* **34**, 101 – 116.
- Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V. M., Justo, A., González-Elipe, A. R., Herrmann, J.-M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y. (1995): Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Supported on Various Rigid Supports (Glass, Quartz and Stainless Steel). Comparative Studies of Photocatalytic Activity in Water Purification. *Appl. Catal. B* **7**, 49 - 63.
- Fernández-Ibáñez, P., Malato, S., De la Nieves, F. J. (1999): Relationship between TiO<sub>2</sub> Particles Size and Reactor Diameter in Solar Photoreactors Efficiency. *Catal. Today* **54**, 195 – 204.

Fernández Olmo, I., Chacon, E., Irabien, A. (2001): Influence of Lead, Zinc, Iron (III) and Chromium (III) Oxides on the Setting Time and Strength Development of Portland Cement. *Cem. Concr. Res.* **31**, 1213 – 1219.

Fletcher, R. A., Small, J. A. (1993): Analysis of Individual Collected Particles, in: *Aerosol Measurements: Principles, Techniques and Applications*, (Eds: Willeke, K., Baron, P. A.) Van Nostrand Reinhold, New York, USA, 286 – 289.

Fox, M. A., Dulay, M. T. (1993): Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **93**, 341 - 357.

Frank, S. N., Bard, A. J. (1977): Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide and Sulfite in Aqueous Solutions at Semiconductor Powders. *J. Phys. Chem.* **81**, 1484 – 1488.

Fretwell, R., Douglas, P. (2001): An Active, Robust and Transparent Nanocrystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Film – Preparation, Characterisation and the Kinetics of Photodegradation of Model Pollutants. *J. Photochem. Photobiol. A* **143**, 229 – 240.

Friesen, D. A., Morello, L., Headley, J. V., Langford, C. H. (2000): Factors Influencing Relative Efficiency in Photo-Oxidations of Organic Molecules by Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and TiO<sub>2</sub> Colloidal Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* **133**, 213 – 220.

Frimmel, F. H., Hessler, D. P. (1994): Photochemical Degradation of Triazine and Anilide Pesticides in Natural Waters, in: *Aquatic and Surface Photochemistry*, (Eds.: Helz, G. R., Zepp, R. G., Crosby, D. G.) CRC Press, Boca Raton, USA, 137 – 147.

Fu, H., Lu, G., Li, S. (1998): Adsorption and Photo-induced Reduction of Cr(VI) Ion in CR(VI)-4CP (4-Chlorophenol) Aqueous System in the Presence of TiO<sub>2</sub> as Photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A* **114**, 81 – 88.

Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. (1999): TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC Inc., Tokyo, Japan.

Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A. (2000): Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C* **1**, 1 – 21.

Gahr, A. (1997): Untersuchungen zum oxidativen Abbau von Pestiziden sowie die Entwicklung von Bestimmungsverfahren von anorganischen Folgeprodukten am Beispiel des Bromats. *Dissertation*, Technische Universität München.

Garrabrants, A. C., Sanchez, F., Gervais, C., Moszkowicz, P., Konno, D. S. (2002): The Effect of Storage in an Inert Atmosphere on the Release of Inorganic Constituents During Intermittent Wetting of a Cement-Based Material. *J. Hazard. Mater.* **91**, 159 - 185.

Gerischer, H. (1995): Photocatalysis in Aqueous Solution with Small TiO<sub>2</sub> Particles and the Dependence of the Quantum Yield on Particles Size and Light Intensity. *Electrochim. Acta* **40**, 1277 – 1281.

Giménez, J., Aguado, M. A., Cervera-March, S. (1996): Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) with Titania Powders in a Flow System. Kinetics and Catalyst Activity. *J. Mol. Catal.* **105**, 67 – 78.



- Goolsby, D. A., Thurman, E. M., Pomes, M. L., Meyer, M. T., Battaglin, W. A. (1997): Herbicides and their Metabolites in Rainfall: Origin, Transport and Deposition Patterns Across the Midwestern and Northeastern United States, 1990 – 1991. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1325 – 1333.
- Gorzawski, G., Rausch, A., Ebert, M., Weinbruch, S., Hoffmann, P., Helas, G. (1999): Elemental and Phase Composition of Aerosols Sampled During LACE 98. *J. Aerosol Sci.* **30**, S517 – S518.
- Graymore, M., Stagnitti, F., Allinson, G. (2001): Impacts of Atrazine in Aquatic Ecosystems. *Environ. Int.* **26**, 483 – 495.
- Guillard, C. (2000): Photocatalytic Degradation of Butanoic Acid. Influence of its Ionisation State on the Degradation Pathway: Comparison with O<sub>3</sub>/UV Process. *J. Photochem. Photobiol. A* **135**, 65 – 75.
- Gutteridge, W. A., Dalziel, J. A. (1990): Filler Cement: The Effect of the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement. *Cem. Concr. Res.* **20**, 778 – 782.
- Hall, J. C., Van Deynze, T. D., Struger, J., Chan, C. H. (1993): Enzyme Immunoassay Based Survey of Precipitation and Surface Water for the Presence of Atrazine, Metolachlor and 2,4-D. *J. Environ. Sci. Health B* **25**, 577 – 598.
- Hawthorne, S. B., Miller, D. J., Louie, P. K. K., Butler, R. D., Mayer, G. G. (1996): Vapor-Phase and Particulate-Associated Pesticides and PCB Concentrations in Eastern North Dakota Air Samples. *J. Environ. Qual.* **25**, 594 – 600.
- Héquet, V., Gonzalez, C., Le Cloirec, P. (2001): Photochemical Processes for Atrazine Degradation: Methodological Approach. *Wat. Res.* **35**, 4253 – 4260.
- Herrmann, H.-J., Dr. Höhle AG, Planegg (2002): persönliche Mitteilung.
- Herrmann, J.-M. (1999): Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Cat. Today* **53**, 115 – 129.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. (1991): Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart.
- Hessler, D. P., Gorenflo, V., Frimmel, F. H. (1993a): Degradation of Aqueous Atrazine and Metazachlor Solutions by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Influence of pH and Herbicide Concentration. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **21**, 209 – 214.
- Hessler, D. P., Gorenflo, V., Frimmel, F. H. (1993b): UV Degradation of Atrazine and Metazachlor in the Absence and Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Bicarbonate and Humic Substances. *J. Water SRT-Aqua* **42**, 8 – 12.
- Hirasawa, M., Seto, T., Orii, T., Aya, N., Shimura, H. (2002): Synthesis of Size-Selected TiO<sub>x</sub> Nanoparticles. *Appl. Surface Science*, im Druck.
- Ho, D. W. S., Lewis, R. K. (1987): Carbonation of Concrete and its Prediction. *Cem. Concr. Res.* **17**, 489 – 504.

- Hörner, G., Johne, P., Künneth, R., Twardzik, G., Roth, H., Clark, T., Kisch, H. (1999): Semiconductor Type A Photocatalysis: Role of Substrate Adsorption and the Nature of Photoreactive Surface Sites in Zinc Sulfide Catalyzed C-C Coupling Reactions. *Chem. Eur. J.* **5**, 208 – 217.
- Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995): Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69 – 96.
- Hoigné, J. (1997): Inter-calibration of OH Radical Sources and Water Quality Parameters. *Wat. Sci. Tech.* **35**, 1 – 8.
- Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., Serpone, N. (2002): Photodecomposition of a Nonylphenol Polyethoxylate Surfactant in a Cylindrical Photoreactor with TiO<sub>2</sub> Immobilized Fiberglass Cloth. *Appl. Catal. B* **37**, 117 – 129.
- Hufschmidt, D., Bahnemann, D., Testa, J. J., Emilio, C. A., Litter, M. I. (2002): Enhancement of the Photocatalytic Activity of Various TiO<sub>2</sub> Materials by Platinisation. *J. Photochem. Photobiol. A* **148**, 223 – 231.
- Hulig, S. G., Arnold, R. G., Sierka, R., Miller, M. R. (1998): Measurement of Hydroxyl Radical Activity in a Soil Slurry Using the Spin Trap  $\alpha$ -(4-Pyridyl-1-oxide)-N-tert-butylNitron. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3436 – 3441.
- Hustert, K., Kotzias, D., Korte, F. (1983): Photokatalytischer Abbau von organischen Verbindungen an Titandioxid. *Chemosphere* **12**, 55 – 58.
- Icil, H., Uzun, D., Paşaoğullari, N. (1998): Synthesis of a New Thermal and Photostable Reference Probe for Q<sub>f</sub> Measurement in Aqua: Water Soluble N,N'-bis-(2-Hydroxy-4-benzoic acid)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide). *Spectrosc. Lett.* **31**, 667 – 671.
- Icli, S., Icil, H. (1996): A Thermal and Photostable Reference Probe for Q<sub>f</sub> Measurements: Chloroform Soluble Perylene 3,4,9,10-Tetracarboxylicacid-bis-N,N'-dodecyl Diimide. *Spectrosc. Lett.* **29**, 1253 – 1257.
- Idriss, H., Miller, A., Seebauer, E. G. (1997): Photoreactions of Ethanol and MTBE on Metal Oxide Particles in the Troposphere. *Catal. Today* **33**, 215 – 225.
- Ishibashi, K.-I., Nosaka, Y., Hashimoto, K., Fujishima, A. (1998): Time-dependent Behavior of Active Oxygen Species Formed on Photoirradiated TiO<sub>2</sub> Films in Air. *J. Phys. Chem. B* **102**, 2117 – 2120.
- Ishibashi, K.-I., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. (2000a): Quantum Yields of Active Oxidative Species Formed on TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A* **134**, 139 – 142.
- Ishibashi, K.-I., Fujishima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. (2000b): Detection of Active Oxidative Species in TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Using Fluorescence Technique. *Electrochemistry Communications* **2**, 201 – 206.
- Isidorov, V., Klokava, E., Povarov, P., Kolkova, S. (1997): Photocatalysis on Atmospheric Aerosols: Experimental Studies and Modelling. *Catal. Today* **39**, 233 – 242.

Italcementi (2002a): Chiesa "Dives in Misericordia": The White Sails will Lead us to a New World. [http://www.italcementigroup.com/newsite/files/brochure/Chiesa\\_it-en.pdf](http://www.italcementigroup.com/newsite/files/brochure/Chiesa_it-en.pdf).

Italcementi (2002b): La magia del titanio. [http://www.italcementigroup.com/newsite/arc-Vision/arcVision\\_6/pag\\_92\\_94\\_arcvision\\_6.pdf](http://www.italcementigroup.com/newsite/arc-Vision/arcVision_6/pag_92_94_arcvision_6.pdf).

Jacob, E., Gotre, W., Rothe, D., Rammer, F., Richter, K. (2001): Einfluss des Motorenöls auf die Emissionen von Dieselmotoren mit Abgasnachbehandlung. Fortschrittberichte VDI Reihe 12, Nr. **455**, Band 2, 286 – 301.

Jiang, J., Bank, J. F., Scholes, C. P. (1993): Subsecond Time-resolved Spin Trapping Followed by Stopped-Flow EPR on Fenton Reaction Products. *J. Am Chem. Soc.* **115**, 4742 – 4746.

Johannesson, B., Utgenannt, P. (2001): Microstructural Changes Caused by Carbonation of Cement Motar. *Cem. Concr. Res.* **31**, 925 – 931.

John, A. C., Kuhlbusch, T. A. J., Fissan, H., Schmidt, K.-G. (2001): Size-Fractionated Sampling and Chemical Analysis by Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry of PM<sub>x</sub> in Ambient Air and Emissions. *Spectrochim. Acta B* **56**, 2137 – 2146.

Käßbohrer, J., Henning, I., Kreisel, G. (1999): Screening von Photokatalysatoren durch einen chemischen Schnelltest. *GIT Labor-Fachzeitschrift* **43**, 1318 – 1320.

Kakali, G., Tsvillis, S., Tsiatas, A. (1998): Hydration of Ordinary Portland Cements Made from Raw Mix Containing Transition Element Oxides. *Cem. Concr. Res.* **28**, 335 – 340.

Kennedy, J. B., Nevill, A. M. (1986): Regression and Method of Least Squares, in: *Basic Statistical Methods for Engineers and Scientists*. Harper & Row Publishers, New York.

Kesselman-Truttman, J. M., Hug, S. J. (1999): Photodegradation of 4,4'-Bis(2-sulfo-*styryl*)biphenyl (DSBP) on Metal Oxides Followed by in Situ ATR-FTIR Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 3171 – 3176.

Khalil, L. B., Rophael, M. W., Mourad, W. E. (2002): The Removal of the Toxic Hg(II) Saltes from Water by Photocatalysis. *Appl. Catal. B* **36**, 125 – 130.

Khan, M. I., Lynsdale, C. J. (2002): Strength, Permeability, and Carbonation of High-Performance Concrete. *Cem. Concr. Res.* **32**, 123 - 131.

Kim, Y.-C., Sasaki, S., Yano, K., Ikebukuro, K., Hashimoto, K., Karube, I. (2002): A Flow Method with Photocatalytic Oxidation of Dissolved Organic Matter Using a Solid-phase (TiO<sub>2</sub>) Reactor Followed by Amperometric Detection of Consumed Oxygen. *Anal. Chem.* **74**, 3858 – 3864.

Kirkpatrick, R. J., Yarger, J. L., McMillan, P. F., Yu, P., Cong, X. (1997): Raman Spectroscopy of C-S-H, Tobermorite, and Jennite. *Advn. Cem. Bas. Mat.* **5**, 93 – 99.

Klare, M., Scheen, J., Vogelsang, K., Jacobs, H., Broekaert, J. A. C. (2000): Degradation of Short-chain Alkyl- and Alkanolamines by TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>-assisted Photocatalysis. *Chemosphere* **41**, 353 – 362.

- Konstantinou, I. K., Sakellarides, T. M., Sakkas, V. A., Albanis, T. A. (2001a): Photocatalytic Degradation of Selected s-Triazine Herbicides and Organophosphorus Insecticides over Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 398 – 405.
- Konstantinou, I. K., Zarkadis, A. K., Albanis, T. A. (2001b): Photodegradation of Selected Herbicides in Various Natural Waters and Soils under Environmental Conditions. *J. Environ. Qual.* **30**, 121 – 130.
- Kontoyannis, C. G. (1995): Quantitative Determination of CaCO<sub>3</sub> and Glycine in Antacid Tablets by Laser Raman Spectroscopy. *J. Pharm. B.* **13**, 73 – 76.
- Kontoyannis, C. G., Bouropoulos, N. C., Koutsoukos, P. G. (1997): Raman Spectroscopy: A Tool for the Quantitative Analysis of Mineral Components of Solid Mixtures. The Case of Calcium Oxalate Monohydrate and Hydroxyapatite. *Vib. Spectr.* **15**, 53 – 60.
- Kontoyannis, C. G., Vagenas, N. V. (2000): Calcium Carbonate Phase Analysis Using XRD and FT-Raman Spectroscopy. *Analyst* **125**, 251 – 255.
- Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R. (1988): 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 – 805.
- Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R. (1989): Environmental Photochemistry: Is Iron Oxide (Hematite) an Active Photocatalyst? A Comparative Study: λ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A* **48**, 161 – 169.
- Kosanić, M. M. (1998): Photocatalytic Degradation of Oxalic Acid over TiO<sub>2</sub> Powder. *J. Photochem. Photobiol.* **119**, 119 – 122.
- Kriews, M., Naumann, K., Dannecker, W. (1988): Aerosol Specification in the Southern North Sea Region by Wind Dependent Sampling and Multielement Analysis. *J. Aerosol Sci.* **19**, 1051 – 1054.
- Ku, Y., Ma, C.-M., Shen, Y.-S. (2001): Decomposition of Gaseous Trichloroethylene in a Photoreactor with TiO<sub>2</sub>-coated Nonwoven Fiber Textile. *Appl. Catal. B* **34**, 181 – 190.
- Kudo, A., Tanaka, A., Domen, K., Onishi, T. (1988): The Effects of Calcination Temperature of SrTiO<sub>3</sub> Powder on Photocatalytic Activities. *J. Catal.* **111**, 296 – 301.
- Lackhoff, M., Prieto, X., Nestle, N., Dehn, F., Nießner, R. (2002): Photocatalytic Activity of Semiconductor-modified Cement – Influence of Semiconductor Type and Cement Ageing. eingereicht in *Appl. Catal. B*.
- Lakshminarayana, J. S. S., O'Neill, H. J., Jonnavithula, S. D., Léger, D. A., Milburn, P. H. (1992): Impact of Atrazine-bearing Agricultural Tile Drainage Discharge on Planktonic Drift of a Natural Stream. *Environ. Pollut.* **76**, 201 – 210.
- Lange, L. C., Hills, C. D., Poole, A. B. (1997): Effect of Carbonation on Properties of Blended and Non-blended Cement Solidified Waste Forms. *J. Hazard. Mater.* **52**, 193 - 212.

- Langhals, H. (1995): Cyclic Carboxylic Imide Structures as Structure Elements of High Stability. Novel Developments in Perylene Dye Chemistry. *Heterocycles* **40**, 477 – 500.
- Langhals, H., Jona, W. (1998): The Synthesis of Perylenebisimide Monocarboxylic Acids. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 847 – 851.
- Langlade, C., Vannes, B., Sarnet, T., Autric, M. (2002): Characterization of Titanium Oxide Films with Magnéli Structure Elaborated by a Sol-Gel Route. *Appl. Surf. Sci.* **186**, 145 – 149.
- Larson, R. A., Weber, E. J. (1994): Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry. CRC Press, Boca Raton, USA, 359 – 413.
- Lee, S., Nishida, K., Otaki, M., Ohgaki, S. (1999): Photocatalytic Inactivation of Phage Q $\beta$  by Immobilized Titanium Dioxide Mediated Photocatalyst. *Wat. Sci. Technol.* **35**, 101 - 106.
- Lee, J. M., Shin, T., Whang, J., Park, K. H. (2000): Cement Curing Treatment Using Supercritical Carbon Dioxide, in: *Spectrum 2000 / International Conference on Nuclear and Hazardous Waste Management*; American Nuclear Society, Chattanooga, USA, 406 – 413.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M. (1993): Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **93**, 671 – 698.
- Lei, Y., Zhan, L. D., Fan, J. C. (2001): Fabrication, Characterization and Raman Study of TiO $_2$  Nanowire Arrays Prepared by Anodic Oxidative Hydrolysis of TiCl $_3$ . *Chem. Phys. Lett.* **338**, 231 – 236.
- Leland, J. K., Bard, A. J. (1987): Photochemistry of Colloidal Semiconducting Iron Oxide Polymorphs. *J. Phys. Chem.* **91**, 5076 – 5083.
- Letzel, T., Pöschl, U., Wissiack, R., Rosenberg, E., Grasserbauer, M., Niessner, R. (2001): Phenyl-modified Reversed Phase Liquid Chromatography Coupled to Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry: A Universal Method for the Separation and Identification of Partially Oxidized Aromatic Hydrocarbons. *Anal. Chem.* **73**, 1634 - 1645.
- Li, B., Gutierrez, P. L., Blough, N. V. (1997): Trace Determination of Hydroxyl Radical in Biological Systems. *Anal. Chem.* **69**, 4295 – 4302.
- Li, Q.-S., Domen, K., Naito, S. (1983): Photocatalytic Synthesis and Photodecomposition of Ammonia over SrTiO $_3$  and BaTiO $_3$  Based Catalysts. *Chem. Lett.* **3**, 321 – 324.
- Lin, Y., Lin, R., Yin, F., Xiao, X., Wu, M., Gu, W., Li, W. (1999): Photoelectrochemical Studies of H $_2$  Evolution in Aqueous Methanol Solution Photocatalysed by Q-ZnS Particles. *J. Photochem. Photobiol. A* **125**, 135 – 138.
- Linkous, C. A., Carter, G. J., Locuson, D. V., Ouellette, A. J., Slattery, D. K., Smitha, L. A. (2000): Photocatalytic Inhibition of Algae Growth Using TiO $_2$ , WO $_3$  and Cocatalyst Modifications. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4754 - 4758.

- Litter, M. I., Navio, J. A. (1994): Comparison of the Photocatalytic Efficiency of TiO<sub>2</sub>, Iron Oxides and Mixed Ti(IV)-Fe(III) Oxides: Photodegradation of Oligocarboxylic Acids. *J. Photochem. Photobiol. A* **84**, 183 – 193.
- Liu, G., Zhao, J., Hidaka, H. (2000): ESR Spin-trapping Detection of Radical Intermediates in the TiO<sub>2</sub>-assisted Photo-oxidation of Sulforhodamine B under Visible Irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A*. **133**, 83 – 88.
- Low, G. K.-C., McEvoy, S. R., Matthews, R. W. (1991): Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms. *Environ. Sci. Technol.* **25**, 460 – 467.
- Maira, A. J., Yeung, K. L., Lee, C. Y., Yue, P. L., Chan, C. K. (2000): Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO<sub>2</sub> Catalysts. *J. Catal.* **192**, 185 – 196.
- Maldotti, A., Molinari, A., Varani, G., Lenarda, M., Storaro, L., Bigi, F., Maggi, R., Mazzacani, A., Sartori, G. (2002): Immobilization of (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> on Mesoporous MCM-41 and Amorphous Silicas for Photocatalytic Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen. *J. Catal.* **209**, 210 – 216.
- Mansour, M., Feicht, E. A. (1994): Transformation of Chemical Contaminants by Biotic and Abiotic Processes in Water and Soil. *Chemosphere* **28**, 323 – 332.
- Martín, C. A., Baltanás, M. A., Cassano, A. E. (1993): Photocatalytic Reactors 1. Optical Behavior of Titanium Oxide Particulate Suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A* **76**, 199 - 208.
- Martin, S. T., Morrison, C. L., Hoffmann, M. R. (1994): Photochemical Mechanism of Size-Quantized Vanadium-Doped TiO<sub>2</sub> Particles. *J. Phys. Chem.* **98**, 13695 – 13704.
- Matthews, R. W. (1991): Environment: Photochemical and Photocatalytic Processes. Degradation of Organic Compounds, in: *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* (Eds.: Pelizzetti, E., Schiavello, M.) Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, Niederlande, 427 – 449.
- Matthews, R. W. (1992): Photocatalytic Oxidation of Organic Contaminants in Water: An Aid to Environmental Preservation. *Pure & Appl. Chem.* **64**, 1285 – 1290.
- McMurry, P. H. (2000): A Review of Atmospheric Aerosol Measurements. *Atmos. Environ.* **34**, 1959 – 1999.
- Mestl, G. (2000): In Situ Raman Spectroscopy – A Valuable Tool to Understand Operating Catalysts. *J. Mol. Catal.* **158**, 45 – 65.
- Millet, M., Wortham, H., Sanusi, A., Mirabel, P. (1997): Atmospheric Contamination by Pesticides: Determination in the Liquid, Gaseous and Particulate Phases. *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **4**, 172 – 180.
- Mills, A., Morris, S., Davies, R. (1993): Photomineralisation of 4-Chlorophenol Sensitised by Titanium Dioxide: A Study of Intermediates. *J. Photochem. Photobiol. A* **70**, 183 – 191.

- Mills, A., Le Hunte, S. (1997): An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* **108**, 1 – 35.
- Minabe, T., Tryk, D. A., Sawunyama, P., Kikuchi, Y., Hashimoto, K., Fuhishima, A. (2000): TiO<sub>2</sub>-mediated Photodegradation of Liquid and Solid Organic Compounds. *J. Photochem. Photobiol. A* **137**, 53 – 62.
- Miyauchi, M., Nakajima, A., Watanabe, T., Hashimoto, K. (2002): Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films. *Chem. Mater.* **14**, 2812 - 2816.
- Möser, B. (2002): Bild-Archiv der Elektronenmikroskopie Weimar, <http://www.uni-weimar.de/~fib/forschug/forschfr.htm>, Bild 4.
- Moreno-Grau, S., Pérez-Tornell, A., Moreno, J., Bayo, J., Angosto, J. M., Moreno-Clavel, J. (1999): Determination of Metals in Atmospheric Aerosol Samples Using Atomic Absorption. *At. Spectrosc.* **20**, 113 – 119.
- Mugica, V., Maubert, M., Torres, M., Muñoz, J., Rico, E. (2002): Temporal and Spatial Variations of Metal Content in TSP and PM10 in Mexico City During 1996 – 1998. *Aerosol Sci.* **33**, 91 – 102.
- Muneer, M., Theurich, J., Bahnemann, D. (1999): Formation of Toxic Intermediates upon the Photocatalytic Degradation of the Pesticide Diuron. *Res. Chem. Intermed.* **25**, 667 - 683.
- Muneer, M., Bahnemann, D. (2002): Semiconductor-mediated Photocatalyzed Degradation of Two Selected Pesticide Derivatives, Terbacil and 2,4,5-Tribromoimidazole, in Aqueous Suspension. *Appl. Catal. B* **36**, 95 – 111.
- Nakano, M., Kikuyama, M., Hasegawa, T., Ito, T., Sakurai, K., Hiraishi, K., Hashimura, E., Adachi, M. (1995): The First Observation of O<sub>2</sub><sup>-</sup> Generation at Real Time in vivo from Non-Kupffer Sinusoidal Cells in Perfused Rat Liver During Acute Ethanol Intoxication. *FEBS Letters* **372**, 140 – 143.
- Nestle, N., Dakkouri, M., Geier, O., Freude, D., Kärger, J. (2000): Blastfurnace Slag Cements: A Construction Material with Very Unusual Nuclear Spin Relaxation Behavior during Hardening. *J. Appl. Phys.* **88**, 4269 – 4273.
- Neue, G., Niessner, R. (1992): Molecular Dynamics of PAH Molecules Adsorbed on Carbon and Silica Aerosol Particle Surfaces Measured by Solid-State NMR. *Fresenius Environ. Bull. Suppl.*, S 19 – S 24.
- Nguyen, C., Zahir, K. O. (1999): UV Induced Degradation of Herbicide Methyl Viologen: Kinetics and Mechanism and Effect of Ionic Media on Detradation Rates. *J. Environ. Sci. Health B* **34**, 1 – 16.
- Niessner, R., Knopp, D. (2001): Immunoassays, in: *Handbook of Analytical Techniques*, (Eds.: Günzler, H., Williams, A.) Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 160 – 172.

- Ohta, N., Fujita, M., Takemura, T., Shindo, Y., Baba, H. (1983): Phosphorescence of s-Triazine Vapour. *Chem. Phys. Lett.* **97**, 81 – 84.
- Ollis, D. F. (1991): Solar-assisted Photocatalysis for Water Purifications: Issues, Data, Questions, in: *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, (Eds.: Pelizzetti, E., Schiavello, M.) Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, Niederlande, 593 – 622.
- Pacáková, V., Štulík, K., Přihoda, M. (1988): High-Performance Liquid Chromatography of s-Triazines and their Degradation Products Using Ultraviolet Photometric and Amperometric Detection. *J. Chromatogr.* **442**, 147 – 155.
- Pal, B., Sharon, M. (2000): Preparation of Iron Oxide Thin Film by Metal Organic Deposition from Fe(III)-acetylacetonate: A Study of Photocatalytic Properties. *Thin Solid Films* **379**, 83 – 88.
- Pal, B., Hata, T., Goto, K., Nogami, G. (2001): Photocatalytic Degradation of o-Cresol Sensitized by Iron-Titania Binary Photocatalysts. *J. Mol. Catal. A* **169**, 147 – 155.
- Palmer, F. L., Eggins, B. R., Coleman, H. M. (2002): The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Humic Acid. *J. Photochem. Photobiol. A* **148**, 137 -143.
- Papdakis, V. G. (2000): Effect of Supplementary Cementing Materials on Concrete Resistance Against Carbonation and Chloride Ingress. *Cem. Concr. Res.* **30**, 291 – 299.
- Papadopoulos, K., Dimotikali, D., Nikokavouras, J. (1997): Chemiluminescence of Photolyzed or Radiolyzed Acridine. *J. Photochem. Photobiol. A* **103**, 51 – 55.
- Papadopoulos, K., Triantis, T., Dimotikali, D., Nikokavouras, J. (2001): Evaluation of Food Antioxidant Activity by Photostorage Chemiluminescence. *Anal. Chim. Acta* **433**, 263 - 268.
- Parmon, V. N. (1997): Photocatalysis as a Phenomenon: Aspects of Terminology. *Catal. Today* **39**, 137 – 144.
- Parmon, V. N., Zamaraev, K. I. (1999): Heterogeneous Catalysis in the Troposphere. In: *Environmental Catalysis*, (Eds.: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J.) Wiley-VCH Weinheim.
- Patlack, M. (1996): Estrogens May Link Pesticides, Breast Cancer. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 210 A – 211 A.
- Peiró, A. M., Ayllón, J. A., Peral, J., Boménech, X. (2001): TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed Degradation of Phenol and Ortho-Substituted Phenolic Compounds. *Appl. Catal. B* **30**, 359 – 373.
- Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramauro, E., Zerbinati, O., Tosato, M. L. (1990a): Photocatalytic Degradation of Atrazine and Other s-Triazine Herbicides. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1559 – 1565.



- Pelizzetti, E., Carlin, V., Maurino, V., Minero, C., Dolci, M., Marchesini, A. (1990b): Degradation of Atrazine in Soil through Induced Photocatalytic Processes. *Soil Science* **150**, 523 – 526.
- Pelizzetti, E., Minero, C., Maurino, V. (1990c): The Role of Colloidal Particles in the Photodegradation of Organic Compounds on Environmental Concern in Aquatic Systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* **32**, 271 – 316.
- Pelizzetti, E., Pramauro, E., Minero, C., Serpone, N. (1990d): Sunlight Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Aquatic Systems. *Waste Manag.* **10**, 65 – 71.
- Pelizzetti, E., Carlin, V., Minero, C., Pramauro, E., Vincenti, M. (1992): Degradation Pathways of Atrazine under Solar Light in the Presence of TiO<sub>2</sub> Colloidal Particles. *Sci. Total Environ.* **123/124**, 161 – 169.
- Pelizzetti, E., Minero, C., Piccinini, P., Vincenti, M. (1993a): Phototransformations of Nitrogen Containing Organic Compounds over Irradiated Semiconductor Metal Oxides. Nitrobenzene and Atrazine over TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Coord. Chem. Rev.* **125**, 183 – 194.
- Pelizzetti, E., Minero, C., Borgarello, E., Tinucci, L., Serpone, N. (1993b): Photocatalytic Activity and Selectivity of Titania Colloids and Particles Prepared by the Sol-Gel Technique: Photooxidation of Phenol and Atrazine. *Langmuir* **9**, 2995 – 3001.
- Percherancier, J. P., Chapelon, R., Pouyet, B. (1995): Semiconductor-sensitized Photodegradation of Pesticides in Water: The Case of Carbetamide. *J. Photochem. Photobiol. A* **87**, 261 – 266.
- Pichat, P., Guillard, C., Maillard, C., Amalric, L., Dóliveira, J. C. (1993): Titanium Dioxide Photocatalysis Destruction of Water Aromatic Pollutants: Intermediates; Properties-Degradability Correlation; Effects of Inorganic Ions and Titanium Surface Area; Comparisons with Hydrogen Peroxide Processes. *Trace Met. Environ.* **3**, 207 - 223.
- Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G., Gaysse, C. (2000): Purification/Deodorization of Indoor Air and Gaseous Effluents by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Catal. Today* **63**, 363 – 369.
- Piscopo, A., Robert, D., Weber, J. V. (2001): Influence of pH and Chloride Anion on the Photocatalytic Degradation of Organic Compounds. Part I: Effect on the Benzamide and *Para*-Hydroxybenzoic Acid in TiO<sub>2</sub> Aqueous Solution. *Appl. Catal. B* **35**, 117 – 124.
- Posch, H. E., Wolfbeis, O. S. (1998): Optical Sensors, 13: Fibre-optic Humidity Sensor Based on Fluorescence Quenching. *Sens. & Actuators* **15**, 77 – 83.
- Pou, S., Huang, Y.-I., Bhan, A., Bhadti, V. S., Hosmane, R. S., Wu, S. Y., Cao, G.-L., Rosen, G. M. (1993): A Fluorophore-Containing Nitroxide as a Probe to Detect Superoxide and Hydroxyl Radical Generated by Stimulated Neutrophils. *Anal. Biochem.* **212**, 85 – 90.
- Powder Technology, Inc. (1999): *Material Safety Data Sheet of Arizona Test Dust*, Burnsville, USA.

Prestel, H. (1997): Entwicklung analytischer Methoden zur Bestimmung des Hydroxyl-Radikals bei der Wasseraufbereitung. *Diplomarbeit*, Technische Universität München.

Puech, K., Fröb, H., Leo, K. (1997): Excimer Dynamics in Ultrathin Organic Films. *J. Lumin.* **72 – 74**, 524 – 525.

Pulgarin, C., Kiwi, J. (1995): Iron Oxide-Mediated Degradation, Photodegradation, and Biodegradation of Aminophenols. *Langmuir* **11**, 519 – 526.

Querol, X., Umaña, J. C., Alastuey, A., Ayora, C., Lopez-Soler, A., Plana, F. (2001): Extraction of Soluble Major and Trace Elements from Fly Ash in Open and Closed Leaching Systems. *Fuel* **80**, 801 – 813.

Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P. (2002a): Comparison of Photocatalytic Efficiencies of TiO<sub>2</sub> in Suspended and Immobilised Form for the Photocatalytic Degradation of Nitrobenzenesulfonic Acids. *Appl. Catal. B* **37**, 301 – 308.

Rachel, A., Lavédrine, B., Aguer, J.-P., Boule, P. (2002b): Photochemical Study of 4,4'-Dinitrostilbene-2,2'-disulfonate (DSD) Degradation in Water. *J. Photochem. Photobiol. A* **151**, 137 – 143.

Rademacher, A., Märkle, S., Langhals, H. (1982): Lösliche Perylen-Fluoreszenzfarbstoffe mit hoher Photostabilität. *Chem. Ber.* **115**, 2927 – 2934.

Rausch, A., Ebert, M., Gorzawski, G., Weinbruch, S., Hoffmann, P., Helas, G. (1999): High-Resolution Scanning Electron Microscopy of Individual Aerosol Particles Obtained During LACE 98. *J. Aerosol Sci.* **30**, S1, S515 – S516.

Rengaraj, S., Moon, S.-H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., Murugesan, V. (2002): Removal of Phenol from Aqueous Solution and Resin Manufacturing Industry Wastewater using Agricultural Waste: Rubber Seed Coat. *J. Hazard Mater. B* **89**, 185 – 196.

Robert, D., Malato, S. (2002): Solar Photocatalysis: A Clean Process for Water Detoxification. *Sci. Total Environ.* **219**, 85 – 97.

Robertson, P. K. J., Lawton, L. A., Cornish, B. J. P. A., Jaspars, M. (1998): Processes Influencing the Destruction of Microcystin-LR by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* **116**, 215 – 219.

Rodriguez-Llorente, S., Aroca, R., Duff, J., de Saja, J. A. (1998): Spectroscopic Characterization of Thin Solid Films of 1,3 Bis(3-chlorobenzylimido Perylene) Propane. *Thin Solid Films* **317**, 129 – 132.

Römpf Chemie Lexikon – Version 1.3, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995.

Römpf Lexikon Umwelt, Herausgeber: Hulpke, H., Koch, H. A., Nießner, R.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2000.

Roméas, V., Pichat, P., Guillard, C., Chopin, T., Lehaut, C. (1999a): Degradation of Palmitic (Hexadecanoic) Acid Deposited on TiO<sub>2</sub>-Coated Self-Cleaning Glass: Kinetics of

Disappearance, Intermediate Products and Degradation Pathways. *New J. Chem.* **23**, 365 – 373.

Roméas, V., Pichat, P., Guillard, C., Chopin, T., Lehaut, C. (1999b): Testing the Efficacy and the Potential Effect on Indoor Air Quality of a Transparent Self-Cleaning TiO<sub>2</sub>-Coated Glass through the Degradation of a Fluoranthene Layer. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3878 - 3885.

Sakata, T. (1989): Heterogeneous Photocatalysis at Liquid-Solid Interfaces, in: *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; (Eds.: Serpone, N., Pelizzetti, E.), John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 311 – 338.

Saqib, M., Muneer, M. (2002): Semiconductor Mediated Photocatalysed Degradation of an Anthraquinone Dye, Remazol Brilliant Blue R under Sunlight and Artificial Light Source. *Dyes Pigm.* **53**, 237 – 249.

Schindler, K.-M., Kunst, M. (1990): Charge-Carrier Dynamics in TiO<sub>2</sub> Powders. *J. Phys. Chem.* **94**, 8222 – 8226.

Schmeling, M. (2001): Total-Reflection X-Ray Fluorescence – A Tool to Obtain Information About Different Air Masses and Air Pollution. *Spectrochim Acta B* **56**, 2127 - 2136.

Schmitt, P., Freitag, D., Sanlaville, Y., Lintelmann, J., Kettrup, A. (1995): Capillary Electrophoretic Study of Atrazine Photolysis. *J. Chromatogr. A* **709**, 215 – 225.

Schoonen, M. A., Xu, Y., Strongin, D. R. (1998): An Introduction to Geocatalysis. *J. Geochem. Explor.* **62**, 201 – 215.

Schottler, S. P., Eisenreich, S. J. (1997): Mass Balance Model to Quantify Atrazine Sources, Transformation Rates, and Trends in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2616 – 2625.

Schrader, B. (1986): Micro Raman, Fluorescence, and Scattering Spectroscopy of Single Particles, in: *Physical and Chemical Characterization of Individual Airborne Particles*. (Ed.: Spurny, K. R.) Ellis Horwood Limited, Chichester, England.

Schröder, H. F. (1997): Mass Spectrometric Detection and Identification of Polar Pesticides and their Degradation Products – A Comparison of Different Ionization Methods. *Environ. Monit. Assess.* **44**, 503 – 513.

Schroeder, W. H., Dobson, M., Kane, D. M., Johnson, N. D. (1987): Toxic Trace Elements Associated with Airborne Particulate Matter: A Review. *JAPCA* **37**, 1267 – 1285.

Schwarz, P. F., Turro, N. J., Bossmann, S. H., Braun, A. M., Abdel Wahab, A.-M. A., Dürr, H. (1997): A New Method to Determine the Generation of Hydroxyl Radicals in Illuminated TiO<sub>2</sub> Suspensions. *J. Phys. Chem. B* **101**, 7127 – 7134.

Seilnacht (2002): <http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/Mineral.htm>

Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons Inc., New York, USA, **1998**, 429 – 444.

Seiss, M. (2002): Spektroskopische Untersuchungen am UV-oxidativen Prozeß (Verfahrensoptimierung) sowie Nachweise von Hydroxylradikalen in Wasser und Boden. *Dissertation*, Technische Universität München.

Senogles, P.-J., Scott, J. A., Shaw, S. G., Stratton, H. (2001): Photocatalytic Degradation of the Cyanotoxin Cylindrospermopsin, Using Titanium Dioxide and UV Irradiation. *Wat. Res.* **35**, 1245 – 1255.

Seybold, G., Wagenblast, G. (1989): New Perylene and Violanthrone Dyestuffs for Fluorescent Collectors. *Dyes Pigm.* **11**, 303 – 317.

Sharma, S., Fulekar, M. H., Jayalakshmi, C. P. (1989): Fly Ash Dynamics in Soil-Water Systems. *Crit. Rev. Environ. Control* **19**, 251 – 275.

Shephard, G. S., Stockenström, S., de Villiers, D., Engelbrecht, W. J., Wessels, G. F. S. (2002): Degradation of Microcystin Toxins in a Falling Film Photocatalytic Reactor with Immobilized Titanium Dioxide Catalyst. *Wat. Res.* **36**, 140 – 146.

Shibata, H., Ogura, Y., Sawa, Y., Kono, Y. (1998): Hydroxyl Radical Generation Depending on O<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O by a Photocatalyzed Reaction in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide; *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **62**, 2306 – 2311.

Siemon, U., Bahnemann, D. W., Testa, J. J., Rodríguez, D., Litter, M. I., Bruno, N. (2002): Heterogeneous Photocatalytic Reactions Comparing TiO<sub>2</sub> und Pt/TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol A* **148**, 247 – 255.

Simonson, R. W. (1995): Airborne Dust and its Significance to Soils. *Geoderma* **65**, 1 - 43.

Singhal, B., Porwal, A., Sharma, A., Ameta, R., Ameta, S. C. (1997): Photocatalytic Degradation of Cetylpyridinium Chloride Over Titanium Dioxide Powder. *J. Photochem. Photobiol. A* **108**, 85 – 88.

Skoog, D. A., Leary, J. J. (1996): *Instrumentelle Analytik: Grundlagen – Geräte – Anwendungen*. Übersetzt von Brendel, D., Hoffstetter-Kuhn, S.; Springer Verlag, Berlin.

Solomon, K. R., Baker, D. B., Richards, P., Dixon, K. R., Klaine, S. J., La Point, T. W., Kendall, R. J., Weisskopf, C. R., Giddings, J. M., Giesy, J. P., Hall, L. W., Williams, W. M. (1996): Ecological Risk Assessment of Atrazine in North American Surface Waters. *Environ. Toxicol. Chem.* **15**, 31 – 76.

Speiser, C. (2001): Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz. *Dissertation*, Technische Universität München.

Stark, J., Wicht, B. (2000): Zement und Kalk – Der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser, Basel, 204.

Steen, R. J. C. A., van der Vaart, J., Hiep, M., van Hattum, B., Cofino, W. P., Brinkmann, U. A. T. (2001): Gross Fluxes and Estuarine Behaviour of Pesticides in the Scheldt Estuary (1995 – 1997). *Environ. Pollut.* **115**, 65 – 79.

- Steinberg, C., Lorenz, R., Spieser, O. H. (1995): Effects of Atrazine on Swimming Behavior of Zebrafish *Brachydanio Rerio*. *Wat. Res.* **29**, 981 – 985.
- Stöcker, H (1994): *Taschenbuch der Physik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 605.
- Süddeutsche Zeitung, Ressort: Panorama (Seite 12), 28.06.2001: Fensterscheiben putzen sich von selbst.
- Sun, L., Bolton, J. R. (1996): Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO<sub>2</sub> Suspensions. *J. Phys Chem.* **100**, 4127 – 4134.
- Sung, F. C., Nevissi, A. E., Dewalle, F. B. (1982): Water-Soluble Constituents of Mount St. Helens Air. *J. Environ. Sci. Health A* **17**, 45 – 55.
- Swami, K., Judd, C. D., Orsini, J., Yang, K. X., Husain, L. (2001): Microwave Assisted Digestion of Atmospheric Aerosol Samples Followed by Inductively Plasma Mass Spectrometry Determination of Trace Elements. *Fresenius J. Anal. Chem.* **369**, 63 – 70.
- Taborda, A. V., Brusa, M. A., Grela, M. A. (2001): Photocatalytic Degradation of Phthalic Acid on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *App. Catal. A* **208**, 419 – 426.
- Tada, H., Tsuji, S., Ito, S. (2001): Photodeposition of Prussian Blue Films on TiO<sub>2</sub>: Additive Effect of Methanol and Influence of the TiO<sub>2</sub> Crystal Form. *J. Colloid Interface Sci.* **239**, 196 – 199.
- Takahashi, A., Totsune-Nakano, H., Nakano, M., Mashko, S., Suzuki, N., Ohma, C., Inaba, H. (1989): Generation of O<sub>2</sub><sup>-</sup> and Tyrosine Cation-mediated Chemiluminescence During the Fertilization of Sea Urchin Eggs. *FEBS Letters* **246**, 117 – 119.
- Tang, C. W. (1986): Two-layer Organic Photovoltaic Cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 – 185.
- Tarrida, M., Madon, M., Le Rolland, B., Colombet, P. (1995): An In-Situ Raman Spectroscopy Study of the Hydration of Tricalcium Silicate. *Advn. Cem. Bas. Mat.* **2**, 15 - 20.
- Terzian, R., Serpone, N. (1995): Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Creosote Components: Mineralization of Xylenols by Illuminated TiO<sub>2</sub> in Oxygenated Aqueous Media. *J. Photochem. Photobiol. A* **89**, 163 – 175.
- Texier, I., Ouazzani, J., Delaire, J., Giannotti, C. (1999): Study of the Mechanisms of the Photodegradation of Atrazine in the Presence of Two Photocatalysts: TiO<sub>2</sub> and Na<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>. *Tetrahedron* **55**, 3401 – 3412.
- Theisen, M. (1999a): Quellidentifizierung und Luftstaubanalytik unter Verwendung von Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie. *Dissertation*, Technische Universität München.
- Theisen, M., Niessner, R. (1999b): Elemental Analysis of Airborne Dust Samples with TXRF: Comparison of Oxygen-Plasma Ashing on Sapphire Carriers and Acid Digestion for Sample Preparation. *Fresenius J. Anal. Chem.* **365**, 332 – 337.

Tommaseo, C. E., Kersten, M. (2002): Aqueous Solubility Diagrams for Cementitious Waste Stabilization Systems. 3. Mechanism of Zinc Immobilization by Calcium Silicate Hydrate. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2919 – 2925.

Torrents, A., Anderson, B. G., Bilboulia, S., Johnson, W. E., Hapeman, C. J (1997): Atrazine Photolysis: Mechanistic Investigations of Direct and Nitrate-Mediated Hydroxy Radical Processes and the Influence of Dissolved Organic Carbon from the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1476 – 1482.

Torres-Martínez, C. L., Kho, R., Mian, O. I., Mehra, R. K. (2001): Efficient Photocatalytic Degradation of Environmental Pollutants with Mass-Produced ZnS Nanocrystals. *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 525 – 532.

Trautner, F., Huber, K., Niessner, R. (1992): Appearance and Concentration Ranges of Atrazine in Spring Cloud and Rainwater from the Vosges (France). *J. Aerosol Sci.* **23**, S999 - S1002.

Tsai, S.-J., Chen, S. (1997): Effect of TiO<sub>2</sub> Crystalline Structure in Photocatalytic Degradation of Phenolic Contaminants. *Catal. Today* **33**, 227 – 237.

Upadhyaya, S., Ollis, D. F. (1997): Simple Photocatalysis Model for Photoefficiency Enhancement via Controlled, Periodic Illumination. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2625 – 2631.

Valenzuela, M. A., Bosch, P., Jiménez-Becerrill, J., Quiroz, O., Páez, A. I. (2002): Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnFeO<sub>4</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A* **148**, 177 – 182.

Vilhunen, J. K., von Bohlen, A., Schmeling, M., Rantanen, L., Mikkonen, S., Klockenkämper, R., Klockow, D. (1999): Trace Element Determination in Diesel Particulates by Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis. *Mikrochim. Acta.* **131**, 219 – 223.

Vincent, P., Hervé, F., Pierre, M. (1997): Atmospheric Transport of Pesticides II Field Study. *Toxicol. Environ. Chem.* **58**, 1 – 15.

Wang, C., Deng, Z.-X., Li, Y. (2001): The Synthesis of Nanocrystalline Anatase and Rutile Titania in Mixed Organic Media. *Inorg. Chem.* **40**, 5210 – 5214.

Wang, K.-H., Hsieh, Y.-H., Chou, M.-Y., Chang, C.-Y. (1999): Photocatalytic Degradation of 2-Chloro and 2-Nitrophenol by Titanium Dioxide Suspensions in Aqueous Solution. *Appl. Catal. B* **21**, 1 – 8.

Wang, Y. (2000): Solar Photocatalytic Degradation of Eight Commercial Dyes in TiO<sub>2</sub> Suspension. *Wat. Res.* **34**, 990 – 994.

Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., Hashimoto, K. (1999): Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass. *Thin Solid Films* **351**, 260 – 263.

Weast, R. C., Melvin, J. A. (Eds.): *Handbook of Chemistry and Physics 1982-1983*, CRC Press, Boca Raton, USA, E-43.

- Weber, S., Hoffmann, P., Ensling, J., Dedik, A. N., Weinbruch, S., Miehe, G., Gütlich, P., Ortner, H. M. (2000): Characterization of Iron Compounds from Urban and Rural Aerosol Sources. *J. Aerosol Sci.* **31**, 987 – 997.
- Weidmüller, H. (2000): Zum System Korundofenfilterstaub und Wasserglas. *Diplomarbeit*, Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig.
- Weil, L., Nießner, R., Schneider, R., Ruppert, T., Weller, M. (1995): Validation of Immunoassay for Determination of Triazine Herbicides, in: *Immunochemical Detection of Pesticides and their Metabolites in the Water Cycle*, (Eds.: Hock, B., Nießner, R.) VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 43 – 62.
- Weller, M. G. (1992a): Strukturelle und kinetische Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von Hapten-Enzymimmunoassays (ELISAs) am Beispiel der Bestimmung von Triazinherbiziden. *Dissertation*, Technische Universität München.
- Weller, M. G., Weil, L., Niessner, R. (1992b): Determination of Triazine Herbicides by ELISA – Optimization of Enzyme Tracer Synthesis. *Fresenius J. Anal. Chem.* **343**, 51 - 52.
- Wenhua, L., Hong, L., Sao'an, C., Jianqing, Z., Chunan, C. (2000): Kinetics of Photocatalytic Degradation of Aniline in Water over TiO<sub>2</sub> Supported on Porous Nickel. *J. Photochem. Photobiol. A* **131**, 125 – 132.
- Winkelmair, M., Weller, M. G., Mangler, J., Schlosshauer, B., Niessner, R. (1997): Development of a Highly Sensitive Enzyme-Immunoassay for the Determination of Triazine Herbicides. *Fresenius J. Anal. Chem.* **358**, 614 – 622.
- Wissiac, R., Rosenberg, E., Grasserbauer, M. (2000): Comparison of Different Sorbent Materials for On-line Solid-phase Extraction with Liquid Chromatography–Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry of Phenols. *J. Chromatogr. A* **896**, 159 – 170.
- Wissiac, R., Rosenberg, E. (2002): A Universal Screening Method for the Determination of US EPA Phenols at the Lower ppt Level in Water Samples by On-line SPE HPLC-APCI-MS Within a Single Run. *J. Chromatogr. A* **963**, 149 – 157.
- Wu, C.-H., Salmeen, I., Niki, H. (1984): Fluorescence Spectroscopic Study of Reactions between Gaseous Ozon and Surface-adsorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 603 – 607.
- Xu, Y., Schoonen, M. A. A. (2000): The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. *Am. Mineral.* **85**, 543 – 556.
- Yamaki, T., Sumita, T., Yamamoto, S., Miyashita, A. (2002): Preparation of Epitaxial TiO<sub>2</sub> Films by PLD for Photocatalyst Applications. *J. Cryst. Growth* **237-239**, 574 – 579.
- Yang, K. X., Swami, K., Husain, L. (2002): Determination of Trace Metals in Atmospheric Aerosols with a Heavy Matrix of Cellulose by Microwave Digestion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Spectrochim. Acta B* **57**, 73 – 84.

Yang, X.-F., Guo, X.-Q. (2001): Study of Nitroxide-linked Naphthalene as a Fluorescence Probe for Hydroxyl Radicals. *Anal. Chim. Acta* **434**, 169 – 177.

Yeber, M. C., Rodriguez, J., Freer, J., Duran, N., Mansilla, H. D. (2000): Photocatalytic Degradation of Cellulose Bleaching Effluent by Supported TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Chemosphere* **41**, 1193 – 1197.

Yoder, J., Watson, M., Benson, W. W. (1973): Lymphocyte Chromosome Analysis of Agricultural Workers During Extensive Occupational Exposure to Pesticides. *Mut. Res.* **21**, 335 – 340.

Yue, P. L., Allen, D. (1993): Photocatalytic Degradation of Atrazine, in: *Trace Metals in the Environment 3; Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* (Eds.: Ollis, D.F., Al-Ekabi, H.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Niederlande.

Yumoto, H., Matsudo, S., Akashi, K. (2002): Photocatalytic Decomposition of NO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Arc Ion Plating. *Vacuum* **65**, 509 – 514.

Zamaraev, K. I., Kharamov, M. I., Parmon, V. N. (1994): Possible Impact of Heterogeneous Photocatalysis on the Global Chemistry of the Earth's Atmosphere. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **36**, 617 – 644.

Zepp, R. G., Schlotzhauer, P. F., Sink, R. M. (1985): Photosensitized Transformations Involving Electronic Energy Transfer in Natural Waters: Role of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 74 – 81.

Zhao, J., Hidaka, H., Takamura, A., Pelizzetti, E., Serpone, N. (1993): Photodegradation of Surfactants. 11. ζ-Potential Measurements in the Photocatalytic Oxidation of Surfactants in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Langmuir* **9**, 1646 – 1650.

Zwiener, C., Weil, L., Nießner, R. (1995): UV- und UV/Ozon-Abbau von Triazinherbiziden in einer Pilotanlage – Bestimmung von Ratenkonstanten und Quantenausbeuten der UV-Photolyse. *Vom Wasser* **84**, 47 – 60.



## 7 Anhang

Tabelle 24: Programm der Mikrowellenaufschlüsse von City Waste Incineration Ash (CWIA; BCR Certified Reference Material 354) und Urban Particulate Matter (UPM, NIST Standard Reference Material 1648) bei der Entwicklung einer optimalen Aufschlussmethode.

Nummer	Behandlung
1a	8 min, 300 W; 4 min, 450 W; 6 min, 600 W; nicht aufgeschlossen. 8 min, 300 W; 4 min, 450 W; 6 min, 600 W; 8 min, 850 W; nicht aufgeschlossen. 8 min, 130°C, 0°C/min, 210 W; 4 min, 140°C, 1°C/min, 425 W; 6 min, 150°C, 1°C/min, 600 W; 8 min, 160°C, 1°C/min, 765 W; nicht aufgeschlossen. 15 min, 175°C, 1°C/min, 765 W.
1b	8 min, 130°C, 0°C/min, 210 W; 4 min, 140°C, 1°C/min, 425 W; 6 min, 150°C, 1°C/min, 600 W; 15 min, 175°C, 1°C/min, 765 W.
2	17 min, 170°C, 1°C/min, 765 W; 13 min, 185°C, 1°C/min, 765 W; 15 min, 130°C, 1°C/min, 765 W.
3	17 min, 170°C, 1°C/min, 765 W; 13 min, 185°C, 1°C/min, 765 W; Borsäurezugabe. 15 min, 130°C, 1°C/min, 765 W.
4	8 min, 130°C, 0°C/min, 210 W; 4 min, 140°C, 1°C/min, 425 W; 6 min, 150°C, 1°C/min, 600 W; 15 min, 175°C, 1°C/min, 765 W; Zugabe von 2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . 8 min, 130°C, 0°C/min, 210 W; 4 min, 140°C, 1°C/min, 425 W; 6 min, 150°C, 1°C/min, 600 W; 15 min, 175°C, 1°C/min, 765 W; Borsäurezugabe. 15 min, 130°C, isothermisch, 765 W.

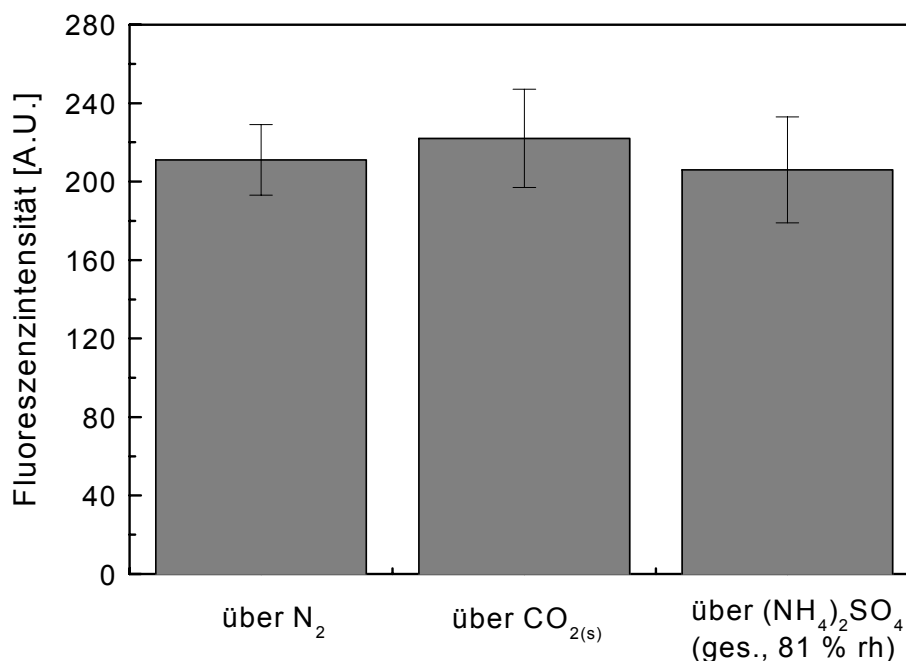


Abb. 87: Fluoreszenzintensität des auf einen Objektträger immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9, Seite 57), 2,5 µmol/L in Toluol) bei Messung im Stickstoffstrom, über Trockeneis und über gesättigter (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung mit 81 % rel. Feuchte (Laser-Raman-Mikroskop; λ<sub>ex</sub> = 514 nm; λ<sub>em</sub> = 550 – 650 nm; n = 49; 1s).

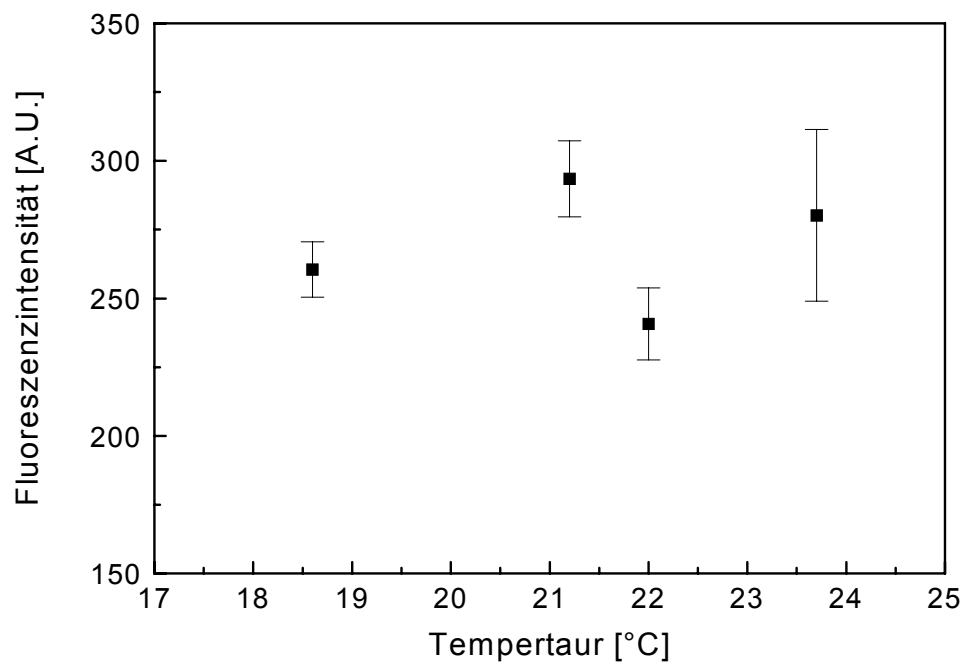


Abb. 88: Fluoreszenzintensität des auf einen Objektträger immobilisierten Perylenfarbstoffs (Kopplung mit Säurechlorid 4e (Tabelle 9, Seite 57), 2,5  $\mu\text{M}$  in Toluol) bei verschiedenen Umgebungstemperaturen (Laser-Raman-Mikroskop;  $\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 550 - 650 \text{ nm}$ ;  $n = 49$ ; 1s).