

TOC für die Photokatalyse

S. Ribbens, R. Soenckx, V. Meynen, P. Cool

Laboratory of Adsorption and Catalysis, Universität Antwerpen, CDE, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk, Belgien

Im letzten Jahrzehnt wurde vermehrt photokatalytisches Material für den Abbau von Kontaminationen erforscht. Materialien auf Titan-Basis, die als die effektivsten betrachtet werden, haben ein großes Potenzial in photokatalytisch-arbeitenden Luft- und Wasserreinigungssystemen. Bis heute war die UV-VIS-Spektroskopie die am häufigsten eingesetzte Technik, um die Effizienz dieser photokatalytisch aktiven Materialien in wässrigem Milieu zu beurteilen.

Ein Abbau wird durch die Konzentrationsabnahme ausgewählter Testverbindungen überprüft, wie zum Beispiel organische Farbstoffe. Zur Durchführung wird die molekulare Konzentration des Ausgangsfarbstoffs bei einer festgelegten Wellenlänge zeitabhängig gemessen. Dies setzt voraus, dass eine partielle Oxidation der Testsubstanz schon als ein vollständiger photolytischer Abbau angesehen wird. In der Tat wird jegliche geringfügige Änderung in einer Blauverschiebung des UV-Maximums resultieren und zeigt folgerichtig eine Konzentrationsabnahme des Ausgangsmoleküls an.

Allerdings kann die Photokatalyse nur dann als hocheffizient betrachtet werden, wenn die Abbauprodukte vollständig zu CO₂ photooxidiert wurden. Dies ist ein wichtiges Merkmal, da die zwischenzeitlich gebildeten Abbauprodukte ebenfalls toxisch oder gesundheitsschädlich sein können. Um die Effizienz hinsichtlich eines vollständigen Abbaus zu CO₂ zu überprüfen, ist es notwendig, TOC-Messungen "online" durchzuführen.

Diese TOC-Messung muss bestimmte Voraussetzungen erfüllen, soll sie für ein photokatalytisches Screening im Labormaßstab eingesetzt werden:

1. Sie muss genau sein und gute Ergebnisse liefern, so dass langsame Abbauprozesse mit geringen TOC-Unterschieden eindeutig analysierbar sind.
2. Probenvolumina müssen klein sein (maximal 0,5 ml), so dass das gesamte Katalysator-Volumen-Verhältnis nur von zahlreich vorgenommenen Probenentnahmen leicht beeinträchtigt wird. Darüber hinaus muss dieses Probenvolumen drei Injektionen garantieren, damit eine exakte TOC-Messung sicher gestellt ist.

Dank der spezifischen, manuell betriebenen Injektionseinheit von Shimadzu, ein spezielles Zubehör der TOC-V_{CPH} Ausstattung, ist es nun möglich, Mikrovolumina für die TOC-Analyse einzusetzen (Abbildung 1). So gesehen, kann der photokatalytische Prozess als eine Funktion der Zeit ohne Einfluss auf die Photokatalyse selbst bewertet werden.



Abbildung 1: TC manuell betriebene Injektionseinheit des TOC-V_{CPH}

Messtechnik

Die photokatalytische Aktivität wurde durch Photolyse eines kationischen Farbstoffs (Rhodamin-6G) in wässriger Lösung getestet. 16 mg des Katalysators wurden zu einer Lösung aus 50 ml $4 \cdot 10^{-5}$ M-Rhodamin-6G zugegeben und für 30 Minuten ohne UV-Einstrahlung gerührt, so dass sich ein Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht zwischen der Rhodamin-6G-Lösung und der Katalysatoroberfläche einstellen konnte. Die Lösung wurde danach für 360 min mit UV-Licht (Wellenlänge 365 nm) bestrahlt, die von einer 100 Watt Hg-Lampe (Sylvania Par 38) abgegeben wurde.

Im Verlauf dieser Exposition wurden Proben mit einem Volumen von 5 ml in festen Zeitabständen (10 min) aus der Suspension gezogen und mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie analysiert. Nach jeder Messung wurde die Lösung zur Ausgangslösung zurückgegeben, um große Änderungen in Volumen/Katalysator-Verhältnissen zu vermeiden. Das Absorptionsvermögen wurde bei 526 nm mit Wasser als Referenzsubstanz gemessen. Maximal 0,5 ml dieses Volumens wurden für die Analyse der Photooxidation zu CO₂ durch TOC eingesetzt. Mindestens drei aufeinanderfolgende Injektionen der erhaltenen Proben wurden mit Hilfe einer hochpräzisen Spritze (Hamilton 1725 gasdichte Spritze, RN-Type 2) injiziert. Die Standardabweichung der Vielfach-Injektionen pro Messzeitpunkt betrug maximal 1%. Diese Analyse wurde mit einem Shimadzu TOC-V_{CPH} durchgeführt, ausgerüstet mit einer manuell betriebenen Injektionseinheit.

Diskussion

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse des Photokatalyse-Experiments, die mit der UV-VIS-Spektroskopie erzielt wurden. Die Anfangskonzentration des Farbstoffs ist als Funktion der Zeit aufgetragen. In Abbildung 2a sind die Ergebnisse der TOC-Messungen wiedergegeben. In diesem Fall ist der organische Gesamtkohlenstoffgehalt in der Lösung als Funktion der Zeit aufgetragen. In Abbildung 2 lässt sich erkennen, dass ein sofortiger Konzentrationsabfall für beide Katalysatoren eintritt, sobald das UV-Licht eingeschaltet wird. Dies deutet darauf hin, dass photokatalytische Reaktionen bei beiden Katalysatoren stattfinden, was zu einem (teilweisen) Abbau des ursprünglichen Farbstoffs führt. Wenn sich die Analyse einzig auf UV stützte, könnte man schließen, dass beide Katalysatoren sehr aktiv sind und Katalysator II der bessere ist. Allerdings bestätigen die TOC-Analysen nicht den sofortigen Abbau (Abbildung 2a).

Ferner blieb der TOC-Anteil im Verlauf der ersten 100 Minuten der UV-Bestrahlung konstant, was darauf hindeutet, dass nur Zwischenprodukte gebildet werden und kein totaler Abbau zu CO₂ stattfindet. Ist die Bestrahlungsdauer lang genug (> 100 min), lassen sich die Abbauzwischenprodukte zu sehr kleinen Molekülen photooxidieren und eine weitere Umsetzung zu CO₂ ist möglich. Mit Katalysator II wird ebenfalls eine längere Bestrahlungsdauer zur Umsetzung zu CO₂ benötigt und es wurde viel weniger Kohlenstoff aus der Lösung entfernt als mit Katalysator I. Daher besitzt Katalysator I eine bessere Umsetzungsrate zu CO₂ verglichen mit Katalysator II.

Eine Kombination beider Methoden (UV-VIS und TOC) zeigt, dass der Abbaumechanismus für beide Katalysatoren vollständig unterschiedlich ist. Demzufolge photooxidiert Katalysator I den Kontaminationsfarbstoff in einem ersten Schritt langsam, baut aber die Zwischenprodukte fast sofort zu CO₂ ab, wohingegen Katalysator II eine geringe Umsetzung zu CO₂, aber eine hohe Abbaurate der Anfangssubstanz anzeigt. Dies ist ein klarer Hinweis für die wichtige Rolle von online-TOC-Messungen, die sie bei der Beurteilung der photokatalytischen Effizienz von Katalysatoren und ihren Abbaumechanismen spielen. Durch gleichzeitige Analyse der Testlösung mit TOC und UV-VIS in kurzen Zeitintervallen lässt sich ein guter Einblick in die Reaktion erhalten. Es lässt sich eine korrekte Beurteilung erzielen, die mit nur einer der beiden Methoden nicht erhalten werden kann.

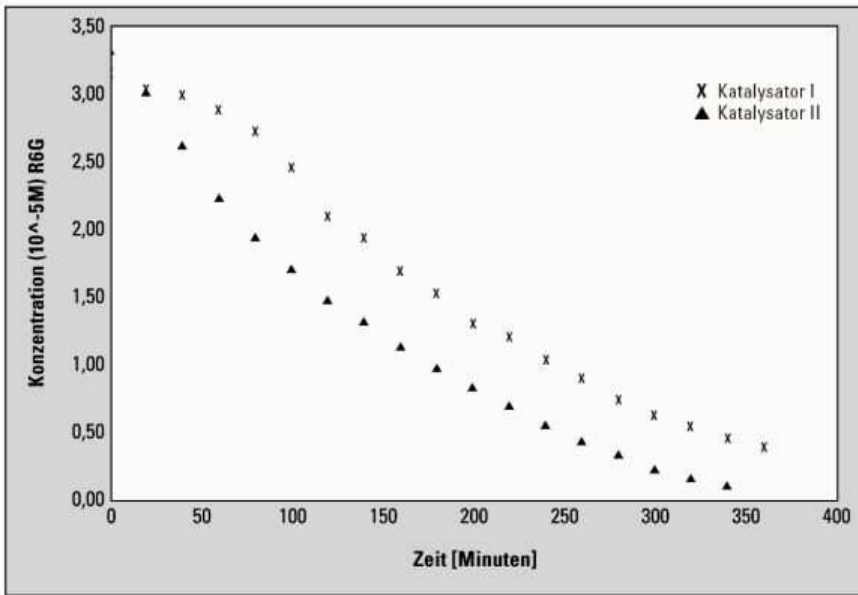


Abbildung 2: UV-Analyse des Farbstoffabbaus

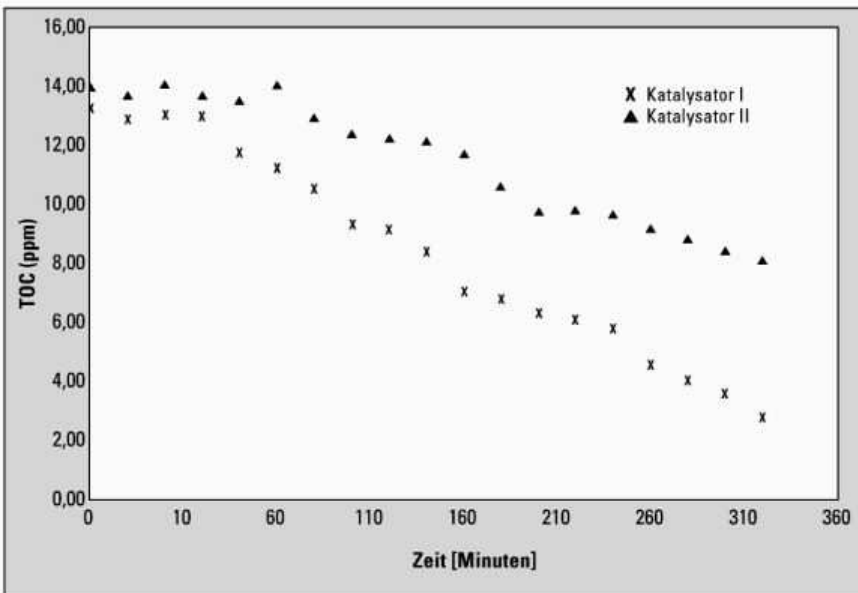


Abbildung 2a: TOC-Analyse des Farbstoffabbaus

	Katalysator I	Katalysator II
Photolyse kontrolliert durch UV	60%	60%
Photolyse kontrolliert durch TOC	47%	11,5%
Zeit	200 min	140 min

Tabelle 1: UV-VIS- und TOC-Ergebnisse: Prozentuale Photolyse für beide Katalysatoren.

Fazit

Dank der speziell entwickelten, manuell betriebenen Injektionseinheit ist es möglich, manuelle Injektionen mit Mikrovolumina durchzuführen. So gesehen lassen sich TOC-Analysen begleitend vornehmen, um eine CO₂-Umsetzung bei photokatalytischen Abbauprozessen als Funktion der Zeit in einer photokatalytischen Testanordnung im Labormaßstab zu beurteilen – ohne dabei das photokatalytische Experiment zu beeinflussen. Im Gegensatz zur konventionellen TOC-Analyse, die relativ große Probenvolumina benötigt, wird die Katalyse nicht durch häufige Beprobung verändert und beeinflusst daher das Katalysator-Volumen-Verhältnis und die Aktivität stark.

Injektionen von Mikrovolumina erlauben es, die Katalyse online über kurze Zeitintervalle hinweg zu verfolgen – und sind damit geeigneter als nur den TOC-Gehalt am Anfang und Ende des photokatalytischen Abbauprozesses zu bestimmen. Eine gleichzeitige Bewertung der photokatalytischen Katalysator-Effizienz mit UV-VIS-Spektroskopie als auch TOC wird erreicht und Informationen über den Abbaumechanismus lassen sich erzielen. Zwei Materialien auf Titan-Basis wurden mit beiden Methoden beurteilt. Die Kombination beider macht ganz klar deutlich, dass beide Katalysatoren unterschiedliche Abbauewege besitzen. Dank der TOC-Technik wurde gezeigt, dass Katalysator I sehr effizient im Gegensatz zu Katalysator II die Reaktionsprodukte zu CO₂ konvertierte, wohingegen nach der UV-VIS-Analyse Katalysator I wegen der geringeren Abbaurate der anfänglichen Farblösung als weniger interessant angesehen wurde als Katalysator II.

Literatur

- [1] S. Ribbens, V. Meynen, G. Van Tendeloo, X. Ke, M. Mertens, B.U.W. Maes, P. Cool, E.F. Vansant. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 114, Issues 1-3, 2008, p.401-409
- [2] E. Beyers, P. Cool, E.F. Vansant. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 99, Issues 1-2, 2007, p.112-117
- [3] V. Meynen, P. Cool, E. Vansant, *Microporous and Mesoporous Materials*, doi:10.1016/j.micromeso.2009.03.046 (in press 2009)

Instrumente/Anpassungen

- 1.: computer-gesteuerter Shimadzu TOC-V_{CPH}
- 2.: Gas-Injektionseinheit für die manuelle TC/IC-Injektion
- 3.: Hochpräzisionspritze von 250 µL mit Reproducibility (Chaney)-Adapter
(Hamilton 1725 gasdichte Spritze, RN type 2)
- 4.: Messbereich (mg/L): (TC: 0-25000, IC: 0-30000)
- 5.: Nachweisgrenze: 50 µg/L
- 6.: Trägergas: rein, Pressluft