

**Untersuchung der Abbauprodukte der chemischen und
elektrochemischen Reduktion ausgewählter
Dispersionsfarbstoffe mittels LC- und GCxGC-(TOF)MS**



Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften) der
Bergischen Universität Wuppertal zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Elona Bojaxhiu

aus Fier, Albanien

Wuppertal, Mai 2008

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20080361

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20080361>]

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Siegmur Gäb

an der Bergischen Universität Wuppertal
im Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften)
Arbeitsgruppe Analytische Chemie

in der Zeit von Oktober 2004 bis Mai 2008

Danke schön...

Mein großer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Siegmund Gäß, für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die interessante Themenstellung sowie die hilfreiche und stetige Unterstützung in Form von Diskussionen und Ratschlägen.

Bei Herrn Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski möchte ich mich für die Übernahme des Korreferates, die enge Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes REDUCOL wie auch für die Ideen und Anregungen im Laufe dieser Arbeit sehr bedanken.

Ganz herzlich danken möchte ich Herrn Dr. Marc Constapel für die außergewöhnlich intensive Betreuung und noch mehr dafür, dass sich zusammen mit seiner Familie eine tiefe Freundschaft entwickelt hat.

Bei Herrn PD Dr. Oliver J. Schmitz bedanke ich mich für die themenübergreifenden Fachgespräche und die vielen Empfehlungen.

Frau Dr. Jane Hübner danke ich für die tatkräftige Unterstützung im Labor sowie für die vielen Gespräche.

Herrn Dr. Walter Turner danke ich für die Hilfestellungen, für die vielen anregenden Fachgespräche und für seine Korrekturen der englischen Texte.

Firma DyStar danke ich für die Bereitstellung von Farbstoffen und Informationen.

Bei Herrn Dirk Nitschke möchte ich mich für die Partikelgrößenmessungen bedanken.

Herrn Fabian Plinke möchte ich für die Erstellung der Konstruktionspläne der CAD-Elektrode in elektronischer Form danken.

Bei der Werkstatt der Bergischen Universität Wuppertal mit Herrn Axel Brakelmann und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die Anfertigung von Teilen für die Elektrolysezelle.

Beim Ministerium für Umweltschutz, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen (MUNLV-NRW) bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung.

Allen Kollegen der Analytischen und Physikalischen Chemie danke ich für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit.

Meinen Eltern danke ich, dass sie mir das Universitätsstudium ermöglicht und mich stets auf alle erdenklichen Arten unterstützt haben.

Schlussendlich aber danke ich vor allem meinem Mann Elton. Erst durch seine Initiative habe ich den Weg nach Wuppertal gefunden und somit meine Doktorarbeit hier beginnen können. Trotz seiner eigenen Promotion war er immer für mich da und hat meine Zeit während der Doktorarbeit durch seine Motivation erleichtert.

Meinen Eltern

und

Elton

Inhaltsverzeichnis

Abstract

1	Einleitung	1
1.1	Dispersionsfarbstoffe	1
1.2	Textilhilfsmittel für die Färberei	3
1.2.1	Dispergiermittel	4
1.2.1.1	Tenside	4
1.2.1.2	Polyelektrolyte	5
1.2.2	Egalisierhilfsmittel	6
1.3	Färben mit Dispersionsfarbstoffen	6
1.3.1	Das Färbeprinzip	7
1.3.2	Der Färbeprozess	8
1.3.3	Die reduktive Nachbehandlung von Polyester-Färbungen	9
1.3.4	Der Waschvorgang	10
1.4	Beschaffenheit der Textilabwässer	10
1.5	Gesetzliche Grundlagen für die Behandlung von Abwässern der Textilindustrie ...	10
1.6	Behandlung von Textilabwasser	11
1.6.1	Stofftrennende Verfahren	12
1.6.1.1	Fällung/Flockung	12
1.6.1.2	Adsorptionsverfahren	13
1.6.1.3	Membranverfahren	14
1.6.2	Stoffzerstörende Verfahren	14
1.6.2.1	Abbau durch Mikroorganismen	14
1.6.2.2	Chemische Oxidation	15
1.6.2.3	Elektrochemische Verfahren	17
1.7	Analytik von Dispersionsfarbstoffen und deren reduktiven und oxidativen Abbauprodukten	19
1.7.1	Flüssigchromatographie	19
1.7.2	Massenspektrometrie	21
1.7.3	Kopplung von Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie	22
1.7.4	Gaschromatographie	23
1.7.4.1	Comprehensive zweidimensionale Gaschromatographie (GCxGC)	23
1.8	Bestimmung von Präzisionsmassen	25

1.9	Aufgabenstellung	27
2	Ergebnisse und Diskussion.....	28
2.1	Auswahl der Dispersionsfarbstoffe	28
2.2	Einrichtung der Analytik.....	29
2.2.1	Auswahl der chromatographischen Methode.....	29
2.2.2	Anreicherungsverfahren.....	29
2.2.2.1	Festphasenextraktion.....	30
2.2.2.2	Einengen der Probe	32
2.3	Chemische Reduktion	32
2.3.1	Reduktion von Disperse Blue 79:1.....	33
2.3.1.1	Reduktion mit Zink/Salzsäure.....	33
2.3.1.2	Reduktion mit Natriumdithionit.....	35
2.3.1.3	Reduktion mit Natriumborhydrid.....	38
2.3.2	Reduktion von Disperse Orange 62	43
2.3.2.1	Reduktion mit Zink/Salzsäure.....	43
2.3.2.2	Reduktion mit Natriumdithionit.....	44
2.3.2.3	Reduktion mit Natriumborhydrid.....	51
2.3.3	Reduktion von Disperse Red 60.....	51
2.3.3.1	Reduktion mit Zink/Salzsäure.....	51
2.3.3.2	Reduktion mit Natriumdithionit.....	52
2.3.3.3	Reduktion mit Natriumborhydrid.....	54
2.4	Elektrochemische Reduktion.....	56
2.4.1	Beschreibung der Elektrolysezelle.....	57
2.4.2	Beschreibung der verwendeten Kathoden.....	58
2.4.3	Überprüfung der Funktion der Elektrolysezelle.....	59
2.4.3.1	Elektrochemische Behandlung von Reactive Black 5 Hydrolysat.....	59
2.4.4	Elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware	64
2.4.4.1	Einfluss verschiedener organischer Lösungsmittel.....	65
2.4.4.2	Zusatz von Ethylendiamin.....	66
2.4.4.3	Zusatz von Ethylendiamindihydrochlorid.....	68
2.4.4.4	Verwendung eines Eisen-Mediator-Systems	69
2.4.5	Elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen	71
2.4.5.1	Lösung in Acetonitril/Phosphatpuffer.....	71
2.4.5.2	Dispersion mit nichtionischem Tensid.....	73

2.4.5.3	Dispersion mit kationischem Tensid	75
2.4.5.4	Einfluss der Elektrolysespannung	78
2.4.5.5	Dispersion mit amphoterem Tensid	79
2.4.6	Vergleich unterschiedlicher Kathoden	79
2.4.7	Elektrochemische Behandlung von Disperse Red 60	81
2.4.8	Reduktion einer Realabwasserprobe	81
2.5	Ozonisierung	82
2.5.1	Versuchsdurchführung	83
2.5.2	Ozonisierung von Dispersionsfarbstoffen	84
2.5.3	Ozonisierung von Abwasser aus der Textilfärberei	87
2.5.3.1	Abwasser aus der Dispersionsfärberei	87
2.5.3.2	Realabwasser einer Baumwollpolyesterfärbung	88
3	Zusammenfassung	91
4	Experimenteller Teil	93
4.1	Geräte	93
4.2	Geräteparameter	94
5	Anhang	99
5.1	Ergänzende Tabellen und Abbildungen	99
5.1.1	Disperse Orange 62	99
5.1.2	Reactive Black 5	100
5.1.3	Realabwasser einer Baumwollpolyesterfärbung	104
5.2	Abbildungsverzeichnis	105
5.3	Tabellenverzeichnis	109
5.4	Literaturverzeichnis	112

Abstract

Polyester, polyacetate and polyamide fibres are the kinds most frequently used at present to produce synthetic textiles. The dyeing of these fibre types is predominantly carried out with disperse dyes. Despite the high degree of absorption (95 - 98 %) of the water-insoluble dyes, relatively large quantities remain in solution and must be disposed of with the waste water.

This work examined the degradation of the disperse dyes by chemical and electro-chemical reduction. To this end, three representative disperse dyes (Disperse Blue 79:1, Disperse Orange 62, Disperse Red 60) were selected in agreement with the company DyStar. For analysis of the degradation products, LC-MS and GCxGC-(TOF)MS were used along with UV-VIS methods. In some cases solid-phase extraction proved unsuitable for concentrating the dye solutions because the dispersing agents contained in the solutions prevented the degradation products from being adsorbed on the stationary phase. Liquid/liquid extraction procedures were therefore developed, which made the concentration of relatively nonpolar products possible. By such extraction, followed by GCxGC-(TOF)MS, the degradation product 2,6-dichloro-4-aminoaniline was identified, which is formed during the chemical and electro-chemical reduction of the azodye Disperse Orange 62. Further degradation products could be identified by precision mass measurements. As expected, the reductive treatment of azodyes yielded aromatic amines as main degradation products. Aromatic amines also resulted from reduction of nitro or amide groups. It was shown in addition that the use of larger quantities of reducing agents and/or longer electrolysis times did not lead to increased degradation of the aromatic amines to harmless compounds. Since many of these amines are suspected of being genotoxic, it is urged that past practice be reconsidered, for it includes reductive degradation for decolourisation, either as a component of the dyeing method (reductive after-clearing) or as an anaerobic step during the waste water purification. The goal must be largely eliminating and destroying aromatic amines, as is possible by oxidative procedures.

To investigate the chemical reduction of the disperse dyes, sodium dithionite, sodium borohydride and zinc/hydrochloric acid were used. The degradation products were analysed as a function of the quantity of reducing agent, so that the course of the reaction could be examined more closely. The chemical reduction clearly ran faster than the electro-chemical reduction.

The disperse dyes in the form of the commercial products in water could be converted electro-chemically only with the assistance of a mediator system. If the dye press-cake (containing no

dispersing agents) was dispersed with cationic tensides, then degradation could also be observed. Neither of these procedures, however, is suitable for a technical application. The conversion of the dye into a truly dissolved condition gave the best turnover rates in the electro-chemical treatment. Nevertheless, even at a relatively low dye concentration (0.1 g/L), it was necessary to add about 50 percent by volume of an organic solvent. The resulting secondary burden of pollutants also eliminates this method as a treatment procedure.

From the relatively low conversion rate of the electro-chemical reduction in purely aqueous systems, it can be concluded that the particle character of the incompletely dissolved disperse dye and the negatively charged dispersing agents, which coat and/or shield the dye, are unfavourable for the transmission of electrons at the cathode surface. The electro-chemical treatment of real waste water led likewise to insufficient decolourisation, although the measured particle sizes were clearly smaller (factor 30) than those in the freshly dispersed solution before the dyeing process. This suggests that the dispersing agent, which is not consumed during the dyeing process and is thus present in the real waste water in a large excess over the dye, probably has a substantial effect on the conversion rate. On the whole, the electro-chemical reduction as primary step of the degradation of water-insoluble dyes and pigments does not have the desired efficiency.

Surprisingly, the concentrations of both the disperse dyes and the vat dyes, to the extent that these were present in the waste water from the dyeing plant, could be lowered by ozonisation. The ozone consumption here was greater than what is necessary to degrade water-soluble dyes; this can be explained by the presence of ozone-degradable dispersing agents. While the fineness of the disperse after the dyeing, when the relationship of dye to dispersing agent is approximately 1:100 (before the dyeing this relationship is 50:50), makes electro-chemical reduction rather difficult, this relationship seems on the contrary even to be favourable for an oxidative treatment. It is thus conceivable that this established procedure for water-soluble dyes can also be used economically in disperse and vat dyeing.

1 Einleitung

Die Polyesterfärbung mit Dispersionsfarbstoffen hat weltweit eine große Bedeutung für die Bekleidungs- und Automobiltextilien. Von dunklen Färbungen gelangt nicht fixierter Farbstoff und das anionische, polymere Dispergiermittel in das Abwasser. Für beide ist nur eine geringe biologische Eliminierbarkeit bekannt. Durch eine reduktive/oxidative Behandlung des Abwassers vor einer biologischen Abwasserreinigung soll eine erhebliche Entlastung der Gewässer herbeigeführt werden.

1.1 Dispersionsfarbstoffe

Dispersionsfarbstoffe sind nur in Spuren wasserlöslich und werden als wässrige Dispersionen zur Färbung von hydrophoben Fasern wie Polyester, Acetat, Polyamid und Polyacrylnitril verwendet [1].

Die Produktion von Dispersionsfarbstoffen und deren Zubereitungen betrug im Jahre 2006 allein in Deutschland 3202 Tonnen. Im Vergleich zum Jahr 2004 hat die Produktion um 12 % zugenommen (siehe Tabelle 1.1).

Jahr	2004	2005	2006
Dispersionsfarbstoffe und Zubereitungen [Tonnen]	2825	3079	3202

Tabelle 1.1: Produktion von Dispersionsfarbstoffen und Zubereitungen in Deutschland in den Jahren 2004 bis 2006 [2]

Wie in Tabelle 1.2 gezeigt ist, gehören 59 % der Dispersionsfarbstoffe zu den Azofarbstoffen. Diese werden im Allgemeinen durch Kupplung zweier Komponenten, der Diazo- und der Kupplungskomponente (reaktionsfähige aromatische Systeme) dargestellt. Im Gegensatz zu den anionischen Monoazofarbstoffen sind hier nicht Naphthalin- sondern Benzolderivate wie N-(2-Hydroxyethyl)- und N-(2-Methoxyethyl)-anilin die wichtigsten Kupplungskomponenten. Diese Verbindungen besitzen den nötigen hydrophoben Charakter, der für das Färben

von Polyester notwendig ist. Jedoch ergibt sich daraus eine wesentlich geringere Wasserlöslichkeit dieser Substanzen. Als Diazokomponenten werden Nitrodiazobenzole viel häufiger als bei den wasserlöslichen Farbstoffen verwendet. Eine steigende Bedeutung haben in den letzten Jahren Dispersionsfarbstoffe mit aromatischen Heterocyclen als Diazo- oder Kupplungskomponente erlangt [3]. Vor allem dienen Diazoniumsalze von kernsubstituierten 2-Aminothiazolen, 2-Aminoisothiazolen, 2-Aminobenzthiazolen, 5-Aminopyrazolen und Naphthalimiden als elektrophile Reaktionsteilnehmer [4 - 6]. Als Kupplungskomponenten werden neben den 5-Pyrazolonen auch 2-Methyl- und 2-Phenylindol, 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolenin, Imidazole, Pyridone, Barbitursäure sowie hydroxylgruppenhaltige Chinoline und Chinolone verwendet [7 - 9]. Die meisten gelben, orangen und roten Dispersionsfarbstoffe sind jedoch Azobenzolderivate.

Eine weitere wichtige Chromophorgruppe sind die Anthrachinone, dazu gehören 32 % der Dispersionsfarbstoffe. Durch Substitution mit elektronenliefernden Auxochromen (-OH, -NH₂, -NR₂) wird eine Bathochromie erreicht, die sich über den gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichtes erstreckt [10]. Für violette und blaue Töne werden hauptsächlich Amino- und Aminohydroxyanthrachinone verwendet.

Farbstoff- klassen	Verteilung der Farben auf die Farbstoffklassen [%]								Anteil an Dispersions- farbstoffen [%]
	Gelb	Orange	Rot	Violett	Blau	Grün	Braun	Schwarz	
Azo	48	92	73	47	27	30	100	100	59
Anthrachinon	6	2	25	53	72	65			32
Nitro	16	3							3
Aminoketon	8	2	1		1	5			2
Methin	14								2
Quinophthalon	4								1
Sonstige	4	1	1						1

Tabelle 1.2: Aufschlüsselung der Dispersionsfarbstoffe nach Farben bzw. Klassen [11]

Substanzen, die als Dispersionsfarbstoffe eingesetzt werden, sollen eine hohe Farbechtheit (Sublimier-, Licht- und Waschechtheiten) aufweisen. Für die hohe Waschechtheit ist es wichtig, dass der Farbstoff eine hohe Affinität zu der Faser, d.h. hydrophoben Charakter, hat. Andererseits muss der Farbstoff über eine für den Färbeprozess notwendige Wasserlöslichkeit verfügen. Dispersionsfarbstoffe haben aber weder ionische noch andere Gruppen, die eine

Wasserlöslichkeit vergleichbar der der anionischen Säure- und Reaktivfarbstoffe ermöglichen. Sie besitzen funktionelle Gruppen, die ein optimales Verhältnis zwischen Wasserlöslichkeit und Hydrophobie aufweisen. Häufig zu finden sind Hydroxyl-, Amino-, Hydroxyethylaminogruppen und aromatisch gebundenes Halogen. Außerdem ist die Molekülgröße sehr wichtig für die geforderte Löslichkeit; je kleiner das Molekül, desto größer die Löslichkeit. Bei einer typischen Färbetemperatur von 125 °C werden etwa 3 - 40 mg Farbstoff pro Liter Wasser gelöst.

Elektronenakzeptoren, die als auxochrome Gruppen die Farbe der Farbstoffe beeinflussen, wie z.B. -NO₂, -CN oder -CONHR, verbessern auch die Abgasechtheit, die neben der Lichtechtheit bei Automobiltextilien von Bedeutung ist [12].

1.2 Textilhilfsmittel für die Färberei

Textilhilfsmittel werden sowohl bei der Herstellung von Dispersionsfarbstoffen als auch im Färbeprozess eingesetzt. Ihre Anwendung ist faser- und verfahrensabhängig, dementsprechend wird in dieser Arbeit ihr Einsatz in der Polyesterfärberei beschrieben. Dazu gehören insbesondere Dispergiermittel und Schutzkolloide aber auch Egalisiermittel, Klotzhilfsmittel, Nachbehandlungsmittel und Reservierungsmittel. In Tabelle 1.3 sind die entsprechenden Färbereihilfsmittelmengen im Vergleich zur Farbstoffmenge (= 100) dargestellt. Der Bedarf an Hilfsmitteln ist etwa vierfach größer als die Farbstoffmenge, die beim Färben von Polyesterfasern eingesetzt wird.

Polyester-Faser (Dispersionsfarbstoffe)	
Farbstoffanteil	100
Dispergiermittel	200
Egalisiermittel	100 (HT-Färbung)*
Klotzhilfsmittel	40
Gesamtanteil	440

*Hochtemperatur-Färbung

Tabelle 1.3: Beziehung zwischen Farbstoff- und Hilfsmittelbedarf entsprechend der Empfehlungen der Textilmittelhersteller (Angaben in Teilen, bezogen auf Hilfsmittel in der üblichen Handelseinstellung)[13]

1.2.1 Dispergiermittel

Wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser ist es bei der Anwendung von Dispersionsfarbstoffen notwendig, eine stabile, feindisperse Verteilung im wässrigen Färbebad zu erzeugen. Deshalb enthält die Handelsware bereits Dispergiermittel und Schutzkolloide, die einen hohen Dispersitätsgrad und eine stabile Dispersion ermöglichen. Bei den Handelsfarbstoffen liegt die Partikelgröße zwischen 0,1 - 5 μm , wobei die mittlere Teilchengröße bei etwa 1 μm oder darunter liegt.

Bei der Synthese fallen die Rohfarbstoffe im Presskuchen meist grob kristallin an. Die Kristalle werden durch Mahlen, Kneten und Reiben zerbrochen und möglichst homogenisiert. Bei diesen Vorgängen wird dem Presskuchen Dispergiermittel als Hilfsmittel zugesetzt. Die Dispergiermittel dringen in die submikroskopischen Spalten und Risse der Farbstoffteilchen ein und umhüllen die Primärteilchen. Dadurch werden diese voneinander getrennt und vor Agglomeration geschützt. Sie geben der Dispersion auch die optimale Viskosität, die bei dem Mahlvorgang benötigt wird. Ein Zusatz von Dispergiermittel ist auch nach dem Eintrocknen von wässrigen Dispersionen notwendig, damit die hohe Dispersität beim Verwenden des Farbstoffpulvers zum Färben von Textilien verbleibt [13]. Ebenso benötigen die flüssigen Zubereitungen der Farbstoffe einen Zusatz von Dispersionsmittel, um das Austrocknen und das schnelle Absetzen zu verhindern [14]. Die beim Farbenfinish von Dispersionsfarbstoffen verwendeten Dispergiermittel und Schutzkolloide sind überwiegend anionische Tenside oder Polyelektrolyte.

1.2.1.1 Tenside

Ein Tensid wirkt als Dispergiermittel, wenn Farbstoffpartikel in dessen Micellen eingelagert werden. Gute Dispergiereigenschaften haben Tenside, die aus einer langen lipophilen Kette und zwei, in genügend großen Abstand voneinander liegenden, hydrophilen Gruppen bestehen [1]. In der Textilindustrie werden anionische und nichtionische Tenside als Dispergiermittel eingesetzt. Zu den anionischen Tensiden gehören z.B. die Alkylsulfate, Alkylsulfonate oder die Alkylarylsulfonate. Als nichtionische Tenside werden meistens Polyalkylenoxidverbindungen und deren Schwefel- und Phosphorsäureester verwendet.

1.2.1.2 Polyelektrolyte

Zu den Polyelektrolyten gehören wasserlösliche anionische oder hydroxylgruppenhaltige Polymere oder Oligomere. Polyelektrolyte sind strukturell anders aufgebaut als die Tenside, da bei ihnen die polaren bzw. geladenen Gruppen innerhalb der gleichen Polymerkette mit den unpolaren Gruppen abwechseln oder aus einer unpolaren Grundkette polare bzw. geladene Gruppen und Seitenketten herausragen.

Einer der ältesten Polyelektrolyte, der sowohl bei der Herstellung als auch bei der Anwendung von Dispersionsfarbstoffen verwendet wird, ist das unter der Marke „Tamol“ bekannte Kondensationsprodukt aus β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd. Obwohl die Polykondensate aus β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd seit Jahrzehnten im Gebrauch sind, weiß man sehr wenig über ihre chemische Konstitution. Die in Abbildung 1.1 gezeigte Formel wurde aus Arbeiten von Hattori abgeleitet. Hattori hat für die von ihm untersuchten Produkte einen Kondensationsgrad von 1 - 9 gefunden [15].

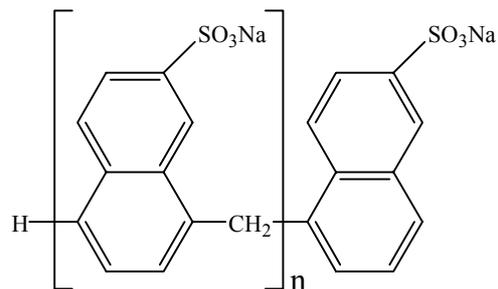


Abbildung 1.1: Polykondensat aus β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

Auch Ligninsulfonate werden häufig als Dispergiermittel bei der Herstellung von Dispersionsfarbstoffen und als Färbereihilfsmittel verwendet. Je nach Herstellung unterscheidet man zwei Gruppen von Ligninsulfonaten: die eine stammt vom Sulfitaufschluß, die andere vom Alkaliaufschluß des Holzes.

Die technischen Ligninsulfonate sind Sphärokolloide mit einem Molekulargewicht von etwa 3000 [16]. Der Grundbaustein ist das Phenylpropan bzw. eine Vielzahl sich davon ableitender Verbindungen. In Abbildung 1.2 ist ein aus solchen Bausteinen bestehender Ausschnitt des Sphärokolloids mit zwei Verknüpfungsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Grundkörpern schematisch dargestellt.

Die Ligninsulfonsäuren sind eigentlich Ester der schwefeligen Säure, bei denen die schwefelige Säure am C₁ der Seitenkette als Ester gebunden ist. Dabei entfällt eine Estergruppe auf etwa 3 bis 4 Grundmoleküle des Lignins (Substitutionsgrad DS ~ 0,3)[17].

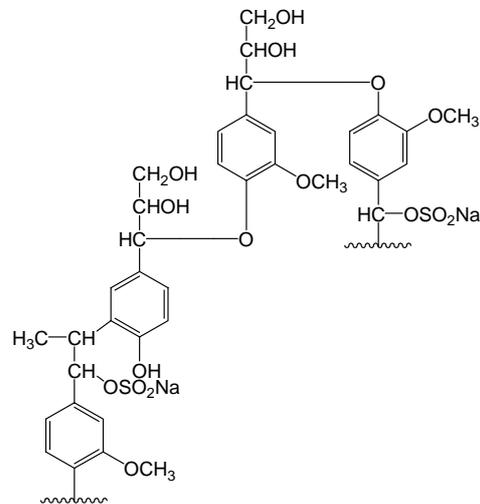


Abbildung 1.2: Ausschnitt aus einem Ligninsulfonat

1.2.2 Egalisierhilfsmittel

Die Egalität ist eine der Grundforderungen in einem Färbeprozess. Diese wird meistens durch Zusatz von Egalisierhilfsmitteln erreicht. Die verwendeten Substanzen sind nichtionogen und farbstoffaffin. In einigen Färbeverfahren werden z.B. Mischungen aus Ethoxylierungsprodukten von Nonylphenolen und gesättigten und ungesättigten Fettsäuren als Egalisierhilfsmittel eingesetzt, wobei der Ethoxylierungsgrad niedrig oder hoch sein kann. Auch Dispergiermittel haben einen Einfluss auf die Egalität.

1.3 Färben mit Dispersionsfarbstoffen

Die größte Verwendung finden Dispersionsfarbstoffe bei der Färbung von Polyesterfasern. Die Polyesterfaser ist ein Polykondensat, hergestellt aus einer Dicarbonsäure und einem Dialkohol. Durch Polykondensation von Ethylenglykol mit Terephthalsäure entsteht Polyethylenglykolterephthalat.

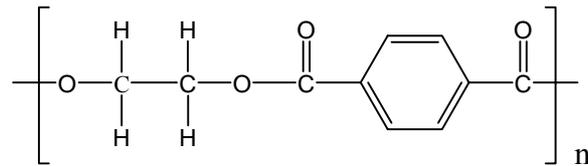


Abbildung 1.3: Polyethylen glykolterephthalat

Diese Fasern waren schon Carothers gegen Ende der 1920er Jahre bekannt. Im Jahre 1939 entdeckten sie Whinfield und Dickson neu (Patenterteilung 1941). Seit der Patentvergabe an ICI und DuPont (1947) sind sie die meistproduzierten Synthefasern.

Die Polyesterfasern werden auch in Mischung mit anderen Fasern, z.B. Wolle, verarbeitet. In diesen Kombinationen liefern sie zum Teil hochwertige Textilien, die in der Bekleidungsindustrie eingesetzt werden [18].

Polyesterfasern sind alkaliempfindlich, d.h. sie werden schon von verdünnten alkalischen Lösungen oberflächlich hydrolysiert. Deswegen müssen polyesterhaltige Textilien nach einer alkalischen Wäsche vor dem Färben (besonders bei dem Hochtemperatur-Färben) neutralisiert werden [19]. Es wird empfohlen, das Färben dieser Fasern im schwach sauren Medium durchzuführen, da erfahrungsgemäß verdünnte Säuren keinen Einfluss haben.

1.3.1 Das Färbeprinzip

Die Absorption des Farbstoffes aus dem Färbebad erfolgt in monomolekularer Form. Der in geringen Mengen im Wasser echt gelöste Anteil des Farbstoffes wird von der Faser aufgenommen und in der gleichen Menge aus der dispersen Phase des Farbstoffes wieder ergänzt. Dieser Prozess schreitet so lange fort, bis in dem System „Faser/-Farbstoff in Lösung/-Farbstoff in Dispersion“ das Gleichgewicht erreicht wird [18, 20]. Die Färbegeschwindigkeit wird von vielen Faktoren beeinflusst. Dabei spielt der Dispersionsgrad eine bedeutende Rolle, da zwischen dem echt gelösten und dem dispergierten Farbstoffanteil auch Gleichgewichtsbedingungen bestehen. Je feiner der Farbstoff dispergiert ist, umso rascher geht er in Lösung und lagert sich an der Faseroberfläche als hydrophobe Grenzfläche an. Durch diesen Prozess steigert er die Diffusions- und Färbegeschwindigkeit. Die Färbegeschwindigkeit wird zudem von der Geometrie des Farbstoffmoleküls und der Faserporen sowie von der Festigkeit der Bindung zwischen Farbstoff und Faser beeinflusst. Der Farbstoff wird durch physikalisch-chemische Wechselwirkungen an die Polymerfaser

gebunden. Dabei treten London-Kräfte, Van-der-Waals-Kräfte und in geringer Weise auch polare Wechselwirkungen auf. Es handelt sich daher eher um einen Lösevorgang, indem der Farbstoff in der Faser „gelöst“ und damit in den nicht kristallinen Bereichen der Faser verteilt wird. Das Farbstoffmolekül, welches einen außen liegenden Platz der Faser besetzt, muss sich lösen, um einen zweiten, tiefer gelegenen Platz besetzen zu können. Die Diffusionsgeschwindigkeit kann durch Erhöhung der Temperatur oder Verminderung der Aktivierungsenergie erhöht werden [21]. In Abbildung 1.4 sind die bei der Färbung ablaufenden Vorgänge schematisch dargestellt.

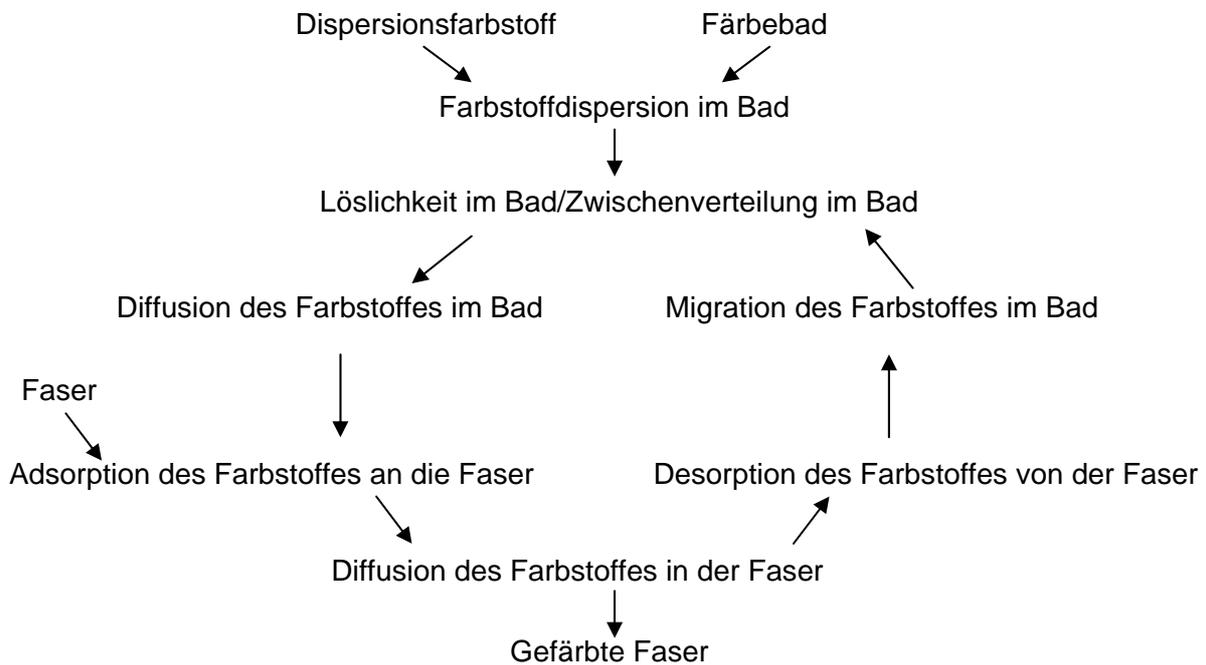


Abbildung 1.4: Vorgänge beim Färben mit Dispersionsfarbstoffen [22]

1.3.2 Der Färbeprozess

In der Textilindustrie wird zwischen zwei Färbeverfahren unterschieden: das Auszieh- und Foulardverfahren. Die im Wasser gelösten oder dispergierten Farbstoffe und Textilhilfsmittel werden als „Flotte“ bezeichnet. Das „Flottenverhältnis“ ist das Verhältnis der Masse der Ware zur Masse der Flotte. Man unterscheidet zwischen einem kurzen und einem langen Flottenverhältnis, z.B. ist 1:5 ein kurzes, 1:20 ein langes Flottenverhältnis.

Bei dem Ausziehverfahren wird der Farbstoff in Mengen von 0,1 - 1 g/L in einer langen Flotte dispergiert und diskontinuierlich auf die Faser gebracht. Dieser Vorgang wird als „Auszug des Farbstoffes aus der Flotte“ bezeichnet.

Das Foulardverfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Hier werden die Farbstoffe in einer hohen Konzentration (1 - 80 g/L) und einer sehr kurzen Flotte verwendet. Die Textilien werden nur etwa 2 bis 8 Sekunden mit der Farbflotte in Kontakt gebracht. Für die Fixierung des Farbstoffes ist eine Heißluft- oder Heißdampfpassage erforderlich (Fixierzeit von 2 bis 6 Minuten bei einer Temperatur von 140 – 160 °C, Pad-Thermofix-Verfahren).

1.3.3 Die reduktive Nachbehandlung von Polyester-Färbungen

Bei der Färbung von Polyester mit Dispersionsfarbstoffen ist ein Nachbehandlungsschritt erforderlich, um nicht fixierte Farbstoffe an der Oberfläche der Faser zu entfernen. Damit sollen die Anforderungen an hohe Waschechtheiten erfüllt werden. Die Nachbehandlung erfolgt durch eine reduktive Zerstörung der Farbstoffe mit einem Reduktionsmittel sowie durch Adsorption der Farbstoffe an aktivierten Oberflächen oder durch Komplexbildung mit geeigneten oberflächenaktiven Substanzen. In der herkömmlichen Nachbehandlung erfolgt die Reduktion mit Natriumdithionit. Der pH-Wert der Nachbehandlungsbäder muss dabei zweimal geändert werden [23, 24]:

Färbebad	-sauer
Reduktionsschritt	-alkalisch
Spülgang	-sauer (pH des Textils: 4 - 7,5)

Reduktionsmittel auf Basis von speziellen kurzkettigen Sulfinsäure-Derivaten können direkt im sauren Auszieh färbebad eingesetzt werden. Die Produkte verursachen im Abwasser der Färberei eine geringere Schwefel-Belastung (insbesondere durch Sulfite) [25]. Andere organische Sulfinsäure-Produkte (gut abbaubar, geringere Sulfit-Belastung des Abwassers) werden unter alkalischen Bedingungen verwendet [26].

1.3.4 Der Waschvorgang

Die Nachwäsche nach dem Ausziehverfahren erfolgt durch heißes Spülen (90 °C), Seifen (Dispergator) sowie abschließend nochmals durch warmes Spülen [27, 28].

Nach den oben genannten Prozessen müssen die Polyesterfasertextilien gründlich ausgewaschen werden. Nur so werden die gewünschten hohen Echtheiten erreicht.

1.4 Beschaffenheit der Textilabwässer

Die Beschaffenheit der Textilabwässer ist von Betrieb zu Betrieb sehr unterschiedlich. Sie hängt von vielen Faktoren ab, wie z.B. von der Art der Produktion und von dem zu veredelnden Substrat, von der Art der eingesetzten Textilhilfsmittel und Farbmittel sowie von dem Grad der Wiederverwendung des Wassers.

In Teilströmen können Farbstoffkonzentrationen von bis zu 10 g/L auftreten. Im Färbereiabwasser liegen die Konzentrationen im Bereich von 30 bis 1000 mg/L, im vermischten Abwasser von Textilveredlungsbetrieben meist im Bereich von 10 - 100 mg/L [29].

Das vermischte Abwasser aus Färbereien enthält neben den Farbstoffresten den größten Teil der Farbstoffstellmittel, Textilhilfsmittel, anorganische Salze und entweder einen Lauge- oder Säureüberschuss. Es hat in der Regel eine gegenüber häuslichem Abwasser erhöhte Temperatur, geringere biologische Abbaubarkeit und typischerweise auch eine Farbigkeit.

1.5 Gesetzliche Grundlagen für die Behandlung von Abwässern der Textilindustrie

Alle Mitgliedsstaaten der Europäischen Union unterliegen gemeinsamen EU-Verordnungen und -Richtlinien, die von den zuständigen Ländern in nationales Recht umzusetzen sind. In der Bundesrepublik Deutschland werden sie für die Abwasserbehandlung zurzeit als Bundesrahmengesetz festgeschrieben, da der Wasserhaushalt Ländersache ist. Die Unterschiede zwischen den Gesetzen einzelner Bundesländer sind in regionalen Anforderungen zu sehen. Zur Abwasserbehandlung ist das Wasserhaushaltsgesetz der BRD durch die

Rahmenabwasserverordnung konkretisiert. Diese Abwasserverordnung (AbwV) besteht aus 57 branchenspezifischen Anhängen, die für verschiedene Industriezweige ausgelegt sind. Für die Textilindustrie ist dies der Anhang 38.

Der Anhang 38 der Abwasserverordnung wurde zum ersten Mal am 5. September 1984 erlassen und gilt für die Textilherstellung und die Textilveredlung. Das Einleiten von Abwässern der Textilveredlung in Gewässer erfordert die Einhaltung von Grenzwerten sowohl bei der Direkt- als auch bei der Indirekteinleitung. Darüber hinaus soll durch produktions- bzw. prozessintegrierte Maßnahmen die Schadstofffracht so gering wie möglich gehalten werden. Zu diesen Maßnahmen gehören z.B. die Aufbereitung und Wiederverwendung des Waschwassers aus der Druckerei sowie die Wiederverwendung von Rest-Farbklotzflotten oder Restdruckpasten. Wenn die Wiederverwendung nicht möglich ist, wird eine Behandlung erforderlich, bei der eine Entfärbung von mindestens 95 % erreicht werden muss.

Bei der Einleitung von Textilabwasser aus der Textilfärberei in Gewässer stellt die „Farbigkeit“ des Abwassers das größte Problem dar. Die Färbung wird als Durchsichtigkeitsfarbzahl (spektraler Absorptionskoeffizient, SAK [m^{-1}]) bei den Wellenlängen 436, 525 und 620 nm mit 7, 5 und 3 m^{-1} als Grenzwerte für die Restfarbigkeit in einer qualifizierten Stichprobe oder in einer 2-Stunden-Mischprobe gemessen.

Nach einem Vorschlag des Institutes für Bioverfahrenstechnik der TU Braunschweig wird die gewichtete Farbzahl verwendet, um die Ergebnisse der unterschiedlichen Entfärbungsverfahren besser zu vergleichen:

$$\text{gew. Farbzahl} = \frac{SAK_{436nm}^2 + SAK_{525nm}^2 + SAK_{620nm}^2}{SAK_{436nm} + SAK_{525nm} + SAK_{620nm}}$$

Die gewichtete Farbzahl beträgt 5,5 m^{-1} , wenn die Grenzwerte für die spektralen Absorptionskoeffizienten bei den entsprechenden Wellenlängen in der obigen Gleichung ersetzt werden.

1.6 Behandlung von Textilabwasser

Die Textilveredlungsindustrie gehört zu den wasser- und abwasserintensivsten Branchen. Um die Anforderungen des Anhangs 38 der AbwV zu erfüllen und aus wirtschaftlichen

Gesichtspunkten, haben innerbetriebliche Maßnahmen wie die Reduzierung der Abwasserfracht [30, 31] und des Volumenstroms sowie die Rückgewinnung von Stoffen bzw. von Prozesswasser eine große Bedeutung [32, 33]. Die Abbauprodukte der synthetischen Farbstoffe können z.T. gesundheitsschädlich sein und die Umwelt belasten [34 - 36]. Umweltschonende Methoden in der Produktion [37] bzw. dem Färbeprozess werden deshalb bevorzugt [38, 39].

Zur Verminderung und Vermeidung der Abwasserfrachten sind z.B. die Wiederverwendung von Färbe- und Appreturflotten oder Kreislauf- bzw. Teilkreislaufführung möglich [40]. Diese Maßnahmen sind jedoch nicht in jedem Betrieb durchführbar.

Ein entscheidendes Kriterium für die direkte oder indirekte Einleitung des Abwassers ist die Farbigkeit (siehe Kapitel 1.5). Es gibt derzeit verschiedene Methoden, mit denen die Farbigkeit von Abwasser reduziert werden kann. Dazu gehören stofftrennende und stoffzerstörende Verfahren sowie kombinierte Abwasserbehandlungsverfahren [41]. Dispersionsfarbstoffe werden bis zum heutigen Zeitpunkt am Belebtschlamm adsorbiert, ausgeflockt oder durch Membranverfahren vom restlichen Abwasser abgetrennt und müssen kostenintensiv entsorgt werden. Aufgrund der steigenden Preise für die Entsorgung von Klärschlamm erscheint es sinnvoll, ein allgemeines Verfahren für die Behandlung von gefärbten Textilabwässern zu entwickeln, die unlösliche Farbstoffe enthalten. Ziel dieser Untersuchungen muss die Entwicklung eines Verfahrens sein, mit dem die unlöslichen Farbstoffe in Lösung gebracht werden können. Sobald die Farbstoffe in gelöster Form vorliegen, kann ein weiterer Abbau mit den bekannten Verfahren erfolgen.

1.6.1 Stofftrennende Verfahren

Die Anwendung der stofftrennenden Verfahren beinhaltet keinen echten Abbau der Schadstoffe, sodass das Problem nur in andere Bereiche verlagert wird. Beispielsweise müssen Schlämme, die in stofftrennenden Verfahren anfallen, anderweitig entsorgt werden. Die zurzeit wichtigsten stofftrennenden Verfahren werden im Folgenden beschrieben.

1.6.1.1 Fällung/Flockung

Die Behandlung von Textilabwasser mittels Fällung/Flockung wird seit mehr als 100 Jahren praktiziert [42]. Sie ist die am weitesten verbreitete Methode zur Abwasserbehandlung in den

Textilbetrieben. Die Farbstoffe werden dadurch in einen mechanisch abtrennbaren Zustand überführt. Als Fällungs- bzw. Flockungsmittel werden Eisen- und Aluminiumsalze unter Zugabe von Kalkmilch oder Natronlauge zur pH-Stabilisierung verwendet (siehe DIN EN 888 und DIN EN 881). Hochmolekulare Polyelektrolyte dienen als Flockungshilfsmittel. Fällungs- und Flockungsvorgänge finden meistens gleichzeitig statt. Um den Schlammanfall einzuschränken, müssen die Bedingungen, unter denen die Fällung/Flockung erfolgen soll (pH-Wert, Chemikalieneinsatz, Turbulenzverhältnisse), sorgfältig ermittelt werden. Ein spezielles Flockungsverfahren stellt die Elektroflotation dar. Dabei werden Eisen und/oder Aluminium als Opferanoden verwendet. Durch das elektrochemische Auflösen dieser Metalle werden die benötigten Kationen aufsalzungsfrei in die Lösung gebracht. Während der Elektrolyse erhöht sich der pH-Wert der Lösung, sodass sich aus dem aufgelösten Metall Metallhydroxide gebildet werden. Die Wasserinhaltsstoffe können sich dann langsam an die gebildeten Hydroxidflocken anlagern. Die Opferanoden müssen in regelmäßigen Zeitabständen erneuert werden [43].

1.6.1.2 Adsorptionsverfahren

Die Adsorption ist eine einfache Methode zur Behandlung von Textilabwasser. Die im Abwasser gelösten Inhaltsstoffe werden an die Oberfläche eines Adsorbens angelagert und physikalisch oder chemisch gebunden. Aktivkohle hat sich als Adsorptionsmittel mit sehr guten Eigenschaften für unterschiedliche Farbstoffklassen erwiesen [44 - 46]. Diese Eigenschaften sind nach Herkunft und Herstellungsart unterschiedlich [47]. Die adsorbierten Substanzen können anschließend weitergehend behandelt werden. Beispielsweise erfolgt beim Katox-Verfahren deren Zersetzung durch Mikroorganismen, die auf einer Oberfläche angesiedelt sind [48]. Da die Aktivkohle kostenintensiv ist, wird sie nach der Anwendung üblicherweise regeneriert. Braunkohlestaub hat sich wegen seiner guten Adsorptionseigenschaften und seines günstigen Preises ebenfalls als Adsorbens bewährt. Die Methode ist nicht geeignet für höher konzentrierte Abwässer.

1.6.1.3 Membranverfahren

Membranverfahren sind eine verhältnismäßig neue Technologie, die inzwischen in der kommunalen und industriellen Abwasserreinigung zum Einsatz kommt. Zu diesen Verfahren zählen die Ultrafiltration, die Nanofiltration und die Umkehrosmose, die bei verschiedenen Drücken betrieben werden [49]. In einigen Pilotanlagen sind Abwässer aus dem Waschvorgang nach der Färbung mit Reaktivfarbstoffen filtriert worden. Die Ultrafiltration zeigte sich dabei als ungeeignet für die Entfärbung. Hingegen hat sich die Nanofiltration als eine geeignete Methode erwiesen (Entfärbung von 85 - 100 %) [50 - 53]. Die Umkehrosmose entsalzt die Abwässer beträchtlich (NaCl-Rückhaltung 93 %), ist aber im Vergleich zur Nanofiltration etwas ungünstiger für den Farbstoffrückhalt [54, 55]. Die Filtrationsverfahren führen zu einer Aufkonzentrierung der organischen Stoffe im Retentat. Der Nachteil der Membranverfahren ist das Membranfouling (Rückgang der Permeabilität der Membran), das hervorgerufen wird durch biologischen Aufwuchs und/oder organische bzw. anorganische Ablagerungen an der Membranoberfläche. Besonders bei Abwässern, die Dispersionsfarbstoffe enthalten, werden die Membranen schnell belegt [56].

1.6.2 Stoffzerstörende Verfahren

Die Anwendung der stoffzerstörenden Verfahren führt zu einem echten Abbau der organischen Abwasserinhaltsstoffe. Der Abbaugrad ist verfahrensabhängig und kann bis zur vollständigen Mineralisierung reichen. Die Schlammengen sind wesentlich geringer als bei den stofftrennenden Verfahren.

Am bedeutsamsten sind derzeit die biologischen, chemischen und elektrochemischen Behandlungsverfahren, die im Folgenden näher beschrieben werden.

1.6.2.1 Abbau durch Mikroorganismen

Der biologische Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe erfolgt routinemäßig in kommunalen Kläranlagen und in vielen Industriebereichen.

Über den biologischen Abbau von Dispersionsfarbstoffen weiß man wenig, obwohl diese sehr

verbreitet sind, gerade bei der Färbung von Polyester. Zu dem in der Textilindustrie am meisten verwendeten Dispersionsfarbstoff Disperse Blue 79 gibt es von Cruz und Buitrón Untersuchungen zum biologischen Abbau [57]. Sie führten Versuche durch, bei denen der Abbau von Disperse Blue 79 in einem anaeroben und nachfolgend in einem aeroben Bioreaktor untersucht wurde [58]. In der anaeroben Stufe wurde ein Abbau von 98 % bei 72 Stunden Reaktionszeit und einer Ausgangskonzentration von 114 mg/L erreicht. Eines der Abbauprodukte konnte mittels HPLC (Vergleich mit einem Standard) als 2-Brom-4,6-dinitroanilin (BDNA) identifiziert werden. Dieser Stoff wird als toxisch und mutagen eingestuft [57]. In dem aeroben Bioreaktor wurden die anaerob entstandenen Amine innerhalb von 24 Stunden zu 65 % abgebaut. Der langsame biologische Abbau hängt vermutlich mit der Struktur bzw. dem Bromsubstituenten zusammen. Der Farbstoff Disperse Blue 79 sowie BDNA konnten 1985 - 1987 im Wasser und im Sediment des Flusses Yamaska in Quebec, Kanada nachgewiesen werden [59]. Dies verdeutlicht, dass die Maßnahmen zur Abwasserreinigung unzureichend waren.

Azofarbstoffe werden unter anaeroben Bedingungen, wie sie in natürlichen Gewässern und auch Faultürmen anzutreffen sind, zu aromatischen Aminen reduziert [60]. Diese Amine werden anaerob oft nicht weiter abgebaut [61, 62]. Da jedoch 59 % aller Dispersionsfarbstoffe Azofarbstoffe sind (siehe Tabelle 1.2) und die aromatischen Amine überwiegend als genotoxisch eingestuft werden [63 - 65], ist für einen weitergehenden Abbau ein zusätzliches Behandlungsverfahren erforderlich [66 - 68]. Ein aerober biologischer Reaktor hat sich als ungeeignet für diesen Zweck erwiesen, da dort zum Teil stabile und sehr gut wasserlösliche aromatische Amine entstehen [69].

1.6.2.2 Chemische Oxidation

Die am häufigsten eingesetzten Verfahren zur oxidativen Behandlung von Abwasser sind:

- Ozonung
- Umsetzung mit Peroxiden (Wasserstoffperoxid, Peroxodisulfat, Peressigsäure)
- Umsetzung mit Fenton's Reagenz
- Photooxidation

Ozon zählt mit einem Redoxpotential von 2,07 V zu den stärksten Oxidationsmitteln [70]. In Deutschland wird Ozon sehr häufig zur Trinkwasseraufbereitung sowie zur Abwasser-

behandlung eingesetzt. In dem Verbundprojekt OXITEX wurde die Ozonung von Reaktivfarbstoffen untersucht [71]. Es konnte gezeigt werden, dass Ozon sehr geeignet zur Abwasserbehandlung von wasserlöslichen Farbstoffen ist. Diese Methode findet bereits Anwendung in einigen Textilbetrieben.

Bei der Ozonung von organischen Substanzen spielen verschiedene Reaktionswege eine Rolle. Bei niedrigen pH-Werten reagiert Ozon direkt mit dem Substrat. Primärer Schritt bei ungesättigten Verbindungen ist die elektrophile 1,3-dipolare Cycloaddition (*Criegee-Mechanismus*) [72]. Im alkalischen Medium wird die Bildung von Hydroxylradikalen gefördert [73, 74], die ein noch stärkeres Redoxpotential als Ozon besitzen (2,8 V) [75]. Wasserlösliche Farbstoffe lassen sich durch eine Ozonbehandlung effektiver entfärben als wasserunlösliche Farbstoffe (z.B. Dispersionsfarbstoffe) [76]. Dafür ist das Zweiphasensystem (Partikel/Lösung) verantwortlich, das ungünstig für den Kontakt von Ozon mit dem Substrat ist [77]. Ferner ist zu beachten, dass bei hohen Tensidkonzentrationen ein starkes Schäumen der Reaktionsmischung auftritt, das sich nachteilig auf den Behandlungsprozess auswirken kann [78].

Bei der Ozonung bleibt die CSB-Reduzierung hinter der Entfärbung zurück. Als Endprodukte einer Totaloxidation bzw. vollständigen Mineralisierung entstehen neben CO_2 und H_2O organische Säuren und anorganische Anionen wie NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} [78]. Generell ist bei oxidativen Verfahren die Wirkung des Oxidationsmittels auf die in der Regel vorhandenen Cl^- -Ionen kritisch zu betrachten. Durch die Oxidation der Cl^- -Ionen zu Cl^\bullet oder ClO^\bullet besteht die Gefahr der Bildung chlorierter aromatischer Verbindungen, die zum einen ein hohes toxisches Potential aufweisen, zum anderen in der Regel schwer abbaubar sind. *Amy et al.* zeigten jedoch, dass diese Gefahr bei der Verwendung von Ozon als Oxidationsmittel nicht besteht [79].

Der Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Entfärbung von farbigen Abwässern erfolgt in der Regel in Gegenwart katalytischer Mengen von Schwermetallsalzen (Fe^{2+} , Fenton's Reagenz) [80 - 83] bzw. UV-Strahlung [84 - 86]. Der strahlungsinduzierten Reaktion wird ein radikalischer Mechanismus zugrunde gelegt. Zwar konnte gezeigt werden, dass mit dem System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ alle Farbstoffe entfärbt werden können, jedoch liegt die Abnahme des CSB, insbesondere bei Küpen-, Dispersions- und Direktfarbstoffen unter 30 %. Die aufgeschlammten Eisensalze (Fenton's Reagenz) sind jedoch von nicht abgebauten bzw. unlöslichen Bestandteilen des Abwassers kaum abtrennbar und müssen kostenintensiv

entsorgt werden. Gleiches gilt für die Photooxidation. Bei der Photooxidation werden Schwermetalloxide wie TiO_2 oder WO_3 mit UV-Strahlung belichtet. Die in den Halbleitern durch die Belichtung gebildeten Elektronen/Loch-Paare können an chemischen Reaktionen teilnehmen. Die Elektronen-Löcher weisen ein hohes Oxidationspotential auf und ermöglichen einen oxidativen Abbau von organischen Schadstoffen, während die Leitungsbandelektronen reduzierende Wirkung haben. Die Effizienz der Entfärbung ist stark vom pH-Wert, der Temperatur sowie der Konzentration und Art gelöster anorganischer Salze bzw. der Konzentration der Schwermetalloxide abhängig [87, 88]. *You et al.* führten Untersuchungen mit dem System UV/ TiO_2 durch [89]. Die Entfärbung tritt im Falle von Azofarbstoffen durch die Spaltung der Azobrücke sehr schnell ein. Der Abbau der Zwischenprodukte dauert jedoch wesentlich länger. Die Toxizität der Proben nimmt nach der Behandlung ab.

Neben Wasserstoffperoxid wird in letzter Zeit auf Peroxodisulfat zurückgegriffen, das mit einem Redoxpotential von 2,18 V [90] eines der stärksten Oxidationsmittel darstellt [91 - 95]. Das thermisch labile Peroxodisulfat zerfällt beim Erhitzen in Sulfat-Anion-Radikale. Im neutralen Milieu ist von einer direkten Reaktion des Farbstoffs mit den Sulfat-Radikal-Anionen auszugehen. Im alkalischen Milieu läuft die Oxidation über Hydroxylradikale, die durch die Reaktion der Sulfat-Radikal-Anionen mit Wasser entstehen. Bisher sind lediglich Untersuchungen zur Abnahme der Farbigkeit [94, 95] und zur Strukturaufklärung der Zwischenprodukte durchgeführt worden [94]. Ein Vergleich der gängigsten Oxidationsverfahren findet sich bei *Ruppert et al.* [96], *Uygun* [97], *Arslan et al.* [98] sowie bei *Aplin und Waite* [99].

1.6.2.3 Elektrochemische Verfahren

Die Entfärbung von Reaktivfarbstoff-Abwässern durch kathodische Reduktion ist bereits im Rahmen eines technischen Betriebsversuches im Einsatz. Sie ist von besonderem Interesse, weil die Bildung unlöslicher Sedimente und Schlämme, welche weitere Entsorgungskosten verursachen, vermieden wird.

Die reduktive Entfärbung konzentrierter Restflotten erfolgt mit einer symmetrisch aufgebauten Mehrkathodenzelle. Zwei Kathodengruppen aus je 10 Kathoden arbeiten jeweils gegen eine gemeinsame Anode. Die Zelle wird als geteilte Zelle ausgeführt, da Kathoden- und Anodenraum durch eine Kationenaustauschermembran getrennt werden. Dadurch wird die

Bildung adsorbierbarer Halogenverbindungen (AOX) aus dem stets im Katholyt vorhandenen Chlorid vermieden. Das Kathodenmaterial kann beispielsweise aus einem Siebgewebe aus Edelstahl bestehen und das der Anode aus einer Pt/Mischoxid beschichteten Titanelektrode. Der Reaktionsverlauf an der Kathode wird als sehr komplex angegeben. Es wird angenommen, dass zunächst die Bildung von Hydrazoneverbindungen, dann deren Reduktion oder Umlagerung und schließlich eine Spaltung der N-N-Bindung erfolgt. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden weiter zu stabilen Aminen reduziert (siehe Abbildung 1.5).

Nach Autorenangaben wurde in der Summe eine Entfärbung über die Extinktion erreicht, die bei den charakteristischen Wellenlängen der DFZ: 445 nm mit 81 %, 520 nm mit 87 % und 620 nm mit 69 % angegeben wird [100].

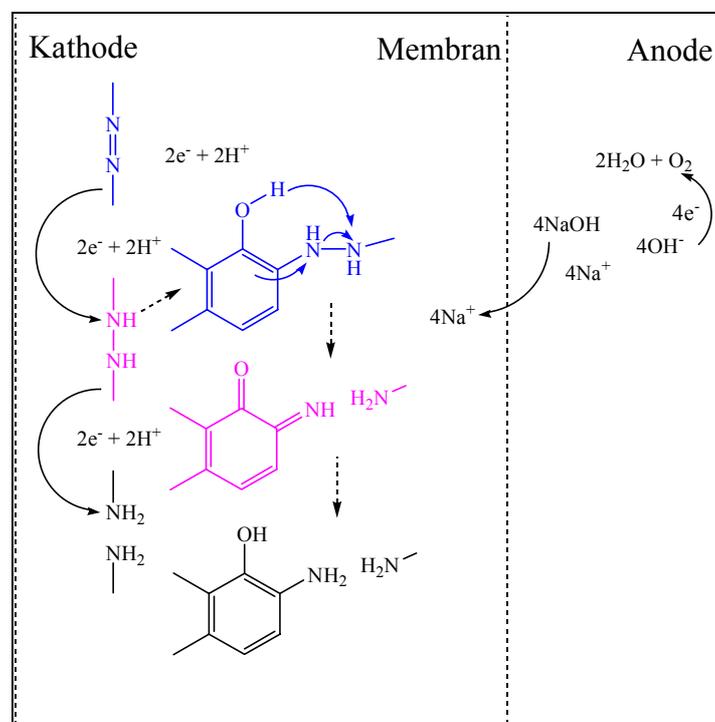


Abbildung 1.5: Kathodische Reduktion: Reaktionsmechanismus/Azofarbstoffe [100]

Erst seit kurzer Zeit wird in einer Anlage der Fa. Riedel & Tietz GmbH in Limbach-Oberfrohna eine Kombination aus kathodischer Reduktion und Membranfiltration zur Entfärbung von farbstoffbelasteten Abwässern der Textilveredlungsindustrie erfolgreich angewendet. Die Aufkonzentrierung des Abwassers aus der Reaktivfarbwäsche erfolgt mit einer keramischen Nanofiltrationsmembran. Das nahezu farblose Filtrat wird in die

biologische Kläranlage der Kommune eingeleitet. Das Konzentrat der Filtration wird mit dem Konzentrat der Färbung (KKV-Verfahren) elektrochemisch behandelt und im entfärbten Zustand in die Kläranlage eingeleitet.

Eine weitere Methode zur Entfärbung ist die elektrochemische Oxidation [101 - 106]. Es wird davon ausgegangen, dass sich an der Anode durch die Oxidation von Wasser hochreaktive Spezies bilden (O^\bullet , HO^\bullet , H_2O_2 , O_3), die ihrerseits den Farbstoff oxidieren. Die Effizienz dieser Methode hängt stark von der Chlorid-Ionen-Konzentration der Färbeflotte ab [107]. Das lässt den Schluss zu, dass chlorhaltige Intermediate wie Cl^\bullet , OCl^\bullet etc. den Hauptbeitrag zur Entfärbung leisten. In den entsprechenden Publikationen wird lediglich auf die nahezu vollständige Entfärbung sowie auf die Änderung des CSB- und BSB₅-Werts eingegangen, nicht jedoch auf den AOX-Wert. Aufgrund der Beteiligung chlorhaltiger Spezies an der Oxidation ist diese Methode im Hinblick auf mögliche chlorierte Produkte kritisch zu betrachten. *Jia und Yang* sowie *Chen und Chou* führten die elektrochemische Oxidation in Gegenwart von H_2O_2 durch. Die dabei gebildeten Hydroxylradikale ergaben eine Entfärbungsrate von über 90 % und eine Reduzierung des TOC von über 60 % [108, 109]. Beim Einsatz von nicht korrosionsbeständigen Eisenelektroden werden neben hochreaktivem Sauerstoff Eisenionen gebildet, die einen katalytischen Effekt auf die Oxidation der Farbstoffe haben. Durch den Anstieg des pH-Wertes in der Nähe der Elektroden entsteht ferner Eisenhydroxid, das als Flockungsmittel dienen kann.

1.7 Analytik von Dispersionsfarbstoffen und deren reduktiven und oxidativen Abbauprodukten

1.7.1 Flüssigchromatographie

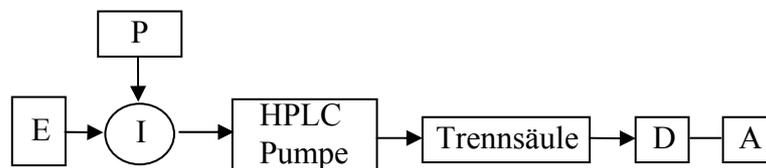
Die Chromatographie umfasst eine Reihe von Trennmethoden, bei denen Verbindungen aus komplexen Gemischen durch Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase getrennt werden. Die Chromatographie wurde im Jahre 1903 von dem russischen Botaniker Michael S. Tswett erfunden, der diese Methode zur Trennung von verschiedenen Pflanzenpigmenten, Chlorophyllen und Xanthophyllen benutzte. Das Interesse an diesen Methoden

wuchs mit der Einführung der Verteilungschromatographie durch Archer J. P. Martin und Richard L. M. Synge, die dafür im Jahre 1952 den Chemienobelpreis erhielten.

In allen chromatographischen Trennverfahren wird die Probe zusammen mit der mobilen Phase kontinuierlich an der stationären Phase entlangbewegt. Die beiden Phasen sind nicht miteinander mischbar. Die Trennung erfolgt durch Unterschiede in der Wechselwirkung der Analyten mit den beiden Phasen bedingt durch deren unterschiedliche Polarität und Struktur.

Die klassische Säulenflüssigkeits-Chromatographie wurde zur HPLC (high performance liquid chromatography) weiterentwickelt [110 - 112]. Bei der HPLC wird eine wesentlich höhere Peakauflösung erreicht, die Analysendauer ist drastisch kürzer und die Empfindlichkeit ist erheblich besser.

In Abbildung 1.6 ist der schematische Aufbau einer modernen HPLC-Anlage dargestellt.



- E: Eluentenreservoir
- P: Probe
- I: Injektor
- D: Detektor
- A: PC mit Auswertesoftware

Abbildung 1.6: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage

Für analytische Zwecke werden Säulen mit einem inneren Durchmesser (ID) von 2 bis 5 mm und einer Länge von 5 bis 30 cm verwendet. Das typische Packungsmaterial besteht aus mikroporösen Kügelchen mit Durchmessern von 1,5, 3, 5 und 10 μm oder aus porösen Monolithen [113, 114]. Für präparative Anwendungen werden größere Säulen (ID bis zu einigen Zentimetern) verwendet. Mikrosäulen (ID: 0,2 - 1 mm) werden für spezielle Anwendungen eingesetzt, z.B. wenn mit einer sehr kleinen Probemenge gearbeitet wird. Die Empfindlichkeit wird dabei erhöht und der Lösemittelverbrauch reduziert [115, 116]. In Abhängigkeit vom Trennproblem werden stationäre Phasen mit unterschiedlich modifizierter Oberfläche verwendet. Wenn die stationäre Phase polarer als die mobile Phase ist, spricht man von Normal Phase (NP) Chromatographie. In der Reversed Phase (RP) Chromatographie ist die mobile Phase polarer als die stationäre Phase. Die am häufigsten verwendete RP-Phase

ist ein chemisch gebundenes Octadecylsilan (RP-18). Bereits 1997 wurden in 70 % der HPLC-Trennungen RP-Säulen eingesetzt [117].

Die Trennleistung einer Säule wird größer, je länger die Säule und je kleiner der Partikeldurchmesser ist. Um den erforderlichen Druck zu erzeugen, der zum Durchpressen der mobilen Phase benötigt wird, werden Hochdruckpumpen (bis zu 1000 bar) verwendet.

1.7.2 Massenspektrometrie

Das Grundprinzip der Massenspektrometrie besteht in der Erzeugung von Ionen aus organischen oder anorganischen Substanzen und in der Trennung der Ionen nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis. In Bezug auf das Masse/Ladungs-Verhältnis und die Häufigkeit der Ionen lassen sich qualitative und quantitative Aussagen treffen. Der Analyt kann unter anderem durch Beschuss mit Elektronen, Ionen/Molekül-Reaktionen oder Wechselwirkung mit Licht ionisiert werden. Alternativ kann die Ionisierung durch thermische oder elektrische Energie erfolgen. Die erzeugten Ionen sind ionisierte Atome, Moleküle, Cluster oder deren Fragmente [118, 119].

Der schematische Aufbau eines Massenspektrometers ist in Abbildung 1.7 dargestellt. Die Hauptkomponenten des Gerätes sind die Ionenquelle, der Massenanalysator und der Detektor. Die Ionenquelle wird heute sehr oft mit dem Einlasssystem in einem Bauteil kombiniert. In diesem Fall wird die Probe in dem Einlasssystem in die Gasphase überführt (sofern sie nicht gasförmig vorliegt). Die am meisten verwendeten Ionisierungstechniken für die Kopplung mit der HPLC sind derzeit ESI (Electrospray Ionisation) und APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation). Der Massenanalysator dient zur Trennung der gebildeten Ionen. Häufig werden das magnetische und elektrische Sektorfeld, der Quadrupol-Massenfilter (Q), das Flugzeitmassenspektrometer (TOF), der Quistor (Ionenfalle) und das Ionencyclotronresonanz-Spektrometer (ICR) verwendet. Als Detektoren werden Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) und Vielkanalplatten (Microchannelplates, MCP) eingesetzt.



Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers

Durch die rasante Software-Entwicklung in den letzten Jahren wird das Datenverarbeitungssystem nicht nur zur Verarbeitung und Auswertung von umfangreichen Datenmengen, sondern auch zur Gerätesteuerung eingesetzt. Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer ist in Abbildung 1.8 schematisch dargestellt. Es handelt sich um ein QuadrupolTOF-Massenspektrometer (QTOF-UltimaAPI) der Firma Micromass, das im Wesentlichen aus einem Quadrupol, einer Stoßzelle und einem Flugzeitmassenanalysator aufgebaut ist.

Durch die Geräteeinstellungen kann zwischen der V- und W-Optik gewechselt werden. Bei der V-Optik werden die Ionen auf dem Weg zum Detektor durch einen Ionenreflektor (Reflektron) einmal umgelenkt, bei der W-Optik dagegen dreimal. Dadurch wird die Flugstrecke verlängert und die Auflösung durch den fokussierenden Effekt des Reflektrons verbessert (V-Modus: ≤ 10.000 ; W-Modus: ≤ 20.000). Die V-Optik hat den Vorteil, dass die Empfindlichkeit höher ist (Faktor 3 - 4). Mithilfe des Lockspray-Verfahrens können mit diesem Gerät Präzisionsmassen bestimmt werden (Siehe Kapitel 1.8).

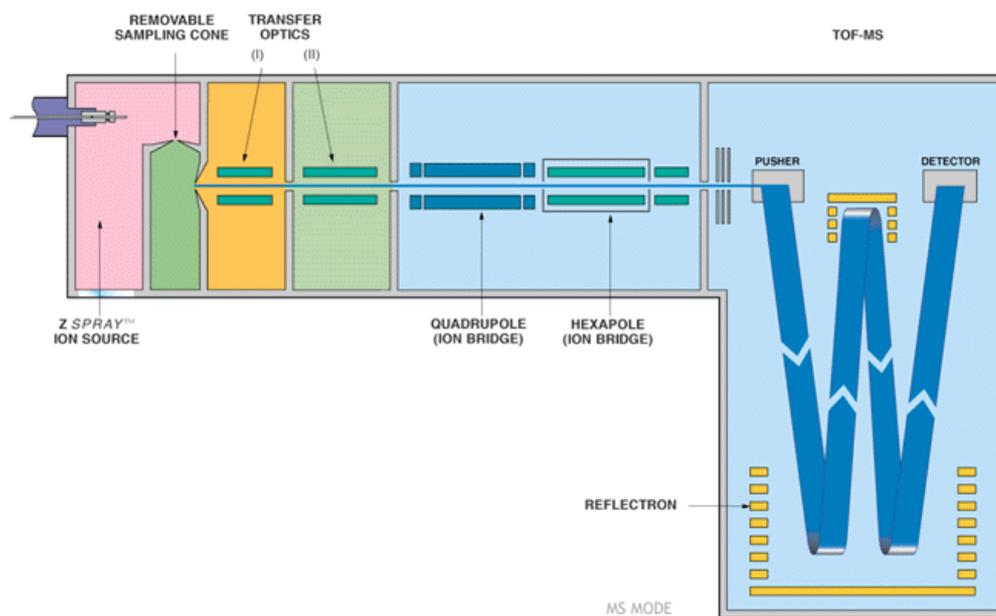


Abbildung 1.8: Q-TOF-Massenspektrometer der Firma Micromass

1.7.3 Kopplung von Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie

Zur Kopplung von HPLC und MS müssen die im Eluat gelösten Substanzen in die Gasphase überführt und ionisiert werden. Anschließend erfolgt der Transfer der gebildeten Ionen in das

Hochvakuum des Massenspektrometers. Zu diesem Zweck dient das Interface. Abhängig vom Einsatzzweck werden verschiedene LC-Methoden, Interfacetypen und Massenspektrometer miteinander kombiniert.

1.7.4 Gaschromatographie

Experimentell gelang die erste gaschromatographische Trennung Martin und James im Jahre 1952 [120]. Im Gegensatz zu den anderen chromatographischen Trennmethoden wird bei der Gaschromatographie ein Gas als mobile Phase verwendet. Die mobile Phase dient nur dem Transport der Analyten und tritt nicht mit diesen in Wechselwirkung.

Das Trennprinzip beruht auf zwei unterschiedlichen Effekten: dem Dampfdruck der Analyten und deren Wechselwirkung mit der stationären Phase.

Im Vergleich zur HPLC weist die konventionelle GC hohe Peakkapazitäten auf. Trotzdem reicht die Trennleistung bei der Analyse von komplexen Gemischen oftmals nicht aus [121 - 124]. Um eine höhere Trennleistung zu erreichen, wurden multidimensionale GC-Methoden entwickelt, bei denen die Trennung der Analyten mit Hilfe von zwei oder mehreren Säulen unterschiedlicher Selektivität erfolgt.

1.7.4.1 Comprehensive zweidimensionale Gaschromatographie (GCxGC)

Bei der comprehensiven zweidimensionalen Gaschromatographie (GCxGC) wird im Gegensatz zu den konventionellen zweidimensionalen GC-Methoden (GC-GC) die gesamte Probe auf die zweite Säule gegeben. Hierbei wird versucht, die Trennung der Analyten über ihren Dampfdruck auf der ersten Säule (1. Dimension) und die Trennung der Analyten über ihre Wechselwirkung mit der stationären Phase auf der zweiten Säule (2. Dimension) zu erreichen. Die Entkoppelung der Trennmechanismen und Durchführung der Trennung in zwei Dimensionen wird als Orthogonalität bezeichnet [125]. Der schematische Aufbau eines GCxGC Systems ist in Abbildung 1.9 dargestellt.

Die erste GC-Kapillare (1. Dimension) ist unpolar. Nach Verlassen dieser Säule gelangen die Analyten zur Modulator. Dort werden die ankommenden Analytzone in der vorgegebenen Modulationszeit (z.B. 4 s) in Fraktionen zerlegt. Bei Verwendung eines Kryo-Modulators erfolgt die Fraktionierung durch Abkühlung eines kleinen Kapillarabschnitts der 2. Säule. Die

damit verbundene Immobilisierung der Analyten führt gleichzeitig auch zu einer Fokussierung. Durch anschließende Erwärmung werden die Analyten remobilisiert und auf die polare GC-Kapillare (2. Dimension) überführt. Die Analysenzeit auf der zweiten Säule soll nicht länger sein als die Modulationszeit. Als unpolare stationäre Phasen werden in der GC Dimethylpolysiloxan oder 5 % Phenylen - 95 % Dimethylpolysiloxan verwendet. Als polare stationäre Phasen werden häufig Polyethylenglycol (Carbowax) oder 35-50 % Phenylen - 65-50 % Dimethylpolysiloxan eingesetzt.

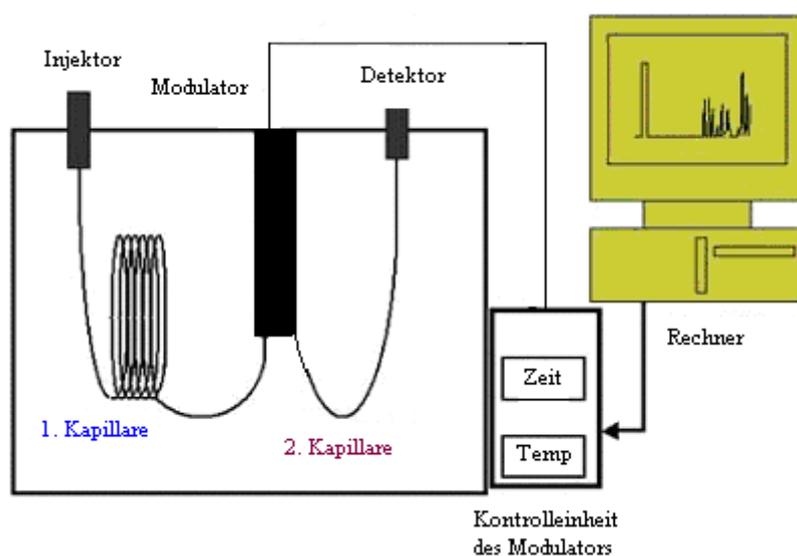


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung eines GCxGC-Systems

Obwohl in den letzten Jahren verschiedene Modulatoren entwickelt worden sind, hat sich die Kryo-Modulation durchgesetzt. Besonderes verbreitet ist der Kryo-Modulator (longitudinal modulation cryogenic system (LMCS)), der im Jahre 1997 von Marriot und Kinghorn entwickelt wurde [126 - 129]. Das in dieser Arbeit verwendete GCxGC-System der Firma LECO arbeitet mit einem 4-Jet-Modulator, eine Weiterentwicklung des LMCS-Systems. Dieser Modulator besteht aus jeweils zwei „Cold-“ und „Hot-Jets“. Der Kapillarabschnitt, in dem die Modulation stattfindet, wird abwechselnd mit kaltem und heißem Stickstoff bedampft. Die Kühlung erfolgt durch den Wärmeaustausch des gasförmigen Stickstoffs mit flüssigem Stickstoff, wobei Temperaturen bis zu -100 °C erreicht werden. In diesem Fall ist auch die Modulation von stark flüchtigen Substanzen möglich [130]. Als Detektor wird im System der Fa. LECO ein TOF-MS eingesetzt, das eine für die GCxGC ausreichende Datenaufnahmerate gewährleistet und gleichzeitig, in Kombination mit der GCxGC, Informationen über die chemische Konstitution der Analyten ermöglicht.

1.8 Bestimmung von Präzisionsmassen

Das in dieser Arbeit verwendete Flugzeitmassenspektrometer QTOF-UltimaAPI der Firma Micromass ermöglicht die Bestimmung von Präzisionsmassen. Dazu wurde ein Locksprayverfahren in Verbindung mit der W-Optik des Massenspektrometers (siehe Abbildung 1.9) verwendet. Mit dieser Methode können Massen mit einer Abweichung kleiner 5 ppm zum theoretischen Wert gemessen werden.

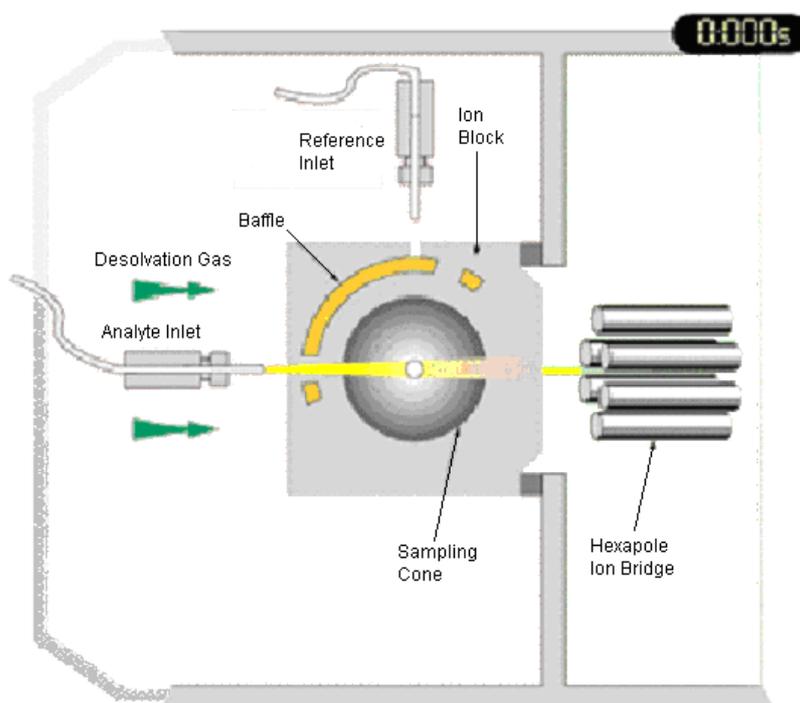


Abbildung 1.10: Locksprayverfahren der Firma Micromass

Die Präzisionsmassen ermöglichen die Bestimmung von Summenformeln. Wenn die Summenformel bekannt ist, ist in einigen Fällen auch eine Strukturaufklärung möglich. Dazu müssen jedoch genügend Informationen über die Verbindung vorhanden sein, damit über Plausibilitätsbetrachtungen ein Strukturvorschlag erfolgen kann. Zudem werden Präzisionsmassen genutzt, um bekannte Verbindungen zu identifizieren. Bei der Präzisionsmassenbestimmung wird parallel zur eigentlichen Messung eine Standardsubstanz (Locksubstanz) gemessen, deren theoretischer Wert bekannt ist. Mit dieser Lockmasse kann eine Korrektur der zu bestimmenden Massen erfolgen. Zu diesem Zweck wird die Locksprayquelle verwendet, die eine zweite Elektrosprayquelle enthält, die senkrecht zum Analyten Inlet positioniert ist. Eine sich schnell drehende Kassette verschließt bzw. öffnet abwechselnd den

Weg für das Spray des Analyten (fünf Sekunden) oder des Standards (eine Sekunde). Als Standard werden Verbindungen gewählt, die im gleichen Massenbereich liegen wie der Analyt [131]. In dieser Arbeit wurde Phosphorsäure als Locksubstanz verwendet.

1.9 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der chemischen und elektrochemischen Reduktion von ausgewählten Dispersionsfarbstoffen. Dabei sollen mit modernen analytischen Methoden die entsprechenden Abbauprodukte charakterisiert werden. Die chemische Reduktion soll mit verschiedenen Reduktionsmitteln bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen erfolgen. Auf diese Weise können die unterschiedlichen Produktspektren aufgeklärt werden. Die Variation der stöchiometrischen Verhältnisse der Reduktionsmittelmenge bei konstanter Farbstoffkonzentration soll zudem Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf des jeweiligen Reduktionsverfahrens ermöglichen. So soll die Frage geklärt werden, ob auch bei höheren Konzentrationen des Reduktionsmittels stabile Zwischenprodukte gebildet werden, oder ob ein weitergehend unspezifischer Abbau erfolgt. Auch die Annahme, dass aus der Reduktion von Azoverbindungen vorwiegend aromatische Amine hervorgehen, soll untersucht werden.

Weiterhin soll ein effizientes Verfahren zur kathodischen Reduktion der wasserunlöslichen Dispersionsfarbstoffe entwickelt werden, um diese zum Teil zu entfärben und in einen wasserlöslichen Zustand zu überführen. Mit diesem Verfahren soll eine weiterführende Behandlung der Farbstofflösungen in einer wirtschaftlichen Abwasserbehandlungsanlage ermöglicht werden.

Die Strukturaufklärung der Abbauprodukte soll im wesentlichen mit zwei Analysensystemen erfolgen. Mithilfe der RP-Chromatographie in Verbindung mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (LC-QTOF mit ESI) können höhermolekulare bzw. wasserlösliche Produkte anhand der gemessenen Präzisionsmasse hinsichtlich ihrer Summenformel und ggfs. Struktur charakterisiert werden (siehe Kapitel 1.8). Kleinere unpolare Verbindungen sollen mittels GCxGC-(TOF)MS erfasst werden. Hier ist eine Identifizierung der über Elektronenstoß ionisierten Analyten mit umfangreichen Datenbanken bzw. Vergleichssubstanzen möglich. Zur Anreicherung und Abtrennung der Abbauprodukte von störenden Matrixkomponenten (Salze, Dispergiemittel, Tenside) sollen geeignete Probenaufbereitungsverfahren erarbeitet werden.

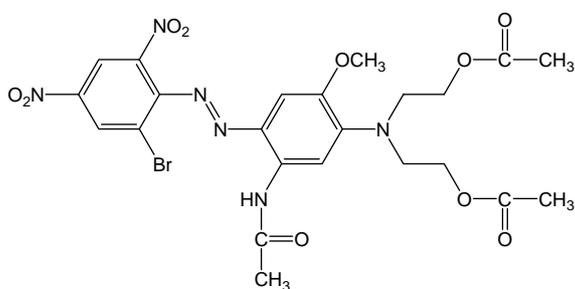
2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Auswahl der Dispersionsfarbstoffe

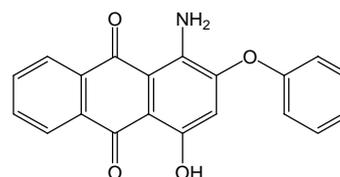
Die Auswahl der Dispersionsfarbstoffe erfolgte gemeinsam mit dem Farbstoffhersteller DyStar. Bei den Auswahlkriterien wurden die industriell häufig verwendeten Chromophorklassen berücksichtigt (siehe Tabelle 1.2). Die Farbstoffe wurden als Handelsware und in reiner Form als Presskuchen bereitgestellt. In der Handelsware sind neben dem Farbstoff vor allem größere Mengen an Dispergiermittel (ca. 50 %) enthalten.

Die ausgewählten Farbstoffe wurden am Anfang chemisch reduziert, um eine Aussage über den Reduktionsvorgang und die dabei entstehenden Produkte zu machen. Dabei wurde herausgefunden, dass der Farbstoff Disperse Blue 79:1 hydrolyseempfindlich (siehe Kapitel 2.3.1.1) und damit für die elektrochemische Reduktion nicht geeignet ist.

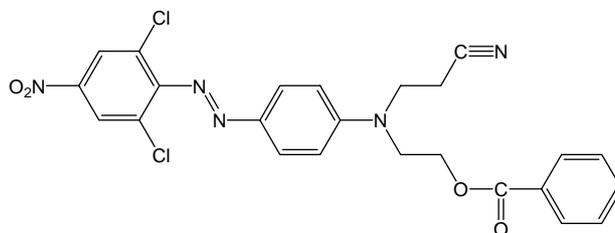
Bei Disperse Blue 79:1 und Disperse Orange 62 handelt sich um Azofarbstoffe, der Farbstoff Disperse Red 60 ist ein Anthrachinonderivat. Die Strukturen der ausgewählten Farbstoffe sind im Folgenden gezeigt:



C.I. Disperse Blue 79:1



C.I. Disperse Red 60



C.I. Disperse Orange 62

2.2 Einrichtung der Analytik

2.2.1 Auswahl der chromatographischen Methode

Bei dem reduktiven und oxidativen Abbau von Dispersionsfarbstoffen entsteht ein komplexes Produktgemisch, das sich über einen breiten Polaritätsbereich erstreckt. Für die Analyse dieser Verbindungen mit z.T. deutlich unterschiedlichen Eigenschaften wurden verschiedene chromatographische Verfahren verwendet. Für mittelpolare bis polare Abbauprodukte wurde die LC-MS als Analysenmethode eingesetzt, während die weniger polaren niedermolekularen Abbauprodukte mit der GCxGC-(TOF)MS analysiert wurden.

Bei den LC-MS-Untersuchungen wurde die Elektrosprayionisation (ESI) als Ionisationsmethode gewählt. Die ausgewählten Dispersionsfarbstoffe besitzen basische Amino- bzw. Azofunktionen, sodass diese nach Protonierung leicht im positiven Modus der ESI-Quelle nachgewiesen werden können. Die Elektrosprayionisation konnte durch einen im Arbeitskreis durchgeführten Methodenvergleich als beste Methode zur Analyse von Dispersionsfarbstoffen bestätigt werden [132]. Sowohl der reduktive als auch der oxidative Abbau sollte polare Produkte liefern. Bei der Reduktion war die Entstehung von Aminofunktionen durch Reduktion der Nitrogruppen bzw. Azogruppen zu erwarten. Beim oxidativen Abbau war mit der Entstehung von polaren Säurefunktionen zu rechnen.

2.2.2 Anreicherungsverfahren

In Verbindung mit der LC-MS-Analytik wurden zur Steigerung der Empfindlichkeit zwei Anreicherungsverfahren, die Festphasenextraktion (SPE) und das Einengen der Probe durch Verdampfung des Lösungsmittels verwendet. Diese Methoden waren nicht immer einsetzbar (siehe unten). In den Fällen, in denen diese Anreicherungsverfahren nicht möglich waren, wurde eine konzentrierte Ausgangslösung eingesetzt. Dieses Verfahren konnte jedoch nur selten angewendet werden, da bei der Elektrolyse bzw. Ozonisierung oft zu lange Reaktionszeiten benötigt wurden, um einen nachweisbaren Umsatz zu erzielen.

2.2.2.1 Festphasenextraktion

Mithilfe der Festphasenextraktion (engl. Solid Phase Extraktion, kurz SPE), kann die selektive Anreicherung und Isolierung der Analyten sowie die Entfernung störender Matrixbestandteile erreicht werden. Die speziell für dieses Verfahren entwickelten Kartuschen enthalten poröse Kieselgelpartikel (Sorbens) mit speziellen Oberflächenmodifikationen. Die Analytmoleküle werden an diesen Partikeloberflächen in Abhängigkeit von ihrer Polarität bzw. Struktur mehr oder weniger stark adsorbiert. Je nach Analyt und Probenmatrix werden SPE-Kartuschen mit unterschiedlicher Oberflächenmodifikation eingesetzt.

Das Sorbens wird zunächst konditioniert, damit es mit dem Analyten eine reproduzierbare Wechselwirkung eingeht. Nach der Konditionierung erfolgt die Probenaufgabe mit einem Fluss von ca. 3 mL/min. Durch die Elution mit einer geringeren Menge eines Lösungsmittels, das eine deutlich höhere Elutionskraft als die Probelösung hat, werden die Analytmoleküle wieder aus der Kartusche herausgespült.

Für die Anreicherung der Dispersionsfarbstoffe und deren reduktiven und oxidativen Abbauprodukten wurde als Sorbens eine Phenylphase eingesetzt. Substanzen mit aromatischer Grundstruktur werden durch π - π -Wechselwirkungen an der Phenylphase adsorbiert. Die Anreicherungsfaktoren dieser Methode lagen zwischen 2 und 15.

In Abbildung 2.1 sind die Chromatogramme einer um den Faktor 6 angereicherten und einer nicht angereicherten Probe gegenübergestellt. Die Peakflächen der angereicherten Probe sind deutlich größer als die in der nicht angereicherten Probe. Bei den einzelnen Probenkomponenten gibt es Unterschiede hinsichtlich des Response (Peak bei $t_R = 21,31$ min: Faktor 18,5; Peak bei $t_R = 36,64$ min: Faktor 2). In Tabelle 2.1 sind die Peakflächen der Produkte im TIC-Chromatogramm mit den oben genannten Retentionszeiten dargestellt. Diese beruhen vermutlich zum einen auf unterschiedlichen Affinitäten der einzelnen Probenkomponenten mit der Phenylphase. Zum anderen muss beachtet werden, dass die Substanzen bei der LC-MS-Messung unterschiedliche Ionisierungsausbeuten haben und es somit zu Diskriminierungseffekten kommt.

Ein zusätzlicher Grund für den Einsatz der Festphasenextraktion besteht darin, die Probe von einem wässrigen auf ein organisches Lösungsmittel umzustellen. Da der Farbstoff in Wasser nur als Dispersion vorliegt, ist es notwendig, vor der Injektion in die HPLC den Farbstoff in Lösung zu bringen. Dabei sollte die Probe möglichst wenig verdünnt werden. Bei der Elution von der SPE-Kartusche wurde Acetonitril verwendet.

Ein Nachteil des Verfahrens ist die gleichzeitige Anreicherung der Dispergiermittel. Die Belegung der Phenylphase mit Dispergiermitteln führte zu einer verminderten Retention der Analyten in der SPE-Kartusche, sodass die Anreicherung von Abbauprodukten nur bedingt möglich war.

Zudem wird eine Erhöhung des Druckes in der HPLC-Anlage beobachtet. Vermutlich reichern sich die Dispergiermittel in der HPLC-Säule an und verringern ihre Durchlässigkeit.

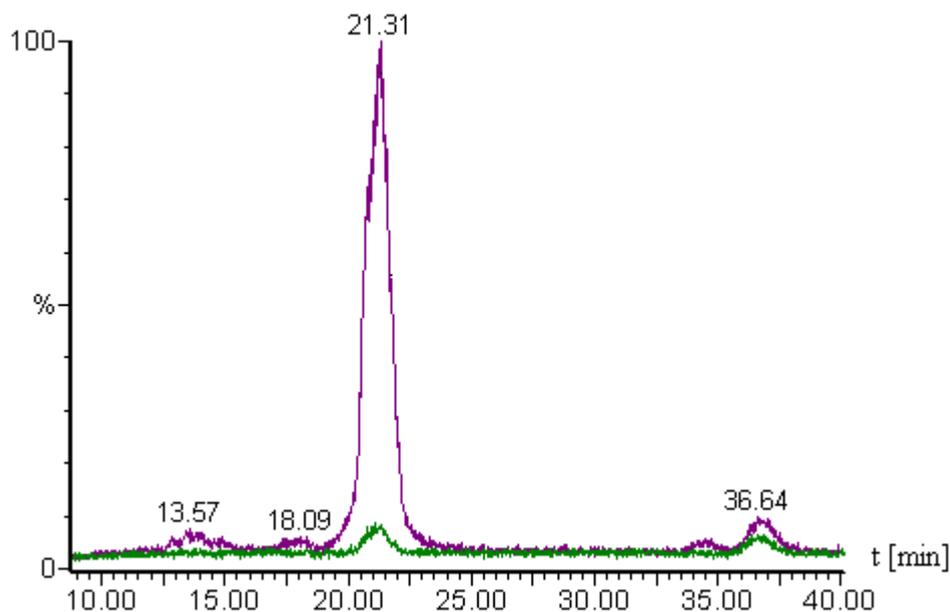


Abbildung 2.1: Vergleich zwischen angereicherter (violette Linie) und nicht angereicherter Probe (grüne Linie); Anreicherungsfaktor: 6; TIC: ESI-positiv; Farbstoff: Disperse Orange 62

t_R [min]	Masse [Da]	TIC-Fläche	
		angereicherter Probe	nicht angereicherter Probe
21,31	219	3460	169
36,64	309	187	83

Tabelle 2.1: Vergleich von zwei Peakflächen im TIC-Chromatogramm der angereicherten und nicht angereicherten Probe

2.2.2.2 Einengen der Probe

Einige der zu untersuchenden Lösungen hatten einen hohen organischen Lösungsmittelanteil (siehe Kapitel 2.4.4.1 und 2.4.5.1). In diesen Fällen war eine SPE-Anreicherung nicht möglich. Ein alternatives Anreicherungsverfahren stellte die Verdampfung des Lösungsmittels unter Vakuum dar. Mit diesem Verfahren konnten deutlich höhere Anreicherungsfaktoren (bis zu 30) als bei der Festphasenextraktion erzielt werden.

Daher wurde dieses Verfahren auch bei den wässrigen Dispersionen eingesetzt. Das Einengen der Probelösung erfolgte mit einem Rotationsverdampfer bei 40° C und einem Unterdruck von 75 mbar. Bei den wässrigen Dispersionen wurde die Temperatur auf 80° C erhöht. Nach dem Einengen wurden die Proben in Abhängigkeit vom Salzgehalt und der Konzentration der Reduktionsprodukte entweder in reinem Acetonitril oder in geeigneten Mischungen aus Acetonitril/Wasser gelöst. Die relativ hohen Salzgehalte ergeben sich infolge des Einsatzes von Elektrolyten bzw. durch pH-Wert-Einstellungen.

Wie bei der Festphasenextraktion war ein Nachteil dieser Methode die Anreicherung der Dispergiermittel.

2.3 Chemische Reduktion

Das Ziel der chemischen Reduktionen bestand darin, Reduktionsprodukte zu bilden, die zum Teil auch bei der elektrochemischen Reduktion zu erwarten waren. Damit sollte ein Vergleich der ablaufenden Reduktionsreaktionen möglich werden, insbesondere hinsichtlich des entstandenen Produktspektrums bzw. der dazugehörigen Abbauege. Auf diese Weise konnte ebenfalls die Analytik für die Reduktionsprodukte eingerichtet werden, sodass sichergestellt war, dass entsprechende Produkte auch bei der elektrochemischen Reduktion gefunden werden (siehe Kapitel 2.4.5.1).

Dazu wurden die ausgewählten Dispersionsfarbstoffe chemisch mit Zink/Salzsäure, Natriumdithionit oder Natriumborhydrid reduziert.

2.3.1 Reduktion von Disperse Blue 79:1

2.3.1.1 Reduktion mit Zink/Salzsäure

Im ersten Schritt erfolgte die Umsetzung des blauen Farbstoffes (Handelsware) mit Zn/HCl. Dazu wurde ein Methanol/Wasser-Gemisch (9:1) mit 1 M HCl verwendet. Dies stellt sicher, dass der Dispersionsfarbstoff in gelöstem Zustand vorliegt und so eine effektive Reduktion ermöglicht wird. Der Farbstoff wurde in der Konzentration von 10 g/L vorgelegt. Zink wurde in fünffachem molaren Überschuss (bezogen auf den Farbstoff) zugesetzt. Nach vier Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung für die LC-MS-Messungen vorbereitet (LC-MS-Einstellungen siehe Kapitel 4.2). Dazu wurde der pH-Wert der genommenen Proben auf drei eingestellt. Anschließend wurden die Proben um den Faktor zehn in Acetonitril verdünnt. In Abbildung 2.2 ist zu erkennen, dass bei der Reduktion zahlreiche Produkte entstanden sind.

Mithilfe der Präzisionsmassen (siehe Kapitel 1.8.) wurden einige Summenformeln bzw. Strukturen bestimmt (siehe Tabellen 2.2 und 2.3). Es ist auffällig, dass bei den gebildeten Produkten ein bzw. zwei Estergruppierungen gespalten wurden. Diese Spaltung kann entweder auf eine chemische Reduktion oder auf eine saure Hydrolyse zurückzuführen sein. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes ist jedoch davon auszugehen, dass wohl eher eine saure Hydrolyse stattgefunden hat. Um dies festzustellen, wurden die Farbstofflösungen nur mit 1 M Salzsäure versetzt und mittels LC-MS untersucht. In Abbildung 2.3 sind die Chromatogramme der mit Zn/HCl und der nur mit HCl behandelten Probe gegenübergestellt. Beide Chromatogramme weisen ein sehr ähnliches Peakmuster auf. Beim Vergleich der bei gleichen Retentionszeiten gefundenen Massen werden zu mehr als 95 % Übereinstimmung gefunden. So sind auch bei der nur mit HCl behandelten Probe die drei in Tabelle 2.3 gezeigten Verbindungen vorhanden. Demzufolge wird nicht nur die Esterspaltung, sondern auch die Spaltung der Azogruppe hauptsächlich durch die Säureeinwirkung verursacht. Offensichtlich spielt die Reduktion bei den gegebenen Reaktionsbedingungen nur eine untergeordnete Rolle, sodass Zn/HCl als Reduktionsmittel für Disperse Blue 79:1 ungeeignet ist.

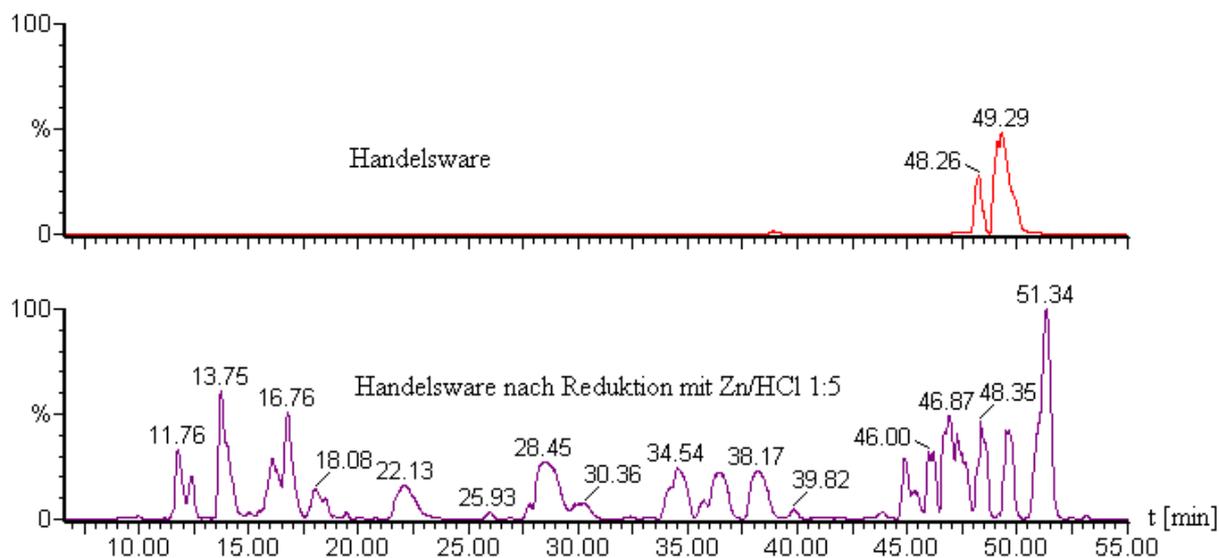


Abbildung 2.2: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 Handelsware und Handelsware nach Reduktion mit Zn/HCl

t_R [min]	gemessene Präzisionsmasse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
16,76	368,1832	$C_{17}H_{25}N_3O_6$	368,1822	2,7
13,75	326,1707	$C_{15}H_{23}N_3O_5$	326,1716	2,6
11,76	284,1621	$C_{13}H_{21}N_3O_4$	284,1610	3,9

Tabelle 2.2: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Blue 79:1 nach Reduktion mit Zn/HCl

Masse (ESI+) [Da]	Strukturvorschlag
368 [M+H] ⁺	

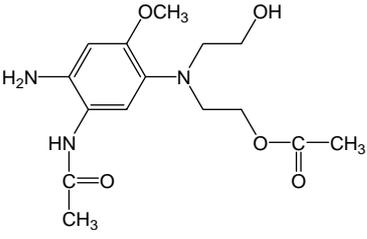
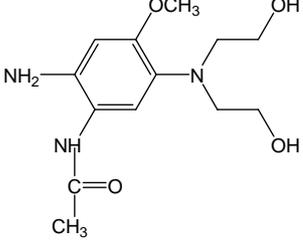
326 [M+H] ⁺	
284 [M+H] ⁺	

Tabelle 2.3: Strukturvorschläge für die ungeladenen Hydrolyseprodukte von Disperse Blue 79:1 im sauren Medium auf der Grundlage von Präzisionsmassen

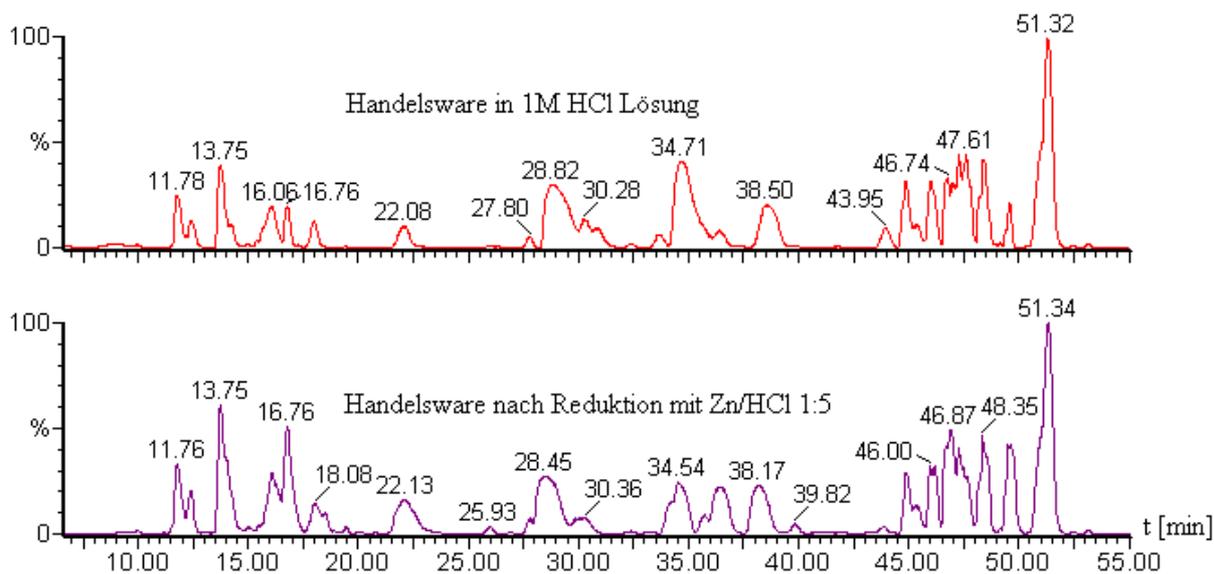


Abbildung 2.3: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 Handelsware in HCl saurer Lösung und Handelsware nach Reduktion mit Zn/HCl

2.3.1.2 Reduktion mit Natriumdithionit

Nachdem sich die Reduktion mit Zn/HCl als unvorteilhaft herausgestellt hat, wurde Disperse Blue 79:1 mit Natriumdithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) behandelt. Natriumdithionit ist ein bekanntes Reduktionsmittel, das häufig in der Textilindustrie Verwendung findet.

Für die Reduktion wurde eine Farbstoffdispersion (1 g/L) mit 1 M Natronlauge auf einen pH-Wert von 12 eingestellt und auf 100 °C erhitzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Natriumdithionit in dreifachem molaren Überschuss. Für die LC-MS-Messungen wurden die Proben mittels der Festphasenextraktion 15-fach angereichert.

In den Chromatogrammen in Abbildung 2.4 ist zu sehen, dass ähnlich wie bei der Zn/HCl-Behandlung viele Produkte entstanden sind. Aufgrund des hohen pH-Wertes könnte auch in diesem Fall eine Hydrolyse stattgefunden haben. Zur Überprüfung, inwieweit sich durch basische Hydrolyse Produkte bilden, wurde deshalb die Handelsware für 5 Minuten (analog den Reduktionsbedingungen) bei pH 12 und 100 °C gerührt.

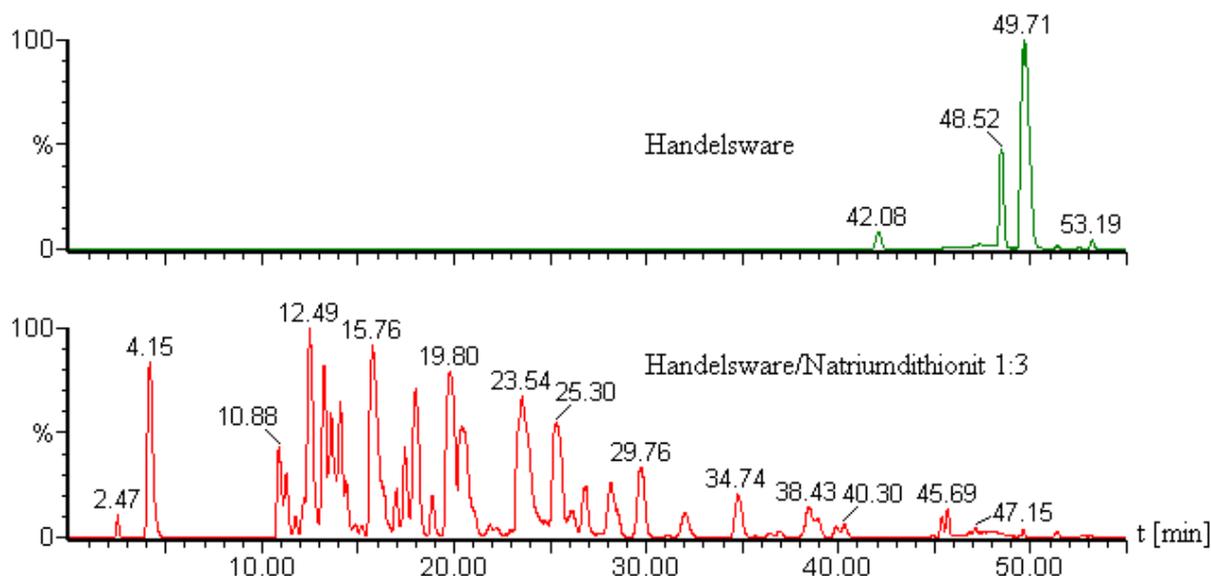


Abbildung 2.4: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 Handelsware und Handelsware nach Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ im basischen Medium

Die Chromatogramme in Abbildung 2.5 zeigen, dass bei der nur basisch eingestellten Farbstofflösung im Vergleich zur Dithionit-Behandlung ein anderes Peakmuster auftritt. In Tabelle 2.4 sind einige der gefundenen Massen aufgelistet. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass nur zwei Produkte sowohl bei der reinen basischen Hydrolyse als auch bei der Dithionit Behandlung gebildet wurden ($t_R = 13,36$ min und $t_R = 14,6$ min). Sonst liegen keine übereinstimmenden Peaks bzw. Massen bei den beiden Behandlungsmethoden vor. Demzufolge wird der Farbstoff bei alleinigem Basezusatz in erheblichem Umfang hydrolysiert. Die Behandlung mit Dithionit liefert dagegen zahlreiche Reduktionsprodukte.

Für die weiteren Untersuchungen ist die Reduktion von Disperse Blue 79:1 mit Dithionit weniger geeignet, da nicht ausschließlich Reduktionsprodukte entstehen. Dementsprechend können diese Produkte keine Hinweise auf das bei der Elektrolyse entstehende Peakmuster liefern (siehe Kapitel 2.4.4.2).

Infolge der Behandlungen werden Produkte mit deutlich unterschiedlicher Polarität gebildet. Die chromatographischen Bedingungen wurden so optimiert, dass eine gute Trennung über einen breiten Polaritätsbereich möglich war (siehe unteres Chromatogramm in Abbildung 2.4). Durch Änderung des Gradientenprogramms könnte eine deutliche Verbesserung der Trennung in bestimmten Chromatogrammabschnitten erreicht werden. Jedoch würde in diesem Fall die Trennung in anderen Bereichen verschlechtert bzw. würden sich längere Retentionszeiten ergeben. Der Einsatz des TOF-MS-Detektors ermöglicht zudem in den meisten Fällen eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Signale, sodass eine Verbesserung der Trennung nicht notwendig ist.

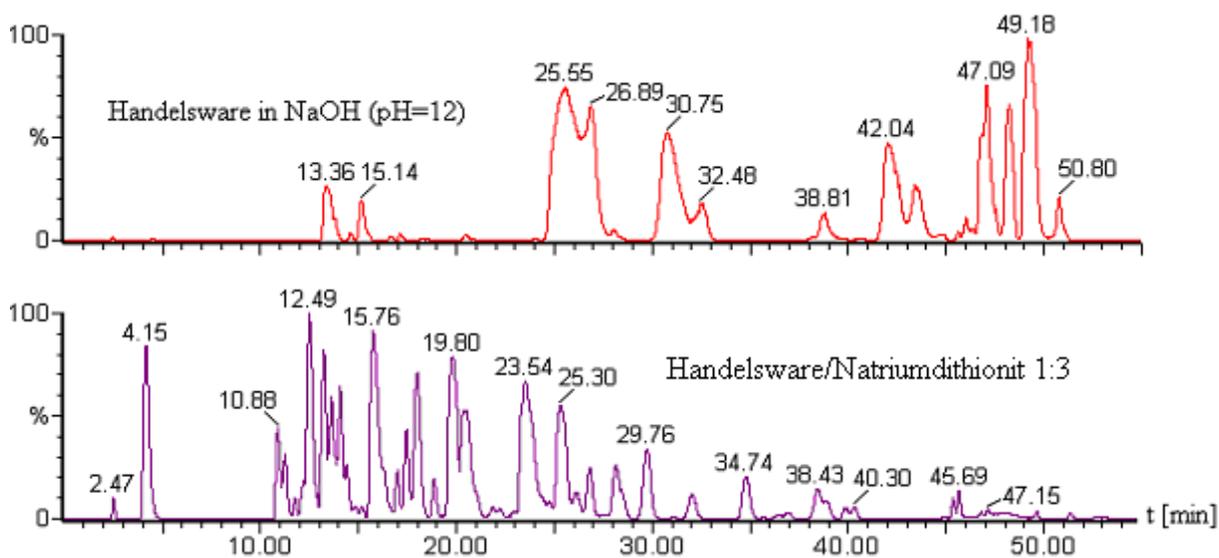


Abbildung 2.5: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 Handelsware Hydrolysat im basischen Medium und Handelsware nach Reduktion mit Dithionit im basischen Medium

Peaks bei t_R [min]	gefundene Massen hydrolysiertes Farbstoff [Da]	gefundene Massen reduzierter Farbstoff [Da]
13,36	269	269
14,60	496	496
15,76	-	453
19,80	-	411
23,54	-	407
25,55	513	-
29,76	-	363
30,75	513	-
34,74	-	375
42,04	471	-
47,09	499	-
49,18	625	625

Tabelle 2.4: Mit LC-QTOF/ESI-positiv gefundene Massen in den Chromatogrammen von Disperse Blue 79:1 Handelsware hydrolysiert im basischen Medium und Handelsware nach Reduktion mit Dithionit im basischen Medium

2.3.1.3 Reduktion mit Natriumborhydrid

Natriumborhydrid wurde als Reduktionsmittel gewählt, da für die Reduktion kein Zusatz von Laugen oder Säuren benötigt wird. Deshalb sollten die gebildeten Produkte auf eine chemische Reduktion zurückzuführen sein. Die Reduktion erfolgte in Methanol/H₂O-Mischung (9:1) bei 0 °C (Eisbad). Der Farbstoff wurde in der Konzentration von 10 g/L vorgelegt und NaBH₄ wurde in dreifachem molarem Überschuss (bezogen auf den Farbstoff) zugegeben. Für die LC-MS-Messungen wurden die Proben mit Acetonitril 10-fach verdünnt. In den Chromatogrammen in Abbildung 2.6 ist ersichtlich, dass viele Produkte entstanden sind und dass die meisten dieser Produkte im DAD-Chromatogramm eine Absorption bei 200 - 400 nm zeigen. Die Verringerung der Farbigekeit im sichtbaren Wellenlängenbereich deutet auf eine Spaltung des Chromophors bzw. der Azogruppe hin.

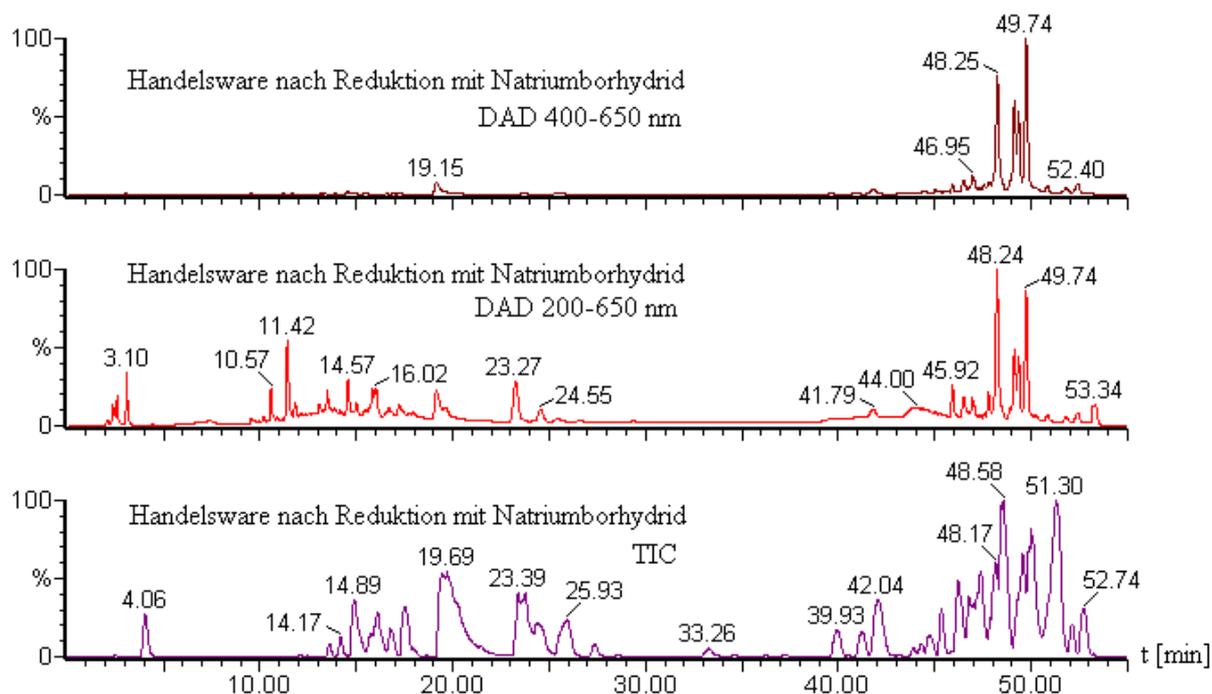


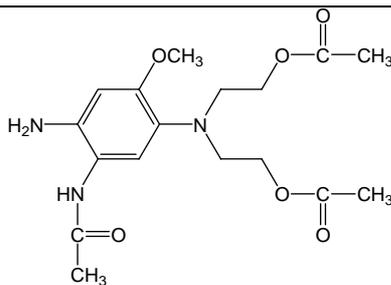
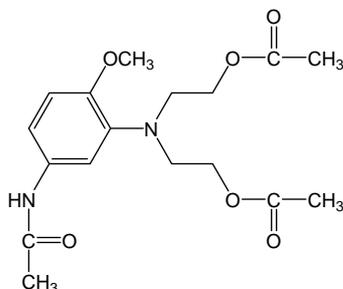
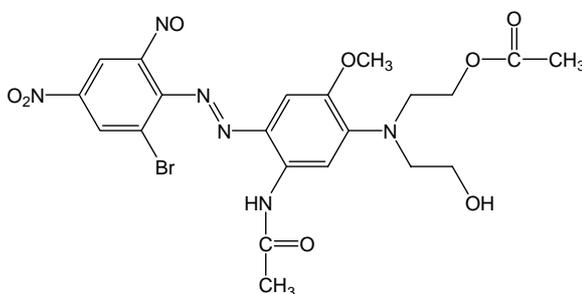
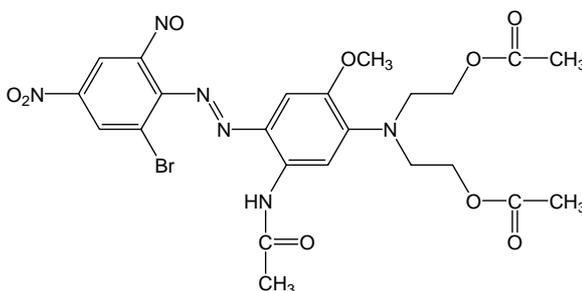
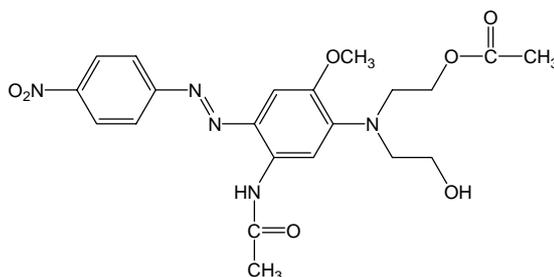
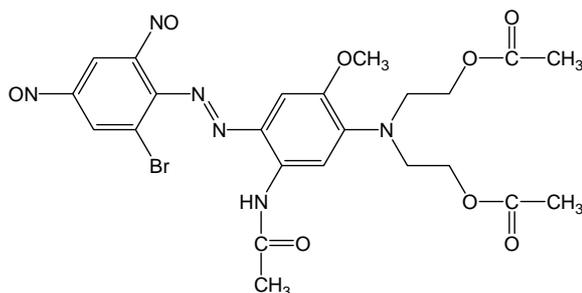
Abbildung 2.6: ESI-positiv TIC- und DAD-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 nach Reduktion mit NaBH_4

In den Tabellen 2.5 und 2.6 sind einige Summenformeln bzw. Strukturen der gebildeten Produkte dargestellt, die mithilfe von Präzisionsmassen bestimmt wurden. Der Verlust der Azofunktion zeigt sich bei den Strukturen, die für die Massen 269, 311, 368 und 353 Da vorgeschlagen wurden (siehe Tabelle 2.6). Offensichtlich erfolgte eine vollständige Abspaltung der Azogruppe. Weiterhin sind Produkte zu beobachten, die durch Abspaltung von einer bzw. zwei Acetyl-Gruppen entstanden sind (z.B. die Massen 269, 311, 567, 502, 538 und 535 Da). Bei einer anderen Gruppe von Produkten ist die Nitro- zur Nitosyl- und weiter zur Amino-Gruppe reduziert worden (z.B. die Produkte mit den Massen 567, 609, 595 und 593 Da). Zudem ließen sich Produkte finden, bei denen die Amino-Gruppe und/oder der Bromsubstituent abgespalten war (z.B. die Massen 502, 538, 547, 535 und 580 Da) [133, 134].

t_R [min]	gemessene Präzisionsmasse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
13,51	269,1512	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₄	269,1501	4,1
16,03	311,1612	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₅	311,1607	1,5
16,60	368,1821	C ₁₇ H ₂₅ N ₃ O ₆	368,1822	0,3
23,30	353,1717	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₆	353,1713	1,2
39,27	567,0848	C ₂₁ H ₂₃ N ₆ O ₈ Br	567,0839	1,7
46,17	609,0958	C ₂₃ H ₂₅ N ₆ O ₉ Br	609,0945	2,2
48,35	502,1944	C ₂₃ H ₂₇ N ₅ O ₈	502,1938	1,2
48,50	593,1007	C ₂₃ H ₂₅ N ₆ O ₈ Br	593,0995	2,0
48,50	595,1148	C ₂₃ H ₂₇ N ₆ O ₈ Br	595,1152	0,7
48,58	538,0926	C ₂₁ H ₂₄ N ₅ O ₇ Br	538,0937	2,1
48,63	547,1781	C ₂₃ H ₂₆ N ₆ O ₁₀	547,1789	1,4
49,67	625,0893	C ₂₃ H ₂₅ N ₆ O ₁₀ Br	625,0894	0,1
49,88	535,1186	C ₂₃ H ₂₇ N ₄ O ₆ Br	535,1192	1,2
50,05	580,1053	C ₂₃ H ₂₆ N ₅ O ₈ Br	580,1043	1,7

Tabelle 2.5: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Blue 79:1 Handelsware nach Reduktion mit NaBH₄

Masse (ESI+) [Da]	Strukturvorschlag
269 [M+H] ⁺	
311 [M+H] ⁺	

368
[M+H]⁺353
[M+H]⁺567
[M+H]⁺609
[M+H]⁺502
[M+H]⁺593
[M+H]⁺

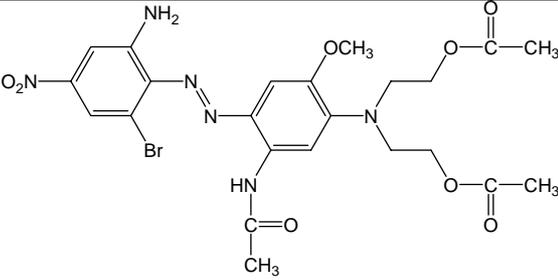
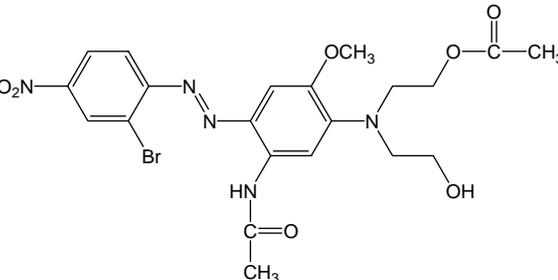
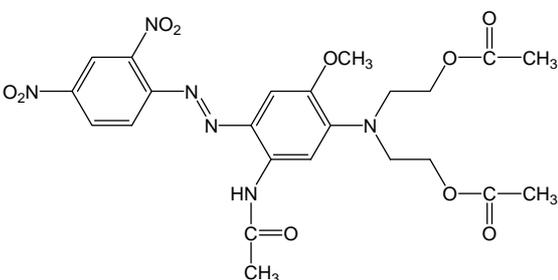
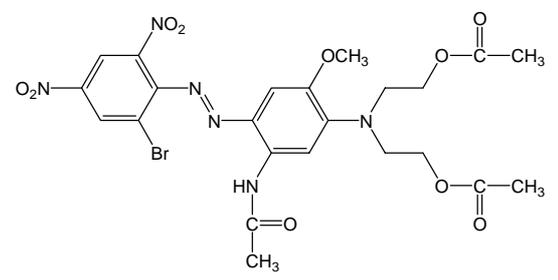
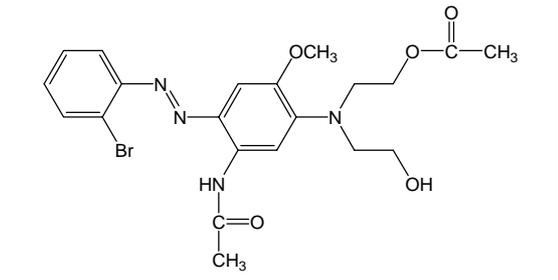
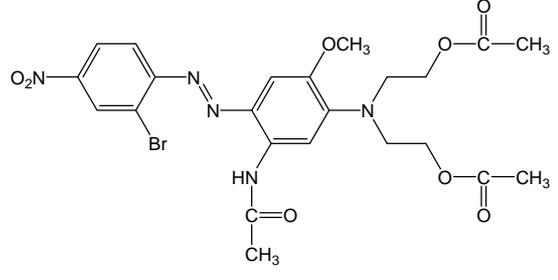
595 [M+H] ⁺	
538 [M+H] ⁺	
547 [M+H] ⁺	
625 [M+H] ⁺	
535 [M+H] ⁺	
580 [M+H] ⁺	

Tabelle 2.6: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Disperse Blue 79:1 Handelsware nach Reduktion mit Natriumborhydrid auf der Grundlage von Präzisionsmassen

2.3.2 Reduktion von Disperse Orange 62

Für die weiteren Untersuchungen wurde von der Firma DyStar der hydrolysebeständige Azofarbstoff Disperse Orange 62 bereitgestellt.

2.3.2.1 Reduktion mit Zink/Salzsäure

Im ersten Schritt wurde die Hydrolysebeständigkeit des Farbstoffes überprüft. Hierzu wurde eine Lösung des Farbstoffes (10 g/L) im sauren Milieu (1 M HCl) vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Für die LC-MS-Analyse wurde der pH-Wert der Probe auf drei eingestellt. Beim Vergleich der Chromatogramme der Handelsware und der im sauren Milieu behandelten Probe wurde kein Unterschied festgestellt (siehe Abbildung 2.7). Die Probe wurde zudem mit Zink/HCl behandelt und mittels LC-MS untersucht (siehe Kapitel 2.3.1.1). Als Folge dieser Behandlung ist im unteren Chromatogramm in Abbildung 2.7 ein neuer Peak bei $t_R = 38,98$ min zu sehen. Eine Zuordnung des entstandenen Produktes auf Grundlage der Präzisionsmasse war nicht möglich.

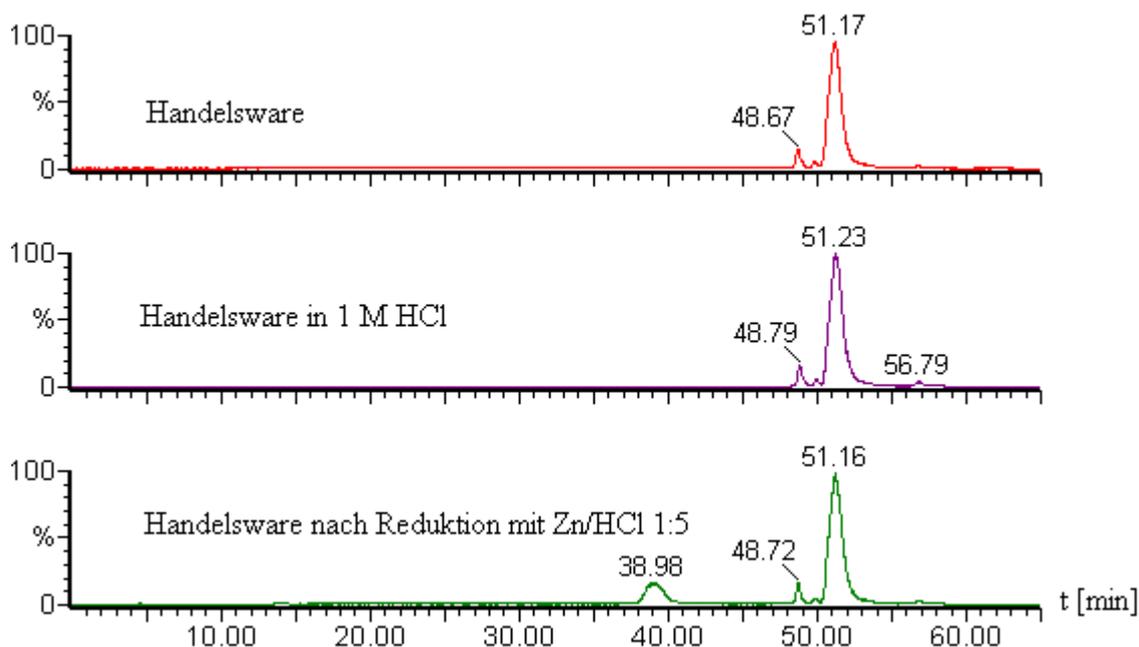


Abbildung 2.7: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Handelsware, Handelsware im sauren Medium und Handelsware nach Reduktion mit Zn/HCl

2.3.2.2 Reduktion mit Natriumdithionit

Die Reduktion mit Dithionit erfolgte wie bei dem Farbstoff Disperse Blue 79:1. Der Farbstoff Disperse Orange 62 wurde in der Konzentration von 10 g/L vorgelegt und mit unterschiedlichen Dithionitmengen behandelt. Für die LC-MS-Messungen wurden die Proben 10-fach mit Acetonitril verdünnt.

In Abbildung 2.8 sind die Chromatogramme der Handelsware und der mit NaOH bei 100 °C behandelten Handelsware gegenübergestellt. Im unteren Chromatogramm ist zwar eine Intensitätsabnahme des Signals bei $t_R = 48,35$ min zu sehen, die zugeordnete Substanz gehört aber zu den Stellmitteln, die in der Handelsware vorhanden sind. Die Intensität des Farbstoffpeaks ist nach der Behandlung gleich geblieben, es werden auch keine neuen Produkte beobachtet. Dies zeigt, dass der Farbstoff im stark basischen Medium stabil ist. Demzufolge wird Disperse Orange 62 im weiteren Verlauf für ausführliche Untersuchungen verwendet.

Um den Reaktionsverlauf besser zu verstehen, wurde Dithionit im Unterschuss, in äquimolaren Mengen und im Überschuss zur Farbstofflösung zugegeben. Damit sollte geklärt werden, inwieweit die chemische Reduktion selektiv Produkte bildet bzw. inwieweit durch größere Mengen an Reduktionsmittel ein weitergehender Abbau erfolgt.

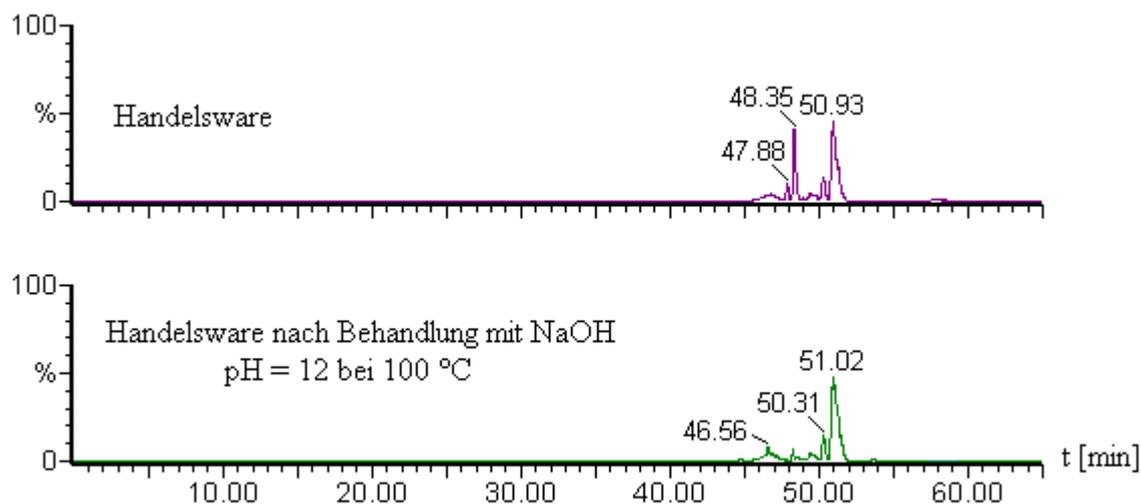


Abbildung 2.8: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Handelsware und Handelsware nach Behandlung mit NaOH bei 100 °C

In Abbildung 2.9 sind die Chromatogramme der Handelsware und der mit Dithionit behandelten Handelsware gegenübergestellt.

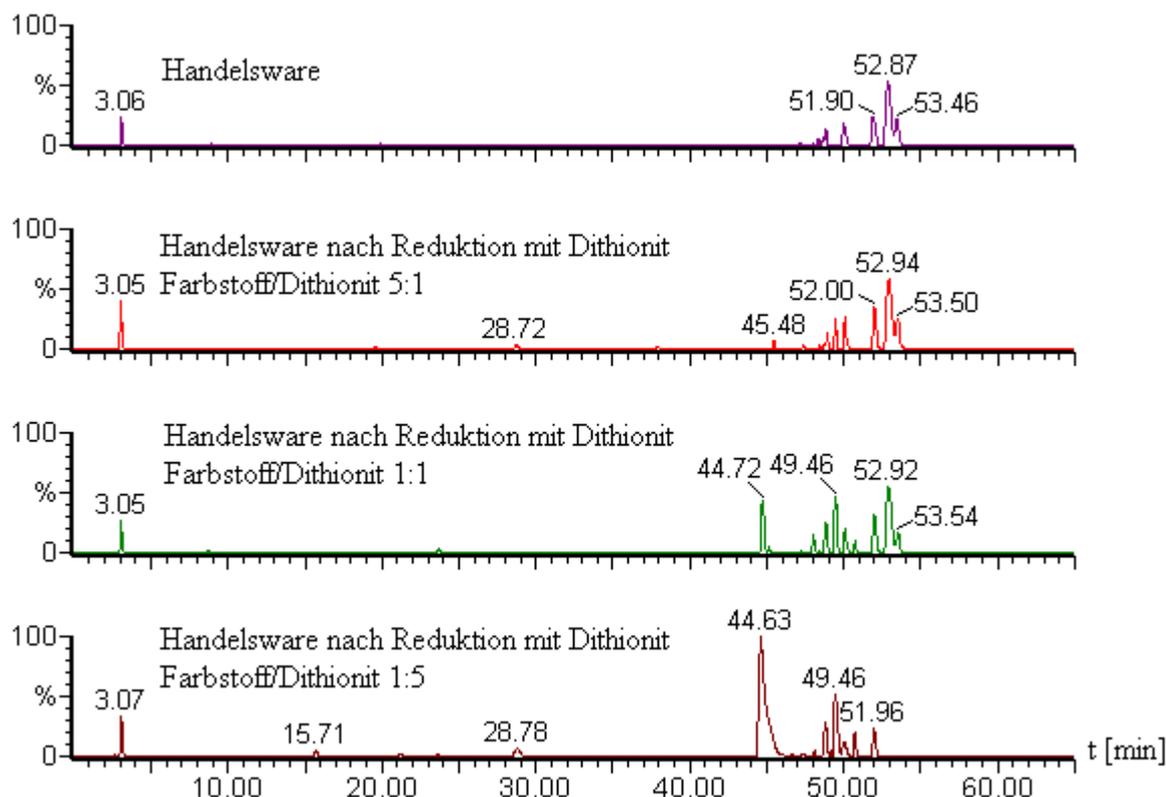


Abbildung 2.9: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Handelsware und der mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ im basischen Medium reduzierten Lösungen

Mit steigender Menge an Reduktionsmittel ist eine deutliche Abnahme der Intensität des Farbstoffpeaks und eine zunehmend große Anzahl an Produktpeaks zu erkennen. Auffällig ist weiterhin, dass bei einem 5-fachen Überschuss an Dithionit ein Hauptprodukt (großer Peak bei $t_R = 43,16$ min) gebildet wurde. Daneben liegen weitere Produkte vor (kleine Peaks im Bereich $t_R \sim 10 - 25$ min), die eine größere Polarität aufweisen.

Bei einer genauen Auswertung der Messdaten wurden die Peakflächen und die Präzisionsmassen bestimmt. In Tabelle 2.7 sind die Flächenwerte der Peaks aufgelistet. Die grau unterlegten Substanzen werden durch Reduktion gebildet. Einige davon, wie z.B. die bei $t_R = 19,56$; $45,48$; $50,10$ min, werden gebildet und weiter abgebaut. Andere, wie z.B. die bei $t_R = 49,98$; $48,36$ min, werden vollständig oder fast vollständig (z.B. der Farbstoff mit $t_R = 52,87$ min) abgebaut. Die Substanzen wie z.B. bei $t_R = 10,74$; $24,02$; $43,16$; $49,46$ min sind neu entstanden.

In Tabelle 2.8 sind die zugeordneten Summenformeln nach Präzisionsmassenbestimmung aufgelistet. Die Summenformeln sind bei einer Abweichung der Massen bis zu 3,7 ppm als gesichert anzusehen. Tabelle 2.9 zeigt die vorgeschlagenen Strukturen. Die chlorhaltigen Produkte konnten anhand der Isotopenmuster eindeutig als Abbauprodukte des Farbstoffes

identifiziert werden. Die Abspaltung der Azogruppe war zusätzlich auch im DAD-Chromatogramm zu beobachten, da die Absorption im sichtbaren Bereich fehlte.

Substanz		Flächenwerte			
		Handelsware	nach Reduktion der Handelsware Handelsware/Na ₂ S ₂ O ₄ Verhältnis:		
t _R [min]	Masse [Da]			5:1	1:1
10.74	204	0	0	0	836
11.43	226	0	0	0	12
16.90	248	0	0	0	261
19.56	394	0	212	0	0
24.02	351	0	0	0	2969
43.16	309	0	0	2014	47597*
44.72	498	0	0	5049	1250
45.48	378	0	834	553	0
48.36	408	474	225	38	0
48.85	399	1807	1818	2741	2415
49.46	482	0	3103	7422	10558*
49.94	467	0	0	0	372
49.98	530	875	875	414	0
50.10	450	540	695	245	0
50.74	496	0	28	1081	2827
52.87	512	21307*	20614*	17720*	2022

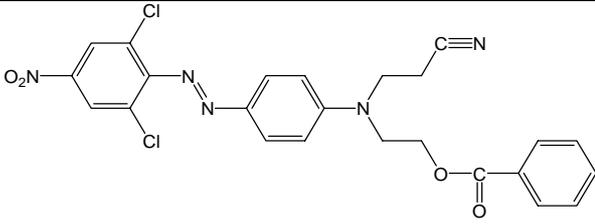
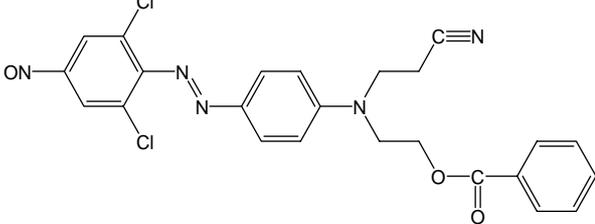
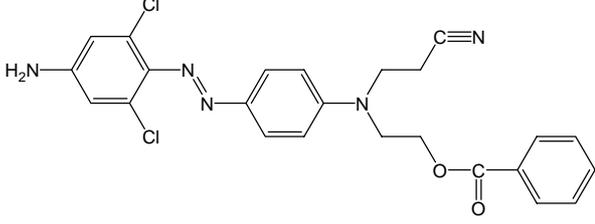
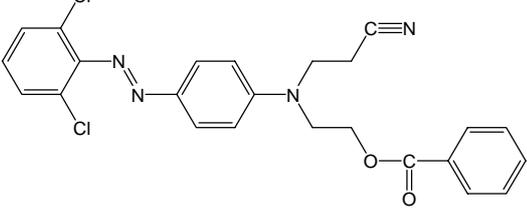
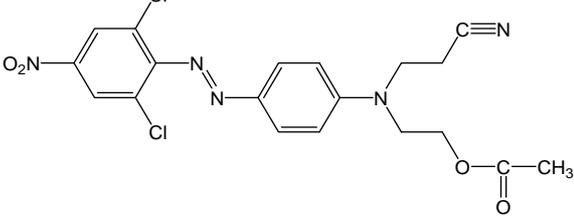
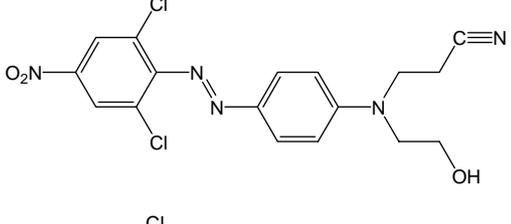
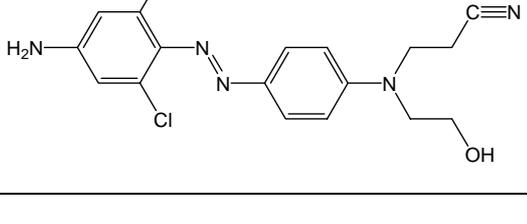
*Tabelle 2.7: Mit LC-QTOF/ESI-positiv gefundene Substanzen von Disperse Orange 62 nach Reduktion mit Na₂S₂O₄. Die mit * gekennzeichneten Flächenwerte liegen außerhalb des linearen Bereiches des Detektors*

Anhand der vorgeschlagenen Strukturen können die zugrunde liegenden Reaktionen erklärt werden. Die Substanzen mit den Massen 512, 530, 450, 399 und 408 Da sind in der Handelsware zu finden. Bei den Produkten mit den Massen 496, 482, und 467 Da ist eine schrittweise Reduktion der Nitrogruppe über eine Nitrosyl- und Aminogruppe bis hin zur Abspaltung der Aminogruppe erkennbar [135]. Die Abspaltung der Benzoylgruppe wurde bei dem Produkt mit der Masse 378 Da festgestellt. Bei den Produkten mit den Massen 310, 248,

und 204 Da ist die Azogruppe reduziert worden. Beim Ionisierungsprozess mit der ESI-Methode fällt auf, dass nicht nur wie erwartet $[M+H]^+$ -Ionen entstehen, sondern formal auch das Radikalkation mit der Masse 309 Da beobachtet wird. Die Masse 309 Da ist im TIC-Chromatogramm an gleicher Stelle wie die Masse 310 Da zu sehen. Die vorgeschlagenen Strukturen beider ungeladenen Verbindungen sind identisch (siehe Tabelle 2.9). Vermutlich liegen zwei unterschiedliche Ionisationsmechanismen zugrunde, die einerseits zu einer Protonierung des Moleküls führen ($[M+H]^+$) und andererseits das Radikalkation entstehen lassen ($[M]^{\bullet+}$). Die Bildung von Radikalkationen bei der Elektrosprayionisation ist bekannt [136]. Bei der strukturell sehr ähnlichen Verbindung N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin ist ebenfalls die Bildung von stabilen Radikalkationen bekannt (vgl. Wurster Salze) [137, 138]. Die Verbindung mit der Masse 204 Da erscheint bereits nach einer Retentionszeit von 10,7 min im Chromatogramm. Daher sollte es eine polare bzw. ionische Verbindung sein. Bei der durch Präzisionsmassen ermittelten Struktur handelt es sich vermutlich um das in Tabelle 2.9 gezeigte Kation ((2-Cyano-ethyl)-(2-hydroxy-ethyl)-(4-imino-cyclohexa-2,5-dienylidene)-ammonium) liegt schon in Lösung vor und wird nicht erst durch die Elektrosprayionisation gebildet. Die Stabilität vergleichbarer Kationen ist literaturbekannt [139, 140].

gemessene Präzisionsmasse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
204,1140	$C_{11}H_{14}N_3O$	204,1137	1,7
248,1407	$C_{13}H_{18}N_3O_2$	248,1399	3,2
309,1474	$C_{18}H_{19}N_3O_2$	309,1477	1,0
310,1551	$C_{18}H_{20}N_3O_2$	310,1556	1,4
378,0883	$C_{17}H_{18}N_5OCl_2$	378,0888	1,3
408,0626	$C_{17}H_{15}N_5O_3Cl_2$	408,0630	1,0
450,0753	$C_{19}H_{18}N_5O_4Cl_2$	450,0736	3,7
467,1058	$C_{24}H_{21}N_4O_2Cl_2$	467,1042	3,6
482,1147	$C_{24}H_{22}N_5O_2Cl_2$	482,1151	0,8
496,0943	$C_{24}H_{20}N_5O_3Cl_2$	496,0943	0,0
512,0887	$C_{24}H_{20}N_5O_4Cl_2$	512,0892	1,1

Tabelle 2.8: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Orange 62 vor und nach Reduktion mit $Na_2S_2O_4$

Masse (ESI+) [Da]	Strukturvorschlag
512 [M+H] ⁺	
496 [M+H] ⁺	
482 [M+H] ⁺	
467 [M+H] ⁺	
450 [M+H] ⁺	
408 [M+H] ⁺	
378 [M+H] ⁺	

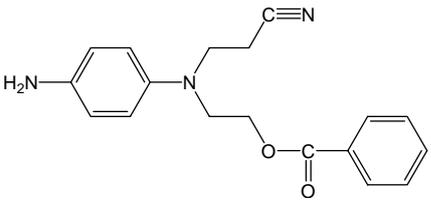
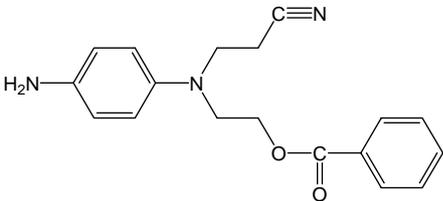
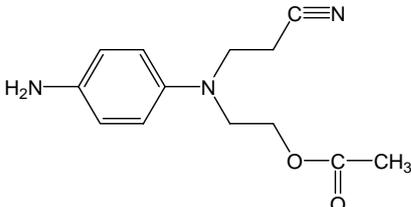
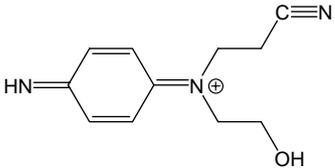
310 [M+H] ⁺	
309 M ⁺	
248 [M+H] ⁺	
204 [M] ⁺	

Tabelle 2.9: Strukturvorschläge für die Reduktionsprodukte von Disperse Orange 62 nach Reduktion mit Na₂S₂O₄ auf der Grundlage von Präzisionsmassen

Die beobachteten Reduktionsprodukte entstehen durch Spaltung der Azogruppe unter Verlust der Dichlornitrophenylstruktureinheit. Ein Reduktionsprodukt, das dieser Struktureinheit entspricht, wurde hier nicht nachgewiesen.

Zur Analyse von unpolaren Reduktionsprodukten wurden Proben mittels GCxGC-MS untersucht. Dazu wurden 25 mL der Reduktionslösung mit 25 mL Dichlormethan extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Im GC-Chromatogramm in Abbildung 2.10 wurde eindeutig 2,6-Dichlor-4-aminoanilin als Reduktionsprodukt detektiert, welches durch Spaltung der Azogruppe und Reduktion der Nitrofunktion entsteht (GC-Programm A, siehe Kapitel 4.2). In Abbildung 2.11 ist die Peakintensität dieses Produktes im Gaschromatogramm und das charakteristische EI-Massenspektrum dargestellt.

Es ist ungewöhnlich, dass dieses Produkt nicht mittels LC-ESI-MS nachzuweisen war. Vermutlich hat die Methodenoptimierung zu Einstellungen geführt, die nachteilig für die

Bestimmung kleinerer Produkte sind. Zu diesen Einstellungen zählen die Messparameter am Massenspektrometer und die Zusammensetzung des verwendeten Eluenten.

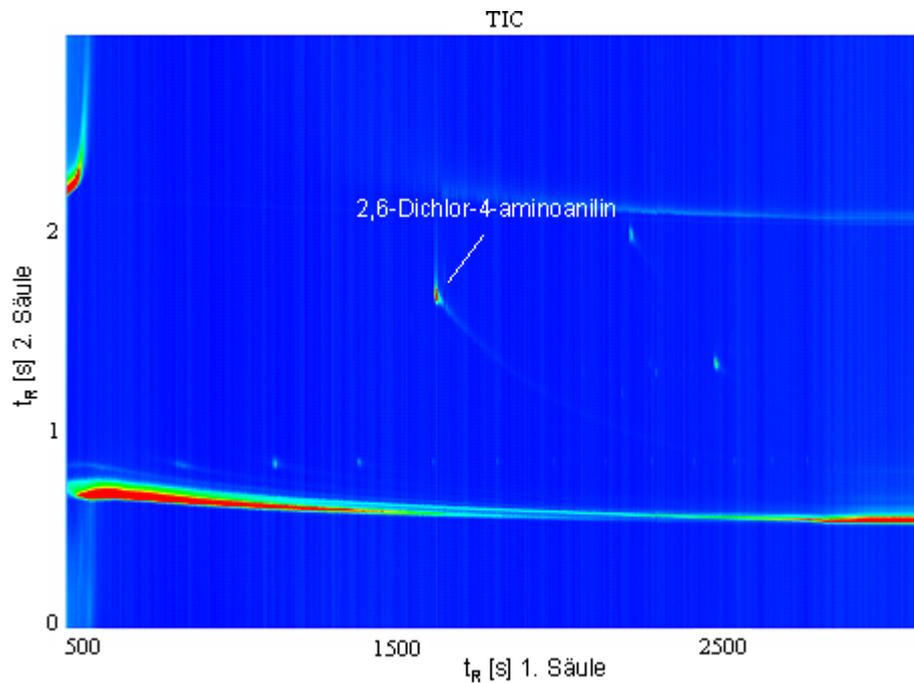


Abbildung 2.10: 2D-Gaschromatogramm in der Plotdarstellung der Probe von Disperse Orange 62 nach Reduktion mit Dithionit

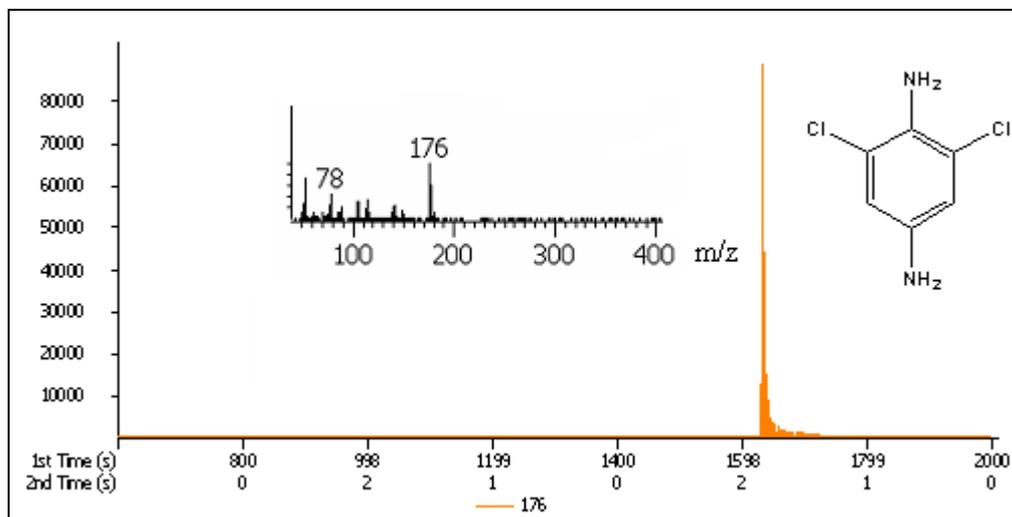


Abbildung 2.11: 2D-Gaschromatogramm der Massenspur 176 und das charakteristische Massenspektrum von 2,6-Dichlor-4-aminoanilin

2.3.2.3 Reduktion mit Natriumborhydrid

Die Reaktionsbedingungen und die Probenvorbereitung wurden analog wie bei dem Farbstoff Disperse Blue 79:1 gewählt (siehe Kapitel 2.3.1.3). In den Chromatogrammen in Abbildung 5.1 (Anhang) sind keine Unterschiede zwischen der behandelten und unbehandelten Handelsware zu sehen. In diesem Fall hat keine Reduktion stattgefunden.

2.3.3 Reduktion von Disperse Red 60

Der Farbstoff Disperse Red 60 ist ein Anthrachinonderivat. In den vorstehenden Kapiteln wurde die Reduktion von zwei Azofarbstoffen beschrieben. In diesem Kapitel wird die Reduktion des Anthrachinon-Farbstoffes mit Zn/HCl, NaBH₄ und Na₂S₂O₄ vorgestellt. Die Proben wurden analog dem Farbstoff Disperse Orange 62 vorbereitet.

2.3.3.1 Reduktion mit Zink/Salzsäure

In den Chromatogrammen in Abbildung 2.12 ist zu sehen, dass bereits bei der Behandlung mit 1 M HCl Lösung einige Produkte entstanden sind.

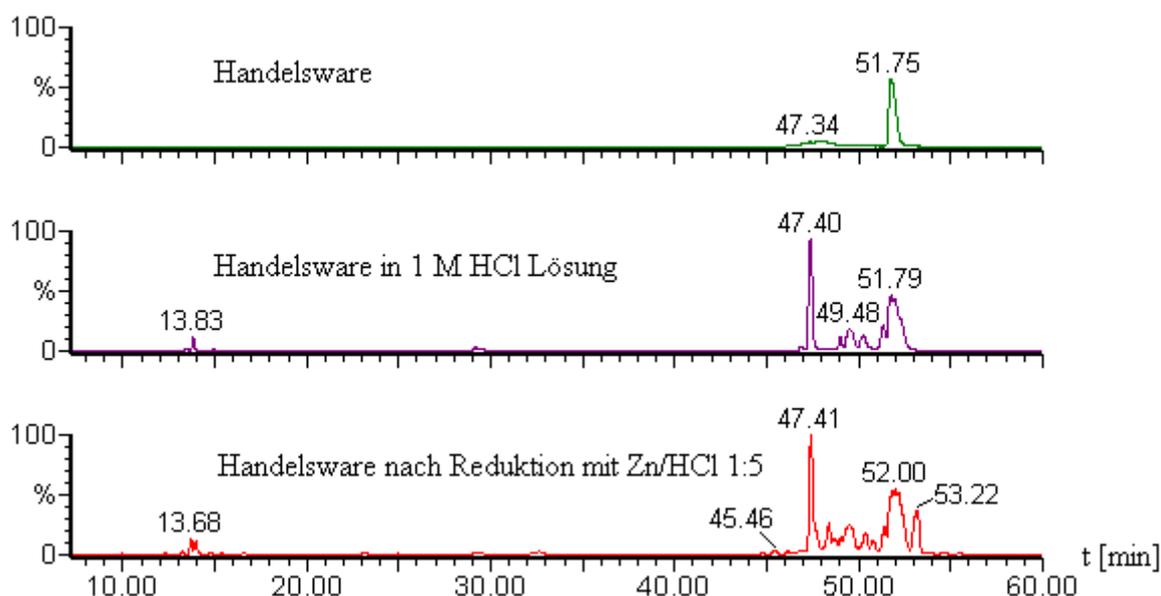


Abbildung 2.12: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware, Handelsware in HCl saurer Lösung und Handelsware nach Reduktion mit Zn/HCl

Bei der Zugabe von Zink wird der Farbstoff weiter reduziert. Dieser Verlauf ist für die Zwecke dieser Arbeit ungeeignet, da wie beim Farbstoff Disperse Blue 79:1 die entstandenen Produkte nicht mit Sicherheit nur einer Reduktion zugeordnet werden können.

2.3.3.2 Reduktion mit Natriumdithionit

In Abbildung 2.13 sind die Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware und der in basischem Medium behandelten Handelsware gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass unter den gewählten Bedingungen keine basische Hydrolyse stattgefunden hat. Der Farbstoff wurde dann mit Dithionit im 10-fach molaren Überschuss reduziert. Abbildung 2.14 zeigt, dass die Reduktion ein Hauptprodukt liefert. Mit Hilfe der Präzisionsmassen wurden Summenformeln bzw. Strukturen vorgeschlagen (siehe Tabellen 2.10 und 2.11). Im Chromatogramm findet sich das Hauptprodukt bei $t_R = 30,39$ min mit der Masse 242 Da. Formal ist bei diesem Produkt der Anthrachinon-Grundkörper des Farbstoffes in das Anthrahydrochinon überführt worden bei gleichzeitiger Abspaltung der Phenoxygruppe.

Die Reduktion des Anthrachinons zum Anthrahydrochinon ist auch anhand der Massen 226, 336 und 318 Da zu sehen. Ebenso wird die Abspaltung der Phenoxygruppe und/oder der Hydroxygruppe angezeigt. Die Abspaltung beider funktioneller Gruppen ist z.B. beim Produkt der Masse 226 Da ($t_R = 22,98$ min) zu erkennen. Beim Produkt der Masse 318 Da ($t_R = 48,35$ min) liegt die Abspaltung einer Hydroxygruppe vor.

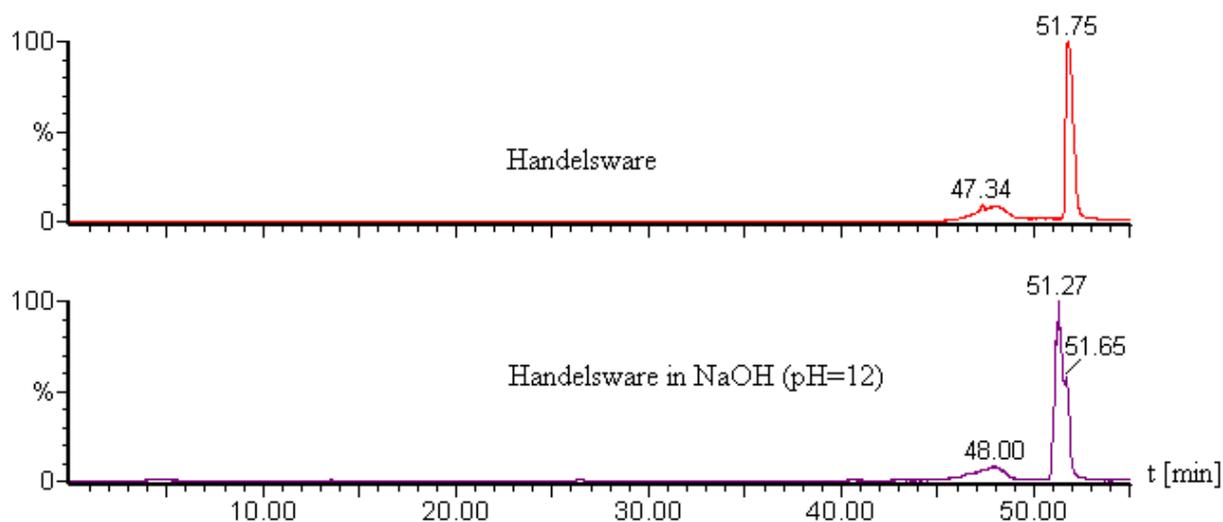


Abbildung 2.13: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware und Handelsware in basischem Medium

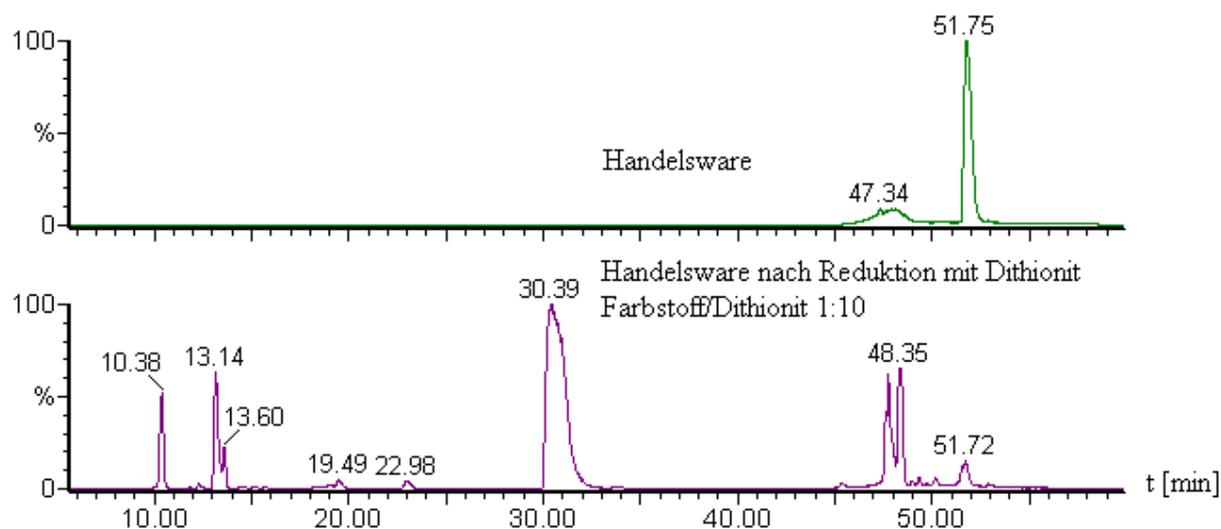


Abbildung 2.14: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware und Handelsware nach Reduktion mit Dithionit

t_R [min]	gemessene Präzisionsmasse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
22,98	226,0870	$C_{14}H_{12}NO_2$	226,0868	0,9
30,39	242,0816	$C_{14}H_{12}NO_3$	242,0817	0,5
42,20	334,1074	$C_{20}H_{16}NO_4$	334,1079	1,6
48,35	318,1130	$C_{20}H_{16}NO_3$	318,1130	0,0
51,72	332,0918	$C_{20}H_{14}NO_4$	332,0923	1,4

Tabelle 2.10: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Red 60 mit Dithionit reduziert

Masse (ESI+) [Da]	Strukturvorschlag
226 [M+H] ⁺	

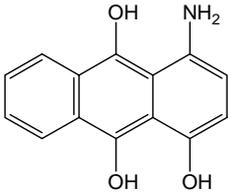
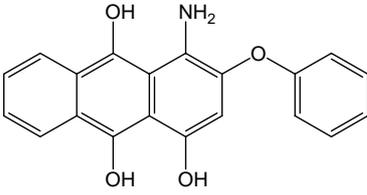
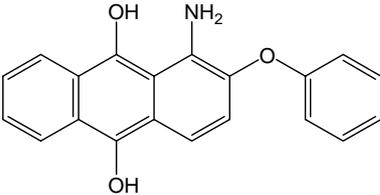
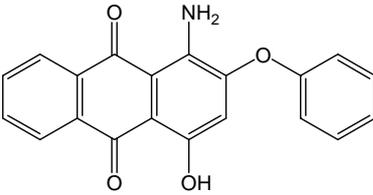
242 [M+H] ⁺	
334 [M+H] ⁺	
318 [M+H] ⁺	
332 [M+H] ⁺	

Tabelle 2.11: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Disperse Red 60 nach Reduktion mit Na₂S₂O₄ auf der Grundlage von Präzisionsmassen

2.3.3.3 Reduktion mit Natriumborhydrid

Bei der Behandlung mit Natriumborhydrid entstehen viele Produkte (siehe Abbildung 2.15). In Tabellen 2.12 und 2.13 sind die Summenformeln bzw. die vorgeschlagenen Strukturen für die Reduktionsprodukte aufgelistet. Im Vergleich zur Reduktion mit Dithionit sind deutlich mehr Produkte entstanden. Die Reduktion des Anthrachinons zum Anthrahydrochinon ist auch in diesem Fall bei den meisten Produkten nachzuweisen, wie z.B. bei den Massen 224, 228, 303, 300, 320 und 302 Da. Die weiterführende Reduktion der Hydrochinongruppe ist bei den Massen 228 und 320 Da zu erkennen. Die Abspaltung der Phenoxygruppe wird an den Massen 224 und 228 Da deutlich. Bei den zugeordneten Strukturen ist ebenfalls die Abspaltung von ein bzw. zwei Hydroxygruppen nachweisbar (Massen 303, 302, 320 Da).

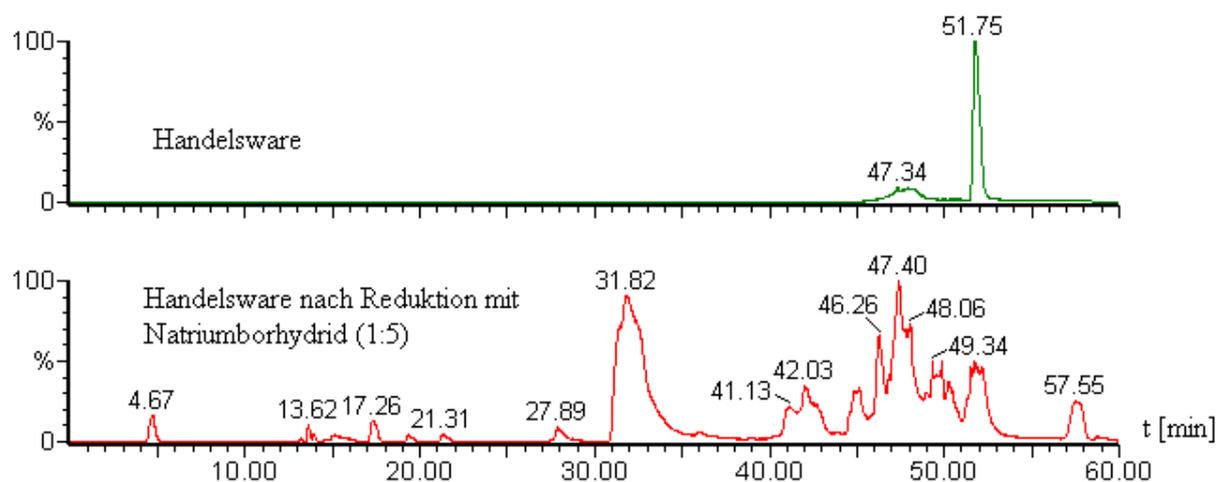


Abbildung 2.15: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware und Handelsware nach Reduktion mit NaBH₄

t _R [min]	gemessene Präzisionsmasse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
15,44	224,0710	C ₁₄ H ₁₀ NO ₂	224,0712	0,5
17,26	228,1019	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	228,1025	2,3
27,89	303,1020	C ₂₀ H ₁₄ O ₃	303,1021	0,5
31,82	300,1025	C ₂₀ H ₁₄ NO ₂	300,1025	0,3
40,36	320,1287	C ₂₀ H ₁₈ NO ₃	320,1287	0,1
41,47	302,1185	C ₂₀ H ₁₆ NO ₂	302,1181	1,4
51,67	332,0927	C ₂₀ H ₁₄ NO ₄	332,0923	1,3

Tabelle 2.12: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Red 60 nach Reduktion mit NaBH₄

Masse (ESI+) [Da]	Strukturvorschlag
224 [M+H] ⁺	

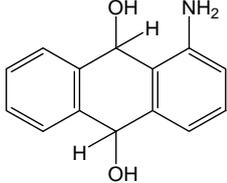
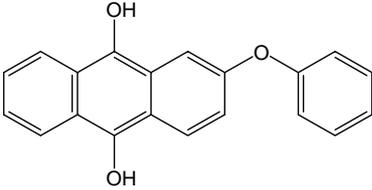
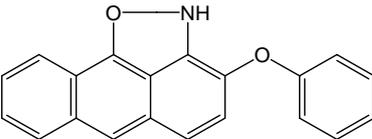
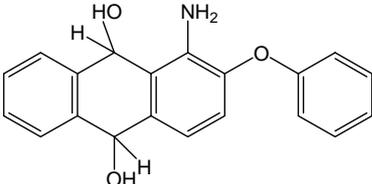
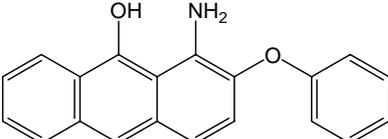
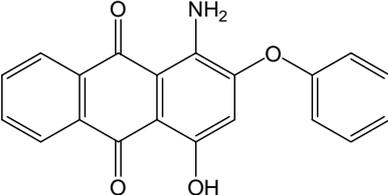
228 [M+H] ⁺	
303 [M+H] ⁺	
300 [M+H] ⁺	
320 [M+H] ⁺	
302 [M+H] ⁺	
332 [M+H] ⁺	

Tabelle 2.13: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Disperse Red 60 nach Reduktion mit NaBH₄ auf der Grundlage von Präzisionsmassen

2.4 Elektrochemische Reduktion

Mit der elektrochemischen Behandlung sollen die wasserunlöslichen Dispersionsfarbstoffe in wasserlösliche Produkte überführt werden, sodass in einer nachfolgenden Behandlung (z.B. Oxidation) ein weitergehender Abbau effizient erfolgen kann.

2.4.1 Beschreibung der Elektrolysezelle

Die in dieser Arbeit verwendete Elektrolyseapparatur (Fa. Eilenburger Elektrolyse- und Umwelttechnik GmbH) ist in den Abbildungen 2.16 und 2.17 dargestellt.

Anoden- und Kathodenraum waren durch eine Nafion-Kationenaustauschermembran (Nafion 450) voneinander getrennt. Als Anode wurde eine angeströmte Titanmischoxidelektrode verwendet. Eine Magnetpumpe der Fa. IWAKI mit einem Volumenfluss von 20 L/min diente zur Zirkulation des Anolyten. Es wurden zwei unterschiedliche Kathoden eingesetzt. Zum einen eine Netzkathode, bestehend aus fünf Lagen eines Edeltstahlgewebes, und zum anderen eine CAD-Kathode (siehe Kapitel 2.4.2). Zur Kreislaufführung des Katholyten wurde eine Membrandosierpumpe der Fa. ALLDOS verwendet, mit der unterschiedliche Flussraten (0,5 bis 150 L/h) bzw. Verweilzeiten des Farbstoffes an der Kathode eingestellt werden konnten.

Durch die offene Ausführung der Elektrolytgefäße war auch die Entgasung der Elektrolyten von gebildetem Wasserstoff und Sauerstoff ohne besondere Vorkehrungen möglich.

Der Ausbau und Einbau der modifizierten Bauteile war einfach zu bewerkstelligen.



Abbildung 2.16: Aufbau der Elektrolyseapparatur

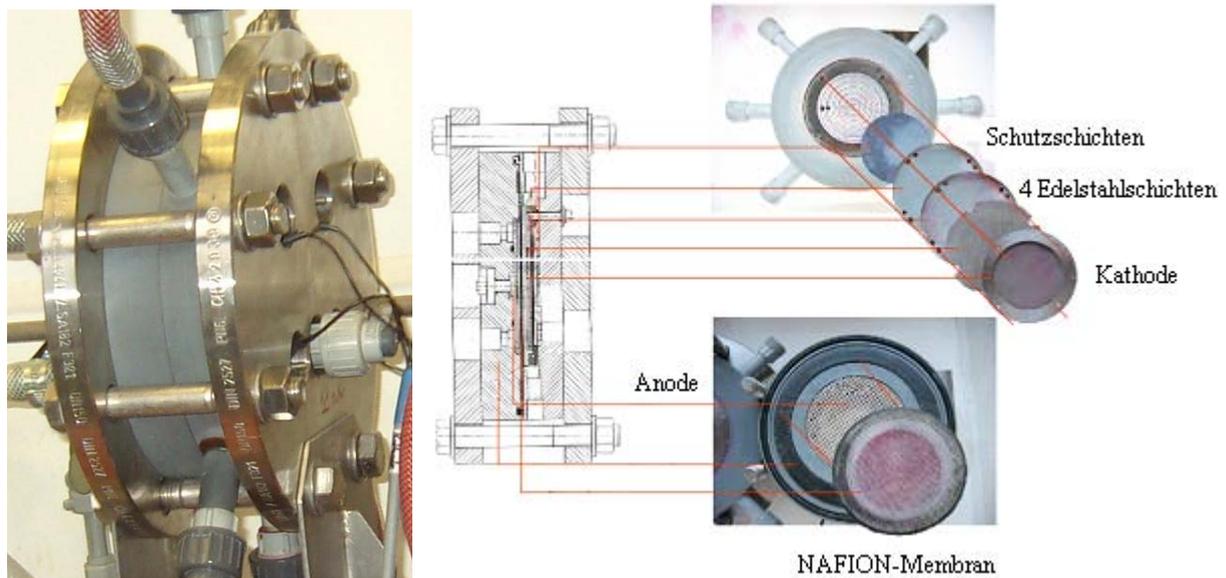


Abbildung 2.17: Zellenkonstruktion

2.4.2 Beschreibung der verwendeten Kathoden

Zusätzlich zu der einfachen Siebelektrode, die als Kathode geliefert wurde (Maschenweite 0,2 mm), wurden vier weitere Lagen eines Edelstahldrahtgewebes zur Erhöhung der Kathodenfläche (Maschenweite 0,5 mm) verwendet (im Folgenden Netzkathode genannt). Der Kontakt zwischen den Elektroden erfolgte durch Andruck. Die ersten Experimente wurden mit der Netzkathode durchgeführt.

Die CAD-Kathode mit poröser Oberfläche wurde entwickelt mit dem Ziel, die dispergierten Farbstoffe, die die Elektrode durchströmen, in den Poren festzuhalten. Auf diese Weise stehen die Farbstoffpartikel in direkten Kontakt mit der Kathodenoberfläche, sodass die Übertragung von Elektronen erleichtert werden sollte. Infolge der Reduktion bilden sich wasserlösliche Produkte, die die Poren der Kathode wieder verlassen und so den Platz für die Anlagerung weiterer Farbstoffpartikel freimachen.

Die Herstellung der CAD-Elektrode erfolgte durch die Fa. ProMetal GmbH nach dem Verfahren des Prototyping (rechnergestützte Konstruktion mit Hilfe von CAD). Als Konstruktionsprogramm diente CATIA V5 (Dassault Systèmes), mit dessen Hilfe zunächst eine elektronische Datei erstellt wurde (Fabian Plinke, Bergische Universität Wuppertal, 2006). Anhand der Datei konnte mit einem speziellen technischen Druckverfahren diese Elektrode aus Stahlkügelchen hergestellt werden, die anschließend zur Stabilisierung mit Bronze infiltriert wurde. Die räumliche Darstellung der Elektrode in fünf Ebenen, die durch

konzentrische Schlitze unterbrochen und über Stege untereinander stabilisiert sind, bewirkte eine Vergrößerung der Kathodenoberfläche und verbesserte die Durchströmung (siehe Abbildung 2.18). Die Gesamtoberfläche der CAD-Kathode betrug 721 cm^2 .

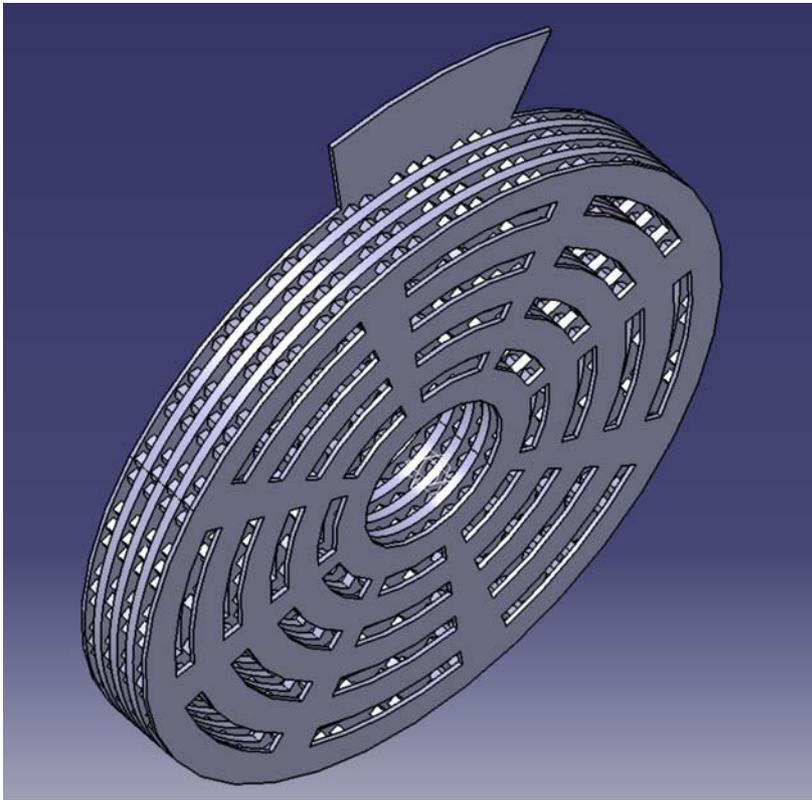


Abbildung 2.18: 3D-Modell der CAD-Kathode

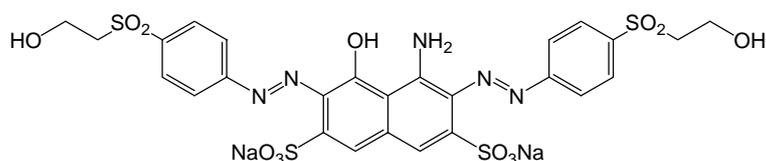
2.4.3 Überprüfung der Funktion der Elektrolysezelle

Die Funktionstüchtigkeit der Elektrolyseapparatur wurde mit dem wasserlöslichen Azo-Farbstoff Reactive Black 5 untersucht. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass sich dieser Farbstoff elektrochemisch reduzieren lässt [141].

2.4.3.1 Elektrochemische Behandlung von Reactive Black 5 Hydrolysat

Vor der elektrochemischen Behandlung wurde der Farbstoff Reactive Black 5 zuerst hydrolysiert, da der Farbstoff im Abwasser in seiner hydrolysierten Form vorliegt. Die

Hydrolyse erfolgte in einem Mikrowellenofen 1 Stunde lang bei 80 °C und einem pH-Wert von 12.



Reactive Black 5 Hydrolysat

Die Bedingungen der anschließenden elektrochemischen Behandlung des Hydrolyсата sind in Tabelle 2.14 aufgelistet.

In Abbildung 2.19 sind die UV-VIS-Spektren der Ausgangslösung und der elektrolysierten Proben gegenübergestellt. Bereits nach einer Stunde Behandlungszeit ist eine Abnahme der Extinktion um 85 % ($\lambda = 620$ nm) zu beobachten. In Abbildung 2.20 ist zu erkennen, dass bei den Wellenlängen 620 nm, 525 nm und 436 nm der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) stark abnimmt (85 %, 70 % bzw. 43 % Abnahme).

Kathode	Netzkathode
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	1 g/L Reactive Black 5 Hydrolysat 10 g Na ₂ SO ₄ Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 30 L/h Temperatur: Raumtemperatur (RT)
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: RT
Elektrolysebedingungen	U = 3,5 V I = 2,2 - 2,3 A
Reaktionszeit	4 Stunden
Proben	im Abstand von je einer Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.14: Versuchparameter für die elektrochemische Behandlung von Reactive Black 5 Hydrolysat

In der ersten Stunde ist eine sehr deutliche Abnahme der Farbigkeit zu erkennen und nach vier Stunden elektrochemischer Behandlung beträgt die Extinktionsabnahme 96 % bei 620 nm. Trotz des verhältnismäßig guten Abbaus ist die gewichtete Farbzahl auch nach vier

Stunden Behandlungszeit mit 198 m^{-1} zu groß, um gemäß Anhang 38 der Abwasserverordnung eingeleitet werden zu dürfen.

Die Proben wurden mit LC-MS untersucht, um Abbauprodukte zu identifizieren. Vor den LC-MS-Messungen wurden die Proben mittels SPE 10-fach angereichert (siehe Kapitel 2.2.2.1). In Abbildung 2.21 sind die TIC-Chromatogramme des hydrolysierten Farbstoffes und der elektrolysierten Proben gegenübergestellt. Man erkennt, dass infolge der elektrochemischen Behandlung viele Produkte entstanden sind. Mit Hilfe der Präzisionsmassen wurden Summenformeln ermittelt und plausible Strukturen vorgeschlagen (siehe Tabellen 2.15 und 2.16). Wie erwartet sind die Abbauprodukte hauptsächlich aromatische Amine, die durch Reduktion einer Azogruppe entstehen.

Zum Vergleich des Produktspektrums wurde das Hydrolysat auch chemisch reduziert. Der hydrolysierte Farbstoff wurde in der Konzentration von 10 g/L vorgelegt und für die LC-MS-Untersuchungen mit Wasser 2-fach verdünnt. Als Reduktionsmittel wurde das im Handel erhältliche System Redutex BOR / Redutex RAP (1:10) verwendet [142]. In Abbildung 5.4 (Anhang) sind die TIC-Chromatogramme der hydrolysierten Probe und der reduzierten Proben (jeweils $15, 25, 40 \text{ g/L}$ Redutex RAP und $1,5, 2,5, 4 \text{ g/L}$ Redutex BOR) dargestellt. Es entstehen Produkte vergleichbar denen der elektrochemischen Reduktion (siehe Anhang Tabelle 5.2). In Tabellen 5.1 und 5.3 (Anhang) sind die Peakflächen der entstandenen Produkte bei den beiden Reduktionsverfahren gezeigt.

Die vorliegenden Ergebnisse belegen eindeutig die Funktionstüchtigkeit der Elektrolysezelle.

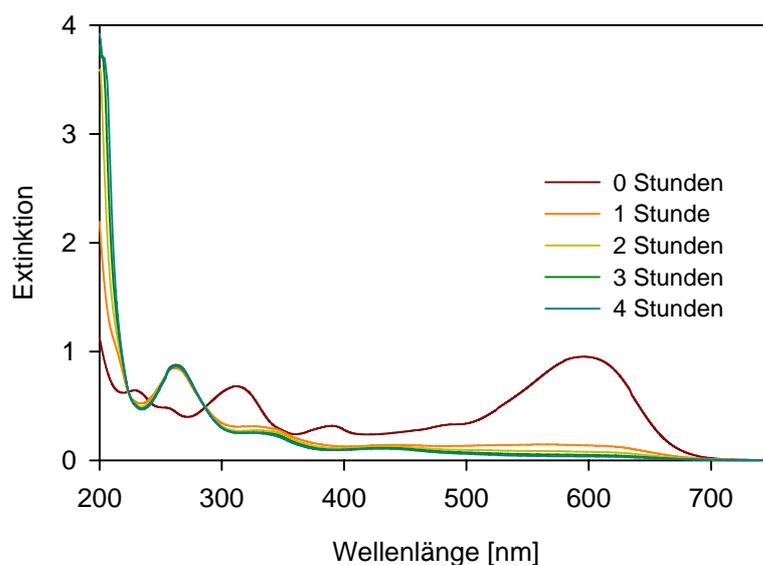


Abbildung 2.19: UV-VIS-Spektren von Reactive Black 5 Hydrolysat nach unterschiedlichen elektrochemischen Behandlungszeiten (Verdünnung 25-fach in ACN)

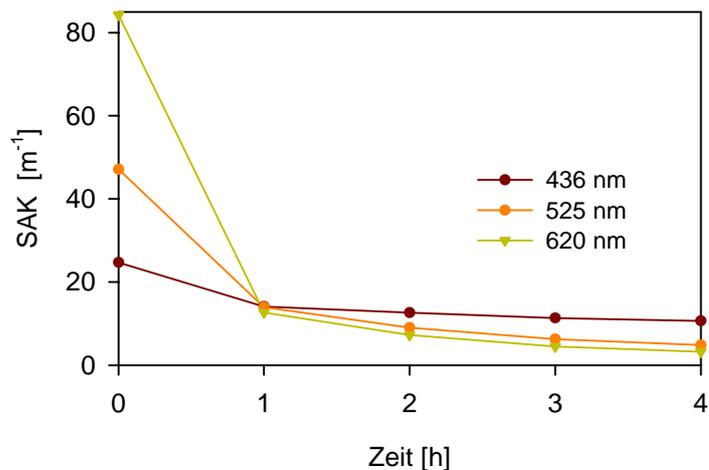


Abbildung 2.20: Spektraler Absorptionskoeffizient von Reactive Black 5 Hydrolysat (1 g/L) in Abhängigkeit von der elektrochemischen Behandlungszeit (Verdünnung 25-fach in ACN)

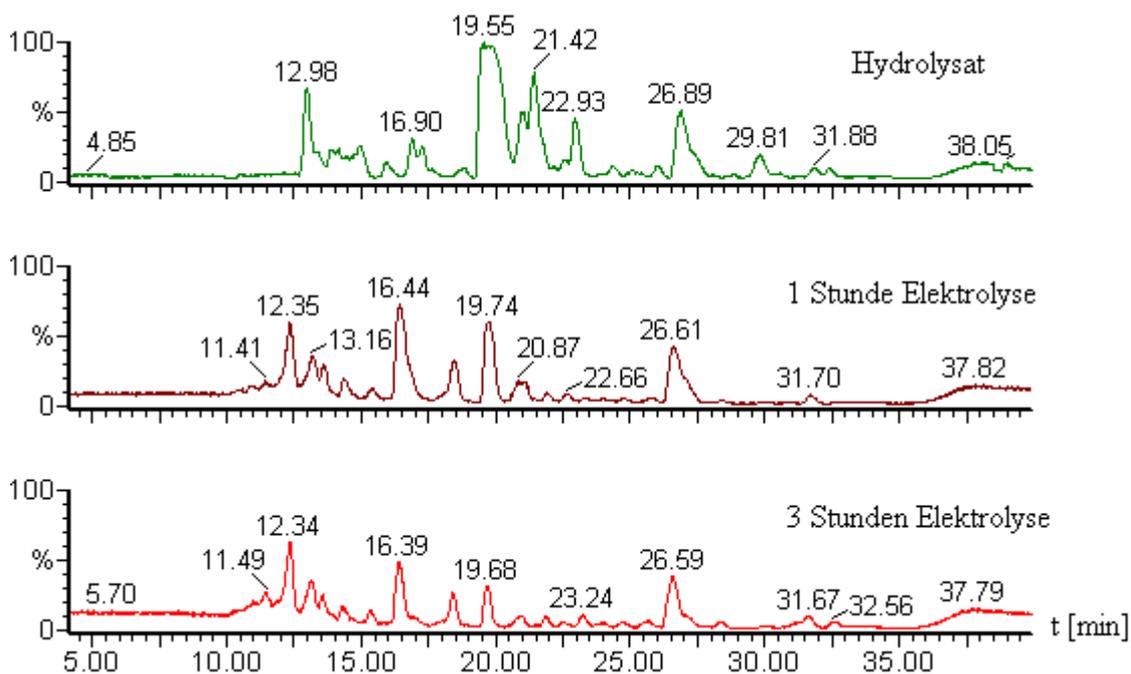


Abbildung 2.21: ESI-negativ TIC-Chromatogramme von Reactive Black 5 Hydrolysat und Hydrolysat nach 1 und 3 Stunden Elektrolyse (LC-MS-Einstellungen siehe Kapitel 4.2)

t_R [min]	gemessene Präzisionsmasse [Da]	zugeordnete Summenformel	theoretische Masse [Da]	Abweichung [ppm]
11,41	542,9977	$C_{18}H_{15}N_4O_{10}S_3$	542,9950	5,0
12,34	200,0371	$C_8H_{10}NO_3S$	200,0381	5,2
18,47	384,0578	$C_{16}H_{18}NO_6S_2$	384,0576	0,6
19,55	742,0258	$C_{26}H_{24}N_5O_{13}S_4$	742,0253	0,6

Tabelle 2.15: Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Substanzen von Reactive Black 5 Hydrolysat nach einstündiger elektrochemischer Behandlung

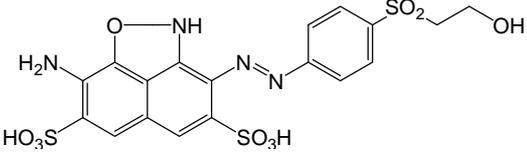
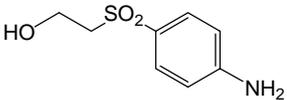
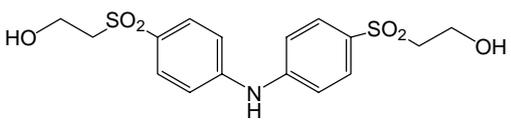
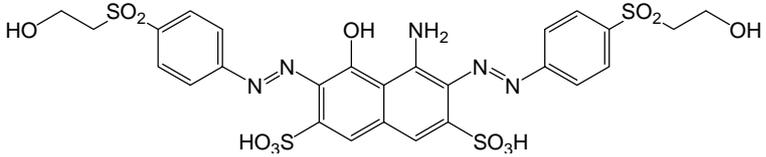
Masse (ESI-) [Da]	Strukturvorschlag
543 [M-H] ⁻	
200 [M-H] ⁻	
384 [M-H] ⁻	
742 [M-H] ⁻	

Tabelle 2.16: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Reactive Black 5 Hydrolysat nach einstündiger elektrochemischer Behandlung

2.4.4 Elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware

Nach der erfolgreichen elektrochemischen Reduktion des wasserlöslichen Reaktivfarbstoffes Reactive Black 5 wurde unter gleichen Elektrolyse-Bedingungen der Farbstoff Disperse Orange 62 Handelsware (1 g/L) behandelt (siehe Tabelle 2.17). Nach fünf Stunden wurde die Elektrolyse beendet. Die entnommenen Proben wurden mittels UV-VIS, LC-MS und GCxGC-MS untersucht. In Abbildung 2.22 ist die gewichtete Farbzahl gegen die Elektrolyse-dauer für Disperse Orange 62 Handelsware und Reactive Black 5 Hydrolysat aufgetragen. Man sieht keine Abnahme der gewichteten Farbzahl bei dem Dispersionsfarbstoff. In den LC-MS- und GCxGC-MS-Untersuchungen konnten keine Reduktionsprodukte gefunden werden. Folglich findet keine elektrochemische Umsetzung des Farbstoffes statt. Die Elektrolyse wurde auch bei erhöhter Temperatur des Katholyten und Anolyten (jeweils 65 °C) durchgeführt. Auch in diesem Fall konnten keine Reduktionsprodukte detektiert werden.

Kathode	Netzkathode
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	1 g/L Disperse Orange 62 Handelsware 10 g/L Na ₂ SO ₄ Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 30 L/h
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min
Elektrolyse- bedingungen	U = 3,5 V I = 0,8 - 1,3 A
Reaktionszeit	5 Stunden
Proben	im Abstand von je einer Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.17: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware

Ein Grund für den nicht nachweisbaren elektrochemischen Umsatz ist vermutlich der Teilchencharakter des Farbstoffes, der ungünstig für die Übertragung von Elektronen zu sein scheint. Da der Farbstoffpartikel vom anionischen Dispergiermittel umhüllt ist, wird zum einen durch die negative Ladung eine Annäherung an die ebenfalls negativ geladene Kathode verhindert, zum anderen wird der Elektronenübergang von der Kathode auf den Farbstoff erschwert.

Für die weiteren Untersuchungen wurde der Farbstoff in einen echt gelösten Zustand überführt und elektrolysiert. In diesem homogenen System sollte die Elektrolyse wie im Fall des Reaktivfarbstoffes wesentlich effektiver ablaufen.

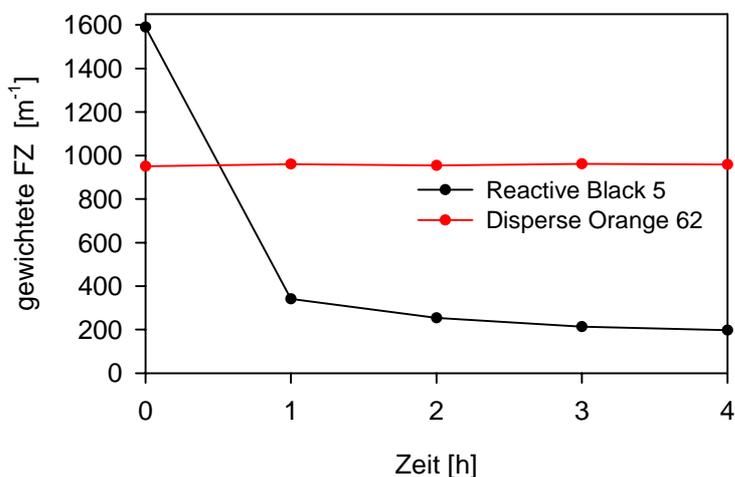


Abbildung 2.22: Gewichtete Farbzahl (FZ) in Abhängigkeit von der Elektrolysedauer für die Farbstoffe Disperse Orange 62 und Reactive Black 5

2.4.4.1 Einfluss verschiedener organischer Lösungsmittel

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde untersucht, inwieweit der prozentuale Anteil des organischen Lösungsmittels Einfluss auf die Effektivität der elektrochemischen Umsetzung der Handelsware von Disperse Orange 62 nimmt. Dementsprechend wurden Katholyten mit verschiedenen Gehalten an organischen Lösungsmitteln für die Elektrolyse eingesetzt. Überraschenderweise konnte keine Verbesserung der reduktiven Abbauleistung beim Zusatz von verhältnismäßig geringen Mengen an Lösungsmittel festgestellt werden. Bei einer Konzentration von 0,1 g/L Farbstoff sind etwa 50 % Acetonitril notwendig, um den Farbstoff in eine klare Lösung zu überführen, und so akzeptable Umsatzraten zu erzielen. Verwendet man einen geringeren Anteil an organischem Lösungsmittel z.B. 20 % Acetonitril, wird in den elektrochemischen Abbaubersuchen keine Steigerung der Umsatzrate gegenüber den rein wässrigen Systemen beobachtet (hier ist zu beachten, dass die bisher untersuchten wässrigen Systeme absolut keine befriedigenden Umsatzraten aufweisen). Erst wenn der Anteil an organischem Lösungsmittel so hoch ist, dass der gesamte Farbstoff sichtbar im gelösten Zustand vorliegt, steigt die Abbauleistung der Elektrolyse so stark an, dass ein vernünftiger

Einsatz in der Abwasserbehandlung denkbar wird. Vermutlich findet bei genügend hohem organischem Anteil eine Art Phasensprung statt, der den Farbstoff aus seiner Dispersion freisetzt und so die elektrolytische Reduktion begünstigt (Elektrolyse-Bedingungen siehe Tabelle 2.18).

Kathode	CAD
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	1 g/L Disperse Orange 62 Handelsware 50 % ACN 10 g/L Na ₂ SO ₄ Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 60 L/h Temperatur: RT
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: RT
Elektrolyse- bedingungen	U = 3,4 V I = 1,2 - 1,5 A
Reaktionszeit	5 Stunden
Proben	Jede Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.18: Versuchparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware in 50 % ACN

Insgesamt betrachtet erscheint die einzusetzende Mindestmenge an Lösungsmittel für einfache Farbstofflösungen zu groß, um für eine technische Anwendung interessant zu sein. Bei Realabwässern ist zudem der üblicherweise hohe Salzgehalt zu beachten, der den Zusatz von Lösungsmittel dahingehend einschränkt, dass ein zu hoher Anteil zu einer Phasentrennung führt. Die Verwendung der CAD-Kathode hat nicht zur Verbesserung der Elektrolyse der Handelsware beigetragen.

2.4.4.2 Zusatz von Ethylendiamin

In einem weiteren Experiment sollte untersucht werden, inwieweit die Verwendung von protonierten Diaminen die negativ geladenen Dispersionspartikel „umpolen“. Infolgedessen sollten die nun insgesamt positiv geladenen Teilchen zusammen mit dem zu reduzierenden Farbstoff von der Kathode angezogen werden und so die Ausbeute der elektrochemischen Reduktion verbessern. Die verwendeten Versuchparameter sind in Tabelle 2.19 dargestellt.

Kathode	CAD
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	100 mg/L Disperse Orange 62 Handelsware 1 mL Ethylendiamin 10 g/L Na ₂ SO ₄ Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 30 L/h Temperatur: 53 °C
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: 50 °C
Elektrolyse- bedingungen	U = 2,0 V I = 1,3 - 2,2 A
Reaktionszeit	5 Stunden
Proben	Am Anfang und nach 5 Stunden wurden Proben entnommen

Tabelle 2.19: Versuchparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware bei Zusatz von Ethylendiamin

Die photometrischen Messungen zeigten sowohl eine geringe Abnahme der Extinktion bei 436 nm als auch eine Zunahme der Extinktion bei 525 und 620 nm (siehe Tabelle 2.20). In der GCxGC-(TOF)MS-Messung sind keine Reduktionsprodukte zu finden.

Der Katholyt wurde am Anfang und während des Versuches zur Protonierung des Diamins mit konzentrierter Schwefelsäure sauer gestellt (pH 2). Bedingt durch die kathodische Reduktion von Wasser bildeten sich jedoch während der Elektrolyse relativ schnell Hydroxidionen, die den pH-Wert rasch wieder anhoben. Deshalb sollte möglichst eine kontinuierliche pH-Korrektur erfolgen, die hier nur im Abstand von 15 Minuten durchgeführt wurde.

Proben	Extinktion bei		
	$\lambda = 436 \text{ nm}$	$\lambda = 525 \text{ nm}$	$\lambda = 620 \text{ nm}$
Ausgangslösung	0,257	0,062	0,013
5 Stunden Elektrolyse	0,233	0,089	0,044

Tabelle 2.20: Extinktionen der Ausgangslösung und elektrochemisch behandelten Lösung (5 Stunden) bei 436, 525 und 620 nm (Verdünnung 5-fach in 50 % ACN)

2.4.4.3 Zusatz von Ethylendiamindihydrochlorid

In dem Salz liegt das Diamin protoniert vor, deswegen ist es nicht notwendig die Lösung anzusäuern. Der Farbstoff wurde weiter wie in Tabelle 2.21 beschrieben behandelt.

Kathode	CAD
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	100 mg/L Disperse Orange 62 Handelsware 1 g Ethylendiamindihydrochlorid 10 g/L Na ₂ SO ₄ Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 30 L/h Temperatur: 50 °C
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: 48 °C
Elektrolysebedingungen	U = 2,0 V I = 1,7 - 1,8 A
Reaktionszeit	5 Stunden
Proben	Am Anfang nach 1, 3 und 5 Stunden wurden Proben entnommen

Tabelle 2.21: Versuchparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware bei Zusatz von Ethylendiamindihydrochlorid

Die photometrischen Messungen zeigen eine geringe Abnahme der Extinktion bei 436 nm (siehe Tabelle 2.22).

In der GCxGC-(TOF)MS-Messung konnten jedoch keine Reduktionsprodukte gefunden werden.

Proben	Extinktion bei		
	$\lambda = 436 \text{ nm}$	$\lambda = 525 \text{ nm}$	$\lambda = 620 \text{ nm}$
Ausgangslösung	0,400	0,096	0,018
1 Stunde Elektrolyse	0,456	0,103	0,011
3 Stunden Elektrolyse	0,411	0,097	0,013
5 Stunden Elektrolyse	0,368	0,089	0,007

Tabelle 2.22: Extinktionen der Ausgangslösung und elektrochemisch behandelten Lösungen (1, 3 und 5 Stunden) bei 436, 525 und 620 nm (Verdünnung 5-fach in 50 % ACN)

2.4.4.4 Verwendung eines Eisen-Mediator-Systems

Sehr wahrscheinlich wird die elektrochemische Reduktion unter anderem dadurch gehemmt, dass der Transport des Farbstoffes zur Kathodenoberfläche kaum oder gar nicht stattfindet. Die Gründe dafür wurden zuvor schon diskutiert (siehe Kapitel 2.4.4). Von daher ist es naheliegend, ein Mediatorsystem zu verwenden, das eine Reduktion in der gesamten Reaktionslösung ermöglicht. Dabei wird ein Reduktionsäquivalent zunächst von der Kathode auf den Mediator übertragen, der dann an anderer Stelle den Farbstoff reduzieren kann [141, 143, 144]. Versuche mit einem Eisen-Mediator führten zu sehr guten Entfärbungsergebnissen. Nachteilig ist jedoch der hohe Anteil an Triethanolamin (30 %), der für die Umsetzung erforderlich ist (siehe Tabelle 2.23).

Auffällig war die starke Abnahme der Farbintensität der Probe während der Elektrolyse (die Elektrolysate waren farblos), was auf eine hohe Reduktionsrate schließen lässt. Der Gehalt des entstandenen Reduktionsproduktes 2,6-Dichlor-4-aminoanilin (Masse = 176 Da) wurde mittels GCxGC-(TOF)MS in Bezug auf einen internen Standard quantitativ bestimmt. Als interner Standard (IS) wurde 4,5-Dichlor-2-aminoanilin verwendet. Die Proben wurden für die GCxGC-(TOF)MS-Untersuchungen aliquotiert (25 mL) und mit 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte wurden mit einer bekannten Menge des internen Standards versetzt und dreimal analysiert (Bestimmung der Peakflächen von internem Standard (A_{IS}) und Produkt ($A_{Produkt}$)). Zur Ermittlung des Responsefaktors des Reduktionsproduktes wurde eine Standardmischung (Reduktionsprodukt als reine Verbindung und interner Standard) dreimal analysiert und der Responsefaktor (RF) nach folgender Gleichung berechnet:

$$RF = (A_{IS} \cdot c_{Produkt}) / (A_{Produkt} \cdot c_{IS})$$

Unter Berücksichtigung des Responsefaktors wurde die Ausbeute des Reduktionsproduktes in den Proben wie folgt berechnet:

$$\text{Ausbeute [\%]} = (A_{Produkt} \cdot c_{IS} \cdot RF \cdot 100) / (A_{IS} \cdot c_{Farbstoff})$$

Die Ausbeute des Reduktionsproduktes betrug ca. 83 % nach drei Stunden Elektrolyse. In Abbildung 2.23 sind die Intensitätsverhältnisse der beiden Isomeren (Molpeak) bei der GCxGC-MS-Analyse dargestellt.

Kathode	Netzkathode
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	0,5 g/L Disperse Orange 62 Handelsware 40 g/L FeSO ₄ x 7H ₂ O 300 mL Triethanolamin 44 mL NaOH 50 % Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 30 L/h Temperatur: 48 °C
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: 50 °C
Elektrolyse- bedingungen	U = 3,5 V I = 3,3 A
Reaktionszeit	3 Stunden
Proben	Jede Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.23: Versuchparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware mit einem Eisen-Mediator-System

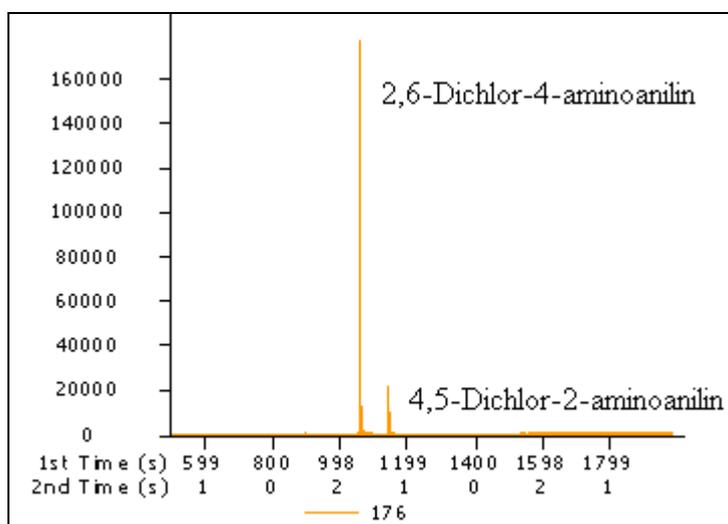


Abbildung 2.23: 2D-Gaschromatogramm der Massenspur 176 von 2,6-Dichlor-4-aminoanilin und 4,5-Dichlor-2-aminoanilin nach der Elektrolyse von Disperse Orange 62 Handelsware mit dem Eisen-Mediator-System

2.4.5 Elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen

Die zuvor beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass das anionische Dispergiermittel aufgrund seiner negativen Ladung den Transport des Farbstoffes zur Kathode verhindert. Im Presskuchen sind keine Dispergiermittel vorhanden, sodass der Farbstoff mit nichtionischen, kationischen oder amphoteren Tensiden dispergiert werden konnte. Dadurch sollte der Transport des Farbstoffes zur Kathode erleichtert werden. Auch die elektrochemische Behandlung des Presskuchens im gelösten Zustand wurde durchgeführt, da die Abwesenheit des Dispergiermittels die LC-MS-Untersuchungen und die Quantifizierung verbessert (siehe Kapitel 2.2.2.1).

2.4.5.1 Lösung in Acetonitril/Phosphatpuffer

Für diese Untersuchung wurde eine echte farbige Lösung von Disperse Orange 62 hergestellt. Natriumsulfat wurde durch einen Phosphatpuffer ersetzt, um den pH-Wert der Lösung über einen größeren Zeitraum konstant zu halten. Als problematisch stellte sich heraus, dass bei einem zu großen Verhältnis von Acetonitril zu Phosphatpuffer dieser auskristallisierte. Die maximal lösliche Menge an Presskuchen in Acetonitril/Phosphatpuffer (1:1) beträgt ca. 250 mg/L und wird geringer, je kleiner der Anteil an Acetonitril ist. Vor der elektrolytischen Behandlung des Farbstoffs wurde untersucht, ob Acetonitril an der Kathode reagiert. Dazu wurden auf der Katholytseite Acetonitril/0,01 M Phosphatpuffer (1:1) und auf der Anolytseite 0,1 M Phosphatpuffer verschiedenen Zellspannungen ausgesetzt und die resultierenden Stromstärken registriert. Nach Abzug des Blindwertes (auf beiden Seiten 0,1 M Phosphatpuffer) betrug die Stromstärke 0,0 bis 0,2 Ampere im Bereich von 2,5 - 4,0 V. In Anwesenheit des Farbstoffs lag die am Netzteil angezeigte Stromstärke zwischen 0,3 - 0,7 Ampere bei 3,7 V (Versuchsparameter siehe Tabelle 2.24).

Durch LC-MS-Messungen (siehe Abbildung 2.24) konnten einige Produkte identifiziert werden, die infolge der Reduktion entstanden waren (siehe Tabelle 2.25). Bei der Retentionszeit 48,80 min wurde eine Substanz mit der Masse 408 Da identifiziert. Diese ist zwar in der Handelsware schon enthalten, wird aber auch durch die elektrochemische Behandlung gebildet (Abspaltung der Benzoylgruppe). Bei $t_R = 44,47$ min ist eine Substanz mit der Masse 378 Da vorhanden (Abspaltung der Benzoylgruppe und Reduktion der Nitro- zur Amino-

gruppe). Es wurde auch ein Kation bei $t_R = 13,67$ min mit der Masse 204 Da (vgl. Tabelle 2.9) identifiziert.

Kathode	Netzkathode
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	250 mg/L Disperse Orange 62 Presskuchen 50 % Acetonitril 50 % 0,01 M Phosphatpuffer Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: RT
Anolyt	0,1 M wässriger Phosphatpuffer Volumen: 1,5 Liter Volumenstrom: 60 L/min Temperatur: RT
Elektrolyse- bedingungen	U = 3,7 V I = 0,3 - 0,7 A
Reaktionszeit	5 Stunden
Proben	im Abstand von je einer Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.24: Versuchparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen gelöst in 50 % ACN

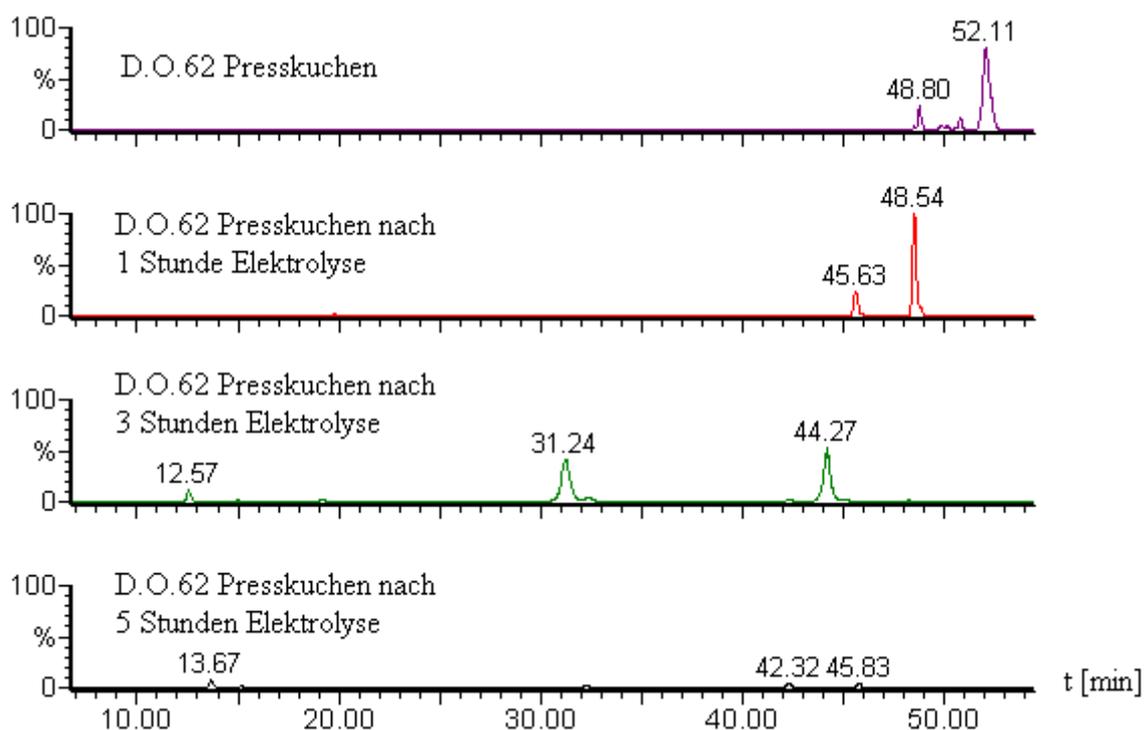


Abbildung 2.24: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Presskuchen in Acetonitril/Phosphatpuffer vor und nach der Elektrolyse

Darüber hinaus wurden die Reaktionslösungen mit Dichlormethan extrahiert, um unpolare Produkte abzutrennen. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wurde die Dichlormethanfraktion mittels GCxGC-MS analysiert. Als Hauptprodukt konnte 2,6-Dichlor-4-aminoanilin identifiziert werden, das auch beim chemisch reduktiven Abbau von Disperse Orange 62 entsteht (siehe Kapitel 2.3.2.2). Wie erwartet, werden bei der elektrochemischen Reduktion häufig die gleichen Produkte beobachtet wie bei der chemischen Reduktion.

Da die Verwendung des Puffers eine pH-Änderung während der Elektrolyse kaum verhindern konnte, wurde für die weiteren Untersuchungen Natriumsulfat als Elektrolyt verwendet.

Masse (ESI+) [Da]	Strukturvorschlag
408 [M+H] ⁺	
378 [M+H] ⁺	
204 [M] ⁺	

Tabelle 2.25: Strukturvorschläge für die Reduktionsprodukte von Disperse Orange 62 Presskuchen in ACN/Phosphatpuffer gelöst nach der elektrochemischen Behandlung

2.4.5.2 Dispersion mit nichtionischem Tensid

Als nichtionisches Dispergiermittel wurde ein Fettalkoholethoxylat (C₁₂E₆) verwendet (siehe Abbildung 2.25). Zur Herstellung der Dispersion wurden 0,1 g Disperse Orange 62 Presskuchen in einem Liter Wasser auf 100 °C erhitzt und 14 g Fettalkoholethoxylat (C₁₂E₆, CMC = 1,08 x 10⁻⁴ M) hinzugegeben (großer Überschuss). Anschließend wurde zur Verkleinerung der Partikel die Probe mit einem Ultra Turrax Gerät bei 24000 U/min für 30 min

behandelt. Die Dispersion wurde danach elektrolysiert (Elektrolysebedingungen siehe Tabelle 2.26). Im Verlauf der Elektrolyse nahm die Farbigkeit der Lösung ab. Proben wurden für die UV-VIS-, LC-MS- und GCxGC-MS-Untersuchungen vorbereitet. Die UV-VIS-Untersuchungen zeigten eine Abnahme der Extinktion mit der Zeit. Allerdings wurden bei den LC-MS- und GCxGC-MS-Untersuchungen keine Reduktionsprodukte identifiziert.



Abbildung 2.25: Fettalkoholethoxylat (C₁₂E₆)

Auch in den DAD-Chromatogrammen in Abbildung 5.3 (Anhang) ist nach fünf Stunden Elektrolyse eine Abnahme der Intensität des Farbstoffpeaks ($t_R = 51,11$ min) im Vergleich zur Ausgangslösung zu sehen. Der Grund dafür ist die Ablagerung des Farbstoffes in der Elektrolyse-Apparatur. Offensichtlich sind die Dispersionen mit dem nichtionischen Tensid nicht so stabil, wie die mit anionischen Tensiden dispergierte Handelsware.

Kathode	CAD
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	100 mg/L Disperse Orange 62 Presskuchen 14 g Fettalkoholethoxylat (C ₁₂ E ₆) 10 g/L Na ₂ SO ₄ Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 30 L/h Temperatur: 53 °C
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: 50 °C
Elektrolysebedingungen	U = 2,0 V I = 1,3 - 2,2 A
Reaktionszeit	5 Stunden
Proben	Jede Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.26: Versuchparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit einem nichtionischen Tensid

2.4.5.3 Dispersion mit kationischem Tensid

Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid

Wie bereits in Kapitel 2.4.4.1 erwähnt, ist eine verhältnismäßig schnelle elektrolytische Umsetzung der Dispersionsfarbstoffe nur dann möglich, wenn diese im Elektrolyten echt gelöst sind. Mitentscheidend für die elektrolytische Umsetzung ist die Ladung der Dispergiermittel, die den Farbstoff umhüllen. Wenn das Dispergiermittel überwiegend positiv geladen ist, werden die dispergierten Teilchen von der Kathode angezogen. Infolge dessen erreicht auch der Farbstoff die Kathode und kann dort reduziert werden.

Als kationisches Tensid wurde zunächst Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid verwendet. Zur Herstellung geeigneter Dispersionen wurden 0,1 g Disperse Orange 62 Presskuchen jeweils mit 1, 2, oder 3 g Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid in 30 mL Wasser gegeben und mittels Ultraschallbad (ca. 5 min) dispergiert. Danach wurden die Dispersionen mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt und mittels Ultra Turrax für jeweils 30 min bei 24000 U/min weiter verteilt.

Bei diesen Dispersionen wurde die mittlere Partikelgröße sofort, nach 1 und 5 Stunden sowie nach 1, 2 und 5 Tagen gemessen. Abbildung 2.26 zeigt, dass bereits mit 2 g/L Tensid eine stabile Dispersion mit einer mittleren Partikelgröße von 3 μm erhalten wird. Bei der Dispersion mit 1 g/L Tensid änderte sich die Partikelgröße mit der Zeit und war daher für die weiteren Untersuchungen ungeeignet.

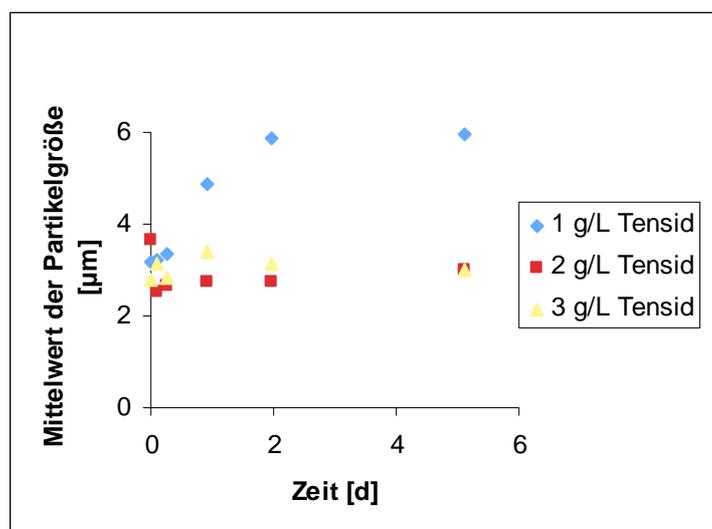


Abbildung 2.26: Partikelgröße der Dispersionen von Disperse Orange 62 (100 mg/L) mit unterschiedlichen Mengen an Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid in Abhängigkeit von der Zeit

Kathode	CAD
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	100 mg/L Disperse Orange 62 Presskuchen 2 g Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid 10 g/L Na ₂ SO ₄ Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 30 L/h Temperatur: 60 °C
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: 60 °C
Elektrolyse- bedingungen	U = 3,5 V I = 2,2 - 3,0 A
Reaktionszeit	3 Stunden
Proben	Jede Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.27: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit einem kationischen Tensid

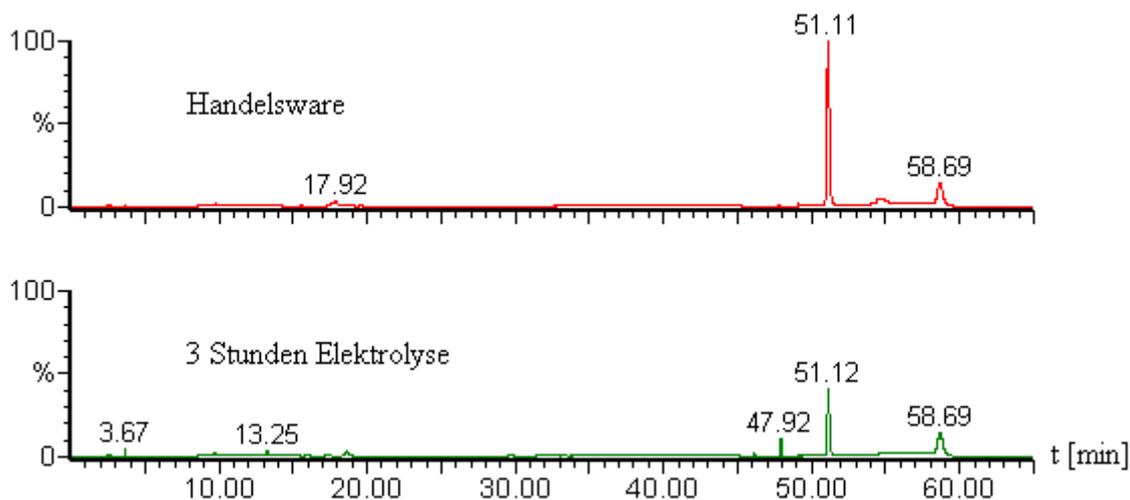


Abbildung 2.27: LC-DAD-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Presskuchen (Dispersion mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid) vor und nach 3 Stunden Elektrolyse

Auch mit der Handelsware wurden Partikelgrößemessungen durchgeführt. Die mittlere Partikelgröße lag bei 0,3 µm. Sie war 10-fach kleiner als bei den Dispersionen, die aus dem Presskuchen hergestellt wurden, trotzdem reichte die Verteilung aus, um den Farbstoff elektrochemisch umzusetzen.

Nach der elektrochemischen Behandlung (siehe Tabelle 2.27) wurden LC-MS- und GCxGC-MS-Untersuchungen durchgeführt. In beiden Fällen wurden Reduktionsprodukte gefunden.

Mithilfe der GCxGC-MS wurde 2,6-Dichlor-4-aminoanilin identifiziert. Auch in den LC-DAD-Chromatogrammen in Abbildung 2.27 zeigen sich die gebildeten Produkte, die mit denen der chemischen Reduktion (vgl. Kapitel 2.3.2.2) übereinstimmen ($t_R = 47,92$ min: Masse = 408 Da; $t_R = 13,24$ min: Masse = 204 Da).

Tetradecyltrimethylammoniumbromid

Nach der erfolgreichen Reduktion bei Verwendung von Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid als Dispergiermittel wurde der Farbstoff mit einem weiteren kationischen Tensid (Tetradecyltrimethylammoniumbromid) dispergiert (2 g/L) und unter gleichen elektrochemischen Bedingungen umgesetzt. Zum Vergleich der Elektrolyserate wurde bei beiden Dispersionen die Menge des Reduktionsproduktes 2,6-Dichlor-4-aminoanilin mit GCxGC-MS bestimmt. Die Reduktionsraten betragen innerhalb von drei Stunden bei Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid 21 % und bei Tetradecyltrimethylammoniumbromid 20 %. Das illustriert auch Abbildung 2.28, die einen Vergleich beider Chromatogramme (Proben jeweils dotiert mit einem internen Standard, Massenspur 176 Da) zeigt.

Um die Elektrolysebedingungen zu optimieren, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt.

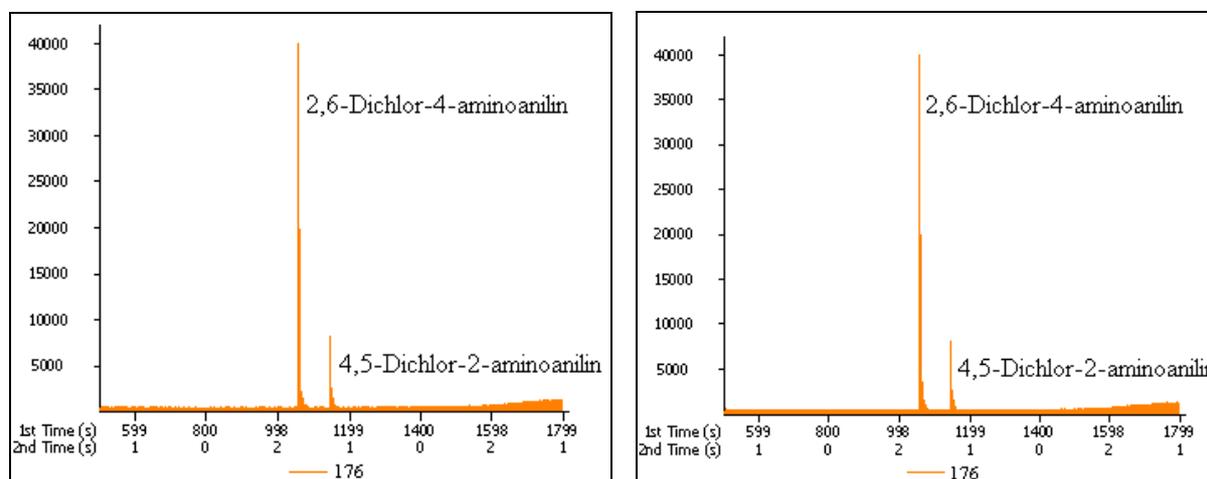


Abbildung 2.28: 2D-Gaschromatogramme: Massenspur 176 von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit verschiedenen kationischen Tensiden nach 3 Stunden Elektrolyse, dotiert mit internem Standard: links mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid und rechts mit Tetradecyltrimethylammoniumbromid dispergiert

2.4.5.4 Einfluss der Elektrolysespannung

Nachdem gezeigt werden konnte, dass Disperse Orange 62 Presskuchen als Dispersion mit kationischen Tensiden elektrochemisch reduziert werden kann (siehe Kapitel 2.4.5.3), wurde der Einfluss der Elektrolysespannung auf die elektrochemische Reduktion untersucht. Dazu wurde der Presskuchen mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid dispergiert und die Zellspannung von 2,0 bis 3,7 V variiert. Nach drei Stunden Elektrolysedauer wurde der Umsatz anhand der Peakfläche des Reduktionsproduktes 2,6-Dichlor-4-aminoanilin bestimmt. In Tabelle 2.28 sind die Ergebnisse der Messreihe dargestellt.

angelegte Spannung [V]*	registrierter Strom [A]	Elektrolysevolumen [mL]	Peakfläche von 2,6-Dichlor-4-aminoanilin im GCxGC-Chromatogramm
2,0	1,4	600	Produkt nicht gefunden
2,5	1,5	600	Produkt nicht gefunden
3,0	2,4	600	$1,79 \cdot 10^6$
3,5	6,5	900	$3,87 \cdot 10^6$
3,7	6,4	600	$2,24 \cdot 10^6$

*Als Kathode wurde die Netzkathode eingesetzt. Die Erhöhung der Elektrolysespannung auf 4,0 V war nicht durchführbar, da die Sicherung der Spannungsquelle diese Spannung nicht zuließ.

Tabelle 2.28: Einfluss der Elektrolysespannung auf die Bildung des Reduktionsproduktes 2,6-Dichlor-4-aminoanilin

Danach ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit des Umsatzes von der vorgegebenen Elektrolysespannung. So wurden keine Reduktionsprodukte bei Spannungen von 2,0 und 2,5 V gefunden. Die größte Ausbeute ergab sich bei der Elektrolysespannung von 3,5 V (für diesen Versuch wurde ein größeres Volumen verwendet). Daher wurden alle weiteren Experimente bei dieser Spannung durchgeführt.

2.4.5.5 Dispersion mit amphoterem Tensid

Als amphoterer Tensid wurde Alkylaminopolyglykoethersulfat eingesetzt (Elektrolysebedingungen siehe Tabelle 2.29).

Um sicher zu gehen, dass das amphotere Tensid in protonierter Form vorlag, wurde im Abstand von 30 Minuten konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. In den LC-MS- und GCxGC-MS-Untersuchungen konnten keine Reduktionsprodukte gefunden werden. Vermutlich reicht die positive Ladung des amphoterer Tensids nicht aus, um eine Wechselwirkung der Farbstoffpartikel mit der Kathode zu begünstigen.

Kathode	Netzkathode
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	0,1 g/L Disperse Orange 62 Presskuchen 2,0 g/L Alkylaminopolyglykoethersulfat 10 g/L Na ₂ SO ₄ alle 30 min wurde H ₂ SO ₄ (ca. 5 mL) zugegeben Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 30 L/h Temperatur: 53 °C
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: 50 °C
Elektrolysebedingungen	U = 3,5 V I = 0,8 A
Reaktionszeit	3 Stunden
Proben	Jede Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.29: Versuchparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit einem amphoterem Tensid

2.4.6 Vergleich unterschiedlicher Kathoden

Auch bei Verwendung der CAD-Kathode wurde die Dispersion des Farbstoffes Disperse Orange 62 Presskuchen mit dem kationischen Tensid (Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid) elektrochemisch umgesetzt.

Anhand der gefundenen Gehalte von 2,6-Dichlor-4-aminoanilin wird deutlich, dass sich die eingesetzten Kathoden unterschiedlich verhalten (siehe Tabelle 2.30).

Elektrolysezeit [h]	registrierter Strom [A]		Ausbeute an 2,6-Dichlor-4-aminoanilin (= Farbstoffumsatz) [%]	
	Netzkathode	CAD-Kathode	Netzkathode	CAD-Kathode
0	3,0	1,2	0	0
1	2,4	1,9	4,8	3,1
3	2,1	1,6	20,7	13,7
5	1,8	1,4	23,7	22,9

Tabelle 2.30: Farbstoffumsatz nach der Elektrolyse von Disperse Orange 62 (dispergiert mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid) mittels Netz- bzw. CAD-Kathode

Während der Farbstoffumsatz bei Verwendung der Netzkathode innerhalb von 3 Stunden Elektrolyse vergleichsweise schnell anstieg und praktisch das Maximum erreichte, verlief der Umsatz an der CAD-Kathode während der ersten drei Stunden der Elektrolyse etwas langsamer. Nach 5 Stunden Elektrolyse war aber der Umsatz an beiden Kathoden nahezu identisch (siehe Abbildung 2.29).

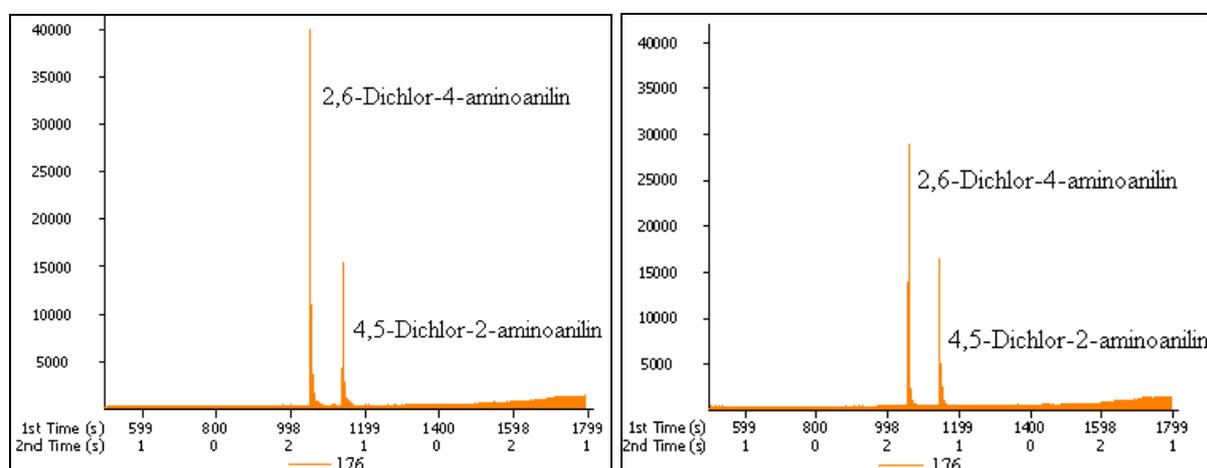


Abbildung 2.29: 2D-Gaschromatogramme: Massenspur 176 von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid nach 5 Stunden Elektrolyse; links: elektrolysiert an der Netzkathode, rechts: elektrolysiert an der CAD-Kathode

2.4.7 Elektrochemische Behandlung von Disperse Red 60

Bei der elektrochemischen Behandlung des Anthrachinonfarbstoffs Disperse Red 60 konnte keine Umsetzung nachgewiesen werden. Auch bei der Behandlung des Farbstoffes im gelösten Zustand (70 % ACN) wurde keine Entfärbung beobachtet. Ein Grund dafür könnte die Rückoxidation des reduzierten Farbstoffes durch Luftsauerstoff sein, da die Experimente in einer offenen Elektrolyseapparatur durchgeführt wurden. Weiterhin ist bekannt, dass Anthrachinonfarbstoffe, die neben der Polyesterfärberei mit Dispersionsfarbstoffen häufig auch in der Küpenfärberei eingesetzt werden, relativ stabil gegenüber einem reduktiven Angriff sind [145, 146].

2.4.8 Reduktion einer Realabwasserprobe

Ein Abwasser aus der Dispersionsfärberei mit den Farbstoffen Foron Gelb RD-4GRL, Foron Blau RD-S und Foron Rubin RD-GFL (Gesamtkonzentration ca. 10 g/L) wurde mit den in Tabelle 2.31 angegebenen Parametern elektrochemisch behandelt. Es konnte keine elektrochemische Umsetzung beobachtet werden, obwohl Partikelgrößenmessungen zeigen, dass die Teilchen im Realabwasser kleiner als 0,01 μm sind (Messgrenze des Messgerätes, siehe Tabelle 2.32).

Die feinere Verteilung des dispergierten Farbstoffes in Realflotten ist zum einen auf die hohen Scherkräfte, die beim Färben bzw. beim Waschen auftreten, und zum anderen auf den sehr großen Überschuss an Dispergiermittel in der Färbeflotte am Ende des Färbeprozesses zurückzuführen (das Färbebad enthält nur noch ca. 3 - 5 % der ursprünglich zur Färbung eingesetzten Farbstoffmenge, jedoch die gesamte Menge des Dispergiermittels: ca. 50 % der Handelsfarbstoffmenge plus im Färbeprozess zugesetzter Menge an Dispergiermittel). Im Vergleich dazu liegt die mittlere Teilchengröße der im Wasser dispergierten Handelsware bei 0,3 μm , d.h. der Durchmesser dieser Teilchen ist mindestens um den Faktor 30 größer. Trotzdem findet keine messbare elektrochemische Umsetzung statt, was bedeutet, dass nicht allein die Teilchengröße ein Maß für die Reaktivität ist. Damit bestätigt sich die Vorstellung, dass das Dispergiermittel den Farbstoff umschließt bzw. abschirmt und damit einen Kontakt mit der Kathode verhindert, der den entscheidenden Einfluss auf die Umsetzung hat.

Kathode	Netzkathode
Anode	Titanmischoxid
Katholyt	Dispersionsfärbereiabwasser Volumen: 600 mL Volumenstrom: 30 L/h Temperatur: 50 °C
Anolyt	1 M NaOH Volumen: 1 Liter Volumenstrom: 20 L/min Temperatur: 50 °C
Elektrolyse- bedingungen	U = 3,5 V I = 2,9 - 3,1 A
Reaktionszeit	3 Stunden
Proben	Jede Stunde wurden Proben entnommen

Tabelle 2.31: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung eines Abwassers der Dispersionsfärberei

Farbstoffdispersionen	mittlere Partikelgröße [μm]
Färbereiabwasser	<0,01
Handelsware Disperse Orange 62	0,3
Presskuchen Disperse Orange 62 dispergiert mit kationischem Tensid	3

Tabelle 2.32: Mittlere Partikelgröße verschiedener Farbstoffdispersionen

2.5 Ozonisierung

Die Ozonisierung sollte nach dem oben diskutierten zweistufigen Konzept im Anschluss an die elektrochemische Behandlung der Farbstoffe erfolgen, um problematische Stoffe wie z.B. aromatische Amine weiter abzubauen (siehe Kapitel 2.4.3.1).

Wie bereits im Kapitel zuvor dargelegt, zeigte die elektrochemische Behandlung unter praxistauglichen Bedingungen der Dispersionsfarbstoffe nur sehr geringe Umsatzraten. Daher erfolgte die Ozonisierung der ausgewählten Farbstofflösungen zum einen direkt und zum anderen nach chemischer Reduktion. Auch Abwässer aus der Textilfärberei wurden untersucht.

2.5.1 Versuchsdurchführung

Zur Ozonisierung wurde ein Blasensäulenreaktor verwendet (siehe Abbildung 2.30), mit dem das Sauerstoff-/Ozongemisch über eine feine Glasfritte (Porosität 3) in die Reaktionslösung eingeleitet wurde. Die dabei gebildeten Gasbläschen waren sehr klein und stiegen mit einer relativ langen Verweilzeit durch die Lösung nach oben. Der Austausch des Ozons an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit wurde durch das im Vergleich zu größeren Bläschen günstigere Volumen-/Oberflächenverhältnis gefördert. Mithilfe einer Bypassleitung und einer Schlauchpumpe wurde die Reaktionslösung umgewälzt, damit eine möglichst homogene Lösung vorlag. Während der Reaktion war die Probenahme über eine Stichleitung am Bypass möglich. Nachfolgend sind die Bedingungen der Entfärbungsversuche im Labor aufgelistet:

- pH-Wert: 8 - 9
- Farbstoffkonzentration: 1 [g*L⁻¹]
- Temperatur: RT
- c_{Ozon}: 8,8 [mg*min⁻¹]
- Volumenstrom O₂: 4,0 [L*min⁻¹]
- Volumen der Probe: 400 mL

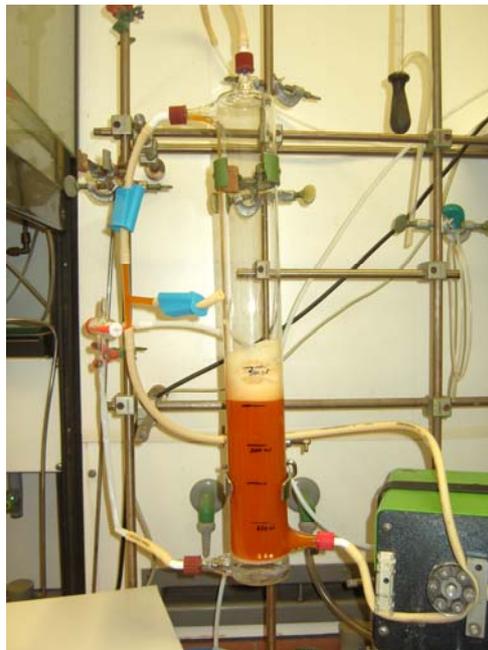


Abbildung 2.30: Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware mit Ozon in einem Blasensäulenreaktor

Die Proben wurden mit fortschreitender Entfärbung in bestimmten Zeitabständen über die Bypassleitung entnommen. Zum Stoppen der Reaktion wurden die Proben sofort nach der Entnahme mit einem 1 molaren Phosphatpuffer (pH 7,0) versetzt und mindestens 5 Minuten mit Helium begast, um noch gelöstes Ozon aus der Lösung zu treiben. Danach wurden die Proben für die UV-VIS- und LC-MS-Messungen vorbereitet und gemessen.

2.5.2 Ozonisierung von Dispersionsfarbstoffen

Bei der direkten Ozonisierung von Disperse Orange 62 Handelsware (1 g/L) zeigte sich, dass die Farbigkeit innerhalb von 1,5 Stunden zu mehr als 50 % abnahm (siehe Abbildung 2.31). Günstiger verhielt es sich, wenn der Farbstoff zuvor chemisch mit Dithionit (im zehnfachen molaren Überschuss) reduziert wurde. Dadurch wurde die gewichtete Durchsichtsfarbzahl von 1269 m^{-1} auf 78 m^{-1} gesenkt, und die anschließende Ozonbehandlungsdauer verringerte sich erheblich, um die im Anhang 38 geforderten Grenzwerte zur Einleitung zu erreichen. Für die LC-MS-Messungen wurden die Proben durch Verdampfen des Wassers und anschließende Aufnahme in einem ACN-Wassergemisch 15-fach angereichert.

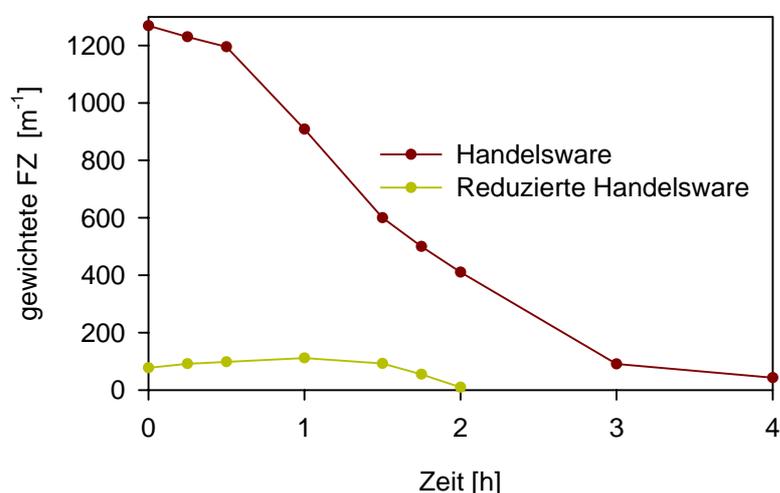


Abbildung 2.31: Gewichtete Farbzahl in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer für den Farbstoff Disperse Orange 62 vor und nach chemischer Reduktion

Die LC-MS-Messungen der ozonisierten Proben weisen auf einen vollständigen Abbau des Farbstoffes nach 4 Stunden hin (siehe Abbildung 2.32), bei dem salzartige Verbindungen, die im Chromatogramm bei $t_R = 4,4$ min zu sehen sind, entstehen. Mit zunehmender Behandlungszeit vergrößerte sich dieser Peak, sodass vermutlich ein Großteil des Farbstoffes

mineralisiert wurde. Bei vergleichbaren Untersuchungen mit Reaktivfarbstoffen konnte eine nahezu vollständige Mineralisierung mit LC-MS und IC-MS nachgewiesen werden. Dabei wurden niedermolekulare Carboxylate wie Formiat, Acetat, Oxalat sowie Chlorid, Nitrat, Sulfat usw. identifiziert [131].

Unter gleichen Bedingungen verlief die Ozonisierung von Disperse Red 60 im Vergleich zu Disperse Orange 62 etwa doppelt so schnell. Bereits nach 2 Stunden war die Farbigkeit um 98 % verringert worden (siehe Abbildung 2.33).

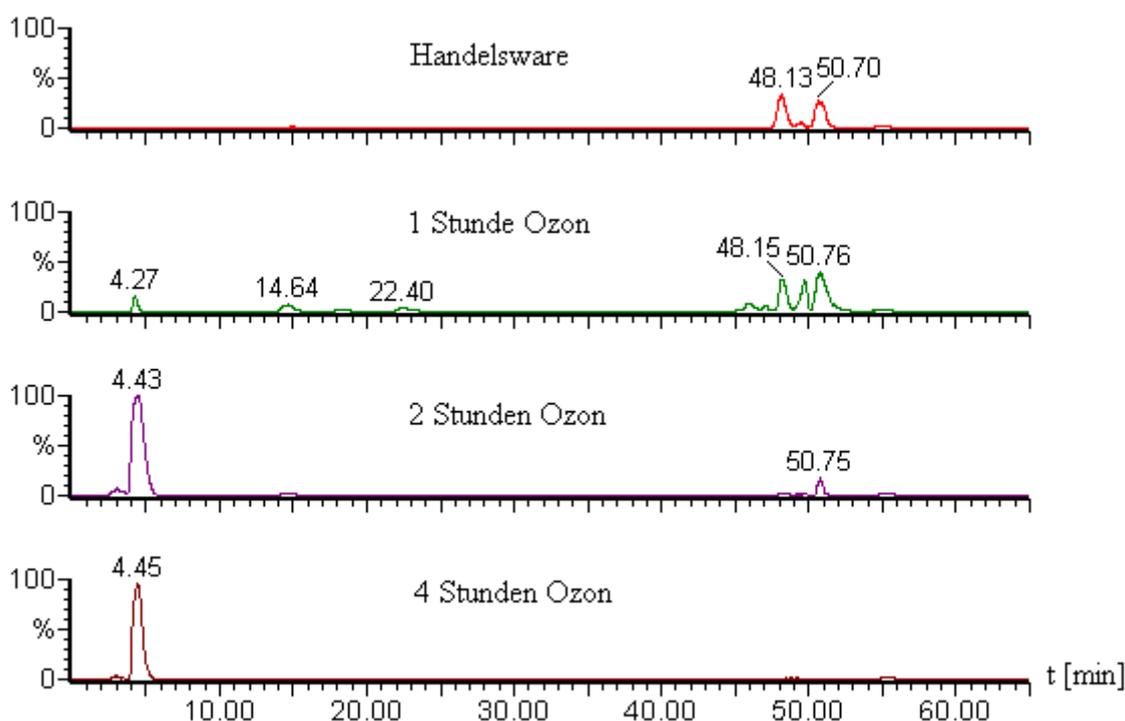


Abbildung 2.32: TIC-Chromatogramme (ESI-positiv) von Disperse Orange 62 Handelsware und Handelsware nach ein, zwei und vier Stunden Ozonbehandlung

Die UV-VIS-Spektren von Disperse Red 60 sind in Abhängigkeit von der Behandlungszeit in Abbildung 2.34 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Absorption im sichtbaren Bereich nahezu vollständig verschwindet. Aber auch im Bereich von 200 bis 400 nm ist eine starke Reduzierung der Absorption zu erkennen. Offensichtlich findet ein weitgehender Abbau des Farbstoffes bzw. des Farbstoffchromophors statt. Da die Absorption der unbehandelten Probe im UV-Bereich zu ca. 30 - 40 % auf Dispergiermittel zurückzuführen ist (in der Handelsware sind 45 - 50 % Ligninsulfonate enthalten) und die Abnahme der Absorption bei 220 nm 83 % beträgt, ist davon auszugehen, dass auch das Dispergiermittel zum Teil abgebaut wurde. Die Bestimmung der CSB-Werte (Chemischer Sauerstoffbedarf) der Proben ergibt ein ähnliches Bild. Nach 4 Stunden Ozonisierung war der CSB um 77 % gesunken (siehe Abbildung 2.35).

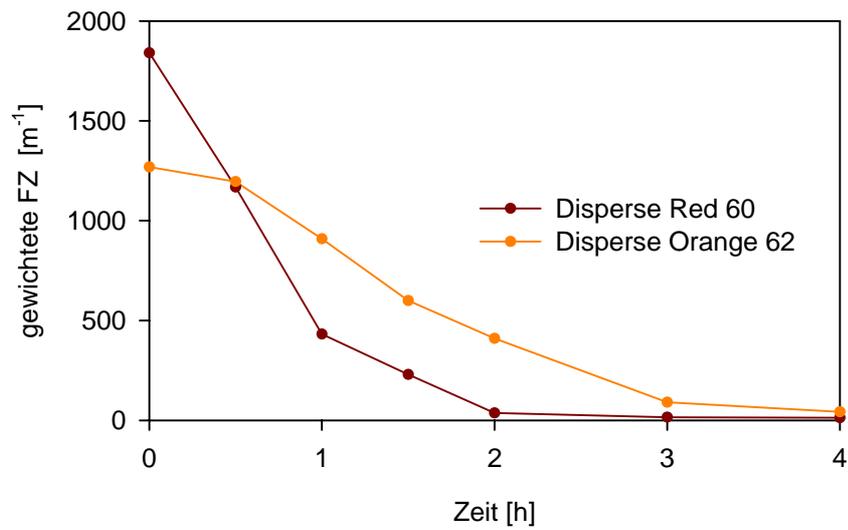


Abbildung 2.33: Gewichtete Farbzahl in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer für die Farbstoffe Disperse Orange 62 und Disperse Red 60

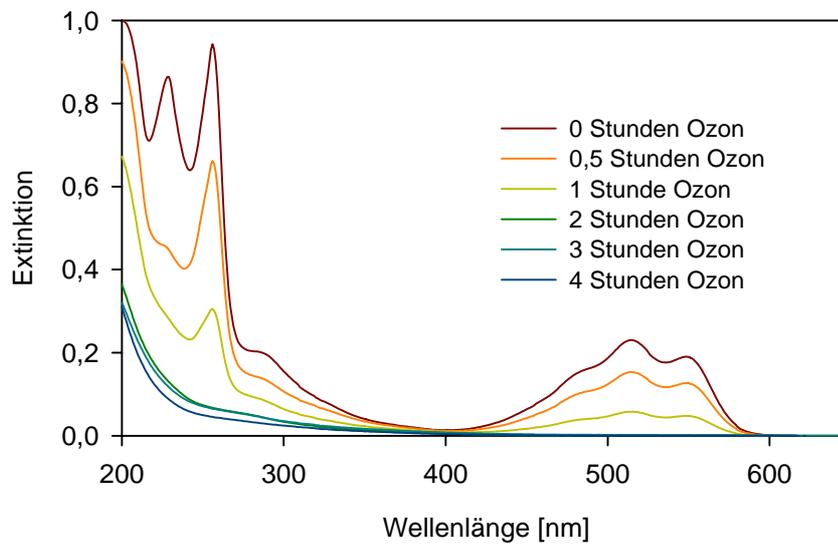


Abbildung 2.34: UV-VIS-Spektren von Disperse Red 60 vor und mit zunehmender Dauer der Ozonbehandlung (Verdünnung 1:10 in ACN)

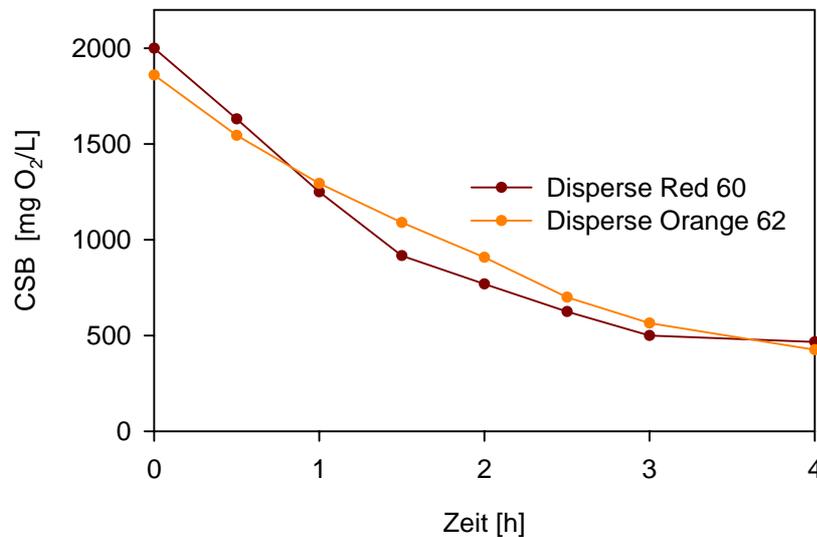


Abbildung 2.35: CSB-Werte der Farbstoffdispersionen vor und mit zunehmender Dauer der Ozonisierung

2.5.3 Ozonisierung von Abwasser aus der Textilfärberei

Die Partikelgrößen der im Realabwasser einer Dispersionsfärberei dispergierten Farbstoffe sind wesentlich kleiner als bei der Handelsware. Infolgedessen sollte die Umsetzung mit Ozon begünstigt sein.

2.5.3.1 Abwasser aus der Dispersionsfärberei

Die Messung der Partikelgrößen des Abwassers aus einer Dispersionsfärberei (siehe Kapitel 2.4.8 und Tabelle 2.32) ergaben einen Wert kleiner $0,01 \mu\text{m}$ (Messgrenze des Bestimmungsgerätes). Dieses Abwasser wurde insgesamt 30 Minuten mit Ozon behandelt. Die Abnahme der DFZ betrug innerhalb dieses Zeitintervalls ca. 80 % (siehe Abbildung 2.36). Nach der Ozonbehandlung lag die gewichtete Durchsichtsfarbzahl mit $4,3 \text{ m}^{-1}$ unter dem geforderten Grenzwert des Anhangs 38 der Abwasserverordnung. Es ist jedoch zu beachten, dass die Ausgangsfarbigkeit mit einer gewichteten Durchsichtsfarbzahl von $25,3 \text{ m}^{-1}$ als relativ gering anzusehen ist. Dennoch verlief die Ozonisierung im Vergleich zur

elektrochemischen Behandlung, bei der innerhalb von 5 Stunden kein messbarer Umsatz erzielt werden konnte, weitaus effektiver.

Diese Probe konnte wegen des großen Überschusses an Dispergiermittel nicht mittels LC-MS untersucht werden (siehe Kapitel 2.2.2.1).

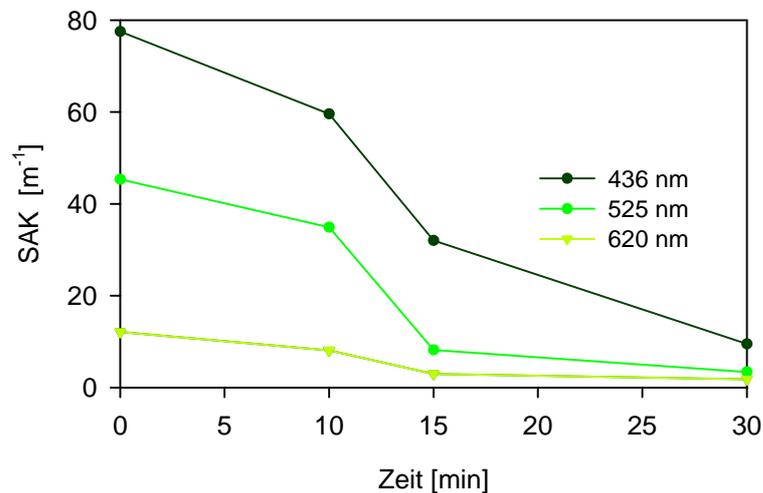


Abbildung 2.36: Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer für ein Dispersionsfärbereiabwasser

2.5.3.2 Realabwasser einer Baumwollpolyesterfärbung

In dieser Arbeit wurden auch Abwasserproben aus dem Wasserschloss bzw. Oxidationsbad einer Textilfärberei oxidativ behandelt. Das Abwasser stammte von einer Färbung eines Baumwoll-Polyester-Gewebes mit einer Mischung aus Dispersionsfarbstoffen für den Polyesteranteil und Küpenpigmenten für den Baumwollanteil. Die Dispersionsfarbstoffe wurden chemisch reduktiv zerstört, da die Fixierung der Küpenfarbstoffe im Anschluss an die der Dispersionsfarbstoffe erfolgte und chemisch reduktive Bedingungen dafür benötigt wurden. Das Abwasser enthielt die redispersierten Küpenpigmente und die farblosen Reste der Dispersionsfarbstoffe.

Die Ozonisierung erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie im Kapitel 2.5.1 beschrieben. In Abbildung 2.37 ist zu sehen, dass die Probe aus dem Oxidationsbad nach 2,5 Stunden Ozonbehandlung komplett entfärbt ist.

Die Probe aus dem Wasserschloss wies, wie erwartet, eine kleinere gewichtete Farbzahl auf

(siehe Abbildung 2.38). Dementsprechend wurde diese Probe auch schneller mit Ozon entfärbt. Bereits nach einer Stunde war die gewichtete Farbzahl um 74 % gesunken. Bei der Probe aus dem Oxidationsbad betrug die Entfärbung nach einer Stunde Ozonbehandlung 62 % und nach 1,5 Stunden war die Probe um 89 % entfärbt. In den UV-VIS-Spektren beider Proben in Abbildungen 5.5 und 5.6 (Anhang) ist zu sehen, dass sich auch im UV-Bereich eine starke Abnahme der Extinktion durch die Ozonbehandlung ergibt. So hatte bei der Wasserschlossprobe die Extinktion bei 220 nm nach 2,5 Stunden Ozonisierung um 78 % abgenommen. Demgegenüber war die Extinktion der Oxidationsbadprobe unter gleichen Bedingungen um 64 % verringert worden.

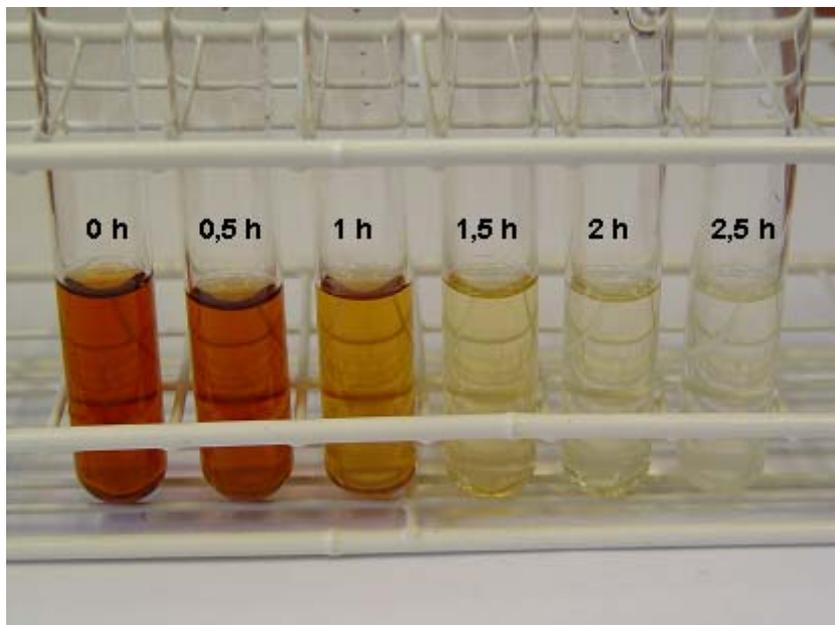


Abbildung 2.37: Entfärbung einer Probe aus dem Oxidationsbad der Küpenfärberei durch Ozonbehandlung

Der CSB-Wert der Probe aus dem Oxidationsbad war nach 2,5 Stunden Ozonisierung um 65 % gesunken, was auf eine Mineralisierung großer Teile der Probe hinweist (siehe Abbildung 2.39). Wie beim Abwasser aus der Dispersionsfärberei war auch in diesem Fall eine weitere Untersuchung der Proben mittels LC-MS wegen des großen Überschusses an Dispergiermittel nicht möglich.

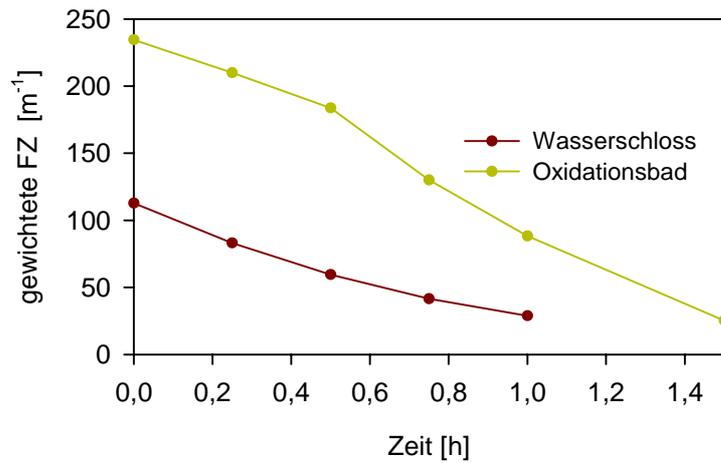


Abbildung 2.38: Gewichtete Farbzahl in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer für ein Abwasser aus der Küpfenfärberei (Wasserschloss und Oxidationsbad)

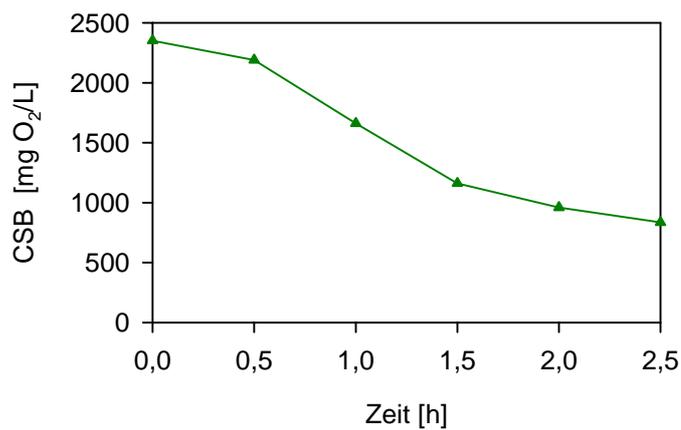


Abbildung 2.39: CSB-Werte der Probe aus dem Oxidationsbad einer Küpfenfärberei vor und mit zunehmender Dauer der Ozonisierung

3 Zusammenfassung

Polyester-, Polyacetat- und Polyamidfasern werden derzeit am häufigsten zur Herstellung von synthetischen Textilien verwendet. Die Färbung dieser Fasertypen erfolgt überwiegend mit Dispersionsfarbstoffen. Trotz des hohen Aufziehgrades der wasserunlöslichen Farbstoffe von 95 - 98 % müssen relativ große Mengen mit dem Abwasser entsorgt werden.

In dieser Arbeit wurde der Abbau der Dispersionsfarbstoffe durch chemische und elektrochemische Reduktion untersucht. Dazu wurden in Absprache mit der Firma DyStar drei repräsentative Dispersionsfarbstoffe (Disperse Blue 79:1, Disperse Orange 62, Disperse Red 60) ausgewählt. Für die Analytik der Abbauprodukte kamen LC- und GCxGC-(TOF)MS- sowie UV-VIS-Methoden zum Einsatz. In einigen Fällen erwies sich die Anreicherung der Farbstofflösungen mittels Festphasenextraktion als ungeeignet, da die in den Lösungen enthaltenen Dispergiermittel eine Adsorption der Abbauprodukte an der stationären Phase verhinderten. Deshalb wurden Verfahren zur Flüssig/Flüssig-Extraktion entwickelt, die eine Anreicherung von relativ unpolaren Produkten ermöglichten. Auf dieser Weise wurde in Verbindung mit GCxGC-(TOF)MS-Messungen das Abbauprodukt 2,6-Dichlor-4-aminoanilin identifiziert, die bei der chemischen und elektrochemischen Reduktion des Azofarbstoffes Disperse Orange 62 entstand. Durch Präzisionsmassenbestimmung konnten weitere Abbauprodukte identifiziert werden. Erwartungsgemäß lieferte die reduktive Behandlung von Azofarbstoffen aromatische Amine als Hauptabbauprodukte. Darüber hinaus entstanden aromatische Amine auch durch Reduktion von Nitro- oder Amidgruppen. Zudem konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung größerer Mengen an Reduktionsmitteln bzw. bei längeren Elektrolysezeiten kein weitergehender Abbau der aromatischen Amine hin zu unbedenklichen Verbindungen erfolgt. Da viele dieser Verbindungen im Verdacht genotoxischer Wirkung stehen, wird angeregt, die bisherige Praxis zu überdenken, die einen reduktiven Abbau als Entfärbung entweder als Bestandteil des Färbeverfahrens (reduktive Nachreinigung) oder als anaeroben Schritt bei der Abwasserreinigung vorsieht. Ziel muss die weitgehende Eliminierung und Zerstörung aromatischer Amine sein, wie es durch oxidative Verfahren möglich ist.

Zur Untersuchung der chemischen Reduktion der Dispersionsfarbstoffe kamen Natriumdithionit, Natriumborhydrid und Zink/Salzsäure zum Einsatz. Die Analyse der Abbauprodukte erfolgte in Abhängigkeit von der Reduktionsmittelmenge, sodass der Reaktionsverlauf näher untersucht werden konnte. Im Vergleich zur elektrochemischen Reduktion verlief die chemische Reduktion deutlich schneller.

In Form der Handelsware ließen sich Dispersionsfarbstoffe in Wasser elektrochemisch nur mithilfe eines Mediatorsystems umsetzen. Wurde der Presskuchen des Farbstoffes (enthält keine Dispergiermittel) mit kationischen Tensiden dispergiert, so konnte ebenfalls ein Abbau beobachtet werden. Beide Verfahren sind jedoch für eine technische Anwendung ungeeignet. Die Überführung des Farbstoffes in einen echt gelösten Zustand lieferte die besten Umsatzraten bei der elektrochemischen Behandlung. Dazu war jedoch selbst bei einer relativ geringen Farbstoffkonzentration (0,1 g/L) der Zusatz von ca. 50 Volumenprozent eines organischen Lösungsmittels erforderlich. Wegen der sich ergebenden Sekundärbelastung scheidet auch diese Methode als Behandlungsverfahren aus.

Die verhältnismäßig geringen Umsatzraten der elektrochemischen Reduktion in rein wässrigen Systemen lassen darauf schließen, dass der Teilchencharakter des partikulär vorliegenden Dispersionsfarbstoffes und die negativ geladenen Dispergiermittel, die den Farbstoff umhüllen bzw. abschirmen, ungünstig für die Übertragung von Elektronen an der Kathodenoberfläche sind. Die elektrochemische Behandlung von Realabwässern führte ebenfalls zu keiner zufriedenstellenden Entfärbung, obwohl die gemessenen Partikelgrößen deutlich kleiner waren als die der frisch dispergierten Lösung vor dem Färbeprozess (Faktor > 30). Dies zeigt, dass vermutlich das Dispergiermittel, das während des Färbeprozesses nicht verbraucht wird und deshalb im Realabwasser in großem Überschuss im Verhältnis zum Farbstoff vorliegt, die Umsatzrate wesentlich beeinflusst. Insgesamt betrachtet, hatte die elektrochemische Reduktion als Primärschritt des Abbaus von wasserunlöslichen Farbstoffen und Pigmenten nicht die gewünschte Effizienz.

Überraschenderweise ließen sich die Dispersionsfarbstoffe und auch die Küpenpigmente, soweit sie im Abwasser der Färberei vorlagen, allein durch eine Ozonung abbauen. Der spezifische Ozonverbrauch lag hierbei über dem, der für den Abbau von wasserlöslichen Farbstoffen erforderlich ist, was mit der Anwesenheit der ebenfalls durch Ozon abbaubaren Dispergiermittel erklärt werden kann. Während die Feinheit der Dispersion nach der Färbung, bei der ein Verhältnis von Farbstoff zu Dispergiermittel von etwa 1:100 besteht (vor der Färbung lag dieses Verhältnis bei 50:50), für eine elektrochemische Reduktion eher hinderlich ist, scheint dieses Verhältnis für eine oxidative Behandlung sogar günstig zu sein. Es ist daher vorstellbar, dass sich dieses inzwischen für wasserlösliche Farbstoffe bewährte Verfahren auch in der Dispersions- und Küpenfärberei wirtschaftlich anwenden lässt.

4 Experimenteller Teil

4.1 Geräte

LC-MS:

Waters 2690 Trennmodul, Waters 2996 Photo Dioden Array Detektor, Micromass Q-ToF Ultima™ API (kalibriert mit Phosphorsäure), Steuerungs- und Auswertungssoftware MassLynx 3.5, Waters Corporation, Milford Massachusetts, USA

GCxGC-(TOF)MS:

LECO® Pegasus III, LECO® Corporation, St. Joseph, Michigan, USA
6890 N Gaschromatograph, Agilent Technologies INC., Santa Clara, Kalifornien, USA,
LECO® Thermal Modulation System, Steuerungs- und Auswertungssoftware LECO® ChromaTOF™ 3.22, LECO® Corporation, St. Joseph, Michigan, USA

UV-VIS-Spektrometer:

Analytik Jena Specord 205, Steuerungs- und Auswertungssoftware WinASPECT Version 2.2.1, Analytik Jena AG, Jena, Deutschland

Mikrowellengerät:

MLS Mikrowellen Laborsystem ETHOSplus, Steuerungs- und Auswertungssoftware Easywave 3.54, MLS GmbH, Leutkirch, Deutschland

Partikelgröße Messgerät:

Horiba CAPA-700, Horiba Europe GmbH, Oberursel, Deutschland

Weitere Geräte:

Feinwaage Sartorius Basic BA210S, Sartorius, Göttingen, Deutschland
Ultra Turrax® IKA® T18 basic, Janke & Kunkel – IKA-Labortechnik, Staufen, Deutschland
Milli-Q Synthesis A10, Millipore, Schwalbach, Deutschland
SPE-Vorrichtung LiChrolut, Merck, Darmstadt, Deutschland
Transferpetten® (10 - 100 µL, 100 - 1000 µL, 0,5 - 5 mL), Brand, Wertheim, Deutschland
pH-Meter VWR pH100, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland

Probenbearbeitung

HPLC-Säule:

Macherey-Nagel CC250/4 Nucleodur C18 Pyramid 5 μ m, Macherey Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Deutschland

GC-1. Säule:

FactorFour (VF-5ms), 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, Varian Deutschland GmbH, Darmstadt, Deutschland.

GC-2.Säule:

BPX-50, 1 m x 0,1 mm x 0,1 μ m, SGE GmbH, Griesheim, Deutschland

Probenanreicherung Festphase:

Varian Bond Elut-PH, 1000 mg, 6 mL und 500 mg, 3 mL, Varian Deutschland GmbH, Darmstadt, Deutschland

4.2 Geräteparameter

Einstellungen Massenspektrometer (V-Modus, ESI-negativ)

Capillary Voltage	2,5 kV
Cone Voltage	40 V
RF Lens	40 V
Source Temp	95 °C
Desolvation Temp	180 °C
Cone Gas Flow	50 L h ⁻¹
Desolvation Gas Flow	500 L h ⁻¹
Tof Voltage	9,1 kV
MCP-Voltage	2100 V
Start Mass	80 Da
End Mass	1000 Da

Einstellungen HPLC

Flow	0,8 mL min ⁻¹
Stop Time	40 min
Sample Temperature	4 °C
Degasser	Continuous
Eluent A	H ₂ O mit 25 mM Ammoniumacetat
Eluent B	H ₂ O/ACN (70/30) mit 25 mM Ammoniumacetat
Eluenten Programm	

Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
0	100	0
4	100	0
8	50	50
30	0	100
33	100	0

Tabelle 4.1: Eluentenprogramm HPLC für Reactive Black 5

Einstellungen Massenspektrometer (V-Modus, ESI-positiv)

Capillary Voltage	3,0 kV
Cone Voltage	40 V
RF Lens	35 V
Source Temp	95 °C
Desolvation Temp	180 °C
Cone Gas Flow	50 L h ⁻¹
Desolvation Gas Flow	500 L h ⁻¹
Tof Voltage	9,1 kV
MCP-Voltage	2100 V
Start Mass	80 Da
End Mass	700 Da

Einstellungen HPLC

Flow	0,8 mL min ⁻¹
Stop Time	65 min
Sample Temperature	4 °C
Degasser	Continuous
Eluent A	H ₂ O mit 25 mM Ammoniumacetat
Eluent B	H ₂ O/ACN (20/80) mit 25 mM Ammoniumacetat
Eluenten Programm	

Zeit [min]	Eluent A [%]	Eluent B [%]
0	100	0
4	100	0
10	70	30
35	60	40
40	50	50
45	0	100
55	0	100
57	100	0

Tabelle 4.2: Eluentenprogramm HPLC für die Dispersionsfarbstoffe

Einstellungen Dioden Array Detektor

Start Wavelength	200 nm
End Wavelength	650 nm
Resolution	1,2 nm
Sampling Rate	1,0 Spektren s ⁻¹

Einstellungen GCxGC-(TOF)MSGC-Einstellungen, Programm A

Injektor	Split 1:10
Injektionsvolumen	1 μL
1. Ofen (Temperaturprogramm)	60 °C (0,2 min halten) 5 °C min^{-1} auf 290 °C (0 min halten) 20 °C min^{-1} auf 310 °C (5 min halten)
2. Ofen (Temperaturprogramm)	80 °C (0,2 min halten) 5 °C min^{-1} auf 310 °C (0 min halten) 20 °C min^{-1} auf 330 °C (5 min halten)
Injektortemperatur	320 °C
Trärgasfluss	1,4 mL min^{-1} , konstanter Fluss
Modulationsprogramm	3 s Modulationszeit; 0,9 s Hotjets, 0,6 s Coldjets
Trärgas	Helium 5

Programm B (Für die Messungen mit der internen Standard Methode)

Injektor	Split 1:10
Injektionsvolumen	1 μL
1. Ofen (Temperaturprogramm)	80 °C (5,2 min halten) 10 °C min^{-1} auf 310 °C (4 min halten)
2. Ofen (Temperaturprogramm)	160 °C (0,2 min halten) 5 °C min^{-1} auf 320 °C (1 min halten)
Injektortemperatur	320 °C
Trärgasfluss	1,4 mL min^{-1} , konstanter Fluss
Modulationsprogramm	3 s Modulationszeit; 0,9 s Hotjets, 0,6 s Coldjets
Trärgas	Helium 5

MS-Einstellungen

Transferlinetemperatur	300 °C
Ionenquellentemperatur	200 °C
Detektorspannung	1600 V
Filament Bias Voltage	-70 eV
Aufnahmerate	200 Spektren s ⁻¹
Solvent Delay	300 s

Einstellungen UV-VIS-Spektrometer

Messmodus	Registrieren
Bereich	200 - 800 nm
Lampenwechsel	320 nm
Absorption	0 - 3
Schrittweite	1,0 nm
Geschwindigkeit	10 nm s ⁻¹

5 Anhang

5.1 Ergänzende Tabellen und Abbildungen

5.1.1 Disperse Orange 62

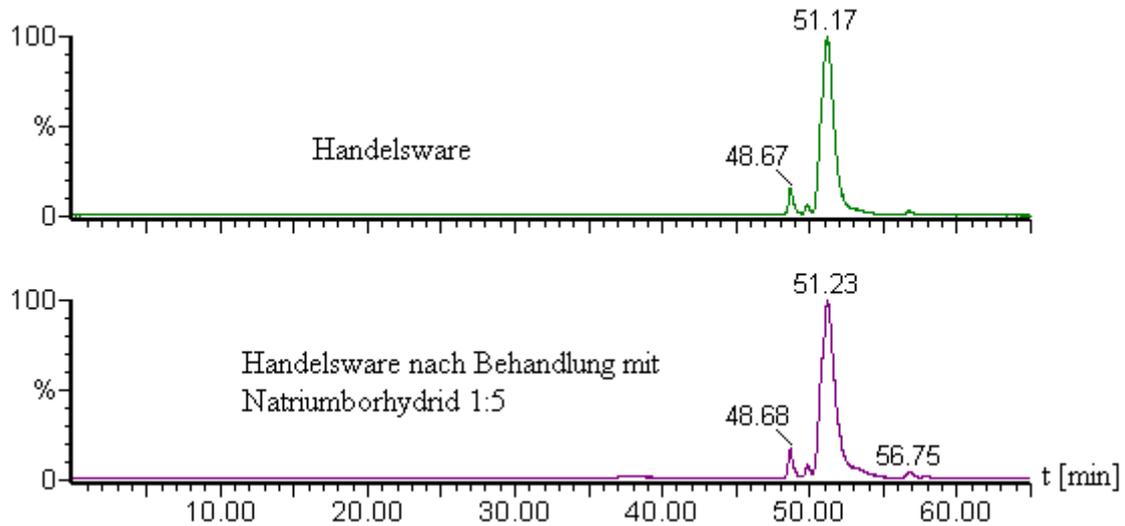


Abbildung 5.1: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Handelsware und Handelsware nach Behandlung mit NaBH_4

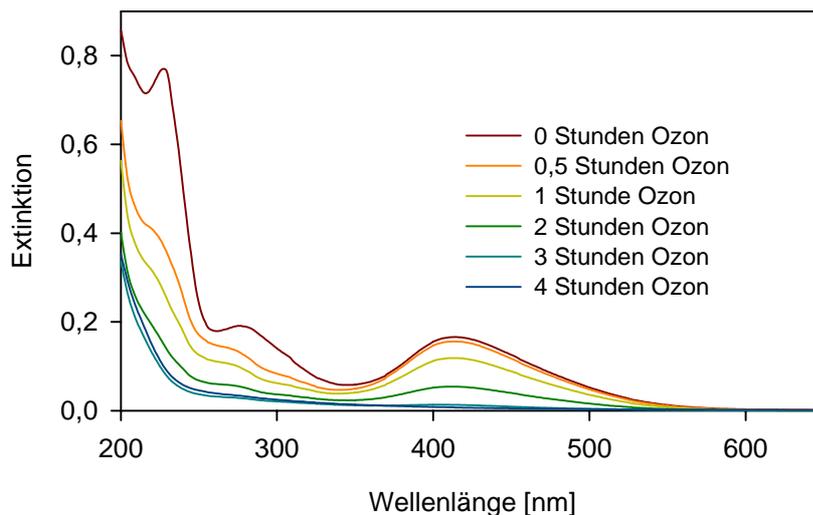


Abbildung 5.2: UV-VIS-Spektren von Disperse Orange 62 vor und mit zunehmender Dauer der Ozonbehandlung (Verdünnung 1:10 in ACN)

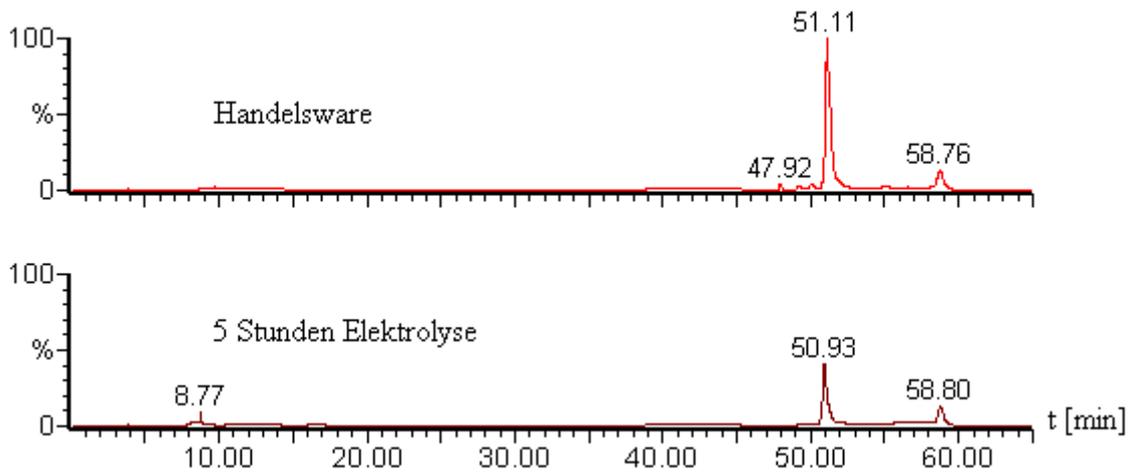


Abbildung 5.3: LC-DAD-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Presskuchen (Dispersion mit Fettalkoholethoxysilat) vor und nach der Elektrolyse.

5.1.2 Reactive Black 5

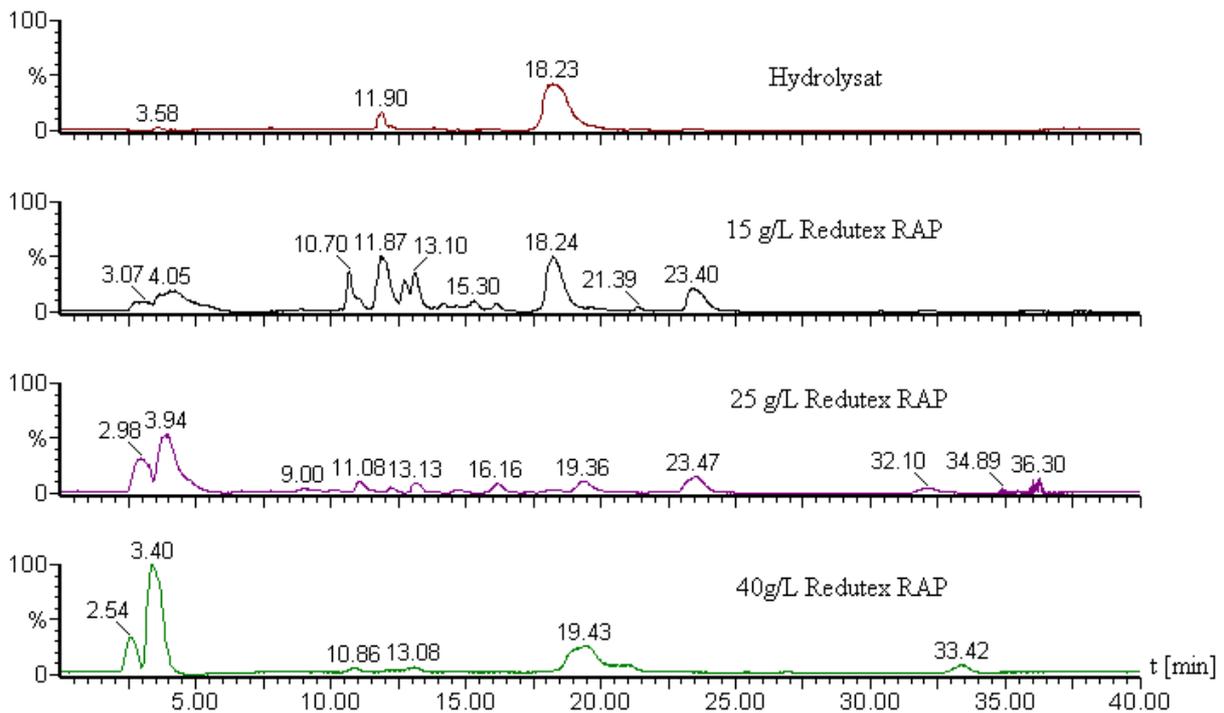


Abbildung 5.4: ESI-negativ TIC-Chromatogramme von Reactive Black 5 Hydrolysat mit Zunahme der Menge an Reduktionsmittel

Substanz		Flächenwert		
		Hydrolysat	bei Elektrolisedauer	
t _R	Masse [Da]			1 Stunde
10.88	560	0	225	92
11.41	543	0	267	339
12.25	528	1015	2830	2594
12.34	200	0	1239	1428
13.18	456	0	4484	4041
13.61	740	58	1177	665
13.61	651	0	37	506
14.36	242	627	2134	1693
15.46	712	0	223	0
16.44	740	0	8430	4063
18.47	384	0	1870	2598
19.55	742	9054	6933	1961
20.96	384	0	1395	1626
21.85	476	0	397	339
21.88	448	0	760	613
23.28	639	0	591	1460
26.60	412	3904	8278	7443
28.40	474	0	148	345
28.40	472	0	216	490
31.30	612	0	88	1002
31.70	596	0	1544	1522

Tabelle 5.1: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Produkte von Reactive Black 5 Hydrolysat in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit

Masse (ESI-) [Da]	Strukturvorschlag
545 [M-H] ⁻	
200 [M-H] ⁻	
383 [M-H] ⁻	
742 [M-H] ⁻	

Tabelle 5.2: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Reactive Black 5 Hydrolysat vor und nach der Reduktion mit einer Mischung Redutex RAP: Redutex BOR 1:10, 15 g/L Redutex RAP

Substanz		Flächenwert			
		Hydrolysat	bei Zugabe von Reduktionsmittel		
t _R [min]	Masse [Da]			15 g/L	25 g/L
2.98	346	0	6882	15421	11761
8.93	264	0	1047	3166	1768
10.70	271	0	2718	940	416
10.70	545	0	4556	0	0
11.02	200	0	2929	4097	2615
11.87	545	0	9781	0	0
11.90	530	3164	3901	32	0
12.76	559	0	2895	0	0
12.72	279	0	1257	75	18
12.72	479	0	1646	0	0
13.10	545	0	2243	0	0
13.16	242	0	2511	3855	1886
14.21	456	0	1331	0	0
14.66	207	0	1866	1726	1627
15.30	364	0	2066	19	0
16.15	324	0	775	1713	82
16.17	384	0	1108	2745	168
18.24	742	13713	9429	0	0
19.38	383	0	177	7417	29721
20.94	425	0	28	462	4172
21.39	462	0	1023	0	0
23.40	412	847	16092	12908	0
32.10	595	0	577	3063	142
33.40	842	0	0	64	4569

Tabelle 5.3: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Reactive Black 5 Hydrolysat bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen vom Reduktionsmittel

5.1.3 Realabwasser einer Baumwollpolyesterfärbung

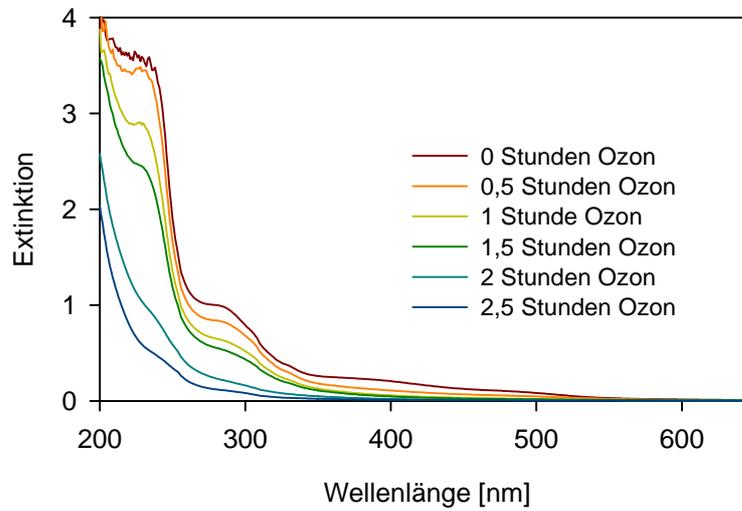


Abbildung 5.5: UV-VIS-Spektren der Probe aus dem Wasserschlöss einer Küpfenfärberei vor und mit zunehmender Dauer der Ozonbehandlung (Verdünnung 1:10 in ACN)

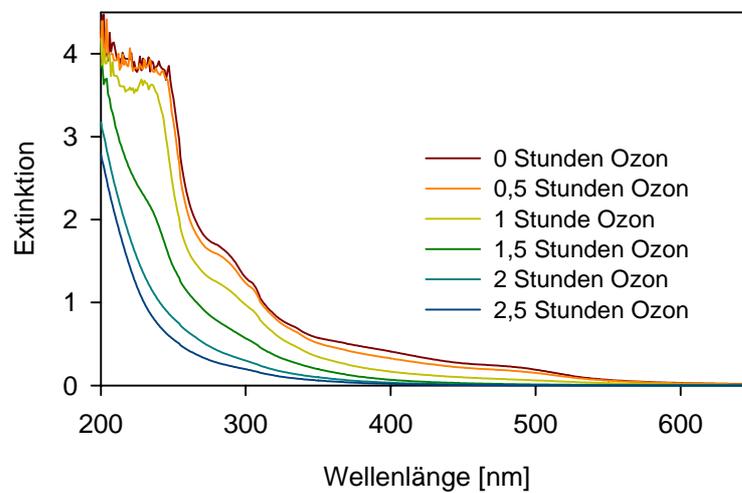


Abbildung 5.6: UV-VIS-Spektren der Probe aus dem Oxidationsbad einer Küpfenfärberei vor und mit zunehmender Dauer der Ozonbehandlung (Verdünnung 1:10 in ACN)

5.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Polykondensat aus β -Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd.....	5
Abbildung 1.2: Ausschnitt aus einem Ligninsulfonat.....	6
Abbildung 1.3: Polyethylenglykolterephthalat	7
Abbildung 1.4: Vorgänge beim Färben mit Dispersionsfarbstoffen	8
Abbildung 1.5: Kathodische Reduktion: Reaktionsmechanismus/Azofarbstoffe	18
Abbildung 1.6: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage	20
Abbildung 1.7: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers	21
Abbildung 1.8: Q-TOF-Massenspektrometer der Firma Micromass.....	22
Abbildung 1.9: Schematische Darstellung eines GCxGC-Systems.....	24
Abbildung 1.10: Locksprayverfahren der Firma Micromass.....	25
Abbildung 2.1: Vergleich zwischen angereicherter (violette Linie) und nicht angereicherter Probe (grüne Linie); Anreicherungsfaktor: 6; TIC: ESI-positiv; Farbstoff: Disperse Orange 62	31
Abbildung 2.2: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 Handelsware und Handelsware nach Reduktion mit Zn/HCl	34
Abbildung 2.3: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 Handelsware in HCl saurer Lösung und Handelsware nach Reduktion mit Zn/HCl.....	35
Abbildung 2.4: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 Handelsware und Handelsware nach Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ im basischen Medium	36
Abbildung 2.5: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 Handelsware Hydrolysat im basischen Medium und Handelsware nach Reduktion mit Dithionit im basischen Medium	37
Abbildung 2.6: ESI-positiv TIC- und DAD-Chromatogramme von Disperse Blue 79:1 nach Reduktion mit NaBH_4	39
Abbildung 2.7: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Handelsware, Handelsware im sauren Medium und Handelsware nach Reduktion mit Zn/HCl.....	43
Abbildung 2.8: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Handelsware und Handelsware nach Behandlung mit NaOH bei 100 °C	44
Abbildung 2.9: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Handelsware und der mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ im basischen Medium reduzierten Lösungen.....	45

Abbildung 2.10: 2D-Gaschromatogramm in der Plotdarstellung der Probe von Disperse Orange 62 nach Reduktion mit Dithionit	50
Abbildung 2.11: 2D-Gaschromatogramm der Massenspur 176 und das charakteristische Massenspektrum von 2,6-Dichlor-4-aminoanilin	50
Abbildung 2.12: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware, Handelsware in HCl saurer Lösung und Handelsware nach Reduktion mit Zn/HCl.....	51
Abbildung 2.13: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware und Handelsware in basischem Medium.....	52
Abbildung 2.14: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware und Handelsware nach Reduktion mit Dithionit	53
Abbildung 2.15: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Red 60 Handelsware und Handelsware nach Reduktion mit NaBH ₄	55
Abbildung 2.16: Aufbau der Elektrolyseapparatur	57
Abbildung 2.17: Zellenkonstruktion	58
Abbildung 2.18: 3D-Modell der CAD-Kathode.....	59
Abbildung 2.19: UV-VIS-Spektren von Reactive Black 5 Hydrolysat nach unterschiedlichen elektrochemischen Behandlungszeiten (Verdünnung 25-fach in ACN)	61
Abbildung 2.20: Spektraler Absorptionskoeffizient von Reactive Black 5 Hydrolysat (1 g/L) in Abhängigkeit von der elektrochemischen Behandlungszeit (Verdünnung 25-fach in ACN)	62
Abbildung 2.21: ESI-negativ TIC-Chromatogramme von Reactive Black 5 Hydrolysat und Hydrolysat nach 1 und 3 Stunden Elektrolyse	62
Abbildung 2.22: Gewichtete Farbzahl (FZ) in Abhängigkeit von der Elektrolysedauer für die Farbstoffe Disperse Orange 62 und Reactive Black 5	65
Abbildung 2.23: 2D-Gaschromatogramm der Massenspur 176 von 2,6-Dichlor-4-aminoanilin und 4,5-Dichlor-2-aminoanilin nach der Elektrolyse von Disperse Orange 62 Handelsware mit dem Eisen-Mediator-System	70
Abbildung 2.24: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Presskuchen in Acetonitril/Phosphatpuffer vor und nach der Elektrolyse.....	72
Abbildung 2.25: Fettalkoholethoxylat (C ₁₂ E ₆).....	74

Abbildung 2.26: Partikelgröße der Dispersionen von Disperse Orange 62 (100 mg/L) mit unterschiedlichen Mengen an Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid in Abhängigkeit von der Zeit	75
Abbildung 2.27: LC-DAD-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Presskuchen (Dispersion mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid) vor und nach 3 Stunden Elektrolyse.....	76
Abbildung 2.28: 2D-Gaschromatogramme: Massenspur 176 von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit verschiedenen kationischen Tensiden nach 3 Stunden Elektrolyse, dotiert mit internem Standard: links mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid und rechts mit Tetradecyltrimethylammoniumbromid dispergiert.....	77
Abbildung 2.29: 2D-Gaschromatogramme: Massenspur 176 von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid nach 5 Stunden Elektrolyse; links: elektrolysiert an der Netzkathode, rechts: elektrolysiert an der CAD-Kathode.....	80
Abbildung 2.30: Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware mit Ozon in einem Blasensäulenreaktor	83
Abbildung 2.31: Gewichtete Farbzahl in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer für den Farbstoff Disperse Orange 62 vor und nach chemischer Reduktion.....	84
Abbildung 2.32: TIC-Chromatogramme (ESI-positiv) von Disperse Orange 62 Handelsware und Handelsware nach ein, zwei und vier Stunden Ozonbehandlung....	85
Abbildung 2.33: Gewichtete Farbzahl in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer für die Farbstoffe Disperse Orange 62 und Disperse Red 60	86
Abbildung 2.34: UV-VIS-Spektren von Disperse Red 60 vor und mit zunehmender Dauer der Ozonbehandlung (Verdünnung 1:10 in ACN)	86
Abbildung 2.35: CSB-Werte der Farbstoffdispersionen vor und mit zunehmender Dauer der Ozonisierung	87
Abbildung 2.36: Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer für ein Dispersionsfärbereiabwasser	88
Abbildung 2.37: Entfärbung einer Probe aus dem Oxidationsbad der Küpenfärberei durch Ozonbehandlung.....	89
Abbildung 2.38: Gewichtete Farbzahl in Abhängigkeit von der Ozonisierungsdauer für ein Abwasser aus der Küpenfärberei (Wasserschloss und Oxidationsbad)	90

Abbildung 2.39: CSB-Werte der Probe aus dem Oxidationsbad einer Küpfenfärberei vor und mit zunehmender Dauer der Ozonisierung.....	90
Abbildung 5.1: ESI-positiv TIC-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Handelsware und Handelsware nach Behandlung mit NaBH ₄	99
Abbildung 5.2: UV-VIS-Spektren von Disperse Orange 62 vor und mit zunehmender Dauer der Ozonbehandlung (Verdünnung 1:10 in ACN)	99
Abbildung 5.3: LC-DAD-Chromatogramme von Disperse Orange 62 Presskuchen (Dispersion mit Fettalkoholethoxysylat) vor und nach der Elektrolyse.....	100
Abbildung 5.4: ESI-negativ TIC-Chromatogramme von Reactive Black 5 Hydrolysat mit Zunahme der Menge an Reduktionsmittel	100
Abbildung 5.5: UV-VIS-Spektren der Probe aus dem Wasserschloss einer Küpfenfärberei vor und mit zunehmender Dauer der Ozonbehandlung (Verdünnung 1:10 in ACN).....	104
Abbildung 5.6: UV-VIS-Spektren der Probe aus dem Oxidationsbad einer Küpfenfärberei vor und mit zunehmender Dauer der Ozonbehandlung (Verdünnung 1:10 in ACN).....	104

5.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Produktion von Dispersionsfarbstoffen und Zubereitungen in Deutschland in den Jahren 2004 bis 2006	1
Tabelle 1.2: Aufschlüsselung der Dispersionsfarbstoffe nach Farben bzw. Klassen	2
Tabelle 1.3: Beziehung zwischen Farbstoff- und Hilfsmittelbedarf entsprechend der Empfehlungen der Textilmittelhersteller	3
Tabelle 2.1: Vergleich von zwei Peakflächen im TIC-Chromatogramm der angereicherten und nicht angereicherten Probe	31
Tabelle 2.2: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Blue 79:1 nach Reduktion mit Zn/HCl	34
Tabelle 2.3: Strukturvorschläge für die ungeladenen Hydrolyseprodukte von Disperse Blue 79:1 im sauren Medium auf der Grundlage von Präzisionsmassen.....	35
Tabelle 2.4: Mit LC-QTOF/ESI-positiv gefundene Massen in den Chromatogrammen von Disperse Blue 79:1 Handelsware hydrolysiert im basischen Medium und Handelsware nach Reduktion mit Dithionit im basischen Medium.....	38
Tabelle 2.5: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Blue 79:1 Handelsware nach Reduktion mit NaBH ₄	40
Tabelle 2.6: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Disperse Blue 79:1 Handelsware nach Reduktion mit Natriumborhydrid auf der Grundlage von Präzisionsmassen.....	42
Tabelle 2.7: Mit LC-QTOF/ESI-positiv gefundene Substanzen von Disperse Orange 62 nach Reduktion mit Na ₂ S ₂ O ₄	46
Tabelle 2.8: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Orange 62 vor und nach Reduktion mit Na ₂ S ₂ O ₄	47
Tabelle 2.9: Strukturvorschläge für die Reduktionsprodukte von Disperse Orange 62 nach Reduktion mit Na ₂ S ₂ O ₄ auf der Grundlage von Präzisionsmassen.....	49
Tabelle 2.10: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Red 60 mit Dithionit reduziert.....	53
Tabelle 2.11: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Disperse Red 60 nach Reduktion mit Na ₂ S ₂ O ₄ auf der Grundlage von Präzisionsmassen	54

Tabelle 2.12: Mit LC-QTOF/ESI-positiv nachgewiesene Substanzen von Disperse Red 60 nach Reduktion mit NaBH ₄	55
Tabelle 2.13: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Disperse Red 60 nach Reduktion mit NaBH ₄ auf der Grundlage von Präzisionsmassen.....	56
Tabelle 2.14: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Reactive Black 5 Hydrolysat.....	60
Tabelle 2.15: Mit LC-QTOF/ESI-negativ nachgewiesene Substanzen von Reactive Black 5 Hydrolysat nach einstündiger elektrochemischer Behandlung.....	63
Tabelle 2.16: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Reactive Black 5 Hydrolysat nach einstündiger elektrochemischer Behandlung.....	63
Tabelle 2.17: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware.....	64
Tabelle 2.18: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware in 50 % ACN.....	66
Tabelle 2.19: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware bei Zusatz von Ethylendiamin.....	67
Tabelle 2.20: Extinktionen der Ausgangslösung und elektrochemisch behandelten Lösung (5 Stunden) bei 436, 525 und 620 nm.....	67
Tabelle 2.21: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware bei Zusatz von Ethylendiamindihydrochlorid.....	68
Tabelle 2.22: Extinktionen der Ausgangslösung und elektrochemisch behandelten Lösungen (1,3 und 5 Stunden) bei 436, 525 und 620 nm.....	68
Tabelle 2.23: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Handelsware mit einem Eisen-Mediator-System.....	70
Tabelle 2.24: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen gelöst in 50 % ACN.....	72
Tabelle 2.25: Strukturvorschläge für die Reduktionsprodukte von Disperse Orange 62 Presskuchen in ACN/Phosphatpuffer gelöst nach der elektrochemischen Behandlung.....	73
Tabelle 2.26: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit einem nichtionischen Tensid.....	74

Tabelle 2.27: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit einem kationischen Tensid.....	76
Tabelle 2.28: Einfluss der Elektrolysespannung auf die Bildung des Reduktionsproduktes 2,6-Dichlor-4-aminoanilin.....	78
Tabelle 2.29: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung von Disperse Orange 62 Presskuchen dispergiert mit einem amphoteren Tensid .	79
Tabelle 2.30: Farbstoffumsatz nach der Elektrolyse von Disperse Orange 62 (dispergiert mit Dodecylbenzyltrimethylammoniumchlorid) mittels Netz- bzw. CAD-Kathode	80
Tabelle 2.31: Versuchsparameter für die elektrochemische Behandlung eines Abwassers der Dispersionsfärberei	82
Tabelle 2.32: Mittlere Partikelgröße verschiedener Farbstoffdispersionen	82
Tabelle 4.1: Eluentenprogramm HPLC für Reactive Black 5	95
Tabelle 4.2: Eluentenprogramm HPLC für die Dispersionsfarbstoffe.....	96
Tabelle 5.1: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Produkte von Reactive Black 5 Hydrolysat in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit	101
Tabelle 5.2: Strukturvorschläge für die ungeladenen Reduktionsprodukte von Reactive Black 5 Hydrolysat vor und nach der Reduktion mit einer Mischung Redutex RAP: Redutex BOR 1:10, 15 g/L Redutex RAP	102
Tabelle 5.3: Mit LC-QTOF/ESI-negativ gefundene Substanzen von Reactive Black 5 Hydrolysat bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen vom Reduktionsmittel	103

5.4 Literaturverzeichnis

- [1] Ebner, G. und Schelz, D.; „*Textilfärberei und Farbstoffe*“; Springer-Verlag Berlin; (1989)
- [2] Statistisches Bundesamt Deutschland (2006)
- [3] Towns, A. D.; „*Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components*“; *Dyes and Pigments*; **42** (1999) 3 - 28
- [4] Singh, K., Singh, S. und Taylor, J. A.; „*Monoazo disperse dyes. Part 2: Colour-constitution relationships of some novel blue disperse dyes*“; *Coloration Technology*; **119** (2003) 158 - 163
- [5] Peters, A. T., Yang, S. S. und Chisowa, E.; „*Monoazo disperse dyes derived from nitro-2-aminobenzothiazoles*“; *Dyes and Pigments*; **28** (1995) 151 - 164
- [6] Hallas, G. und Choi, J. H.; „*Synthesis and spectral properties of azo dyes derived from 2-aminothiophenes and 2-aminothiazoles*“; *Dyes and Pigments*; **42** (1999) 249 - 265
- [7] Peters, A. T., Wu, C. T., Viscardi, G. und Barni, E.; „*Azo dyes derived from 4(5)-cyano-5(4)-hydroxyimidazole*“; *Dyes and Pigments*; **29** (1995) 103 - 115
- [8] Agbo, S. I., Hallas, G. und Towns, A. D.; „*Properties of some novel monoazo disperse dyes derived from ester-substituted tetrahydroquinoline and indoline coupling components*“; *Dyes and Pigments*; **47** (2000) 33 - 43
- [9] Hallas, G. und Zhai, K. Y.; „*Synthesis and electronic spectra of some azo disperse dyes derived from N-alkyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline*“; *Dyes and Pigments*; **32** (1996) 187 - 192
- [10] Wittke, G.; „*Farbstoffchemie*“; Verlag Moriz Diesterweg GmbH & Co., Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main; (1979)
- [11] Marzinkowski, J. M.; *Vorlesung Farbstoffchemie* (2006)
- [12] Aspland, J. R.; „*The structure and properties of disperse dyes and related topics .9*“; *Textile Chemist and Colorist*; **25** (1993) 21 - 25
- [13] Chwala, C. und Anger, V.; „*Handbuch der Textilhilfsmittel*“; Verlag Chemie GmbH, Weinheim; (1977)
- [14] Leube, H. und Uhrig, H.; „*Testmethoden für die Auswahl von Dispersionsfarbstoffen*“; *Textilveredlung*; **9** (1974) 97 - 106
- [15] Hattori, K.; nicht publizierte Arbeit, Kao Soap Co.Ltd.,Japan (1972)
- [16] Sohn, A. W.; *Erdöl-Erdgas Zeitschrift*; **84** (1968) 84

-
- [17] Heimann, S. und Dachs, K.; „*Hochmolekulare Hilfsmittel für die Färberei- und Druckereiprozesse*“; Melliand Textilberichte; **5** (1972) 580 - 586
- [18] Sitek, A.; „*Färben von Textilien aus synthetischen Fasern*“; VEB Fachbuchverlag Leipzig; 1969
- [19] Agster, A.; „*Die Einwirkung höherer Temperaturen auf natürliche und synthetische Faserstoffe*“; Angewandte Chemie-International Edition; **68** (1956) 499 - 499
- [20] Fern, A. S. und Hadfield, H. R.; „*Recent progress in the dyeing of Terylene polyester fibre*“; Journal of the Society of Dyers and Colourists; **71** (1955) 840 - 856
- [21] Bird, C. L.; „*Disperse dyes on hydrophobic fibres*“; Journal of the Society of Dyers and Colourists; **72** (1956) 343 - 351
- [22] Holme, I.; „*Dye-fiber-interrelations in acrylic fibers*“; Chimia; **34** (1980) 110 - 130
- [23] Umweltbundesamt; *Beste verfügbare Techniken in Anlagen der Textilindustrie*; **13** (2003) 252
- [24] Fernandes, V. J.; „*A new process for effective reduction clearing of polyester fabrics dyed or printed with disperse dyes*“; Colourage; **28** (1981) 3 - 6
- [25] BASF; „*Produktinformation*“ (2000)
- [26] Textilcolor; „*Produktinformation*“ (2000)
- [27] Fiebig, D. und Soltau, D.; „*Möglichkeiten zur Verbesserung der Nachwäsche von Reaktivfärbungen aus Ökologischer Sicht*“; Textil praxis international; **43** (1988) 644, 649 - 650
- [28] Schulz, G. und Fiebig, D.; „*Minimierung der Umweltbelastung bei Prozessen der Textilveredlungsindustrie*“ 31 Internationale Chemiefasertagung, 23-25 September 1992, Dornbirn-Österreich (1992)
- [29] ATV-Arbeitsbericht; „*Zur Farbigkeit von Abwasser der Textilveredlungsindustrie*“ (1999) 16
- [30] Knittel, D. und Schollmeyer, E.; „*Prevention of water pollution in dyeing processes of synthetic textiles*“; European Water Pollution Control; **6** (1996) 6 - 10
- [31] Petek, J. und Glavic, P.; „*An integral approach to waste minimization in process industries*“; Resources Conservation and Recycling; **17** (1996) 169 - 188
- [32] Förster, H. J. und Lange, J.; „*Reinigung und Wiederverwendung von Prozesswasser*“; Textilveredlung; **5** 6 (2003) 8 - 14
- [33] Minke, R. und Rott, U.; „*Prozesswasser-Rückgewinnung und Abwasser-Vorbehandlung in der Textilveredelungsindustrie*“; Wasser und Abfall; **6** (2000) 20 - 25

- [34] Tsuda, S., Murakami, M., Matsusaka, N., Kano, K., Taniguchi, K. und Sasaki, Y. F.; „*DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice*“; *Toxicological Sciences*; **61** (2001) 92 - 99
- [35] Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U. S. und Balthes, W.; „*Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro*“; *Human & Experimental Toxicology*; **18** (1999) 552 - 559
- [36] Oros, G., Cserhati, T. und Forgacs, E.; „*Strength and selectivity of the fungicidal effect of diazobenzene dyes*“; *Fresenius Environmental Bulletin*; **10** (2001) 319 - 322
- [37] Reife, A. und Freeman, H. S.; „*Pollution prevention in the production of dyes and pigments*“; *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*; **32** (2000) 56 - 60
- [38] Deo, H. T., Wasif, A. I., Desai, B. K. und Chakraborty, A.; „*Green technology in textile processing: Part IV - Eco-friendly dyeing of polyester cotton fabric*“; *Indian Journal of Fibre & Textile Research*; **24** (1999) 64 - 69
- [39] Desphande, S. D.; „*Ecofriendly dyeing of synthetic fibres*“; *Indian Journal of fibre and textile research*; **26** (2001) 136 - 142
- [40] Schulze-Rettmer, R.; „*Abwässer der Textilindustrie*“; *Korrespondenz Abwasser*; **9/89** (1989) 1074 - 1084
- [41] Höhn, W.; „*Reinigungsmöglichkeiten für textile Abwässer im Überblick*“; *Melliand Textilberichte*; **9** (1998) 647 - 649
- [42] Olthof, M. G. und Eckenfelder, W. W.; „*Colour removal from pulp and paper wastewaters by coagulation*“; *Water Research*; **9** (1975) 853 - 856
- [43] Klose, G.; „*Textilabwasseraufbereitung ohne Aufbereitungschemikalien mit dem Close-Cerox-System*“; *Färberkalender*; (1993) 92 - 102
- [44] Walker, G. M. und Weatherley, L. R.; „*Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds*“; *Water Research*; **31** (1997) 2093 - 2101
- [45] Walker, G. M. und Weatherley, L. R.; „*Kinetics of acid dye adsorption on GAC*“; *Water Research*; **33** (1999) 1895 - 1899
- [46] Danis, U., Gurses, A. und Canpolat, N.; „*Removal of some azo dyes from wastewater using PAC as adsorbent*“; *Fresenius Environmental Bulletin*; **8** (1999) 358 - 365
- [47] Duggan, O. und Allen, S. J.; „*Study of the physical and chemical characteristics of a range of chemically treated, lignite based carbons*“; *Water Science and Technology*; **35** (1997) 21 - 27
- [48] Frahne, D.; *Chemie für Labor und Betrieb*; **38** (1987) 403 - 409
- [49] Kunz, P.; „*Behandlung von Abwasser, emissionsarme Produktionsverfahren, mechanisch-physikalische, biologische, chemisch-physikalische Abwasserbehandlung, technische Realisierung, rechtliche Grundlagen*“; *Vogel Buchverlag Würzburg* (1990) 96

- [50] Gross, R., Janitza, J., Schäfer, T. und Trauter, J.; „*Nanofiltration von Färberei-abwasser*“; *Filtrieren und Separieren*; **13** 1 (1999) 9 - 16
- [51] Buckley, C. A. und Hart, O. O.; „*Membrane technology in waste-water management - Proceedings of the international specialized conference held in Cape-Town, South-Africa, 2-5 March 1992 - Preface*“; *Water Science and Technology*; **25** (1992) R7 - R8
- [52] Rautenbach, R. und Mellis, R.; „*Hybrid processes involving membranes for the treatment of highly organic-inorganic contaminated waste-water*“; *Desalination*; **101** (1995) 105 - 113
- [53] Tegtmeyer, D.; „*Möglichkeiten und Chancen einer membrantechnischen Abwasserbehandlung in der Textilfärberei*“; *Melliand Textilberichte*; **74** 2 (1993) 148 - 151
- [54] Treffrygoatley, K., Buckley, C. A. und Groves, G. R.; „*Reverse-osmosis treatment and reuse of textile dyehouse effluents*“; *Desalination*; **47** (1983) 313 - 320
- [55] Bonomo, L.; „*Nanofiltration and reverse osmosis treatment of textile dye effluents*“; *Recents progres en genie des procedes*; **6** 20 (1992) 327 - 336
- [56] Tongeren, W., Marwijk, W., Ravensbergen, D. und Luiken, A.; „*Beseitigung von Farbstoffen aus Textilabwässern*“; *Melliand Textilberichte*; **4** (2005) 267 - 270
- [57] Weber, E. und Adams, R.; „*Chemical- and sediment-mediated reduction of the azo dye Disperse Blue 79*“; *Environmental science and technology*; **29** (1995) 1163 - 1170
- [58] Cruz, A. und Buitron, G.; „*Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters*“; *Water Science and Technology*; **44** (2001) 159 - 166
- [59] Macguire, J. R. und Tkacz, R. J.; „*Occurrence of dyes in the Yamaska river, Quebec*“; *Water Pollution Research Journal of Canada*; **26** 2 (1991) 145 - 161
- [60] Walker, R.; „*The metabolism of azo compounds: A review of the literature*“; *Food and Cosmetics Toxicology*; **8** (1970) 659 - 676
- [61] Kulla, H. und Meyer, U.; „*Aerobe Abbauversuche mit Azokörpern*“; *Textilveredlung*; **14** 11 (1979) 463 - 466
- [62] Fuchs, G.; „*Welche Stoffe können nach heutigem Wissen anaerob abgebaut werden?*“; *gwf-Wasser/Abwasser*; **131** 9 (1990) 511 - 515
- [63] Pfau, W., Martin, F. L., Cole, K. J., Venitt, S., Phillips, D. H., Grover, P. L. und Marquardt, H.; „*Heterocyclic aromatic amines induce DNA strand breaks and cell transformation*“; *Carcinogenesis*; **20** (1999) 545 - 551
- [64] Ono, Y., Somiya, I., Kawaguchi, T. und Mohri, S.; „*Evaluation of toxic substances in effluents from a wastewater treatment plant*“; *Desalination*; **106** (1996) 255 - 261
- [65] Ono, Y., Somiya, I. und Kawaguchi, T.; „*Genotoxicity of substances in the nightsoil and its biologically treated water*“; *Water Research*; **30** (1996) 569 - 576

- [66] Brown, D. und Laboureur, P.; „*The aerobic biodegradability of primary aromatic-amines*“; Chemosphere; **12** (1983) 405 - 414
- [67] Haug, W., Schmidt, A., Nortemann, B., Hempel, D. C., Stolz, A. und Knackmuss, H. J.; „*Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow-3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium*“; Applied and Environmental Microbiology; **57** (1991) 3144 - 3149
- [68] Seshadri, S., Bishop, P. L. und Agha, A. M.; „*Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in waste-water*“; Waste Management; **14** (1994) 127 - 137
- [69] Rehorek, A. und Plum, A.; „*Online LC-MS-MS process monitoring for optimization of biological treatment of wastewater containing azo dye concentrates*“; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **384** (2006) 1123 - 1128
- [70] Weber, W. J.; „*Physicochemical processes for water quality control*“; chapter 8, Chemical oxidation, Wiley Interscience, New York (1972)
- [71] *Innovatives Prozesswasserrecycling durch gezielte oxidative Entfärbung von Färbereiabwasser, gestützt durch den Nachweis der chemischen Abbauprodukte und deren Wirkung auf die Veredlungsprozesse*; Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt OXITEX (Förderkennzeichen 0339938); Bergische Universität Wuppertal, 2004
- [72] Criegee, R.; „*Ozon*“; Chemiker-Zeitung; **99** 3 (1975) 138 - 141
- [73] Kolb, M., Müller, B. und Funke, B.; „*Entfärbung von textilem Abwasser mit Ozon*“; Vom Wasser; **69** (1987) 217 - 223
- [74] Staehelin, J. und Hoigne, J.; „*Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions*“; Environmental Science & Technology; **19** (1985) 1206 - 1213
- [75] Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. und Kaul, S. N.; „*A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent*“; Water Research; **35** (2001) 2129 - 2136
- [76] Hassan, M. M. und Hawkyard, C. J.; „*Ozonation of aqueous dyes and dyehouse effluent in a bubble-column reactor*“; Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering; **37** (2002) 1563 - 1579
- [77] Do, J. S. und Chen, M. L.; „*Decolorization of dye-containing solutions by electrocoagulation*“; Journal of Applied Electrochemistry; **24** (1994) 785 - 790
- [78] Schulz, G., Herlinger, H., Gähr, F. U. und Lehr, T.; „*Oxidative decomposition of dyestuffs by ozone: effluent decolourisation - reactions - decomposition products*“; Textilpraxis International; **47** (1992) 1055 - 1062
- [79] Amy, G. L., Chadik, P. A., Sierka, R. A. und Cooper, W. J.; „*Ozonation of aquatic organic-matter and humic substances - An analysis of surrogate parameters for predicting effects on trihalomethane formation potential*“; Environmental Technology Letters; **7** (1986) 99 - 108

- [80] Fenton, H. J. H.; „*The oxidation of tartraic acid in presence of iron*“; Journal of the Chemical Society; **65** (1894) 899 - 905
- [81] Kuo, W. G.; „*Decolorizing dye waste-water with Fenton reagent*“; Water Research; **26** (1992) 881 - 886
- [82] Sewekow, U.; „*Behandlung von reaktivfarbigem Abwasser mit Wasserstoffperoxid/Eisen(II)sulfat*“; Melliand Textilberichte; **74** 153 (1993) 157
- [83] Funke, B., Kolb, M., Jaser, P. und Braun, R.; „*Treatment of aniline containing waste-water by Fentons reagent*“; Acta Hydrochimica et Hydrobiologica; **22** (1994) 6 - 9
- [84] Gregor, K. H.; „*Oxidative Entfärbung von Textilabwässern mit Wasserstoffperoxid*“; Melliand Textilberichte; **71** (1990) 976 - 979
- [85] Pittroff, M. und Gregor, K. H.; „*Entfärbung von Textilabwässern durch UV-Bestrahlung mit Wasserstoffperoxid*“; Melliand Textilberichte; **73** (1992) 526 - 529
- [86] Martin, C. A., Alfano, O. M. und Cassano, A. E.; „*Water decolorization using UV radiation and hydrogen peroxide: a kinetic study*“; Water Science and Technology; **44** (2001) 53 - 60
- [87] Luo, J. und Hepel, M.; „*Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO₃ film electrode*“; Electrochimica Acta; **46** (2001) 2913 - 2922
- [88] Lindner, M., Bahnemann, D., Hirthe, B. und Griebler, W.-D.; „*Neue Katalysatoren zur photokatalytischen Abwasserreinigung*“; Wasser, Luft und Boden; **11-12** (1994) 38 - 44
- [89] You, D., Xie, H. und Dai, S.; „*Photocatalytic decolourisation of reactive dyes*“; Journal of Environmental Science; **4** (1992) 97 - 105
- [90] Holleman-Wiberg; „*Lehrbuch der anorganischen Chemie*“; 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag (1985) S. 523
- [91] Achwal, W. B.; „*A new persulphate process for decoloration of reactive dyeing waste water*“; Colourage; (2000) 38 - 39
- [92] Lange, J.; „*Verringerung der Abwasserbehandlung durch technologische Optimierungen*“; Textilveredlung; **7/8** (2001) 19 - 28
- [93] Sebb, W. und Lange, J.; „*Entfärbung von Reaktivfarbstoffen - Ein neues Verfahren mit Persulfaten*“; Textilveredlung; **7/8** (1999) 10 - 16
- [94] Schellenträger, M.; „*Untersuchungen zur oxidativen Entfärbung ausgewählter Reaktivfarbstoffe: Analyse der Abbauprodukte mittels hochauflösender LC-MS*“
Dissertation Bergische Universität Wuppertal (2006)
- [95] McCallum, J. E. B., Madison, S. A., Alkan, S., Depinto, R. L. und Wahl, R. U. R.; „*Analytical studies on the oxidative degradation of the reactive textile dye Uniblue A*“; Environmental Science & Technology; **34** (2000) 5157 - 5164

- [96] Ruppert, G., Bauer, R. und Heisler, G.; „*Uv-O₃, Uv-H₂O₂, Uv-TiO₂ and the Photo-Fenton reaction - Comparison of advanced oxidation processes for waste-water treatment*“; Chemosphere; **28** (1994) 1447 - 1454
- [97] Uygur, A.; „*An overview of oxidative and photooxidative decolourisation treatments of textile waste waters*“; Journal of the Society of Dyers and Colourists; **113** (1997) 211 - 217
- [98] Arslan, I., Balcioglu, I. A. und Tuhkanen, T.; „*Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV processes*“; Environmental Technology; **20** (1999) 921 - 931
- [99] Aplin, R. und Waite, T. D.; „*Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes*“; Water Science and Technology; **42** (2000) 345 - 354
- [100] Bechtold, T., Mader, C. und Mader, J.; „*Entfärbung von Reaktivfarbstoffen durch kathodische Reduktion*“; Melliand Textilberichte; **5** (2002) 361 - 364
- [101] Vlyssides, A. G., Loizidou, M., Karlis, P. K., Zorpas, A. A. und Papaioannou, D.; „*Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode*“; Journal of Hazardous Materials; **70** (1999) 41 - 52
- [102] Pelegrini, R., Peralta-Zamora, P., de Andrade, A. R., Reyes, J. und Duran, N.; „*Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes*“; Applied Catalysis B-Environmental; **22** (1999) 83 - 90
- [103] Gutierrez, M. C., Pepio, M., Crespi, M. und Mayor, N.; „*Control factors in the electrochemical oxidation of reactive dyes*“; Coloration Technology; **117** (2001) 356 - 361
- [104] Gutierrez, M. C., Pepio, M. und Crespi, M.; „*Electrochemical oxidation of reactive dyes: method validation and application*“; Coloration Technology; **118** (2002) 1 - 5
- [105] Gutierrez, M. C. und Crespi, M.; „*A review of electrochemical treatments for colour elimination*“; Journal of the Society of Dyers and Colourists; **115** (1999) 342 - 345
- [106] Fasani, E., Soldi, T., Albin, A. und Pietra, S.; „*Electrochemical and chemical oxidation of some azo dyes*“; Gazzetta Chimica Italiana; **120** (1990) 109 - 114
- [107] Allen, S. J., Khader, K. Y. H. und Bino, M.; „*Electrooxidation of dyestuffs in wastewaters*“; Journal of Chemical Technology and Biotechnology; **62** (1995) 111 - 117
- [108] Jia, J. und Yang, J.; „*Discussion on treatment of dyes wastewater using activated carbon fiber electrodes*“; Shanghai Huanjing Kexue; **16** (1997) 19 - 22, 25
- [109] Chen, Y. L. und Chou, T. C.; „*Decolorization of methylorange in wastewater with in situ electrogenerated OH free radicals*“; Toxicological and Environmental Chemistry; **58** (1997) 237 - 249
- [110] Unger, K. K.; „*Handbuch der HPLC*“; GIT Verlag (1989)
- [111] Meyer, V. R.; „*Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie*“; Otto Salle Verlag (1992)

-
- [112] Gottwald, W.; „*RP-HPLC für Anwender*“; VCH Verlag (1993)
- [113] Tanaka, N. et al.; „*Monolithic silica columns for HPLC, micro-HPLC, and CEC*“; Hrc-Journal of High Resolution Chromatography; **23** (2000) 111 - 116
- [114] Miyabe, K. und Guiochon, G.; „*Characterization of monolithic columns for HPLC*“; Journal of Separation Science; **27** (2004) 853 - 873
- [115] Scott, R. P. W.; „*An introduction to small-bore columns*“; Journal of Chromatographic Science; **23** (1985) 233 - 237
- [116] Rabel, F. M.; „*Instrumentation for small-bore liquid-chromatography*“; Journal of Chromatographic Science; **23** (1985) 247 - 252
- [117] Böcker, J.; „*Chromatographie: instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*“; Vogel Verlag (1997)
- [118] Gross, J. H.; „*Mass Spectrometry*“; Springer-Verlag (2004)
- [119] Skoog, D. A. und Leary, J. J.; „*Instrumentelle Analytik*“; Springer-Verlag (1992)
- [120] James, A. T. und Martin, A. J. P.; „*Gas-liquid partition chromatography - A technique for the analysis of volatile materials*“; Analyst; **77** (1952) 915 - &
- [121] Pursch, M., Sun, K., Winniford, B., Cortes, H., Weber, A., McCabe, T. und Luong, J.; „*Modulation techniques and applications in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)*“; Analytical and Bioanalytical Chemistry; **373** (2002) 356 - 367
- [122] Lu, X., Cai, J. L., Kong, H. W., Wu, M., Hua, R. X., Zhao, M. Y., Liu, J. F. und Xu, G. W.; „*Analysis of cigarette smoke condensates by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry I acidic fraction*“; Analytical Chemistry; **75** (2003) 4441 - 4451
- [123] Blomberg, J., Schoenmakers, P. J., Beens, J. und Tijssen, R.; „*Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) and its applicability to the characterization of complex (petrochemical) mixtures*“; Hrc-Journal of High Resolution Chromatography; **20** (1997) 539 - 544
- [124] Schoenmakers, P. J., Oomen, J. L. M. M., Blomberg, J., Genuit, W. und van Velzen, G.; „*Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography and gas chromatography - mass spectrometry for the characterization of complex hydrocarbon mixtures*“; Journal of Chromatography A; **892** (2000) 29 - 46
- [125] Venkatramani, C. J., Xu, J. Z. und Phillips, J. B.; „*Separation orthogonality in temperature-programmed comprehensive two-dimensional gas chromatography*“; Analytical Chemistry; **68** (1996) 1486 - 1492
- [126] Marriott, P. J., Kinghorn, R. M., Ong, R., Morrison, P., Haglund, P. und Harju, M.; „*Comparison of thermal sweeper and cryogenic modulator technology for comprehensive gas chromatography*“; Hrc-Journal of High Resolution Chromatography; **23** (2000) 253 - 258

- [127] Marriott, P. J. und Kinghorn, R. M.; „*New operational modes for multidimensional and comprehensive gas chromatography by using cryogenic modulation*“; Journal of Chromatography A; **866** (2000) 203 - 212
- [128] Kinghorn, R. M. und Marriott, P. J.; „*Comprehensive two-dimensional gas chromatography using a modulating cryogenic trap*“; Hrc-Journal of High Resolution Chromatography; **21** (1998) 620 - 622
- [129] Kinghorn, R. M. und Marriott, P. J.; „*High speed cryogenic modulation - A technology enabling comprehensive multidimensional gas chromatography*“; Hrc-Journal of High Resolution Chromatography; **22** (1999) 235 - 238
- [130] Beens, J., Adahchour, M., Vreuls, R. J. J., van Altena, K. und Brinkman, U. A. T.; „*Simple, non-moving modulation interface for comprehensive two-dimensional gas chromatography*“; Journal of Chromatography A; **919** (2001) 127 - 132
- [131] Constapel, M.; „*Untersuchungen zum Abbau ausgewählter Reaktivfarbstoffhydrolysate mit Ozon: Charakterisierung der Produkte durch LC-MS-Analyse*“; Dissertation Bergische Universität Wuppertal (2004)
- [132] Albers, M.; „*Vergleich von Atmosphärendruck-Ionisationsmethoden zur Massenspektrometrischen Analyse von Dispersionsfarbstoffen*“; Diplomarbeit Bergische Universität Wuppertal (2007)
- [133] Fieser, L. F. und Fieser, M.; „*Reagents for organic synthesis*“; John Wiley and Sons, Inc, New York (1972) 262 - 264
- [134] Fieser, L. F. und Fieser, M.; „*Reagents for organic synthesis*“; John Wiley ans sons, Inc, New York (1974) 443 - 444
- [135] Fieser, L. F. und Fieser, M.; „*Reagents for organic synthesis*“; John Wiley ans sons, Inc, New York (1967) 1081 - 1082
- [136] Vessecchi, R., Crotti, A. E. M., Guaratini, T., Colepicolo, P., Galembeck, S. E. und Lopes, N. P.; „*Radical ion generation processes of organic compounds in electrospray ionization mass spectrometry*“; Mini-Reviews in Organic Chemistry; **4** (2007) 75 - 87
- [137] Kornblum, N.; „*Substitutionsreaktionen über Radikalkationen*“; Angewandte Chemie; **87** 22 (1975) 797 - 808
- [138] Schmittel, M. und Burghart, A.; „*Zum Verständnis der Reaktionsmuster bei Radikalkationen*“; Angewandte Chemie; **91** (1997) 2659 - 2699
- [139] Evans, G. J. S., White, K., Platts, J. A. und Tomkinson, N. C. O.; „*Computational study of iminium ion formation: effects of amine structure*“; Organic & Biomolecular Chemistry; **4** (2006) 2616 - 2627
- [140] Kim, C. K., Lee, I. Y., Kim, C. K. und Lee, I.; „*Theoretical studies on the iminium ion-forming reaction*“; Journal of Physical Organic Chemistry; **12** (1999) 479 - 485

-
- [141] Bechtold, T., Burtscher, E. und Turcanu, A.; „*Cathodic reduction of CI Acid Red 27 and CI Reactive Black 5 - Basic investigations of decoloration of textile waste water*“; Textile Research Journal; **71** (2001) 870 - 878
- [142] Höhn W.; „*Neuartiges Reduktionsmittel für die Textilveredlung*“; Melliand Textilberichte; **4** (2005) 264 - 266
- [143] Bechtold, T., Burtscher, E., Amann, A. und Bobleter, O.; „*Alkali-stable iron complexes as mediators for the electrochemical reduction of dispersed organic dyestuffs*“; Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions; **89** (1993) 2451 - 2456
- [144] Bechtold, T., Berkold, F. und Turcanu, A.; „*The redox behaviour of CI Sulphur Black 1 - a basis for improved understanding of sulphur dyeing*“; Journal of the Society of Dyers and Colourists; **116** (2000) 215 - 221
- [145] Lister, C. R. B.; „*Flow visualization by redox-reaction dyes*“; Experiments in Fluids; **13** (1992) 224 - 228
- [146] Hihara, T., Okada, Y. und Morita, Z.; „*Photo-oxidation and -reduction of vat dyes on water-swollen cellulose and their lightfastness on dry cellulose*“; Dyes and Pigments; **53** (2002) 153 - 177