



Application Note AN-SEC-005

UV/VIS-spektroelektrochemische Überwachung des Abbaus von 4-Nitrophenol

Die Spektroelektrochemie ist eine Multi-Response-Technik, die in einem einzigen Experiment sowohl elektrochemische als auch spektroskopische Informationen über ein chemisches System liefert, d. h. sie bietet Informationen aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Die auf den UV/VIS-Bereich ausgerichtete Spektroelektrochemie ist eine der wichtigsten Kombinationen, da sie nicht nur wertvolle qualitative Informationen, sondern auch hervorragende quantitative Ergebnisse liefert. In dieser Application Note wurde die Abbaukinetik für 4-Nitrophenol, einem bekannten Schadstoff, mit dem SPELEC-Messsystem bestimmt.

EINFÜHRUNG

Die In-situ-Spektroelektrochemie liefert sowohl elektrochemische als auch spektroskopische Informationen in Echtzeit, während eine Redoxreaktion abläuft. Im Gegensatz dazu sind bei Ex-situ-Methoden in der Regel eine oder mehrere Proben und externe Messgeräte für die Datenanalyse erforderlich, um die verschiedenen auf der Elektrodenoberfläche ablaufenden Prozesse besser zu verstehen. Obwohl 4-Nitrophenol (4-NP) auf der Liste der prioritären Schadstoffe der US-Umweltschutzbehörde steht [1,2], wurde diese für Menschen, Pflanzen und Tiere gefährliche Verbindung in großem Umfang bei der Herstellung von Arzneimitteln, Leder oder Pestiziden [3], sowie in der Landwirtschaft und im Haushalt verwendet [4]. Daher ist die Untersuchung seines Abbaus derzeit ein wichtiges Thema. In dieser Arbeit wurde durch die Kombination von Elektrochemie und UV/VIS-Spektroskopie in einem einzigen Experiment die Überwachung des Abbaus von 4-NP in einer wässrigen Lösung ermöglicht. Darüber hinaus liefert die Spektroelektrochemie die quantitativen Informationen, die zur Berechnung der Effizienz des Abbauprozesses erforderlich sind.

MATERIAL UND METHODEN

Geräteausstattung

Die spektroelektrochemische Überwachung wurde mit dem SPELEC-Messsystem durchgeführt, einem vollintegrierten Messgerät für die UV/VIS-Spektroelektrochemie. Dieses Gerät kombiniert in einem einzigen Gehäuse die elektrochemische (Bipotentiostat/Galvanostat) und die spektroskopische Messkomponente (Lichtquelle und Detektor). Das SPELEC-Messsystem wurde in Kombination mit einer Reflexionssonde (RPROBE-VIS-UV) verwendet (Abbildung 1) und mit der Software Dropview SPELEC gesteuert. Dabei handelt es sich um eine spezielle Software, die spektroelektrochemische Messungen in Echtzeit ermöglicht und vollständig synchronisierte elektrochemische und optische Daten liefert. Die in diesem Experiment verwendeten siebgedruckten Goldelektroden 220AT (SPEs, screen-printed electrodes) bestehen aus einem flachen Keramikstreifen, auf den ein Drei-Elektroden-System, das der elektrochemischen Zelle entspricht, im Siebdruckverfahren aufgebracht ist. Die Arbeitselektrode aus Gold hat eine runde Form bei einem Durchmesser von 4,0 mm. Eine Silberelektrode dient als Pseudo-Referenzelektrode und eine Kohlenstoff-Elektrode als Gegenelektrode. Die 220AT-Elektroden wurden in einer Reflexionszelle (REFLECELL) in einer nahezu üblichen Reflexionskonfiguration verwendet.

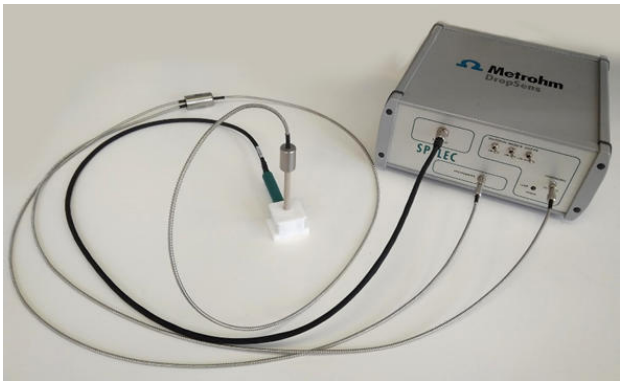


Abbildung 1 Aufbau für die UV/VIS-Spektroelektrochemie.

Methoden

Der elektrochemische Abbau von 4-Nitrophenol beruht auf dessen irreversibler Reduktion in wässriger Na_2SO_4-Lösung. Die UV/VIS-Spektren wurden gleichzeitig mit dem elektrochemischen Signal aufgezeichnet, um zusätzliche Informationen über die Elektrodenoberfläche während des gesamten Experiments zu erhalten.

ERGEBNISSE

Das spektroelektrochemische Verhalten von 4-NP wurde mittels linearer Sweep-Voltammetrie (Abb. 2a) untersucht, wobei das Potential in einer Lösung aus 1 × 10^{-4} M 4-NP und 0,5 M Na_2SO_4 mit einer Scanrate von 0,01 V s^{-1} von -0,30 V bis -1,00 V abgefahren wurde. Die UV/VIS-Spektren wurden simultan mit dem elektrochemischen Experiment aufgezeichnet.

Das Spektrum der Ausgangslösung (4-NP) wurde dabei als Referenz für die UV/VIS-Absorptionsspektren verwendet. Wie in Abb. 2b zu sehen ist, zeigen die UV/VIS-Spektren zwei Absorptionsbanden, die bei 320 und 400 nm auftreten und mit dem Verbrauch von 4-NP bzw. der Bildung von Abbauprodukten zusammenhängen.

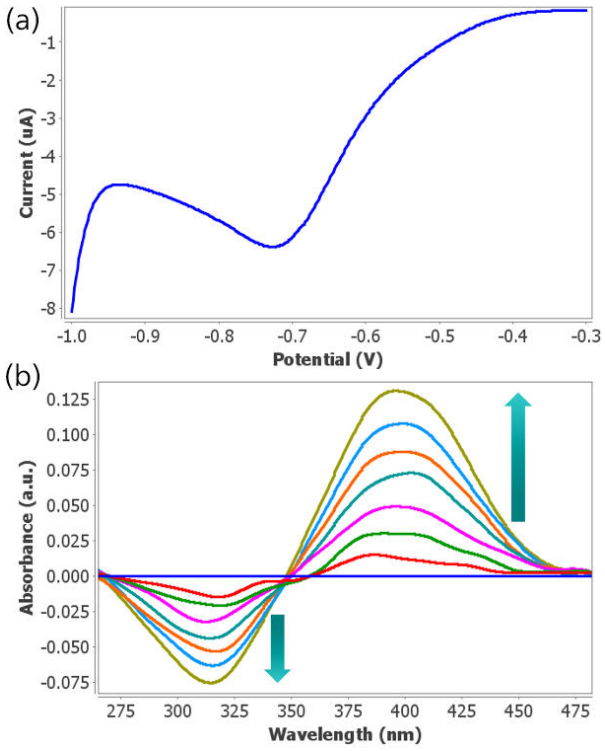


Abbildung 2. (a) Linear-Sweep-Voltammogramm, das durch Scannen des Potentials von -0,30 V bis -1,00 V erhalten wurde und (b) UV/VIS-Spektren, die simultan in einer wässrigen Lösung aus 1 × 10-4 M 4-NP und 0,5 M Na2SO4 unter Verwendung von 220AT-Elektroden erhalten wurden.

Als Proof of Concept wurde der elektrochemische Abbau von 4-NP mittels Chronoamperometrie durchgeführt, wobei eine Spannung von -1,00 V über einen Zeitraum von 150 s (blaue Linie in Abb. 3a) in einer Mischlösung aus 2×10^{-5} M 4-NP und 0,5 M Na_2SO_4 angelegt wurde. Obwohl 750 UV/VIS-Spektren simultan zur Chronoamperometrie aufgenommen wurden, sind in Abb. 3b nur eine Auswahl an Spektren aus dem Experiment dargestellt.

Die zeitaufgelöste Spektroelektrochemie nutzt kurze Integrationszeiten und liefert daher eine große Anzahl von Spektren während eines elektrochemischen Experiments. Dies ermöglicht es, die Entwicklung der Absorptionsbande bei 400 nm in Abhängigkeit der Zeit darzustellen. Wie in Abb. 3a (rote Linie) zu sehen ist, nimmt die Absorption bei 400 nm während der Chronoamperometrie zu.

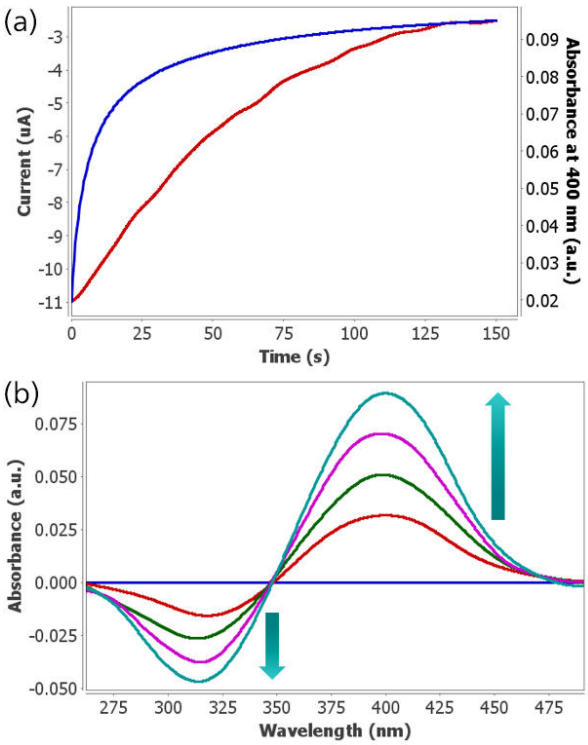


Abbildung 3. (a) Chronoamperogramm, durchgeführt in 2 × 10-5 M 4-NP- und 0,5 M Na2SO4-Lösung beim Anlegen einer Spannung von-1,00 V während einer Zeitdauer von 150 s (blaue Linie) unter Verwendung von 220AT-Elektroden. Zeitliche Entwicklung der UV/VIS-Absorption bei 400 nm (rote Linie). (b) UV/VIS-Spektren, aufgenommen während des elektrochemischen Prozesses.

Die Spektroelektrochemie liefert nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Informationen, die zur Berechnung der Effizienz des Abbauprozesses verwendet werden können. Der theoretische maximale Absorptionswert wird nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnet:

$$A_{theoretical} = \varepsilon \cdot b \cdot C \qquad \text{(eq. 1)}$$

Dabei ist ε der molare Absorptionskoeffizient, b die optische Weglänge und C die Konzentration (in Mol pro Liter, M). Der experimentelle maximale Absorptionswert wird aus den UV/VIS-Spektren extrahiert und der Wirkungsgrad (r) wie folgt berechnet:

$$r = \frac{A_{experimental}}{A_{theoretical}} \times 100 \qquad \text{(eq. 2)}$$

Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. 1) mit ε = 17357 L mol^{-1} cm^{-1} bei 400 nm [5], b = 0,36 cm und C = 2 × 10^{-5} M betrug der maximale Absorptionswert $A_{theoretical}$ 0,125. Der experimentell ermittelte Höchstwert der Absorption betrug dagegen 0,095, so dass die Effizienz dieses einfachen elektrochemischen Abbauprozesses (Gl. 2) r = 76,0 % betrug. Die Effizienz dieses Verfahrens wurde in Abhängigkeit der Zeit asugewertet, in der das Potenzial angelegt wurde:

Zeit (s)	Effizienz (%)
25	21,6
50	39,4
75	45,6
100	53,2
125	61,4
150	76,0

FAZIT

Ein kompaktesMessgerät für UV/VIS-Spektroelektrochemie in Echtzeit liefert wertvolle Informationen über die verschiedenen Prozesse, die auf der Elektrodenoberfläche ablaufen. Das SPELEC-Messystem liefert sowohl elektrochemische als auch spektroskopische Informationen in einem einzigen Experiment. Diese Multi-Response-Technik ermöglicht die Untersuchung der Abbaukinetik für verschiedene Schadstoffe. Die durch die UV/VIS-Spektroelektrochemie gewonnenen quantitativen Informationen haben sich bei der Bestimmung der Effizienz des Abbaus des Schadstoffs 4-Nitrophenol als sehr nützlich erwiesen.

REFERENZEN

1. US Environmental Protection Agency, US Environmental Protection Agency, Federal Register, 1979, 44, 233, Fed. Registrieren. 44 (1979) 23.
2. US-Umweltschutzbehörde, US-Umweltschutzbehörde, Fed. Registrieren. 1989, 52, 131, Fed. Registrieren. 52 (1989) 131.
3. D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, MA Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga, Entfernung von Nitrophenol-Pestiziden aus wässrigen Lösungen durch geschichtete Doppelhydroxide und ihre kalzinierten Produkte., Appl. Clay Sci. 50 (2010) 292–298.
4. S. Laha, KP Petrova, Biologischer Abbau von 4-Nitrophenol durch einheimische mikrobielle Populationen in Everglades-Böden, Biologischer Abbau. 8 (1998) 349–356.
5. D. Ibanez, E. Gomez, E. Valles, A. Colina, A. Heras, Spektroelektrochemische Überwachung von Verunreinigungen während des elektrochemischen Filtrationsprozesses unter Verwendung freistehender Kohlenstoff-Nanoröhrenfilter, Electrochim. Acta. 280 (2018) 17–24.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at