

Abstract

Sorption of non-ionic organic compounds by carbon-based nanomaterials – Systematic characterization, modeling, and application

The interaction (i.e., sorption) of hydrophobic organic compounds (HOC) and carbon-based nanomaterials (CNM) has already been studied to some extent; however, a fundamental and systematic understanding of the relevant sorption mechanisms is yet missing. As a result of their increasing application, CNM will inevitably be released to the environment. Consequently, the interaction of HOC and CNM is of major importance for example for the environmental risk assessment on how CNM may influence the fate and transport of HOC. A qualitative and quantitative understanding of the interactions between HOC and CNM is thus of crucial importance. To this end, this thesis aims at a comprehensive and systematic investigation of sorption of carefully selected sorbates as molecular probe compounds by various CNM.

The influence of environmentally relevant parameters such as irradiation, redox conditions, or the presence of natural organic matter (NOM) on sorption by CNM was investigated. Both the presence of oxygen and irradiation significantly changed surface properties of aqueous dispersed fullerenes (nC60) and consequently reduced the sorption affinity and capacity of nC60 for polycyclic aromatic hydrocarbons. Furthermore, the presence of NOM was shown to result in a reduction of sorption affinity and non-linearity by multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Nevertheless, the use of *n*- and cycloalkanes as molecular probes showed that a potential change in sorption mode from *adsorption* by MWCNTs to *absorption* into NOM-coated MWCNTs did not occur. Overall, the studied parameters indicated a decreased sorption by CNM after a release of these sorbents into the environment.

Sorption isotherms of a diverse set of molecular probes covering compounds of various polarities were determined to develop a poly-parameter linear free-energy relationship (ppLFER) for sorption by MWCNTs. This approach gave useful insights into the relevant interactions and their contribution to overall sorption. The development of a ppLFER allowed a significantly improved prediction of distribution coefficients between water and MWCNTs compared to commonly used predictions based on a correlation of sorption by MWCNTs with hydrophobicity parameters of sorbates, such as the octanol-water partitioning coefficient.

Finally, MWCNTs were explored for their potential application in solventless in-tube microextraction for the preconcentration of BTEX compounds from aqueous samples. For method development, a design of experiments was used for a systematic investigation of relevant extraction parameters and their interactions. The results of method validation emphasized the strong interaction of MWCNTs with BTEX and the promising potential of the sorbent in analytical chemistry compared to currently available sorbent material. In addition, the method was successfully applied to various real samples.

This thesis demonstrates that systematic approaches in combination with selected probe sorbates present useful insights into the molecular interaction of CNM with non-ionic organic compounds.

Zusammenfassung

Sorption nicht-ionischer organischer Verbindungen an kohlenstoff-basierten Nanomaterialien
– Systematische Charakterisierung, Modellierung und Anwendung

Die Wechselwirkung (Sorption) von hydrophoben organischen Verbindungen (HOC) und kohlenstoffbasierenden Nanomaterialien (CNM) wurde bereits in gewissem Umfang untersucht. Ein grundlegendes und systematisches Verständnis der relevanten Sorptionsmechanismen fehlt aber bisher. Zudem wird als Folge ihrer zunehmenden Anwendung ein Eintrag von CNM in die Umwelt unweigerlich wahrscheinlicher. Folglich ist die Wechselwirkung von HOC und CNM auch unter umweltrelevanten Aspekten von großer Bedeutung: zum Beispiel zur Risikoabschätzung, ob CNM in der Umwelt den Verbleib und Transport von HOC beeinflussen. Ein qualitatives und quantitatives Verständnis der Wechselwirkungen zwischen HOC und CNM ist dafür von entscheidender Bedeutung. Zu diesem Zweck war das Ziel dieser Arbeit eine umfassende und systematische Untersuchung der Sorption von ausgewählten Sorbaten als molekulare Sonden an verschiedenen CNM.

Der Einfluss umweltrelevanter Parameter, wie Redox-Bedingungen, die Bestrahlung mit Licht und das Vorhandensein von natürlichem organischem Material (NOM), auf die Sorption an CNM wurde untersucht. Durch Anwesenheit von Sauerstoff und Bestrahlung änderten sich die Oberflächeneigenschaften von wässrig dispergiertem Fulleren (nC60) erheblich. Folglich reduzierte sich die Sorptionsaffinität und –kapazität polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an nC60. Zudem führte die Anwesenheit von NOM zu einer Reduzierung der Sorptionsaffinität und –nichtlinearität an mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs). Hingegen zeigte die Verwendung von n- und Cycloalkanen als molekulare Sonden keine Änderung des Sorptionsmodus von Adsorption an die Oberfläche von MWCNTs zu Absorption in NOM-beschichtete MWCNTs. Insgesamt lassen die Ergebnisse der untersuchten Parameter auf eine verringerte Sorption an in die Umwelt eingetragenen CNM schließen.

Sorptionsisothermen wurden für eine Vielzahl diverser Molekularsonden unterschiedlicher Polarität experimentell bestimmt, um die Sorption an MWCNTs mittels poly-parameter linearer freie-Energie Beziehungen zu beschreiben. Dieser Ansatz gab nützliche Einblicke in die relevanten Wechselwirkungen und deren Beitrag zur Gesamtsorption. Die Entwicklung

einer ppLFEr erlaubte eine deutlich verbesserte Vorhersage der Verteilungskoeffizienten im Vergleich zu gängigen Vorhersagemodellen mittels einer Korrelation der Sorption an MWCNTs und Hydrophobizitätsparametern, wie der Oktanol-Wasser Verteilungskonstanten.

Schließlich wurden MWCNTs hinsichtlich einer möglichen Anwendung als gepackte Phasen in der lösemittelfreien In-tube Mikroextraktion zur Anreicherung von BTEX aus wässrigen Proben untersucht. Zur Methodenentwicklung wurde eine statistische Versuchsplanung verwendet, die eine systematische Untersuchung der relevanten Extraktionsparameter und deren potentieller Wechselwirkung erlaubte. Die Ergebnisse der Methodvalidierung betonten die starke Wechselwirkung von MWCNTs und BTEX und damit das vielversprechende Potential von CNM als Sorbentmaterial in der analytischen Chemie im Vergleich zu derzeit verfügbaren Extraktionsphasen. Zudem wurde das Verfahren erfolgreich an verschiedenen Realproben angewandt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass systematische Verfahren in Kombination mit ausgewählten Sorbatsonden, wertvolle Einblicke in die molekularen Wechselwirkungen von CNM mit nicht-ionischen organischen Verbindungen bieten.