

Zusammenfassung

Untersuchung der Sorptionseigenschaften von Kohlenstoffnanomaterialien mittels gepackter Säulen und inverser Flüssigkeitschromatographie

Sorptionsuntersuchungen an kohlenstoffbasierten Materialien sowie an kohlenstoffbasierten Nanomaterialien (CNMs) wie mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) werden typischerweise in Batchversuchen durchgeführt. Dieser experimentelle Ansatz ist einfach durchführbar und es können verlässliche Ergebnisse für viele Sorbate erzielt werden. Bei diesem experimentellen Ansatz können schwach sorbierende Verbindungen eine Herausforderung darstellen, da das Sorbens zu Lösungsverhältnis begrenzt ist. In diesen Fällen kann die Säulenchromatographie bzw. inverse Flüssigkeitschromatographie einen ergänzenden Ansatz darstellen, bei der mit dem zu untersuchenden Sorbens gepackte Säulen für die Bestimmung von Sorptionsdaten wie Verteilungskoeffizienten (K_d) genutzt werden. Durch deutlich höhere Sorbens zu Lösungsverhältnisse können so auch schwach sorbierende Verbindungen untersucht werden, was für Sorptionsuntersuchungen an Böden bereits genutzt wurde. Grundvoraussetzung ist für diesen experimentellen Ansatz ein nicht-sorbierender Tracer, für den keine Sorption am zu untersuchenden Sorbensmaterial beobachtet wird und als Referenzpunkt für die Berechnung von K_d Werten herangezogen wird. Des Weiteren ist eine reversible Sorption des Sorbates am Sorbens eine Voraussetzung, wenn ein Puls des zu untersuchenden Sorbates in die Säule injiziert wird, da sonst keine Sorptionsdaten berechnet werden können. Deshalb ist das Ziel dieser Arbeit die Säulenchromatographie auf ihre Anwendbarkeit für Sorptionsuntersuchungen an CNMs und im Besonderen MWCNTs für schwach sorbierende Verbindungen zu untersuchen.

Eine Methode aus der Literatur, die ursprünglich für Bodenmaterialien und zum Packen stabiler Säulen erfolgreich eingesetzt wurde, wurde in dieser Arbeit adaptiert und modifiziert. Wichtige Charakteristika der mit der modifizierten Methode gepackten Säulen wie Porosität und Schüttdichte hatten eine Standardabweichung von weniger als 3 %, was eine gute Reproduzierbarkeit der Packmethode aufzeigt. Als nicht-sorbierender Tracer wurde schweres Wasser (D_2O) identifiziert, nachdem andere typischerweise in der Literatur genutzte Tracer wie Nitrit je nach vorliegenden Umweltbedingungen eine deutliche Sorption an MWCNTs aufwiesen. Heterozyklische organische Verbindungen wie Pyrazol wurden bisher wenig auf ihre Sorption an CNMs bzw. MWCNTs untersucht, was auch an einer schwachen zu erwartenden Sorption liegen kann. Die Umweltbedingungen (pH, Ionenstärke, Temperatur) beeinflussten die Sorption von anorganischen und organischen Verbindungen an MWCNTs stark. Die Sorption verringerte sich mit steigender Temperatur, was auf einen exothermen

Prozess und die Beteiligung von Wasserstoffbrücken hindeutete. Die Ionenstärke beeinflusste die Sorption anorganischer Verbindungen stark, während der Einfluss bei organischen Verbindungen geringer war. Die Sorption von Iodid wurde um 90 % reduziert oder für Bromid und Nitrit komplett unterdrückt, wenn die Konzentration von NaCl im Eluenten von 1 auf 100 mM erhöht wurde. Ein wichtiger Faktor für die Sorption anorganischer und organischer Verbindungen war der pH-Wert, wie es in Batchversuchen in der Literatur für bestimmte Verbindungen bereits gezeigt wurde. Elektrostatische Anziehung von anorganischen Anionen zur gegensätzlich geladenen Oberfläche des Sorbens bei pH 3 erhöhte die Sorption um eine Größenordnung im Vergleich zu elektrostatischen Abstoßung bei pH 9. Für ionisierbare organische Verbindungen (z.B. Pyridin oder Imidazol) wurde durch elektrostatische Abstoßung bei pH 3 durch gleiche Ladung von Sorbat und Sorbens die Sorption um 80 % im Vergleich zu pH 9, bei dem die Sorbate ungeladen vorlagen, reduziert. Somit können elektrostatische Wechselwirkungen die Sorption verstärken oder verringern aber im untersuchten Bereich nicht komplett unterdrücken. Andere Sorbentien wie funktionalisierte MWCNTs, Graphen, Graphit oder Aktivkohle können ebenfalls mit der erarbeiteten Methode untersucht und hinsichtlich ihrer Sorptionseigenschaften verglichen werden. So konnte zum Beispiel der Effekt einer Oberflächenmodifikation von MWCNTs mit deutlich verringertem Sorbensbedarf aufgezeigt und vergleichbare Ergebnisse zu Ergebnissen aus Batchversuchen erzielt werden.

Zusammenfassend konnte durch diese Arbeit gezeigt werden, dass die Säulenchromatographie als ergänzender Ansatz zu Batchversuchen für Sorptionsuntersuchungen auch für kohlenstoffbasierte Materialien und CNMs bezüglich schwach sorbierender Verbindungen einsetzbar ist, der Einfluss von Umweltbedingungen auf die Sorption aufgezeigt werden kann und der Vergleich von kohlenstoffbasierten Sorbentien möglich ist. Zusammenhänge und Trends bezüglich des Einflusses von Umweltbedingungen oder Veränderung der Sorbensoberfläche aus Batchversuchen in der Literatur konnten auch mit der Säulenchromatographie bestätigt und um weitere, bisher wenig bis kaum untersuchte Sorbate erweitert werden. Der Zeitaufwand und Sorbensbedarf zur Bestimmung von Sorptionsisothermen können durch die Säulenchromatographie reduziert werden und auch die Automatisierbarkeit erhöht werden, was die Vorteile dieses experimentellen Ansatzes im Vergleich zu Batchversuchen aufzeigt. In der Zukunft können diese Vorteile z. B. in Sorptionsuntersuchungen an Plastikmaterialien als Sorbens genutzt und der Einfluss dieser Materialien auf die Sorption in Böden und der aquatischen Umwelt untersucht werden.