



universität
wien

MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

„Extraktion von Radionukliden aus natürlichen
Wässern mittels ionischer Flüssigkeiten“

Verfasst von

Orhan SAP

angestrebter akademischer Grad
Master of Science (MSc)

Wien, 2014

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 066 862

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Masterstudium Chemie

Betreut von:

Ao. Univ.-Prof. Dr. Mag. Regina Krachler

Danksagung

Am Anfang möchte ich mich an dieser Stelle bei all jenen Menschen bedanken, die mich während meines Studiums der Fertigung dieser Masterarbeit fachlich und persönlich unterstützt und motiviert haben.

Erstens möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Prof. Krachler für die freundlichen Unterstützung, die Bereitschaft, die Betreuung und den Korrektur meiner Masterarbeit bedanken.

Zusätzlich möchte ich ganz besonders Frau Prof. Wallner verdanken, die mich während meiner Masterarbeit bei Auswertung und der Korrektur der Messergebnisse, mit zahlreichen Tipps und Mithilfen bei problematischen Fällen und offenen Fragen unterstützte.

Meiner Familie möchte ich dafür danken, dass sie mich nicht nur während der Schulzeit sondern auch während meiner universitären Laufbahn so herzlich unterstützten.

Mein besonderer Dank gilt auch meiner Freundin Dilek Çayır, die mich vor allem während meines Studiums seelisch unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	4
1.1 Ziele und Zusammenfassung der Arbeit	4
1.2 Motivation	5
1.3 Ionische Flüssigkeiten (ILs)	7
2 Experimentelles	10
2.1 Verwendete ILs bei der Extraktion von Radionukliden	10
2.2 Untersuchte Radionuklide	11
2.2.1 Uran und Thorium	11
2.2.2 Blei (^{210}Pb) und Polonium (^{210}Po)	13
2.2.3 Radium (^{226}Ra)	14
2.3 Aktivitätsmessung mittels LSC (Liquid Scintillation Counting)	14
2.4 Flüssig-flüssig-Extraktion und Rückextraktion	20
2.4.1 Zeitoptimierung bei der Extraktion von Radionukliden	20
2.4.2 Mengenoptimierung bei der Extraktion von Radionukliden	22
2.4.3 Optimierung der Säurekonzentration bei der Rückextraktion des Urans	23
2.5. Immobilisierung der ILs auf Trägern	25
3. Extraktionsversuche mit weiteren ILs	33
4 Messergebnisse	35
4.1 Flüssig-flüssig-Extraktion des Urans	35
4.2 Flüssig-flüssig-Extraktion des Thoriums	40
4.3 Flüssig-flüssig-Extraktion des Bleis und Poloniums	43
4.4 Flüssig-flüssig-Extraktion des Radiums	45
4.5 Flüssig-flüssig Extraktion des Urans aus wässrigen Lösungen mit neu synthetisierten ILs	51
5 Zusammenfassung und Diskussion	55
6 Verzeichnisse	56
6.1 Literaturverzeichnis	56
6.2 Abbildungsverzeichnis	59
6.3 Tabellenverzeichnis	60
7 Lebenslauf	62

1 Einleitung

1.1 Ziele und Zusammenfassung der Arbeit

Mit Hilfe von zehn verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (ILs), welche von unseren Arbeitsgruppenmitgliedern synthetisiert wurden, wurden versucht, Radionuklide (U, Th, Ra, Pb, Po) selektiv aus wässrigen Lösungen zu extrahieren. Diese Radionuklide spielen beim Verursachen der Umweltradioaktivität prioritär sehr wichtige Rollen. Zu diesem Zweck wurden hauptsächlich zwei Methoden verwendet. Zuerst wurde mittels einer erfolgreich optimierten Flüssig-Flüssig-Extraktion versucht, alle Radionuklide aus den wässrigen Lösungen zu entfernen (1). Danach wurde dieser einfache Extraktionsversuch mittels Immobilisierung dieser ILs auf geeigneten Trägern (Aktivkohle und Sepiolith) erweitert. Die auf diese Weise hergestellte Immobilisierungsphase wurde in eine geeignete chromatographische Säule gefüllt, damit erst eine Anwendung in der Praxis generiert werden konnte. Mit dieser neuen Technik wurde somit ein alternatives System zur herkömmlichen Radionuklidextraktionsmethoden (z.B. Säulen chromatographie) geschaffen. Mit Hilfe einer geeigneten Immobilisierung kann eine kürzere und einfachere Methode für die Bestimmung, Eliminierung und die Vorkonzentrierung der Radionuklide in den natürlichen Wasserproben entwickelt werden.

Zunächst wurde Experimente für die Entfernung des Urans aus wässrigen Lösungen mittels ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] durchgeführt. Diese Methode wurde nach verschiedenen Parametern optimiert, um die bestmöglichen Uranextraktionsbedingungen zu finden. Anschließend wurde dieselbe Strategie und Prozedur für die anderen vier Radionuklide Radium, Thorium, Polonium und Blei bzw. für alle anderen acht ILs verfolgt. Zusätzlich wurden die ILs [A336][TS] und [A336][MTBA] auf geeigneten Trägern immobilisiert und diese immobilisierte Phase in geeignete chromatographische Säulen gepackt. Dieses System wurde nur bei der Uranextraktion eingesetzt. Bei der Immobilisierung war es das Ziel, möglichst gut das Ausbluten der ILs in die wässrige Phase zu verhindern und eine kurze Kontaktzeit zwischen ILs und

der wässrigen Phase zu erreichen. Nach der Immobilisierung wurde eine maximale Kontaktfläche zwischen ILs und wässrige Phase erhalten. Auf diese Weise fortfahrend kann ein potentielles toxikologisches Risiko der organischen ILs für die aquatische Umwelt auch verhindert und andererseits ihre technologische Anwendung sichergestellt werden. Um diese Art der Anwendung der ILs in die Praxis umzusetzen, sollte eine geeignete Methode zu deren Immobilisierung im größeren Maßstab entwickelt werden. Anschließend wurde ein Rückextraktionsschritt mit Hilfe von verschiedenen Säuren durchgeführt, damit einerseits teure ILs regeneriert und andererseits organische Abfälle reduziert werden. Nur anhand dieser Strategie kann dieses Projekt wirtschaftliche und ökologische Erfolge bringen. Außerdem wurde die ganze Prozedur auf ein natürliches Wasser (Mineralwasser) angewandt. Zusätzlich wurde neben den ILs [A336][TS] und [A336][MTBA] acht neue in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte ILs zur Radionuklidextraktionen herangezogen, und es wurden die Extraktionsbedingungen optimiert.

1.2 Motivation

„Natürliche Radionuklide sind in Abhängigkeit von der Art des Wasserkonsums und den örtlichen geologischen Gegebenheiten in sehr stark variierende Konzentrationen und Zusammensetzungen in allen natürlichen Wässern und prinzipiell auch in allen Trinkwässern enthalten“ (2). „Mineralwässer stammen oft aus sehr tiefen Grundwasserleitern und zeigen in der Regel höhere Lasten, welche von natürlichen Radionukliden stammen, die aus dem umgebenden Gestein herausgelöst wurden (2).“ Bei mittleren und höheren Dosen verursachen radioaktive Stoffe schwerwiegende gesundheitliche Schäden bei Lebewesen, und die Wirkung ist stärker besonders nach einem längeren Expositions- und Akkumulationsvorgang. Manche Radionuklide können sich mit der Zeit in Körper von Lebewesen anhäufen, z.B. nimmt Ra dem Platz von Ca in den Knochen ein. „Zur Abschätzung der gesundheitlichen Belastungen durch Uran sind grundsätzlich zwei Wirkungen zu unterscheiden: als Schwermetall wirkt Uran ähnlich wie Blei oder Quecksilber chemotoxisch, als Radionuklid wirkt es radiotoxisch, d. h. es setzt ionisierende Strahlung frei (3)“. Das natürlich

vorkommende Uran hat mehr als ein radioaktiver Stoff als ein toxisches Schwermetall eine schädliche Wirkung. Früher publizierte wissenschaftliche Berichte zeigen, dass sich Radionuklide in einigen Organen (einschließlich der Knochen, Niere und Leber) nach einem akuten oder chronischen Kontakt in Körper von Lebewesen ansammeln und diese zeigen mit der Zeit nach einer Akkumulation eine chemische oder radiologische Toxizität oder beides nebeneinander (4).

Die Radioaktivität von schädlichen Stoffen bildet über einen längeren Zeitraum für die Gesundheit der Generationen in einer Bevölkerung eine potentielle Gefahr und eine Kontamination der Umwelt durch prioritäre Radionuklide kann sehr schädliche gesundheitliche Wirkungen in einer Population zeigen. Nach den Berichten (5) und (6) ist die Bestimmung der prioritären Radionuklide ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U , ^{226}Ra und ^{228}Ra , ^{222}Rn und der Radonfolgeprodukte ^{210}Pb und ^{210}Po in Trinkwässern für die Abschätzung der Strahlenbelastung einer Population durch natürliche Radionuklide wichtig. In Österreich wurden diese Radionuklide auch bei Studien (6) und (7) in verschiedenen Orten untersucht.

Das Uran im Trinkwasser stellt heutzutage eine wichtige Problematik dar. Für manche Wohngebiete, bei welchen Brunnenwasser zur Deckung des Trinkwasserbedarfs benutzt wird, sind das Halten und die Dauerkontrolle des Urangehalts des Trinkwassers sehr wichtige Aufgaben. Ein Grundwasser befindet sich in einem dauernden Kontakt mit Gesteinen und diese Gesteine können nach einem möglichen Auflösungsprozess mit der Zeit mit ihren radioaktiven Inhaltsstoffen diese Wässer verunreinigen. Bei der Publikation (6) wurde Proben von mehreren Orten des Waldviertels (AT) in Österreich zur Bestimmung der natürlichen Radionuklide entnommen und es wurde besonders im Bezirk Retz eine höhere Aktivität 700 mBq/L ($57 \mu\text{g U}_{\text{nat}}/\text{L}$) von Uran festgestellt. Nach dem Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich (8) und der Weltgesundheitsorganisation (WHO) (9) wird einen Leitwert von 15 Mikrogramm Uran pro Liter ($\mu\text{g}/\text{L}$) empfohlen.

Aktuell ist auch ein solches Problem, wie am 17.11.2013 in den Medien (ORF) (10) berichtet wurde, in Bezirk Drasenhofen (AT) bekannt. Dort wurde $38 \mu\text{g}$

U_{nat}/L festgestellt. Der Einbau einer geeigneten Filteranlage würde zur Reinigungsmission notwendig sein. Dadurch kann der Urangehalt bis unter den zulässigen Wert herausgefiltert werden. Zu diesem Zweck könnte man nach einer gut modifizierten und optimierten Immobilisierungsmethode ionische Flüssigkeiten auch bei diesem Auftrag in Einsatz bringen. Uran wurde erfolgreich mit Hilfe von einigen ionischen Flüssigkeiten in Publikation (11), (12) und (13) aus sauren Matrizen und Seewassermatrizen entfernt. Das entwickelte Immobilisierungssystem könnte als eine potentielle Alternative zur aktuell verwendeten Reinigungsstrategien der natürlichen Wässer von Radionukliden eingesetzt werden. Natürlich ist diese Methode ist noch ganz neu und sie muss noch entwickelt, verbessert, besser erforscht und optimiert werden.

1.3 Ionische Flüssigkeiten (ILs)

Diese Art der organischen Substanzklasse (ILs) ist nach einer 20 jährigen Forschungsperiode in mehreren Anwendungsbereichen in Einsatz gekommen und hat damit das Interesse von vielen Wissenschaftlern geweckt (14). Ionische Flüssigkeiten sind flüssige Salze, welche aus komplett dissoziierten Ionen aufgebaut sind. Sie besitzen sehr niedrige Dampfdrücke (15), damit kommt fast keine Verdunstung dieser besonderen organischen Verbindungen zustande und sie sind bei Temperaturen unter 100°C flüssig (15) (14). Im Vergleich zu z.B. einer NaCl-Lösung bestehen ILs nur aus zwei Komponenten (Anion und Kation) während eine NaCl-Lösung aus Anion, Kation und Lösungsmittelmolekülen besteht (14). Eine IL besteht im allgemeinen Fall aus einem sehr großen Kation und Anion und diese Ionen besitzen eine größere Ladungs-Delokalisierungsfähigkeit. Aufgrund dieser Eigenschaften sind die zwischenionischen Anziehungskräfte nicht so stark. Aufgrund geringerer zwischenionischen Wechselwirkungen können die Ionen der ILs voneinander leicht entfernt werden, und die ILs können leicht verflüssigt werden. Sie besitzen einen sehr großen Liquidusbereich und können als ein gutes Lösungsmittel für zahlreiche Substanzen verwendet wird.

Ein wichtiger Aspekt in Bezug auf ihre Umweltverträglichkeit ist, dass sie einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck besitzen und, nicht entflammbar sind.

Sie können daher unter der Gruppe „**Green Solvents**“ (16) (17) (18) klassifiziert werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten können durch unterschiedliche Kombinationen und Modifikationen der Anionen und Kationen gezielt fein eingestellt werden. Durch Variation der Seitenketten des Kations und die Auswahl geeigneter Anionen kann man zum Beispiel die Löslichkeit in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gezielt steuern. Die gleiche Situation gilt auch für den Schmelzpunkt und die Viskosität. Durch das Einbringen geeigneter funktioneller Einheiten in diese Moleküle können sie als Säuren, Basen oder komplexierende Agenzien gezielt synthetisiert werden.

ILs finden eine Verwendung bei vielen industriellen und chemischen Prozessen. Insbesondere als Trennmittel (19) (20) (21) für analytische Zwecke sind sie sehr interessant. Aufgrund der besonderen extraktiven Eigenschaften der ILs (22) (23) (24) befinden sie sich beim vorliegenden Forschungsprojekt im Mittelpunkt unseres Interesses.

Ionische Flüssigkeiten können für eine bestimmte Aufgabe maßgeschneidert (25) (24) synthetisiert werden. Zum Beispiel kann man hydrophobe ionische Flüssigkeiten zur Extraktion bestimmter Stoffe mit einer hohen Trennwirkung aus wässrigen Phasen herstellen. Mit einer höheren Hydrophobizität kann das Ausbluten der ILs in die wässrige Phase weitgehend verhindert werden. Analytische Experimente im Labor, welche von einer älteren Publikation unserer Arbeitsgruppe (26) bekannt sind, zeigen, dass Uranverbindungen aus wässrigen Lösungen fast mit einem 100% Erfolg eliminiert werden können. Da könnte man in industriellen Maßstäben große chromatographischen Säulen mit immobilisierten ionischen Flüssigkeiten auf geeignetem Trägermaterial anfertigen. Damit können Uranverbindungen bzw. chemische Verbindungen von anderen stabilen und instabilen Radionukliden nicht nur aus Wässern von Modelllösungen in chemischen Labors sondern auch in der Praxis aus Abwässern und Trinkwässern erfolgreich entfernt werden.

Die hohe Viskosität (27) der verwendeten ionischen Flüssigkeiten hat allgemein zu Stofftransportlimitierungen geführt, weil dadurch bei einem einfachen Batch-

Verfahren ein nur geringer Kontakt der wässrigen Phase mit dem ganzen Körper der organischen Phase erreicht wurde. Nur an der Kontaktfläche zwischen der wässrigen Phase und der organischen Phase kommt ein Stofftransport zustande. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden zum Beseitigen dieses Problems zwei Strategien verfolgt: entweder ein intensiveres Durchmischen der beiden Phasen, damit kleine Tröpfchen mit hoher Oberflächen erzeugt werden können, oder die Immobilisierung der ionische Flüssigkeiten auf geeigneten Adsorbentien, d.h. es wurde ein dünner Film von ionischer Flüssigkeit auf Trägerpartikel geheftet. In beiden Fällen wird eine größere Oberfläche erhalten und die ionische Flüssigkeiten können mit möglichst hoher Effizienz zur Stoffextraktion benutzt werden. So kann man auch die verwendete Menge der teuren ionischen Flüssigkeit minimieren, und damit an diesen organischen Stoffen sparen und eine umweltfreundliche Methode generieren.

2 Experimentelles

2.1 Verwendete ILs bei der Extraktion von Radionukliden

Für die Extraktion wurden vier verschiedene ionische Flüssigkeiten (Abb. 1 und 2) verwendet, welche in der Arbeitsgruppe Bioanorganische Chemie des Instituts für Anorganischen Chemie der Universität Wien synthetisiert wurden.

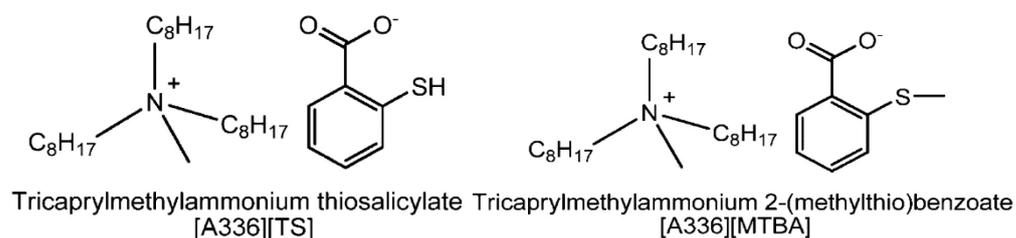


Abbildung 1: Molekülstrukturen der ionischen Flüssigkeiten Tricaprylmethylammonium-thiosalicylate und Tricaprylmethylammonium-2-(methylthio)benzoate ([A336][TS] und [A336][MTBA]).

Diese ILs sind aus kommerziell erhältlichen Tricaprylmethylammonium und Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-Kationen mit Chlorid-Anionen als Gegenion leicht erhältlich (Tricaprylmethylammonium chloride (Aliquat 336) und Trihexyltetradecylphosphonium chloride (Cyphos IL101)). Nach einer Substitutionsreaktion der Chlorid-Anionen mit Thiosalicylate bzw. 2-(methyl)benzoate oder Mal-Anionen können diese vier ILs hergestellt werden.

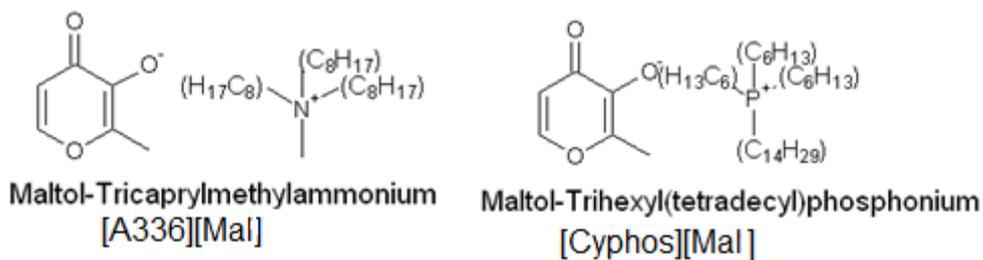


Abbildung 2 : Molekülstrukturen der ionischen Flüssigkeiten Maltol-Tricaprylmethylammonium und Maltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium ([A336][Mal] und [Cyphos][Mal]).

Es wurde neben diese vier ILs zusätzlich neusynthetisierte ILs, welche unter dem Kapitel: *Extraktionsversuche mit weiteren ILs* detailliert beschrieben wurden, zur Radionuklidextraktion verwendet.

In dieser Arbeit untersuchten ionischen Flüssigkeiten waren mit Kurznamen [A336][TS], [A336][MTBA], [A336][Mal], [Cyphos][Mal], [Thiom.][A336], [Thiom.][Cyphos], [A336][Ant], [PR4][Ant], [A336][DBA] und [PR4][DBA] (vollständige Namen: siehe Abkürzungen!).

2.2 Untersuchte Radionuklide

2.2.1 Uran und Thorium

A) Extraktion des Urans aus wässrigen Lösungen

Uran ist mit Ordnungszahl 92 und HWZ: $4,5 \cdot 10^9$ a ein radioaktives Element und befindet sich in der Natur als ein Isotopengemisch aus 99,27% ^{238}U , 0,72% ^{235}U und 0,0055% ^{234}U und in Spuren ^{236}U (28) (29).

Die Aktivitätskonzentration der vorbereiteten Uranprobe (UO_2^+) betrug 0,735 Bq/10 μL . Dieser Messwert stammte von zwei Urannukliden (^{238}U , ^{234}U). Die erhaltene Aktivität wurde durch zwei durchdividiert. 10 μL der Probe enthielt 29,8 μg Uran-238 und 1,6 ng Uran-234 und dieses Volumen der Probe gab eine Zählrate von 44 cpm als Messsignal. ^{234}Th befindet sich in einem radioaktiven Gleichgewicht mit dem Nuklid ^{238}U . Aufgrund dieses Gleichgewichtes hatte ^{234}Th die gleiche Aktivität wie ^{238}U . ^{234}Th hatte eine Zählrate von 20 cpm (0,367 Bq/10 μL ; entspricht $4,3 \cdot 10^{-16}$ g Th-234).

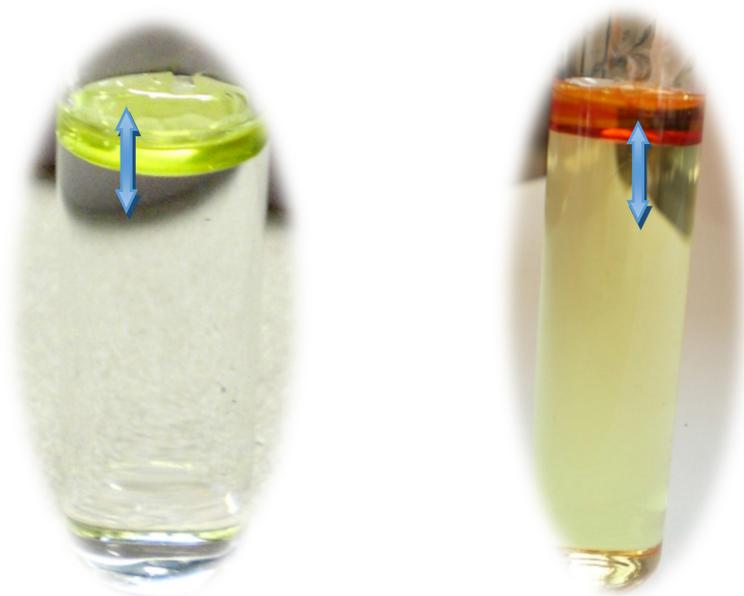


Abbildung 3 : Das Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem von ILs [A336][TS] und [A336][MTBA]. Über der wässrigen Lösung schwimmende gelbgrüne IL ist [A336][TS] und rotbraune IL ist [A336][MTBA].

Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten besitzen eine geringere Dichte ($[A336][TS]=0,95 \text{ g/cm}^3$, $[A336][MTBA]=0,94 \text{ g/cm}^3$ (27)) als Wasser, deswegen schwimmen sie auf den wässrigen Phasen (Abb. 3). Vorbereitete Proben wurden über Nacht auf einem Schüttler bei 500 rpm belassen. Ein vollständiges Pipettieren und eine Trennung der ILs von der wässrigen Phase mittels Scheidetrichter waren auf Grund der hohen Viskosität dieser ILs nicht möglich. Es wurde jedoch erkannt, dass man einfach nach dem Zentrifugieren mittels Dekantieren beide Phasen voneinander vollständig trennen konnte. Bei allen Extraktionsversuchen wurde nur die Dekantiermethode benutzt.

B) Extraktion des Thoriums aus wässrigen Lösungen

Thorium-234 ist ein β -Strahler (HWZ: 24,10 d) und ist ein kurzlebiges Tochternuklid von Uran-238. ^{234}Th befindet sich im radioaktiven Gleichgewicht mit Uran-238. „Das Energiespektrum der Betastrahlung ist kontinuierlich. Der Höchstwert, im allgemeinen Betaenergie des Nuklides bezeichnet, ist charakteristisch für das betreffende Radionuklid (30).“ α - und γ -strahlende Radionuklide weisen diskrete Energien auf und können in der Regel aufgrund ihrer charakteristischen scharfen Peaks im Spektrum identifiziert und

quantifiziert werden. Dagegen zeigt ein β -Spektrum sehr breite Peaks. Bei jeder Messung werden zwei Spektren aufgenommen: ein α -Spektrum (U-238,234) und ein β -Spektrum (Th-234 und Pa-234) (Abb. 4). Mit Hilfe von PSA (pulse shape analysis) können beide Spektren voneinander gut getrennt werden (siehe LSC-Messung).

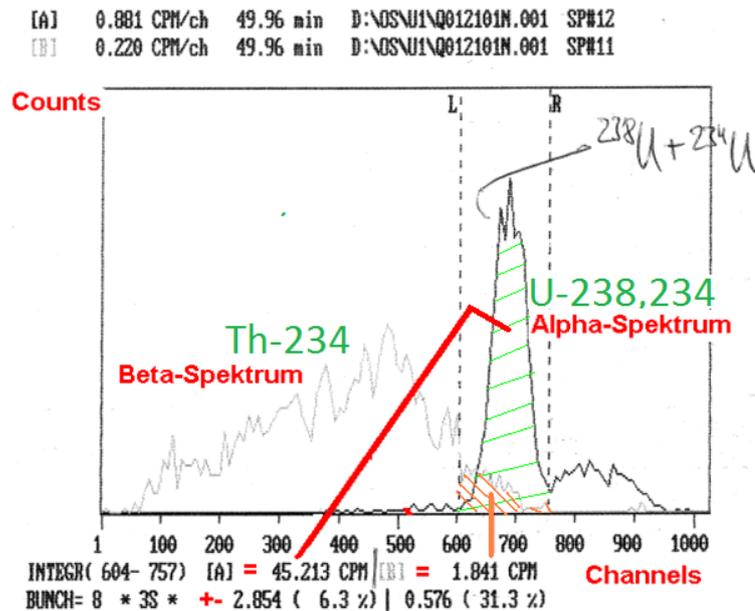


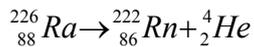
Abbildung 4: α - und β -Spektren von Nukliden ^{234}Th und $^{238,234}\text{U}$

2.2.2 Blei (^{210}Pb) und Polonium (^{210}Po)

Zur Blei- und Polonium-Bestimmung wurden 10 μL einer Blei-210-Lösung verwendet. ^{210}Po (HWZ: 138,376 d) befindet sich in einem radioaktiven Gleichgewicht mit ^{210}Pb (HWZ: 22,3 a). In dieser Probe hatte ^{210}Pb eine Aktivitätskonzentration von 0,58 Bq/10 μL und eine Zählrate von 21 cpm und ^{210}Po eine Aktivitätskonzentration von 0,58 Bq/10 μL und eine Zählrate von 34,8 cpm. Die Menge des Nuklids ^{210}Po in dieser Probe betrug $3,5 \cdot 10^{-15}$ g und ^{210}Pb $2,06 \cdot 10^{-13}$ g.

2.2.3 Radium (^{226}Ra)

Radium-226 ist ein α -Strahler (HWZ: 1600 a) und es entsteht aus ihm das Tochternuklid Radon-222 und weitere Folgeprodukte davon.



Beim Schütteln wird Rn aus der Probe ausgetrieben. Die Messung erfolgt unmittelbar nach dem Schütteln, solange Rn noch nicht nachgewachsen ist.

Für das Experiment wurde ein zertifiziertes Referenzmaterial von International Atom Energy Agency (IAEA) verwendet: Water IAEA-431 (29.05.2001). Diese Probe hatte eine Aktivitätskonzentration von 0,05 Bq/2mL und eine Zählrate von 3 cpm. Dieses Volumen der Probe enthielt $1,37 \cdot 10^{-12}$ g ^{226}Ra . 2 mL dieser Probe wurden mit 8 ml destilliertem Wasser gemischt; dann wurden 200 mg ionische Flüssigkeit zugegeben und 24h lang bei 650 rpm geschüttelt. Am nächsten Tag wurde die wässrige Phase vorsichtig dekantiert und 3 mL davon wurden gemessen.

2.3 Aktivitätsmessung mittels LSC (Liquid Scintillation Counting)

Für die LSC-Messung muss ein bestimmtes Volumen der Proben mit Szintillationscocktail HiSafeIII[®] gemischt werden. Ein Flüssiszintillationscocktail ist ein Gemisch aus zwei Komponenten (Szintillator= Aktivator und Wellenlängenshifter) gelöst in einem organischen Lösungsmittel. Die ionisierende Strahlung erzeugt beim Aktivator eine Fluoreszenz von UV/VIS-Licht, das von einem Photomultiplier (PM) detektiert werden kann. Die Energie der Strahlung wird also mittels der Szintillatormoleküle in Licht im UV/VIS-Bereich transformiert. Die Impulshöhe am Output des PMs ist der Energie der ursprünglichen radioaktiven Strahlung proportional und kann proportional zur Energie in Kanäle geordnet werden.

Die Aktivität der Radionuklide wurde mit einem Quantulus 1220 low-level liquid scintillation counter (Wallac Oy, Finland, jetzt *Perkin Elmer*[®]) gemessen. Bei der Auswertung wurde eine PSA-Methode (pulse shape analysis) benutzt und mit Hilfe dieser Impulsformanalyse konnten die erhaltenen Impulse nach ihrem zeitlichen Verlauf unterschieden werden. Eine PSA ermöglicht die von der β -Strahlung herkommenden Lichtpulse (kurzlebig) von Pulsen, die von der α -Strahlung kommen und länger zum Abklingen brauchen, zu trennen.

α -Strahler zeigen bei einer LSC-Messung eine Nachweiswahrscheinlichkeit von nahe 100%. β -Strahler besitzen eine niedrigere Nachweiswahrscheinlichkeit als 100% (abhängig von der Energie der β -Teilchen).

Messlösungen wurden in 20 mL Kunststoff-LSC-Gefäßen vorbereitet. Die Mischungen durften nicht trüb sein und daher wurden verschiedene Volumen der Proben mit komplementären Volumen HiSafell®-LSC-Cocktail gemischt. Dafür wurden 2 mL, 3 mL und 4 mL Probe mit 18 mL, 17 mL und 16 mL Cocktail gemischt. Die optimale Mischung war 3 mL Probe und 17 mL Cocktaillösung. Dieses optimierte Mischverhältnis wurde in Zuge dieser Masterarbeit bei der Vorbereitung aller LSC-Proben verwendet.

A) LSC-Messung von Uran und Thorium

Nach der Aufnahme von Spektren wurden die gemessenen cpm-Werte (counts per minute) zur Auswertung verwendet. Der cpm-Wert ist ein integrierter Wert der Funktion und entspricht der Fläche, welche sich unter der Kurve und zwischen L- und R-Linien befindet. Der gemessene Wert ist für ein Aliquot von 3 mL Probelösung und aus diesem Wert wurde nach Abzug des blank-Werts der Wert fürs gesamte Probevolumen berechnet.

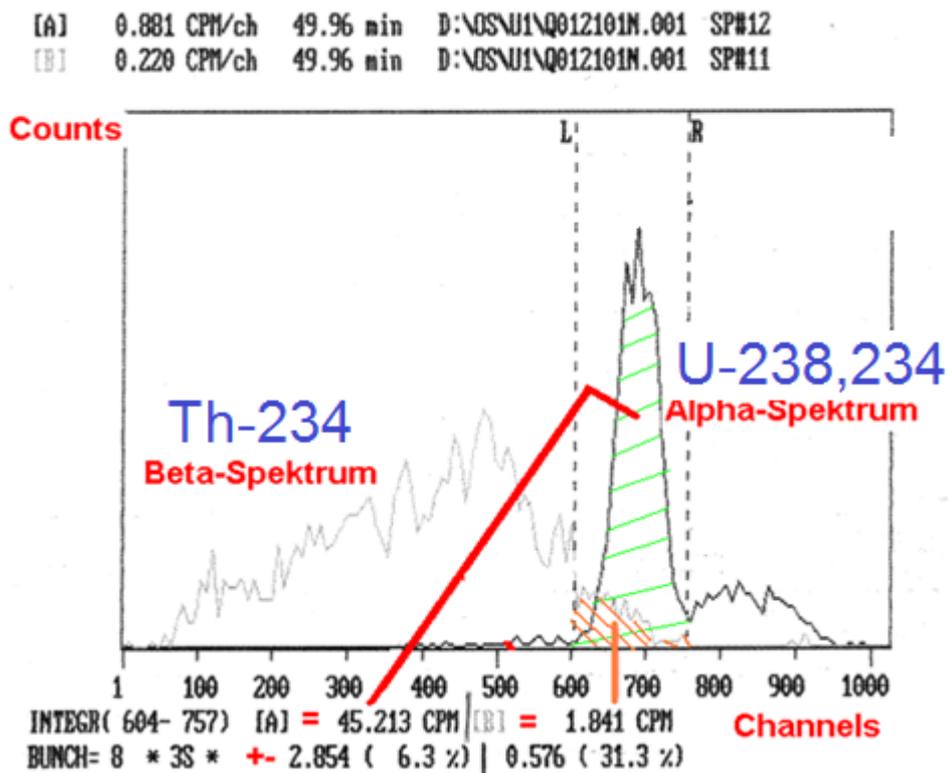


Abbildung 5: LSC-Spektrum von einem Uranreferenzspektrum ohne Extraktion mit PSA= 120.

Abbildung 5 zeigt das LSC-Spektrum einer Uranprobe (Referenzprobe). Für 10 mL Probe wurde nach Abziehen des Untergrundes eine α -Zählrate von 44cpm erhalten. Alle bei weiteren Experimenten gemessenen Zählraten wurden auf diesen Referenzwert bezogen und damit wurde die Extraktionseffizienz berechnet.

Der α -Peak stammt von den Nukliden ^{238}U und ^{234}U , welche sich im radioaktiven Gleichgewicht befinden. Mit LSC ist eine Trennung der beiden Peaks nicht möglich, was für diese Aufgabenstellung allerdings auch nicht erforderlich ist.

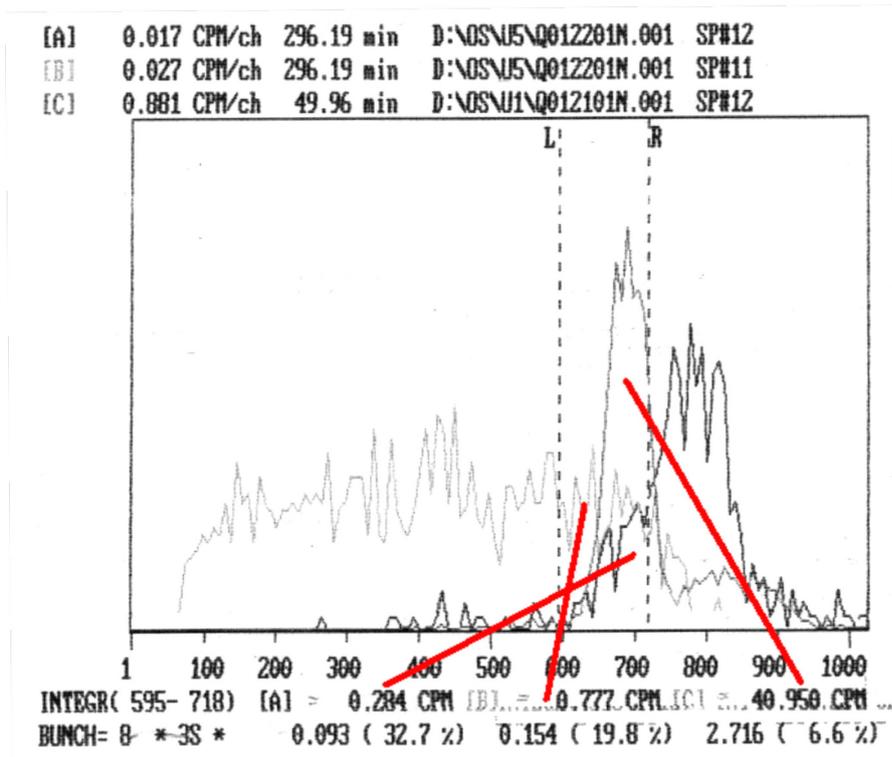


Abbildung 6: LSC-Spektrum einer Uranprobe nach Extraktion mit IL [A336][MTBA] bei pH5.

Abbildung 6 zeigt ein LSC-Spektrum von einer Uranprobe nach Extraktion (ca. 0,3 cpm) im Vergleich zum Referenzspektrum (44 cpm bei optimaler L/R-Einstellung).

B) LSC-Messung von Radium, Blei und Polonium

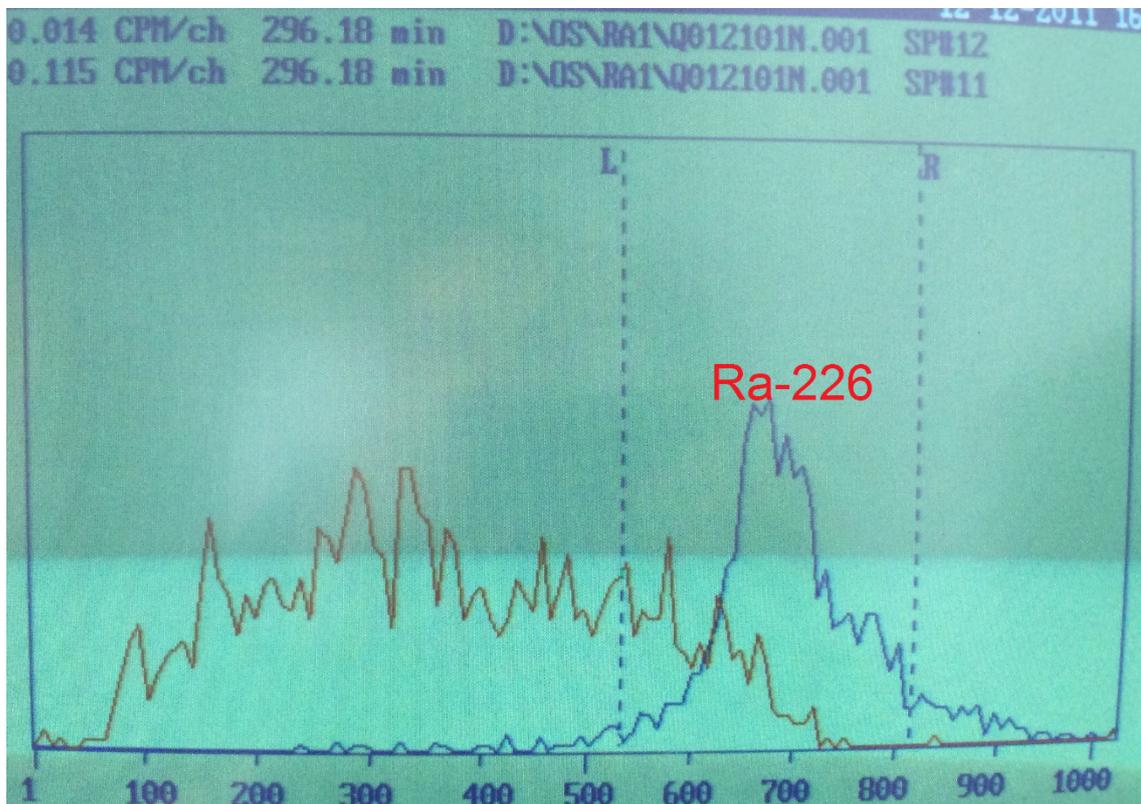


Abbildung 7: Spektrum des ^{226}Ra

Auch bei der Messung von Ra-226, Blei-210 und Po-210 betrug das Volumen der wässrigen Phase 10 mL; ein Aliquot von 3 mL wurde gemessen.

Abbildung 7 zeigt das Spektrum des Radiums. Rechts vom Peak sieht man das beginnende Einwachsen von Rn-222 und die Folgeprodukte davon.

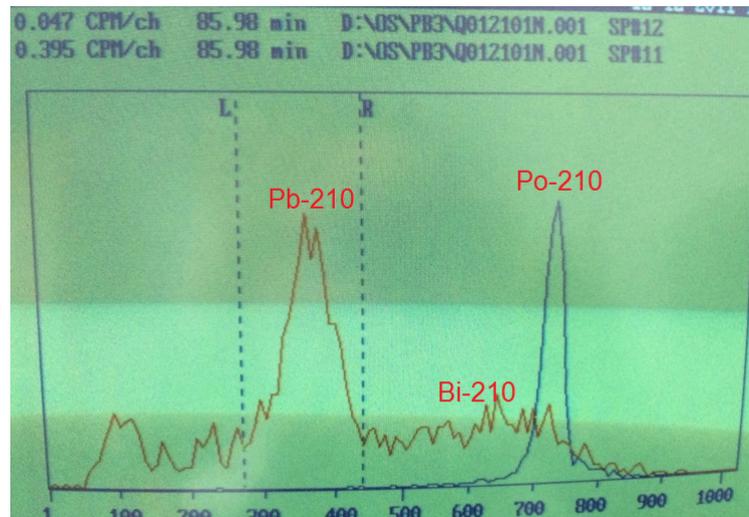


Abbildung 8: ^{210}Pb - und ^{210}Po -Spektren

Abbildung 8 zeigt die Spektren von ^{210}Pb und ^{210}Po . ^{210}Po ist ein α -Strahler und es befindet sich mit dem β -Strahler ^{210}Pb in einem radioaktiven Gleichgewicht. Den zu diesen beiden Radionukliden gehörenden Peak kann man in dem Spektrum mittels Impulsformanalyse (PSA) gut voneinander unterscheiden. Erhaltene Proben-Messwerte wurden auf die Referenzwerte bezogen und Extraktionseffizienzen berechnet. Die Messergebnisse wurde unter Kapitel: Messergebnisse in tabellarischer und graphischer Form zusammengefasst.

C) Messunsicherheit

Eine physikalische Messung liefert immer einen vom wahren Wert der physikalischen Größe mehr oder weniger abweichenden Wert. Jede Messung ist mit einem Fehler behaftet; bei der Radioaktivitätsmessung kommt noch die statistische Messunsicherheit dazu. Bei der Aufnahme eines LSC-Spektrums wurde eine 3σ Messunsicherheit automatisch vom Auswerteprogramm berechnet. Für einzelne Messungen kann dieser Wert durch 3 dividiert und dazugehörige 1σ -Fehler erhalten werden. Bei einer Messzeit von 300 min wurde für alle Messungen eine Messunsicherheit maximal von $\pm 10\%$ erhalten.

2.4 Flüssig-flüssig-Extraktion und Rückextraktion

Zu Beginn sollten die Extraktionsbedingungen optimiert werden. Dafür wurden die Parameter Zeit, Menge der IL, pH-Wert der Lösung und Art und Konzentration der zur Rückextraktion verwendeten Säure ausgewählt. Um den Effekt des pH-Wertes auf die Extraktionsbedingungen zu bestimmen, wurden für jede ionische Flüssigkeit wässrige Probelösungen von verschiedenen pH-Werten (2, 5, 6, 7, 8) vorbereitet. Die gewünschten pH-Werte wurden unter Verwendung von verdünnter NaOH und verdünnter HNO₃ bei Raumtemperatur (RT) eingestellt. Je 10 mL dieser Probelösungen wurden dann mit ILs geschüttelt. Dann wurden Extraktionszeit, Menge der IL und Säure-Art und – Konzentration optimiert.

2.4.1 Zeitoptimierung bei der Extraktion von Radionukliden

Die Bestimmung der optimalen Kontaktzeit bei der Extraktion ist eine sehr wichtige Aufgabenstellung. Ein Ziel dieser Arbeit war eine mehrmalige Verwendung der ILs nach einem Regenerationsschritt. Experimente zeigen, dass ein längerer Extraktionsprozess die ionische Flüssigkeit schädigt. Zur Zeitoptimierung wurden insgesamt 7 parallele Uranextraktionsversuche durchgeführt. Es wurde ein 3 mL Probenaliquot nach 15 min Extraktionszeit von der ersten Probe, nach 30 min Extraktionszeit von der zweiten Probe usw., entnommen und von diesen sieben Probenaliquoten der extrahierte Anteil des Urans bestimmt. Die erhaltenen Messwerte können in Tabelle 1 und in Abbildung 9 gesehen werden.

Tabelle 1: Optimierung der Extraktionszeit bei der Uranextraktion mit IL [A336][MTBA] bei pH2.

Extraktionszeit (min)	Extr %
15	66
30	85
45	93
90	95
120	96
1320	98

Der Punkt 60 min mit Extraktionseffizienz 84% war ein möglicher Ausreißer, deswegen wurde dieser Wert nicht dargestellt.

Abbildung 9 zeigt die Extraktionseffizienz in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen wässrige Phase und IL. Man sieht, dass die Kurve nach drei Stunden Werte nahe 100% erreicht. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass eine Extraktionszeit länger als drei Stunden unnötig ist.

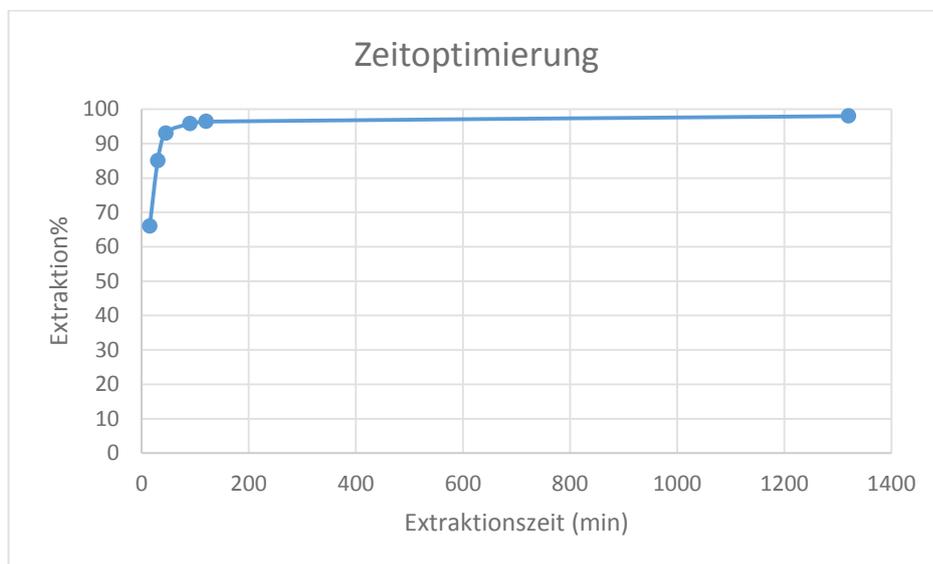


Abbildung 9: Zeitoptimierung: Die Korrelation zwischen die Uranextraktionseffizienz und Extraktionszeit bei IL [A336][MTBA].

2.4.2 Mengenoptimierung bei der Extraktion von Radionukliden

Die Synthese der ionische Flüssigkeiten ist ein zeit- und kostenaufwendiger Vorgang. Es sollten daher möglichst geringe Mengen von diesen organischen Verbindungen verwendet werden. ILs sind organische Verbindungen und eine Verwendung von überschüssigen Mengen der ILs belastet die Umwelt und erhöht auch die Kosten enorm. Zur Mengenoptimierung wurden 15 mg, 30 mg, 45 mg, 70 mg, 100 mg, 155 mg, 200 mg und 300 mg ionische Flüssigkeit [A336][MTBA] zur Uranextraktion verwendet. Dazugehörige numerische Werte kann man in der Tabelle 2 und die graphische Darstellung in Abbildung 10 sehen.

Tabelle 2: Optimierung der Menge der verwendeten IL bei der Uranextraktion mit IL [A336][MTBA].

Menge der IL (mg)	Extr %
15	8
30	82
45	86
70	95
100	95
155	96
200	97
300	90

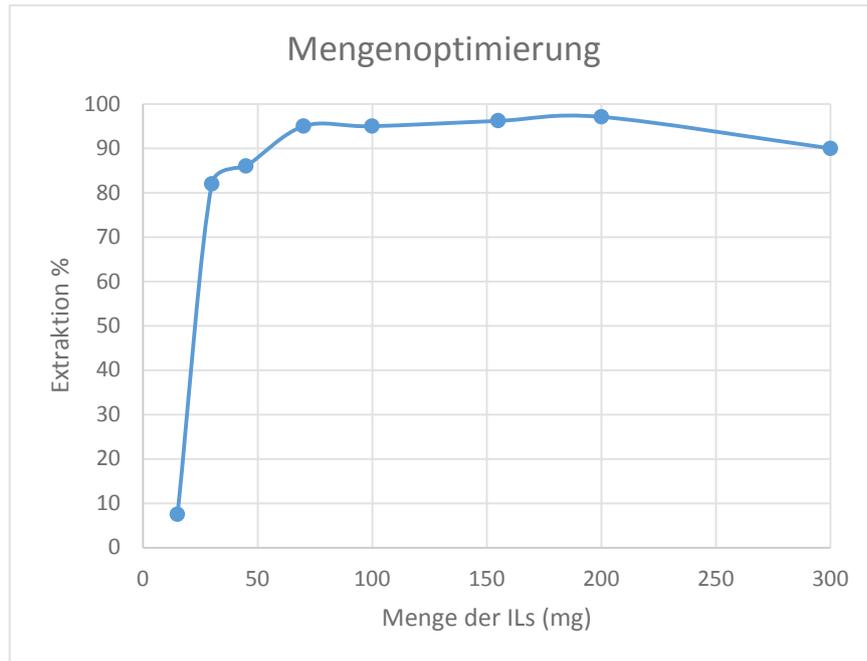


Abbildung 10: Mengenoptimierung: Die Korrelation zwischen Uranextraktionseffizienz und Menge der verwendeten IL [A336][MTBA].

Abbildung 10 zeigt die Korrelation zwischen Extraktionseffizienz und die Menge der ILs in einer graphischen Form. Die Messergebnisse zeigen, dass 100-200 mg IL für die Extraktion von Uran aus 10 mL destilliertem Wasser die optimale Menge war, was auch mit der letzten Publikation (26) unserer Arbeitsgruppe übereinstimmt. Die erhaltenen Extraktionseffizienzen von 100-200 mg IL sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

2.4.3 Optimierung der Säurekonzentration bei der Rückextraktion des Urans

Ionische Flüssigkeiten sollten für weitere Extraktionsversuche regeneriert werden und daher sollte das aufgenommene Uran rückextrahiert werden. Der Rückextraktionsschritt wurde mit verdünnter Salpetersäure wie in der vorherigen Publikation (26) durchgeführt. Um die optimale Konzentration der zum Rückextraktionszweck verwendeten Säure zu finden, wurde Salpetersäure verschiedener Konzentration vorbereitet. Eine Verwendung der optimalen

Säurekonzentration bei der Rückextraktionsschritt minimiert weitgehend die Abnutzung bzw. Zerstörung der IL. In Tabelle 3 wurde die Rückextraktionseffizienz von Salpetersäure verschiedener Konzentration dargestellt: die Prozentanteile des rückextrahierten Urans aus den ionischen Flüssigkeiten [A336][TS] und [A336][MTBA] sind angegeben. Diese Werte wurden aus den Tabellen 9 und 10 zusammengefasst. Bei der Bestimmung der optimalen Säurekonzentration wurde neben einer höheren Extraktionseffizienz eine minimale Abnutzung der IL berücksichtigt. Es wurden auch mit 2M HNO₃ bei der Rückextraktion gute Extraktionswerte erhalten, aber eine höhere Säurekonzentration schädigt die IL. Um eine Schädigung der IL zu verhindern, wurde 0,5M Salpetersäure als optimale Säurekonzentration für die Rückextraktion angenommen. Es wurde bei Rückextraktion mit 0,5M HNO₃ keine Verfärbung beobachtet. Die Konzentration der Säure kleiner als 0,5M hatte bei den meisten Rückextraktionsversuchen niedrigere Extraktionseffizienzen. Nach der Bestimmung dieser optimalen Säurekonzentration bei der Rückextraktion wurde bei allen weiteren Rückextraktionsschritten diese Konzentration von HNO₃ verwendet.

Tabelle 3: Die Optimierung der Säurekonzentration bei der Rückextraktion des Urans.

c(HNO₃) (M)	0,01	0,1	0,2	0,5	1	2	5	7
[A336][MTBA]¹	1%	58%	75%	76%	72%	73%	--	--
[A336][TS]²	1%	32%	53%	54%	45%	67%	--	--

-- : nicht gemessen, weil wässrige Phase gefärbt

¹ Tricaprylmethylammonium-2-(methylthio)benzoate

² Tricaprylmethylammonium-thiosalicylate

2.5. Immobilisierung der ILs auf Trägern

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine geeignete Methode für die Immobilisierung der ILs auf geeigneten Trägern zu finden, weil eine einfache Flüssig-Flüssig-Extraktion für dieses Projekt nicht die optimale Methode war. Mittels Immobilisierung erhöht sich die Kontaktfläche zwischen IL und wässriger Phase. Eine Immobilisierung und das Füllen dieser Phasen in eine chromatographische Säule hätte eine mehrmalige und praktische Verwendung einer IL realisieren können. Ein weitgehend minimierte Deformation, eine mehrmalige Verwendung und eine schnelle praktische Anwendung einer IL durch Immobilisierung hätte uns unser Ziel erreichen lassen können. Sepiolith (31) und Aktivkohle (32) wurde nach einem Durchsuchen in Literatur als zwei geeignete Träger zum Zweck der Immobilisierung ausgewählt. Es wurde die Literatur durchstöbert, um für diese Mission einen geeigneten Adsorber für die bereits von mir untersuchten ionischen Flüssigkeiten zu finden. Der gewünschte Träger sollte eine große Oberfläche und eine hohe Adsorptionsfähigkeit für die ILs besitzen. Aktivkohle ist ein seit längeren Jahren in vielen Bereichen verwendeter Adsorber und Sepiolith ist ebenfalls ein die gewünschten Eigenschaften besitzendes Trägermaterial, das in der Literatur (31) als guter Träger für ionische Flüssigkeiten beschrieben worden ist.

Es wurde 5 g fein gepulverter, getrockneter Sepiolith bzw. 10 g getrocknete Aktivkohle (Sigma-Aldrich, granular, 4-8 mesh) verwendet. 1 g der jeweiligen IL ([A336][TS], [A336][MTBA]) wurde in 50 mL MeOH (Fisher, HPLC grade) unter Rühren vollständig gelöst, dann der jeweilige Träger zugefügt und diese Mischung unter Rühren über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tag wurde das Produkt nach Abdekantieren des Lösungsmittels im Trockenschrank bei 80°C zwei Tage lang getrocknet. Nach dem Trocknen wurden das Trockengewicht und die immobilisierte Menge der ionischen Flüssigkeiten mit einer empfindlichen analytischen Waage bestimmt. Gemessene Werte befinden sich in Tabelle 4. Nach der Messung der Menge war ersichtlich, dass ca. ein Drittel der verwendeten IL erfolgreich auf Trägern immobilisiert wurde.

Tabelle 4: Immobilisierter Anteil der IL auf Trägern.

Phasen	Gefäß (g)	Gefäß +Träger (g)	Δm (g)	IL (mg)
AK+ [A336][MTBA]	50,9853	61,3489	10,3636	363,6
AK+[A336][TS]	51,4161	61,8473	10,4312	431,2
SEP+ [A336][MTBA]	17,8376	23,2097	5,3821	382,1
SEP+[A336][TS]	18,0644	23,5416	5,4872	487,2

A) Immobilisierung auf Sepiolith (Meerschaum)

“*Sepiolith ist eine selten vorkommende Art von Tonmineralien (hydratisiertes Magnesiumsilikat) mit der chemischen Formel $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ und aufgrund seiner relativ großen Oberflächen und sehr guten Adsorptionfähigkeit der molekularen, ionischen und polymerischen Spezies (33) (34) hat es einen sehr speziellen Platz innerhalb der natürlichen Tonmineralien (31)*”. Der Sepiolith wird in der Praxis als Adsorptionsmittel in der Chemieindustrie, Ionenaustauscher, Filtrationsmittel, Isolationsmaterial in der Bauindustrie verwendet.

Die Trägermaterialien mit den darauf immobilisierten ionischen Flüssigkeiten wurden in Chromatographie-Säulen gefüllt (siehe Abb. 11). Die Versuche mit Sepiolith als Trägermaterial zeigten ein gutes Extraktionsverhalten (siehe Tabelle 4), waren aber insofern nicht erfolgreich, als ein starkes Ausbluten der ionischen Flüssigkeiten in die wässrige Phase zu beobachten war. *Die Ergebnisse der Versuche mit Sepiolith sind daher in die vorliegende Arbeit nicht aufgenommen worden.*

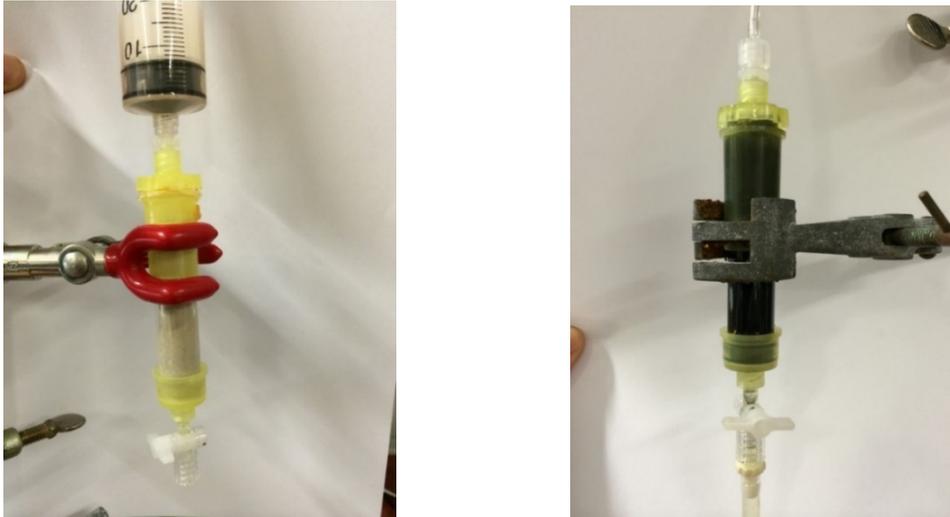


Abbildung 11: Gefüllte Säulen mit IL immobilisiert auf Sepiolith und Aktivkohle.

B) Immobilisierungsversuche auf Aktivkohle (AK)

Aktivkohle ist in der Literatur schon seit langen Jahren ein gut bekanntes Adsorptionsmittel. Es ist porenhaltiger, feinkörniger Kohlenstoff mit großer innerer Oberfläche und findet Anwendung als Adsorptionsmittel in der Chemie, Medizin, Industrie, Wasser- und Abwasserbehandlung. Aktivkohle besteht überwiegend, d.h. zu mehr als 90% aus Kohlenstoff mit hochporöser Struktur.

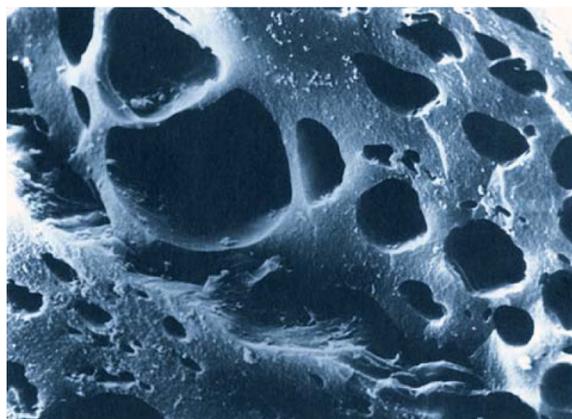


Abbildung 12: Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen vermitteln einen guten optischen Eindruck von der porösen Beschaffenheit der Aktivkohle. Das Bild stammt von *Donau Carbon GmbH & Co. KG*, 2014.

Getrocknete Aktivkohle mit darauf immobilisierter IL (AK/IL) wurde in eine 5 cm x 1,5 cm chromatographische Säule gefüllt (Abb. 11). Um einen stabilen und konstanten Durchfluss zu erhalten, wurde die Säule mit einer HPLC-Pumpe verbunden. Bei allen Schritten der Versuche zur Aktivkohle-Immobilisierung wurde IL [A336][TS] verwendet.

B1) Extraktion-Batchverfahren (Zeitstudie)

Zunächst wurde auf AK immobilisierte IL (AK/IL 5 g/1 g) in einem einfachen Batchverfahren zur Uranextraktion aus einer wässrigen Phase verwendet und es wurde festgestellt, dass AK/IL 60% des Uranyl aus der wässrigen Phase extrahiert hat. Dieser Versuch wurde bei 22°C für die Lösung 10 µL Uranyl/ 10 mL H₂O durchgeführt. Der pH-Wert der Uranyl nitrat-Lösung war 2,2. Nach Zufügen der 200 mg AK/IL auf 10 mL der Uranyl nitrat-Lösung in einer 15 mL Falcontube wurde das Gemisch für 22 h auf einem Schüttler geschüttelt. Am folgenden Tag wurde nach dem Zentrifugieren (30 min, 5000 rpm) die Lösung dekantiert und ein 3 mL Aliquot von dieser Lösung zur LSC-Messung entnommen.

Anschließend wurde eine Zeitstudie durchgeführt. Das Extraktionsverhalten von AK/IL sowie Sepiolith/IL nach verschiedenen Reaktionszeiten wurde getestet, damit wurde versucht, die Extraktionszeit zu optimieren. 10 mL wässrige Uranyl nitrat Lösung (10 µL Uranyl/ 10 mL H₂O) von pH 2,2 wurde mit 200 mg AK/IL bzw. Sepiolith/IL 30/60/90/120/180 min bzw. einen Tag lang extrahiert. Die Messergebnisse zeigen, dass eine dreistündige Extraktion ausreichend wäre (Tabelle 5).

Tabelle 5: Extraktion und Zeitstudie von immobilisierten ILs auf Trägern.

	30 min	60 min	90 min	120 min	180 min	1 Tag
Aktivkohle	26%	36%	40%	40%	48%	62%
Sepiolith	86%	92%	93%	93%	96%	100%

B2) Rückextraktion-Batchverfahren mit 0,5M HNO₃

Bei diesem Versuch wurde nach der Zeitstudie (siehe oben) mit AK/IL extrahiertes Uran (Tabelle 5) mittels 0,5M Salpetersäure wieder rückextrahiert. Nach Zufügen 10 mL 0,5M HNO₃ auf beladenen ILs wurde entsprechend der Extraktionszeiten auf einem Schüttler geschüttelt. Diese Versuche wurden bei 22°C durchgeführt. Nach der Rückextraktion wurden die Proben zentrifugiert (30 min, 5000 rpm) und nachher dekantiert. Von jeder Lösung wurde ein 3 mL Aliquot zur LSC-Messung entnommen. Nach der LSC-Messung erhaltene Rückextraktionswerte wurden auf in Tabelle 5 befindende Extraktionswerten bezogen und die erhaltenen Rückextraktionswerte in Tabelle 6 angeordnet.

Tabelle 6: Rückextraktion und Zeitstudie von immobilisierten ILs auf Trägern.

	30 min	60 min	90 min	120 min	180 min
AK	15%	4%	9%	10%	9%
SEP	69%	70%	70%	68%	70%

Diese Zeitstudie zeigt, dass eine drei stündige Extraktion für die Uranextraktion ausreichend ist. Ein langer Extraktionsschritt könnte die ionische Flüssigkeit angreifen, insbesondere bei der Rückextraktion mit Salpetersäure, da Salpetersäure auf ionischen Flüssigkeiten oxidierend wirkt und diese damit auflöst.

Säulenversuche zur Abschätzung des Leaching:

Um ein Leaching (Ausbluten in die wässrige Phase) der ionischen Flüssigkeit aus der festen AK/IL Phase zu finden, sollte eine TOC- Messung durchgeführt werden. Um den Netto-TOC Wert zu bestimmen, wurde je ein 12 mL Aliquot von der Spüllösung vor der Probeextraktion aus den Schläuchen und der Pumpe genommen, sowie vom destilliertem Wasser und nach Extraktion der Urans von der Säule gesammelt. Durch Abziehen der vor der Säule gemessenen TOC-Werte von den TOC-Werten nach der Säule kann man den Anteil der herausgelösten ionischen Flüssigkeit bestimmen.

Nach der Equilibrierung der Säule wurde der Test wiederholt, um zu überprüfen, ob diese auf Aktivkohle immobilisierte ionische Flüssigkeit mehrmals zur Uranextraktion eingesetzt werden kann.

Die gemessenen TOC-Werte (siehe Tabelle 7) zeigen kein messbares Leaching der ionischen Flüssigkeiten in die wässrige Lösung. Dies ist für unsere Experimente mit Aktivkohle sehr vorteilhaft. Es zeigt uns, dass kein Herauslösen der immobilisierten ionischen Flüssigkeit zustande gekommen ist. Der Verlust der ionische Flüssigkeit im Fall von Aktivkohle als Trägermaterial ist somit vernachlässigbar.

Tabelle 7: Blindwertkorrigierten TOC-Werte von AK.

TOCs	DN (mg/L)	TOC (mg/L)
Vor der Ext.=TOC ₁	0,01	1,0
Nach der R.Ext=TOC ₂	165,20	2,7
Nach 3d=TOC ₃	1,43	1,6
Pumpe=TOC ₄	0,25	1,3
H ₂ O _{dest} =TOC ₅	0,08	0,5
Aktivkohle=TOC ₆	0,06	1,0
Falcontube=TOC ₇	0,07	1,4

B3) Säulenversuche mit Aktivkohle

Die mit AK/IL gefüllten Säulen wurden vorbereitend 2 Tage lang mit Hilfe einer HPLC Pumpe mit destilliertem Wasser mit Fließgeschwindigkeit 0,5 mL/min gespült. Dann wurden 10 mL Probe in einer Syringe in die Säule gespritzt. Die erste Fraktion (10 mL) wurde in einem 50 mL Erlenmeyerkolben aufgefangen. Als zweite Fraktion wurde die Säule wieder mit der HPLC-Pumpe verbunden und mit 80 mL destilliertem Wasser gespült. Nach der Elution wurden 80 mL des Eluats aufgefangen. Diese beiden Fraktionen enthalten den nicht extrahierten Urananteil. Anschließend musste das extrahierte Uran wieder von der Säule rückextrahiert werden. Dafür wurde mittels einer Syringe 50 mL 0,5M HNO₃ durch die Säule gepresst. Diese 50 mL Fraktion wurde als dritte Fraktion aufgefangen. Als vierte Fraktion wurde die Säule wieder mit 80 mL destilliertem Wasser gespült, um das restliche Uran auffangen zu können.

Das erste Experiment wurde mit Uranylнитrat in destilliertem Wasser (pH_{2,2}, 10 µL Uranyl/ 10 mL H₂O) durchgeführt. Für diese Versuche wurde IL TS verwendet. Die dazugehörigen Messergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8: Extraktion des Urans mit der AK/IL-Säule.

	Extraktion	Spülen mit Wasser	Rückextraktion	Spülen mit Wasser
	1.Fraktion	2.Fraktion	3.Fraktion	4.Fraktion
1. Versuch [A336][TS]	100%	Summe Ex. : 100%	81%	17% Summe Rex. : 98%
2. Versuch [A336][MTBA]	100%	Summe Ex. : 100%	62%	12% Summe Rex. : 74%

Im nächsten Schritt wurde als Medium Mineralwasser verwendet. Mineralwasser ist ein reales Medium. Die dazugehörigen Messergebnisse kann man in Tabelle 9 sehen. Mit IL [A336][TS] wurde 91% des Urans extrahiert und 67% davon rückextrahiert. Mit IL [A336][MTBA] wurde 98% des Urans extrahiert und 87% davon rückextrahiert (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Mineralwasserextraktion von Uran

	Extraktion %	Rückextraktion %
[A336][TS]	91%	67%
[A336][MTBA]	98%	87%

C) Adsorption des Urans durch die reinen Trägermaterialien

Es wurde nach einem Batch-Versuch mit 200 mg Träger (SEP, AK) in 10 mL Wasser mit 10 µL Uranylнитrat (pH_{2,2}, Zeit: 22h, T: 22°C) gesehen, dass beide Träger den Großteil des Urans aus der wässrigen Lösung entfernt hatten (Tabelle 10). Aufgrund günstiger Oberflächeneigenschaften können Aktivkohle und Sepiolith viele Stoffe unspezifisch adsorbieren. Durchgängigkeit der Träger und ein großes Innenvolumen ermöglichen diese unspezifische Adsorption. Dieser Effekt war auch für die ionischen Flüssigkeiten gültig.

Weitere Untersuchungen wären nötig um zu klären, ob die an Aktivkohle adsorbierten ILs ihre volle Fähigkeit zur spezifischen Uran(VI)-Extraktion beibehalten oder nicht. In den hier durchgeführten Versuchen könnte das Uran teilweise durch noch nicht von der IL besetzte Oberflächenbereiche der Aktivkohle gebunden worden sein.

Tabelle 10: Absorption des Urans durch die reinen Trägermaterialien AK und SEP.

SEP₁	SEP₂	SEP₃	SEP₄	AK₁	AK₂
0,74cpm (H ₂ O)	0,099	0,126	0,143	2,226	11,63
98%	99,7%	99,7%	99,7%	95%	74%

Es wurde vier gleiche Sepiolith- bzw. zwei Aktivkohlenproben vorbereitet, um die erhaltene Werte miteinander zu vergleichen. Alle Versuche wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

3. Extraktionsversuche mit weiteren ILs

Zur Uranextraktion wurden neben [A336][TS] und [A336][MTBA] auch 8 neu synthetisierte ionische Flüssigkeiten getestet, die von Raphlin Leyma und Sonja Platzer, beide am Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, zur Verfügung gestellt wurden. Es wurde geprüft, wie gut mit diesen neuen ILs Radionuklide aus wässrigen Lösungen entfernt werden können. Für diese Untersuchungen wurde eine einfache Flüssig-Flüssig-Extraktionsmethode angewendet. Zuerst wurden mit einer Modelllösung die extrahierten und rückextrahierten Urananteile bestimmt. Im Fall eines ermutigenden Ergebnisses wurden anschließend die Parameter pH-Wert, Konzentration der Rückextraktionslösung, Menge von ILs und Extraktionszeit optimiert.

Die Kurznamen der ILs sind [A336][Ant], [PR₄][Ant], [A336][DBA], [PR₄][DBA], [Mal][A336], [Thiom.][A336], [Mal][Cyphos], [Thiom.][Cyphos] (Strukturformeln: Abbildung 13 und 14) (vollständige Namen: siehe Abkürzungen!).

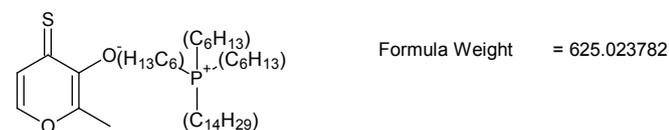
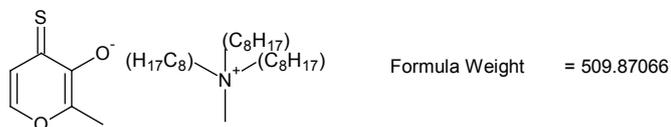
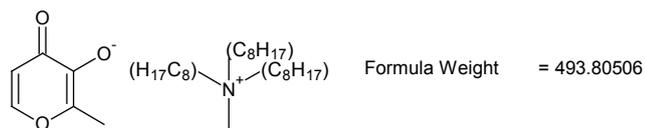


Abbildung 13: Strukturformen der ILs: Erste IL: [Mal][A336]=S₁ (SoPL297), Zweite IL: [Thiom.][A336]=S₄, Dritte IL: [Mal][Cyphos]=S₂ (SoPL298), Vierte IL: [Thiom.][Cyphos]=S₃

ID	Compound	Structure	MF	MW (g/mol)
Rale003	[A336][Ant]		C ₃₂ H ₆₀ N ₂ O ₂	504.84
Rale006	[PR4][Ant]		C ₃₉ H ₇₄ NPO ₂	619.99
Rale009	[A336][DBA]		C ₃₂ H ₅₉ NO ₄	521.82
Rale010	[PR4][DBA]		C ₃₉ H ₇₃ PO ₄	636.97

Abbildung 14: Strukturformen der ILs: [A336][Ant] = R₁, [PR4][Ant] = R₂, [A336][DBA] = R₃, [PR4][DBA] = R₄

Die Modelllösung bestand aus 10 µL Uranylнитрат (U in 7M HNO₃ gelöst) und 10 mL Wasser. Diese Lösung wurde mit 200 mg ILs extrahiert. Dabei erfolgte in

einigen Fällen eine Zersetzung der ionischen Flüssigkeit und Verfärbung der wässrigen Phase, wie in Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 11: Die Farbe der Extraktionslösungen nach der Uranextraktion.

R₁	R₂	R₃	R₄	S₁	S₂	S₃	S₄
farblos, stabil	gelb, Störung						
farblos, stabil	gelb, Störung						

Es wurde zwei gleiche Probenserien (Uran + IL) vorbereitet, weil nach der Extraktion eine Serie mit 0,25M EDTA (pH 10) und die andere mit 0,1M HNO₃ (pH_{1,1}) rückextrahiert wurde. Die nach Testen dieser ILs erhaltenen Messergebnisse wurden in tabellarischer und graphischer Form in Kapitel 4 „Messergebnisse“ zusammengefasst.

4 Messergebnisse

4.1 Flüssig-flüssig-Extraktion des Urans

A) ILs [A336][TS] und [A336][MTBA]

A1) Uranextraktion und -rückextraktion mit 1M/2M/5M/7M Salpetersäure³

Mittels ILs [A336][TS] und [A336][MTBA] wurde Uran aus wässrigen Lösungen von verschiedenen pH-Werten mit einer Ausbeute von 100% vollständig entfernt. Extrahiertes Uran wurde mit Salpetersäure verschiedener Konzentrationen wieder rückextrahiert. Dazugehörige Extraktionseffizienzen können in Tabelle 12 gesehen werden. Uran konnte mittels 1M/2M Salpetersäure rückextrahiert werden. Es wurden insgesamt 2 Rückextraktionsschritte nacheinander durchgeführt und für IL [A336][MTBA] Uran mit einer Ausbeute von 72% bzw. 73% zurück erhalten. Für IL [A336][TS]

³ Dateiname in Registerheft bei LSC-Messung: U4, U5, U6, U7

waren diese Werte 45% bzw. 67%. Bei einer 3. Rückextraktion wurde kein U mehr erhalten. Warum die Werte für das rückextrahierte Uran bei [A336][TS] unterschiedlich waren ist nicht bekannt. Bei Rückextraktion mit 5M und 7M HNO₃ konnten die Proben nicht gemessen werden, weil die Salpetersäure bei höheren Konzentrationen die IL aufgelöst hat und damit die Messlösungen verfärbt wurden.

Tabelle 12: Extraktions- und Rückextraktionseffizienzen des Urans mit 1M/2M/5M/7M Salpetersäure beim Rückextraktionsschritt.

IL	pH	Ext %	c(HNO ₃) _{REX.}	1.REx%	2.REx%	REx% (Summe)
[A336] [MTBA]	2	100	1M	68	4	72
	5	100	2M	63	10	73
	6	100	5M	--	--	--
	7	100	7M	--	--	--
[A336] [TS]	2	100	1M	42	4	46
	5	100	2M	56	11	67
	6	100	5M	--	--	--
	7	100	7M	--	--	--

-- : nicht gemessen, weil wässrige Phase gefärbt

A2) Uranextraktion und -rückextraktion mit 0,01M/0,1M/0,2M/0,5M Salpetersäure⁴

Für IL [A336][MTBA] wurde bei allen pH-Werte nahezu 100% des Urans aus der wässrigen Lösung entfernt. In Fall von [A336][TS] wurde nur bei pH_2 und pH_7 eine vollständige Extraktion erhalten. Nach diesem Schritt wurde das extrahierte Uran mit 0,01M/0,1M/0,2M/0,5M Salpetersäure rückextrahiert. Messergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

⁴ Dateiname in Registerheft bei LSC-Messung: U14, U16, U17

Tabelle 13: Uranextraktion und -rückextraktion mit Salpetersäure von 0,01M/0,1M/0,2M/0,5M

IL	pH	Ext%	c(HNO ₃)Rückextraktion	Rex%
[A336][MTBA]	2	99	0,01M	1
	5	98	0,1M	58
	6	99	0,2M	75
	7	99	0,5M	76
[A336][TS]	2	99	0,01M	1
	5	70	0,1M	32
	6	89	0,2M	53
	7	97	0,5M	44

Es konnte bei beiden ILs keine vollständige Rückextraktion erhalten werden. Die höchsten Werte für die Rückextraktion wurden mit 0,2-0,5M HNO₃ erreicht (siehe auch S.24). Die Rückextraktionseffizienz ist allerdings oft nicht reproduzierbar: Die Extraktion des Urans mit IL [A336][TS] bei pH₅ hatte bei einer anderen Messung eine Extraktionseffizienz von 70%. Die anderen Messergebnisse befinden sich innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 10\%$).

A3) Flüssig-Flüssig-Extraktion und –Rückextraktion des Urans mit EDTA

Bisher wurde für die Rückextraktion nur HNO₃ in verschiedenen Konzentration (26) verwendet. Da Salpetersäure bei höheren Konzentrationen auf die ILs oxidierend und schädigend wirkt, wurde ein alternatives Rückextraktionsmittel gesucht. Dafür wurden Experimente mit EDTA für die Uranrückextraktion durchgeführt. Zur Rückextraktion wurde EDTA mit einer Konzentration von 0,25M und einem pH-Wert von 10 verwendet. Der pH-Wert der EDTA-Lösung wurde mit verdünnter NaOH auf 10 eingestellt.

Es wurden zwei Versuche mit IL [A336][TS] durchgeführt. Trotz der leichten Verfärbung der wässrigen Lösungen wurden die Rückextraktionsproben

gemessen. Mit Hilfe von EDTA wurde beim ersten Versuch 58% und beim zweiten Versuch 53% Uran von [A336][TS] rückextrahiert. Mit ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] wurde bei weiteren Versuche 100% Uran aus wässriger Lösung extrahiert. Bei [A336][MTBA] wurde mit 0,5M HNO₃ 22% und bei [A336][TS] 56% Uran rückextrahiert. Beim ersten Rückextraktionsversuch mit IL [A336][MTBA] und beim dritten Versuch mit IL [A336][TS] mit EDTA konnte auf Grund der starken Verfärbung keine Probe zur Messung gebracht werden (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: Extraktion des Urans aus wässrigen Lösungen mit ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] bei pH2 und Rückextraktion mit HNO₃ und EDTA.

IL	pH	Ext %	Mittel für REx	Rex %
[A336][MTBA]	2	100	0,5M HNO ₃	22
	2	100	0,25M EDTA	--
[A336][TS]	2	100	0,5M HNO ₃	56
	2	98	0,25M EDTA	58
	2	98	0,25M EDTA	53
	2	100	0,25M EDTA	--

-- : nicht gemessen, weil wässrige Phase gefärbt

B) ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal]

B1) Uranextraktion und Rückextraktion

Es wurde bei vier verschiedenen pH-Werten mit den ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal] Extraktionsversuche durchgeführt. Durch die Extraktion wurde Uran vollständig aus der wässrigen Lösung entfernt. Uran wurde dann mit 0,5M Salpetersäure aus der IL rückextrahiert und dazugehörige Werte können in der Tabelle 15 gesehen werden. Die Rückextraktionseffizienzen (17% für [A336][Mal] und 44% für [Cyphos][Mal]) waren beim ursprünglichen pH-Wert 2

(für die Ausgangslösung) für beide ILs niedriger. Bei den übrigen Versuchen wurde 70% Uran erhalten.

Tabelle 15: Extraktion des Urans aus wässrigen Lösungen mit ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal] bei vier verschiedenen pH-Werten.

IL	pH	Ext %	Mittel für REx	Rex %
[A336][Mal]	2	100	0,5M HNO ₃	17
	4	100	0,5M HNO ₃	70
	6	100	0,5M HNO ₃	70
	8	100	0,5M HNO ₃	70
[Cyphos][Mal]	2	100	0,5M HNO ₃	44
	4	100	0,5M HNO ₃	70
	6	100	0,5M HNO ₃	70
	8	100	0,5M HNO ₃	70

B2) Rückextraktion des Urans mit EDTA

Um den Rückextraktionseffekt der Lösung von 0,25M EDTA mit der Salpetersäure zu vergleichen, wurden nach einer Uranextraktion ILs mit EDTA geschüttelt. Mit ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal] wurde 100% Uran aus der wässrigen Lösungen entfernt. Aufgrund einer Verfärbung konnten bei der EDTA-Rückextraktion keine Proben zur LSC-Messung entnommen werden.

4.2 Flüssig-flüssig-Extraktion des Thoriums

A) ILs [A336][MTBA] und [A336][TS]

A1) Thoriumextraktion und -rückextraktion mit 1M/2M/5M/7M Salpetersäure

Bei IL [A336][MTBA] wurde bei allen pH-Werten 100% des Th-234 extrahiert, während bei IL [A336][TS] eine niedrigere Ausbeute (46-98%) erhalten wurde. Es wurde von beiden ILs mit HNO₃ (1-7M) 0% Th-234 rückextrahiert (Tabelle 16).

Tabelle 16: [A336][TS] und [A336][MTBA]: Extraktionseffizienzen für Th-234⁵; Rückextraktion mit höherkonzentrierter HNO₃.

IL	pH	Ext%	c(HNO ₃)	1.Rex%	2.Rex%	REx%(Summe)
[A336][MTBA]	2	100	1M	0	0	0
	5	100	2M	0	0	0
	6	100	5M	--	--	--
	7	100	7M	--	--	--
[A336][TS]	2	98	1M	0	--	0
	5	72	2M	--	0	0
	6	87	5M	--	--	--
	7	46	7M	--	--	--

-- : nicht gemessen, weil wässrige Phase gefärbt

⁵ Dateiname im Registerheft bei LSC-Messung: U4, U5

A2) Thoriumextraktion und -rückextraktion mit 0,01M/0,1M/0,2M/0,5M Salpetersäure

Bei einer weiteren Versuchsreihe mit IL [A336][MTBA] wurde Th-234 bei allen pH-Werten vollständig extrahiert und die gemessene Werte waren reproduzierbar. Mit IL [A336][TS] wurde noch niedrigere Ausbeute (Ext%= 32-65%) als in Tabelle 17 gezeigt erhalten und keine reproduzierbaren Werte gewonnen. Bei Rückextraktion mit Salpetersäure wurden verschiedene Anteile des Thoriums ([A336][MTBA]= 15-80%, [A336][TS]= 0-100%) rückgewonnen, welche man in Tabelle 17 sehen kann. Ein Grund für die großen Schwankungen der Werte ist nicht bekannt.

Tabelle 17: Extraktionseffizienzen⁶ von ILs [A336][TS] und [A336][MTBA] bei Radionuklid Th bei niedrigkonzentrierte Salpetersäure als Rückextraktionsmittel.

IL	pH	Ext%	c(HNO ₃)Rückextraktion	RExt%
[A336][MTBA]	2	100	0,01M	15
	5	100	0,1M	53
	6	100	0,2M	80
	7	100	0,5M	65
[A336][TS]	2	32	0,01M	0
	5	32	0,1M	100
	6	65	0,2M	33
	7	60	0,5M	45

B) ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal]

⁶ Dateiname im Registerheft bei LSC-Messung: U14

Tabelle 18 zeigt die Extraktionseffizienzen für Th-234 für die IL [A336][Mal] (Ext%= 30-65%) und [Cyphos][Mal] (Ext%= 81-100%) in Abhängigkeit vom pH-Wert der wässrigen Phase. Bei IL [A336][Mal] konnte bei pH_2 kein Uran rückextrahiert werden. Die Rückextraktionswerte liegen für IL [A336][Mal] zwischen 0-40% und für IL [Cyphos][Mal] zwischen 40-57%. Bei IL [Cyphos][Mal] bei pH_8 wurde keine Auswertung gemacht, weil das erhaltene Spektrum eine unübliche Form hatte.

Tabelle 18: Extraktion des Thoriums aus wässrigen Lösungen mit ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal].

IL	pH	Ext %	Mittel für REx	Rex %
[A336][Mal]	2	30	0,5M HNO ₃	0
	4	65	0,5M HNO ₃	37
	6	61	0,5M HNO ₃	40
	8	36	0,5M HNO ₃	30
[Cyphos][Mal]	2	100	0,5M HNO ₃	57
	4	84	0,5M HNO ₃	40
	6	81	0,5M HNO ₃	40
	8	--	0,5M HNO ₃	48

--: nicht ausgewertet, weil das Spektrum eine unübliche Form zeigte.

C) Rückextraktion mit EDTA

Mit ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] wurde bei pH_2 der ganze Anteil des Thoriums extrahiert. Aufgrund der Verfärbung der wässrigen Lösung wurden bei Rückextraktion mit EDTA keine Proben zur Messung gebracht. Dazugehörige Messergebnisse befinden sich in Tabelle 19.

Tabelle 19: Extraktionseffizienzen von ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] für Radionuklid Th und Rückextraktion mit EDTA.

IL	pH	Ext %	Mittel für REx	Rex %
[A336][MTBA]	2	100	0,25M EDTA	--
[A336][TS]	2	100	0,25M EDTA	--

--: nicht gemessen, weil wässrige Phase gefärbt.

IL [Cyphos][Mal] hat bei pH₂ einen vollständigen Extraktionseffekt auf Radionuklid Th-234 und IL [A336][Mal] hatte niedrigere Extraktionswerte 25%. Die Messung der Rückextraktion mit EDTA war bei diesen ILs aufgrund einer Lösungsverfärbung nicht möglich. Die Messergebnisse befinden sich in der Tabelle 20.

Tabelle 20: Extraktionseffizienzen⁷ von ILs[A336][Mal] und [Cyphos][Mal] für Radionuklid Th und Rückextraktion mit EDTA.

IL	pH	Ext %	Mittel für REx	Rex %
[A336][Mal]	2	25	0,25M EDTA	--
[Cyphos][Mal]	2	100	0,25M EDTA	--

--: nicht gemessen, weil wässrige Phase gefärbt.

4.3 Flüssig-flüssig-Extraktion des Bleis⁸ und Poloniums⁹

A) Bleiextraktion und -rückextraktion

A1) [A336][MTBA] und [A336][TS]

Es wurden mit ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] bei drei verschiedenen pH-Werten Versuche gemacht, um Blei-210 aus der wässrigen Lösung zu extrahieren. Blei-210 konnte mit beiden ILs bei pH₂, 4, 6 nicht extrahiert werden. Überall wurde 0% Pb-210 erhalten.

A2) [A336][Mal] und [Cyphos][Mal]

Mit ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal] wurde bei fünf verschiedenen pH-Werten Extraktionsversuche gemacht. Mit IL [A336][Mal] wurde bis zu 23% Blei-210

⁷ Dateiname im Registerheft bei LSC-Messung: U32

⁸ Dateiname im Registerheft bei LSC-Messung: PB3, PB4, PB6

⁹ Dateiname im Registerheft bei LSC-Messung: PB3, PB4, PB6

extrahiert und 45-100% Blei-210 bei verschiedenen pH-Werten rückextrahiert. Mit IL [Cyphos][Mal] waren Extraktionseffizienzen zwischen 0 bis 27% und Rückextraktionseffizienzen waren bei pH-Werte 4, 6, 7 und 8 100%. Dazugehörige Messergebnisse können in Tabelle 21 gesehen werden.

Tabelle 21: Extraktion von ^{210}Pb aus wässrigen Lösungen mittels ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal].

IL	pH	Ext %	Mittel für REx	Rex %
[A336][Mal]	2	7	0,5M HNO_3	45
	4	0	0,5M HNO_3	--
	6	17	0,5M HNO_3	100
	7	23	0,5M HNO_3	100
	8	12	0,5M HNO_3	100
[Cyphos][Mal]	2	0	0,5M HNO_3	--
	4	6	0,5M HNO_3	100
	6	10	0,5M HNO_3	100
	7	19	0,5M HNO_3	100
	8	27	0,5M HNO_3	100

--: nicht gemessen

B) Poloniumextraktion und -rückextraktion

B1) [A336][MTBA] und [A336][TS]

Mit ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] wurde fast der ganze Anteil des Po-210 aus wässriger Lösung extrahiert und 9 bis 23% Po mit MTBA und 3 bis 15% Po mit [A336][TS] rückextrahiert. Messergebnisse wurden in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: ^{210}Po -Extraktion mittels ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] nach pH-Einstellung.

IL	pH	Ext %	Mittel für REx	Rex %
[A336][MTBA]	2	98	0,5M HNO_3	15
	4	97	0,5M HNO_3	9
	6	98	0,5M HNO_3	23
[A336][TS]	2	97	0,5M HNO_3	3
	4	97	0,5M HNO_3	15
	6	98	0,5M HNO_3	8

B2) [A336][Mal] und [Cyphos][Mal]

Mit IL [A336][Mal] wurden Extraktionseffizienzen zwischen 33 bis 89% und Rückextraktionseffizienzen zwischen 1 bis 2% erhalten. Mit ILs [Cyphos][Mal] wurde bei Extraktion eine Ausbeute von 64-90% und bei Rückextraktion 1 bis 3% Po-210 erhalten. Dazugehörige Messergebnisse sind in Tabelle 23 zu finden.

Tabelle 23: ²¹⁰Po-Extraktion mittels ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal] nach pH-Einstellung.

IL	pH	Ext %	Mittel für REX	Rex %
[A336][Mal]	2	89	0,5M HNO ₃	2
	4	83	0,5M HNO ₃	1
	6	78	0,5M HNO ₃	1
	7	45	0,5M HNO ₃	2
	8	33	0,5M HNO ₃	2
[Cyphos][Mal]	2	90	0,5M HNO ₃	3
	4	90	0,5M HNO ₃	1
	6	75	0,5M HNO ₃	1
	7	64	0,5M HNO ₃	1
	8	70	0,5M HNO ₃	1

4.4 Flüssig-flüssig-Extraktion des Radiums¹⁰

Bei pH₂ wurde aus vier ILs nur im Fall von Maltol-Tricaprylmethylammonium ([A336][Mal]) 10% Radium-226 extrahiert. Dieser Wert ist ein Mittelwert von allen vier untersuchten ILs aus drei Versuchen. Es konnte kein Extraktionseffekt von ILs [Cyphos][Mal], [A336][MTBA] und [A336][TS] bei der Ra-226-Extraktion beobachtet werden. Radium ist ein Erdalkalimetall und befindet sich in Periodensystem in der Gruppe 2A. Dieses Element ist verwandt mit den Elementen Calcium und Magnesium. Die Extraktionsexperimente mit IL [A336][TS] im Zuge eines früheren Forschungsprojekts am Institut für

¹⁰ Dateiname im Registerheft bei LSC-Messung: RA1, RA2

Anorganische Chemie der Universität Wien zeigen, dass IL [A336][TS] (verwandt mit der IL [A336][MTBA]) eine sehr niedrige Extraktionswirkung bei der Extraktion der Alkalimetalle (Na^+ , K^+) und Erdalkalimetalle (Mg^{2+} , Ca^{2+}) aus den wässrigen Lösungen hat (1). Wahrscheinlich hat das Radium auf Grund der Ähnlichkeit mit Calcium und Magnesium keine Affinität zu den verwendeten ILs.

Graphische Darstellungen aller Messergebnisse

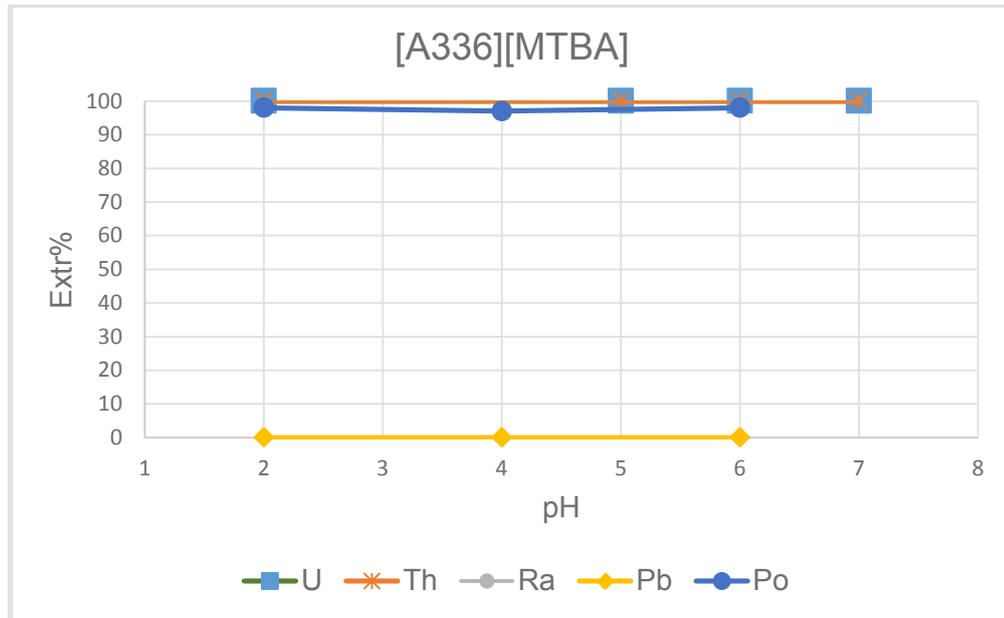


Abbildung 15: Extraktionseffizienzen von 5 verschiedenen Radionukliden mittels IL Tricaprylmethylammonium-2-(methylthio)benzoate ([A336][MTBA]) in Abhängigkeit von pH-Werte (Ra und Pb bzw. U und Th besitzen gleiche Wertepaare und überlappen sich in der Graphik!!).

In Abbildung 15 wird gezeigt, dass bei der IL [A336][MTBA] Uran und Thorium erfolgreich und mit 100% Ausbeute ohne pH-Abhängigkeit der wässrigen Lösungen entfernt wurden. Po konnte in der Nähe von 100% Ausbeute extrahiert werden. Ra und Pb wurden von der IL [A336][MTBA] überhaupt nicht aus der Lösung extrahiert.

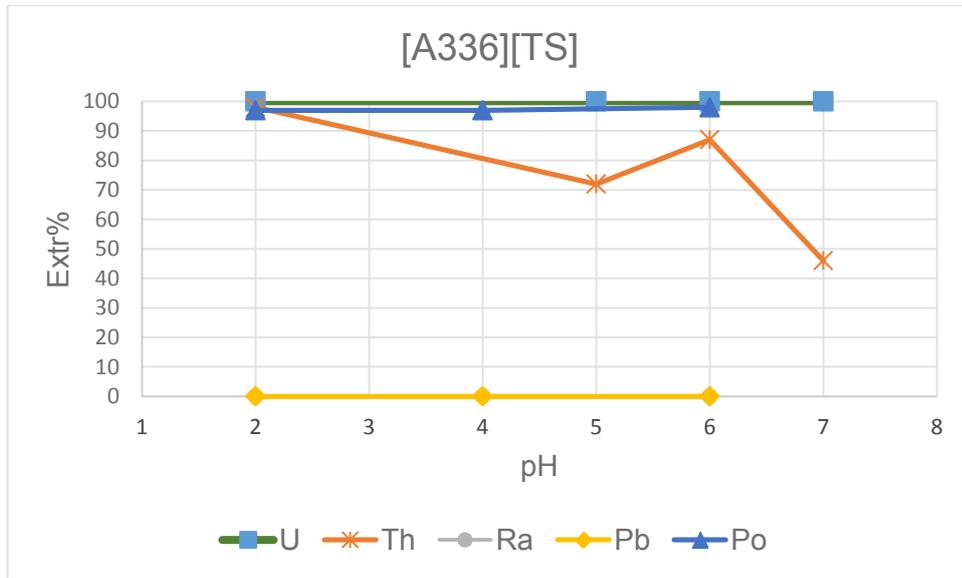


Abbildung 16: Extraktionseffizienzen von 5 verschiedenen Radionukliden mittels IL Tricaprylmethylammonium-thiosalicylate ([A336][TS]) in Abhängigkeit von pH-Werten (Ra und Pb besitzen gleiche Wertepaare und überlappen sich in der Graphik!!).

Im Gegensatz zu [A336][MTBA] konnte IL [A336][TS] das Thorium mit geringeren Ausbeute extrahieren. Es wurde gesehen, dass es eine pH-Abhängigkeit bei Extraktion des Thoriums gab. Uran wurde wieder vollständig extrahiert. Po wurde wieder vollständig aus der Lösung entfernt. Bei Radium- und Bleinukliden konnte wieder keine Extraktion beobachtet werden (siehe Abbildung 16).

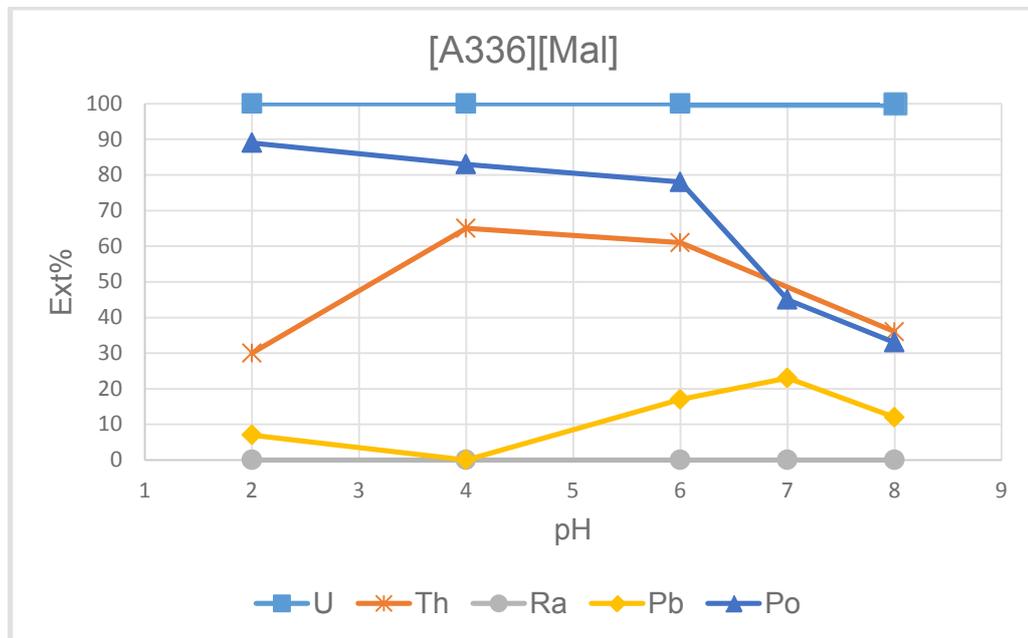


Abbildung 17: Extraktionseffizienzen von 5 verschiedenen Radionukliden mittels IL Maltol-Tricaprylmethylmethylammonium ([A336][Mal]) in Abhängigkeit von pH-Werten.

Mit IL Maltol-Tricaprylmethylmethylammonium kann Uran vollständig aus der wässrigen Lösungen entfernt werden, unabhängig vom pH-Wert der wässrigen Phase. Thorium wurde mit dieser IL mit geringerer Ausbeute als von ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] extrahiert. In Fall von Po-210 kann deutlich gesehen werden, dass mit erhöhtem pH-Wert eine niedrigere Ausbeute bei der Extraktion beobachtet wurde. Ra wurde überhaupt nicht extrahiert und Pb nur mit niedrigeren Ausbeute entfernt. Man konnte bei der Pb-Extraktion eine etwas höhere Ausbeute beim höheren pH-Werten beobachten (siehe Abbildung 17).

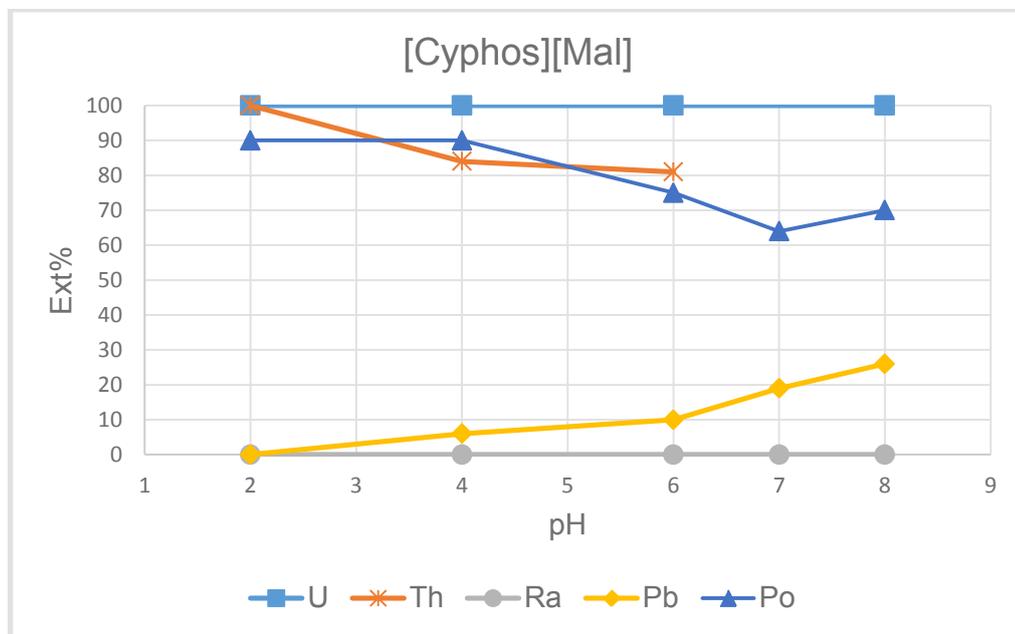


Abbildung 18: Extraktionseffizienzen von 5 verschiedenen Radionukliden mittels IL Maltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium ([Cyphos][Mal]) in Abhängigkeit von pH-Werten.

Bei der Extraktion mit IL Maltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium wurde mit steigendem pH-Wert eine abfallende Ausbeute von Po und Th erhalten. Bei der Th-Extraktion wurde der Punkt pH_8 nicht berücksichtigt, da das Messspektrum eine ungewöhnliche Form zeigte. Uran wurde ohne pH-Abhängigkeit erfolgreich zu 100% entfernt. Bei der Pb-Extraktion konnte eine etwas höhere Ausbeute bei höheren pH-Werten erhalten werden und Ra wurde wieder überhaupt nicht extrahiert (siehe Abbildung 18).

4.5 Flüssig-flüssig Extraktion des Urans aus wässrigen Lösungen mit neu synthetisierten ILs

A) Geruchstest der Lösungen nach Extraktion mit neu synthetisierte ILs

Theoretisch soll eine ionische Flüssigkeit geruchlos sein, weil diese organischen Verbindungen einen sehr niedrigen Dampfdruck haben. Vom Geruch der Lösung ausgehend kann man schon vorhersagen, ob ILs in die wässrige Lösung gehen oder nicht. Die untersuchten hydrophoben ILs mischen sich mit Wasser nicht. Im Extraktionssystem mit hydrophoben ILs sollen immer zwei getrennte flüssige Phasen beobachtet werden. Bei der IL S_3 ¹¹ und besonders bei S_4 wurde ein sehr intensiver Geruch beobachtet. Bei ILs R_1 und R_3 war der Geruch nicht so intensiv wie bei S_3 und S_4 . Es wurde generell beobachtet, dass keine der wässrigen Phasen völlig geruchlos war. Das Ergebnis dieses Tests wurde in Tabelle 24 zusammengefasst. Die Anzahl der Punkte symbolisiert die Intensität des Geruchs.

Tabelle 24: Geruchstest der Lösungen¹² nach Extraktion mit neusynthetisierten ILs.

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	
Serie A	●●	●	●●	(●)	●	●	●●●	●●●●	Extraktion
Serie B	●●	●	●●	(●)	●	●	●●●	●●●●	
EDTA	●●	●	●●	(●)	●	●	●●●	●●●●	Rückextraktion
HNO₃	●●	(●)	●●	(●)	(●)	●	●●●	●●●●	

(●) = riecht sehr schwach ● = riecht schwach ●● = riecht mittelstark
 ●●● = stark ●●●● = sehr stark

¹¹ [Mal][A336]=S1 (SoPL297),[Thiom.][A336]=S4,[Mal][Cyphos]= S2 (SoPL298),[Thiom.][Cyphos]=S3
 [A336][Ant] = R1, [PR4][Ant] = R2, [A336][DBA] = R3, [PR4][DBA] = R4

B) Färbtest der Lösungen nach Extraktion mit neu synthetisierten ILs

Aus der Farbe der Lösung kann man optisch mehr oder weniger schließen, ob die verwendete Extraktionslösung auf die ionische Flüssigkeit eine störende Wirkung hat oder nicht. Manche ionische Flüssigkeiten sind nach Hinzugeben der Extraktionslösung sofort trüb oder gelb geworden. Manche sind nach 22h Extraktion von der gelben Farbe in farblose übergegangen. Schwefelhaltige ionische Flüssigkeiten waren generell gegenüber beiden Rückextraktionsmitteln stark instabil. Die Farbigkeit der Lösung stört die LSC-Messung, da die Farbstoffe die aus dem Szinsillatioscocktail kommenden Lichtquanten absorbieren, und damit löschen diese die Photonen und die Signalintensität verringert sich. Um eine quantitative Messung durchzuführen soll theoretisch eine Messung mit 100% Messeffizienz durchgeführt werden. Bei den meisten ILs konnte man eine Verfärbung der Lösung beobachten. Es wurde nach der Extraktion des Urans mit diesen ILs einen Rückextraktionsschritt mit 0,25M EDTA und 0,5M HNO₃ durchgeführt. Die Farbe der Lösungen wurde sofort nach dem Mischen und nach 22h beobachtet (siehe Tabelle 25). Vor allem die auf Thiomaltol basierenden ILs S₃ und S₄ haben eine große Instabilität gezeigt. Die Anzahl der Punkte in der Tabelle symbolisiert die Farbintensität in der wässrigen Phase nach der Extraktion. Trübe Lösungen weisen auf eine noch unvollständige Trennung der Phasen hin.

Tabelle 25: Färbtest der Lösungen¹³ nach Extraktion mit neusynthetisierte ILs.

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Zeit
EDTA	trüb●	trüb●	gelb●	gelb●	trüb●●	trüb●●	gelb●●	gelb●●	Sofort
HNO₃	farblos	farblos	farblos	farblos	gelb●	gelb●	gelb●	gelb●	
EDTA	farblos	farblos	braun	braun	gelb(●)	gelb●	gelb●●●	gelb●●●	Nach 22h
HNO₃	farblos	farblos	farblos	farblos	Farblos	farblos	gelb●●	gelb●●	

¹³ [Mal][A336]=S1 (SoPL297),[Thiom.][A336]=S4,[Mal][Cyphos]= S2 (SoPL298),[Thiom.][Cyphos]=S3
[A336][Ant] = R1, [PR4][Ant] = R2, [A336][DBA] = R3, [PR4][DBA] = R4

C) pH-Werte der Extraktionslösungen

Für alle ILs wurde nach dem Extraktions- und Rückextraktionsschritt der pH in der wässrigen Phase gemessen (Schott Instruments ProLab 2000, IoLine Micro Elektrode), und es wurde beobachtet, dass alle pH-Werte sich nach der Extraktion erhöht haben. Diese pH Änderungen weisen auf ein Ausbluten oder eine teilweise Zersetzung der ILs hin. Nach Zufügen 10 µL Uranylнитrat auf 10mL Wasser hatte ursprünglich die Lösung einen pH-Wert von 2,2. Bei der Rückextraktion hatte ursprünglich 0,1M HNO₃ einen pH von 1,1 und die EDTA-Lösung einen pH von 10,2. Die pH-Werte der Lösungen nach der Extraktion sind in Tabelle 26 gelistet. pH-Einstellung wurde mit verdünnten Salpetersäure und Natronlauge gemacht.

Tabelle 26: pH-Werte der Extraktionslösungen.

	R₁	R₂	R₃	R₄	S₁	S₂	S₃	S₄		
	4,14	2,95	2,6	2,55	2,63	3,2	2,28	2,33	Serie A	Ext.
	3,98	3,05	2,51	2,44	2,53	3,18	2,29	2,3	Serie B	
EDTA	10,8	10,6	10,5	10,7	11,9	10,8	10,6	9,9	Serie A	REx.
HNO₃	1,4	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	Serie B	

Alle vorbereiteten Proben wurden mittels LSC gemessen und die erhaltene Messergebnisse wurde in der Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27: LSC-Messergebnisse (Extraktionsprozenten) von Uranextraktion von neu synthetisierten ILs.

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	
Serie A	41%	1%	1%	2%	2%	2%	--	--	H₂O nach Ext.
Serie B	47%	1%	1%	2%	2,5%	2%	--	--	
Serie A	59%	98,9%	98,5%	98%	98%	98%	--	--	U in IL
Serie B	53%	98,9%	98,5%	98%	97,5%	98%	--	--	
EDTA	98,7	99%	--	--	30%	--	--	--	REx.
HNO₃	85,8%	28,5%	51%	40%	17%	50%	--	--	

--: nicht gemessen, weil die Lösungen gefärbt

Die gelb bezeichneten Werte sind die besten Extraktionswerte und die rot bezeichneten Werte sind die besten Rückextraktions-Werte. Die farbigen Proben können mit LSC nicht gemessen werden, weil wie schon oben gesagt die Farbigkeit der Lösung die Messergebnisse negativ beeinflusst.

Der beste Extraktions-Wert (98,9%) und Rückextraktions-Wert mit EDTA (99%) wurde von Probe R₂ erhalten. Der Rückextraktionswert bei 0,5M HNO₃ war bei R₂ sehr niedrig (28,5%). Die ILs S₃ und S₄ wurden bereits bei dem Extraktionsschritt zerstört. Das wurde nicht nur anhand der Verfärbung sondern auch anhand des Geruchs der Lösungen beobachtet. Das [Thiom.]-Anion von thiomaltohaltigen ILs enthält Thiocarbonyl als funktionelle Gruppe. Diese Gruppe ist vermutlich in salpetersauren Lösungen (pH_{2,2} bei Extraktion und pH_{1,1} bei Rückextraktion) und in basischen Lösungen (EDTA bei pH₁₀) nicht stabil. Es wird vermutet, dass diese ILs in neutralen Bereich der pH-Skala verwendbar sind, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber nicht überprüft werden konnte.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Hydrophobe ionische Flüssigkeiten haben sich in Rahmen dieser Masterarbeit anhand ihrer extraktiven Eigenschaften bei der Mission Radionuklidentfernung aus wässrigen Lösungen als brauchbar erwiesen, und es hat sich sogar gezeigt, dass einige der untersuchten ionischen Flüssigkeiten ein großes Potential für die Radionuklidextraktion besitzen. In Zuge dieser Masterarbeit wurden mit Hilfe der folgenden ILs Tricaprylmethylammonium-thiosalicylate, Tricaprylmethylammonium-2-(methylthio)benzoate, Maltol-Tricaprylmethylammonium und Maltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium 3 von 5 der untersuchten Radionuklide U-238, Th-234, Ra-226, Pb-210, Po-210 erfolgreich aus wässrigen Modelllösungen bei verschiedenen pH-Werten entfernt. U-238, Th-234 und Po-210 wurde erfolgreich aus wässrigen Lösung mit allen ILs mit unterschiedlichen Ausbeuten extrahiert. Insbesondere zeigten die verwendeten ILs bei der Uran(VI)-Extraktion höchste Erfolge. Pb-210 konnte nur mit ILs Maltol-Tricaprylmethylammonium und Maltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium in geringer Ausbeute entfernt werden. Die Extraktionsversuche des Nuklids Ra-226 waren mit allen verwendeten ILs erfolglos. Die Rückextraktion gelang mit verdünnter HNO_3 oder in manchen Fällen mit einer basischen EDTA-Lösung. Mit einem einfachen Batch-Verfahren erfolgreich optimierte ILs wurden auf zwei ausgewählten Adsorbentien (Aktivkohle und Sepiolith) immobilisiert. Die Methode zur Immobilisierung wurde im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit entwickelt und optimiert. Nach der Immobilisierung der ILs wurden diese Phasen in eine geeignete chromatographische Säule gepackt. Die beiden immobilisierten Phasen wurden anschließend in einer Reihe von Extraktionsversuchen erfolgreich getestet. Sepiolith als Trägermaterial erwies sich dabei als weniger geeignet, da ein starkes Ausbluten der ionischen Flüssigkeiten in die wässrige Phase zu beobachten war. Mit dem Trägermaterial Aktivkohle wurde gute Ergebnisse ohne beobachtbares Ausbluten bekommen. Mit den vielversprechendsten ionischen Flüssigkeiten wurden Extraktionsversuche im Batch-Verfahren mit natürlichem Mineralwasser durchgeführt, die ebenfalls erfolgreich waren. Zusätzlich wurden neusynthetisierte ILs im Institut der Anorganischen Chemie der Universität Wien bei der Radionuklidextraktion erfolgreich getestet und charakterisiert.

6 Verzeichnisse

6.1 Literaturverzeichnis

1. **Daniel Kogelnig, Anja Stojanovic, Markus Galanski, Michael Groessl, Franz Jirsa, Regina Krachler, Bernhard K. Keppler.** *Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents.* s.l. : Tetrahedron Letters, 2008. S. 2782-2785.

2. **Höll, Karl.** *Wasser: Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung.* [Hrsg.] Reinhard Herausgegeben von Niessner. s.l. : Gruyter; Auflage: 9., überarbeitete 9. Auflage 01.01.2011, 2011.

3. **Bundesamt für Strahlenschutz.** www.bfs.de. [Online] Bundesamt für Strahlenschutz von Deutschland, 2013. http://www.bfs.de/de/ion/wirkungen/wirkungen_radioaktive_stoffe/uranmunition.html.

4. **M. Soudi, Y. Gueguen, C. Linard, N. Dudoignon, S. Grison, C. Baudelin, C. Marquette, P. Gourmelon, J. Aigueperse, I. Dublineau.** *In vivo effects of chronic contamination with depleted uranium on CYP3A and associated nuclear receptors PXR and CAR in the rat.* s.l. : Elsevier Ireland Ltd./ Toxicology, 2005. S. 113–122.

5. **M. Beyermann, T. Bünger, K. Gehrcke, D. Obrikat.** *Strahlenexposition durch natürliche Radionuklide im Trinkwasser in der Bundesrepublik Deutschland.* Salzgitter : Bundesamtes für Strahlenschutz, Dezember 2009. Fachbereich: Strahlenschutz und Umwelt. urn:nbn:de:0221-20100319945.

6. **Gabriele Wallner, Esther Herincs, Shahram Ayromlou (2009).** *Determination of natural radionuclides in drinking water from the Waldviertel, Austria.* s.l. : In: Eikenberg J, Jäggi M, Beer H, Baehrle H (eds) International conference on advances in liquid scintillation spectrometry, 2008 Davos, Switzerland. Radiocarbon, Tucson. S. 345-352.

7. **Gabriele Wallner, Tania Jabbar.** *Natural radionuclides in Austrian bottled mineral waters.* s.l. : J. Radioanal. Nucl. Chem., 2010. S. 329–334.

8. **Rechtsinformationssystem(RIS).** www.ris.bka.gv.at. [Online] 30. Oktober 2012. http://www.ris.bka.gv.at/Dokumente/BgblAuth/BGBLA_2012_II_359/BGBLA_2012_II_359.pdf.

9. **WHO.** *Uranium in Drinking-water :Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd edition,2004.* s.l. : Chemical fact sheets of WHO, 2004.

10. **ORF.** <http://noe.orf.at>. [Online] ORF, 17. 11 2013. <http://noe.orf.at/news/stories/2615273/>.

11. **Chang Jie, Li Zaijun and Li Ming.** *Spectrophotometric determination of ultra trace uranium(VI) in seawater after extractive preconcentration with ionic liquid and dimethylphenylazosalicylfluorone.* s.l. : Intern. J. Environ. Anal. Chem., 15 July 2008. S. 583–590. Vol. 88, No. 8.
12. **Binnemans, Koen.** *Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids.* s.l. : Chem. Rev., August 1, 2006. S. 2592-2614.
13. **Ali Ouadi, Olga Klimchuk, Clotilde Gaillarda and Isabelle Billarda.** *Solvent extraction of U(VI) by task specific ionic liquids bearing phosphoryl groups.* s.l. : Green Chem., 30th July 2007. S. 1160–1162.
14. **P.Wasserscheid and T.Welton.** *Ionic Liquids in Synthesis.* s.l. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
15. **Lee, Sang-gi.** *Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications.* s.l. : Chem. Commun., 2006. S. 1049–1063.
16. **Martyn J. Earle and Kenneth R.Seddon.** *Ionic liquids. Green solvents for the future.* s.l. : Pure Appl. Chem., 2000. S. 1391–1398. Vol. 72, No. 7.
17. **Hua Zhao, Shuqian Xia and Peisheng Ma.** *Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions.* s.l. : Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2005. S. 1089–1096. 80.
18. **Zhen Yang, Wubin Pan.** *Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis.* s.l. : Elsevier Inc. /Enzyme and Microbial Technology, 2005. S. 19–28. 37.
19. **A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz and P. Wasserscheid.** *Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids.* s.l. : Chem. Commun. S. 2494-2495.
20. **Zhang, Shuguang Zhang and Z. Conrad.** *Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature.* s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2002. S. 376–379.
21. **Gary A. Baker, Sheila N. Baker, Siddharth Pandey and Frank V. Bright.** *An analytical view of ionic liquids.* s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2005. S. 800–808.
22. **Guor-Tzo Wei, Zusing Yang, Chao-Jung Chen.** *Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions.* s.l. : Elsevier B.V., 2003. S. 183-193.
23. **Jonathan G. Huddleston, Heather D. Willauer, Richard P. Swatloski, Ann E. Visser and Robin D. Rogers.** *Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid.* s.l. : Chem. Commun., 1998. S. 1765-1766.

24. **Ann E. Visser, Richard P. Swatloski, W. Matthew Reichert, Rebecca Mayton, Sean Sheff, Andrzej Wierzbicki, James H. Davis, Jr. and Robin D. Rogers.** *Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions.* s.l. : Chem. Commun., 2001. S. 135–136.
25. **James H. Davis, Jr.** *Task-Specific Ionic Liquids.* s.l. : Chemistry Letters, 2004. S. 1072-1077. Vol.33, No.9.
26. **M. Srnecik, D.Kogelnig, A.Stojanovic, W.Körner, R.Krachler, G.Wallner.** *Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids.* s.l. : Elsevier Ltd./Applied Radiation and Isotopes , 2009. S. 2146–2149. 67.
27. **Lisa Fischer, Thomas Falta, Gunda Koellensperger, Anja Stojanovic, Daniel Kogelnig, Markus Galanski, Regina Krachler, Bernhard K. Keppler, Stephan Hann.** *Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water.* s.l. : Elsevier Ltd., 2011. S. 4601-4614.
28. **Julia Mareike Neles, Christoph Pistner.** *Kernenergie: Eine Technik für die Zukunft?* s.l. : Springer-Verlag, 2012. S. 228.
29. **Joseph Magill, Gerda Pfennig, Raymond Dreher, Zsolt Sóti.** *Karlsruhe Nuclide Chart.* s.l. : Nucleonica GmbH , 2012. A Record of Human Achievement in Nuclear Science.
30. **Udo Flesch, Uwe Stabell, Werner Schlungbaum, Hans Grieszat, R. Krüger.** *Medizinische Strahlenkunde. 7. vollständig überarbeitete Auflage 1994. Reprint 2012.* s.l. : De Gruyter, 1994. S. 376.
31. **Ranting Tao, Shiding Miao, Zhimin Liu, Yun Xie, Buxing Han, Guimin An and Kunlun Ding.** *Pd nanoparticles immobilized on sepiolite by ionic liquids: efficient catalysts for hydrogenation of alkenes and Heck reactions.* s.l. : Green Chem., 2009. S. 96–101.
32. **A. Lewandowski, M. Galin´ski.** *Carbon–ionic liquid double-layer capacitors.* s.l. : Elsevier Ltd.: Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. S. 281–286.
33. **Julio Santaren, Jesus Sanz and Eduardo Ruiz-Hitzky.** *STRUCTURAL FLUORINE IN SEPIOLITE.* Madrid, Spain : Clays and Clay Minerals, 1990. S. 63-68. Vol. 38, No. 1.
34. **Ruiz-Hitzky, Eduardo.** *Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite.* s.l. : J. Mater. Chem., 2001. S. 81-91.

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Molekülstrukturen der ionischen Flüssigkeiten Tricaprylmethylammonium-thiosalicylate und Tricaprylmethylammonium-2-(methylthio)benzoate ([A336][TS] und [A336][MTBA]).	10
Abbildung 2 : Molekülstrukturen der ionischen Flüssigkeiten Maltol-Tricaprylmethylammonium und Maltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium ([A336][Mal] und [Cyphos][Mal]).	10
Abbildung 3 : Das Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem von ILs [A336][TS] und [A336][MTBA]. Über der wässrigen Lösung schwimmende gelbgrüne IL ist [A336][TS] und rotbraune IL ist [A336][MTBA].	12
Abbildung 4: α - und β -Spektra von Nukliden ^{234}Th und $^{238, 234}\text{U}$.	13
Abbildung 5: LSC-Spektrum von einem Uranreferenzspektrum ohne Extraktion mit PSA= 120.	16
Abbildung 6: LSC-Spektrum einer Uranprobe nach Extraktion mit IL [A336][MTBA] bei pH5.	17
Abbildung 7: Spektrum des ^{226}Ra .	18
Abbildung 8: ^{210}Pb - und ^{210}Po -Spektren.	19
Abbildung 9: Zeitoptimierung: Die Korrelation zwischen die Uranextraktionseffizienz und Extraktionszeit bei IL [A336][MTBA].	21
Abbildung 10: Mengenoptimierung: Die Korrelation zwischen Uranextraktionseffizienz und Menge der verwendeten IL [A336][MTBA].	23
Abbildung 11: Gefüllte Säulen mit IL immobilisiert auf Sepiolith und Aktivkohle.	27
Abbildung 12: Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen vermitteln einen guten optischen Eindruck von der porösen Beschaffenheit der Aktivkohle. Das Bild stammt von <i>Donau Carbon GmbH & Co. KG</i> , 2014.	27
Abbildung 13: Strukturformen der ILs: Erste IL: [Mal][A336]=S ₁ (SoPL297), Zweite IL: [Thiom.][A336]=S ₄ , Dritte IL: [Mal][Cyphos]= S ₂ (SoPL298), Vierte IL: [Thiom.][Cyphos] = S ₃ .	34
Abbildung 14: Strukturformen der ILs: [A336][Ant] = R ₁ , [PR4][Ant] = R ₂ , [A336][DBA] = R ₃ , [PR4][DBA] = R ₄ .	34
Abbildung 15: Extraktionseffizienzen von 5 verschiedenen Radionukliden mittels IL Tricaprylmethylammonium-2-(methylthio)benzoate ([A336][MTBA]) in Abhängigkeit von pH-Werte (Ra und Pb bzw. U und Th besitzen gleiche Wertepaare und überlappen sich in der Graphik!!).	47
Abbildung 16: Extraktionseffizienzen von 5 verschiedenen Radionukliden mittels IL Tricaprylmethylammonium-thiosalicylate ([A336][TS]) in Abhängigkeit von pH-Werten (Ra und Pb besitzen gleiche Wertepaare und überlappen sich in der Graphik!!).	48
Abbildung 17: Extraktionseffizienzen von 5 verschiedenen Radionukliden mittels IL Maltol-Tricaprylmethylammonium ([A336][Mal]) in Abhängigkeit von pH-Werten.	49
Abbildung 18: Extraktionseffizienzen von 5 verschiedenen Radionukliden mittels IL Maltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium ([Cyphos][Mal]) in Abhängigkeit von pH-Werten.	50

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Optimierung der Extraktionszeit bei der Uranextraktion mit IL [A336][MTBA] bei pH2.....	21
Tabelle 2: Optimierung der Menge der verwendeten IL bei der Uranextraktion mit IL [A336][MTBA].....	22
Tabelle 3: Die Optimierung der Säurekonzentration bei der Rückextraktion des Urans.	24
Tabelle 4: Immobilisierter Anteil der IL auf Trägern.....	26
Tabelle 5: Extraktion und Zeitstudie von immobilisierten ILs auf Trägern.....	29
Tabelle 6: Rückextraktion und Zeitstudie von immobilisierten ILs auf Trägern.	29
Tabelle 7: Blindwertkorrigierten TOC-Werte von AK.	30
Tabelle 8: Extraktion des Urans mit der AK/IL-Säule.	31
Tabelle 9: Mineralwasserextraktion von Uran	32
Tabelle 10: Absorption des Urans durch die reinen Trägermaterialien AK und SEP. ...	33
Tabelle 11: Die Farbe der Extraktionslösungen nach der Uranextraktion.....	35
Tabelle 12: Extraktions- und Rückextraktionseffizienzen des Urans mit 1M/2M/5M/7M Salpetersäure beim Rückextraktionsschritt.....	36
Tabelle 13: Uranextraktion und -rückextraktion mit Salpetersäure von 0,01M/0,1M/0,2M/0,5M	37
Tabelle 14: Extraktion des Urans aus wässrigen Lösungen mit ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] bei pH2 und Rückextraktion mit HNO ₃ und EDTA.....	38
Tabelle 15: Extraktion des Urans aus wässrigen Lösungen mit ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal] bei vier verschiedenen pH-Werten.....	39
Tabelle 16: [A336][TS] und [A336][MTBA]: Extraktionseffizienzen für Th-234; Rückextraktion mit höherkonzentrierter HNO ₃	40
Tabelle 17: Extraktionseffizienzen von ILs [A336][TS] und [A336][MTBA] bei Radionuklid Th bei niedrigkonzentrierte Salpetersäure als Rückextraktionsmittel.....	41
Tabelle 18: Extraktion des Thoriums aus wässrigen Lösungen mit ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal].	42
Tabelle 19: Extraktionseffizienzen von ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] für Radionuklid Th und Rückextraktion mit EDTA.	42
Tabelle 20: Extraktionseffizienzen von ILs[A336][Mal] und [Cyphos][Mal] für Radionuklid Th und Rückextraktion mit EDTA.	43
Tabelle 21: Extraktion von ²¹⁰ Pb aus wässrigen Lösungen mittels ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal].	44
Tabelle 22: ²¹⁰ Po-Extraktion mittels ILs [A336][MTBA] und [A336][TS] nach pH-Einstellung.	44
Tabelle 23: ²¹⁰ Po-Extraktion mittels ILs [A336][Mal] und [Cyphos][Mal] nach pH-Einstellung.	45
Tabelle 24: Geruchstest der Lösungen nach Extraktion mit neusynthetisierten ILs.....	51
Tabelle 25: Färbtest der Lösungen nach Extraktion mit neusynthetisierte ILs.....	52
Tabelle 26: pH-Werte der Extraktionslösungen.....	53
Tabelle 27: LSC-Messergebnisse (Extraktionsprozenten) von Uranextraktion von neu synthetisierten ILs.	54

Abkürzungen

[A336][TS].....	Tricaprylmethylammonium-thiosalicylate
[A336][MTBA].....	Tricaprylmethylammonium-2-(methylthio)-benzoate
IL.....	Ionic Liquid
WHO.....	World Health Organization
ORF.....	Österreichischer Rundfunk
RT.....	Raumtemperatur
[Mal][A336].....	Maltol-Tricaprylmethylammonium
[Thiom.][A336].....	Thiomaltol- Tricaprylmethylammonium
[Mal][Cyphos].....	Maltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium
[Thiom.][Cyphos].....	Thiomaltol-Trihexyl(tetradecyl)phosphonium
[A336][Ant].....	Tricaprylmethylammonium- Anthranilic Acid
[PR4][Ant].....	Phosphonium- Anthranilic Acid
[A336][DBA].....	Tricaprylmethylammonium-DBAnthranilic Acid
[PR4][DBA].....	Phosphonium-DBAnthranilic Acid
SEV.....	Sekundärelektronenvervielfacher
LSC.....	Liquid Scintillation Counting
rpm.....	Rounds Per Minute
cpm.....	Counts Per Minute
EDTA.....	Ethylendiamintetraacetat
EDTE.....	Ethylendiamintetraessigsäure
IAEA.....	International Atom Energy Agency
PSA.....	Pulse Shape Analysis
AK.....	Aktivkohle
SEP.....	Sepiolith

7 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : SAP Orhan
Geburtsdatum : 07.10.1984
Geburtsort : Nazimiye /Türkei
Staatsbürgerschaft : Türkei
Familienstand : Ledig

Schulbildung

Von 1990 bis 1995 : Volksschule: Süreyya Yalcin Volksschule in Gebze/Türkei
Von 1995 bis 1998 : Mittelschule: Kazim Karabekir Mittelschule in
Gebze/Türkei
Von 1998 bis 2002 : Gymnasium: Neset Yalcin Gymnasium in Gebze/Türkei
Von 2003 bis 2005 : Vorstudienlehrgang: Lernen der deutschen Sprache an
der Universität Wien

Studium

Seit 2005 : Chemiestudium an der Universität Wien
Von Juni 2013 bis Juni 2014 : Masterarbeit