

MASTERARBEIT/MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master 's Thesis

„Entfernen von Uran aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von an
Aktivkohle immobilisierten ionischen Flüssigkeiten und Algen-
Toxizitätsversuche“

verfasst von / submitted by

Nihal Suna, BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of science (M. Sc.)

Wien, 2018 / Vienna, 2018

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 862

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium
Chemie UG2002

Betreut von / Supervisor:

Ao. Prof. Dr. Mag. Regina Krachler

Mitbetreut von / Co-Supervisor:

“If you want to find something new, look for something new!”

Yves Chauvin, 2005

Danksagung

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

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

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

Ich möchte mich auch ganz besonders bei Herrn Doz. Dr. Franz Jirsa und Herrn Christof Plessl, MSc bedanken, die mich während meiner Masterarbeit bei DOC- Messung und bei offenen Fragen unterstützten.

Bei Frau Raphlin Mirabeau Leyma, MSc möchte ich mich herzlich für die Hilfe bei der Synthese der ionischen Flüssigkeiten bedanken, sowie für Rat und Unterstützung bei den Algentests.

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 meinen Freundinnen Buse Aksu, Pelin Kandir, Fadime Gülce, Sonia Chib und Ursula Schopf die mich vor allem während meines Studiums seelisch unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	5
1 EINLEITUNG	4
1.1 IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN (ILS).....	4
2 MATERIALIEN UND METHODEN	13
2.1 ANALYTISCHE MESSMETHODE	13
2.2 SYNTHESE VON IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	13
2.3 TOXIZITÄTSVERSUCHE AN ALGEN.....	17
2.3.1 <i>Toxizität von [C101][HNBA] und [C101][Ant] auf Selenastrum capricornutum</i>	<i>20</i>
2.3.2 <i>Messergebnisse</i>	<i>21</i>
2.3.3 <i>Resultate der Toxizitätstests</i>	<i>26</i>
2.4 ENTFERNEN VON URAN AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN MIT HILFE VON AN AKTIVKOHLE IMMOBILISIERTEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN	32
2.4.1 <i>Vorbereitung der Aktivkohle.....</i>	<i>32</i>
2.4.2 <i>Immobilisierung der ionischen Flüssigkeiten.....</i>	<i>32</i>
2.4.3 <i>Vorbereitung der Säule.....</i>	<i>33</i>
2.4.4 <i>Uranyl-Lösung.....</i>	<i>34</i>
2.4.5 <i>Extraktionsversuche</i>	<i>34</i>
2.4.6 <i>Regeneration den Säulen (Uran-Rückgewinnung)</i>	<i>35</i>
2.4.7 <i>Messergebnisse</i>	<i>36</i>
2.5 TOXIZITÄTSTEST MIT AUSGEWÄHLTEN ELUAT-PROBEN AN <i>S. CAPRICORNUTUM</i>	48
2.5.1 <i>Für die Säule Ant-, Säule HNBA- und Säule K-Proben.....</i>	<i>48</i>
2.5.2 <i>Resultate der Toxizitätstests für die ausgewählten Säulen-Proben.....</i>	<i>50</i>
3 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION	55
4 LITERATURVERZEICHNIS	59
5 ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	62
6 TABELLENVERZEICHNIS.....	64
7 ABKÜRZUNGEN	66

Ziele und Zusammenfassung der Arbeit

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. Das 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. Unter oxidierenden Bedingungen kann Uran mobilisiert werden und liegt dann als Uranylion (UO_2^{2+}) vor und das Uranylion weist eine gute Wasserlöslichkeit auf. Nach der österreichischen Trinkwasserverordnung (BGBl. II 359/2012) (AGES, 2012) liegt seit dem 30. Oktober 2012 der Grenzwert für Uran im Trinkwasser bei $15 \mu\text{g/l}$. Uran ist ein Schwermetall und die Festlegung dieses Grenzwertes beruht auf der chemischen Toxizität. Die Radiotoxizität kommt erst bei deutlich höheren Konzentrationen in Frage. Uran-Konzentrationen wurden an manchen Grundwassermessstellen über dem Grenzwert ($15 \mu\text{g/l}$) gemessen, als Beispiele im Seewinkel und in der Zentralzone der Alpen (Wemhöner, et al., 2015). Aktuell ist auch ein solches Problem, wie am 17.11.2013 in den Medien (ORF) berichtet wurde, aus dem Bezirk Drasenhofen (Weinviertel, AT) bekannt ($38 \mu\text{g U}_{\text{nat/L}}$). Dieses Wasser darf derzeit nicht getrunken werden (ORF, 2013). Der Einbau einer geeigneten Filteranlage würde zur Reinigung notwendig sein. Dadurch könnte der Urangehalt bis unter den zulässigen Wert herausgefiltert werden.

In dieser Masterarbeit war es das Ziel, „maßgeschneiderte“ hydrophobe ionische Flüssigkeiten (task specific ionic liquids, ILs) zur Extraktion von Uran(VI) aus wässrigen Phasen zu synthetisieren, sowie eine geeignete Immobilisierungsmethode zu entwickeln, die den praktischen Einsatz dieser ionischen Flüssigkeiten zur Reinigung von Trinkwasser ermöglicht.

Zunächst wurden die ionischen Flüssigkeiten Trihexyltetradecylphosphonium anthranilate ([C101][Ant]), Trihexyltetradecylphosphonium 2-hydroxy-5-nitrobenzoate ([C101][HNBA]), Tricaprylmethylammonium 2-(propylthio)benzoate ([A336][PTBA]) und Trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio)benzoate ([C101][PTBA]) synthetisiert und charakterisiert. Die synthetisierten ILs zeigten eine sehr gute Aufnahmekapazität für Uran(VI).

Ein weiteres wichtiges Ziel war es, mittels Immobilisierung das Ausbluten der ILs in die wässrige Phase zu verhindern und eine kurze Kontaktzeit zwischen ILs und der wässrigen Phase zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden die ionischen Flüssigkeiten an Aktivkohle immobilisiert und in eine geeignete chromatographische Säule gefüllt. So konnte eine praktische und einfache Methode für die Extraktion von Uran aus natürlichen Wasserproben entwickelt werden. Hierbei wurde auch eine Rückextraktion mit Hilfe von HNO_3 erfolgreich durchgeführt, damit wurde einerseits die Wiederverwendbarkeit der ILs bewiesen und andererseits das Radionuklid (Uran) rückgewonnen. Auf diese Weise werden teure ILs regeneriert und organische Abfälle reduziert. Die ganze Prozedur wurde mit natürlichem Wasser (Römerquelle Mineralwasser still) durchgeführt.

Da ionische Flüssigkeiten gesundheitsschädliche und ökotoxische Eigenschaften besitzen, ist es unbedingt notwendig sicherzustellen, dass die ionische Flüssigkeit während des Extraktionsvorgangs nicht in die wässrige Phase gelangt. Die durchgeführte Immobilisierung an Aktivkohle erwies sich als geeignete Methode, den Übertritt der ILs in die wässrige Phase weitgehend zu verhindern. Bevor eine ionische Flüssigkeit für Extraktionszwecke zur Reinigung von Trinkwasser oder Abwasser eingesetzt wird, sollte jedoch zuvor ihr ökotoxikologisches Profil untersucht werden. Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden Toxizitätstests an der einzelligen Süßwasseralge *Selenastrum Capricornutum* durchgeführt.

Abstract

Uranium in drinking water is an important issue today. For some residential areas, where well water is used to meet drinking water needs, holding and permanent control of the uranium content of drinking water are very important tasks. The groundwater is in constant contact with rocks and after a possible dissolution process, these rocks may eventually contaminate this water with their radioactive constituents. Uranium can be mobilized under oxidizing conditions and then exists as uranyl ion (UO_2^{2+}) and the uranyl ion has good water solubility. According to the Austrian Drinking Water Ordinance (BGBl. II 359/2012) (AGES, 2012), since 30 October 2012, the limit value for uranium in drinking water is 15 $\mu\text{g/l}$. Uranium is a heavy metal and this limit is based on chemical toxicity. The radiotoxicity is present only at significantly higher concentrations. Uranium concentrations were measured at some groundwater monitoring points above the limit (15 $\mu\text{g/l}$), for example in Seewinkel and in the central zone of the Alps (Wemhöner, et al., 2015). Currently such a problem, as reported in the media (ORF) on 17.11.2013, is known in the district of Drasenhofen (Weinviertel, AT) (38 $\mu\text{g U}_{\text{nat/l}}$). This water is currently not drinkable (ORF, 2013). The installation of a suitable filter system would be necessary for cleaning. As a result the uranium content could be filtered out below the permissible value.

The aim of the master's thesis was to synthesize "tailor-made" hydrophobic ionic liquids (task specific ionic liquids, ILs) for the extraction of uranium (VI) from aqueous phases as well as to develop a suitable immobilization method that allows the practical use of these ionic liquids for the purification of drinking water. The goals were to prevent the bleeding of the ILs into the aqueous phase and to achieve a short contact time between ILs and the aqueous phase. For this purpose, the ionic liquids trihexyltetradecylphosphonium anthranilate ([C101][Ant]), trihexyltetradecylphosphonium 2-hydroxy-5-nitrobenzoate ([C101][HNBA]), tricaprylmethylammonium 2-(propylthio) benzoate ([A336][PTBA]) and trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio) benzoate ([C101][PTBA]) were synthesized and characterized.

In a next step, these ILs were successfully immobilized on active charcoal and were filled into a suitable chromatographic column to develop a practically applicable and simple method for the removal of naturally occurring uranium from drinking water. In doing so a back extraction was successfully carried out with the help of HNO_3 , so on the one hand reusability of the ILs could be demonstrated and on the other hand, the radionuclide (uranium) was recovered. The results proved that the expensive ILs can be regenerated and organic waste reduced. The whole procedure was carried out with natural water (Römerquelle mineral water still).

Since ionic liquids can have harmful and ecotoxic properties, it is essential to ensure that the ionic liquid does not enter the aqueous phase during the extraction process. Before an ionic liquid is used for extraction purposes for the purification of drinking water or wastewater, its ecotoxicological profile should first be investigated. As the environmental and toxicological impact of the synthesized ILs is not yet clear, short-term algae toxicity assays were conducted (algal growth inhibition tests toward the unicellular freshwater green algae species *Selenastrum capricornutum*).

1 Einleitung

1.1 Ionischen Flüssigkeiten (ILs)

Die erste IL ist geschichtlich betrachtet bereits sehr lange bekannt und reicht bis in das Jahr 1914 zurück. Die ersten Arbeiten beschäftigten sich mit der Synthese von Ethylammoniumnitrat, $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$, (Wasserscheid P. , 2003) (Wasserscheid & Welton, 2008) (Plechkova & Seddon, 2007) und dem Schmelzpunkt von $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$, dieser lag bei $13^\circ\text{-}14^\circ\text{C}$ (Plechkova & Seddon, 2007). Durch die Zugabe von konzentrierter Salpetersäure zu Ethylamin wurde diese Spezies (IL) gebildet und Wasser wurde durch Destillation entfernt, um das reine Salz zu erhalten (Wasserscheid & Welton, 2008). Während auch das wasserfreie Salz bei Raumtemperatur flüssig vorliegt, enthielten die damals untersuchten Proben geringe Mengen Wasser (200-600 ppm). Die Entwicklung der ersten ionischen Flüssigkeiten mit Chloroaluminat Ionen wurden im Jahr 1948 von Hurley und Wier am Rice Institute in Texas als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium durchgeführt (Wasserscheid P. , 2003) (Yue, et al., 2009).

In den 1960ern beschäftigten sich Wissenschaftler mit ionischen Flüssigkeiten vor allem im Bereich der Elektrochemie. Untersuchungen von Wissenschaftlern wie Major (Dr.) Lowell A. King, Captain (Dr.) John S. Wilkes und Richard Carlin spielten die wichtigste Rolle bei diesem neuen Gebiet (Wasserscheid & Welton, 2008). Vorwiegend beschäftigten sie sich mit ionischen Flüssigkeiten (ILs) als Elektrolyte für Batterien (Hajek, 2011).

Nach einer 20-jährigen Forschungsperiode sind ionische Flüssigkeiten in mehreren Anwendungsbereichen in den Einsatz gekommen und haben damit das Interesse von vielen Wissenschaftlern geweckt (Wasserscheid & Welton, 2002). IL werden in Folge in vielen unterschiedlichen Bereichen der Chemie eingesetzt, die insbesondere als Trennmittel (Bösmann, et al., 2001) (Zhang & Zhang, 2002) (Baker , Baker , Pandey , & Bright, 2005) für analytische Zwecke sehr interessant sind. ILs werden nicht nur in chemischen Prozessen, sondern auch in vielen industriellen Bereichen eingesetzt. Die ionischen Flüssigkeiten befinden sich bei vorliegender Masterarbeit im Mittelpunkt unseres Interesses wegen der besonderen extraktiven Eigenschaften (Wei, Yang, & Chen, 2003) (Huddleston , Willauer, Swatloski , Visser , & Rogers, 1998) (Visser, et al., 2001).

Abbildung 1 zeigt die unterschiedlichen Anwendungsfelder von ionischen Flüssigkeiten und einige ausgewählte Beispiele im Überblick.

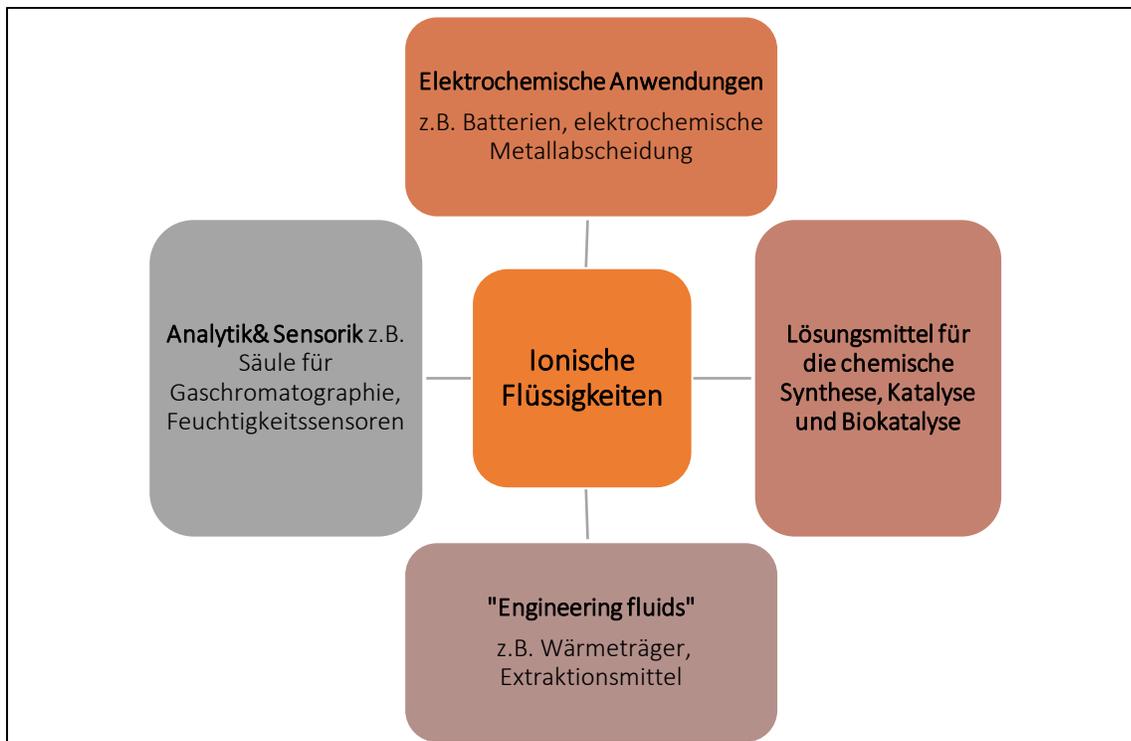


Abbildung 1: Anwendungsfelder für ionische Flüssigkeiten (Wasserscheid P. , 2003)

Die Synthese von ionischen Flüssigkeiten (ILs) und ihre Charakterisierung haben sich stetig weiterentwickelt. In weiterer Folge kamen diese Weiterentwicklungen auch zur Anwendung. Die Eigenschaften dieser Klasse von organischen Salzen haben in fast allen Chemiebereichen großes Interesse erweckt. Darüber hinaus war die Synthese von aufgabenspezifischen ILs möglich, den sogenannten „task specific ionic liquids“, abgekürzt TSILs, durch den Einbau funktioneller Gruppen, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften stark verändern, sodass sich neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen (Kogelnig, et al., 2008).

Obwohl der Ausgangspunkt von ILs in akademischen Labors stattfand, können sie nun mehrere industrielle Anwendungen finden. Die potenziellen industriellen Anwendungen von ILs wurden erstmals von Plechkova und Seddon diskutiert. Wegen ihrer hervorragenden physikochemischen Eigenschaften wurde diese Green Solvent von Chemikern und Ingenieuren in den letzten zehn Jahren rasant weiterentwickelt. Deswegen haben Anwendungen von ILs in Reaktions- und Extraktionsprozessen großes Interesse für viele Industrien geweckt. Heutzutage gibt es viele Anbieter von ILs, von der Gramm Skala bis zur Multitonnen Skala. Manche der wichtigsten Lieferanten sind in Tabelle 1 gelistet. Später wurde in mehreren Unternehmen intensiv gearbeitet, um kommerzielle Anwendungen von ILs finden zu können (Qureshi , Deshmukh, & Bhanage, 2013).

Tabelle 1: Einige der wichtigsten Lieferanten von ionischen Flüssigkeiten (Qureshi, Deshmukh, & Bhanage, 2013) (Plechkova & Seddon, 2007)

Supplier	Website
Merck	http://ildb.merck.de/ionicliquids/en/startpage.htm
BASF	http://www.basionics.com
Cytec	http://www.cytec.com/
SACHEM	http://www.sacheminc.com/products-and-services/ionic-liquids.html
DuPont	http://www.dupont.com/fluorointermediates/pdf/k15303.pdf
Scionix	http://www.scionix.co.uk
Solvent Innovation	http://www.solvent-innovation.com/index_overview.htm
IoLiTec	http://www.iolitec.de/ionic_e.htm
Accelergy	http://www.accelergy.com/
ACROS	http://www.acros.com/Rainbow/pdf/AO_IonicLiqui_Eur_def.pdf
Sigma-Aldrich	http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/TablePage/16255866
Kanto Chemical Co.	http://www.kanto.co.jp/english/
Nippon Gohsei	http://www.nichigo.co.jp/english/pro/chemical.html
Solchemar	http://www.solchemar.com/
Chemada	http://www.chemada.com/cat0.htm
Merck KGaA/EMD Chemicals	http://ildb.merck.de/ionicliquids/en/startpage.htm

Neben den vielen Anwendungsgebieten für ILs, wie in Abbildung 1 gezeigt, wird von Natalia V. Plechkovaa und Kenneth R. Seddon erwartet, dass ionische Flüssigkeiten kommerziell in den in Abbildung 2 dargestellten Gebieten verwendet werden könnten. Beispielweise könnten pharmazeutische Anwendungen erwachsen oder weitere Anwendungen wie petrochemische Anwendungen realisiert werden. Jedenfalls, die aufregendsten Anwendungen werden unvorhersehbar sein (Plechkova & Seddon, 2007).

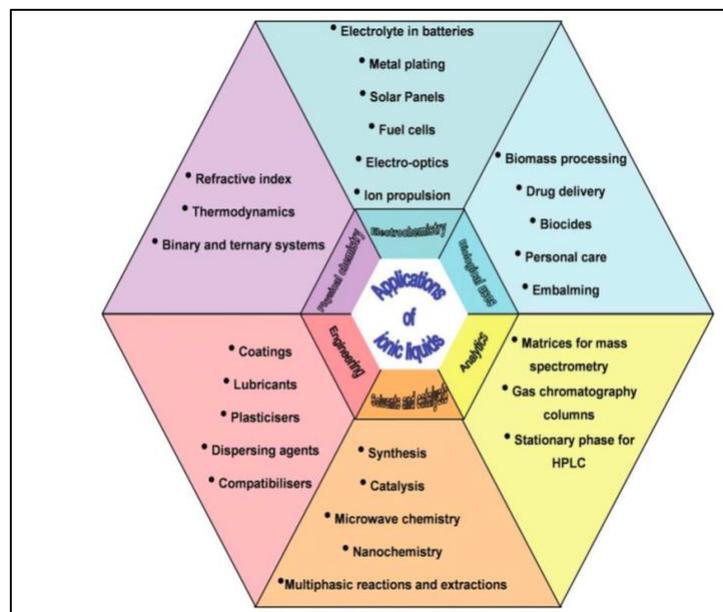


Abbildung 2: Die mögliche zukünftige Anwendungen von ILs (Plechkova & Seddon, 2007)

Die überraschende Zukunft für ionische Flüssigkeiten könnte nicht besser beschrieben werden:

„Wann und in welchem Bereich ist also mit weiteren technischen Anwendungen zu rechnen? Am wahrscheinlichsten sind zunächst solche Verwendungen, bei denen durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten neue technische Eigenschaften eines Verfahrens oder eines Gerätes erschlossen werden, die in dieser Form bisher nicht möglich waren. Die stetig wachsende Zahl an Patentanmeldungen belegt das enorme wirtschaftliche Interesse an dieser neuen Materialklasse. Man darf gespannt sein, mit welcher Dynamik diese Entwicklung fortschreitet.“

(Wasserscheid P., 2003 : 62)

Was sind ionische Flüssigkeiten (ILs)?

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind definiert als niedrig schmelzende Salze, die einen Schmelzpunkt unter 100°C aufweisen. Eine andere wichtige Eigenschaft der ionischen Flüssigkeiten ist, dass die meisten von ihnen in einem großen Temperaturbereich flüssig sind (Wasserscheid & Welton, 2002). Darüber hinaus können ihre Eigenschaften durch unterschiedliche Kombinationen und Modifikationen der Anionen und Kationen gezielt eingestellt werden. Beispielweise kann die Löslichkeit der ILs in Wasser oder organischen Lösungsmitteln durch Variation der Seitenketten des Kations und die Auswahl geeigneter Anionen gezielt gesteuert werden (Lee, 2006). Diese Green Solvents können je nach den verwendeten Kationen und Anionen sehr unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften zeigen aber alle Sorten von ILs besitzen drei gemeinsame Eigenschaften:

- ILs bestehen aus Kationen und Anionen;
- ILs schmelzen unter 100°C;
- ILs besitzen einen vernachlässigbaren geringen Dampfdruck, unterhalb der Temperatur ihrer thermischen Zersetzung (Wasserscheid P. , 2003).

Ionischen Flüssigkeiten bieten der Entwicklung neue Verfahren mit ihren vorteilhaften Eigenschaften, die in Tabelle 2 dargestellt sind.

Tabelle 2: Vorteile ionischer Flüssigkeiten für die Entwicklung neuer Verfahren (Wasserscheid P., 2003)

Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten	Vorteil
nicht flüchtig	kein unkontrolliertes Abdampfen; keine Lösungsmittelverunreinigungen im Produkt
sehr gute Lösungseigenschaften	Reduzierung des Lösungsmittelbedarfs; Reduzierung der Anlagengröße
erlaubt oftmals höhere Reaktivität	Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute
erlaubt oftmals höhere Selektivität	Reduzierung der benötigten Rohstoffmenge, Reduzierung der anfallenden Nebenprodukte
erlaubt oftmals höhere Stabilität der eingesetzten Katalysatoren	Reduzierung der benötigten Katalysatormenge
erlaubt oftmals mehrphasige Reaktionsführung	kein unkontrolliertes Abdampfen; keine Lösungsmittelverunreinigungen im Produkt

Die Eigenschaft „Vernachlässigbarer Dampfdruck“ macht ILs zu einer wichtigen Alternative zu herkömmlichen Lösungsmitteln. Die ILs minimieren das Risiko einer atmosphärischen Kontamination und reduzieren die damit verbundenen gesundheitlichen Bedenken (Plechkova & Seddon, 2007). Daher gelten sie als umweltfreundliche Alternative zu den flüchtigen organischen Lösungsmitteln (Lee, 2006). In Tabelle 3 ist ein kurzer oberflächlicher Vergleich von ILs und organischen Lösungsmitteln angegeben. Wegen der Umweltverträglichkeit können ionische Flüssigkeiten als "Green Solvents" (Earle & Seddon, 2009) (Zhao, Xia, & Ma, 2005) (Yang & Panb, 2005) (Plechkova & Seddon, 2007) bezeichnet werden, da sie dazu beitragen können, die Menge an Lösungsmitteln oder Katalysatoren in einer chemischen Reaktion zu reduzieren (Plechkova & Seddon, 2007).

Tabelle 3: Vergleich der organischen Lösungsmittel mit ionischen Flüssigkeiten (Plechkova & Seddon, 2007)

Property	Organic solvents	Ionic liquids
Number of solvents	>1000	>1,000,000
Applicability	Single function	Multifunction
Catalytic ability	Rare	Common and tuneable
Chirality	Rare	Common and tuneable
Vapour pressure	Obeys the Clausius–Clapeyron equation	Negligible vapour pressure under normal conditions
Flammability	Usually flammable	Usually nonflammable
Solvation	Weakly solvating	Strongly solvating
Polarity	Conventional polarity concepts apply	Polarity concept questionable
Tuneability	Limited range of solvents available	Virtually unlimited range means “designer solvents”
Cost	Normally cheap	Typically between 2 and 100 times the cost of organic solvents
Recyclability	Green imperative	Economic imperative
Viscosity/cP	0.2–100	22–40,000
Density/g cm ⁻³	0.6–1.7	0.8–3.3
Refractive index	1.3–1.6	1.5–2.2

Es sollte jedoch angemerkt werden, dass ihre Eigenschaft, einen niedrigen Dampfdruck zu besitzen, ionische Flüssigkeiten nicht unbedingt „green“ macht, falls diese ionischen Flüssigkeiten giftig und nicht biologisch abbaubar sind (Plechkova & Seddon, 2007).

Es wurde fast allgemein angenommen, dass ionische Flüssigkeiten nicht verdampfen könnten. Aber eine Arbeit von Earle et al. (J. Earle, et al., 2006) (Plechkova & Seddon, 2007) zeigte, dass Destillation von ILs unter den geeigneten Bedingungen, die hohe Temperatur und niedriger Druck sind, möglich war und mit Hilfe dieser Arbeit konnten Mischungen von ILs durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Heißt das, dass ILs nicht Green Solvent sind? Earle und Kollegen haben eindeutig angegeben, dass der Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten bei nahezu Umgebungsbedingungen vernachlässigbar sind und viele ionische Flüssigkeiten unterhalb ihrer thermischen Zersetzungstemperaturen keine Verdampfung zeigen (Plechkova & Seddon, 2007). An dieser Stelle ist die Frage berechtigt, ob ILs toxisch wirken können, obwohl sie einen vernachlässigbaren Dampfdruck besitzen? Es ist unwahrscheinlich, dass ILs als Luftverunreinigungen oder als Inhalationstoxine wirken, aber sie können potentielle Wasser- und Bodenverunreinigungen verursachen. Daher spielen ihre Beständigkeit in Luft, Wasser und Boden; (Bio-) Abbau; Migration im Grundwasser; Bioakkumulation in aquatischen oder terrestrischen Organismen und die (Öko-) Toxizität von ILs eine sehr wichtige Rolle für ihre Umweltauswirkungen (Bubalo, Radošević, Redovniković, Halambek, & Srček, 2014). Das heißt, bevor eine IL für Extraktionszwecke eingesetzt wird, sollte zuvor ihr ökotoxikologisches Profil untersucht werden. Deswegen wurden in dieser Arbeit nicht nur Extraktions-Eigenschaften von ILs, sondern auch das Toxizitätsprofil an Algen untersucht.

Experimente haben gezeigt, dass die Einführung von funktionellen polaren Gruppen in die Alkylkette die Toxizität von ILs verringert und die Bioabbaubarkeit in gewissem Maße erhöht (Pham, Cho, & Yun, 2010). Durch Kopplung mit geeigneten funktionellen Gruppen können umweltfreundliche ILs erhalten werden. Es wurde auch beobachtet, dass eine Zunahme der Alkylkettenlänge oder Lipophilie mit einer Zunahme der Abbaurate sowie einer Zunahme der Toxizität zusammenhängt. Dies weist auf einen Zielkonflikt zwischen der Minimierung der Toxizität und der Maximierung der biologischen Abbaubarkeit der ILs hin. Es ist daher auch wichtig, dass sich Pyridinium in toxikologischer Hinsicht und auch in Bezug auf die Eigenschaft des mikrobiellen Abbaus umweltfreundlicher als Imidazolium erwiesen hat (Pham, Cho, & Yun, 2010). Außer bei den Imidazolium-ILs liegen für die meisten ionischen Flüssigkeiten leider nicht viele Studien in Hinsicht auf ihre Toxizität und Bioabbaubarkeit vor. Bei einer Studie wurde gezeigt, dass die negativen Auswirkungen von Imidazolium ILs, die das gemeinsame 1-Ethyl-3-methylimidazolium [EMIM] -Kation enthielten und mit fünf verschiedenen Anionen: Bromid [Br], Nitrat [NO₃], p-Toluolsulfonat (Tosylat) [Ts], Dimethylphosphat [dMP] und Methansulfonat [MS] gekoppelt waren, von der angewandten ILs-Konzentration abhängig waren (Biczak, Pawłowska, Bałczewski, & Rychter, 2014).

Zum Beispiel kann man hydrophobe ionische Flüssigkeiten zur Extraktion bestimmter Stoffe aus wässrigen Phasen mit einer hohen Trennwirkung herstellen. Das Ausbluten der ILs in die wässrige Phase kann weitgehend mit einer höheren Hydrophobizität verhindert werden. Analytische Experimente im Labor (Srnčik, et al., 2009) zeigten, dass Uranverbindungen aus wässrigen Lösungen fast mit 100% Erfolg eliminiert werden können (Srnčik et al., 2009).

Aus diesem Grund könnte man große chromatographische Säulen mit immobilisierten ionischen Flüssigkeiten auf geeignetem Trägermaterial in industriellen Maßstäben anfertigen. Damit könnten Uranverbindungen bzw. chemische Verbindungen von anderen stabilen und instabilen Radionukliden erfolgreich entfernt werden, und zwar nicht nur aus Wässern von Modelllösungen in chemischen Labors, sondern auch in der Praxis aus Abwässern sowie Trinkwässern (Sap, 2014).

M. Srncik et al. (2009) haben an einer neuen Methode zur Verkürzung und Vereinfachung des chemischen Verfahrens zur Bestimmung von Uran in natürlichen Wasserproben, insbesondere für große Volumina, gearbeitet, weil die konventionelle radiochemische Urananalyse, die in Vorkonzentrierung und Säulenchromatographie entsteht, sehr zeitaufwendig ist. Dafür wurden hydrophobe ILs als potentiell Extraktionsmittel für Uran aus wässrigen Lösungen untersucht, um das konventionelle Verfahren zu beschleunigen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass Uranverbindungen mit hydrophobe ILs aus wässrigen Lösungen erfolgreich eliminiert werden können (Srncik, et al., 2009).

In der vorliegenden Arbeit wurden ILs auf einem geeigneten Adsorbens immobilisiert. Es war unser Ziel das Ausbluten von ILs in die wässrige Phase zu verringern, dabei aber gleichzeitig die Extraktionseigenschaften der TSILs beizubehalten. Auf diese Weise kann man die zu verwendende Menge der teuren ionischen Flüssigkeit minimieren, und damit an organischen Stoffen sparen und somit eine umweltfreundliche Methode generieren. Diese Methode kann möglicherweise nach entsprechender Weiterentwicklung für die Entfernung von Radionukliden oder Schwermetallen aus Abwässern und Trinkwässern erfolgreich verwendet werden (Sap, 2014).

Trinkwasseraufbereitungsverfahren zur Uranentfernung

Es gibt einige wesentliche Trinkwasseraufbereitungsmethoden, die Flockung, Membranverfahren bzw. Nanofiltration und Umkehrosmose, Sorptionsverfahren bzw. Ionenaustauscher und sonstige Verfahren zur Uranentfernung umfassen. Diesen Hauptklassen sind wiederum in sehr viele verschiedene Einzelmethoden unterteilt (Bahr, 2012) (Mallick, 2007). Unter sonstige Verfahren können zum Beispiel Enthärtungsverfahren, welchen das Prinzip der chemischen Fällung zugrunde liegt, und biologische Verfahren zählen (Bahr, 2012). In Tabelle 4 sind Trinkwasseraufbereitungsverfahren mit deren Wirksamkeit zusammengestellt. Erwähnenswert ist das Adsorptionsverfahren, welches in der Trinkwasseraufbereitung weit verbreitet ist. Hier spielt Aktivkohle die wichtigste Rolle, die z.B. bei manchen Radionukliden wie Radon oder Radiojod eine gute Entfernungsleistung besitzt aber nicht bei Uran (Bahr, 2012) (Haberer, 1989).

Tabelle 4: Wirksamkeit verschiedener Trinkwasseraufbereitungsverfahren bei der Uranentfernung (Bahr, 2012)

Aufbereitungsverfahren	Wirksamkeit	Bemerkung
Flockung mit Filtration/Sedimentation	bedingt wirksam	Optimierung notwendig
Enthärtung (chemische Fällung)	bedingt wirksam	Spezielle Bedingungen
Sorptionsverfahren	wirksam	Anionenaustauscher: sehr wirksam Metalloxyde: bedingt wirksam
Membranverfahren (Nanofiltration/Umkehrosmose)	wirksam	Veränderung der Wasserzusammensetzung durch (Teil-) Entsalzung
Entsäuerungsverfahren	nicht wirksam	-
Oxidation/Desinfektion	nicht wirksam	-
Biologische Verfahren	nicht wirksam	-

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Flockung zur Uranentfernung erfolgreich eingesetzt werden kann. Aber eine wirksame Uranentfernung ist nur möglich durch eine hohe Flockungsmitteldosierung und eine Optimierung der Betriebsbedingungen. Daher sind die Nachteile die notwendige Flockenabtrennung mit dem resultierenden höheren Schlammankommen (Bayerisches Landesamt für Umwelt , 2009). Deswegen ist diese Methode in Hinblick auf eine alleinige Uranentfernung unwirtschaftlich. Laboruntersuchungen an der TU Berlin waren zur Uranentfernung durch Eisenhydroxidflockung mit niedrigen Fe-Konzentrationen in carbonatfreien Modellwässern erfolgreich. Aber bei realen Grundwässern waren hohe Eisenkonzentrationen notwendig (Bahr, 2012).

Die Membranverfahren werden üblicherweise nach der Größe der zurückgehaltenen Wasserinhaltsstoffe unterschieden, und aufgrund der Molekülgröße und der Ladung des Uranylcarbonatkomplexes sind die Membranverfahren z.B. Umkehrosmose wirksam für eine Uranentfernung. Nachteile sind, dass es zu einer erheblichen Veränderung der Wasserzusammensetzung des Rohwassers kommt. Ein weiteres Problem sind erhöhte Urangehalte in salzhaltigen Konzentraten, die weiterbehandelt werden müssen. (Bahr, 2012) (Mallick, 2007). Deshalb erscheinen Umkehrosmose und auch Nanofiltration nicht wirtschaftlich.

Zahlreiche Forscher haben berichtet, dass durch stark basische Anionenaustauscher Uran erfolgreich extrahiert werden konnte. Dabei konnte eine Regeneration der Ionenaustauscher zum Beispiel mit NaCl realisiert werden (Gräber, 1976) (Bahr, 2012) (Mallick, 2007). Ein TENEWA-Projekt, das im Jahr 2000 beendet wurde, kam zum Ergebnis, dass der stark basische Anionenaustausch das geeignete Verfahren zur Uranentfernung (> 95%) aus Trinkwasser ist (Annanmaeki, 2000).

Ziel ist mit allen oben erwähnten Methoden, die selektive Entfernung des Urans unter möglichst geringer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Wassers zu erreichen (Bahr, 2012). Jede Methode besitzt neben den Vorteilen mehr oder weniger Nachteile. Das zeigt Wissenschaftlern, dass sie eine neue Methode zur Uran Extraktion aus Trinkwasser oder auch Abwässer entwickeln sollen und die neue Methode umweltfreundlich, kostengünstig, regulierbar und praktisch einsetzbar sein sollte. Das Ziel dieser Arbeit ist es, immobilisierte ILs, als eine potentielle Alternative zu aktuell verwendeten Reinigungsstrategien, zur Uran Entfernung einzusetzen, und festzustellen, ob diese die oben erwähnten Probleme lösen könnten.

2 Materialien und Methoden

2.1 Analytische Messmethode

Aktivitätsmessung mittels LSC (Liquid Scintillation Counting)

Für die LSC-Messung muss ein bestimmtes Volumen der Proben mit Szintillationscocktail HiSafell® gemischt werden. Ein Flüssiszintillationscocktail ist ein Gemisch aus zwei Komponenten (Szintillator= Aktivator und Wellenlängenshifter) gelöst in einem organischen Lösungsmittel. Die Aktivität des Radionuklids (Uran) wurde mit einem 1220 Quantulus Liquid Scintillation Counter (LKB Wallac, Finland) gemessen. Für die LSC-Messung wurde 5 ml wässrige Lösung mit 15 ml Cocktail gemischt; die Zählrate wurde in cpm angegeben (1 cpm=16,67 mBq; Messefficiency für α -Teilchen: 100%).

DOC- Messung

Die gelösten organischen Kohlenstoffwerte bzw. engl. Dissolved Organic Carbon (DOC) in wässriger Phase wurden über die Verbrennungsmethode mit einem nicht dispersiven Infrarotdetektor (NDIR) in einem TOC-VCPH von Shimadzu bestimmt. Für die DOC-Messung wurde 12 ml der Probe über ein Spritzenvorsatzfilter (0,2 μ m PTFE Membran, VWR) filtriert, dadurch konnte die Endkonzentrationen der IL in der wässrigen Phase ermittelt werden, die Proben wurden in einem verschlossenen, gut beschrifteten Glasgefäß im Kühlschrank aufgehoben.

2.2 Synthese von ionischen Flüssigkeiten

Bei der Synthese der Produkte wurden „reagent grade“ Chemikalien eingesetzt. Die Lagerung der Produkte erfolgte bei Raumtemperatur in geschlossenen Glasgefäßen. Es wurden Synthesevorschriften verwendet, die zuvor von Raphlin Mirabeau Leyma entwickelt worden waren (Leyma, et al., 2016).

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 IL 101)). Nach einer Substitutionsreaktion der Chlorid-Anionen mit Anthranilate bzw. 2-hydroxy-5-nitrobenzoate oder 2-(propylthio)benzoate können diese vier ILs hergestellt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten ionischen Flüssigkeiten waren mit Kurznamen [C101][Ant], [C101][HNBA], [A336][PTBA] und [C101][PTBA] (vollständige Namen: siehe Abkürzungen!).

In Abbildung 4 ist die Synthese von Trihexyltetradecylphosphonium 2-hydroxy-5-nitrobenzoate ([C101][HNBA]) aus Cyphos IL 101 und 2-Hydroxy-5-nitrobenzoesäure dargestellt und in Tabelle 6 sind die Mengen der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [C101][HNBA] gelistet.

Tabelle 6: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [C101][HNBA]

Verbindung Name	C101	HNBA	NaMeO
Verhältnisformel	C ₃₂ H ₆₈ ClP	C ₇ H ₅ NO ₄	NaMeO
Molare Masse	519.31 g/mol	183.12 g/mol	54.02 g/mol
N= Äquivalent	1	1	1
Gewicht	5,43 g	1,91 g	0,54 g
Ausbeute	82%		

Trihexyltetradecylphosphonium 2-hydroxy-5-nitrobenzoate ([C101][HNBA]) wurde mit einer Ausbeute von 82% erhalten.

Synthese von Tricaprylmethylammonium 2-(propylthio)benzoate, abgekürzt [A336][PTBA] oder NiSu007

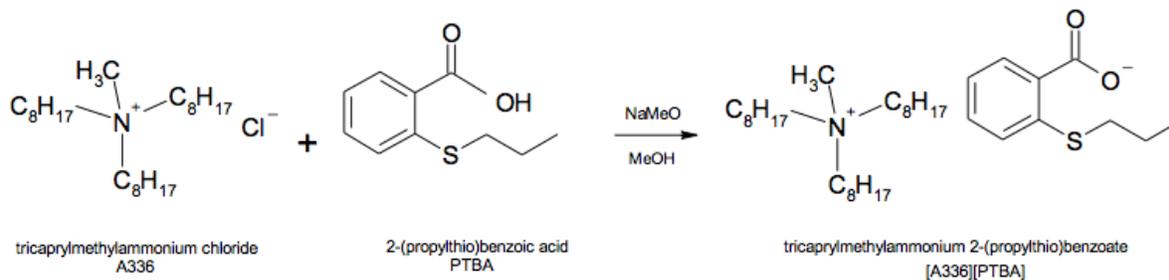


Abbildung 5: Synthese von Tricaprylmethylammonium 2-(propylthio)benzoate

In Abbildung 5 ist die Synthese von Tricaprylmethylammonium 2-(propylthio)benzoate ([A336][PTBA]) aus Aliquat 336 und 2-(Propylthio)benzoesäure dargestellt und in Tabelle 7 sind die Mengen der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [A336][PTBA] gelistet.

Tabelle 7: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [A336][PTBA]

Verbindung Name	Aliquat 336	PTBA	NaMeO
Verhältnisformel	C ₂₅ H ₅₄ NCl	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S	NaMeO
Molare Masse	404,16 g/mol	196,27 g/mol	54,02 g/mol
N= Äquivalent	1	1	1
Gewicht	5,00 g	2,43 g	0,65 g
Ausbeute	67%		

Tricaprylmethylammonium 2-(propylthio)benzoate ([A336][PTBA]) wurde mit eine Ausbeute von 67% erhalten.

Synthese von Trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio)benzoate, abgekürzt [C101][PTBA] oder NiSu008

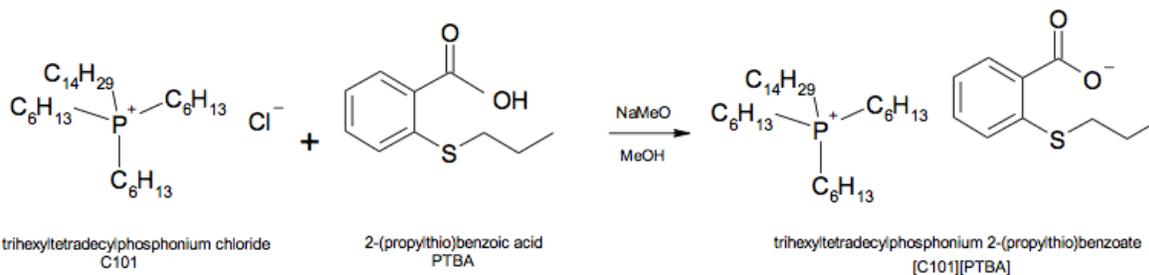


Abbildung 6: Synthese von Trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio)benzoate

In Abbildung 6 ist Synthese von Trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio)benzoate ([C101][PTBA]) aus Cyphos IL 101 und 2-(Propylthio) benzoessäure dargestellt und in Tabelle 8 sind die Mengen der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [A336][PTBA] gelistet.

Tabelle 8: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [C101][PTBA]

Verbindung Name	C101	PTBA	NaMeO
Verhältnisformel	C ₃₂ H ₆₈ ClP	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S	NaMeO
Molare Masse	519,31 g/mol	196,27 g/mol	54,02 g/mol
N= Äquivalent	1	1	1
Gewicht	5,08 g	1,92 g	0,53 g
Ausbeute	86%		

Trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio)benzoate ([C101][PTBA]) wurde mit eine Ausbeute von 86% erhalten.

Die Prozedur:

Für die Synthese von den oben erwähnten ILs wurden die unten angegebenen Prozedur Schritte durchgeführt:

- Abwiegen entweder [C101] oder [A336] in einem Rundkolben.
- Hinzufügen MeOH (75 ml) unter dem Rühren bei Raum Temperatur.
- Hinzufügen anionischen Teil der IL und NaMeO.
- Umrühren für 2 Stunden
- Abdestillieren MeOH unter Rotationsverdampfer.
- Hinzufügen Dichlormethan (30 ml) und dest. H₂O (50 ml). Zwei Phase Unterschiede sollten sichtbar sein.
- Die Lösung wird in einen Scheidetrichter geleert.
- Die wässrige Phase wird noch zwei Mal mit Dichlormethan (je 30 ml) extrahiert und die organische Phase jedes Mal in einem Erlenmeyerkolben gesammelt. Entsorgen der wässrigen Phase.
- Trocknen der organischen Phase über Na₂SO₄. Hinzufügen Na₂SO₄ bis die Lösung klar ist.
- Filtrieren der Lösung in einem abgewogenen Rundkolben.
- Abdampfen des Lösungsmittels unter Rotationsverdampfer (bei ~ 760 mbar, T = 40 °C).
- Trocknung des Produkts unter Vakuum.
- Charakterisierung: Die hergestellten ILs wurden mittels ¹H-NMR (in d⁶-DMSO) charakterisiert. Dafür wurden die Produkte in NMR-Röhrchen zwischen 3-5 mg abgewogen und in 0,6 ml DMSO aufgelöst. NMR-Röhrchen wurde oben beschriftet und vor dem Messung gut geschüttelt. Die ¹H-Spektren wurden auf einem Bruker Avance III™ 500 MHz-Spektrometer in DMSO-d₆ bei 298 K unter Verwendung von Standardpulsprogrammen bei 500.10 (¹H) aufgenommen.

2.3 Toxizitätsversuche an Algen

In dieser Master Arbeit wurden vier verschiedenen ionischen Flüssigkeiten (Abbildung 3, Abbildung 4, Abbildung 5 und Abbildung 6) synthetisiert. Da von Trihexyltetradecylphosphonium anthranilate Abk. mit [C101][Ant] oder Ant und Trihexyltetradecylphosphonium-2-hydroxy-5-nitrobenzoate Abk. mit [C101][HNBA] oder HNBA, noch keine Toxizitätsdaten vorliegend waren, wurden mit diesen ILs Toxizitätstests an einer Grünalgenspezies, *Selenastrum capricornutum* (Abbildung 7), durchgeführt. Die Algen wurden von der Algenkultursammlung der Universität Göttingen zur Verfügung gestellt.

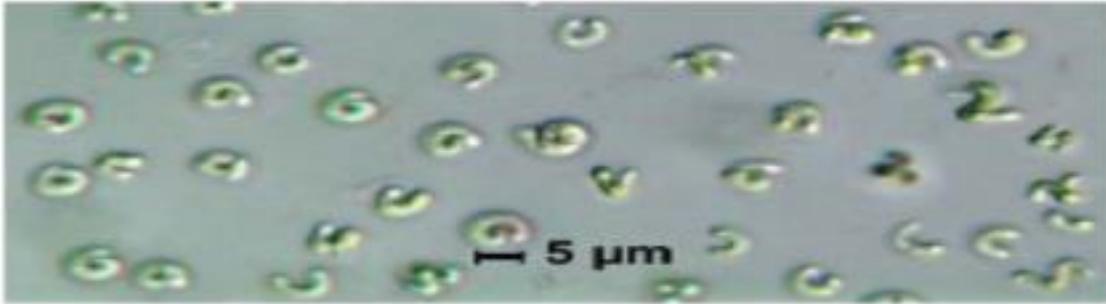


Abbildung 7: Grünalgenpezies *Selenastrum Capricornutum* (Stand: 18.10.15

http://fmp.conncoll.edu/Silicasecchidisk/LucidKeys3.5/Keys_v3.5/Carolina35_Key/Media/Htm I/Selenastrum_Main.html)

Bei *Selenastrum capricornutum* geht es um eine einzellige, nicht bewegliche, halbmond- bzw. sichelförmige Grünalge. *Selenastrum capricornutum* kommt meistens im Süßwasser vor und ihr durchschnittliches Volumen beträgt von 40 bis 60 μm^3 . Die Vorteile diese Algen sind, dass sie im Labor leicht gezüchtet werden können und dass das Wachstum schnell genug ist, um in 72 h Toxizitätstests eingesetzt werden zu können. Die Morphologie ist einheitlich und die Algen klumpen nicht zusammen. Diese Eigenschaft macht sie für die Zellzählung ideal. Als weitere besondere Eigenschaft ist die Spezies mäßig empfindlich gegenüber toxischen Substanzen. (Hall & Golding, 1998)

S. capricornutum wurde vor dem Versuch im BBM (Bold ´s Basal Medium) vorkultiviert und dasselbe Medium wurde auch für die Toxizitätstests eingesetzt. Die Zusammensetzung dieses Mediums, wie in Tabelle 9 gezeigt ist, ist in der Publikation Bischoff und Bold (1963), verändert nach Starr und Zeikus (1993) angegeben (Bischoff & Bold, 1993) (Starr & Zeikus, 1993).

Bevor der Toxizitätstest mit den ILS [C101][Ant] und [C101][HNBA] angefangen wurde, wurde die Zellkonzentration-optische Dichte Kurve, die hier als „Zellwachstum-Kurve“ genannt ist, für *Selenastrum capricornutum* ermittelt und aus der Grafik eine lineare „Zellwachstumsgleichung“ ermittelt. Das Ziel war es, mit dieser Gleichung die Zellkonzentration von Algen mit Hilfe der gemessenen optischen Dichten zu bestimmen und arbeitsaufwendige Zellzählung mittels der ermittelten Gleichung zu erleichtern (siehe Abbildung 8, Abbildung 9 und Abbildung 10).

Zuerst wurde die unter dem Mikroskop (Reihert-Jung Neovar 2; Objektiv USA AO 1022; Zellkammer 0,100 mm Tiefer Neubauer) gezählte Algenstammlösung, deren Zellkonzentration ca. 10^7 beträgt, im Bereich ca. 10^5 mit BBM verdünnt.

Herstellung von BBM (Bold's Basal Medium):

Tabelle 9: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die BBM Herstellung

Stammlösung		g/400 ml H ₂ O
A	NaNO ₃	10
B	CaCl ₂ · H ₂ O	1
C	MgSO ₄ · 7 H ₂ O	3
D	K ₂ HPO ₄ · 3 H ₂ O	3
E	KH ₂ PO ₄	7
F	NaCl	1
		g/100 ml H ₂ O
G	Thiamine	0,1
H	Biotin	0,0025
I	Vitamin B12	0,0015
J		
PIV Metalllösung (pH= 6,4) In 1 l dd H ₂ O hinzufügen 0,750 g Na ₂ EDTA sowie folgende Chemikalien und vollständig auflösen.		
FeCl ₃ · 6H ₂ O 97 mg		
MnCl ₂ · 4H ₂ O 41 mg		
ZnCl ₂ 5 mg		
CoCl ₂ · 6 H ₂ O 2 mg		
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O 4 mg		

In 940 ml dd H₂O wurden folgende Volumen von oberen Lösungen hinzugefügt:

- 10 ml von jeder Stammlösung A-F
- 1 ml von Stammlösung G
- 10 µl von jeder Stammlösung H-I
- 6 ml von Stammlösung J

Als letztes wurde BBM mit sterilem Filter Papier (Sartorius stedim) filtriert und in geschlossenen gut beschrifteten Schottflaschen von Pyrex im Kühlschrank aufbewahrt. Nach der Herstellung des BBM wurden von der Algenstammlösung drei neue Lösungen, die ca. 10⁵ Zellen pro ml Konzentrationen betragen, hergestellt.

Als Probenbehälter dienten 250 Milliliter Schottflaschen von Pyrex, auf die der Deckel nicht fest aufgesetzt wurde, um einen ausreichenden Gasaustausch zu ermöglichen. Um Fremdkontaminationen zu vermeiden, wurden alle Materialien, die mit den Algen in Kontakt kommen würden, vor dem Versuch mit EtOH gut gespült und im Trockenschrank (VWR DRY-Line) getrocknet. Die Proben wurden gleichmäßig zwischen den 58W\77 T5 Leuchtstoffröhren ständig beleuchtet und um dies zu gewährleisten, wurden sie mit einer Geschwindigkeit von 300 rpm im

Wasserbad bei 16°C Zimmertemperatur gerührt. Der Raum, in dem die Versuche durchgeführt wurden, wurde dunkel gehalten, um Einwirkung durch Fremdlicht zu vermeiden.

Die optischen Dichten wurden mit 10 ml Proben mittels UV-Vis Spektrometer (Perkin Elmer, Lambda 35) und pH-Werte an der Glaselektrode ermittelt. Die Zellzahl unter dem Mikroskop (Reihert-Jung Neovar 2) wurde mit Hilfe eines manuellen Handzählers gezählt und die Zellkonzentrationen mittels der unten angegebenen Formel berechnet. Dabei ist berücksichtigt worden, dass jede Probe von Algen drei Mal gezählt wurde.

Formel 1: Zellkonzentration-Bestimmung

$$\frac{\text{Anzahl Zellen}}{\text{Ausgezählte Fläche (mm}^2\text{)} * \text{Kammertiefe(mm)} * \text{Verdünnung}} = \text{Zellen/mL}$$

Kammertiefe:1 mm

Verdünnung:1

2.3.1 Toxizität von [C101][HNBA] und [C101][Ant] auf *Selenastrum capricornutum*

Für die Experimente mit [C101][HNBA] wurde 2,03 g der IL eingewogen und mit 100 ml Millipore-Wasser im Erlenmeyerkolben eingefüllt und mit Al-Folie gut geschlossen. Dann wurde die Mischung für 24 h am „Rotefix 32A“ Rüttler bei 250 rpm geschüttelt. Danach wurden 90 ml (3*30 ml) des wässrigen Überstandes mittels einer Pipette in Röhrchen (45 ml) transferiert. Schließlich wurde 30 min lang am „Hettich Zentrifugen“ bei 40*100 rpm zentrifugiert und weiterverwendet. Bei den [C101][Ant] Experimenten wurden 2,04 g der IL eingewogen, sowie [C101][HNBA] Experimente bei gleichen Bedingungen durchgeführt. Für beide Experimente war die Anfangskonzentration der AlgenstammLösung 10^7 Zellen pro Milliliter und sie wurde für die Toxizitätsversuche auf 10^5 Zellen pro Milliliter verdünnt.

Um statistische Ausreißer identifizieren zu können, wurden für jede der zu testenden IL-Konzentrationen drei Algenkulturen präpariert. Die Kontrollproben enthielten keine IL sondern nur Algenkulturmedium. Die Konzentrationen der verwendeten IL-Lösungen sind in nachfolgender Tabelle 10 angegeben. Die 10% IL-Mischungen wurden beispielsweise hergestellt, in dem 20 ml des IL gesättigten Wassers 170 ml Algenkulturmedium (BBM) und 10 ml *S. capricornutum*-Lösung vermischt wurde. Auf die gleiche Weise wurden die Kulturen mit IL Konzentrationen von 1%, 0,1% und 0,01% hergestellt.

Tabelle 10: Schema der Algenkulturproben (Gesamtvolumen 200 ml)

	10%IL-Mischung	1%IL-Mischung	0,1%IL-Mischung	0,01%IL-Mischung	Kontrollprobe
Mit IL gesättigtes Reinstwasser (ml)	20	2	0,2	0,02	-
<i>S. capricornutum</i> (ml)	10	10	10	10	10
BBM (ml)	170	188	190	190	190

Für die Messungen von optischen Dichten wurden von den Proben jeweils 10 ml entnommen. Nach 72 h wurden wie bei 0 h die pH-Werten, Zellzahlen und die optischen Dichten wieder gemessen.

Um die Bedingungen einer Flüssig-Flüssig-Extraktion zu simulieren, wurde untersucht, wie viel von den ionischen Flüssigkeiten [C101][HNBA] und [C101][Ant] beim Schütteln mit Wasser in die wässrige Phase ausblutet und wie toxisch die resultierende wässrige Phase für Algen ist. Um die Endkonzentrationen der IL in der wässrigen Phase zu ermitteln, wurde vor jedem Toxizitätstest der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) gemessen. Aus diesen Werten wurde anschließend die Konzentration der IL in der wässrigen Phase errechnet.

2.3.2 Messergebnisse

DOC-Messungen

In Tabelle 11 sind DOC-Werten für die HNBA und Ant bei verschiedenen Konzentrationen angegeben. Für die DOC-Proben wurden jeweils 12 ml der gesättigten wässrigen Lösungen der beiden ILs [C101][HNBA] und [C101][Ant] vor der Messung über einen Spritzenvorsatzfilter (0,2 µm PTFE Membran, VWR) filtriert.

Reines Millipore-Wasser wurde unter gleichen Bedingungen (siehe Kapitel 2.3.1) im 45 ml Zentrifugenröhrchen (aus Kunststoff) über Nacht geschüttelt und abzentrifugiert. Dann wurde es durch den Spritzenvorsatzfilter filtriert. Der DOC-Wert von reinem Millipore-Wasser ist kleiner als 1 mg/l (0,9 mg/l) und daher vernachlässigbar.

DOC-Werte wurden mit einem nicht dispersiven Infrarotdetektor (NDIR) in einem TOC-VCPH von Shimadzu bestimmt. Zum Zentrifugieren wurde eine Rotefix 32A Kleincentrifuge von Hettich verwendet. Als Rüttler diente ein Heidolph Vibramax100.

Tabelle 11: DOC-Werten für die [C101][HNBA] und [C101][Ant] bei verschiedenen Konzentrationen in den wässrigen Phasen

% IL Konzentration	DOC _{[C101][HNBA]} (mg/l)	DOC _{[C101][Ant]} (mg/l)
100% IL bei 25°C gesättigte wässrige IL Lösung	129	387
	0,03 mol/l [C101][HNBA]	0,03 mol/l [C101][Ant]
10% IL	12,9	38,7
1% IL	1,29	3,87
0,1% IL	0,129	0,387
0,01% IL	0,0129	0,0387

Die Wachstumstabelle von *S. capricornutum* im BBM

Die Zellkonzentrationen von *S. capricornutum*-Proben, die keine ILs enthielten, im BBM wurden mittels schon erwähnten „Formel 1“ berechnet. Die optischen Dichten und pH-Werte wurden wie die Zellzahl von *S. capricornutum* mit der zunehmenden Zeit gemessen und in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Optische Dichte, Zellkonzentration und pH-Werten von *Selenastrum capricornutum* als Funktion der Zeit

Probe Name	Uhrzeit (h)	Zellzahl	Quadratzahl (mm ³)	Zellkonzentration (ml ⁻¹)	Durchschnittliche Zellkonzentration (ml ⁻¹)	Optische Dichte (A)	pH
<i>S. capricornutum</i> -1	0	142	9	1,58E+05	1,29E+05	0,055	6,21
	0	112	9	1,24E+05			
	0	93	9	1,03E+05			
<i>S. capricornutum</i> -2	0	118	9	1,31E+05	1,41E+05	0,056	6,23
	0	143	9	1,59E+05			
	0	121	9	1,34E+05			
<i>S. capricornutum</i> -3	0	116	9	1,29E+05	1,19E+05	0,054	6,25
	0	113	9	1,26E+05			
	0	93	9	1,03E+05			
<i>S. capricornutum</i> -1	4	112	9	1,24E+05	1,34E+05	0,107	
	4	128	9	1,42E+05			
	4	121	9	1,34E+05			
<i>S. capricornutum</i> -2	4	139	9	1,54E+05	1,50E+05	0,094	
	4	124	9	1,38E+05			
	4	142	9	1,58E+05			
<i>S. capricornutum</i> -3	4	167	9	1,86E+05	1,73E+05	0,07	
	4	184	9	2,04E+05			
	4	116	9	1,29E+05			
<i>S. capricornutum</i> -1	24	107	9	1,19E+05	1,27E+05	0,029	6,27
	24	110	9	1,22E+05			
	24	126	9	1,40E+05			
<i>S. capricornutum</i> -2	24	152	9	1,69E+05	1,44E+05	0,033	6,20
	24	136	9	1,51E+05			
	24	102	9	1,13E+05			
<i>S. capricornutum</i> -3	24	147	9	1,63E+05	1,48E+05	0,032	6,16
	24	139	9	1,54E+05			
	24	114	9	1,27E+05			
<i>S. capricornutum</i> -1	32	163	9	1,81E+05	1,94E+05	0,149	
	32	157	9	1,74E+05			
	32	205	9	2,28E+05			

Probe Name	Uhrzeit (h)	Zellzahl	Quadratzahl (mm ³)	Zellkonzentration (ml ⁻¹)	Durchschnittliche Zellkonzentration (ml ⁻¹)	Optische Dichte (A)	pH	
<i>S. capricornutum</i> -2	32	194	9	2,16E+05	2,44E+05	0,176		
	32	225	9	2,50E+05				
	32	160	6	2,67E+05				
<i>S. capricornutum</i> -3	32	127	6	2,12E+05	1,98E+05	0,17		
	32	133	6,75	1,97E+05				
	32	112	6	1,87E+05				
<i>S. capricornutum</i> -1	46	101	3	3,37E+05	3,05E+05	0,128	6,33	
	46	108	3,6	3,00E+05				
	46	117	4,2	2,79E+05				
<i>S. capricornutum</i> -2	46	112	3,6	3,11E+05	3,11E+05	0,179	6,34	
	46	115	3,6	3,19E+05				
	46	127	4,2	3,02E+05				
<i>S. capricornutum</i> -3	46	123	4,2	2,93E+05	2,93E+05	0,224	6,29	
	46	114	4,2	2,71E+05				
	46	113	3,6	3,14E+05				
<i>S. capricornutum</i> -1	52	106	3	3,53E+05	3,42E+05	0,119		
	58	115	3,6	3,19E+05				
	64	106	3	3,53E+05				
<i>S. capricornutum</i> -2	70	106	4,8	2,21E+05	2,36E+05	0,178		
	76	109	4,8	2,27E+05				
	82	109	4,2	2,60E+05				
<i>S. capricornutum</i> -3	88	116	3	3,87E+05	3,21E+05	0,091		
	94	105	3,6	2,92E+05				
	100	103	3,6	2,86E+05				
<i>S. capricornutum</i> -1	119	111	1,5	7,40E+05	6,54E+05	0,119	6,59	
	119	139	2,25	6,18E+05				
	119	136	2,25	6,04E+05				
<i>S. capricornutum</i> -2	119	186	2,25	8,27E+05	7,17E+05	0,138	6,65	
	119	156	2,25	6,93E+05				
	119	142	2,25	6,31E+05				
<i>S. capricornutum</i> -3	119	149	2,25	6,62E+05	6,55E+05	0,119	6,68	
	119	140	2,25	6,22E+05				
	119	102	1,5	6,80E+05				
<i>S. capricornutum</i> -1	135	170	0,75	2,27E+06	2,11E+06	0,217	6,75	
	135	134	0,75	1,79E+06				
	135	170	0,75	2,27E+06				
<i>S. capricornutum</i> -2	135	137	0,75	1,83E+06	1,73E+06	0,201	6,71	
	135	120	0,75	1,60E+06				
	135	133	0,75	1,77E+06				
<i>S. capricornutum</i> -3	135	125	0,75	1,67E+06	1,80E+06	0,187	6,67	
	135	147	0,75	1,96E+06				
	135	132	0,75	1,76E+06				
<i>S. capricornutum</i> -1	203	219	0,5	4,38E+06	4,05E+06	0,272	7,3	
	203	174	0,5	3,48E+06				
	203	215	0,5	4,30E+06				
<i>S. capricornutum</i> -2	203	115	0,25	4,60E+06	4,35E+06	0,233	7,5	
	203	123	0,3125	3,94E+06				
	203	141	0,3125	4,51E+06				
<i>S. capricornutum</i> -3	203	105	0,25	4,20E+06	4,12E+06	0,212	7,1	
	203	108	0,25	4,32E+06				
	203	120	0,3125	3,84E+06				
<i>S. capricornutum</i> -1	210	102	0,25	4,08E+06	4,05E+06	0,291		
	210	116	0,3125	3,71E+06				
	210	109	0,25	4,36E+06				
<i>S. capricornutum</i> -2	210	117	0,3125	3,74E+06	3,97E+06	0,253		
	210	102	0,25	4,08E+06				
	210	102	0,25	4,08E+06				
<i>S. capricornutum</i> -3	210	112	0,25	4,48E+06	4,71E+06	0,222		
	210	114	0,25	4,56E+06				
	210	127	0,25	5,08E+06				

Probe Name	Uhrzeit (h)	Zellzahl	Quadratzahl (mm ³)	Zellkonzentration (ml ⁻¹)	Durchschnittliche Zellkonzentration (ml ⁻¹)	Optische Dichte (A)	pH
<i>S. capricornutum</i> -1	253	152	0,25	6,08E+06	5,55E+06	0,368	7,06
	253	131	0,25	5,24E+06			
	253	133	0,25	5,32E+06			
<i>S. capricornutum</i> -2	253	143	0,25	5,72E+06	5,79E+06	0,393	7,15
	253	140	0,25	5,60E+06			
	253	151	0,25	6,04E+06			
<i>S. capricornutum</i> -3	253	156	0,25	6,24E+06	5,75E+06	0,417	7,10
	253	113	0,25	4,52E+06			
	253	162	0,25	6,48E+06			
<i>S. capricornutum</i> -1	282	141	0,25	5,64E+06	6,23E+06	0,3155	7,22
	282	172	0,25	6,88E+06			
	282	154	0,25	6,16E+06			
<i>S. capricornutum</i> -2	282	178	0,25	7,12E+06	6,99E+06	0,359	7,30
	282	190	0,25	7,60E+06			
	282	156	0,25	6,24E+06			
<i>S. capricornutum</i> -3	282	144	0,25	5,76E+06	5,39E+06	0,321	7,24
	282	120	0,25	4,80E+06			
	282	140	0,25	5,60E+06			
<i>S. capricornutum</i> -1	300	180	0,25	7,20E+06	7,33E+06	0,38	7,28
	300	175	0,25	7,00E+06			
	300	195	0,25	7,80E+06			
<i>S. capricornutum</i> -2	300	132	0,25	5,28E+06	6,43E+06	0,381	7,35
	300	191	0,25	7,64E+06			
	300	159	0,25	6,36E+06			
<i>S. capricornutum</i> -3	300	156	0,25	6,24E+06	6,53E+06	0,348	7,28
	300	166	0,25	6,64E+06			
	300	168	0,25	6,72E+06			
<i>S. capricornutum</i> -1	351	255	0,25	1,02E+07	1,09E+07	0,46	
	351	289	0,25	1,16E+07			
	351	275	0,25	1,10E+07			
<i>S. capricornutum</i> -2	351	251	0,25	1,00E+07	9,97E+06	0,503	
	351	247	0,25	9,88E+06			
	351	250	0,25	1,00E+07			
<i>S. capricornutum</i> -3	351	257	0,25	1,03E+07	1,11E+07	0,451	
	351	284	0,25	1,14E+07			
	351	291	0,25	1,16E+07			

Auswertung und Interpretation der Messkurven

Die Messdaten, die mittels UV-Vis Spektrometer und Mikroskop erhalten wurden, wurden in Abbildung 8, Abbildung 9 und Abbildung 10 als Zellwachstumskurven von einzelligen Grünalgen erstellt. Auf den x-Achsen sind die optischen Dichten von *S. capricornutum* gegeben und die y-Achsen zeigen, wie viel Algenzellen pro ml vorhanden sind.

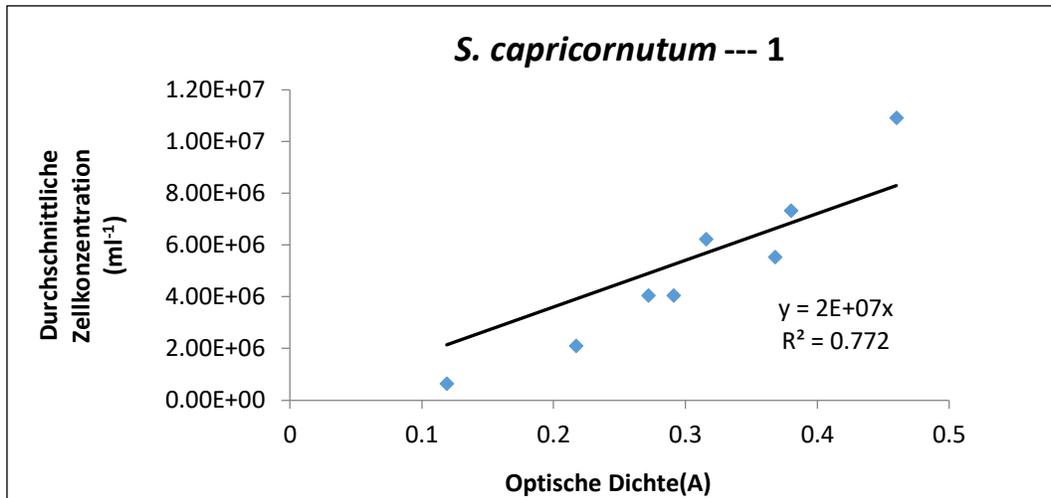


Abbildung 8: Die Zellwachstumskurve von *S. capricornutum* (Probe1)

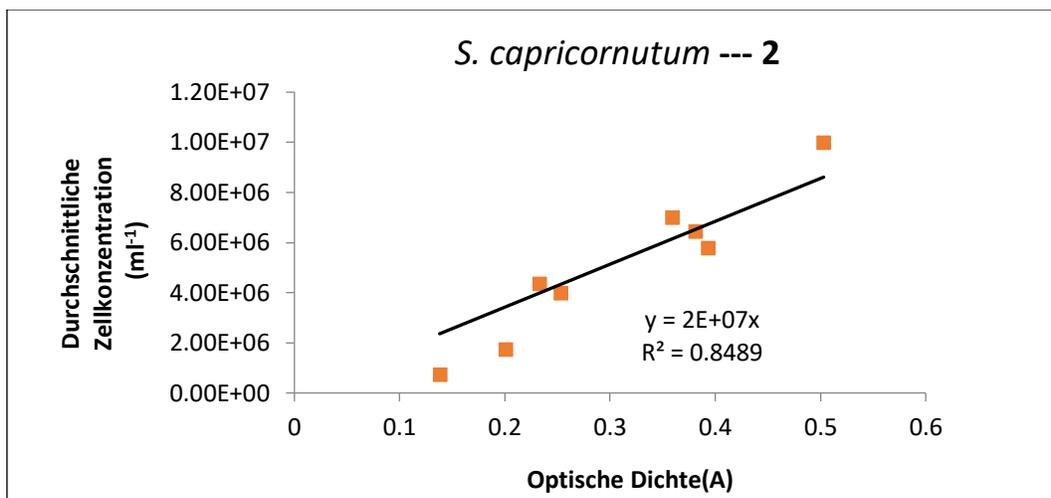


Abbildung 9: Die Zellwachstumskurve von *S. capricornutum* (Probe2)

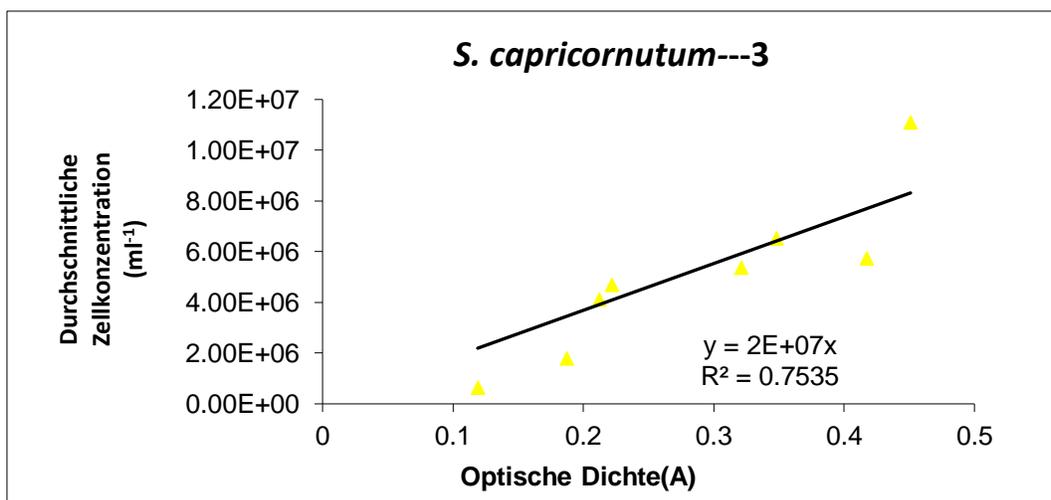


Abbildung 10: Die Zellwachstumskurve von *S. capricornutum* (Probe3)

Wie schon erwähnt wurde, dass die Zellkonzentration-optische Dichte Kurve, die hier als „Zellwachstum-Kurve“ genannt ist, für *Selenastrum capricornutum* ermittelt und aus der Grafik eine lineare „Zellwachstumsgleichung“, in Abbildung 8, Abbildung 9 und Abbildung 10 gab, für drei *S. capricornutum* Proben erstellt.

2.3.3 Resultate der Toxizitätstests

Die Ergebnisse der Toxizitätstest von [C101][HNBA] und [C101][Ant] an der Alge *S. capricornutum* sind in den Tabelle 13 & Tabelle 14 zusammengefasst und in den nachfolgenden Abbildung 11 & Abbildung 13 für optische Dichte und Abbildung 12 & Abbildung 14 für die Zellkonzentration gegen Zeit dargestellt. Anhand dieser Tabelle 13 & Tabelle 14 sind zu erkennen, dass die Zellkonzentrationen von Grünalgen mit Hilfe der Zellzahl mit der obigen Gleichung (Formel 1) berechnet wurden.

Toxizitätstest-Resultate für [C101][HNBA] bei *Selenastrum capricornutum*

Tabelle 13 sind die Toxizitätstest-Messergebnisse für *Selenastrum capricornutum* für die mit [C101][HNBA] inkubierten Proben, die verschiedene IL Konzentrationen enthielten, angegeben. Für den 72 stündigen Test wurde sowohl am Anfang (bei 0 h) als auch am Ende (bei 72 h) die Zellzahl bestimmt und die optische Dichte gemessen. Die Zellkonzentration wurde mit Formel 1 mit Hilfe der gezählten Zellzahl und mit der Zellwachstumsgleichung ermittelt.

Tabelle 13: Messergebnisse von Toxizitätstest für [C101][HNBA] bei *S.capricornutum*

Probe	Uhrzeit (h)	Durchschnittlicher Zellzahl	Quadrat-zahl (mm ²)	Zellkonzentration (ml ⁻¹)	Zellkonz. Mit der Gleichung $y = 2E+07x$	Optische Dichte (A)	Durchschnittliche optische Dichte (A)
10% IL							
1	0	193	3	6,43E+05	1,46E+06	0,073	0,09
2	0				2,68E+06	0,134	
3	0				1,00E+06	0,050	
1% IL	0						
1	0				2,54E+06	0,127	0,09
2	0	141	2,25	6,27E+05	1,30E+06	0,065	
3	0				1,62E+06	0,081	
0,10% IL	0						
1	0	119	2,25	5,29E+05	1,42E+06	0,071	0,04
2	0				3,60E+06	0,180	
3	0				9,40E+05	0,047	
0,01% IL	0						
1	0	152	2,25	6,76E+05	9,00E+05	0,045	0,08
2	0				1,26E+06	0,063	
3	0				2,58E+06	0,129	
Kontroll	0						
1	0	137	2,25	6,09E+05	9,40E+05	0,047	0,04
2	0				7,00E+05	0,035	
3	0				8,60E+05	0,043	
10% IL	72						
1	72	118	3	3,93E+05	5,00E+05	0,025	0,03
2	72				7,20E+05	0,036	
3	72				6,20E+05	0,031	
1% IL	72						
1	72				2,40E+06	0,120	0,13
2	72	100	0,75	1,33E+06	3,22E+06	0,161	
3	72				2,00E+06	0,100	
0,10% IL	72						
1	72	169	0,75	2,25E+06	1,96E+06	0,098	0,09
2	72				1,72E+06	0,086	
3	72				1,86E+06	0,093	
0,01% IL	72						
1	72	171	0,75	2,28E+06	2,16E+06	0,108	0,12
2	72				2,34E+06	0,117	
3	72				2,70E+06	0,135	
Kontroll	72						
1	72	132	0,75	1,76E+06	2,14E+06	0,107	0,11
2	72				2,16E+06	0,108	
3	72				2,14E+06	0,107	

Graphische Darstellung der Toxizitätsresultate für [C101][HNBA] bei *Selenastrum capricornutum*

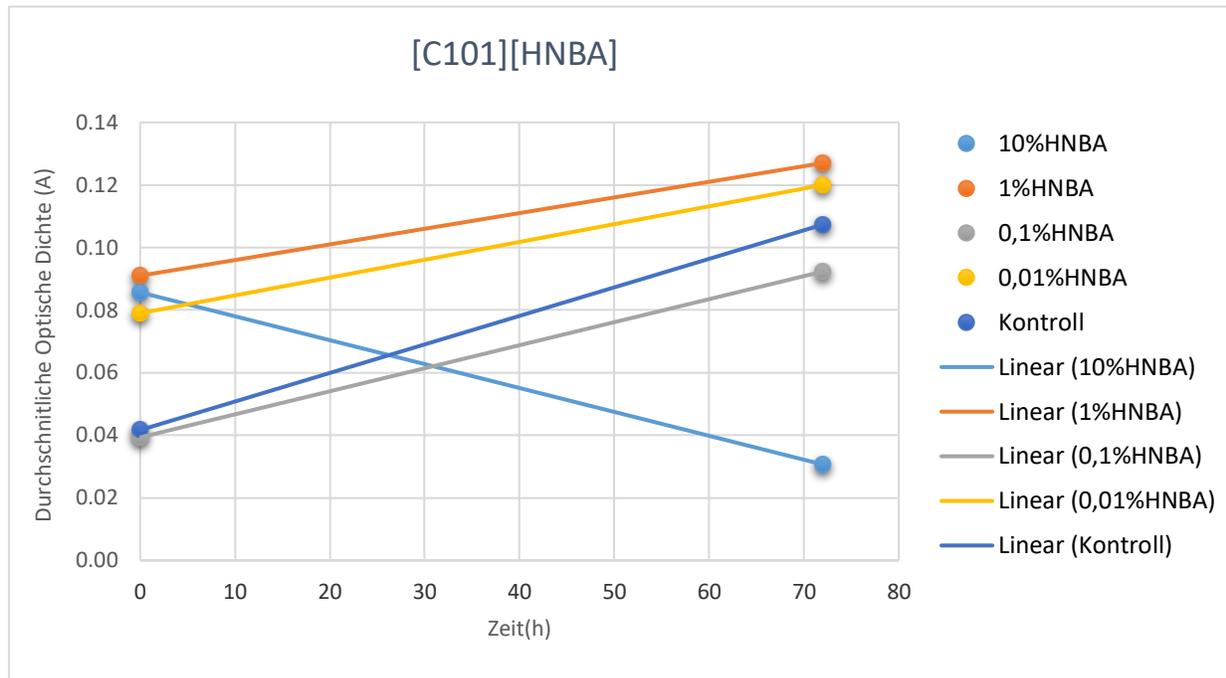


Abbildung 11: Die optische Dichte-Zeit Graphik für *Selenastrum capricornutum* bei den mit [C101][HNBA] inkubierten Proben.

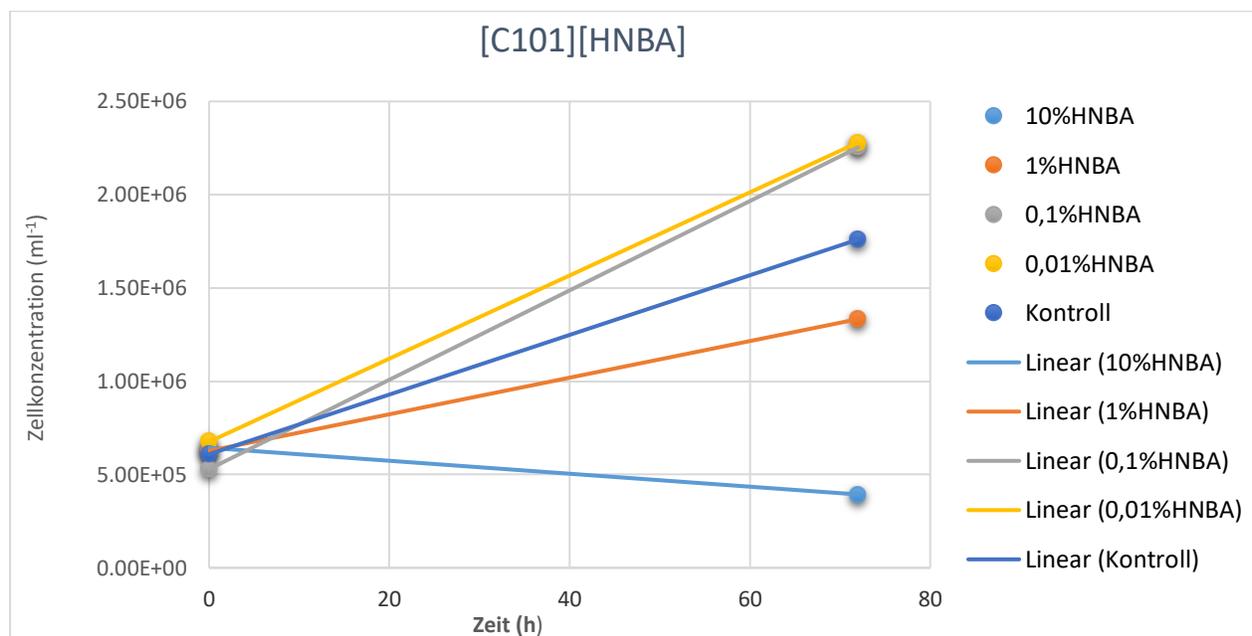


Abbildung 12: Die Zellkonzentration-Zeit Graphik für *Selenastrum capricornutum* bei den mit [C101][HNBA] inkubierten Proben.

In Abbildung 11 wurde optische Dichte von *Selenastrum capricornutum* bei den mit [C101][HNBA] inkubierten Proben gegen die Zeit dargestellt, in Abbildung 12 die Zellkonzentration. Anhand der graphischen Darstellungen der Ergebnisse ist zu erkennen, dass für die Toxizitätsresultate mit den optischen Dichten nicht so korrekte Messergebnisse im Vergleich mit den Zellkonzentrationswerten erhalten wurden. Diese IL ist mit den Konzentrationen 0,1% und 0,01% noch nicht toxisch für *S. capricornutum*, aber bei hohen HNBA Konzentrationen wie 1% ist das Wachstum gehemmt, bei 10% IL ist diese IL toxisch für die Alge. Die Bedeutung der %IL -Angaben ist Tabelle 11 zu entnehmen.

Toxizitätsresultate für [C101][Ant] bei *Selenastrum capricornutum*

In Tabelle 14 sind die Toxizitätstest-Messergebnisse für *Selenastrum capricornutum* bei den mit [C101][Ant] inkubierten Proben, die verschiedene Konzentrationen an IL enthielten, angegeben. Für den 72 stündigen Test wurde sowohl am Anfang (bei 0 h) als auch am Ende (bei 72 h) die Zellzahl bestimmt und die optische Dichte gemessen. Die Zellkonzentration wurde mit Formel 1 mit Hilfe der gezählten Zellzahl und mit der Zellwachstumsgleichung ermittelt.

Tabelle 14: Messergebnisse von Toxizitätstest für [C101][Ant] bei *S.capricornutum*

Probe	Uhrzeit (h)	Zellzahl	Quadratzahl (mm ²)	Zellkonzentration ml ⁻¹	Zellkonz./ml Mit der Gleichung $y = 2E+07x$	Optische Dichte (A)	Durchschnittliche optische Dichte (A)
10%							
1	0	107	3,6	2,97E+05	1,06E+06	0,053	0,049
2	0				7,80E+05	0,039	
3	0				1,10E+06	0,055	
1%							
1	0				7,60E+05	0,038	0,044
2	0	105	3,6	2,92E+05	6,40E+05	0,032	
3	0				1,22E+06	0,061	
0,1%							
1	0				6,00E+05	0,03	0,048
2	0	105	3	3,50E+05	1,06E+06	0,053	
3	0				1,24E+06	0,062	
0,01%							
1	0				1,60E+06	0,08	0,050
2	0	116	4,2	2,76E+05	6,80E+05	0,034	
3	0				7,00E+05	0,035	
Kontroll							
1	0				6,20E+05	0,031	0,037
2	0	111	3	3,70E+05	7,00E+05	0,035	
3	0				9,00E+05	0,045	
10%							
1	72	59	6	9,83E+04	1,00E+06	0,05	0,043
2	72				5,40E+05	0,027	
3	72				1,04E+06	0,052	
1%							
1	72				5,80E+05	0,029	0,036
2	72	108	4,2	2,57E+05	7,80E+05	0,039	
3	72				8,20E+05	0,041	
0,1%							
1	72				2,74E+06	0,137	0,087
2	72	208	2,25	9,24E+05	1,20E+06	0,06	
3	72				1,26E+06	0,063	
0,01%							
1	72				1,90E+06	0,095	0,091
2	72	123	0,75	1,64E+06	1,66E+06	0,083	
3	72				1,90E+06	0,095	
Kontroll							
1	72				2,12E+06	0,106	0,093
2	72	119	0,75	1,59E+06	1,60E+06	0,08	
3	72				1,88E+06	0,094	

Graphische Darstellung der Toxizitätsresultate für [C101][Ant] bei *Selenastrum capricornutum*

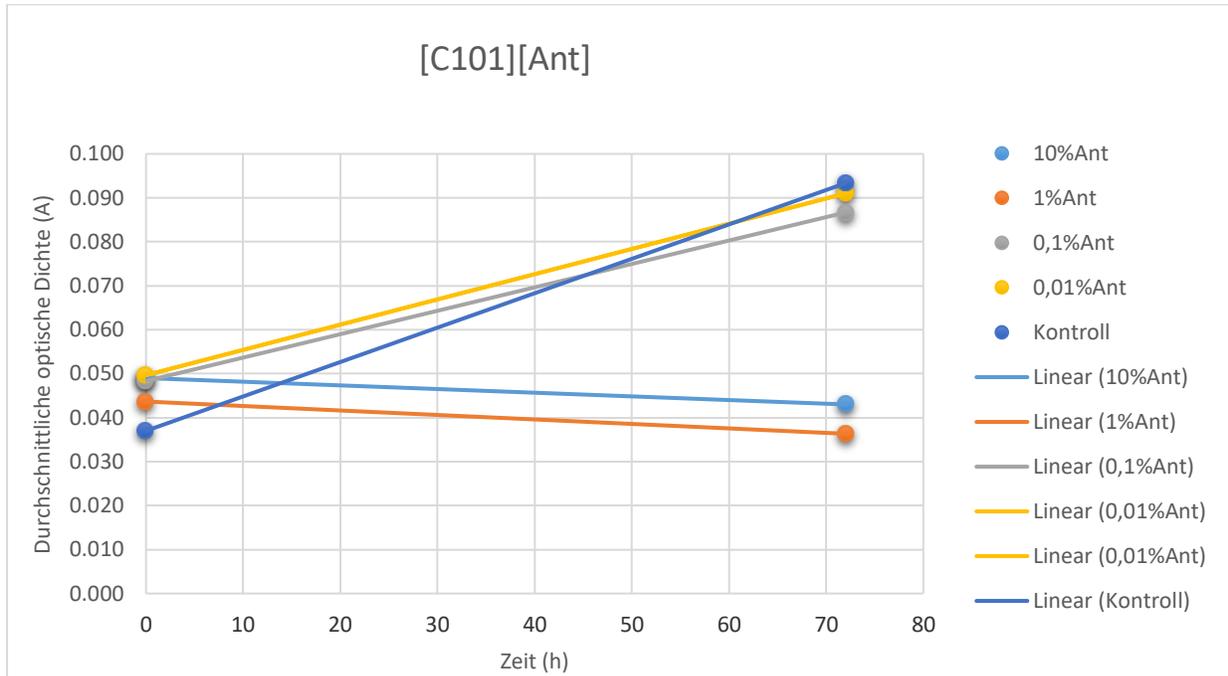


Abbildung 13: Die optischen Dichte-Zeit Graphik für *Selenastrum capricornutum* bei den mit [C101][Ant] inkubierten Proben

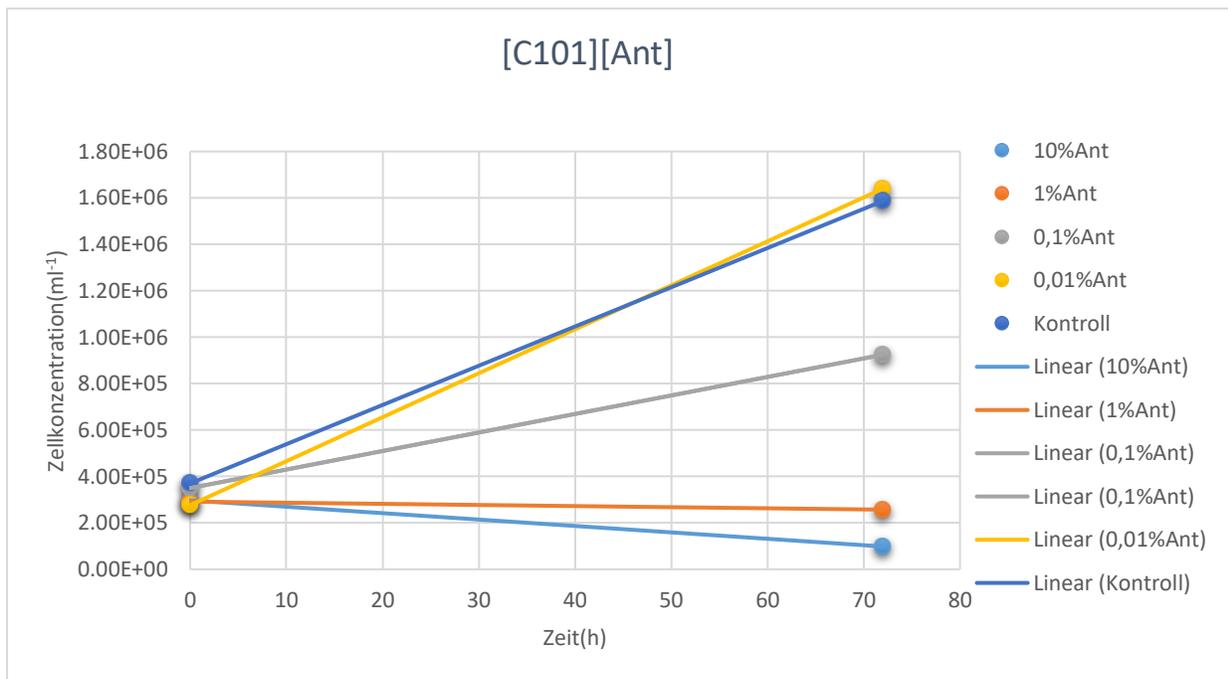


Abbildung 14: Die Zelldichte-Zeit Graphik für *Selenastrum capricornutum* bei den mit [C101][Ant] inkubierten Proben

In Tabelle 13 wurde die optische Dichte von *Selenastrum capricornutum* bei den mit [C101][Ant] inkubierten Proben gegen Zeit dargestellt. Anhand der graphischen Darstellung der Messungen (Abbildung 13 & Abbildung 14) ist zu erkennen, dass für die Toxizitätsresultate mit den optischen Dichten im Vergleich mit den Zellkonzentrationswerten weniger korrekte Messergebnisse erhalten wurden. Diese IL wirkt mit den Konzentrationen 0,1% und 0,01% nicht toxisch auf *S. capricornutum*, aber bei hohen HNBA Konzentrationen wie 1% oder 10% IL ist eine toxische Wirkung zu beobachten. Die Bedeutung der %IL-Angaben ist Tabelle 11 zu entnehmen.

2.4 Entfernen von Uran aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von an Aktivkohle immobilisierten ionischen Flüssigkeiten

2.4.1 Vorbereitung der Aktivkohle

Vor der Immobilisierung der ionischen Flüssigkeiten wurde die Oberfläche der Aktivkohle aktiviert. Dazu wurde 40 g Aktivkohle mit 800 ml 1 M HCl unter Verwendung eines Rückflusskühlers etwa zwei Stunden lang bei 50°C im Wasserbad gerührt. Für die gleichmäßige Wärmeverteilung wurde ein Magnetrührer (Heidolph MR Hei Standard) verwendet. Danach wurde über einen Papierfilter abfiltriert. Der Rückstand wurde mit viel Millipore-Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet, solange bis die ganze Kohle zur Trocknung kam, was in etwa vier Tage lang gedauert hat. Dieser Schritt wurde nochmals durchgeführt, um insgesamt 80 g Aktivkohle aktivieren zu können.

Auf diesem Weg wurde Aktivkohle, Sigma-Aldrich, granular, 4-8 mesh, aktiviert, welche in dieser Arbeit als Kohle* abgekürzt ist. Die aktivierte Aktivkohle enthielt vor der Immobilisierung der ILs noch ca. 20% w/w Wasser.

2.4.2 Immobilisierung der ionischen Flüssigkeiten

Nach der Vorbereitung der Aktivkohle wurde die Immobilisierung der IL durchgeführt. Für die Immobilisierung wurden 2 g ionische Flüssigkeit in 100 ml Methanol vollständig gelöst, dann wurden 10 g aktivierte Aktivkohle hinzugefügt. Anschließend wurde diese Mischung unter Verwendung eines Rückflusskühlers 5 Stunden lang bei 50°C im Wasserbad auf dem Magnetrührer (RCT basic IKAMAG® safety control) im Abzug gerührt. Nachher wurde das Lösungsmittel (Methanol) über einen Papierfilter abfiltriert und der Feststoff (Aktivkohle + IL) im Trockenschrank (VWR DRY-Line) bei ca. 45° bis zur Gewichtskonstanz (7 Tage) getrocknet. Danach wurde dieser Feststoff im Exsikkator über Silikagel ausgekühlt. 50 mL des Filtrats (IL gelöst in Methanol) wurde bis zur Trockene eingedampft und die im Methanol gelöste Restmenge von IL durch abwägen bestimmt.

Insgesamt wurden vier immobilisierte ILs erhalten. Diese sind: Kohle*@Ant, Kohle*@HNBA, Kohle*@NiSu007 und Kohle*@NiSu008. Für die immobilisierte IL auf Aktivkohle wurde folgende

Schreibweise „Kohle*@IL“ als Abkürzung verwendet. Die Kohle*@IL wurden fünf Mal abgewogen. Diese Schritte wurden möglichst schnell durchgeführt und Adsorbens in der Zwischenzeit immer im Exsikkator gelassen. Auf diese Weise wurde die durchschnittliche Masse von den Feststoffen bestimmt (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Massen von IL (in 100 mL Methanol vor der Immobilisierung), Kohle* und Kohle*@IL ($\pm 5\%$)

	m_{K^*} (g)	m_{IL} (g)	$m_{IL@K^*}$ (g)
Kohle*@ Ant	10,16	2,03	10,04
Kohle*@HNBA	10,08	2,03	9,95
Kohle*@NiSu007	10,04	2,03	10,04
Kohle*@NiSu008	10,13	2,09	10,12

Die fertige Kohle*@IL enthielt in der Trockenmasse ca. 2 % w/w IL.

wobei:

m_{K^*}aktivierte Aktivkohle vor der Immobilisierung in Gramm

$m_{IL@K^*}$bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Masse der immobilisierten IL mitsamt Aktivkohle in Gramm

m_{IL} eingesetzte Masse der IL vor der Immobilisierung in Gramm (gelöst im 100 ml Methanol)

2.4.3 Vorbereitung der Säule

Zuerst wurde die oben vorbereitete Portion für Kohle*@Ant (10,04 g) und Kohle*@HNBA (9,95 g) in einem verschlossenen Gefäß mit Mineralwasser (Römerquelle still; pH 7,2) so lange auf das Vibramax (Vibramax100, Heidolph) geschüttelt, bis sie nicht mehr aufschwamm. In fünf Tagen wurde das Mineralwasser zweimal abdekantiert und durch neues ersetzt. Dasselbe wurde mit ca. 40 g vorbereiteter aktivierter Aktivkohle durchgeführt, um wassergesättigte „Kohle*“ als Referenzsubstanz herzustellen. Danach wurde je eine Chromatographie-Säule (1,5x50 cm, Econo-Column™ chromatography columns, Bio-Rad), die als „Säule Ant“ und „Säule HNBA“ bezeichnet sind, zur Hälfte mit wassergesättigter „Kohle*“ gefüllt, darüber wurde bis zur vollständigen Füllung wassergesättigte Kohle*@IL geschichtet. Eine dritte Chromatographie-Säule, die als „Säule K“ bezeichnet ist, wurde mit wassergesättigter „Kohle*“ vollständig gefüllt. Zuletzt wurden die beiden „Kohle*@IL“ Säulen sowie die „Kohle*“ Säule je fünf Stunden mit Hilfe einer HPLC-Pumpe mit Mineralwasser (Römerquelle still, pH 7,2) mit Fließgeschwindigkeit etwa 0,5 ml/min gespült. Es war hier wichtig, dass die Säulen frei von Luftblasen waren. Jede der IL-Säulen enthielt ca. 200 mg ionische Flüssigkeit, immobilisiert auf ca. 10 g Aktivkohle.

Der gleiche Versuch wurde auch mit Kohle*@NiSu007 und Kohle*@NiSu008 durchgeführt. Aus zeitlichen Grunde wurde in dem Fall eine kleine Chromatographie Säule (1,5x23 cm Econo-Column™ chromatography columns, Bio-Rad) verwendet. Hierbei wurden die Säulen bis zur

vollständigen Füllung mit wassergesättigter Kohle*^{@NiSu007} oder Kohle*^{@NiSu008} gefüllt. Die dritte Säule wurde mit wassergesättigter „Kohle*“ vollständig gefüllt. Jede dieser IL-Säulen enthielt ca. 200 mg ionische Flüssigkeit, immobilisiert auf ca. 10 g Aktivkohle (siehe Tabelle 15). Nach Beendigung der Säulen-Experimente wurden die Flüssigkeitsvolumina für die chromatographischen Säulen bestimmt, um das Totvolumen abschätzen zu können. Die große Säulenkapazität ist ca. 55 ml und die kleine Säulenkapazität ist ca. 20 ml. Für die Bestimmungen von Säulen-Flüssigkeitsvolumina wurden Säulen-Flüssigkeiten (bereits in den Säulen vorhandene Uranyl-Lösung) über Nacht durchlaufen gelassen.

2.4.4 Uranyl-Lösung

In der nachfolgenden Arbeitsvorschrift wurde die Uranyl-Lösung hergestellt. Für die Herstellung wurde ein kommerziell erhältliches, natürliches Mineralwasser (Römerquelle still) verwendet. Die Zusammensetzung dieses Mineralwassers ist in Tabelle 16 angeführt. Zunächst wurde zu 500 ml des Mineralwassers in einem Glasgefäß Uranyl Nitrat Lösung $UO_2(NO_3)_2$ hinzugefügt. Dann wurde mit Hilfe eines Magnetrührers gut gemischt. Hierbei beträgt die Urankonzentration dieser Lösung („Uran-Probe“) 20,84 mg/l (0,4168 mg/20 ml). Die Uran-Probe kam in eine saubere, beschriftete Vorratsflasche.

Tabelle 16: Nährwerttabelle von Römerquelle Mineralwasser still (Stand 18.06.2018 <https://www.roemerquelle.at/de-AT/>)

Mineralzusammensetzung	mg/l
Calcium (Ca^{+2})	132,0
Magnesium (Mg^{+2})	63,0
Natrium (Na^{+1})	16,2
Kalium (K^{+1})	2,6
Hydrogencarbonat (HCO_3^-)	413,0
Sulfat (SO_4^{2-})	267,0
Chlorid (Cl^-)	5,1
Fluorid (F^-)	0,3

Römerquelle Mineralwasser still enthält keine Kohlensäure¹.

2.4.5 Extraktionsversuche

Die jeweilige Säule wurde mit der HPLC-Pumpe (Merck, Hitachi, L-6000A Pump und Pump P-6000 Pharmacia) verbunden (siehe Abbildung 15) und die „Uran-Probe“ wurde ununterbrochen mit der Fließgeschwindigkeit von ca. 0,1 ml/min von oben auf die Säule aufgebracht, sodass diese ständig durchströmt war. Die Säule verlassende Eluat wurde laufend in Portionen von 20 ml gesammelt. Mit den gesammelten Eluat-Proben (je 20 ml, fortlaufend nummeriert) wurden

¹ Detaillierte Informationen finden Sie auf: <https://at.coca-colahellenic.com/de/produktportfolio/mineralwasser/>

Uranbestimmungen mittels LSC²-Messmethode durchgeführt, sowie die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs mittels DOC-Messungen.



Abbildung 15: U-238 Extraktionsversuchsordnung links für große Säulen, rechts für kleine Säulen

2.4.6 Regeneration den Säulen (Uran-Rückgewinnung)

Die Rückextraktionsexperimente wurden durchgeführt, um die mögliche Wiederverwendbarkeit der ILs zu untersuchen. Dafür wurde 100 ml verdünnte HNO₃ verwendet. Die Konzentration der HNO₃ betrug für Säule Ant, Säule HNBA und Säule K 0,05 M und für die Säule NiSu007, Säule NiSu008 und Säule K 0,5 M. Die HNO₃ wurde zu den Adsorbens nach der Beendigung der Extraktionsversuche gegeben. Der gesamte Inhalt der Säule wurde jeweils in ein Becherglas transferiert und mit 100 ml verdünnter HNO₃ über Nacht bei 300 rpm/min geschüttelt. Am nächsten Tag wurden die Proben bei 3500 rpm/min für 30 min. zentrifugiert. Für die LSC-Messung

² Liquid Scintillation Counting = Flüssigszintillationsspektroskopie

wurde 3 ml der wässrigen Phase entnommen und 17 ml HiSafell® zugegeben, um die Ausbeute von Uran zu bestimmen. Dann wurden die Feststoffe mit Römerquelle still Mineralwasser versetzt und über Nacht geschüttelt. Die Feststoffe wurden zweimal pro Tag mit neuem Mineralwasser versetzt, bis der pH-Wert 7,2 betrug. Danach wurden die Säulen wieder gleichermaßen, wie im Kapitel „2.4.3 Vorbereitung der Säule“ erklärt wurde, befüllt, um die Uran-Extraktion mittels der regenerierten Säulen testen zu können.

2.4.7 Messergebnisse

LSC-Messung von Uran-238

Messlösungen wurden in 20 ml Kunststoff LSC-Gefäßen vorbereitet. Die Mischung war 5 ml Probe und 15 ml Cocktail-Lösung. Dieses Mischverhältnis wurde im Zuge dieser Masterarbeit bei der Vorbereitung fast aller LSC-Proben verwendet. Nur für die Rückretraktionen wurden 3 ml Probe und 17 ml Cocktaillösung gemischt.

Nach der Aufnahme von Spektren wurden die gemessenen cpm-Werte (counts per minute) zur Auswertung von U-238 Konzentration in mg/l 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 entspricht einem Aliquot von 5 ml. Aus diesem Wert wurde die Uran-Konzentration für das gesamte Probevolumen (20 ml) berechnet.

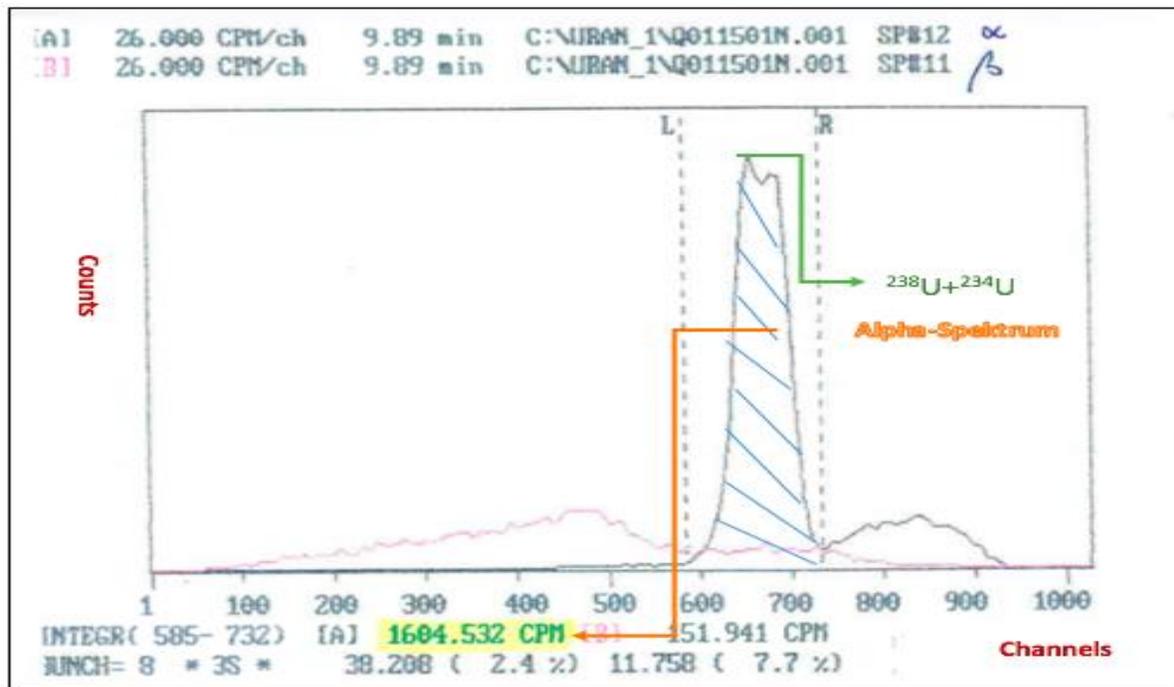


Abbildung 16: LSC-Spektrum von U-238 (Alpha, schwarz) und die Tochternukliden Th-234 und Pa-234 (Beta, rot)

In Abbildung 16 ist der α -Peak zu sehen. Dieser besteht aus den Radionukliden U-238 und U-234, die sich im Gleichgewicht befinden. Mit dem LSC Verfahren ist eine Trennung dieser zwei Radionukliden nicht möglich. Der Messwert ist für beide Radionukliden U-238 und U-234, darum wurde nur die Hälfte der Aktivität bei den Berechnungen angenommen.

Die Aktivität für 1 μg U-238 wurde mittels folgender Formel berechnet.

Die Formel dafür lautet (Formel 2):

$$A(t) = \lambda \cdot N(t) \rightarrow \lambda \cdot \frac{m}{M} \cdot N_L$$

A(t).....Aktivität in Bq; 1 μg ^{238}U entspricht 12,3 mBq; 1cpm=0.0167 Bq

λZerfallskonstante ($\frac{\ln 2}{T_{1/2}}$; $T_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9 \text{ a}$)

N(t)Die Anzahl Atome zur Zeit „t“

DOC-Messergebnisse

Wie schon bereits erwähnt, um ein Maß für das Leaching (Ausbluten in die wässrige Phase) der ionischen Flüssigkeit aus der festen Kohle* @IL Phase zu finden, wurde der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) in die Säule verlassenden Eluat gemessen. Aus diesen Werten wurde anschließend die Konzentration der IL in der wässrigen Phase abgeschätzt.

[Entfernen von Uran aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von an Aktivkohle immobilisierten ionischen Flüssigkeiten: \[C101\]\[Ant\], \[C101\]\[HNBA\]](#)

Hierbei wurden für die Experimente größere Chromatographie Säulen (1,5x50 cm, Econo-Column™ chromatography columns, Bio-Rad) verwendet. Die Versuche sind dann als beendet zu betrachten, wenn sich die Uran-Konzentration der gesammelten, durch die Säule geflossenen 20ml-Proben-Aliquote (des Eluats) nicht mehr von der ursprünglichen Konzentration der ununterbrochen mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,1 ml/min aufgebrachten Uran-Probe (20,84 mg/l) unterscheidet. Für manche Versuche wurden weitere Proben gesammelt, obwohl sie schon die ursprüngliche Uran-Konzentration erreicht hatten oder sogar überschritten.

Tabelle 17: U-238 und DOC-Messwerten für Säule K-Proben

Probe (20ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 (µg/20ml)	U-238 (µg/l)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
1	1	2,71	135	0,14	1,6
3	2,5	6,78	339	0,34	2,3
5	32,5	88,09	4405	4,40	3,0
7	67	181,61	9080	9,08	1,4
9	67	181,61	9080	9,08	1,6
11	106	287,32	14366	14,37	1,6
13	135	365,93	18296	18,30	2,3
15	152	412,01	20600	20,60	1,4
17	131	355,08	17754	17,75	<0,5
19	142	384,90	19245	19,25	0,7
21	170	460,80	23040	23,04	0,6
22	156	422,85	21142	21,14	2,2
23	183	496,03	24802	24,80	
Rückextraktion	47	1062 µg			

Die Messunsicherheiten sind:

Zählrate Uran / 5 ml \leq 1 cpm \rightarrow 1 sigma-Wert 10%

Zählrate Uran zwischen 1 cpm und 10 cpm \rightarrow 1 sigma-Wert 5%

Zählrate Uran größer als 10 cpm \rightarrow 1 sigma-Wert 3%

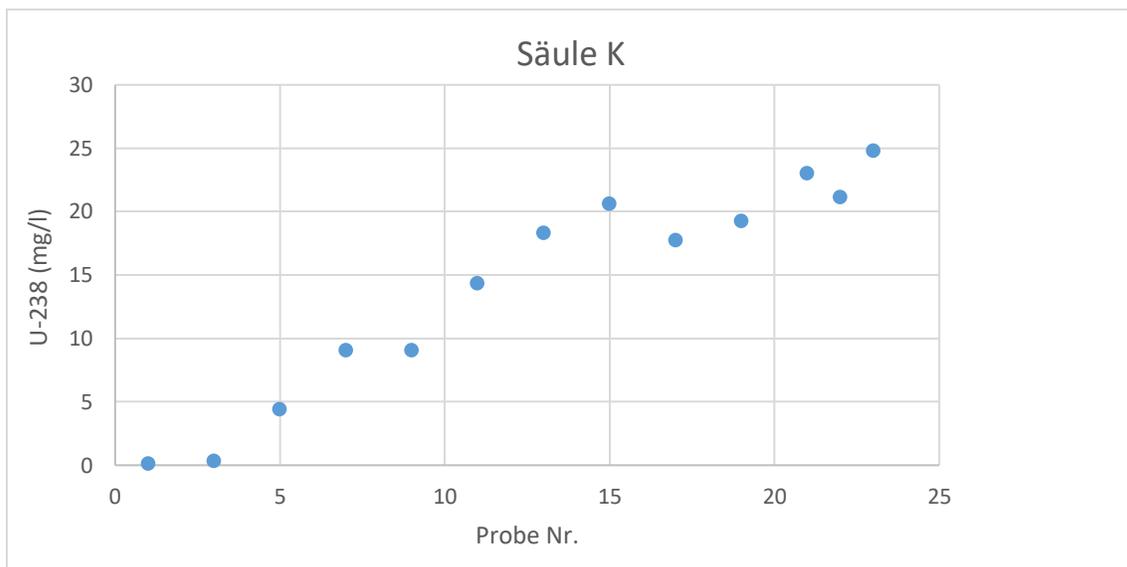


Abbildung 17: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule K

Tabelle 18: U-238 und DOC-Messwerten für Säule Ant-Proben

Probe 20ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 (µg/20ml)	U-238 (µg/l)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
1	0,2	0,54	27	0,03	3,0
3	5,7	15,45	772	0,8	2,9
5	0,2	0,54	27	0,03	4,9
7	0,1	0,27	14	0,01	4,7
9	0,1	0,27	14	0,01	2,5
11	0,2	0,54	27	0,03	3,2
13	0,1	0,27	14	0,01	2,6
15	0,1	0,27	14	0,01	3,1
17	0,16	0,43	22	0,02	0,7
19	0,1	0,27	14	0,01	9,7
21	0,15	0,41	20	0,02	<0,5
23	0,16	0,43	22	0,02	0,7
25	31,50	85,38	4269	4,27	0,8
27	96,20	260,76	13038	13,04	0,7
30	42	113,84	5692	5,69	0,9
32	39	105,71	5286	5,29	1,6
34	68	184,32	9216	9,22	1,2
36	80	216,85	10842	10,84	1,0
Rückextraktion	180	4066 µg			

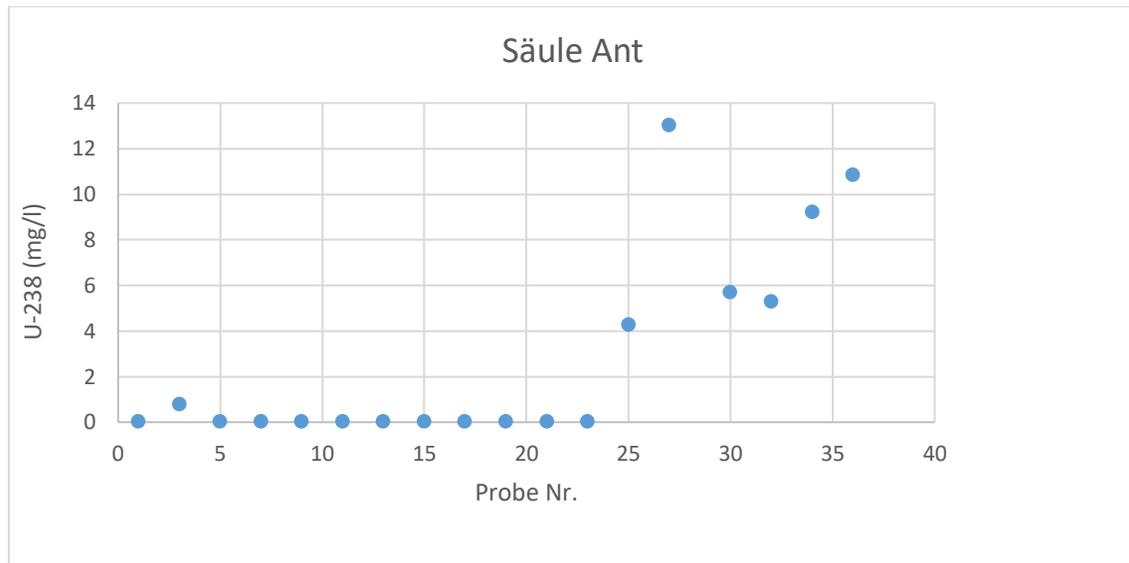


Abbildung 18: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule Ant

Tabelle 19: U-238 und DOC-Messwerten für Säule HNBA-Proben

Probe (20ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 (µg/20ml)	U-238 (µg/l)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
1	0,1	0,27	14	0,01	2,5
3	0,1	0,27	14	0,01	2,8
5	0,2	0,54	27	0,03	1,6
7	-	-	-	-	4,0
9	0,2	0,54	27	0,03	1,8
11	0,2	0,54	27	0,03	2,2
13	0,2	0,54	27	0,03	1,4
15	0,1	0,27	14	0,01	1,5
17	0,2	0,54	27	0,03	5,4
19	0,2	0,54	27	0,03	1,7
21	0,49	1,33	66	0,07	<0,5
23	1,2	3,25	163	0,16	0,5
25	12,8	34,70	1735	1,73	
27	9,8	26,56	1328	1,33	
29	124	336,11	16805	16,81	
31	243	658,67	32933	32,93	0,6
33	238	645,12	32256	32,26	0,5
35	265	718,30	35915	35,92	0,6
37	155	420,14	21007	21,01	<0,5
39	81	219,56	10978	10,98	0,6
41	43	116,55	5828	5,83	0,5
43	22	59,63	2982	2,98	<0,5
Rückextraktion	281	6538 µg			

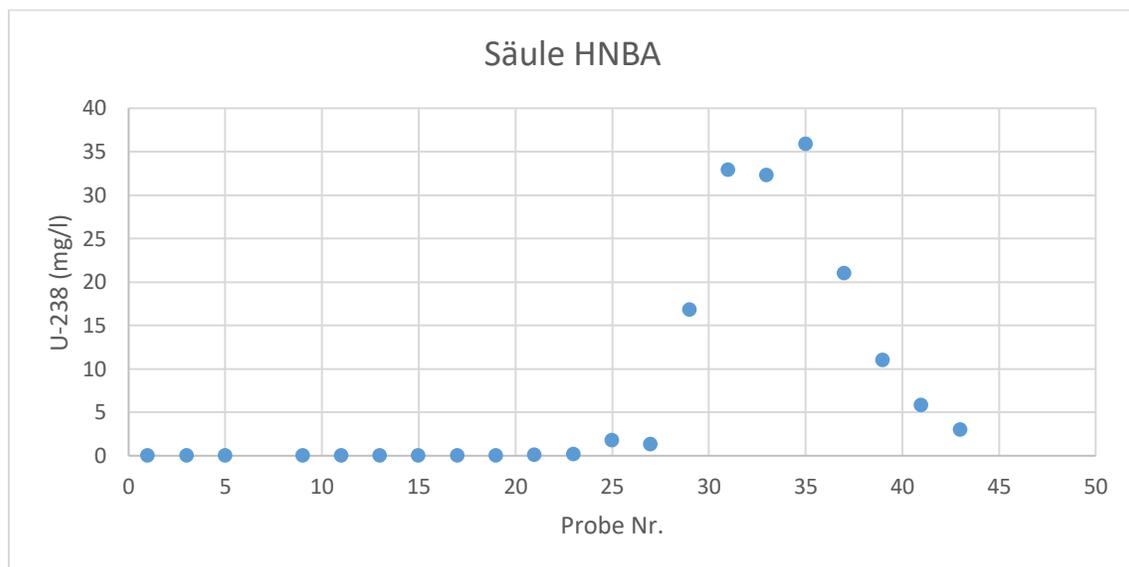


Abbildung 19: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule HNBA

In den Tabelle 17, Tabelle 18 und Tabelle 19 sind die U-238 Konzentrationen und DOC-Werte der gesammelten durchgelaufenen Eluat-Proben zusammengefasst und in den Abbildung 17, Abbildung 18 und Abbildung 19 ist die U-238 Konzentration gegen die Probenfraktion-Nummer als Graphik dargestellt. Außerdem sind die rückextrahierten Uran-Gehalte in der letzten Reihe der Tabelle 17, Tabelle 18 und Tabelle 19 in μg angegeben. Die Werte sind gesamt rückgewonnene U-238 Mengen von Säule Ant, Säule HNBA, Säule K, die jeweils in einem Schritt in 100 ml HNO_3 rückextrahiert wurden.

DOC- und LSC-Messergebnisse für die regenerierten Säulen

Nach Beendigung der Extraktionsversuche wurden die Säulen mit 100 ml HNO_3 (0,05 mg/l) regeneriert, wie oben im Kapitel „2.4.6 Regeneration den Säulen (Uran-Rückgewinnung)“ erklärt wurde, und nach Regenerierung der Säulen wurden nochmals Extraktionsversuche wiederholt um die Wiederverwendbarkeit ILs überprüfen zu können. Dafür wurden für die regenerierte Säule Ant, Säule HNBA und Säule K jeweils zehn Proben gesammelt. In Tabelle 20, Tabelle 21 und Tabelle 22 sind U-238 Konzentrationen und DOC-Werten in gesammelten Säulen-Proben (jeweils 20 ml) nach Regenerierung angegeben und in Abbildung 20, Abbildung 21 und Abbildung 22 ist die U-238 Konzentration gegen die Probenfraktion-Nummer als Graphik dargestellt. Hierbei wurden für DOC-Messungen Acrodisc® PSF syringe filters, Pall, Spritzenvorsatzfiltern verwendet.

Tabelle 20: U-238 und DOC-Messwerten für regenerierte Säule K-Proben

Probe (20 ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 (µg/20 ml)	U-238 (µg/l)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
RE1	3	8,13	407	0,41	6,6
RE2	2,3	6,23	17	0,02	4,6
RE3	7	18,97	51	0,05	4,5
RE4	25,9	70,20	190	0,19	4,3
RE5	69	187,03	507	0,51	4,2
RE6	94,6	256,42	695	0,70	5,7
RE7	170	460,80	1249	1,25	5,0
RE8	237	642,40	1741	1,74	4,7
RE9	225	609,88	1653	1,65	6,1
RE10	228	618,01	1675	1,68	4,9

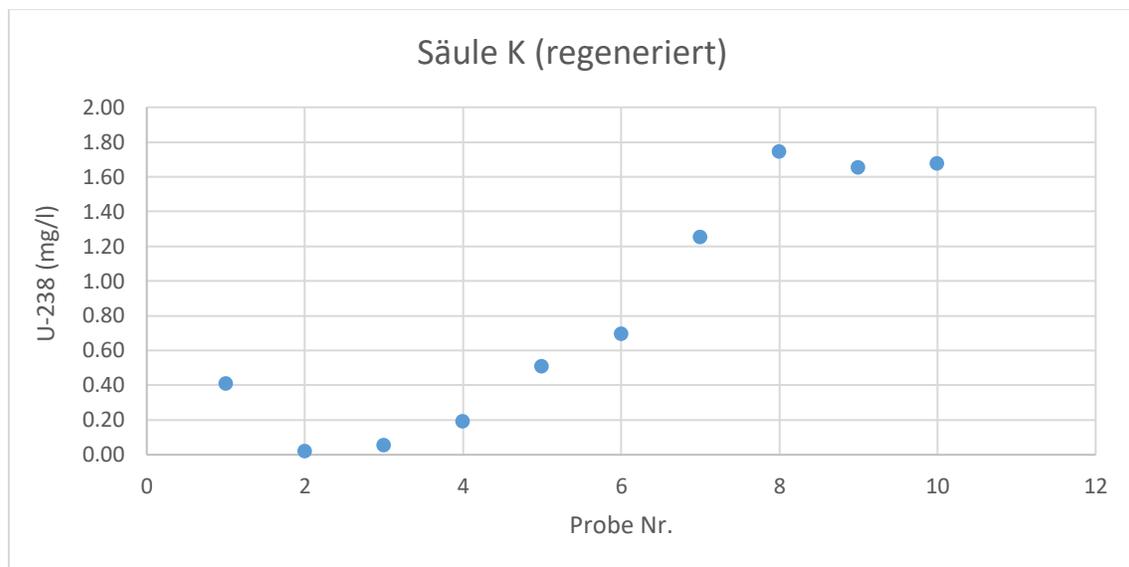


Abbildung 20: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule K (regeneriert)

Tabelle 21: U-238 und DOC-Messwerten für regenerierte Säule Ant-Proben

Probe (20ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 ($\mu\text{g}/20\text{ ml}$)	U-238 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
RE1	29,57	80,15	4008	4,01	5,8
RE2	6,481	17,57	878	0,88	5,9
RE3	5,2	14,09	705	0,70	5,5
RE4	14,1	38,22	1911	1,91	4,9
RE5	15,3	41,47	2074	2,07	5,7
RE6	9,4	25,48	1274	1,27	4,7
RE7	5	13,55	678	0,68	4,7
RE8	5,4	14,64	732	0,73	4,9
RE9	5,4	14,64	732	0,73	4,5
RE10	3,5	9,49	474	0,47	4,8

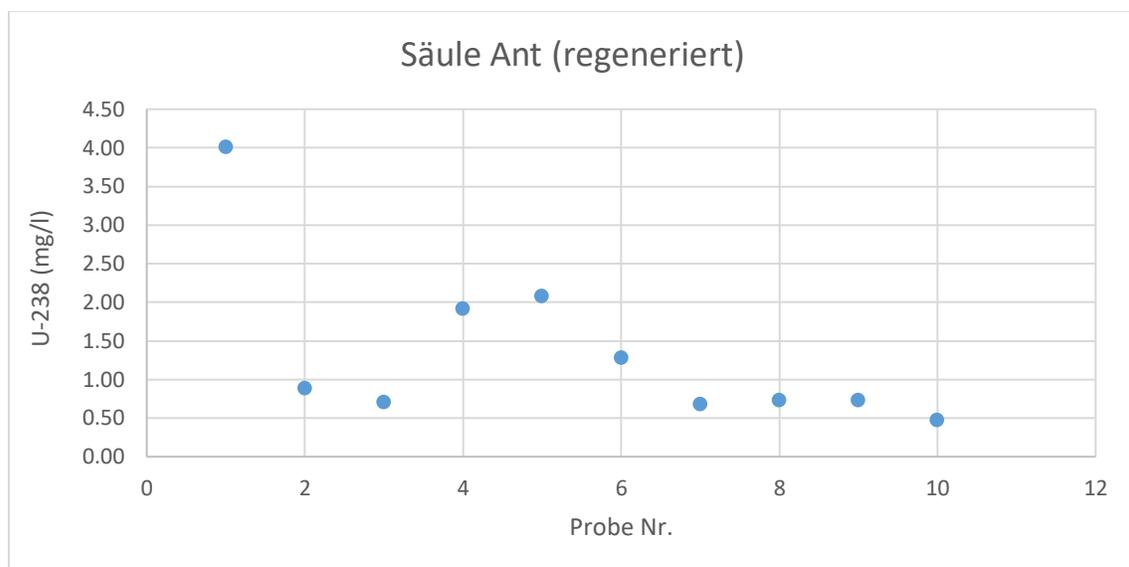


Abbildung 21: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule Ant (regeneriert)

Tabelle 22: U-238 und DOC-Messwerten für regenerierte Säule HNBA-Proben

Probe (20ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 (µg/20ml)	U-238 (µg/l)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
RE1	2,309	6,26	313	0,31	5,2
RE2	0,8	2,17	108	0,11	6,7
RE3	0,5	1,36	68	0,07	5,0
RE4	0,6	1,63	81	0,08	6,2
RE5	1	2,71	135	0,14	4,8
RE6	1,2	3,25	163	0,16	5,1
RE7	1,2	3,25	163	0,16	5,3
RE8	1,3	3,52	176	0,18	5,0
RE9	1	2,71	135	0,14	5,2
RE10	0,6	1,63	81	0,08	5,1

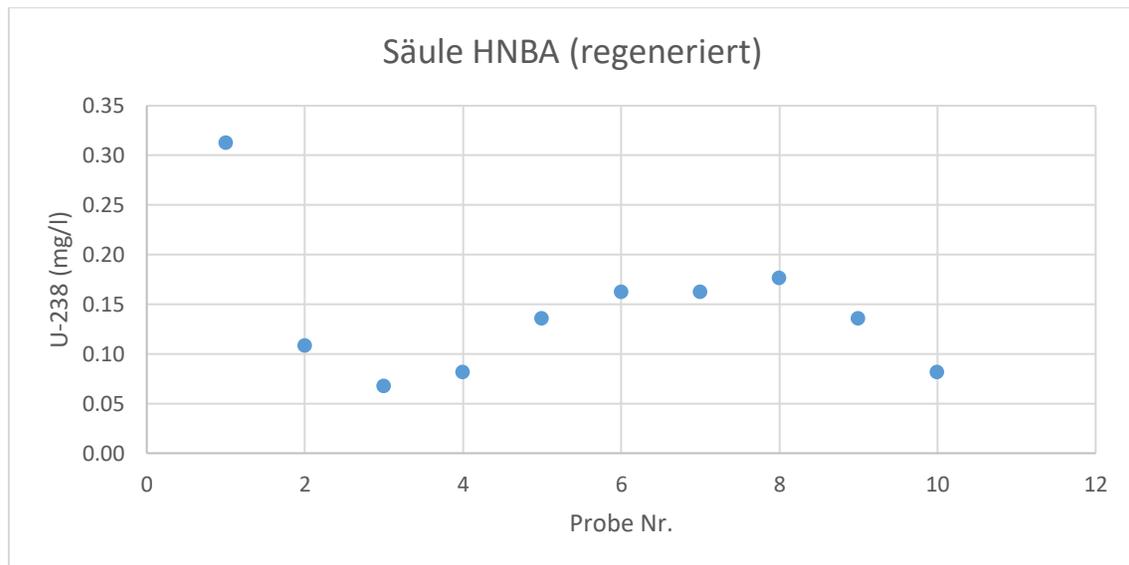


Abbildung 22: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule HNBA (regeneriert)

Entfernen von Uran aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von an Aktivkohle immobilisierten ionischen Flüssigkeiten: NiSu007 ([A336][PTBA]) und NiSu008 ([C101][PTBA])

Hierbei wurden für die Experimente kleinere Chromatographie Säule (1,5x23 cm, Econo-Column™ chromatography columns, Bio-Rad) verwendet, um die Zeit effektiv verwenden zu können. Die Versuche sind ebenfalls wie erste Extraktionsversuche als beendet zu betrachten, wenn die Uran-Konzentration nach der Säule sich nicht mehr von der ursprünglichen Konzentration in der Uran Probe (20,84 mg/l) unterscheidet. Für manche Versuche wurden wieder weitere Proben gesammelt, obwohl sie schon die ursprüngliche Uran-Konzentration überschritten. Hierbei wurden für die DOC-Messungen Chromafil® 0-20/15 MS PTFE Spritzenvorsatzfilter verwendet.

Tabelle 23: U-238 und DOC-Messwerten für Säule K-Proben

Probe (20ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 (µg/20ml)	U-238 (µg/l)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
1	4,7	12,74	637	0,64	1,6
2	90	243,95	12198	12,20	0,7
3	175	474,35	23717	23,72	0,7
4	210	569,22	28461	28,46	0,9
5	170	460,80	23040	23,04	0,6
6	228	618,01	30900	30,90	0,7
7	224	607,17	30358	30,36	0,9
8	215	582,77	29139	29,14	0,6
9	220	596,33	29816	29,82	<0,5
10	224	607,17	30358	30,36	0,6
11	220	596,33	29816	29,82	0,7
12	220	596,33	29816	29,82	0,5
13	218	590,90	29545	29,55	<0,5
Rückextraktion	33	447 µg			

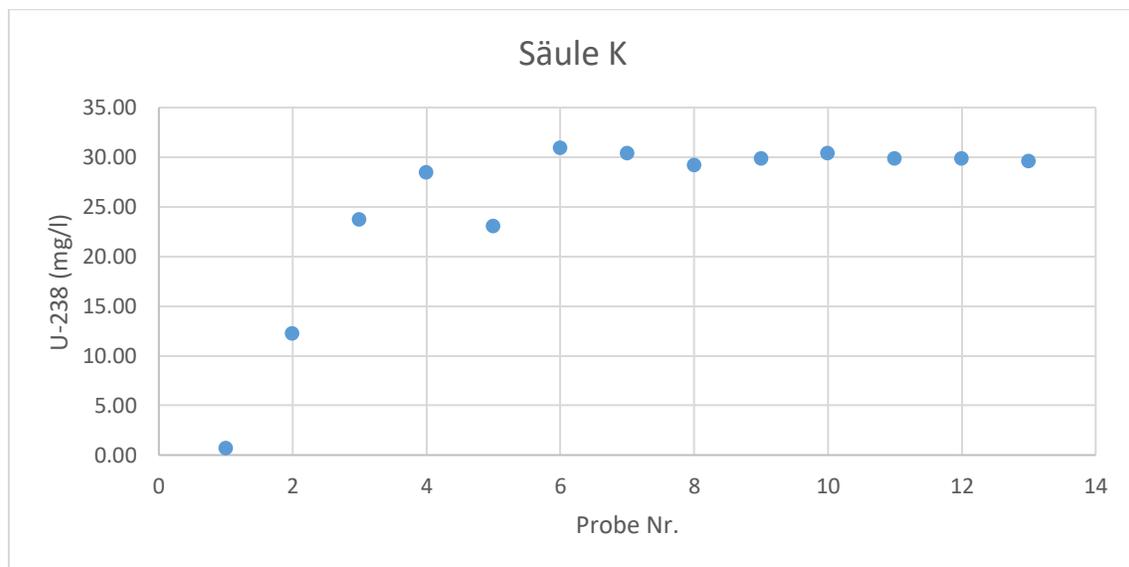


Abbildung 23: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule K

Tabelle 24: U-238 und DOC-Messwerten für Säule NiSu007-Proben

Probe (20ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 (µg/20 ml)	U-238 (µg/l)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
1	3,4	9,22	461	0,46	24,6
2	3	8,13	407	0,41	25
3	2,7	7,32	366	0,37	26,4
4	3,7	10,03	501	0,50	24,2
5	4,2	11,38	569	0,57	25,1
6	3,2	8,67	434	0,43	26,2
7	3	8,13	407	0,41	24,4
8	2,7	7,32	366	0,37	23,5
9	3	8,13	407	0,41	21,9
10	9,6	26,02	1301	1,30	18,3
11	56	151,79	7590	7,59	15,9
12	153	414,72	20736	20,74	16,9
13	199	539,40	26970	26,97	16,6
14	265	718,30	35915	35,92	15,3
15	224	607,17	30358	30,36	13,6
16	206	558,38	27919	27,92	12,3
17	196	531,27	26564	26,56	-
18	182	493,32	24666	24,67	-
Rückextraktion	350	4743 µg			

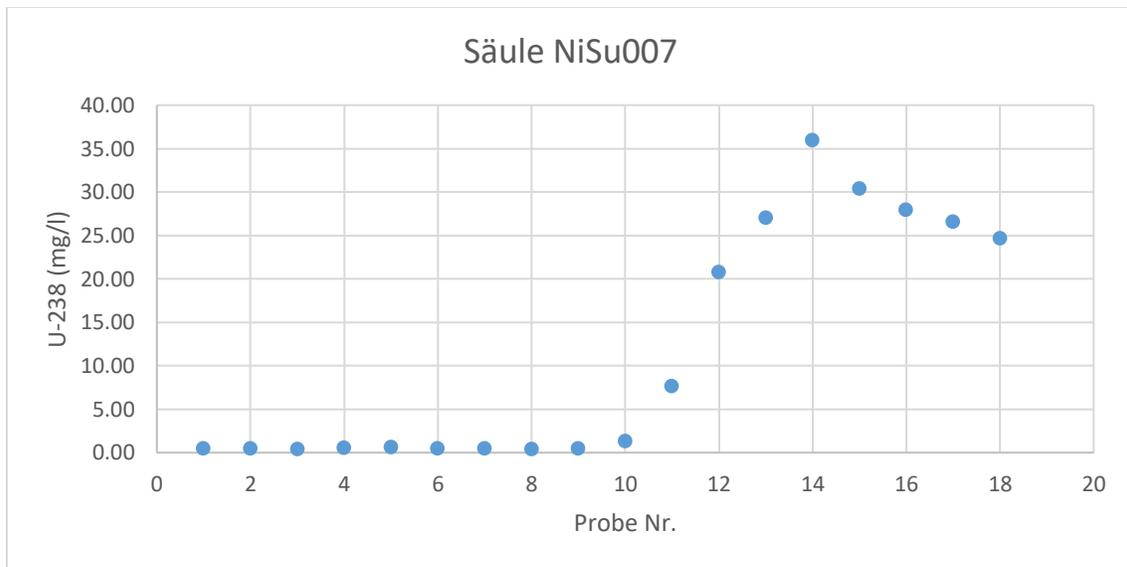


Abbildung 24: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule NiSu007

Tabelle 25: U-238 und DOC-Messwerten für Säule NiSu008-Proben

Probe (20ml) Nr.	Uran (cpm) / 5 ml	U-238 (µg/20ml)	U-238 (µg/l)	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)
1	1,2	3,25	163	0,16	12,4
2	0,9	2,44	122	0,12	10,2
3	0,8	2,17	108	0,11	10
4	0,7	1,90	95	0,09	8,6
5	0,5	1,36	68	0,07	9,9
6	0,3	0,81	41	0,04	8,2
7	0,3	0,81	41	0,04	7,5
8	0,3	0,81	41	0,04	7,6
9	0,4	1,08	54	0,05	9,2
10	0,4	1,08	54	0,05	8,3
11	1,2	3,25	163	0,16	9,1
12	31	84,03	4201	4,20	16,9
13	163	441,82	22091	22,09	23,4
14	74	200,58	10029	10,03	
Rückextraktion	425	5760 µg			

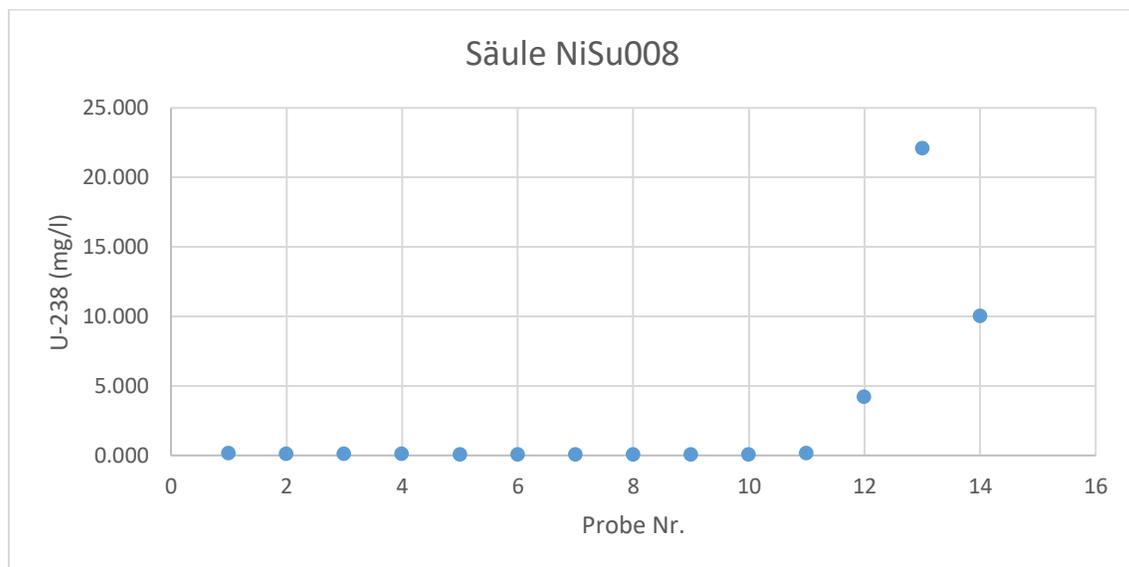


Abbildung 25: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule NiSu008

In Tabelle 23, Tabelle 24 und Tabelle 25 sind U-238 Konzentrationen und DOC-Werten von den gesammelten Säulen-Proben zusammengefasst und in Abbildung 23, Abbildung 24 und Abbildung 25 ist die U-238 Konzentration gegen die Probenfraktion-Nummer als Graphik dargestellt. Außerdem wurden die rückextrahierten Uran-Gehalte in der letzten Reihe der Tabelle 23, Tabelle

24 und Tabelle 25 in µg angegeben. Die Werte sind gesamt rückgewonnene U-238 Mengen von Säule NiSu007, Säule Nisu008, Säule K, die jeweils in 100 ml HNO₃ rückextrahiert wurden.

LSC-Messergebnisse für die regenerierten Säulen

Nach Beendigung der Extraktionsversuche wurden die Säulen mit 100 ml HNO₃ (0,5 mol/l) regeneriert, wie oben im Kapitel „2.4.6 Regeneration den Säulen (Uran-Rückgewinnung)“ erklärt wurde, und nochmals Extraktionsversuche durchgeführt um die Wiederverwendbarkeit der immobilisierten ILs überprüfen zu können. Dafür wurden für die regenerierten Säulen Säule NiSu007, Säule NiSu008 und Säule K jeweils zwei Proben gesammelt. In Tabelle 26 sind U-238 Konzentrationen (mg/l) in gesammelten Säulen-Proben (jeweils 20 ml) nach der Regenerierung angegeben.

Tabelle 26: LSC-Messergebnisse für die regenerierten Säulen

Probe (20ml) Nr.	Säule K U-238 (mg/l)	Säule NiSu007 U-238 (mg/l)	Säule NiSu008 U-238 (mg/l)
1	0,53	0,00	0,00
2	1,31	0,00	0,37

2.5 Toxizitätstest mit ausgewählten Eluat-Proben an *S. capricornutum*

2.5.1 Für die Säule Ant-, Säule HNBA- und Säule K-Proben

Für die Säule [C101][Ant], Säule [C101][HNBA] und Säule K Experimente wurden jeweils 0,5 ml von ausgewählten Eluat-Proben, die in Tabelle 17, Tabelle 18 und Tabelle 19 angegeben sind, genommen und mit diesen Proben Algenwachstumsexperimente bei jeweils gleichen Bedingungen durchgeführt. Für alle drei Experimente waren die Anfangskonzentrationen der Algenlösungen 10⁷-10⁶ Zellen pro Milliliter. Diese Anfangskonzentrationen wurden für die Toxizitätsversuche auf 10⁵ Zellen/ml mit BBM, wie die Herstellung in der „Tabelle 9“ erklärt wurde, verdünnt (siehe Tabelle 27).

Tabelle 27: Bestimmung der Anfangszellkonzentrationen der Algenstammlösungen

[C101][Ant]					[C101][HNBA]					Kohle* ohne IL				
Zellzahl	Fläche (mm ²)	Algenlösung Zellkonz.	Volumen in 200 ml (ml)	Anfangszellkonz. in 200 ml	Zellzahl	Fläche (mm ²)	Algenlösung Zellkonz.	Volumen in 200 ml (ml)	Anfangszellkonz. in 200 ml	Zellzahl	Fläche (mm ²)	Algenlösung Zellkonz.	Volumen in 200 ml (ml)	Anfangszellkonz. in 200 ml
336	0,2	1,68E+07	1,19	1,00E+05	97	0,2	4,85E+06	3,90	9,45E+04	88	0,2	4,40E+06	4,49	9,89E+04
320	0,2	1,60E+07	1,19	9,54E+04	109	0,2	5,45E+06	3,90	1,06E+05	95	0,2	4,75E+06	4,49	1,07E+05
350	0,2	1,75E+07	1,19	1,04E+05	102	0,2	5,10E+06	3,90	9,94E+04	84	0,2	4,20E+06	4,49	9,44E+04

Um statistische Ausreißer identifizieren zu können, wurden für jede der zu testenden Säulen-Proben drei eigene Algenkulturen präpariert. Die Kontrollproben enthielten nur Algenkulturmedium. Die ausgewählten Säule-Proben für Säule Ant, Säule HNBA und Säule K sind in den Tabelle 28, Tabelle 29 und Tabelle 30 mit den DOC- und LSC-Werten gelistet. Für die Toxizitätsversuche an Algen, *Selenastrum capricornutum*, wurden gleiche oder möglichst ähnliche, geringe Werte für die U-238 Konzentration in gesammelten Wasser Proben ausgewählt, weil es das Ziel war, die Toxizität von ILs, nicht die von Uran zu testen.

Tabelle 28: Die ausgewählten Säule Ant-Proben mit LSC- und DOC- Werten (siehe *Error! Reference source not found.*)

Säule Ant-Proben	LSC-Werte (mg/l)	DOC-Werte (mg/l)
Probe 9	0,014	2,5
Probe 13	0,014	2,6
Probe 15	0,014	3,1

Tabelle 29: Die ausgewählten Säule HNBA-Proben mit LSC- und DOC- Werten (siehe Tabelle 19)

Säule HNBA-Proben	LSC-Werte (mg/l)	DOC-Werte (mg/l)
Probe 3	0,014	2,8
Probe 5	0,027	1,6
Probe 11	0,027	2,2

Tabelle 30: Die ausgewählten Säule K-Proben mit LSC- und DOC- Werte (siehe Tabelle 17)

Säule K-Proben	LSC-Werte (mg/l)	DOC-Werte (mg/l)
Probe 3	0,339	2,3
Probe 5	4,405	3,0
Probe 7	9,080	1,4

Die Probe 9* (× 3) wurde beispielsweise hergestellt, indem die 0,5 ml Probe 9 (Säule Ant), 198 ml Algenkulturmedium (BBM) und 1,19 ml AlgenstammLösung vermischt wurden. Auf die gleiche Weise wurden die Algenlösungen mit Säule-Proben von Säule Ant (Probe 9, 13, 15), Säule HNBA (Probe 3, 5, 11) und Säule K (Probe 3, 5, 7) hergestellt. Die Volumen Mengen für die gesammelten Säulen-Proben, Algenstammlösungen und BBM wurden in Tabelle 31 gelistet.

Tabelle 31: Volumen Mengen für die Säulen-Proben, Algenstamm- und BBM-Lösung für Toxizitätstest an *S. capricornutum*

Volumen (ml)	[C101][Ant]				[C101][HNBA]				Kohle ohne IL			
	Kontroll	Probe9*	Probe13*	Probe15*	Kontroll	Probe3*	Probe5*	Probe11*	Kontroll	Probe3*	Probe5*	Probe7*
IL	0,000	0,5	0,5	0,5	0,000	0,5	0,5	0,5	0,000	0,5	0,5	0,5
Alge	1,19	1,19	1,19	1,19	3,90	3,90	3,90	3,90	4,49	4,49	4,49	4,49
BBM	199	198	198	198	196	196	196	196	196	195	195	195
Total	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200

Die Versuche wurden entsprechend Kapitel „2.3 Toxizitätsversuche an Algen“ durchgeführt. Beispielweise wurde die Zellzahl unter dem Mikroskop (Reihert-Jung Neovar 2) mit Hilfe eines manuellen Hand-Zählgeräts gezählt und die Zellkonzentrationen mittels der oben gegebenen Formel 1 berechnet. Dabei ist berücksichtigt worden, dass jede Algen-Probe drei Mal gezählt wurde. Die Proben wurden gleichmäßig zwischen den 58W/77 T5 Leuchtstoffröhren verteilt und ständig beleuchtet. Um dies zu gewährleisten, wurden sie mit einer Geschwindigkeit von 300 rpm im Wasserbad bei 16°C Zimmertemperatur gerührt. Nach 72 h wurden wie bei 0 h die Algen Zellen wiedergezählt.

2.5.2 Resultate der Toxizitätstests für die ausgewählten Säulen-Proben

Die Ergebnisse der 72 h Toxizitätstests von Säule HNBA, Säule Ant und Säule K-Proben an Algen *S. capricornutum* sind in den Tabelle 32, Tabelle 33 und Tabelle 34 zusammengefasst und in den nachfolgenden Abbildung 26, Abbildung 27 und Abbildung 28 wurden die Zellwachstums-Grafiken, Zellkonzentration gegen Zeit, dargestellt. Die Zellkonzentrationen von Grünalgen wurden wie bei allen Durchführungen mit Formel 1 berechnet.

Toxizitätstestresultate für Säule Ant-Proben an *Selenastrum capricornutum*

Tabelle 32: 72 h Toxizitätstest Messergebnisse für Säule Ant-Proben

Zeit (h)	Probe	U-238 Konz.(mg/l)	DOC (mg/L)	Zellzahl				Zellkonzentration (Zellen/ml)		
							Durchschnitt		Durchschnitt	Standard Abweichung
	Kontroll	-	-							
0	1		x	x	x	x	x	1,00E+05		
	2		x	x	x	x	x	9,54E+04	1,00E+05	4,48E+03
	3		x	x	x	x	x	1,04E+05		
	Kontroll	-	-							
72	Flasche 1			91	96	91	93	9,27E+05		
	Flasche 2			67	66	82	72	7,17E+05	8,36E+05	1,08E+05
	Flasche 3			92	89	78	86	8,63E+05		
	Probe9*	0,014	2,5							
72	Flasche 1			65	81	106	84	8,40E+05		
	Flasche 2			107	88	102	99	9,90E+05	9,09E+05	7,57E+04
	Flasche 3			106	83	80	90	8,97E+05		
	Probe13*	0,014	2,6							
72	Flasche 1			82	77	76	78	7,83E+05		
	Flasche 2			75	70	64	70	6,97E+05	7,41E+05	4,34E+04
	Flasche 3			59	69	95	74	7,43E+05		
	Probe15*	0,014	3,1							
72	Flasche 1			77	67	52	65	6,53E+05		
	Flasche 2			65	93	85	81	8,10E+05	7,78E+05	1,12E+05
	Flasche 3			77	98	86	87	8,70E+05		

Graphische Darstellung von Toxizitätstestresultate für Säule Ant-Proben an *Selenastrum capricornutum*

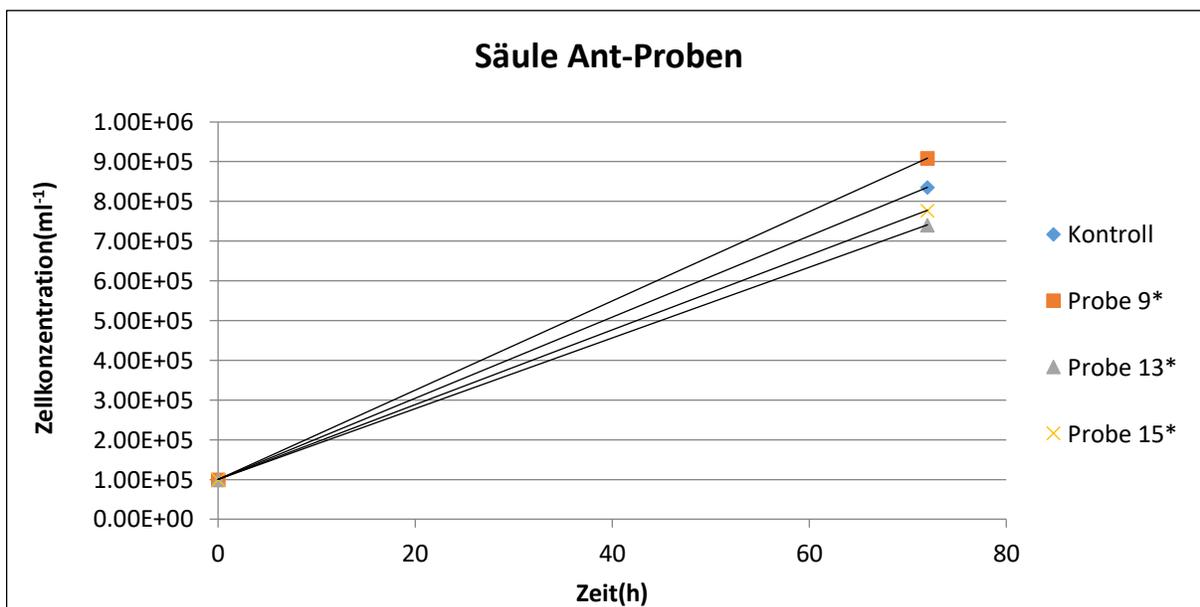


Abbildung 26: Die Zellkonzentration-Zeit Graphik für *Selenastrum capricornutum* bei den Säule Ant-Proben

Hierbei ist es leicht erkennbar, dass alle Säule Ant-Proben bei *S. capricornutum* nicht toxisch wirken. Daraus ist zu schließen, dass das Leaching dieser IL aus der Säule zu vernachlässigen ist. Die gemessenen DOC-Werte sind dementsprechend auch sehr gering und keinesfalls größer als im Fall der Säule K, welche nur Aktivkohle, und keine IL enthält (siehe Tabelle 17).

Toxizitätsresultate für Säule HNBA-Proben bei *Selenastrum capricornutum* I

Tabelle 33: 72 h Toxizitätstest Messergebnissen für Säule HNBA-Proben

Zeit (h)	Probe	U-238 Konz.(mg/l)	DOC (mg/l)	Zellzahl				Zellkonzentration (Zellen/ml)		
							Durchschnitt		Durchschnitt	Standard Abweichung
	Kontroll	-	-							
	Flasche 1		x	x	x	x	x	9,45E+04		
0	Flasche 2		x	x	x	x	x	1,06E+05	1,00E+05	5,87E+03
	Flasche 3		x	x	x	x	x	9,94E+04		
	Kontroll	-	-							
	Flasche 1			30	62	39	44	4,37E+05		
72	Flasche 2			49	66	86	67	6,70E+05	5,60E+05	1,17E+05
	Flasche 3			57	68	47	57	5,73E+05		
	Probe3*	0,014	2,8							
	Flasche 1			60	75	108	81	8,10E+05		
72	Flasche 2			68	90	90	83	8,27E+05	8,79E+05	1,05E+05
	Flasche 3			89	125	86	100	1,00E+06		
	Probe5*	0,027	1,6							
	Flasche 1			48	32	57	46	4,57E+05		
72	Flasche 2			84	117	102	101	1,01E+06	8,83E+05	3,80E+05
	Flasche 3			120	141	94	118	1,18E+06		
	Probe11*	0,027	2,2							
	Flasche 1			100	113	96	103	1,03E+06		
72	Flasche 2			78	81	74	78	7,77E+05	9,94E+05	2,02E+05
	Flasche 3			119	94	140	118	1,18E+06		

Graphische Darstellung von Toxizitätsresultate für Säule HNBA-Proben bei *Selenastrum capricornutum*

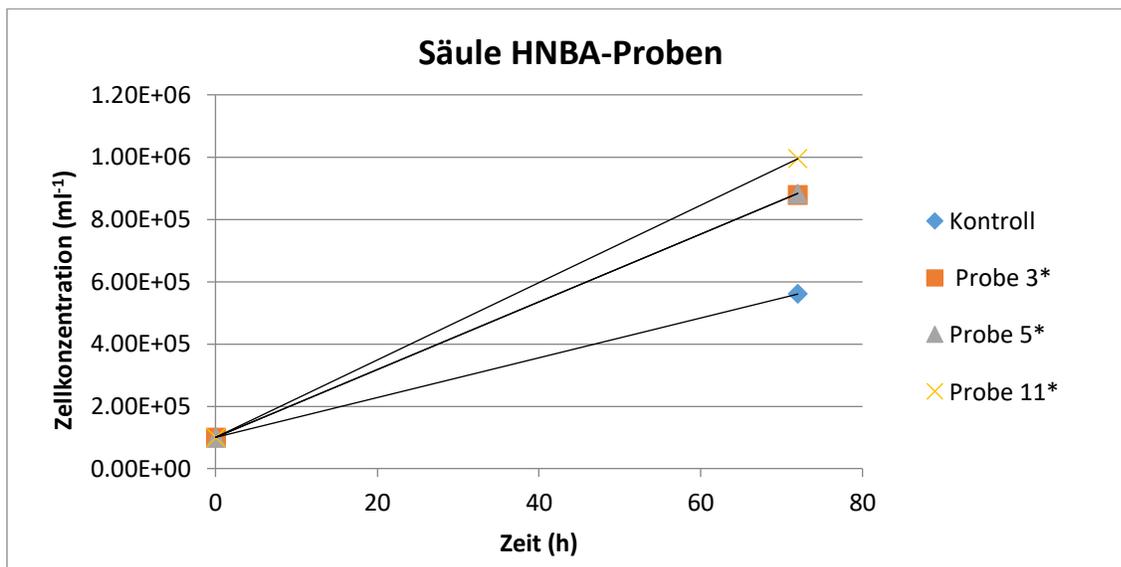


Abbildung 27: Zellkonzentration- Zeit Grafik für *Selenastrum capricornutum* bei den Säule HNBA-Proben

Dabei ist es leicht erkennbar, dass *S. capricornutum* bei Proben 3* (DOC-Werte: 2,8 mg/l) und 5* (DOC-Werte: 1,6 mg/l) in etwa gleiches Algenwachstum zeigte, obwohl sie schon unterschiedliche DOC-Werte erhielten. Mittels Abbildung 27 ist erkennbar, dass *S. capricornutum* bei Proben 11*

eine deutliche Wachstumssteigerung mit Zellkonzentration von $1,00E+05$ auf $9,94E+05$ nach 72 h zeigte. Man kann es auch in Tabelle 33 nachlesen, dass nach 72 h alle drei Proben besseres Algenwachstum als die Kontrollproben erhielten. Zusammenfassend ist festzustellen, dass alle drei Säule HNBA-Proben bei *S.capricornutum* nicht toxisch wirken.

72 h Toxizitätsresultate für Säule K-Proben bei *Selenastrum capricornutum*

Tabelle 34: 72 h Toxizitätstest Messergebnisse für Säule K-Proben

Zeit (h)	Probe	U-238 (mg/l)	DOC (mg/l)	Zellzahl			Zellkonzentration (Zellen/ml)		
							Durchschnitt	Durchschnitt	Standard Abweichung
	Kontroll	-	-						
0	Flasche 1		x	x	x	x	x	9,89E+04	
	Flasche 2		x	x	x	x	x	1,07E+05	1,00E+05
	Flasche 3		x	x	x	x	x	9,44E+04	
	Kontroll	-	-						
72	Flasche 1			68	90	81	80	7,97E+05	
	Flasche 2			32	35	26	31	3,10E+05	4,90E+05
	Flasche 3			27	45	37	36	3,63E+05	
	Probe3*	0,34	2,30						
72	Flasche 1			93	111	86	97	9,67E+05	
	Flasche 2			49	57	64	57	5,67E+05	7,72E+05
	Flasche 3			61	71	103	78	7,83E+05	
	Probe5*	4,41	3,00						
72	Flasche 1			21	33	28	27	2,73E+05	
	Flasche 2			4	6	4	5	4,67E+04	2,02E+05
	Flasche 3			21	33	32	29	2,87E+05	
	Probe7*	9,08	1,40						
72	Flasche 1			32	34	19	28	2,83E+05	
	Flasche 2			9	21	29	20	1,97E+05	2,39E+05
	Flasche 3			16	28	27	24	2,37E+05	

Graphische Darstellung von Toxizitätsresultate für Säule K-Proben bei *Selenastrum capricornutum*

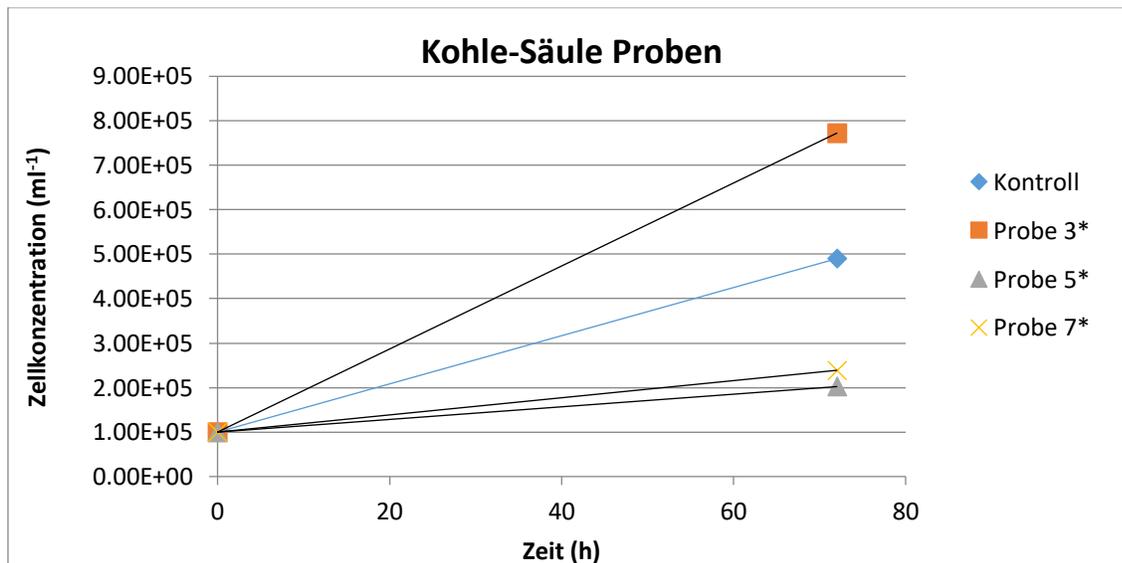


Abbildung 28: Zellkonzentration-Zeit Grafik für *Selenastrum capricornutum* bei den Säule K-Proben

Abbildung 28 zeigt, dass *S. capricornutum* bei Proben 3* (DOC-Werte: 2,3 mg/l) , 5* (DOC-Werte: 3,0 mg/l) und 7* (DOC-Werte: 1,4 mg/l) nicht toxisch wirken, aber Proben 5* und 7* weniger gute Algenwachstum als Kontrollproben erhielt. Anhand der Tabelle 34 ist es erkennbar, dass *S. capricornutum* bei Proben 3* die beste Wachstumssteigerung zeigte. Das kann mit der niedrigen U-238 Konzentration für Proben 3* (0,34 mg/l) erklärt werden.

3 Zusammenfassung und Diskussion

Im Zuge dieser Arbeit wurden die ionischen Flüssigkeiten, Trihexyltetradecylphosphonium anthranilate, abgekürzt [C101][Ant] oder Ant, Trihexyltetradecylphosphonium 2-hydroxy-5-nitrobenzoate, abgekürzt [C101][HNBA] oder HNBA, Tricaprylmethylammonium 2-(propylthio)benzoate, abgekürzt [A336][PTBA] oder NiSu007 und Trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio)benzoate, abgekürzt [C101][PTBA] oder NiSu008, erfolgreich synthetisiert und mittels $^1\text{H-NMR}$ (in $\text{d}^6\text{-DMSO}$) charakterisiert.

Als weiterer Schritt wurden Toxizitätsversuche mit zwei davon ausgewählten ionischen Flüssigkeiten, [C101][HNBA] und [C101][Ant], an *S. capricornutum* durchgeführt. Vor dem Toxizitätstest der ILs wurde die Zellwachstumsgleichung, die " $y = 2\text{E}+07x$ " ist, für *S. capricornutum* mittels der gemessenen optischen Dichten und Zellkonzentrationen bestimmt. Es wurde angenommen, dass die arbeitsaufwendige Zählung von Algenzellen mit dieser Gleichung verhindert wird und auf diese Weise Zellkonzentrationen einfach mit der Gleichung ($y = 2\text{E}+07x$) berechnet werden können, aber die mit der Gleichung berechneten Zellkonzentrationswerten stimmen nicht mit den mittels Formel 1 berechneten Werten überein. Das hat gezeigt, dass die mittels optischer Dichte und Zellkonzentrationen ermittelte Gleichung als Zellwachstumsgleichung nicht zuverlässig ist. Die Toxizität von ionischen Flüssigkeiten an Algen kann besser mit der Zellzählung am Mikroskop bestimmt werden. Zum Beispiel zeigte der HNBA Toxizitätstest für 72 h, dass die gemessenen optischen Dichte-Werte bei 10% IL hoch sind, wie in Tabelle 13 angegeben, obwohl große Teile der Algenzellen schon abgestorben sind. Hierbei sind grüne *S. capricornutum*-Lösungen farblos geworden.

Die Konzentrationen der verwendeten IL-Lösungen sind wie schon erwähnt wurde, die 10% IL-Mischungen wurden beispielsweise hergestellt, in dem 20 ml des IL gesättigten Wassers mit 170 ml Algenkulturmedium (BBM) und 10 ml *S. capricornutum*-Lösung (10^5 Zellen/ml) vermischt wurde. Auf die gleiche Weise wurden die Algenkulturproben mit IL Konzentrationen von 1%, 0,1% und 0,01% hergestellt (Siehe Tabelle 10). Die Konzentrationen sind für 10% HNBA 2,03 g/l IL; 1% HNBA 0,203 g/l IL; 0,1% HNBA 0,0203 g/l IL ; 0,01% HNBA 0,00203 g/l IL und für 10% Ant 2,04 g/l IL; 1% Ant 0,204 g/l IL, 0,1% 0,0204 g/l IL; 0,01% 0,00204 g/l IL (Siehe Tabelle 35).

Tabelle 35: ILs Konzentrationen (g/l) in % ILs- Lösungen

Konzentration IL-Lösung	HNBA (g/l)	Ant (g/l)
10%	2,03	2,04
1%	0,203	0,204
0,1%	0,0203	0,0204
0,01%	0,00203	0,00204

Die Werte bei den Kontrollproben für [C101][HNBA] betragen für die Zellkonzentration nach 72h von $6,09E+05$ auf $1,76E+06$ Zellen/ml und die durchschnittliche optische Dichte ist in demselben Zeitraum von 0,04 auf 0,11 A angestiegen.

Bei der Konzentration von 10% HNBA in den Proben war eine deutliche Stagnation des Algenwachstums festzustellen (die durchschnittliche optische Dichte nach 72 h ist von 0,09 auf 0,03 gesunken). Die Zellkonzentration ist im Verlauf des Versuchs um 61% gesunken, von $6,43E+05$ auf $3,93E+05$ Zellen/ml.

Bei einer Konzentration von 1% HNBA in den Proben fand aber eine überaus deutliche Wachstumssteigerung statt mit Zellkonzentration von $6,27E+05$ nach 72 h, was einer um 212% größeren Endzellkonzentration an Algen entspricht. Im Vergleich mit den Kontrollproben enthält sie um 76% weniger Zellen pro ml.

Bei einer Konzentration von 0,1% HNBA und 0,01% HNBA in den Proben war ein deutlich schnelleres Wachstum im Vergleich zu den Kontrollproben festzustellen. Die Zellkonzentrationen für 0,1% HNBA sind beim Versuch von anfänglichen $5,29E+05$ nach 72 h auf $2,25E+06$ Zellen/ml angestiegen, was einer um 425% und für 0,01% HNBA um 337% größeren Endzellkonzentration an Algen entspricht.

Die Werte bei den Kontrollproben für [C101][Ant] stiegen für die Zellkonzentration nach 72 h von $3,70E+05$ auf $1,59E+06$ Zellen/ml. Die durchschnittliche optische Dichte ist in demselben Zeitraum von 0,037 auf 0,093 A angestiegen.

Auch bei Ant ist bei einer hohen Konzentration von 10% und 1% IL in den Proben eine deutliche Stagnation des Algenwachstums festzustellen, wie in den Abbildung 13 & Abbildung 14 gezeigt wurde.

Bei einer Konzentration von 0,1% Ant in den Proben fand aber eine überaus deutliche Wachstumssteigerung statt mit einer Zellkonzentration von $3,50E+05$ auf $9,24E+05$ nach 72 h, was einer um 264% größeren Endzellkonzentration an Algen entspricht. Das Zellwachstum war etwas niedriger als bei den Kontrollproben nach 72 h.

Bei einer Konzentration von 0,01% Ant in den Proben war ein deutlich schnelleres Wachstum im Vergleich zu den Kontrollproben festzustellen. Die Zellkonzentrationen sind von anfänglichen $2,76E+05$ nach 72 h auf $1,64E+06$ Zellen/ml angestiegen, was einer um 594% größeren Endzellkonzentration an Algen entspricht.

Bei *Selenastrum capricornutum* führte die Anwesenheit geringer Konzentrationen von sowohl [C101][HNBA] als auch [C101][Ant] zu einem deutlich schnelleren Wachstum in den Proben, als in den Kontrollproben. Das vermehrte Wachstum von *Selenastrum capricornutum* bei Konzentrationen von 0,1 bzw. 0,01% IL ist also möglicherweise durch die niedrigeren DOC-Werten der ILs zu erklären, das heißt, diese ILs lösen sich schlechter in Wasser.

Zusammenfassend und wenig überraschend kann man sagen, je höher ein Leaching (Ausbluten in die wässrige Phase) der ionischen Flüssigkeit ist, desto toxischer wirkt es bei *Selenastrum capricornutum*.

Der zweite Teil des Toxizitätsversuchs wurde mit ausgewählten Eluat-Proben (Kohle, HNBA, Ant) durchgeführt. Die Experimente wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Toxizitätstests der ILs durchgeführt. Dafür wurden jeweils drei Proben von Eluat-Proben ausgewählt, die möglichst gleiche und niedrige U-238 Konzentrationen erhielten.

Die Ergebnisse der Säule Ant-Proben sind in Tabelle 32 und Abbildung 26 angegeben. Die Werte bei den Kontrollproben stiegen für die Zellkonzentration nach 72 h von $1,00E+05$ auf $8,36E+05$ Zellen/ml. Bei den Proben 9* (DOC-Werte: 2,5 mg/l) fand aber eine deutliche Wachstumssteigerung statt mit Zellkonzentration von $1,00E+05$ auf $9,09E+05$ nach 72 h. Bei den Proben 13* (DOC-Werte: 2,6 mg/l) und den Proben 15* (DOC-Werte: 3,1 mg/l) zeigte sich ein weniger gutes Algenwachstum als in den Kontrollproben und die Proben 13* sind weniger gut gewachsen als die Proben 15*, obwohl sie weniger DOC-Werte erhielten.

Die Ergebnisse der Säule HNBA-Proben sind in Tabelle 33 und Abbildung 27 angegeben. Die Werte bei den Kontrollproben stiegen für die Zellkonzentration nach 72 h von $1,00E+05$ auf $5,60E+05$ Zellen/ml. Bei den Proben 11* (DOC-Werte: 2,2 mg/l) fand aber eine deutliche Wachstumssteigerung statt mit Zellkonzentration von $1,00E+05$ auf $9,94E+05$ nach 72 h. Bei den Proben 3* (DOC-Werte: 2,8 mg/l) und den Proben 5* (DOC-Werte: 1,6 mg/l) zeigte sich auch ein gutes Algenwachstum mit Zellkonzentration auf $8,79E+05$ und $8,83E+05$. Das heißt, alle drei Säulen-Proben zeigen eine viel bessere Wachstumssteigerung als die Kontrollproben.

Die Ergebnisse der Säule K-Proben sind in Tabelle 34 und Abbildung 28 angegeben. Die Werte bei den Kontrollproben stiegen für die Zellkonzentration nach 72 h von $1,00E+05$ auf $4,90E+05$ Zellen/ml. Bei den Proben 3* (DOC-Werte: 2,3 mg/l) fand aber eine deutliche Wachstumssteigerung statt mit Zellkonzentration von $1,00E+05$ auf $7,72E+05$ nach 72 h. Bei den Proben 5* (DOC-Werte: 3 mg/l) und den Proben 7* (DOC-Werte: 1,4 mg/l) zeigte sich ein Algenwachstum mit Zellkonzentration auf $2,2E+05$ und $2,39E+05$. Das heißt, dass die Säule-Proben 5* und 7* ein weniger gutes Algenwachstum zeigt als die Kontrollproben, und die Ergebnisse könnten mit höheren Uran-Konzentrationen erklärt werden (infolge Schwermetall- und Radiotoxizität des Urans). Die Urankonzentration in dieser Probe ist deswegen so hoch, weil die Aktivkohle alleine nicht in der Lage ist, große Mengen U(VI) aus dem Mineralwasser zu entfernen. Im Gegensatz dazu sind die beiden ionischen Flüssigkeiten fähig, die Urankonzentration so weit abzusenken, dass diese für die Algen nicht mehr toxisch ist. Die DOC-Werte der Aktivkohle-Eluat-Proben sind nicht toxisch. Zudem hatte Probe 7* einen niedrigen DOC-Wert.

Der 72 Stunden Toxizitätstest für die IL-Säulen-Proben Ant und HNBA hat gezeigt, dass diese Säulen-Proben auf *S. capricornutum* nicht toxisch wirken, da diese beiden ILs, wenn sie auf Aktivkohle immobilisiert sind, praktisch nicht in die wässrige Phase übertreten. Aber bei höhere DOC- oder LSC-Werte erhielt man ein weniger gutes Algenwachstum.

Die im Zuge dieser Masterarbeit hergestellten mit Aktivkohle immobilisierten ionischen Flüssigkeiten [C101][Ant], [C101][HNBA], [C101][PTBA] und [A336][PTBA] zeigten hervorragende Eigenschaften für die Extraktion des Radionuklids Uran-238. Durch die Immobilisierung mit Hilfe von Aktivkohle erhöht sich die Kontaktfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und wässriger Phase und das Ausbluten der ILs in die wässrige Phase wird gleichzeitig stark vermindert. Außerdem verbindet man mit der Immobilisierung die erwünschten beiden Eigenschaften von den jeweiligen IL und Aktivkohle. Es wird einerseits die hohe Extraktionseffizienz der IL beibehalten und gleichzeitig andererseits werden Stabilität und einfache Handhabung des Adsorbens hinzugefügt (Hajek, 2011). Im Zuge dieser Arbeit wurde mit Hilfe der vier ILs Uran (VI) erfolgreich aus natürlichem Mineralwasser entfernt.

Die U-238 Extraktionsergebnisse, die wie in Tabelle 17 (Säule K), Tabelle 18 (Säule Ant), Tabelle 19 (Säule HNBA) und Tabelle 23 (Säule K), Tabelle 24 (Säule NiSu007), Tabelle 25 (Säule NiSu008) angegeben wurden, zeigten, dass ILs-Säulen deutlich höhere Aufnahmekapazität für Uran (VI) als Kohle-Säulen ohne ILs besitzen.

In dieser Arbeit wurde vermutet, dass das Ausbluten der IL mit der Immobilisierung an Aktivkohle verhindert werden könnte. Die gemessenen DOC-Werte zeigen ganz niedrige Leaching Werte der ionischen Flüssigkeiten in die wässrigen Lösungen, das heißt, dass die gesammelten Eluat-Proben wenige Probleme mit der Reinheit haben. Den Tabelle 18, Tabelle 19 und Tabelle 25 sind zu entnehmen, dass der kationische Teil Trihexyltetradecylphosphonium (C101) weniger Ausbluten zeigt als Tricaprylmethylammonium (A336), und dass ILs mit dem anionischen Teil 2-(propylthio)benzoate (PTBA) am stärksten zum Ausbluten neigen, auch im immobilisierten Zustand, was sich an den viel höheren DOC-Werten in den gesammelten durchgelaufenen Proben zeigt.

Als Schlussfolgerung könnte gesagt werden, dass das Ausbluten der ILs durch Auswahl geeigneter anionischer und kationischer Teile der ILs vermindert werden kann. Diese Arbeit zeigt auch, dass durch eine Säule-Füllungskombination, die darin besteht, dass die untere Hälfte der Säule mit wassergesättigter Aktivkohle gefüllt wird, und darüber bis zur vollständigen Füllung wassergesättigte immobilisierte ionische Flüssigkeit geschichtet wird, das Ausbluten der ILs minimiert werden kann, sodass dieses Problem dann zu vernachlässigen ist.

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde auch die Wiederverwendbarkeit der ILs getestet. Die Säulenmaterialien (immobilisierten ILs) wurden mit verdünnter HNO_3 (Konzentration 0,5 mol/l für Säule NiSu007, NiSu008, K und 0,05 für Säule Ant, HNBA, K) erfolgreich regeneriert.

4 Literaturverzeichnis

- Bahr, C. (2012). Entfernung von Uran aus Trinkwasser durch Adsorption an Granuliertem Eisenhydroxid (GEH). *Technische Universität Berlin, Diss., 2012*, S. 17-144. <http://dnb.info/1028953437>.
- Baker, G., Baker, S., Pandey, S., & Bright, F. (2005). An analytical view of ionic liquids. *Analyst*, 130(6), S. 800-808. Doi: 10.1039/B500865B.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt. (2009). *Natürliche Radionuklide in Rückständen aus der Trinkwasseraufbereitung, Teil II*. Bearbeitung: Christine Vornehm.
- J. Earle, M., Esperança, J., Manuela, A., Lopes, J., Rebelo, L., Magee, J., . . . Widegren, J. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* 439, S. 831–834. Doi:10.1038/nature04451.
- Mallick, R. (2007). *Ermittlung von Arbeitsfeldern mit erhöhten Expositionen durch natürliche Radioisotope und von überwachungsbedürftigen Rückständen - Rückstände aus der Trinkwasseraufbereitung*. Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- Starr, R., & Zeikus, J. (1993). UTEX—the Culture Collection of Algae at the University of Texas at Austin 1993 list of Cultures. *Journal of Phycology*, 29(2), S. 1-106. Doi: 10.1111/j.0022-3646.1993.00001.x.
- Visser, A., Swatloski, R., Reichert, W., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., . . . Rogers, R. (2001). Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chemical Communications*, 0(1), S. 135-136. Doi: 10.1039/B008041L.
- Yue, G., Zhang, S., Zhu, Y., Lu, X., Li, S., & Li, Z. (March 2009). A Promising Method for Electrodeposition of Aluminium on Stainless Steel in Ionic Liquid. *AIChE Journal*, 55(3), S. 783–796. DOI 10.1002/aic. Von Available at: http://sourcedb.cas.cn/sourcedb_ipe_cas/zw/lwlb/200908/P020090831490860764861.pdf abgerufen
- Zhang, S., & Zhang, Z. (2002). Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature. *Green Chemistry*, 4, S. 376-379. Doi: 10.1039/b205170m.
- AGES. (2012). Abgerufen am Dezember 2017 von <https://www.ages.at/service/sie-fragen-wir-antworten/uran-in-trinkwasser/>
- Annanmaeki, M. (2000). *Treatment techniques for removing natural radionuclides from drinking water Final report of the TENAWA project (STUK-A--169)*. Finland: Turtiainen, T. (Ed.).
- Bösmann, A., Datsevich, L., Jess, A., Lauter, A., Schmitz, C., & Wasserscheid, P. (2001). Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chemical Communications*, 23, S. 2494-2495.
- Biczak, R., Pawłowska, B., Bałczewski, P., & Rychter, P. (2014). The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*, 274, S. 181–190. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.021.
- Bischoff, H., & Bold, H. (1993). Phycological Studies IV. Some Soil Algae From Enchanted Rock and Related Algal Specie. *University of Texas, Austin*, 6318, S. 1-95.
- Bubalo, M., Radošević, K., Redovniković, I., Halambek, J., & Srček, V. (2014). A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 99, S. 1-12. Doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.10.019.

- Earle, M., & Seddon, K. (2009). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), S. 1391-1398. doi:10.1351/pac200072071391.
- Gräber, E. (1976). Abtrennung von Uran Thorium mittels Ionenaustausches. *Philosophischen Fakultät der Universität Wien, Diss., 1976*.
- Haberer, K. (1989). *Umweltradioaktivität und Trinkwasserversorgung*. München: R. Oldenbourg Verlag GmbH.
- Hajek, B. (2011). *Polysulfon immobilisierte ionische Flüssigkeiten zur Extraktion der Schwermetalle Blei und Quecksilber*. Wien.
- Hall, J., & Golding, L. (Wellington, New Zealand 1998). Freshwater Algae (*Selenastrum capricornutum*) Chronic Toxicity Test Protocol. Report no: MFE80205. *NIWA report for the Ministry for the Environment*, S. 1-30.
- Huddleston, J., Willauer, H., Swatoski, R., Visser, A., & Rogers, R. (1998). Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction. *Chemical Communications*, 0(16), S. 1765-1766. Doi:10.1039/A803999B.
- Kogelnig, D., Stojanovic, A., Galanski, M., Groessl, M., Jirsa, F., Krachler, R., & Keppler, B. (2008). Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents. *Tetrahedron Letters*, 49(17), S. 2782-2785. Doi: 10.1016/j.tetlet.2008.02.138.
- Lee, S.-g. (2006). Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chemical Communications*, 0(10), S. 1049-1063. Doi: 10.1039/B514140K.
- Leyma, R., Platzer, S., Jirsa, F., Kandioller, W., Krachler, R., & Keppler, B. (2016). Novel thiosalicylate-based ionic liquids for heavy metal extractions. *Journal of Hazardous Materials* 314, S. 164-171. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.038.
- ORF. (17. 11 2013). *ORF*. Abgerufen am 1. Februar 2018 von noe.ORF.at: <http://noe.orf.at/news/stories/2615273/>
- Pham, T., Cho, C.-W., & Yun, Y.-S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research*, 44(2), S. 352-372. Doi: 10.1016/j.watres.2009.09.030.
- Plechkova, N., & Seddon, K. (30. november 2007). Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, DOI: 10.1039/b006677j.
- Qureshi, Z., Deshmukh, K., & Bhanage, B. (2013). Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis. *Springer*, 16, S. 1487-1513. Doi: 10.1007/s10098-013-0660-0.
- Sap, O. (2014). Extraktion von Radionukliden aus natürlichen Wässern mittels ionischer Flüssigkeiten.
- Srncik, M., Kogelnig, D., Stojanovica, A., Körner, W., Krachler, R., & Wallner, G. (2009). Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids. *Applied Radiation and Isotopes*, 67(12), S. 2146-2149. Doi: 10.1016/j.apradiso.2009.04.011.
- Wasserscheid, P. (2003). Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse Ionische Flüssigkeiten.
- Wasserscheid, P., & Welton, T. (2002). *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Wasserscheid, P., & Welton, T. (2008). *Ionic Liquids in Synthesis* (Bde. ISBN 978-3-527-31239-9). Wiley-VCH.
- Wei, G.-T., Yang, Z., & Chen, C.-J. (2003). Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*, 488(2), S. 183-192.
- Wemhöner, U., Humer, F., Schubert, G., Berka, R., Philippitsch, R., & Hörhan, T. (2015). Uran in Grundwässern Österreichs. *BMLFUW*.

- Yang, Z., & Panb, W. (2005). Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis. *Enzyme and Microbial Technology*, 37(1), S. 19-28. Doi: 10.1016/j.enzmictec.2005.02.014.
- Zhao, H., Xia, S., & Ma, P. (2005). Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80(10), S. 1089–1096. Doi: 10.1002/jctb.1333.

5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anwendungsfelder für ionische Flüssigkeiten (Wasserscheid P. , 2003)	5
Abbildung 2: Die mögliche zukünftige Anwendungen von ILs (Plechko & Seddon, 2007)	6
Abbildung 3: Synthese von Trihexyltetradecylphosphonium anthranilate	14
Abbildung 4: Synthese von Trihexyltetradecylphosphonium 2-hydroxy-5-nitrobenzoate	14
Abbildung 5: Synthese von Tricaprylmethylammonium 2-(propylthio)benzoate	15
Abbildung 6: Synthese von Trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio)benzoate	16
Abbildung 7: Grünalgenpezies Selenastrum Capricornutum (Stand: 18.10.15 http://fmp.conncoll.edu/Silicasecchidisk/LucidKeys3.5/Keys_v3.5/Carolina35_Key/Media/HtmI/Selenastrum_Main.html).....	18
Abbildung 8: Die Zellwachstumskurve von S. capricornutum (Probe1)	25
Abbildung 9: Die Zellwachstumskurve von S. capricornutum (Probe2)	25
Abbildung 10: Die Zellwachstumskurve von S. capricornutum (Probe3)	25
Abbildung 11: Die optische Dichte-Zeit Graphik für Selenastrum capricornutum bei den mit [C101][HNBA] inkubierten Proben.....	28
Abbildung 12: Die Zellkonzentration-Zeit Graphik für Selenastrum capricornutum bei den mit [C101][HNBA] inkubierten Proben.....	28
Abbildung 13: Die optischen Dichte-Zeit Graphik für Selenastrum capricornutum bei den mit [C101][Ant] inkubierten Proben.....	31
Abbildung 14: Die Zelldichte-Zeit Graphik für Selenastrum capricornutum bei den mit [C101][Ant] inkubierten Proben.....	31
Abbildung 15: U-238 Extraktionsversuchsordnung links für große Säulen, rechts für kleine Säulen	35
Abbildung 16: LSC-Spektrum von U-238 (Alpha, schwarz) und die Tochternuklide Th-234 und Pa-234 (Beta, rot)	36
Abbildung 17: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule K.38	
Abbildung 18: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule Ant	39
Abbildung 19: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule HNBA	40
Abbildung 20: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule K (regeneriert)	42
Abbildung 21: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule Ant (regeneriert)	43
Abbildung 22: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule HNBA (regeneriert).....	44
Abbildung 23: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule K.45	
Abbildung 24: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule NiSu007	46
Abbildung 25: Die Uran-238 Konzentration in verschiedenen Eluatfraktionen nach der Säule NiSu008	47

Abbildung 26: Die Zellkonzentration-Zeit Graphik für Selenastrum capricornutum bei den Säule
Ant-Proben51

Abbildung 27: Zellkonzentration- Zeit Grafik für Selenastrum capricornutum bei den Säule
HNBA-Proben52

Abbildung 28: Zellkonzentration-Zeit Grafik für Selenastrum capricornutum bei den Säule K-
Proben53

6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einige der wichtigsten Lieferanten von ionischen Flüssigkeiten (Qureshi , Deshmukh, & Bhanage, 2013) (Plechkova & Seddon, 2007)	6
Tabelle 2: Vorteile ionischer Flüssigkeiten für die Entwicklung neuer Verfahren (Wasserscheid P. , 2003).....	8
Tabelle 3: Vergleich der organischen Lösungsmittel mit ionischen Flüssigkeiten (Plechkova & Seddon, 2007)	8
Tabelle 4: Wirksamkeit verschiedener Trinkwasseraufbereitungsverfahren bei der Uranentfernung (Bahr, 2012).....	11
Tabelle 5: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [C101][Ant].....	14
Tabelle 6: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [C101][HNBA]	15
Tabelle 7: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [A336][PTBA]	16
Tabelle 8: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die Synthese von [C101][PTBA]	16
Tabelle 9: Die Menge der verwendeten Chemikalien für die BBM Herstellung.....	19
Tabelle 10: Schema der Algenkulturproben (Gesamtvolumen 200 mL).....	21
Tabelle 11: DOC-Werten für die [C101][HNBA] und [C101][Ant] bei verschiedenen Konzentrationen in den wässrigen Phasen	22
Tabelle 12: Optische Dichte, Zellkonzentration und pH-Werten von Selenastrum capricornutum als Funktion der Zeit	22
Tabelle 13: Messergebnisse von Toxizitätstest für [C101][HNBA] bei S.capricornutum	27
Tabelle 14: Messergebnisse von Toxizitätstest für [C101][Ant] bei S.capricornutum.....	30
Tabelle 15: Massen von IL (in 100 mL Methanol vor der Immobilisierung), Kohle* und Kohle*@IL (±5%).....	33
Tabelle 16: Nährwerttabelle von Römerquelle Mineralwasser still (Stand 18.06.2018 https://www.roemerquelle.at/de-AT/).....	34
Tabelle 17: U-238 und DOC-Messwerten für Säule K-Proben	38
Tabelle 18: U-238 und DOC-Messwerten für Säule Ant-Proben.....	39
Tabelle 19: U-238 und DOC-Messwerten für Säule HNBA-Proben.....	40
Tabelle 20: U-238 und DOC-Messwerten für regenerierte Säule K-Proben	42
Tabelle 21: U-238 und DOC-Messwerten für regenerierte Säule Ant-Proben	43
Tabelle 22: U-238 und DOC-Messwerten für regenerierte Säule HNBA-Proben.....	44
Tabelle 23: U-238 und DOC-Messwerten für Säule K-Proben	45
Tabelle 24: U-238 und DOC-Messwerten für Säule NiSu007-Proben	46
Tabelle 25: U-238 und DOC-Messwerten für Säule NiSu008-Proben	47
Tabelle 26: LSC-Messergebnisse für die regenerierten Säulen.....	48
Tabelle 27: Bestimmung der Anfangszellkonzentrationen der Algenstammlösungen.....	48
Tabelle 28: Die ausgewählten Säule Ant-Proben mit LSC- und DOC- Werten (siehe Tabelle 18) .	49
Tabelle 29: Die ausgewählten Säule HNBA-Proben mit LSC- und DOC- Werten (siehe Tabelle 19)	49
Tabelle 30: Die ausgewählten Säule K-Proben mit LSC- und DOC- Werte (siehe Tabelle 17)	49

Tabelle 31: Volumen Mengen für die Säulen-Proben, Algenstamm- und BBM-Lösung für Toxizitätstest an <i>S. capricornutum</i>	49
Tabelle 32: 72 h Toxizitätstest Messergebnisse für Säule Ant-Proben.....	51
Tabelle 33: 72 h Toxizitätstest Messergebnissen für Säule HNBA-Proben.....	52
Tabelle 34: 72 h Toxizitätstest Messergebnisse für Säule K-Proben	53
Tabelle 35: ILS Konzentrationen (g/l) in % ILS- Lösungen.....	55

7 Abkürzungen

[C101][Ant] oder Ant	Trihexyltetradecylphosphonium anthranilate
[C101][HNBA] oder HNBA	Trihexyltetradecylphosphonium 2-hydroxy-5-nitrobenzoate
[A336][PTBA] oder NiSu007	Tricaprylmethylammonium 2-(propylthio)benzoate
[C101][PTBA] oder NiSu008	Trihexyltetradecylphosphonium 2-(propylthio)benzoate
C ₃₂ H ₆₈ ClP	Trihexyltetradecylphosphonium chloride
C ₇ H ₇ NO ₂	Anthranilsäure
C ₇ H ₅ NO ₄	2-Hydroxy-5-nitrobenzoesäure
C ₁₀ H ₁₂ O ₂ S	2-(Propylthio) benzoesäure
NaMeO	Natriummethoxid
MeOH	Methanol
EtOH	Ethanol
dd H ₂ O	bidestilliertes Wasser
Kohle*	Aktivierte Aktivkohle
BBM	Bold's Basal Medium
TSILs	Task Specific Ionic Liquids
LSC	Liquid Scintillation Counting
DOC	Dissolved Organic Carbon
ORF	Österreichischer Rundfunk
cpm	Counts Per Minute
rpm	rounds per minute
g/ml	Gramm pro Mililiter
g/l	Gramm pro Liter
h	Stunde
bzw.	Beziehungsweise
z.B.	zum Beispiel