

# Bachelorarbeit

# Ionenaustauschereigenschaften von MOFs und Koordinationspolymeren

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität zu Köln

Studiengang B. Sc. Chemie

vorgelegt von Melisa Maslo

Köln, Juli 2021

# Eidesstaatliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Melisa Maslo, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema

#### "Ionenaustauschereigenschaften von MOFs und Koordinationspolymeren"

selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Schriften entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form oder auszugsweise im Rahmen einer anderen Prüfung noch nicht vorgelegt worden.

Ich versichere, dass die eingereichte elektronische Fassung der eingereichten Druckfassung vollständig entspricht.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

# Danksagung

Ich bedanke mich bei PD Dr. Erik Strub für die Möglichkeit dafür, diese Bachelorarbeit schreiben zu können sowie für seine Anregungen zur Ausarbeitung der Bachelorarbeit. Des Weiteren bedanke ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis der Nuklearchemie für so eine herzliche Aufnahme und solch ein angenehmes Arbeitsklima.

Ich bedanke mich auch bei Prof. Dr. Ruschewitz für die Kooperation und den Austausch zur Thematik der Bachelorarbeit. Bei Ronja Christoffels bedanke ich mich für die Proben und ihre Hilfe bei Fragen zu der Thematik.

Zudem möchte ich mich bei meinen Freunden für ihre Unterstützung bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meiner Mutter für ihre bedingungslose Unterstützung zu jedem Zeitpunkt.

# Inhaltsverzeichnis

A	bkürzu	ingsverzeichnis	I
A	bbilduı	ngsverzeichnis	II
A	bstract		1
1	Ein	leitung und Motivation	2
2	The	orie	4
	2.1	Metal Organic Frameworks	4
	2.2	Koordinationspolymere	6
3	Met	hodik	8
	3.1	Das Radionuklid <sup>137</sup> Cs	
	3.2	Praktische Durchführung	9
	3.3	Mathematische Auswertung	10
4	Das	monofluorierte Koordinationspolymer	13
	4.1	Die Ionenselektivität des monofluorierten Koordinationspolymers	
	4.2	Die Regenerationsfähigkeit des monofluorierten Koordinationspolymers	16
	4.3	Die Degeneration des monofluorierten Koordinationspolymers	
5	Das	unfluorierte Koordinationspolymer	20
	5.1	Die Ionenselektivität des unfluorierten Koordinationspolymers	20
	5.2	Die Degeneration des unfluorierten Koordinationspolymers	
6	Met	all Organic Framework UoC-3	26
	6.1	UoC-3 im Alkalischen mit verschiedenen Basen	
	6.2	Die Vorkonditionierung von UoC-3	
7	We	itere Untersuchungen von UoC-3	33
	7.1	Die Ionenselektivität von UoC-3	
	7.2	Die Regenerationsfähigkeit von UoC-3	
	7.3	Die Kapazität von UoC-3	40
8	Faz	it und Ausblick	43
9	Lite	eratur	44
1(	) Anł	nang	46
	10.1	Herstellung des MOFs [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (3F-BTB)]	46
	10.2	Herstellung des monofluorierten CP [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (mF-BTC)]	47
	10.3	Herstellung des unfluorierten CP [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (BTC)]	

10.4	Röntgenpulverdiffraktogramme	49
10.5	Tabellen des verwendeten monofluorierten Koordinationspolymers	52
10.6	Tabellen des verwendeten unfluorierten Koordinationspolymers	53
10.7	Tabellen des verwendeten MOFs UoC-3	56

# Abkürzungsverzeichnis

BTC	Trimesat
СР	
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
Ge/Li-Detektor	Germanium/Lithium-Detektor
H <sub>3</sub> -3F-BTB	
K[H <sub>2</sub> - <i>mF</i> -BTC]	
K <sub>d</sub>	
MOF	Metall Organic Framework
R <sub>MOF/CP</sub>	Berechnete Aktivität des adsorbierten Radionuklids im Adsorbens
Rü	Gemessene Aktivität des Überstandes
UO2(NO3)2·6H2O	Uranylnitrat-Hexahydrat
UoC-3	$[(CH_3)_2NH_2][UO_2(3F-BTB)]$

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Darstellung der gelagerten Tanks mit dem kontaminierten Kühlwasser auf
dem Gelände des Kernkraftwerkes Fukushima Dai-ichi. <sup>[11]</sup>
Abbildung 2.1: Darstellung der Kristallstruktur von UoC-3 in DMF. Farblegende: C
(Blaugrau), F (Grün), H (Grau), O (Rot) und U (Weiß). Adaptiert von [13]5
Abbildung 2.2: Darstellung der Kristallstruktur des unfluorierten CPs
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (BTC)]. Farblegende: C (Blaugrau), H (Grau), O (Rot) und U (Weiß).
Der Abstand zwischen den Schichten beträgt ungefähr 4 Å. <sup>[16]</sup>
Abbildung 2.3: Darstellung der Kristallstruktur des monofluorierten CPs
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (mF-BTC)]. Farblegende: C (Blaugrau), F (Grün), O (Rot) und U (Gelb).
Das Fluoratom ist über drei Positionen fehlgeordnet. Der Abstand zwischen den Schichten
beträgt ungefähr 7 Å. <sup>[16]</sup>
Abbildung 3.1: Zerfallsschema des <sup>137</sup> Cs. Adaptiert von [17]
Abbildung 3.2: Darstellung eines typischen γ-Spektrums mit Hilfe des Programms
GammaVision9
Abbildung 4.1: Darstellung der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des monofluorierten
Koordinationspolymers mit den Lösungen aus der Verdünnungsreihe des Meerwassers 14
Abbildung 4.2: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ und des monofluorierten
Koordinationspolymers in Bezug auf die Konzentration des Na <sup>+</sup> 15
Abbildung 4.3: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des monofluorierten
Koordinationspolymers in Bezug auf die Konzentration des K <sup>+</sup>
Abbildung 4.4: Darstellung der verschiedenen Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des
monofluorierten Koordinationspolymers gegen die Tubenummer der
Regenerationsversuche
Abbildung 4.5: Darstellung der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ über mehrere Tage [d]
des monofluorierten Koordinationspolymers in verschiedenen Zusammensetzungen: VE-
Wasser (magentafarbene Quadrate), 20 µL Tetrabutylammoniumhydroxid (orangener
Kreis) und 40 µL Lithiumhydroxid (schwarze Quadrate)
Abbildung 5.1: Darstellung der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ (blau) und Adsorption A
(schwarz) des unfluorierten Koordinationspolymers mit den Lösungen aus der
Verdünnungsreihe des Meerwassers
Abbildung 5.2: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des unfluorierten
Koordinationspolymers in Bezug auf die Konzentration des Na <sup>+</sup>
Abbildung 5.3: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des unfluorierten
Koordinationspolymers in Bezug auf die Konzentration des K <sup>+</sup>
Abbildung 5.4: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des unfluorierten
Koordinationspolymers über mehrere
Tage [d] in verschiedenen Zusammensetzungen: 30 µL Tetrabutylammoniumhydroxid (bla
ues Dreieck), 20 $\mu$ L Tetrabutylammoniumhydroxid (orangener Kreis) und 40 $\mu$ L
Lithiumhydroxid (schwarze Quadrate)
Abbildung 5.5: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des unfluorierten
Koordinationspolymerüber mehrere Tage [d] in verschiedenen Zusammensetzungen: VE-
Wasser (magentafarbene Quadrate) und 20 µL 0.1 M HCl (grüner Kreis)25

Abbildung 6.1: Darstellung der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des MOFs bei
Verwendung verschiedener Volumina der 1M Lithiumhydroxidlösung
Abbildung 6.2: Gegenüberstellung der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des MOFs bei
Verwendung der verschiedenen Basen: Lithiumhydroxid (schwarzes Quadrat),
Tetrabutylammoniumhydroxid (blauer Kreis) und Ammoniak (gelbes Dreieck)
Abbildung 6.3: Gegenüberstellung der Adsorption A [%] des MOFs bei Verwendung der
verschiedenen Basen: Lithiumhydroxid (schwarzes Quadrat),
Tetrabutylammoniumhydroxid (blauer Kreis) und Ammoniak (gelbes Dreieck)
Abbildung 6.4: Vergleich der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des MOFs bei
Verwendung der 1M-LiOH-Lösung ohne Vorkonditionierung (schwarz) und mit
Vorkonditionierung (grün)
Abbildung 7.1: Darstellung der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des MOFs mit den
Lösungen aus der Verdünnungsreihe des Meerwassers
Abbildung 7.2: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des MOFs in Bezug auf
die Konzentration des Na <sup>+</sup>
Abbildung 7.3: Darstellung des Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des MOFs in Bezug auf
die Konzentration des K <sup>+</sup>
Abbildung 7.4: Vergleich der Adsorptionswerte A [%] der Regenerationsversuche des
MOFs mit Lithiumhydroxid und Dimethylammoniumchlorid
Abbildung 7.5: Vergleich der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ der Regenerationsversuche
des MOFs mit Lithiumhydroxid und Dimethylammoniumchlorid
Abbildung 7.6: Darstellung der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ des MOFs in Bezug auf
die Konzentration der Cs <sup>+</sup> -Ionen
Abbildung 7.7: Darstellung der Verteilungskoeffizienten $K_d \pm \Delta K_d$ aus dieser Arbeit (blau)
und aus [1] (schwarz) des MOFs in Bezug auf die Cs <sup>+</sup> -Konzentrationen
Abbildung 10.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von UoC-3 [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (3F-BTB)]
in DMF (schwarz) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten
Reflexen (blau). Alle Daten wurden an einem Stoe Stadi P Diffraktometer (MoK $_{\alpha 1}$
Strahlung) gemessen
Abbildung 10.2: Röntgenpulverdiffraktogramm des unfluorierten CPs
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (BTC)] in DMF (schwarz) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten
theoretisch berechneten Reflexen (blau). Alle Daten wurden an einem Stoe Stadi P
Diffraktometer (MoK $_{\alpha 1}$ Strahlung) gemessen
Abbildung 10.3: Röntgenpulverdiffraktogramm des unfluorierten CPs
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> (mF-BTC)]·x LM (schwarz) im Vergleich mit den aus den
Einkristalldaten theoretisch berechneten Reflexen (blau). Alle Daten wurden an einem Stoe
Stadi P Diffraktometer (MoK $_{\alpha 1}$ Strahlung) gemessen

#### Abstract

Das Ziel der vorliegenden Bachelorarbeit war eine nähere Untersuchung der Ionenaustauschfähigkeiten des **MOFs** (Metall Organic UoC-3 Framework)  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(3F-BTB)]$ und der CPs (engl. *Coordination Polymer*)  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(mF-BTC)]$  bzw.  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(BTC)]$  in Gegenwart von <sup>137</sup>Cs.<sup>[1]</sup> Aspekte, die dabei untersucht werden, sind Eigenschaften wie die Regenerationsfähigkeiten sowie die Affinität gegenüber <sup>137</sup>Cs.<sup>[1]</sup> Vorhergehende Untersuchungen deuteten darauf hin, dass eine Adsorption des <sup>137</sup>Cs sowohl bei den CPs als auch den MOFs zu beobachten ist.<sup>[1]</sup> Bei Betrachtung der Regenerationsfähigkeit der beiden vorliegenden Systeme konnte eine geringe Regeneration festgestellt werden.<sup>[1]</sup>

Des Weiteren wurde der Einfluss des pH-Wertes auf den Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> untersucht. Hierfür wurden Langzeituntersuchungen mit verschiedenen alkalischen Lösungen durchgeführt. Neben der Adsorptionsfähigkeit wurde auch die Ionenselektivität in Bezug auf das <sup>137</sup>Cs in Gegenwart anderer Kationen untersucht. Diese Untersuchungen sind relevant, da die MOFs und CPs zur Aufreinigung von kontaminiertem Wasser dienen könnten. Ein Beispiel wäre das verwendete Kühlwasser bei der Katastrophe von Fukushima.<sup>[2]</sup> Bei dem verwendeten Kühlwasser handelte es sich um Meerwasser, weshalb es eine hohe Konzentration an Natrium-Kationen enthält sowie zu einem geringeren Anteil Kalium-Kationen.<sup>[2][3]</sup> Darüber hinaus wurde die Kapazität des MOFs mit Hilfe einer Verdünnungsreihe von CsBr bestimmt.<sup>[1]</sup> Ein weiterer Aspekt war eine Vorkonditionierung des MOFs UoC-3 mit Lithiumhydroxid.

### 1 Einleitung und Motivation

Am 11. März des Jahres 2011 ereignete sich an der Nordküste der japanischen Insel Honshu ein Erdbeben der Stärke 9.<sup>[2]</sup> Besonders stark betroffen von dem Erdbeben war das Kernkraftwerk Fukushima Dai-ichi, welches aus sechs Reaktorblöcken bestand.<sup>[2]</sup> In den Reaktorblöcken 1 bis 3 kam es zu Kernschmelzen sowie Wasserstoffexplosionen, welche einen Großteil des Standortes, insbesondere das Gebäude des Reaktorblocks 4, zerstörten.<sup>[2]</sup> Dieses hohe Maß an Zerstörung führte schlussendlich zu der Freisetzung einer hohen Menge an Radioaktivität. Aufgrund der extremen Zerstörung fiel auch die Notstromversorgung der Kühlsysteme der Reaktorkerne aus. Somit konnte die Nachwärme aus den Reaktoren nicht abgeführt werden. Eine der Schutzmaßnahmen, um eine Überhitzung der Anlage zu verhindern, war das Verwenden größerer Mengen an Kühlwasser. Zu Beginn wurden lediglich die Frischwasserreserven zur Kühlung verwendet, bis diese aufgebraucht wurden und daraufhin Meerwasser verwendet wurde.<sup>[2]</sup> Das kontaminierte Kühlwasser beinhaltet eine Vielzahl an Radionukliden. Der folgenden Tabelle können einige der in den Reaktorblöcken eins bis vier detektierten Radionuklide und deren Halbwertszeiten entnommen werden.

Tabel	le 1-1: Ú	İbersicht de	er det	ektierten Radion	uklid	e bei Fukushima	ı Dai-ich	i mit den d	azuge	hörigen Hall	bwer	tszeiten [a=
year,	d=day,	h=hour].	Die	Probennahmen	zur	Nuklidanalyse	wurden	zwischen	dem	24.03.2011	bis	27.03.2011
durch	geführt. <sup>l</sup>	[2]										

Detektierte	Halbwertszeit [a = year, d = day, h = hour]		
Radionuklide			
<sup>134</sup> Cs	2,0648 a <sup>[4]</sup>		
<sup>137</sup> Cs	30,142 a <sup>[5]</sup>		
<sup>129m</sup> Te	33,6 d <sup>[6]</sup>		
<sup>132</sup> Te	3,204 d <sup>[7]</sup>		
<sup>131</sup> I	8,02070 d <sup>[8]</sup>		
<sup>99m</sup> Tc	6,01 h <sup>[9]</sup>		
<sup>140</sup> Ba	12,752 d <sup>[10]</sup>		

Da sich die Radioaktivität nach 10 Halbwertszeiten auf  $\frac{1}{1000}$  reduziert, sind nach 10 Jahren von den in *Tabelle 1-1* gelisteten Radionukliden praktisch nur noch das <sup>134</sup>Cs und das <sup>137</sup>Cs relevant.



Abbildung 1.1: Darstellung der gelagerten Tanks mit dem kontaminierten Kühlwasser auf dem Gelände des Kernkraftwerkes Fukushima Dai-ichi.<sup>[11]</sup>

Das verwendete Kühlwasser wird bis heute in größeren Tanks gelagert (vgl. *Abbildung 1.1*), da es aufgrund der Kontaminierung mit Radionukliden nicht einfach in das Meer geleitet werden kann. Eine Idee zur Aufreinigung der mit <sup>137</sup>Cs kontaminierter Lösungen ist, diese mit MOFs oder CPs zu versetzen. Diese sollen dann als Absorber fungieren und somit das <sup>137</sup>Cs aus der Lösung adsorbieren. In dieser Arbeit wird untersucht, inwieweit das MOF UoC-3 und die Koordinationspolymere dazu geeignet sind. Dazu wurden <sup>137</sup>Cs-haltige Lösungen mit MOFs und CPs versetzt und Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> bestimmt.

#### 2 Theorie

Im weiteren Verlauf werden allgemein die Metall Organic Frameworks und Koordinationspolymere beschrieben. Außerdem wird genauer beschrieben mit welchem MOF und CPs gearbeitet wurde.

#### 2.1 Metal Organic Frameworks

MOFs sind dreidimensionale Strukturen mit potentiellen Hohlräumen und bestehen sowohl aus anorganischen Komponenten als auch aus organischen Linkern.<sup>[12]</sup> Bei den anorganischen Strukturen handelt es sich häufig um Metalle oder Metall-Sauerstoff Cluster.<sup>[12]</sup> In dem hier verwendeten MOF UoC-3 ist die anorganische Einheit das Uranyl-Kation (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) und der organische Linker das H<sub>3</sub>-3F-BTB (1,3,5-Trifluor-2,4,6-tris(4carboxyphenyl)benzol). Die allgemeine Struktur des UoC-3 ist [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(3F-BTB)]. Struktur anionischen **MOFs** In der dieses kompensiert das Dimethylammoniumkation ( $(CH_3)_2NH_2^+$ ), welches sich in den Poren befindet, die negative Ladung des MOF-Gerüsts. Die organischen Linker führen durch ihr Bindungen an den anorganischen Einheiten zur Bildung des dreidimensionalen Gerüsts. Diese dreidimensionale Struktur besitzt Poren, die sich auf einer Größenskala von mehreren Angström (Å) befinden. Diese Poren sind in der Lage andere Atome oder auch Moleküle im Austausch für ein Dimethylammoniumkation aufzunehmen.



Abbildung 2.1: Darstellung der Kristallstruktur von UoC-3 in DMF. Farblegende: C (Blaugrau), F (Grün), H (Grau), O (Rot) und U (Weiß). Adaptiert von [13].

Aus *Abbildung 2.1* geht hervor, dass die Poren des MOFs ovale Formen mit Durchmessern von ca. 10 Å zu ca. 8 Å besitzen.<sup>[13]</sup>

#### 2.2 Koordinationspolymere

Während MOFs dreidimensionale Strukturen darstellen, bilden die hier verwendeten CPs zweidimensionale Schichten aus.<sup>[12][13][14]</sup> Koordinationspolymere können sich über 1 (Stränge), 2 (Schichten) oder 3 Dimensionen erstrecken.<sup>[14]</sup> Besitzt ein 3D-Netzwerk keine potentiellen Hohlräume, so handelt es sich dabei um ein Koordinationspolymer.<sup>[15]</sup> Die Schichten der beiden vorliegenden CPs bestehen aus der anorganischen Einheit Uranyl-Kation  $(UO_2^{2+})$  und den Linkern *mF*-BTC oder BTC (Trimesat). Die Strukturformeln der CP beiden in dieser  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(mF-BTC)]$ Arbeit lauten und [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(BTC)]. Die beiden Koordinationspolymere unterscheiden sich lediglich durch den Aspekt, dass einer der Linker monofluoriert vorliegt. Der Ladungsausgleich der anionischen Schichten erfolgt hier ebenfalls durch Dimethylammoniumkationen, welche essenziell für die Austauschreaktionen sind. Die Abbildungen 2.2 und 2.3 zeigen die Struktur der CPs entlang der Achsen c und b. Beim Vergleichen der Abbildungen entlang der b-Achsen fällt auf, dass die Abstände zwischen den Schichten des unfluorierten CPs geringer sind als die des monofluorierten CP. Die Abstände der Schichten des unfluorierten Koordinationspolymers beträgt ungefähr 4 Å während der Abstand der Schichten im monofluorierten CP circa 7 Å entspricht.<sup>[16]</sup>



Abbildung 2.2: Darstellung der Kristallstruktur des unfluorierten CPs  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(BTC)]$ . Farblegende: C (Blaugrau), H (Grau), O (Rot) und U (Weiß). Der Abstand zwischen den Schichten beträgt ungefähr 4 Å.<sup>[16]</sup>



Abbildung 2.3: Darstellung der Kristallstruktur des monofluorierten CPs [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(mF-BTC)]. Farblegende: C (Blaugrau), F (Grün), O (Rot) und U (Gelb). Das Fluoratom ist über drei Positionen fehlgeordnet. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt ungefähr 7 Å.<sup>[16]</sup>

#### 3 Methodik

Es folgt eine nähere Beschreibung des verwendeten Radionuklids <sup>137</sup>Cs sowie die Theorie hinter den verwendeten Messgeräten. Im Anschluss wird die praktische Durchführung zur Herstellung der Proben erläutert und die Formeln zur Bestimmung der Größen K<sub>d</sub> und A mit zusätzlicher Fehlerberechnung erklärt.

### 3.1 Das Radionuklid <sup>137</sup>Cs

Bei dem in dieser Ausarbeitung verwendeten Radionuklid handelt es sich um das <sup>137</sup>Cs. Es besitzt eine Massenzahl A von 137, eine Neutronenzahl N von 82 und eine Ordnungszahl Z von 55. Das <sup>137</sup>Cs besitzt eine HWZ (Halbwertszeit) von ca. 30 Jahren und zerfällt unter einem  $\beta$ -Zerfall zu 94,6 % zu <sup>137m</sup>Ba und zu 5,4 % zu <sup>137</sup>Ba.<sup>[17]</sup>

$$^{137}_{55}Cs \xrightarrow{\beta-}{}^{137}_{56}Ba + e^- + \bar{v_e}$$

Das <sup>137m</sup>Ba stellt einen angeregten Zustand dar, der unter Emission von  $\gamma$ -Strahlung in den Grundzustand <sup>137</sup>Ba zerfällt. Die  $\gamma$ -Strahlen besitzen eine Energie von 662 keV. Das Zerfallsdiagramm für <sup>137</sup>Cs wurde in *Abbildung 3.1* dargestellt.



Abbildung 3.1: Zerfallsschema des <sup>137</sup>Cs. Adaptiert von [17].

Zur Untersuchung der Proben auf ihre Verteilung der Radioaktivität wurden diese mit einem Gammaspektrometer (Ge/Li-Detektor) gemessen. Die Auswertung der  $\gamma$ -Spektren wurde

mit Hilfe des Programms GammaVision (vgl. *Abbildung 3.2*) durchgeführt. Alle Proben wurden dreimal für jeweils 300 s (life time) gemessen.



Abbildung 3.2: Darstellung eines typischen y-Spektrums mit Hilfe des Programms GammaVision.

#### 3.2 Praktische Durchführung

Für die Bestimmung der Verteilung von <sup>137</sup>Cs auf die MOFs und CPs wurde wie folgt vorgegangen. Das Gesamtvolumen betrug allgemein 2000  $\mu$ L und jede der Proben enthielt 100  $\mu$ L der verdünnten aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung. Die 100  $\mu$ L der verdünnten aktiven Lösung hatten eine Aktivität von ca. 33 Bq. Die restlichen 1900  $\mu$ L der Probe besaßen verschiedenste Zusammensetzungen. Die Lösungen wurden mit jeweils 10 mg des Koordinationspolymers oder des MOFs zusammengegeben, eine Stunde in einem Schüttler geschüttelt und anschließend für 15 Minuten bei 5000 rpm (rounds per minute) zentrifugiert. Aus dem Zentrifugenröhrchen, wurden 1000  $\mu$ L abpipettiert und in ein weiteres Röhrchen gegeben. Hierbei wurde darauf geachtet, dass das MOF bzw. CP, der nun als Pellet vorlag, nicht durch die Pipettenspitze beschädigt wurde oder es zu Verwirbelungen kam. Die abpipettierte Probe wird im Folgenden als Überstand bezeichnet. Das Restvolumen von weiteren 1000  $\mu$ L mit den 10 mg MOF/CP werden im Folgenden als Rückstand bezeichnet. Alle Proben wurden dreimal für jeweils 300 s im Ge/Li-Detektor gemessen. Durch die identische Probengeometrie entfällt die Notwendigkeit einer Effizienzkalibrierung des Detektors und die gemessenen Aktivitäten können unmittelbar verglichen werden. In dieser Arbeit wurde das MOF UoC-3 und zwei Koordinationspolymere untersucht. In der *Tabelle 3-1* sind die jeweiligen Strukturformeln dargestellt.

Name	Strukturformel
Metall Organic Framework UoC-3	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][UO <sub>2</sub> ( <i>3F</i> -BTB)]
Monofluoriertes Koordinationspolymer	$[(CH_3)_2NH_2][UO_2(mF-BTC)]$
Unfluoriertes Koordinationspolymer	$[(CH_3)_2NH_2][UO_2(BTC)]$

Tabelle 3-1: Überblick des verwendeten Metall Organic Frameworks und der Koordinationspolymere.

Lediglich auf die drei aufgelisteten Strukturformeln wird in der Auswertung Bezug genommen. Weitere Informationen zu den genauen Seriennummern der Proben können dem Anhang entnommen werden.

#### 3.3 Mathematische Auswertung

Während der Fehler der Zählrate in dieser Auswertung die größte Fehlerquelle darstellt, können die Fehler der Waage oder der Pipette vernachlässigt werden. Aufgrund der identischen Probengeometrie können Geometrische Effekte ausgeschlossen werden.

Wie im vorherigen Abschnitt 3.2 erwähnt, werden sowohl der Überstand als auch der Rückstand gemessen. Ohne die Zugabe eines Adsorbens wäre die Zählrate des <sup>137</sup>Cs in beiden Volumina gleich. Durch die Hinzugabe eines Adsorbens wird ein Anteil des <sup>137</sup>Cs adsorbiert, was sich in den gemessenen Zählraten widerspiegelt. Im Idealfall wäre die gesamte Aktivität in dem Rückstand vorzufinden, was einer vollständigen Adsorption des Cäsiums entsprechen würde. Die Auswertung folgt dem in [1] beschriebenen Verfahren.

Zur Bestimmung des lediglich adsorbierten  $^{137}$ Cs durch den MOF/CP R<sub>MOF/CP</sub> wurde die folgende Gleichung verwendet:

$$R_{MOF/CP} = R_R - R_{\ddot{U}}$$
(1)  

$$R_{MOF/CP} = Berechnete Aktivität des adsorbierten Radionuklids im Adsorbens$$

$$R_R = Gemessene Aktivität des Rückstandes$$

$$R_{\ddot{U}} = Gemessene Aktivität des Überstandes$$

R beschreibt somit für die Größen ( $R_{\ddot{U}}$ ,  $R_R$  und  $R_{MOF/CP}$ ) die Anzahl der counts während der gesamten Messzeit innerhalb der markierten <u>R</u>egion <u>of</u> interest (ROI). Zur Bestimmung des Fehlers der Zählraten für  $R_R$  und  $R_{\ddot{U}}$  muss dieser Wert radiziert werden.

$$\Delta R_{R/\ddot{\mathrm{U}}} = \sqrt{R_{R/\ddot{\mathrm{U}}}} \tag{2}$$

 $\Delta R_{R/\ddot{U}} = Fehler \ der \ gemessenen \ Aktivität \ des \ R\"uckstandes/Uberstandes$  $R_{R/\ddot{U}} = Gemessene \ Aktivität \ des \ R\"uckstandes/Uberstandes$ 

Der Fehler der Zählrate des Adsorbens  $R_{MOF/CP}$  setzt sich aus der Summe der Fehler  $\Delta R_R$ und  $\Delta R_{\ddot{U}}$  zusammen, wie Gleichung (3) zeigt.

$$\Delta R_{MOF/CP} = \Delta R_R + \Delta R_{\ddot{U}} \tag{3}$$

 $\Delta R_{R/\ddot{U}} = Fehler \, der \, gemessenen \, Aktivität \, des \, Rückstandes/Überstandes$  $\Delta R_{MOF/CP} = Fehler \, der \, berechneten \, Aktivität \, des \, MOFs/CPs$ 

Mit Hilfe dieses Wertes  $R_{MOF/CP}$  kann im weiteren Verlauf der Verteilungskoeffizient  $K_d$  berechnet werden.

$$K_{d} = \frac{R_{MOF/CP}}{2R_{\bar{U}}} \cdot \frac{V_{ges.}}{m_{Ad.}}$$

$$R_{MOF/CP} = Berechnete \ Aktivit \ddot{a}t \ des \ adsorbierten \ Radionuklids \ im \ Adsorbens$$
(4)

 $R_{\ddot{U}} = Gemessene Aktivität des Überstandes$ 

 $V_{ges.} = Gesamtvolumen der Probe [L]$ 

 $m_{Ad.} = Masse \ des \ Adsorbens \ [kg]$ 

Auch der Verteilungskoeffizient  $K_d$  ist ein fehlerbehafteter Wert, der sich ausfolgenden Größen zusammensetzt:

$$\Delta K_d = \sqrt{\left(\frac{\Delta R_{MOF/CP}}{R_{MOF/CP}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R_{\dot{U}}}{R_{\dot{U}}}\right)^2 \cdot K_d}$$
(5)

 $\Delta K_d = Fehler \, des \, Verteilungskoeffizienten$   $\Delta R_{MOF/CP} = Fehler \, der \, berechneten \, Aktivität \, des \, MOFs/CPs$   $R_{MOF/CP} = Berechnete \, Aktivität \, des \, adsorbierten \, Radionuklids \, im \, Adsorbens$   $\Delta R_{\dot{U}} = Fehler \, der \, gemessenen \, Aktivität \, des \, \ddot{U}berstandes$  $R_{\dot{U}} = Gemessene \, Aktivität \, des \, \ddot{U}berstandes$ 

#### $K_d = Verteilungskoeffizient$

Neben dem Verteilungskoeffizient  $K_d$  wird die prozentuale Adsorption A des Adsorbens wie folgt berechnet:

$$A = \frac{R_{MOF/CP}}{R_R + R_{\bar{U}}} \cdot 100 \tag{6}$$

 $R_{MOF/CP} = Berechnete Aktivität des adsorbierten Radionuklids im Adsorbens$ 

 $R_R = Gemessene \ Aktivität \ des \ Rückstandes$ 

 $R_{\ddot{U}} = Gemessene Aktivität des Überstandes$ 

Die Adsorption A beschreibt somit den prozentualen Wert des vom Adsorbens (MOF oder CP) adsorbierten <sup>137</sup>Cs in Relation zu der Gesamtaktivität der Lösung.

#### 4 Das monofluorierte Koordinationspolymer

In diesem Abschnitt wird vorerst das monofluorierte Koordinationspolymer mit der Zusammensetzung [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(mF-BTC)] betrachtet. Relevante Werte des Koordinationspolymers, wie beispielsweise die Einwaagen, können dem Anhang im Abschnitt 10.5 entnommen werden.

# 4.1 Die Ionenselektivität des monofluorierten Koordinationspolymers

In [1] wurden mit dem monofluorierten CP K<sub>d</sub>-Werte von bis zu 1836 erreicht. Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob auch bei Anwesenheit anderer Ionen (Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>) ein ähnlich hoher Verteilungskoeffizient K<sub>d</sub> erreicht werden kann.

Neben den 100 µL der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung wurden 1900 µL der jeweiligen Meerwasserlösungen dazugegeben. Bei der Herstellung der Proben wurde wie in Abschnitt 3.2 beschrieben verfahren. Wie in Abschnitt 1 erwähnt wurde, wäre eine mögliche Anwendung des CPs das Aufreinigen des Kühlwassers, das in Fukushima benutzt wurde. Das verwendete Kühlwasser war größtenteils Meerwasser, wodurch eine erhöhte Konzentration von Natrium- und Kalium-Kationen in dem Wasser besteht.<sup>[2]</sup> Durch die Existenz anderer Kationen kann es zu einer Konkurrenz zwischen dem <sup>137</sup>Cs und den Kationen K<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> kommen. Die allgemeine Konzentration der Kationen in Meerwasser beträgt für das Natrium 10,556  $\frac{g}{L}$  und für das Kalium 380  $\frac{mg}{L}$ .<sup>[3]</sup> Somit liegen die Kationen in einem Verhältnis von 27,8:1 in Lösung vor.<sup>[3]</sup> Dafür wurde eine Lösung mit VE-Wasser, NaCl und KCl im Verhältnis der Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Kationen von 27,8:1 hergestellt. Mit Hilfe dieser Lösung wurde eine Verdünnungsreihe erstellt, deren Konzentrationen der *Tabelle 4- I* entnommen werden können.

Tabelle 4-1: Übersicht der Kationenkonzentrationen des Natriums und Kaliums innerhalb der Verdünnungsreihe mit zugehöriger Lösungsnummer.

Lösungsnummer	$c(Na^+) \left[\frac{mol}{L}\right]$	$c(K^+) \left[\frac{mol}{L}\right]$
1	4,510.10-2	$1,275 \cdot 10^{-3}$
2	$1,127 \cdot 10^{-2}$	3,188.10-4
3	2,819·10 <sup>-3</sup>	7,971·10 <sup>-5</sup>



Abbildung 4.1: Darstellung der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des monofluorierten Koordinationspolymers mit den Lösungen aus der Verdünnungsreihe des Meerwassers.

Wie am Anfang erwähnt, beträgt das Verhältnis der Kationen Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> 27,8:1.<sup>[3]</sup> Bei einer verdünnten Meerwasserlösung ist eine Selektivität zu erkennen. Diese Affinität geht bei steigendem Salzgehalt verloren. Wie [1] gezeigt hat, ist das vor allem auf die K<sup>+</sup>-Konkurrenz zurückzuführen.



Abbildung 4.2: Darstellung des Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  und des monofluorierten Koordinationspolymers in Bezug auf die Konzentration des Na<sup>+</sup>.



Abbildung 4.3: Darstellung des Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des monofluorierten Koordinationspolymers in Bezug auf die Konzentration des  $K^+$ .

Dies ist dadurch erklärbar, dass die Radien der Kationen Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> und Cs<sup>+</sup> sich ähneln. Mit einem Radius von 1,13 Å<sup>[18]</sup> besitzt Na<sup>+</sup> den geringsten Radius. Darauf folgt das K<sup>+</sup> mit 1,51 Å<sup>[18]</sup> und das Cs<sup>+</sup> mit 1,81 Å<sup>[18]</sup>. Beim Vergleichen der Radien fällt auf, dass sich die Radien des Kalium-Kations und des Cäsiums stärker ähneln, was vermuten lässt, dass einer stärkeren Konkurrenz zwischen den beiden Kationen existiert. Hierbei muss jedoch bedacht werden, dass in den Lösungen das Natrium im Überschuss vorliegt und somit auch adsorbiert wird. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass die Atome in Lösung in einer Hydrathülle vorliegen. Das heißt, dass neben den Ionenradien auch der hydrodynamische Radius eine Rolle spielt. Der hydrodynamische Radius wird durch mehrere Faktoren beeinflusst wird. Der hydrodynamische Radius wird durch den Radius des Ions und dessen Ladung beeinflusst. In diesem Versuch besitzen alle Kationen die gleiche Ladung. Die sich verändernde Größe ist der Radius der Kationen, der bei Abnahme zu einer erhöhten Ladungsdichte führt. Erhöhte Ladungsdichten führen zu einer stabileren Hydrathülle, wodurch der hydrodynamische Radius zunimmt. Das würde in diesem Fall bedeuten, dass das Natrium das größte Ion in Lösung darstellt. Vermutlich werden die hydrodynamischen Radien, wie die effektiven Radien des Kaliums und Cäsiums ähnlicher ausfallen als der hydrodynamische Radius des Natriums. Aufgrund der Abstände der Schichten des monofluorierten CPs von ungefähr 7 Å<sup>[16]</sup> ist jedes der Kationen dazu in der Lage, adsorbiert zu werden. Aus diesem Grund kann das Natrium als Konkurrent für das Cäsium nicht vernachlässigt werden.

# 4.2 Die Regenerationsfähigkeit des monofluorierten Koordinationspolymers

Aus [1] geht hervor, dass die bisherigen Regenerationsversuche lediglich mit dem unfluorierten Koordinationspolymer durchgeführt wurden. Die Eigenschaft der Regeneration soll nun auch für das monofluorierte CP untersucht werden. Durch mehrfache Verwendung des monofluorierten Koordinationspolymers könnte der anfallende Sekundärabfall bei der Aufreinigung von kontaminiertem Wasser minimiert werden.

In der ersten Lösung der Regenerationsversuche befanden sich 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung zu der noch 1900  $\mu$ L VE-Wasser dazugegeben wurden. Bei der Herstellung der Proben wurde wie in Abschnitt 3.2 beschrieben verfahren. Von der ersten Lösung wurde der Rückstand (1000  $\mu$ L) für die nächste Lösung weiterverwendet. Die zweite Lösung bestand nun aus dem Rückstand, in den 1000  $\mu$ L Dimethylammoniumchlorid gegeben wurde und welcher danach erneut für 1 h geschüttelt und für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert wurde. Auch von der zweiten Lösung wurde der Rückstand (1000  $\mu$ L) für die dritte Lösung weiterverwendet. Die letzte Lösung bestand aus dem Rückstand, in den 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung und 900  $\mu$ L VE-Wasser gegeben wurden. Die Lösung wurde erneut für 1 h geschüttelt und für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert.



Abbildung 4.4: Darstellung der verschiedenen Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des monofluorierten Koordinationspolymers gegen die Tubenummer der Regenerationsversuche.

Eine gut nachweisbare Regenerationsfähigkeit des CPs konnte nach diesem Verfahren nicht nachgewiesen werden. Das Waschen der Lösung mit Dimethylammoniumchlorid (Tubenummer 2) zeigt jedoch eine signifikante Verringerung des Verteilungskoeffizienten. Um die Messgeometrie zu erhalten, wurde nach jeder Messung 1000  $\mu$ L Lösung abpipettiert. Im Idealfall wäre das Maximum an Lösung abzupipettieren, um so viel <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> wie möglich aus der Lösung und somit dem CP zu entfernen. Die genauen Bedingungen für eine Regeneration sind somit noch unklar.

# 4.3 Die Degeneration des monofluorierten Koordinationspolymers

Die Langzeitversuche wurden durchgeführt, da bei dem unfluorierten CP über die Zeit signifikante Veränderungen des Verteilungskoeffizienten auftraten. Zudem geht aus [1] hervor, dass eine Degeneration über die Zeit bei dem unfluorierten Koordinationspolymer vermutet wird. Diese Vermutung soll im Folgenden sowohl für das monofluorierte als auch für das unfluorierte CP überprüft werden. In Anbetracht der signifikant gestiegenen Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> des unfluorierten CPs wurden Tests der gleichen Zusammensetzung mit dem monofluorierten CP durchgeführt, da ihre Strukturen sich ähneln. Die angesetzten Lösungen können der *Tabelle 4-2* entnommen werden. Die Proben wurden nach der Herstellung für 1 h geschüttelt und daraufhin für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde täglich erneut mit den Proben durchgeführt.

Tabelle 4-2: Darstellung der Zusammensetzungen der Lösungen für die Langzeitversuche des monofluorierten Koordinationspolymers.

V ( <sup>137</sup> Cs Lsg.)	V (Base) [µL]	V (VE-Wassers)
[µL]		[µL]
100	40 (1M Lithiumhydroxid)	1860
100	20 (Tetrabutylammoniumhydroxid 20 %ige	1880
	Lösung in Wasser)	
100	-	1900



Abbildung 4.5: Darstellung der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  über mehrere Tage [d] des monofluorierten Koordinationspolymers in verschiedenen Zusammensetzungen: VE-Wasser (magentafarbene Quadrate), 20  $\mu$ L Tetrabutylammoniumhydroxid (orangener Kreis) und 40  $\mu$ L Lithiumhydroxid (schwarze Quadrate).

Die Vermutung, dass auch das monofluorierte CP einen signifikanten Anstieg des Verteilungskoeffizienten aufweist, konnte nicht nachgewiesen werden. Bei den Lösungen der Base Tetrabutylammoniumhydroxid und VE-Wasser bleibt der Wert der Adsorption über die drei Tage näherungsweise konstant, während die Adsorption der Lösung mit LiOH über die Zeit abnimmt. Eine Degeneration des CPs über die Zeit in verschiedenen Milieus ist nicht zu erkennen. Die Vermutung aus [1], dass eine Degeneration über die Zeit stattfindet, konnte somit widerlegt werden. Es kann auch vermutet werden, dass die Base Tetrabutylammoniumhydroxid im Gegensatz zu dem LiOH eine stabilisierende Wirkung besitzt.

#### 5 Das unfluorierte Koordinationspolymer

Als nächstes wird das monofluorierte Koordinationspolymer mit der Zusammensetzung [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(BTC)] betrachtet. Relevante Werte des Koordinationspolymers, wie beispielsweise die Einwaagen, können dem Anhang im Abschnitt 10.6 entnommen werden.

#### 5.1 Die Ionenselektivität des unfluorierten Koordinationspolymers

In [1] wurden mit dem unfluorierten CP K<sub>d</sub>-Werte von bis zu 2800 erreicht. Im Folgenden soll untersucht werden, ob unter verschiedenen Bedingungen erneut so hohe Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> erreicht werden können. Wie aus [1] hervor geht, besitzt das unfluorierte CP eine Ionenselektivität gegenüber Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> welche im Folgenden ein weiteres Mal untersucht wird. Neben den 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung wurden noch 1900  $\mu$ L der Meerwasserlösungen dazugegeben. Bei der Herstellung der Proben wurde wie in Abschnitt 3.2 beschrieben verfahren.

Durch die Existenz weiterer Kationen kommt es zu einer Konkurrenz zwischen dem <sup>137</sup>Cs und den Kationen K<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup>.<sup>[1]</sup> Die allgemeine Konzentration der Kationen in Meerwasser beträgt für das Natrium 10,556  $\frac{g}{L}$  und für das Kalium 380  $\frac{mg}{L}$ .<sup>[3]</sup> Somit liegen die Kationen in einem Verhältnis von 27,8:1 in Lösung vor.<sup>[3]</sup> Mit Hilfe dieser Lösung wurde eine Verdünnungsreihe erstellt, dessen Konzentrationen der *Tabelle 5-1* entnommen werden können.

Lösungsnummer	$c(Na^+) \left[\frac{mol}{L}\right]$	$\mathbf{c}(\mathbf{K}^+) \left[\frac{mol}{L}\right]$
1	4,510.10-2	1,275.10-3
2	$1,127 \cdot 10^{-2}$	3,188.10-4
3	2,819·10 <sup>-3</sup>	$7,971 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 5-1: Übersicht der Kationenkonzentrationen des Natriums und des Kaliums innerhalb der Verdünnungsreihe mit Lösungsnummer.



Abbildung 5.1: Darstellung der Verteilungskoeffizienten  $K_{d\pm}\Delta K_d$  (blau) und Adsorption A (schwarz) des unfluorierten Koordinationspolymers mit den Lösungen aus der Verdünnungsreihe des Meerwassers.

Wie aus [1] hervorgeht, besitzt das unfluorierte CP eine Ionenselektivität. Bei den hier verwendeten Konzentrationen der Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Ionen ist diese jedoch nicht ersichtlich. Es wird vermutet, dass bei höheren Verdünnungen eine Selektivität wie in [1] nachzuweisen ist.



Abbildung 5.2: Darstellung des Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des unfluorierten Koordinationspolymers in Bezug auf die Konzentration des Na<sup>+</sup>.



Abbildung 5.3: Darstellung des Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des unfluorierten Koordinationspolymers in Bezug auf die Konzentration des  $K^+$ .

Wie im Abschnitt 4.1 diskutiert wurde, muss in Lösung nicht der Ionenradius, sondern auch der hydrodynamische Radius der Kationen bedacht werden. Ein möglicher Einfluss bei den geringeren Werten der Verteilungskoeffizienten ist der Abstand der Schichten innerhalb des CPs. Dieser fällt bei dem unfluorierten CP geringer aus und liegt bei ca. 4 Å<sup>[16]</sup> (vgl Abschnitt 2.2). Diese Verringerung des Abstandes zwischen den Schichten kann dazu führen, dass die Adsorption beeinträchtigt wird.

# 5.2 Die Degeneration des unfluorierten Koordinationspolymers

In [1] wird vermutet, dass eine Degeneration des unfluorierten CPs über die Zeit stattfindet, weshalb diese Eigenschaft weiter untersucht wurde.

Neben den 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung wurden noch die alkalischen bzw sauren Lösungen sowie VE-Wasser dazugegeben (vgl. *Tabelle 5-2*). Danach wurden die Proben für 1 h geschüttelt, 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert und anschließend 1000  $\mu$ L als Überstand abpipettiert. Vor jeder Messung eines Tages (vgl. *Abbildung 5.4* und *5.5*) wurde der Überstand mit dem Rückstand wieder vereint, für 1 h geschüttelt und 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert. Anschließend wurden erneut 1000  $\mu$ L als Überstand abpipettiert.

V ( <sup>137</sup> Cs Lsg.)	V (zusätzliche Lsg.) [µL]	V (VE-Wassers)		
[µL]		[µL]		
100	40 (1M Lithiumhydroxid)	1860		
100	20 (Tetrabutylammoniumhydroxid	1880		
	20 %ige Lösung in Wasser)			
100	30 (Tetrabutylammoniumhydroxid	1870		
	20 %ige Lösung in Wasser)			
100	20 (0,1M HCl)	1880		
100	-	1900		

Tabelle 5-2: Darstellung der Zusammensetzungen der Lösungen für die Langzeitversuche des unfluorierten Koordinationspolymers.



Abbildung 5.4: Darstellung des Verteilungskoeffizienten  $K_{d\pm}\Delta K_{d}$  des unfluorierten Koordinationspolymers über mehrere Tage [d] in verschiedenen Zusammensetzungen: 30  $\mu$ L Tetrabutylammoniumhydroxid (blaues Dreieck), 20  $\mu$ L Tetrabutyl ammoniumhydroxid (orangener Kreis) und 40  $\mu$ L Lithiumhydroxid (schwarze Quadrate).

Wie aus der *Abbildung 5.4* hervorgeht, steigt mit der Zeit der Verteilungskoeffizient signifikant an. Der maximal erreichte K<sub>d</sub>-Wert von 3816±230 konnte nach sieben Tagen mit der Zugabe von 40 µL einer 1M Lithiumhydroxidlösung erzielt werden. Neben dieser Steigerung des K<sub>d</sub>-Wertes über die Zeit konnte auch noch eine Veränderung des pH-Wertes beobachtet werden. Der anfängliche pH-Wert dieser Lösungen war ungefähr 9. Da an jedem Tag die Lösungen in Überstand und Rückstand aufgeteilt wurden, konnten auch am nächsten Tag erneut pH-Werte gemessen werden. Dabei wurde festgestellt, dass der pH-Wert des Rückstandes, in dem sich der unfluorierte CP befand, sich auf pH 6 verändert hat während der Überstand weiterhin einen pH-Wert von 9 besaß. Das lässt darauf schließen, dass über die Zeit ein weiterer Austausch zwischen Koordinationspolymeren und Lösung abläuft. Die verschiedenen Zusammensetzungen der Lösungen wurden in *Tabelle 5-2* dargestellt. Bei der Herstellung der Proben wurde wie in Abschnitt 3.2 beschrieben verfahren.

Neben den Lösungen im basischen wurden auch Lösungen hergestellt, die von Beginn an einen pH-Wert von 6 besaßen (vgl. *Abbildung 5.5*). Hierdurch sollte die Möglichkeit

ausgeschlossen werden, dass der Anstieg des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  unabhängig vom pH-Wert ist.



Abbildung 5.5: Darstellung des Verteilungskoeffizienten  $K_{d\pm\Delta}K_{d}$  des unfluorierten Koordinationspolymerüber mehrere Tage [d] in verschiedenen Zusammensetzungen: VE-Wasser (magentafarbene Quadrate) und 20 µL 0.1 M HCl (grüner Kreis).

Der maximal erreichte K<sub>d</sub>-Wert von 3816±230 konnte nach sechs Tagen mit der Zugabe von 40 µL einer 1M Lithiumhydroxidlösung erzielt werden. Im Vergleich dazu besitzt der höchste Verteilungskoeffizient K<sub>d</sub> aus [1] im leicht Sauren einen Wert von 2800. Durch die alkalischen Lösungen konnte Zugabe von eine signifikante Erhöhung der Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> über die Zeit beobachtet werden. Somit wurde die vorherige Vermutung aus [1], die Degeneration des CPs über die Zeit, widerlegt. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden im folgenden die Versuche des MOFs auch im basischen durchgeführt. Es wird erwartet, dass in Gegenwart von Basen eine Optimierung der Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> des MOFs stattfindet.<sup>[19]</sup>Eine weitere Optimierungsmaßnahme, die folglich getestet wurde, war die Vorkonditionierung des MOFs mit einer alkalischen Lösung.

### 6 Metall Organic Framework UoC-3

Zuletzt wird das MOF UoC-3 mit der Zusammensetzung [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(*3F*-BTB)] betrachtet. Alle wichtigen Werte von UoC-3, wie beispielsweise die Einwaagen oder die verschiedenen berechneten Größen mit Fehler, können dem Anhang im Abschnitt 10.7 entnommen werden.

### 6.1 UoC-3 im Alkalischen mit verschiedenen Basen

In [1] wird vermutet, dass das MOF im leicht Sauren degeneriert. Der in [1] maximal erreichte Verteilungskoeffizient K<sub>d</sub> für den UoC-3 beträgt 400. Da der UoC-3 einen anionischen MOF darstellt, wurden Versuche im alkalischen durchgeführt. Das alkalische Milieu soll stabilisierend auf das MOF wirken und somit die Adsorption des  $^{137}$ Cs verbessern.<sup>[19]</sup>

Bei den eingestellten pH-Werten wurde anfänglich darauf geachtet, dass sich der pH-Wert in einem Rahmen von mindestens pH 8 bis maximal pH 10 hält. Die Bestimmung des pH-Wertes wurde mehrfach mit pH-Papieren überprüft. Neben den 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung wurden noch die alkalischen Lösungen sowie das VE-Wasser dazugegeben (vgl. *Tabelle 6-1*). Danach wurden die Proben für 1 h geschüttelt, 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert und anschließend 1000  $\mu$ L als Überstand abpipettiert.

V ( <sup>137</sup> Cs Lsg.)	V (zusätzliche Lsg.) [µL]	V (VE-Wassers)
[µL]		[µL]
100	10 (1M Lithiumhydroxid)	1890
100	40 (1M Lithiumhydroxid)	1860
100	50 (1M Lithiumhydroxid)	1850
100	20 (Tetrabutylammoniumhydroxid	1880
	20% ige Lösung in Wasser)	
100	30 (Tetrabutylammoniumhydroxid	1870
	20% ige Lösung in Wasser)	
100	40 Ammoniak (25 %ig)	1860
100	50 Ammoniak (25 %ig)	1850

Tabelle 6-1: Darstellung der Zusammensetzungen der Lösungen für die alkalischen Versuche des MOFs UoC-3.

Die ersten Versuche wurden mit Lithiumhydroxid durchgeführt, da eine starke Konkurrenz zwischen dem Lithium-Kation und dem <sup>137</sup>Cs-Kation nicht zu erwarten war. Dies konnte damit begründet werden, dass die effektiven Ionenradien der beiden Kationen stark voneinander abweichen. Der effektive Ionenradius des Lithiums beträgt 0,73 Å<sup>[18]</sup> während der des Cäsiums 1,81 Å<sup>[18]</sup> beträgt. Bei der Verwendung des Lithiumhydroxids wurden verschiedene Volumina der 1M-LiOH-Lösung zu dem UoC-3 hinzugegeben.



Abbildung 6.1: Darstellung der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des MOFs bei Verwendung verschiedener Volumina der 1M Lithiumhydroxidlösung.

Wie aus der *Abbildung 6.1* zu entnehmen ist, wurde der höchste K<sub>d</sub>-Wert von 398±12 bei einem Volumen der 1M Lithiumhydroxidlösung von 40 µL erzielt. Der K<sub>d</sub>-Wert entspricht einer Adsorption von circa 67 % bei einem pH-Wert von ungefähr 8,5. Nach den ersten Versuchen mit LiOH wurden auch weitere Basen verwendet. Dadurch sollte getestet werden, ob ein signifikanter Unterschied der Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> zu beobachten ist, wenn das Lithium-Kation ausgeschlossen werden kann. Selbst wenn die Wahrscheinlichkeit gering ist, dass eine große Konkurrenz zwischen Li<sup>+</sup> und <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> einen signifikanten Einfluss hat, konnte dieser nicht vollständig ausgeschlossen werden.<sup>[1]</sup> Eine größere Konkurrenz existiert zwischen den Kationen Kalium (K<sup>+</sup> 1,51 Å<sup>[18]</sup>) und Cäsium (Cs<sup>+</sup> 1,81 Å<sup>[18]</sup>), da deren Radien näher beieinander liegen als die des Lithiums in Relation zum Cäsium. Aufgrund der Konkurrenz wurden weitere Basen betrachtet.



Abbildung 6.2: Gegenüberstellung der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des MOFs bei Verwendung der verschiedenen Basen: Lithiumhydroxid (schwarzes Quadrat), Tetrabutylammoniumhydroxid (blauer Kreis) und Ammoniak (gelbes Dreieck).



Abbildung 6.3: Gegenüberstellung der Adsorption A [%] des MOFs bei Verwendung der verschiedenen Basen: Lithiumhydroxid (schwarzes Quadrat), Tetrabutylammoniumhydroxid (blauer Kreis) und Ammoniak (gelbes Dreieck).

Wie aus der *Abbildung 6.3* entnommen werden kann, fallen die Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> der Proben mit Ammoniak sehr gering aus weshalb auf weitere Versuche mit Ammoniak verzichtet wurde. Die höchste Adsorption A die mit Ammoniak erreicht werden konnte betrug 41 % und kann darauf zurückgeführt werden, dass der effektive Ionenradius des Ammonium-Kations NH<sup>+</sup><sub>4</sub> (1,61 Å<sup>[18]</sup>) dem Radius eines Kalium-Kations ähnelt. Angesichts dessen, ist die schlechte Adsorption darauf zurückzuführen, dass das Ammonium-Kation mit dem <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> konkurriert und somit zu einem gewissen Anteil auch von dem UoC-3 adsorbiert wird. Die Verwendung der organischen Base Tetrabutylammoniumhydroxid führte zu vielversprechenden Ergebnissen und einer deutlichen Erhöhung der Adsorption A bis zu 75 %. In Gegenwart von alkalischen Lösungen konnten die Verteilungskoeffizienten aus [1] teilweise übertroffen werden. Aufgrund dieser Tatsache wurde das System weiter optimiert, indem eine Vorkonditionierung des MOFs mit Lithiumhydroxid durchgeführt wurde.

# 6.2 Die Vorkonditionierung von UoC-3

Lediglich durch die Verwendung einer alkalischen Lösung konnte der maximale  $K_d$ -Wert aus [1] von 400 übertroffen werden. Als weitere Optimierungsmaßnahme wurde nun eine Vorkonditionierung mit 1M Lithiumhydroxidlösung auf den MOF getestet. Die Vorkonditionierung bestand darin, dass auf 10 mg MOF die reine Lithiumhydroxidlösung ohne die Zugabe der aktiven Lösung oder des VE-Wassers gegeben wurde. Nach der Zugabe der 40  $\mu$ L wurde die Probe für 15 Minuten in den Schüttler gegeben und erst danach mit den restlichen Lösungen vereint. Danach wurde die Probe erneut für 1 h geschüttelt und für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert. Die Zusammensetzungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

V ( <sup>137</sup> Cs Lsg.)	V (zusätzliche Lsg.) [µL]	V (VE-Wassers)
[µL]		[µL]
100	10 (1M Lithiumhydroxid)	1890
100	40 (1M Lithiumhydroxid)	1860
100	50 (1M Lithiumhydroxid)	1850
100	40 (1M Lithiumhydroxid,	1840
	vorkonditioniert)	

Tabelle 6-2: Zusammensetzungen der Lösungen für die Konditionierungsversuche des MOFs UoC-3 im Vergleich zu den unkonditionierten Lösungen.



Abbildung 6.4: Vergleich der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des MOFs bei Verwendung der 1M-LiOH-Lösung ohne Vorkonditionierung (schwarz) und mit Vorkonditionierung (grün).

Wie anhand der *Abbildung 6.4* zu entnehmen ist, ist der Verteilungskoeffizient K<sub>d</sub> durch die Vorkonditionierung signifikant gestiegen. Der Verteilungskoeffizient K<sub>d</sub>, der durch die Optimierung erreicht werden konnte, beträgt 2973±93. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch die Vorkonditionierung ein Austausch des Dimethylammoniumkations  $((CH_3)_2NH_2^+)$  innerhalb der Poren mit dem Lithium stattfindet. Durch diesen Austausch würden sich nun Li<sup>+</sup>-Ionen innerhalb des UoC-3 befinden, welche den späteren Austausch mit Cäsium begünstigen. Die Begünstigung käme dadurch zustande, dass das <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> auch in Gegenwart von Li<sup>+</sup> bevorzugt vom UoC-3 adsorbiert wird.<sup>[11]</sup> In zukünftigen Untersuchungen wäre das gleiche Prinzip mit der organische Base Tetrabutylammoniumhydroxid durchzuführen da die Verteilungskoeffizienten in Gegenwart dieser Base von Anfang an hoch waren (vgl. *Abbildung 6.2*).

Ähnlich hohe Adsorptionsraten konnten mit dem unfluorierten CP (vgl. Abschnitt 5.2) erreicht werden. Hierfür musste dieser jedoch über mehrere Tage bearbeitet und gemessen werden, was im Vergleich zum UoC-3 einen gesteigerten Aufwand zur Folge hatte. Dies führt zu der Frage, wie das unfluorierte CP auf eine Vorkonditionierung durch Tetrabutylammoniumhydroxid oder auch Lithiumhydroxid reagiert.

#### 7 Weitere Untersuchungen von UoC-3

Da die Vorkonditionierung des MOFs zu einer deutlichen Erhöhung des Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> führte, wurden alle weiteren Versuchsreihen nach demselben Schema vorbehandelt. Weitere Ergebnisse die in dieser Arbeit über den UoC-3 präsentiert werden, beziehen sich daher auf vorkonditionierte Proben. Die Vorkonditionierung bestand darin, dass auf 10 mg MOF die reine 1M Lithiumhydroxidlösung ohne die Zugabe der aktiven Lösung oder weiterer Lösungen gegeben wurde. Nach der Zugabe der 40 µL wurde die Probe für 15 Minuten in den Schüttler gegeben und erst danach mit den restlichen Lösungen vereint. Danach wurde die Probe erneut für 1 h geschüttelt und für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert.

#### 7.1 Die Ionenselektivität von UoC-3

Wie aus [1] hervorgeht, konnte keine hohe Selektivität des MOFs in Gegenwart von Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> nachgewiesen werden. Wie im Abschnitt 1 erwähnt wurde, wäre eine mögliche Anwendung des MOFs das Aufreinigen des Kühlwassers, dass in Fukushima benutzt wurde. Bei dem verwendeten Kühlwasser handelte es sich größtenteils um Meerwasser, wodurch eine erhöhte Konzentration von Natrium- und Kalium-Kationen in dem Wasser besteht.<sup>[2]</sup> Durch die Existenz anderer Kationen kann es zu einer Konkurrenz zwischen dem <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> und den Kationen K<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> kommen. Die allgemeine Konzentration der Kationen in Meerwasser beträgt für das Natrium 10,556  $\frac{g}{L}$  und für das Kalium 380  $\frac{mg}{L}$ .<sup>[3]</sup> Somit liegen die Kationen in einem Verhältnis von 27,8:1 in Lösung vor.<sup>[3]</sup> Es wurde untersucht, ob der vorkonditionierte MOF in dieser Versuchsreihe eine erhöhte Selektivität gegenüber dem <sup>137</sup>Cs aufweist. Es wurde eine Lösung mit VE-Wasser, NaCl und KCl im Verhältnis 27,8:1 hergestellt, um eine dem Meerwasser ähnliche Lösung zu erhalten. Mit Hilfe dieser Lösung wurde eine Verdünnungsreihe erstellt dessen Konzentrationen der *Tabelle 7-1* entnommen werden können.

Lösungsnummer	$c(Na^+) \left[\frac{mol}{L}\right]$	$c(K^+) \left[\frac{mol}{L}\right]$
1	4,510·10 <sup>-2</sup>	$1,275 \cdot 10^{-3}$
2	2,819.10-3	7,971·10 <sup>-5</sup>
3	7 <b>,</b> 047·10 <sup>-4</sup>	1,993·10 <sup>-5</sup>
4	$1,761 \cdot 10^{-4}$	4,982.10-6

Tabelle 7-1: Übersicht der Kationenkonzentrationen des Natriums und des Kaliums innerhalb der Verdünnungsreihe mit zugehöriger Lösungsnummer.

Die Vorkonditionierung bestand darin, dass auf 10 mg MOF die reine 1M Lithiumhydroxidlösung ohne die Zugabe der aktiven Lösung oder einer Lösung der Verdünnungsreihe gegeben wurde. Nach der Zugabe der 40  $\mu$ L wurde die Probe für 15 Minuten in den Schüttler gegeben und erst danach mit den restlichen Lösungen vereint. Danach wurde die Probe erneut für 1 h geschüttelt und für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert.



Abbildung 7.1: Darstellung der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des MOFs mit den Lösungen aus der Verdünnungsreihe des Meerwassers.



Abbildung 7.2: Darstellung des Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des MOFs in Bezug auf die Konzentration des Na<sup>+</sup>.

Das MOF besitzt größere ovale Poren mit einer Größe von ca. 10 Å<sup>[16]</sup> zu ca. 8 Å.<sup>[16]</sup> Sowohl das monofluorierte CP als auch das MOF besitzen im Vergleich zu dem unfluorierten CP entweder größere Poren oder einen größeren Abstand zwischen den Schichten.<sup>[13][16]</sup> Es lässt sich also vermuten, dass Poren/Schichtenabstände im Größenbereich von 7 Å<sup>[16]</sup> bis 10 Å<sup>[16]</sup> zur Adsorption von <sup>137</sup>Cs besser geeignet sind als 4 Å<sup>[16]</sup> (vgl. unfluorierten CP).



Abbildung 7.3: Darstellung des Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des MOFs in Bezug auf die Konzentration des  $K^+$ .

Bei stärkeren Verdünnungen (Lösungsnummer 3) konnte ein signifikanter Anstieg der Verteilungskoeffizienten  $K_d$  beobachtet werden. Diese Affinität geht bei steigendem Salzgehalt verloren, was sich mit den Beobachtungen aus [1] deckt. Wie in [1] gezeigt wurde, ist dies vor allem auf die Konkurrenz mit  $K^+$  zurückzuführen.

#### 7.2 Die Regenerationsfähigkeit von UoC-3

Aus [1] geht hervor, dass eine Regeneration mit Dimethylammoniumchlorid nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, was in dieser Arbeit erneut getestet wurde. Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit die Regeneration mit einer verdünnten Lithiumhydroxidlösung getestet. Durch mehrfache Verwendung des MOFs könnte beispielsweise der anfallende Sekundärabfall bei der Aufreinigung von kontaminiertem Wasser minimiert werden, was ein großer Vorteil gegenüber heutiger Aufreinigungsmethoden wäre.

In der ersten Lösung des LiOH-Regenerationsversuche befanden sich 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung, welche vorerst mit 40  $\mu$ L Lithiumhydroxid vorkonditioniert wurde. Danach

wurden 1860 µL VE-Wasser dazugegeben. Von der ersten Lösung wurde der Rückstand (1000 µL) für die nächste Lösung weiterverwendet. Die zweite und dritte Lösung bestand nun aus dem vorherigen Rückstand, auf den 1000 µL LiOH  $(1,5 \cdot 10^{-2} \frac{mol}{L})$  gegeben wurde. Diese Lösungen wurden erneut für 1 h geschüttelt und danach für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert. Die letzte Lösung bestand aus dem Rückstand der dritten Lösung, auf den 100 µL der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung und 20 µL 1M LiOH und 880 µL VE-Wasser gegeben wurden. Auch diese Lösung wurde für 1 h geschüttelt und danach für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert.

In der ersten Lösung der LiOH Regenerationsversuche wurde der MOF erst mit 40  $\mu$ L 1M Lithiumhydroxidlösung vorkonditioniert. Danach wurden 1860  $\mu$ L VE-Wasser sowie 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung dazugegeben. Von der ersten Lösung wurde der Rückstand (1000  $\mu$ L) für die nächste Lösung weiterverwendet. Die zweite und die dritte Lösung bestanden nun aus dem vorherigen Rückstand, auf den 1000  $\mu$ L Dimethylammoniumchlorid gegeben wurden. Die zweite Lösung wurde für 1 h geschüttelt und danach für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert und die dritte Lösung wurde für 0,5 h geschüttelt und danach für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert. Die letzte Lösung bestand aus dem Rückstand der dritten Lösung, auf den 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung und 20  $\mu$ L der

1M Lithiumhydroxidlösung und 880 µL VE-Wasser gegeben wurden. Die Lösung wurde erneut für 1 h geschüttelt und danach für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert.



Abbildung 7.4: Vergleich der Adsorptionswerte A [%] der Regenerationsversuche des MOFs mit Lithiumhydroxid und Dimethylammoniumchlorid.



Abbildung 7.5: Vergleich der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  der Regenerationsversuche des MOFs mit Lithiumhydroxid und Dimethylammoniumchlorid.

Die Regeneration mit dem Dimethylammoniumchlorid ist zumindest bei dem Aspekt des Waschens eine bessere Wahl als das Lithiumhydroxid. Um die Messgeometrie zu erhalten, wurden jedes Mal lediglich 1000 µL Lösung abpipettiert. Im Idealfall wäre das Maximum an Lösung abzupipettieren um so viel <sup>137</sup>Cs<sup>+</sup> wie möglich aus der Lösung und somit dem MOF zu entfernen. Die genauen Bedingungen für eine Regeneration sind somit noch unklar. Ein möglicher Ansatz für zukünftige Untersuchungen, wäre eine Kombination der vorherigen Ansätze. Im ersten Schritt würde die Lösung mit Dimethylammoniumchlorid gewaschen werden. Danach sollte möglichst das gesamte Volumen der Lösung abpipettiert und eine erneute Konditionierung mit 1M Lithiumhydroxidlösung durchgeführt werden.

# 7.3 Die Kapazität von UoC-3

Wie aus [1] hervorgeht, kann die Kapazität des UoC-3 mit Hilfe einer Verdünnungsreihe von CsBr bestimmt werden. Aus der resultierenden Kapazität kann dann ein Verhältnis zwischen Uran und Cäsium bestimmt werden. Neben den 100  $\mu$ L der aktiven <sup>137</sup>Cs-Lösung wurden noch 40  $\mu$ L 1M Lithiumhydroxid und 1860  $\mu$ L der jeweiligen CsBr-Lösung dazugegeben. Auch hier wurden vorkonditionierte Lösungen mit 40  $\mu$ L 1M Lithiumhydroxidlösung erstellt. Die Lösungen wurden für 1 h geschüttelt und danach für 15 Minuten bei 5000 rpm zentrifugiert. Die verwendeten Lösungen werden in *Tabelle 7-2* dargestellt.

Tabelle 7-2: Übersicht der Konzentrationen c der CsBr  $\left[\frac{mol}{L}\right]$  Verdünnungsreihe sowie der Konzentration c des Cäsium-Kations  $\left[\frac{mol}{L}\right]$  und deren Kehrwerte  $\frac{1}{c}\left[\frac{L}{mol}\right]$ .

Lösungsnr.	Konzentration c des CsBr [ <sup>mol</sup> / <sub>L</sub> ]	Konzentration c des Cs <sup>+</sup> [mol ]	$\frac{\frac{1}{c} \text{des}}{\text{Cs}^+ \left[\frac{L}{mol}\right]}$
1	$7,00 \cdot 10^{-2}$	$4,0.10^{-2}$	24,6
2	3,50·10 <sup>-3</sup>	$2,0.10^{-3}$	491,9
3	1,94·10 <sup>-3</sup>	$1, 1 \cdot 10^{-3}$	887,5
4	1,09·10 <sup>-3</sup>	6,3·10 <sup>-4</sup>	1579,6
5	$5,40 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	3188,5
6	6,83·10 <sup>-5</sup>	$4,0.10^{-5}$	25209,5
7	8,54·10 <sup>-6</sup>	5,0·10 <sup>-6</sup>	201616,8

Im Folgenden wurden die Verteilungskoeffizienten  $K_d$  der Proben gegen den Kehrwert der  $Cs^+$ -Konzentration aus *Tabelle 7-2* aufgetragen. Es wird erwartet, dass bei sinkender Konzentration der  $Cs^+$ -Ionen der Verteilungskoeffizient steigt.<sup>[1]</sup>



Abbildung 7.6: Darstellung der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  des MOFs in Bezug auf die Konzentration der Cs<sup>+</sup>-Ionen.

Wie aus *Abbildung* 7.6 hervorgeht, steigt der Verteilungskoeffizient  $K_d$  des MOFs wie erwartet bei sinkender Konzentration der Cs<sup>+</sup>-Ionen.

Zur Bestimmung der Kapazität von 10 mg UoC-3 wurde zusätzlich ein weiterer Graph mit den Verteilungskoeffizienten  $K_d$  aus dieser Arbeit und aus [1] erstellt. Die Werte wurden ebenfalls gegen den Kehrwert der Konzentration des Cäsiums aufgetragen.



Abbildung 7.7: Darstellung der Verteilungskoeffizienten  $K_d \pm \Delta K_d$  aus dieser Arbeit (blau) und aus [1] (schwarz) des MOFs in Bezug auf die Cs<sup>+</sup>-Konzentrationen.

Mithilfe einer Interpolation (vgl. *Abbildung* 7.7) konnten die Konzentrationen c der halben Kapazität der Cäsium-Kationen für [1] (*Abbildung* 7.7 schwarz) und die neuen Messwerte (*Abbildung* 7.7 blau) bestimmt werden. Die errechneten Konzentrationen sind 7,69  $\cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$  für die Messwerte aus [1] und von 5,00  $\cdot 10^{-4} \frac{mol}{L}$  für die in dieser Ausarbeitung bestimmten Messwerte.

Daraus resultieren Stoffmengen n von  $1,46 \cdot 10^{-6}$  mol für [1] und  $9,30 \cdot 10^{-7}$  mol für die neuen Messwerte. Da die Stoffmengen n nur die Hälfte der Kapazitäten darstellen, müssen diese verdoppelt werden. Die somit berechneten Kapazitäten sind für [1]  $2,92 \cdot 10^{-6}$  mol und bei der neuen Messreihe  $1,86 \cdot 10^{-6}$  mol. Um nun das Verhältnis zwischen Cäsium und Uran berechnen zu können muss der Wert der Kapazität in Relation zur Stoffmenge n des Urans in 10 mg MOF gesetzt werden. 10 mg des UoC-3 enthalten ca. 14 µmol ( $1,4 \cdot 10^{-6}$  mol) Uran, was zu einem Verhältnis von 5:1 (U:Cs) für [1] und bei den neuen Messwerten 8:1 (U:Cs) führt. In [1] wurde ein Verhältnis von 3:1 (U:Cs) bestimmt. Die Diskrepanz des Verhältnisses aus [1] von 3:1 (U:Cs) und dem hier bestimmten Verhältnis für [1] von 5:1 (U:Cs) resultiert aus dem angewendeten sigmoidalen Fit (vgl. *Abbildung 7.7*). Es konnten somit verschiedene Verhältnisse zwischen Uran und Cäsium bestimmt werden. Für eine genauere Aussage des Verhältnisses und der Kapazität des MOFs müssen weitere Versuche durchgeführt werden.

#### 8 Fazit und Ausblick

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Ergebnisse aus [1] in Bezug auf die Koordinationspolymere reproduziert werden konnten. Eine hohe Selektivität in Gegenwart der Ionen Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Dennoch konnte eine erhöhte Stabilität im alkalischen nachgewiesen werden. Für den monofluorierten CP konnte der höchste Verteilungskoeffizient K<sub>d</sub> von 1852±82 in VE-Wasser erreicht werden. Die höchsten Werte des unfluorierten CPs konnten im basischen mit 40 µL 1M Lithiumhydroxidlösung sechs Tagen erzielt werden. Der nach Verteilungskoeffizient K<sub>d</sub> betrug einen Wert von 3816±230.

Die Verteilungskoeffizienten  $K_d$  des MOFs konnten gegenüber den Werten aus [1] signifikant erhöht werden. Dies ist auf die Vorkonditionierung von UoC-3 mit 1M Lithiumhydroxidlösung zurückzuführen. Der durch die Vorkonditionierung höchste erreichte Verteilungskoeffizient  $K_d$  besitzt einen Wert von 4390±96.

Auch eine höhere Stabilität über die Zeit konnte im Alkalischen nachgewiesen werden. Bei der Regeneration des MOFs sind die genauen Bedingungen bisher unklar. Zukünftig wäre eine Regeneration im Basischen mit einer Kombination aus Dimethylammoniumchlorid und Lithiumhydroxid von Interesse. Eine Ionenselektivität des MOFs konnte bei verdünnten Lösungen nachgewiesen werden. Diese Selektivität wird aufgrund des hohen Salzgehaltes bei unverdünntem Meerwasser gering ausfallen. Für das MOF konnten Kapazitäten sowohl aus der Messreihe von [1] als auch aus den hier ermittelten Verteilungskoeffizienten bestimmt werden. Für präzisere Aussagen zu dem Verhältnis zwischen Uran und Cäsium sollten weitere Versuche durchgeführt werden.

Bei zukünftigen Versuchen sollte die alkalische Vorkonditionierung auch auf die Koordinationspolymere angewandt werden. Diese Optimierung könnte zu einer Verbesserung der Selektivität der Koordinationspolymere führen. Zudem könnten dadurch die hohen Verteilungskoeffizienten  $K_d$  des unfluorierten CPs innerhalb eines Tages und nicht erst nach einer mehrtägigen Behandlung erreicht werden. Eine weitere Optimierungsmöglichkeit wäre die Modifizierung der Linker.

#### 9 Literatur

[1] M. S. Z. Farid, Charakterisierung des MOFs UoC-3 als Kationenaustauscher für Cäsium, 2021

[2] J.-V. Kratz, K. H. Lieser, *Die Katastrophe im Kernkraftwerk Fukushima nach dem Seebeben vom 11. März 2011*, Bundesamt für Strahlenschutz, **2012**, S. 15-29

[3] Zusammensetzung des Meerwassers, **17.06.2021**, 21:34 Uhr. Available from https://www.lenntech.com/composition-seawater.htm

[4] The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0, February 1999, 01.06.2021 21:53Uhr. Available from http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=550134

[5] L.K. Peker, Nuclear Data Sheets for A=137, Academic Press Inc., 1983, 38, S. 145

[6] The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0, February 1999, 01.06.2021 21:53Uhr. Available from http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=520429

[7] The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0, February 1999, 01.06.2021 21:53
 Uhr. Available from http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=520132

[8] The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0, February 1999, 01.06.2021 21:53
 Uhr. Available from http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=530131

[9] The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0, February 1999, 01.06.2021 21:53
 Uhr. Available from http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=430399

[10] The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0, February 1999, 01.06.2021 21:53Uhr. Available from http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/nuclide.asp?iZA=560140

[11] Tagesschau 11.03.2021, **13.06.2021** 23:15 Uhr. Available from https://www.tagesschau.de/ausland/asien/fukushima-wasser-101.html

 [12] S. Bauer, N. Stock, Funktionale poröse Materialien MOFs- Metallorganische Gerüststrukturen, Chem. Unserer Zeit, 2008, 42, S. 12 – 19

[13] R. Christoffels, P. Weber, L. Körtgen, C. Tobeck, T. Ludwig, S. Mathur, Jörg-M.
 Neudörfl, M. Wilhelm, E. Strub, U. Ruschewitz, *UoC-3: A MOF with an Anionic Framework Based on Uranyl UO2<sup>2+</sup> Nodes and Partly Fluorinated BTB Linkers*, Cologne.
 [unveröffentlichte Ergebnisse]

[14] S. Kitagawa,\* R. Kitaura und S.-i. Noro, *Funktionale poröse Koordinationspolymere*, Angew. Chem., **2004**, 116, S. 2388 – 2430

[15] W. Plass, O. Akintola, *Neue Funktionalitäten über Hohlräume*. Nachrichten Aus Der Chemie, **Januar 2018**, 66(1), 9–11.

[16] R. Christoffels, U. Ruschewitz [unveröffentlichte Ergebnisse]

[17] E.B. Podgorsak, *Radiation Physics for medical Physicists*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**, S. 492

[18] R. D. Shannon, Acta Crystallographica, 1976, A32, S.752-753

[19] P. Asgari, S.H. Mousavi, H. Aghayan, H. Ghasemi, T. Yousefi, *Nd-BTC metal-organic framework (MOF); synthesis, characterization and investigation on its adsorption behavior toward cesium and strontium ions,* Microchemical Journal, **2019,** 150

# 10 Anhang 10.1 Herstellung des MOFs [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(*3F*-BTB)]

Zur Herstellung des MOFs UoC-3 der Zusammensetzung [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(*3F*-BTB)] wurden 0,4518 g des UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,8998 mmol, 1,5 Äq.) sowie 0,2942 g H<sub>3</sub>-*3F*-BTB (0,5979 mmol, 1,0 Äq.) abgewogen. Die Einwaagen wurden mit 24 mL DMF (309,892 mmol, 518,5 Äq.), 6 mL VE-Wasser und 400  $\mu$ L konz. HCl in den Autoklav gegeben. Der Autoklav wurde über einen Zeitraum von 74 h in einem Heizofen auf Temperatur gebracht. Die genauen Zeiteinstellungen der Heizraten können der folgenden *Tabelle 10-1* entnommen werden. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert und der Autoklav mit weiterer DMF-Lösung gewaschen. Der Feststoff wurde an der Luft über einen Zeitraum von mindestens 24 h getrocknet. Zur Überprüfung der Reinheit wurde ein Bruchteil des Feststoffes für eine Röntgenpulverdiffraktometrie Messung verwendet. Das MOF der Zusammensetzung [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(*3F*-BTB)] wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0,4945 g gewonnen. Die prozentuale Ausbeute konnte nicht genau berechnet werden, da die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in den Poren noch nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

Tabelle 10-1: Darstellung der Heiz	raten im Heizofen zur	r Herstellung des	MOFs UoC-3.
------------------------------------	-----------------------	-------------------	-------------

Schritt	Zeit [hh:mm]	Dauer [hh:mm]	Temperatur [°C]	Тур
1	02:00	02:00	100	Next
2	50:00	48:00	100	Next
3	74:00	24:00	20	End

## 10.2 Herstellung des monofluorierten CP [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(*mF*-BTC)]

Zur Herstellung des monofluorierten Koordinationspolymers der Zusammensetzung  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(mF-BTC)]$  wurden 0,1257 g des  $(UO_2(NO_3))_2 \cdot 6H_2O$  (0,2503 mmol, 1,0 Äq.) sowie 0,3337 g K[H<sub>2</sub>-mF-BTC] (1,2546 mmol, 2,65 Äq.) abgewogen. Die Einwaagen wurden mit 4 mL DMA (43,1589 mmol, 29,91 Äq.), 1 mL VE-Wasser und 20 µL konz. HCl in den Autoklav gegeben. Der Autoklav wurde über einen Zeitraum von 98 h in einem Heizofen auf Temperatur gebracht. Die genauen Zeiteinstellungen der Heizraten können der folgenden Tabelle 10-2 entnommen werden. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert und der Autoklav mit weiterer DMA-Lösung gewaschen. Der Feststoff wurde an der Luft über einen Zeitraum von mindestens 24 h getrocknet. Zur Überprüfung wurde der Reinheit ein Bruchteil des Feststoffes für eine Röntgenpulverdiffraktometrie Messung verwendet. Das Koordinationspolymer der Zusammensetzung [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(mF-BTC)] wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0,1019 g gewonnen. Die prozentuale Ausbeute konnte nicht genau berechnet werden, da die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle zwischen den Schichten noch nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

Tabelle 10-2 Darstellung der Heizraten im Heizofen zur Herstellung des monofluorierten Koordinationspolymers.

Schritt	Zeit [hh:mm]	Dauer [hh:mm]	Temperatur [°C]	Тур
1	02:00	02:00	100	Next
2	74:00	72:00	100	Next
3	98:00	24:00	20	End

# 10.3 Herstellung des unfluorierten CP [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(BTC)]

Zur Herstellung des unfluorierten Koordinationspolymers der Zusammensetzung  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(BTC)]$  wurden 0,2515 g des UO\_2(NO\_3)\_2·6H\_2O (0,50087 mmol, 1,0 Äq.) sowie 0,1051 g BTC (0,50042 mmol, 1,0 Äq.) abgewogen. Die Einwaagen wurden mit 4 mL DMA (43,1589 mmol, 86,25 Äq.), 1 mL VE-Wasser und 20 µL konz. HCl in den Autoklav gegeben. Der Autoklav wurde über einen Zeitraum von 98 h in einem Heizofen auf Temperatur gebracht. Die genauen Zeiteinstellungen der Heizraten können der folgenden *Tabelle 10-3* entnommen werden. Der Feststoff wurde anschließend abfiltriert und der Autoklav mit weiterer DMA-Lösung gewaschen. Der Feststoff wurde an der Luft über einen Zeitraum von mindestens 24 h getrocknet. Zur Überprüfung der Reinheit wurde ein Bruchteil des Feststoffes für eine Röntgenpulverdiffraktometrie Messung verwendet. Das Koordinationspolymer der Zusammensetzung [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(BTC)] wurde als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 0,2636 g gewonnen. Die prozentuale Ausbeute konnte nicht genau berechnet werden, da die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle zwischen den Schichten noch nicht eindeutig bestimmt werden konnte.

Tabelle 10-3: Darstellung der He	leizraten im Heizofen zur	Herstellung des unfluorierten	Koordinationspolymers.
----------------------------------	---------------------------	-------------------------------	------------------------

Schritt	Zeit [hh:mm]	Dauer [hh:mm]	Temperatur [°C]	Тур
1	02:00	02:00	100	Next
2	74:00	72:00	100	Next
3	98:00	24:00	20	End



# 10.4 Röntgenpulverdiffraktogramme

Abbildung 10.1: Röntgenpulverdiffraktogramm von UoC-3 [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][UO<sub>2</sub>(3F-BTB)] in DMF (schwarz) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Reflexen (blau). Alle Daten wurden an einem Stoe Stadi P Diffraktometer ( $MoK_{\alpha l}$  Strahlung) gemessen.



Abbildung 10.2: Röntgenpulverdiffraktogramm des unfluorierten CPs  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(BTC)]$  in DMF (schwarz) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Reflexen (blau). Alle Daten wurden an einem Stoe Stadi P Diffraktometer (MoK<sub>al</sub> Strahlung) gemessen.



Abbildung 10.3: Röntgenpulverdiffraktogramm des unfluorierten CPs  $[(CH_3)_2NH_2][UO_2(mF-BTC)]$ ·x LM (schwarz) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Reflexen (blau). Alle Daten wurden an einem Stoe Stadi P Diffraktometer (MoK<sub>al</sub> Strahlung) gemessen.

# 10.5 Tabellen des verwendeten monofluorierten Koordinationspolymers

Tabelle 10-4: Probenübersicht des verwendeten monofluorierten Koordinationspolymers der Verdünnungsreihe Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-Lösungen. Darstellung der counts in 300 s  $R_{U}\pm\Delta R_{U}$ ,  $R_{R}\pm\Delta R_{R}$  und  $R_{CP}\pm\Delta R_{CP}$  sowie des Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> und den Einwaagen [mg].

Probe	<b>R</b> ü±∆ <b>R</b> ü	$R_R \pm \Delta R_R$	R <sub>CP</sub> ±AR <sub>CP</sub>	$K_d \pm \Delta K_d$	Ein- waage [mg]
RC0442 Lsg 1	4474±67	4931±70	457±137	10±3	10,07
RC0442 Lsg 2	4280±65	5377±3	1097±139	26±3	10,04
RC0442 Lsg 3	3425±59	6697±82	3272±140	95±4	10,06

Tabelle 10-5: Probenübersicht des verwendeten monofluorierten Koordinationspolymers der Regenerationsversuche mit der dazugehörigen Tubenummer. Darstellung der counts in 300 s  $R_{U\pm}\Delta R_{U}$ ,  $R_{R\pm}\Delta R_{R}$  und  $R_{CP\pm}\Delta R_{CP}$  sowie des Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> und den Einwaagen [mg].

Probe	$R_{\ddot{U}} \pm \Delta R_{\ddot{U}}$	$R_R \pm \Delta R_R$	$R_{CP} \pm \Delta R_{CP}$	$K_d \pm \Delta K_d$	Einwaage [mg]
RC0410	1225±35	10504±102	9279±137	755±24	10,03
Tubenr.1					
RC0410	3934±63	4350±66	415±129	11±3	10,03
Tubenr.2					
RC0410	6420±80	7514±87	1094±167	17±3	10,03
Tubenr.3					
RC0499	2935±54	7319±86	4383±140	148±5	10,06
Tubenr.1					
RC0499	3197±57	3276±57	78±114	$2\pm4$	10,06
Tubenr.2					
RC0499	6073±78	6315±79	241±157	4±3	10,06
Tubenr.3					

Tabelle 10-6: Probenübersicht des verwendeten monofluorierten Koordinationspolymers der Versuche mit verschiedenen Volumen V Base/VE [ $\mu$ L]. Darstellung der counts in 300 s  $R_{U}\pm \Delta R_{U}$ ,  $R_{R}\pm \Delta R_{R}$  und  $R_{CP}\pm \Delta R_{CP}$  sowie des Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> und den Einwaagen [mg]. Die Tage der Messungen wurden mit d (day) in der Spalte des Volumens festgehalten.

Probe	Volumen V Base/VE [µL]	$R_{\ddot{U}} \pm \Delta R_{\ddot{U}}$	$\mathbf{R}_{\mathbf{R}} \pm \Delta \mathbf{R}_{\mathbf{R}}$	R <sub>CP</sub> ±AR <sub>CP</sub>	$K_d \pm \Delta K_d$	Ein- waage [mg]
RC0499	20 (TeBuOH) 0d	3323±58	6730±82	3407±140	101±5	10,11
RC0499	20 (TeBuOH) 4d	3341±58	6687±82	3346±140	99±4	10,11
RC0499	20 (TeBuOH) 5d	3165±56	6938±83	3773±140	118±5	10,11
RC0439	1900 VE 0d	604±25	9882±99	9279±124	1523±65	10,09
RC0439	1900 VE 0d	558±24	10948±105	10390±128	1852±82	10,05
RC0439	1900 VE 1d	604±25	9882±99	9279±124	1523±65	10,09
RC0439	1900 VE 2d	632±25	10527±103	9895±128	1553±65	10,09
RC0420	40 (LiOH) 0d	2380±49	7981±89	5601±138	235±8	10,01
RC0420	40 (LiOH) 1d	3761±61	6130±78	2369±140	63±4	10,01
RC0420	40 (LiOH) 2d	4081±64	5702±76	1621±139	40±3	10,01

# 10.6 Tabellen des verwendeten unfluorierten Koordinationspolymers

Tabelle 10-7: Probenübersicht des verwendeten unfluorierten Koordinationspolymers der Verdünnungsreihe  $Na^+/K^+$ -Lösungen. Darstellung der counts in 300 s  $R_U \pm \Delta R_U$ ,  $R_R \pm \Delta R_R$  und  $R_{CP} \pm \Delta R_{CP}$  sowie des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  und den Einwaagen [mg].

Probe	$R_{\ddot{U}} \pm \Delta R_{\ddot{U}}$	$R_R \pm \Delta R_R$	R <sub>CP</sub> ±AR <sub>CP</sub>	$\mathbf{K}_{d} \pm \Delta \mathbf{K}_{d}$	Ein- waage [mg]
RC0491 Lsg 1	4363±66	5010±71	647±137	15±3	10,10
RC0491 Lsg 2	4616±68	4663±68	47±136	1±3	10,09
RC0491 Lsg 3	4673±68	4932±70	259±139	6±3	10,04

Tabelle 10-8: Probenübersicht des verwendeten unfluorierten Koordinationspolymers der Versuche mit verschiedenen Volumen V Base/VE [ $\mu$ L]. Darstellung der counts in 300 s  $R_{U}\pm\Delta R_{U}$ ,  $R_{R}\pm\Delta R_{R}$  und  $R_{CP}\pm\Delta R_{CP}$  sowie des Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> und den Einwaagen [mg]. Die Tage der Messungen wurden mit d (day) in der Spalte des Volumens festgehalten.

Probe	Volumen V Base [µL]	R <sub>Ü</sub> ±∆R <sub>Ü</sub>	$R_R \pm \Delta R_R$	R <sub>CP</sub> ±AR <sub>CP</sub>	$K_d \pm \Delta K_d$	Ein- waage [mg]
RC0491	40 (LiOH) d0	4320±66	5229±72	909±138	21±3	10,09
RC0491	40 (LiOH) d1	731±27	9785±99	9055±126	1229±49	10,09
RC0491	40 (LiOH) d2	397±20	10141±101	9746±121	2441±126	10,09
RC0491	40 (LiOH) d6	284±17	11219±106	10936±123	3816±230	10,09
RC0491	40 (LiOH) d7	278±17	10659±103	10380±120	3696226	10,09
RC0491	30 (TeBuOH) d0	3345±58	6772±82	3427±140	102±5	10,06
RC0491	30 (TeBuOH) d4	518±23	10182±101	9665±124	1856±85	10,06
RC0491	30 (TeBuOH) d5	423±21	10879±104	10456±125	2455±123	10,06
RC0480	20 (TeBuOH) d0	2044±45	7981±89	5937±135	288±9	10,07
RC0480	20 (TeBuOH) d1	2438±49	7428±86	4990±136	203±7	10,07
RC0491	20 (TeBuOH) d0	3070±55	6535±81	3466±136	112±5	10,08
RC0491	20 (TeBuOH) d1	2293±48	7593±87	5300±135	229±8	10,08
RC0491	20 (TeBuOH) d0	2811±53	7163±85	4352±138	153±6	10,09
RC0491	20 (TeBuOH) d4	497±22	10569±103	10158±122	2008±93	10,09
RC0491	20 (TeBuOH) d5	383±20	10542±103	10158±122	2626±138	10,09

Tabelle 10-9: Probenübersicht des verwendeten unfluorierten Koordinationspolymers der Versuche mit verschiedenen Volumen V Säure/VE [ $\mu$ L]. Darstellung der counts in 300 s R $\ddot{v}\pm\Delta R\ddot{v}$ ,  $R_R\pm\Delta R_R$  und  $R_{CP}\pm\Delta R_{CP}$  sowie des Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> und den Einwaagen [mg]. Die Tage der Messungen wurden mit d (day) in der Spalte des Volumens festgehalten.

Probe	Volumen V Säure/VE [µL]	Rü±∆Rü	$\mathbf{R}_{\mathbf{R}} \pm \Delta \mathbf{R}_{\mathbf{R}}$	$\mathbf{R}_{CP}\pm\Delta\mathbf{R}_{CP}$	$\begin{array}{c} K_d \\ \pm \Delta K_d \end{array}$	Ein- waage [mg]
RC0491	20 (HCl) d0	3662±61	5762±76	2100±136	57±4	10,02
RC0491	20 (HCl) d1	3255±57	5227±72	1972±129	60±4	10,02
RC0491	1900 VE d0	32365±49	7457±86	5091±135	214±7	10,07
RC0491	1900 VE d1	2478±50	7968±89	5490±139	220±7	10,07
RC0491	1900 VE d2	2481±50	7107±84	4625±134	185±7	10,07
RC0491	1900 VE d6	2799±53	6557±81	3758±134	133±5	10,07
RC0491	1900 VE d7	2816±53	7311±86	4496±139	159±6	10,07

# 10.7 Tabellen des verwendeten MOFs UoC-3

Tabelle 10-10: Probenübersicht des verwendeten UoC-3 der Versuche mit verschiedenen Volumen V Base [ $\mu$ L]. Darstellung der counts in 300 s  $R_{U}\pm\Delta R_{U}$ ,  $R_{R}\pm\Delta R_{R}$  und  $R_{MOF}\pm\Delta R_{MOF}$ , der Verteilungskoeffizienten  $K_{d}$ , den Adsorptionen A [%] und den Einwaagen [mg].

Probe	Volumen V Base [µL]	Rü±∆Rü	$R_R \pm \Delta R_R$	$R_{MOF} \pm \Delta R_M$ OF	$K_d \pm \Delta K_d$	Adsor- ption A [%]	Ein- waage [mg]
RC0276	10 (LiOH)	2687±52	84±24	4411±136	163±6	45	10,05
RC0303	40 (LiOH)	1786±42	8942±95	7155±137	398±12	67	10,07
RC0303	50 (LiOH)	2079±46	8577±93	6498±138	309±10	61	10,01
RC0303	40 (NH <sub>3</sub> )	3042±55	6989±84	3947±139	129±5	39	10,02
RC0303	50 (NH <sub>3</sub> )	2911±54	7037±84	4125±138	141±5	41	10,02
RC0303	30 (TeBuOH)	2600±51	6862±83	4262±134	163±6	45	10,06
RC0276	20 (TeBuOH)	1265±36	9223±96	7958±132	628±21	76	10,02
RC0303	40 (LiOH vorkondit.)	247±16	11087±105	10840±121	4390±284	96	10,01
RC0303	40 (LiOH vorkondit.)	464±22	11155±106	10691±127	2297±110	92	10,04
RC0303	40 (LiOH vorkondit)	369±19	11069±105	10700±124	2894±154	94	10,02
RC0303	40 (LiOH vorkondit.)	460±21	11143±106	10684±127	2310±111	92	10,06

Tabelle 10-11: Probenübersicht des verwendeten UoC-3 der Verdünnungsreihe Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-Lösungen. Darstellung der counts in 300 s  $R_{U}\pm AR_{U}$ ,  $R_{R}\pm AR_{R}$  und  $R_{MOF}\pm AR_{MOF}$  sowie des Verteilungskoeffizienten  $K_{d}$  und den Einwaagen [mg].

Probe	$R_{\ddot{U}} \pm \Delta R_{\ddot{U}}$	$R_R \pm \Delta R_R$	$R_{MOF} \pm \Delta R_{MOF}$	$K_d {\pm} \Delta K_d$	Einwaage [mg]
RC0303 Lsg 1	2101±46	8267±91	6166 ± 137	294±9	10,00
RC0303 Lsg 1	$4506 \pm 67$	4989±71	483±38	11±3	10,00
RC0303 Lsg 2	2062±45	8869±94	6798±140	323±10	10,00
RC0303 Lsg 2	4386±66	5089±71	703±138	16±3	10,08
RC0303 Lsg 3	859±29	9624±98	8765±127	1013 <b>±</b> 38	10,06
RC0303 Lsg 4	242±16	10120±101	9877±116	4040±264	10,09
RC0303 Lsg 4	301±17	10477±102	10176±120	3364±198	10,06

Probe	Tube nr.	$\mathbf{R}_{\ddot{U}} \pm \Delta \mathbf{R}_{\ddot{U}}$	$\mathbf{R}_{\mathbf{R}} \pm \Delta \mathbf{R}_{\mathbf{R}}$	$\mathbf{R}_{\mathrm{MOF}} \pm \Delta \mathbf{R}_{\mathrm{MOF}}$	$K_d \pm \Delta K_d$	Adsor- ption A [%]	Ein- waage [mg]
RC0303 (LiOH)	1	247±16	11087±105	10840±121	4390±284	96	10,01
RC0303 (LiOH)	2	393±20	10698±103	10305±123	2620±136	93	10,01
RC0303	3	699±26	9932±100	9233±126	1320±53	87	10,01
RC0303	4	2008±45	15512±125	13504±169	672±17	77	10,01
RC0303	1	369±19	11069±105	10700±124	2894±154	94	10,02
RC0303 (LiOH)	2	503±22	10208±101	9705±124	1924±89	91	10,02
RC0303 (LiOH)	3	1250±35	8703±93	7454±129	595±20	75	10,02
RC0303 (LiOH)	4	1665±41	16463±128	14798±169	887±24	82	10,02
RC0303 (DMACI)	1	464±22	11155±106	10691±127	2297±110	92	10,04
RC0303 (DMACI)	2	2830±53	6325±80	3494±133	123±5	38	10,04
RC0303 (DMACI)	3	1921±44	4020±63	2100±107	109±6	35	10,04
RC0303 (DMACI)	4	4045±64	11174±106	7130±169	176±5	47	10,04
RC0303 (DMACl)	1	460±21	11143±106	10684±127	2310±111	92	10,06
RC0303 (DMACl)	2	1333±37	8455±91	7122±129	531±17	73	10,06
RC0303 (DMACl)	3	1255±35	7073±84	5818±120	461±16	70	10,06
RC0303 (DMACl)	4	2497±50	15439±124	12941±174	515±12	72	10,06

Tabelle 10-12: Probenübersicht des verwendeten UoC-3 der Regenerationsversuche mit Lithiumyhydroxid (LiOH) und Dimethyammoniumchlorid (DMACl). Darstellung der counts in 300 s  $R_{U}\pm\Delta R_{U}$ ,  $R_{R}\pm\Delta R_{R}$  und  $R_{MOF}\pm\Delta R_{MOF}$ , der Verteilungskoeffizienten  $K_{d}$ , den Adsorptionen A [%] und den Einwaagen [mg].

Probe	Konzentration c des CsBr [ <u><sup>mol</sup>]</u> ]	$R_{\ddot{U}} \pm \Delta R_{\ddot{U}}$	$\mathbf{R}_{\mathbf{R}} \pm \Delta \mathbf{R}_{\mathbf{R}}$	$R_{MOF} \pm \Delta R_{MOF}$	$\mathbf{K}_{d} \pm \Delta \mathbf{K}_{d}$	Ein- waage [mg]
RC0303	7,00.10-2	4600±68	5084±71	484±139	10±3	10,09
RC0303	7,00.10-2	4493±67	4959±70	466±138	10±3	10,06
RC0303	3,50·10 <sup>-3</sup>	2507±50	7763±88	5256±138	207±7	10,11
RC0303	3,50.10-3	2385±49	7540±87	5155±136	215±7	10,06
RC0303	1,94·10 <sup>-3</sup>	4232±65	5477±74	1245±139	29±3	10,04
RC0303	1,94.10-3	1719±42	8844±94	7125±136	410±13	10,12
RC0303	6,83·10 <sup>-5</sup>	916±30	9480±97	8564±128	934±34	10,01
RC0303	6,83.10-5	809±28	10494±102	9685±131	1192±45	10,05
RC0303	5,40.10-4	986±31	10080±100	9094±132	917±32	10,06
RC0303	5,40.10-4	712±27	10485±102	9773±129	1361±54	10,09
RC0303	1,09.10-3	1102±33	9332±97	8230±130	743±25	10,06
RC0303	1,09.10-3	1117±33	9321±97	8204±130	729±25	10,07
RC0303	8,54·10 <sup>-2</sup>	528±23	10500±102	9973±125	1886±86	10,02
RC0303	8,54.10-2	474±22	10546±103	10072±125	2115±101	10,04

Tabelle 10-13: Probenübersicht des verwendeten UoC-3 der Cäsiumbromid Verdünnungsreihe. Darstellung der counts in 300 s  $R_{U}\pm\Delta R_{U}$ ,  $R_{R}\pm\Delta R_{R}$  und  $R_{MOF}\pm\Delta R_{MOF}$  sowie der Konzentrationen c der CsBr-Lösungen, des Verteilungskoeffizienten K<sub>d</sub> und den Einwaagen [mg].