



MASTERARBEIT

Titel der Masterarbeit

Schwermetallextraktion mithilfe von in Hohlfasern immobilisierten auf Aliquat[®] 336 und Cyphos[®] IL 101 basierenden ionischen Flüssigkeiten

verfasst von

Philip Pirkwieser BSc

angestrebter akademischer Grad

Master of Science (MSc)

Wien, Dezember 2015

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 066 862

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Masterstudium Chemie

Betreut von:

Priv. Doz. Mag. Dr. Franz Jirsa

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Schwermetalle	3
1.1.1	Definition	3
1.1.2	Vorkommen und Umweltbelastung	3
1.1.3	Schwermetalle als Giftstoffe und essentielle Spurenelemente	6
1.2	Ionische Flüssigkeiten	8
1.2.1	Struktur und Synthese ionischer Flüssigkeiten	9
1.2.2	Task specific ionic liquids (TSIL) als Extraktionsmittel von Metallen	11
1.2.3	Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten	13
1.2.4	Ziel der Arbeit	14
2	Materialien und Methoden	15
2.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	15
2.1.1	Theoretische Grundlagen AS	15
2.1.2	Grundlagen Flammen-AAS (F-AAS)	16
2.1.3	Durchführung der Messung F-AAS	18
2.1.4	Grundlagen Graphitofen-AAS	18
2.1.5	Durchführung der Messung Graphitofen-AAS	19
2.1.6	Vergleich F-AAS und Graphitofen-AAS	19
2.1.7	Wellenlängen der absorbierten Strahlung	20
2.1.8	Quantitative Analyse der AAS	20
2.2	Total- und Dissolved organic carbon (TOC, DOC)	21
2.2.1	Theoretische Grundlagen TOC/DOC	21
2.2.2	Durchführung der Messung TOC/DOC	22
2.3	Verwendete ionische Flüssigkeiten	23
2.4	Immobilisierung der ILs mithilfe von Hohlfasern	25
2.5	Extraktionsversuche	26
2.5.1	24-stündige Extraktion	26
2.5.2	Zeitabhängige Extraktion	26
2.5.3	Extraktion aus künstlichem Trinkwasser	27
2.5.4	Beladung der Fasern	28

3	Ergebnisse	29
3.1	Leaching	29
3.1.1	Leaching nach einstündiger Extraktion	29
3.1.2	Leaching nach 24 stündiger Extraktion	31
3.1.3	Leaching nach Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben	32
3.1.4	Vergleich Leaching künstliches Trinkwasser und 24-Stunden Extraktion	33
3.2	Schwermetallextraktion	34
3.2.1	24-Stunden Extraktionen	34
3.2.2	Zeitabhängige Extraktion	36
3.2.3	Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben	44
3.2.4	Beladung der Fasern	45
4	Diskussion	53
4.1	Leaching	53
4.2	Schwermetallextraktion	54
4.3	Beladung	58
	Literaturverzeichnis	60
	Abbildungsverzeichnis	64
	Tabellenverzeichnis	65
	Anhang	68

1 Einleitung

1.1 Schwermetalle

1.1.1 Definition

Die Einteilung von Elementen in die Gruppe der Schwermetalle ist nicht genau festgelegt und erfolgt somit nur nach variierenden Richtlinien bezüglich der Dichte, oder aber auch der Toxizität, der chemischen Eigenschaften, des Atomgewichts und der Ordnungszahl. Eine häufig verwendete Definition beinhaltet alle Metalle mit einer Dichte größer 5 g/cm^3 - unter anderem die Edelmetalle (Gold, Silber, Platinmetalle), sowie Blei, Eisen, Kupfer, Cadmium, Zink, Zinn, Nickel, Chrom, Bismut, Quecksilber und Uran. Da Schwermetalle zumeist im Bereich der Umweltwissenschaften als Schadstoffgruppe zusammengeführt werden, ist hierbei neben der Dichte hauptsächlich die Toxizität ein Klassifizierungskriterium. Mit den negativen Auswirkungen von Schwermetallen auf die menschliche Gesundheit wird des Weiteren häufig die Belastung mit Blei, Cadmium, Quecksilber und, je nach Klassifizierung, Arsen assoziiert [1, 2].

1.1.2 Vorkommen und Umweltbelastung

Schwermetalle gelangen über verschiedene natürliche und anthropogene Quellen in die Umwelt. Natürlich kommen Schwermetalle, abgesehen von Ausnahmen wie Eisen, dessen Massenanteil in Erdkruste, Ozeanen und Atmosphäre 4,7 % beträgt, häufig nur in sehr geringen Spuren vor. Als Bestandteil von Gesteinen der Erdkruste erreichen Schwermetalle Böden und Grundwasser aufgrund der natürlichen Prozesse Verwitterung und Erosion. Die Konzentration ist abhängig von der Zusammensetzung des Gesteins und den bodenbildenden Prozessen. Zu den weiteren natürlichen Quellen, welche ebenfalls zur Verteilung beitragen, gehören Vulkane, verwehter Staub/Sand und Waldbrände (siehe Abbildung 1 und Tabelle 1) [3, 4].

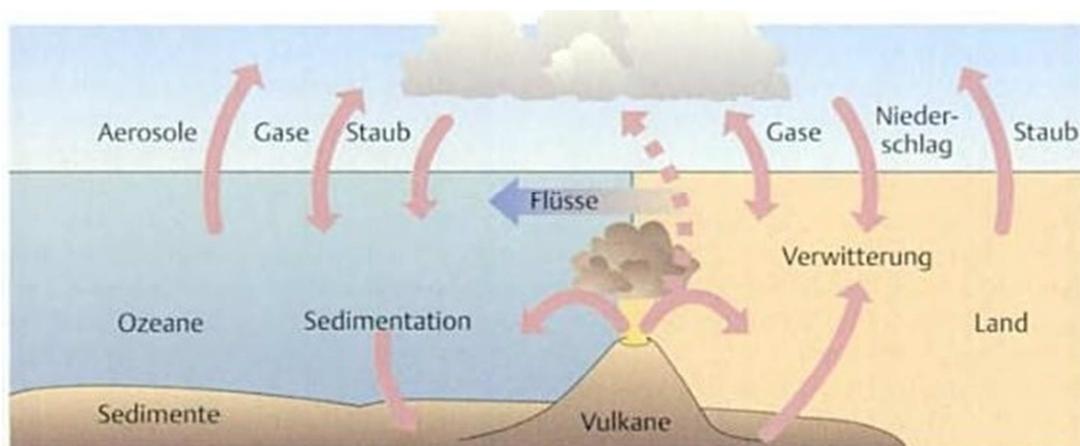


Abbildung 1: Geochemischer Kreislauf von Metallen [5] (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).

Tabelle 1: Vergleich der Emission ausgewählter Schwermetalle aus natürlichen Quellen weltweit und aus anthropogenen Quellen in Europa im Jahr 2000, nach [3] und [6].

Quellen	Jährliche Emission in Tonnen									
	As	Cd	Co	Cu	Cr	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
natürliche Quellen										
Staubverwehungen		250	4000	12000	5000	30	425000	20000	10000	25000
Vulkane		500	1400	4000	3900	30	82000	3800	6400	10000
Waldbrände		10	-	300	-	100	-	600	500	500
Summe		760	5400	16300	8900	160	507000	24400	16900	35500
anthropogene Quellen										
Kraftstoffverbrennung für Wärme und Elektrizität	391	367			1394			3795	1623	
Nichteisenmetall	132	52			54			49	1471	
Eisen- und Stahlproduktion	114	46			571			171	2282	
Abfallbeseitigung	2	9			0			13	116	
Andere Quellen und Zementproduktion	124	116			692			769	892	
Benzinverbrennung									6772	
Summe	763	590			2711			4797	13156	

Die Freisetzung von Schwermetallen in die Atmosphäre aus anthropogenen Quellen übersteigt jene aus den natürlichen. Tabelle 1 vergleicht die Emission ausgewählter Schwermetalle (aufgeteilt nach Quelle) in die Atmosphäre in Europa im Jahr 2000 mit den jährlichen Werten natürlicher Quellen weltweit – trotz Beschränkung auf Europa sind die Werte bezüglich ihrer Größe und somit ihren Auswirkungen für einige Metalle bereits annähernd gleich groß [6].

Die Umweltbelastung durch den Menschen begann schon vor der industriellen Revolution. Der Eintrag von Schwermetallen in die Atmosphäre durch die Gewinnung der großen, benötigten Menge, um etwa den Lebensstandard im römischen Reich aufrecht zu erhalten, war bereits gravierend und weitreichend genug, um bemerkt und festgehalten zu werden - so wurden zum Beispiel in etwa 80.000 bis 100.000 Tonnen Blei pro Jahr benötigt. Grund für den starken Eintrag in die Umwelt war die Emission aus unkontrollierter Verhüttung großer Mengen an Metallerzen im offenen Feuer [7].

In der Landwirtschaft ist hauptsächlich die Verwendung von mit Schwermetallen kontaminiertem Dünger für eine eventuelle Belastung verantwortlich. Hohe Schwermetallgehalte sind zum Beispiel geogen bedingt in Rohphosphat zu finden, aus

welchem Phosphordüngemittel hergestellt werden. Die Belastung variiert also je nach verwendetem Dünger (Kunstdünger, Klärschlamm, Kalkdüngung, etc.) und Anwendungshäufigkeit. Früher trug die Verwendung schwermetallhaltiger Pestizide, zum Beispiel von Bleiarsenat bis in die 1960er Jahre, ebenfalls zur Umweltbelastung bei [3, 8].

Industriell sind die Schwermetallgewinnung und Verarbeitung (Metallurgie) wichtige Faktoren für die anthropogene Umweltbelastung. Durch Bergbau kann es zu einer direkten Anreicherung in den dem Bergbaug Gebiet naheliegenden Böden kommen, so sind zum Beispiel Kohleminen eine Quelle für As, Cd, Fe in deren Umgebung, oder es kann eine Kontamination der Umwelt durch die Verwendung eines Schwermetalls als Hilfsmittel stattfinden, wie es zum Beispiel bei Quecksilber und der Goldgewinnung der Fall ist. Die Energiegewinnung kann ebenfalls zur Belastung der Umwelt beitragen, zum Beispiel durch Kohlekraftwerke und deren Emissionen von Quecksilber [3, 6].

Auch kann ein Eintrag in Oberflächengewässern aus nichtgewerblichen, kommunalen Abwässern stattfinden, der jedoch sehr stark von der Aufbereitung des Abwassers abhängt. Kläranlagen erreichen hierbei, je nach verwendetem System, für einige Metalle oft nur eine inkomplette Entfernung. Vor allem im sanitären und medizinischen Bereich stellt der Eintrag von Silber, welches als Bakterizid, oder Platin, welches als Chemotherapeutikum in Kliniken verwendet wird, eine nicht zu vernachlässigende Belastungsquelle für die Umwelt dar [9-11].

Die Zugabe von Blei in Form des Antiklopfmittels Tetraethylblei zu Benzin galt lange Zeit, von Verkaufsstart 1923 bis zu den Regulierungen und dem Anwendungsstopp in westlichen Ländern in den 1980er und 1990er Jahren, als größte Ursache für Bleivergiftungen [12]. In Österreich stammt der Großteil der Schwermetallemissionen aus den Sektoren Industrie, Kleinverbrauch und Energieversorgung. 2013 betrug die Emissionen von Cadmium 1,2 Tonnen, von Quecksilber 1,0 Tonnen und von Blei 15,3 Tonnen - dies entspricht einem Rückgang seit 1990 von 23% für Cadmium, 52% für Quecksilber und 93% für Blei [13].

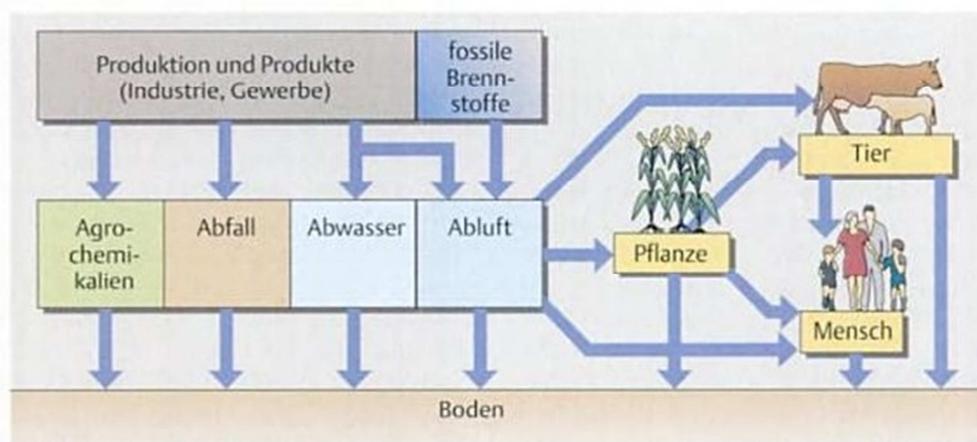


Abbildung 2: Anthropogener Beitrag zum Kreislauf von Metallen [5] (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).

1.1.3 Schwermetalle als Giftstoffe und essentielle Spurenelemente

Viele akute und chronische Schädwirkungen von Schwermetallen und deren Auswirkungen in Lebewesen, zum Beispiel auf Nieren, Leber, Nerven- und Blutgefäßsystem bei Säugetieren inklusive dem Menschen, sind seit einiger Zeit bekannt und bestätigt. Dasselbe gilt für wachstumshemmende Wirkungen bei Pflanzen bis hin zu deren Absterben. Ob neurotoxische Wirkungen, besonders bei Kindern, von Blei, oder die Einstufung der International Agency on Research for Cancer (IARC) von Cadmium als Karzinogen – regelmäßige Publikationen z.B. der World Health Organization (WHO) liefern detaillierte Beschreibungen über Gesundheitsrisiken und den aktuellen Problemen bezüglich der Schwermetallbelastung weltweit [1, 13, 14].

Akute Schädwirkungen treten für den Menschen selten und hier hauptsächlich durch berufliche Exposition auf, bei Tieren und Pflanzen sind diese analog eher als Folge von Unfällen oder Katastrophen zu betrachten. Die chronische Toxizität von Schwermetallen, ausgelöst durch die wiederholte Aufnahme kleiner Mengen über einen größeren Zeitraum und der daraus resultierenden Anreicherung im Organismus oder der Summierung irreversibler toxischer Effekte im Zielorgan, nimmt dabei hinsichtlich der Toxizität eine wichtige Rolle ein und kann sich beim Menschen durch folgende Schädwirkungen äußern [8, 15]:

- Funktionsstörungen der Leber verursacht durch As, Bi, Cr, Cu, Fe, Mn, Sb
- Funktionsstörungen der Niere verursacht durch Au, Cd, Hg, Pb, U
- Funktionsstörungen des Magen-Darm-Traktes: generell
- Störungen des blutbildenden Systems verursacht durch As, Pb
- Erkrankungen des Herz-Kreislaufsystems verursacht durch As, Bi, Pb
- Erkrankung der Atemwege: generell bei inhalativer Aufnahme
- Schäden des zentralen und peripheren Nervensystems verursacht durch As, Hg, Mn, Pb, Tl, Organozinnverbindungen
- Mutagenität bewiesen für As, Cr, Hg
- Teratogenität bewiesen für Hg, Pb
- Kanzerogenität bewiesen für As, Be, Cd, Cr, Ni, U

Bei der Betrachtung von Schwermetallen als Schadstoffe für Mensch und Umwelt ist jedoch zu bedenken, dass einige Metalle (unter anderem Chrom, Kobalt, Selen, Kupfer, Zink, Eisen, Mangan und Molybdän) lebenswichtige Stoffe, sogenannte „essentielle Spurenelemente“ für Menschen, Tiere und Pflanzen darstellen, welche zum Beispiel Bestandteil wichtiger Enzyme sind. So beträgt der durchschnittliche Tagesbedarf eines erwachsenen Menschen an Kupfer 1,0-1,5 mg, an Chrom 30-100 µg oder an Eisen 10-15 mg. Wie in Abbildung 3 sichtbar ist, führt bei essentiellen Spurenelementen ein Mangel ebenso zu unerwünschten Gesundheitsrisiken wie eine zu große Aufnahme, während die nicht essentiellen Schwermetalle, je nach Konzentration, ausschließlich zu einer Schädigung führen. [3, 16-18].

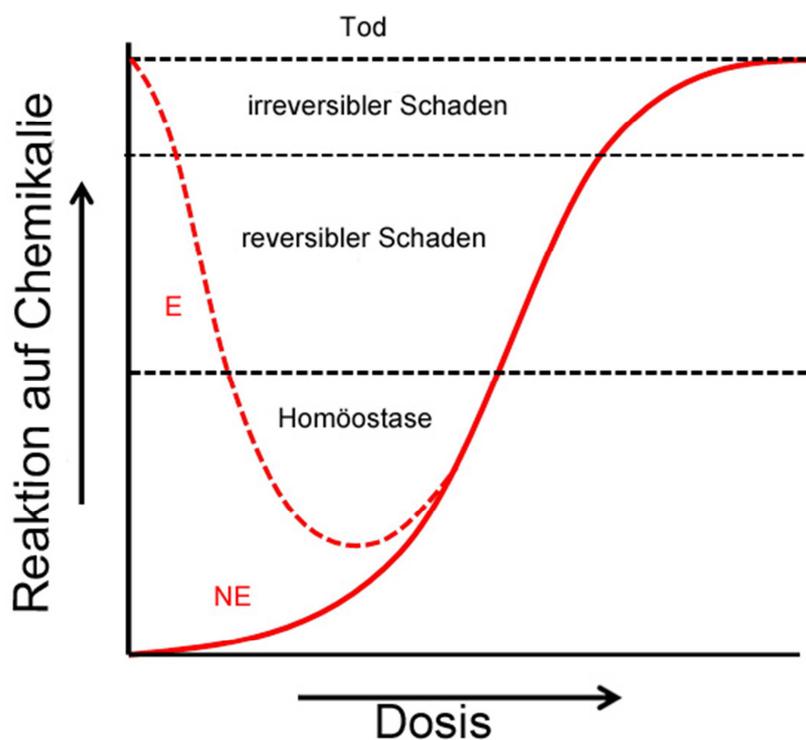


Abbildung 3: Konzentrationsabhängige Wirkung essentieller (E) und nichtessentieller (NE) Elemente nach [19].

Obwohl die Emissionswerte für viele Schwermetalle rückläufig sind, wie ein Rückgang von 89% für Blei, 66% für Quecksilber und 64% für Cadmium in den 33 Mitgliedsländern der Europäischen Umweltagentur zwischen 1990 und 2012 zeigt, liegt das Problem vor allem im wesentlichen Unterschied zu Kontaminanten organischen Ursprungs - dem nichtvorhandenen biologischen Abbau. Diese Eigenschaft führt zur Akkumulierung in verschiedenen Bereichen der Umwelt, wie in Sedimenten, oder der Bioakkumulierung entlang der Nahrungskette, wie es bei der Anreicherung von Quecksilber in Raubfischen der Fall ist, bis hin zum Menschen. Diese „Altlast“ bleibt somit über lange Zeit ein gegenwärtiges Problem [20, 21].

1.2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind gänzlich aus Ionen bestehende, niedrigschmelzende Salze - der Schmelzpunkt sollte hierbei unter dem Siedepunkt von Wasser liegen [22]. Die niedrigen Schmelzpunkte entstehen durch die Verhinderung der Bildung eines stabilen Kristallgitters, wie es für Salze normalerweise üblich ist, ausgelöst durch sterische Effekte sowie Ladungsdelokalisierung und der daraus resultierenden Herabsetzung der Gitterenergie. Eine umfassende Auseinandersetzung mit ILs erfolgt weltweit erst seit Ende der 1990er Jahre, obwohl ihre Existenz schon lange bekannt ist: als erste dokumentierte Synthese einer bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeit gilt das von Paul Walden 1914 erzeugte Ethylammoniumnitrat. Bereits einige Zeit davor, Mitte des 19. Jahrhunderts, wurde über ein „rotes Öl“, ein Nebenprodukt von Friedel-Craft Reaktionen, berichtet, welches etwa 100 Jahre später als Chloraluminat mit Alkylation ebenfalls als ionische Flüssigkeit identifiziert werden konnte. Ebenfalls erwähnenswert ist die Entdeckung der protischen IL Ethanol-Ammoniumnitrat 1888 von Sigmund Gabriel. Das wissenschaftliche und industrielle Interesse am Gebiet der ionischen Flüssigkeiten blieb jedoch auch ab Waldens Synthese vorerst noch gering. Während ein 2000 organisierter Workshop mit dem Thema „Green Industrial Application of Ionic Liquids“ mit 65 Forschern schon fast alle daran arbeitenden Wissenschaftler zu Gast hatte, waren es fünf Jahre später beim „1st International Congress on Ionic Liquids“ in Salzburg bereits 400 Teilnehmer aus 33 Ländern. Die Forschung beschränkte sich zuerst meist nur auf elektrochemische Anwendungen, später führten einige der entdeckten Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten im Zuge der Bewegung zu „grüner“, also umweltbewusster sowie –schonender Chemie, zu einem stark erhöhten Interesse [22-24].

Zu den speziellen, möglichen Eigenschaften der ILs gehören [23]:

- Sehr niedriger Dampfdruck
- Allgemein nicht entflammbar, viele Vertreter thermisch sehr stabil
- Flüssiger Zustand über einen großen Temperaturbereich
- Eine große Bandbreite bzgl. Löslichkeit sowie Mischbarkeit
- Großer elektrochemischer Bereich
- Verwendbar als Reagens sowie als Katalysator für viele verschiedene chemische Reaktionen
- Verwendbar zum Trennen und Extrahieren von Stoffen aus wässrigen sowie organischen Phasen
- Recyclebar

Eine weitere nützliche Eigenschaft von ILs ist die teilweise schnelle und einfache Möglichkeit des Veränderens physikalischer, chemischer sowie biologischer Eigenschaften durch das Austauschen von Kation oder Anion, Einfügen von funktionellen Gruppen oder das Mischen zweier ionischer Flüssigkeiten (siehe 1.2.2). Bezogen auf die erwähnte Entwicklung grüner Chemie und Industrie könnte die Verwendung von ILs also dazu beitragen, giftige, entflammbare und flüchtige organische Lösungsmittel zu ersetzen, Umweltverschmutzung durch chemische Abfälle zu reduzieren oder die Gefahren chemischer Prozesse und Produkte zu verringern [23, 25, 26].

1.2.1 Struktur und Synthese ionischer Flüssigkeiten

Bei den Kationen ionischer Flüssigkeiten, vor allem bei den bei Raumtemperatur flüssigen, handelt es sich meist um große, stickstoff- oder phosphorhaltige organische Kationen mit linearen Alkylketten. Des Weiteren werden Imidazolium, Pyrrolidinium und Pyridinium häufig eingesetzt. Anionen können anorganischer Natur, wie zum Beispiel Chlorid, Nitrat oder auch Chloroaluminat, sowie organischer Natur, wie zum Beispiel Derivate von Salicylsäure sein. Typische Vertreter wären Hexafluorphosphat, Tetrafluorborat Trifluormethylsulfonat oder Bis(trifluoromethylmethylsulfonyl)amid. Abbildung 4 bietet einen Überblick „klassischer“ Ionen von ionischen Flüssigkeiten [27].

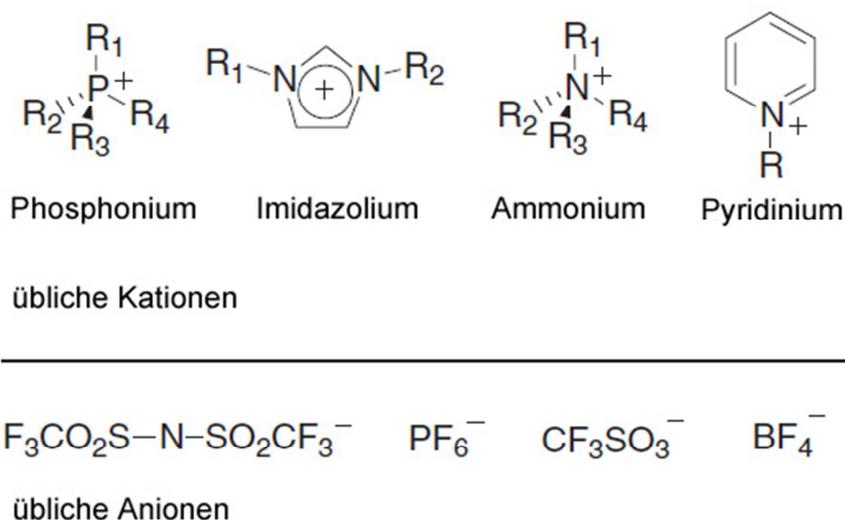


Abbildung 4: Gängige Ionen ionischer Flüssigkeiten nach [27].

Die Synthesen der ILs können relativ einfach sein und bestehen, wie in Abbildung 5 zusammengefasst, oft aus nur zwei Stufen. Zuerst wird das gewünschte Kation (hier in einem Quaternisierungsprozess) hergestellt und in einem zweiten Schritt erfolgt ein Anionenaustausch (Metathese) über verschiedene Varianten. Abschließend werden Reinigungsschritte durchgeführt, zum Beispiel Eindampfen, Extrahieren mit organischer Phase, Phasentrennung, Trocknung mit Na_2SO_4 und erneutes Eindampfen [28, 29].

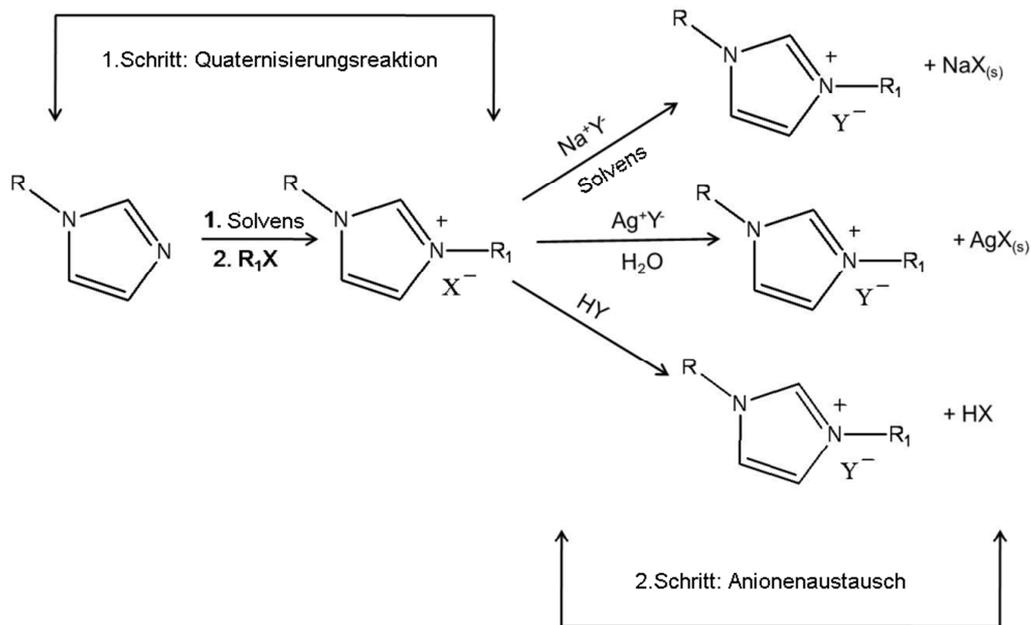


Abbildung 5: Synthese ionischer Flüssigkeiten in zwei Stufen nach [29].

Wenn das Kation bereits vorhanden ist (käuflich erwerblich oder aus einer anderen ionischen Flüssigkeit), ist hingegen nur Schritt zwei durchzuführen. Bekannte Synthesen verwenden, wie in Abbildung 6 dargestellt ist, zum Beispiel die als Aliquat[®] 336 bekannte Mischung aus Methyltrioctylammonium- und Methyltridecylammoniumchlorid zur einfachen Herstellung neuer ionischer Flüssigkeiten [30].

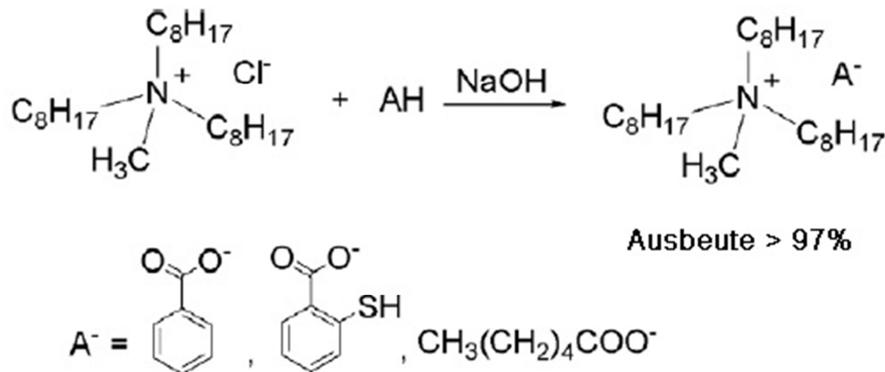


Abbildung 6: Synthese von auf Trioctylmethylammonium basierenden ILs nach [30].

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von ILs besteht aus der Michael-Addition (siehe Abbildung 7). Das gewünschte Nucleophil, zum Beispiel Imidazol, wird hierbei durch die Säureform des später eingebauten Anions protoniert. Nun bindet ein zugegebener Michaelakzeptor an die N-H Bindung.

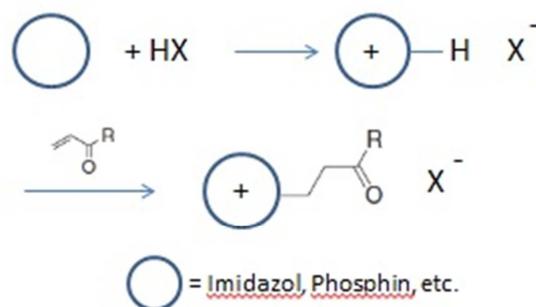


Abbildung 7: Synthese von ILs mithilfe der Michael-Addition nach [27].

Ein Vorteil ist in diesem Fall der Verzicht auf einen Anionenaustausch und die daraus resultierende halogenfreie IL. Resthalogene können die chemisch-physikalischen Eigenschaften sehr stark verändern und müssen, so wie andere Verunreinigungen, in aufwendigen Reinigungsschritten entfernt werden [27].

1.2.2 Task specific ionic liquids (TSIL) als Extraktionsmittel von Metallen

Wie in Punkt 1.2 erwähnt, können die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten durch das Anbringen von funktionellen Gruppen an Kation und/oder Anion verändert werden. Durch diese Methode können ILs hergestellt werden, deren Eigenschaften für einen bestimmten Verwendungszweck optimiert wurden, so genannte „task specific“ (anwendungsspezifische) ILs. Zur Extraktion von Metallen aus Lösungen muss eine IL als organische Phase und als Extraktionsmittel fungieren - es wäre somit erwünscht, eine möglichst hydrophobe, wasserunlösliche ionische Flüssigkeit zu erhalten, welche die Effizienz klassischer Extraktionsmittel besitzt - jedoch ohne die Nachteile wie Mischbarkeit mit der Probe oder Verlust des Chelatbildners. Das Anbringen je einer verschiedenen funktionellen Gruppe an ein Ion einer IL kann sich allerdings nicht nur auf die Extraktionseffizienz, sondern auch auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften auswirken. Viskosität und Zersetzungstemperaturen zweier auf den ersten Blick sehr ähnlichen ILs können sich daher stark voneinander unterscheiden [20, 27, 30].

Eine Auswahl an „funktionalisierten“, also mit angebrachten funktionellen Gruppen erweiterten Ionen zur Schwermetallextraktion ist in Abbildung 8 zu finden.

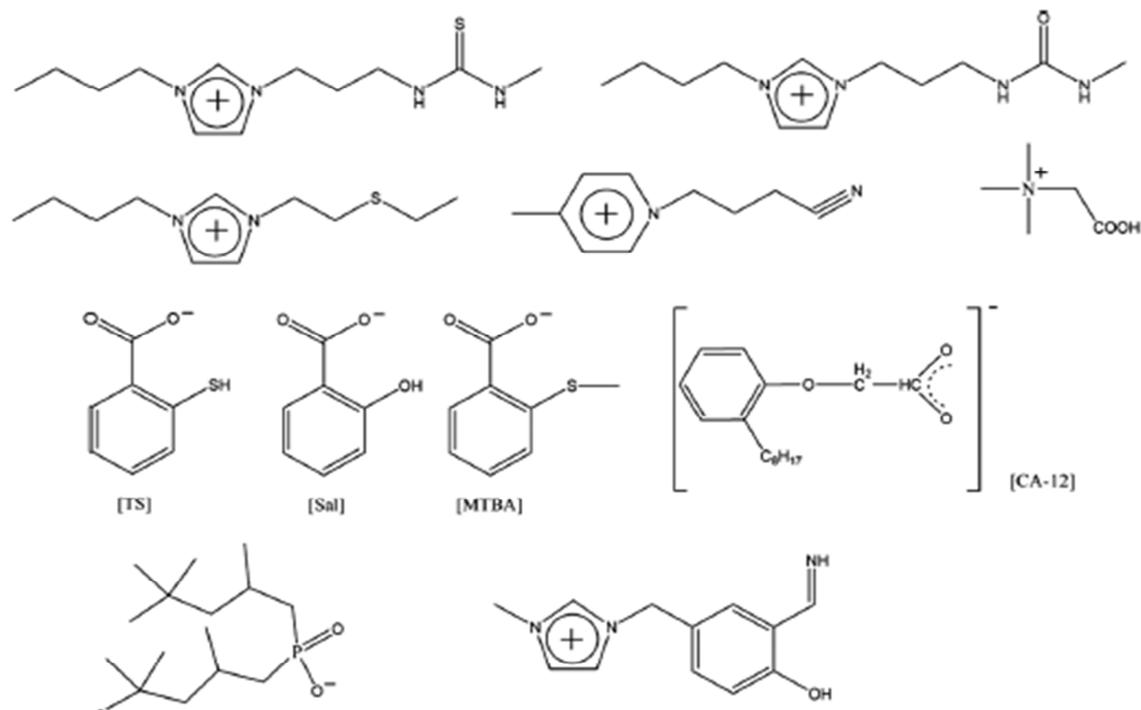


Abbildung 8: Auswahl an „funktionalisierten“ Kationen und Anionen zur Schwermetallextraktion [20].

Der Mechanismus der Extraktion entspricht bei klassischen ILs vermutlich neben der physikalischen Adsorption einem Kationenaustausch, bei Anionen sprechen Untersuchungen für einen gleichzeitigen, partiellen Transfer von ungeladenen Metallspezies. Andere Ergebnisse unterstützen die Abhängigkeit der Metallassoziaton und somit der Extraktion von der Länge der Alkylketten der IL, also ihrer Hydrophobizität, sowie der Anwesenheit von Anionen in der wässrigen Phase. Bei TSILs wurden neben dem Anionenaustausch von z.B. Aliquat[®] 336 und Cyphos[®] IL 101 ebenfalls Metallkomplexbildungen zwischen dem Metall und der IL beobachtet. Allgemein gibt es aufgrund der Vielzahl an eingesetzten Kombinationen und verwendeten Hilfsmittel (z.B. Zugabe eines Komplexbildners) noch wenige genaue Informationen bezüglich der Extraktionsmechanismen [20].

Mit der erhöhten, spezialisierten Verwendbarkeit ist meist auch die Herstellung von TSILs im Vergleich zu anderen ILs aufwendiger und kostspieliger. Neben mehreren Syntheseschritten gehören auch mögliche, sehr hohe Viskositätswerte, welche ein Lösen in „klassischen“ ILs oder organischen Lösungsmittel zur weiteren Verwendung benötigen, oder aber auch fehlende Information zur biologischen Abbaubarkeit und der Ökotoxizität zu den Nachteilen. In Anbetracht des Bestrebens, ILs als umweltfreundliches Pendant z.B. zu organischen Lösungsmitteln zu verwenden, wird klar, dass vor allem auf letztere zwei Punkte in Zukunft stark eingegangen werden sollte [20].

1.2.3 Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten

Ein allgegenwärtiges Problem bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten zur flüssig-flüssig Extraktion ist das Lösen der IL in die wässrige Phase - das sogenannte „Leaching“. Ein starkes Leaching verhindert eine als „grün“ gedachte Anwendung einer IL für die Extraktion von Schwermetallen, vor allem solange, wie in Punkt 1.2.2 erwähnt, die umwelttoxischen Auswirkungen noch nicht bekannt sind. Neben der Toxizität ist eine Wiederverwendbarkeit, ein wichtiger Punkt für umweltbewusste Chemie, durch starkes Leaching ebenfalls sehr limitiert. Die Immobilisierung der ILs auf feste Materialien oder der Einschluss in verschiedene Matrices ist eine mögliche Lösung dieser Probleme [20].

Prinzipiell können die Methoden der Immobilisierung in „Supported Liquid Membranes“ (SLM) und „Polymer Inclusion Membranes“ (PIM) eingeteilt werden. Zur Herstellung von PIMs werden im Allgemeinen hochmolekulare Polymere für eine hohe mechanische Stabilität, Weichmacher für die Elastizität, sowie ein Transportmolekül für den zu untersuchenden Analyten verwendet. Das Leaching wird hierbei dadurch verringert, dass das Transportmolekül in die verwendeten Polymere, wie zum Beispiel Polyvinylchlorid und Celluloseacetat, eingebettet wird. Ionische Flüssigkeiten können hierbei die Rolle als Träger und als Weichmacher übernehmen [31, 32].

Für SLMs werden poröse Polymere, zum Beispiel Polypropylen, verwendet, deren Poren mit dem Träger oder Extraktionsmittel imprägniert bzw. in Kontakt sind. Eine mögliche Methode der Extraktion von Metallen wie zum Beispiel Silber aus einer wässrigen Lösung besteht aus der Verwendung von porösen Hohlfasern, welche mit Triisobutylphosphinsulfid (TIBPS) imprägniert und mit einer Natriumthiosulfatlösung als Akzeptor gefüllt sind. Nach durchgeführter Extraktion kann die Akzeptorlösung aus den Fasern rückgewonnen und der Metallgehalt gemessen werden. Wie hier beschrieben, spricht man aufgrund der Verwendung eines verschiedenen Trägers und Akzeptors von einer Dreiphasen Hohlfaserflüssigphasenmikroextraktion („hollow fibre liquid phase microextraction“, HF-LPME), bei Zweiphasensystemen übernimmt ein einziger Stoff die Rolle des Trägers und Akzeptors - ILs könnten in beiden Varianten eingesetzt werden. Die mögliche Aufkonzentrierung eines Metalls im kleinen Volumen innerhalb der Faser eignet sich zusätzlich zur Bestimmung von sehr niedrigen Metallkonzentrationen in der Probelösung (z.B. bestimmte Metalle wie Ag in natürlichen Gewässern), welche ansonsten nur schwer bzw. aufwendiger bestimmt werden können [9, 33, 34].

1.2.4 Ziel der Arbeit

Wie aus den vorangegangenen Punkten ersichtlich, erfordert die Belastung von Gewässern mit Schwermetallen neue Methoden zur Entfernung und Analyse ebendieser. Ionische Flüssigkeiten, vor allem TSILs, eignen sich prinzipiell sehr gut zur Extraktion, ihre Verwendbarkeit wird allerdings durch das Leaching in die wässrige Phase und den damit verbundenen, noch unzureichend untersuchten, möglichen Auswirkungen eingeschränkt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Verwendung von in porösen Hohlfasern immobilisierten ionischen Flüssigkeiten zur Extraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen zu untersuchen. Hierfür sollten poröse Hohlfasern aus Polypropylen mit ausgewählten ionischen Flüssigkeiten gefüllt sowie die Poren imprägniert und die Extraktionseffizienz für verschiedene, umwelttoxisch relevante Metalle untersucht werden. Die quantitative Analyse der Metalle sollte dabei durch Flammen- sowie Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie erfolgen. Ein wichtiger, zusätzlicher Punkt neben der erfolgreichen Extraktion stellt die gleichzeitige Verringerung des Leachings durch die Immobilisierung dar. Als Maß dafür sollte der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) in den extrahierten Proben bestimmt werden.

Zur Untersuchung gelangten fünf verschiedene, teilweise neu synthetisierte ionische Flüssigkeiten, um ihre Eignung hinsichtlich der Extraktion von den sieben Schwermetallen Silber, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Blei und Platin aus wässrigen Lösungen zu testen. Auswirkungen von Parametern wie Extraktionszeit, pH-Wert und Anwesenheit konkurrierender, in natürlichen Gewässern vorkommenden Ionen wie Mg^{2+} und Ca^{2+} (in Form von künstlichem Trinkwasser) auf die Extraktionseffizienz, der daraus berechneten Beladung der ILs mit Metall und dem Leaching wurden ebenfalls untersucht.

2 Materialien und Methoden

2.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

2.1.1 Theoretische Grundlagen AS

Die Atomspektroskopie (AS), ein Bereich der analytischen Chemie, umfasst alle spektroskopischen Methoden, um chemische Elemente quantitativ und qualitativ zu bestimmen. Spektroskopische Verfahren lassen sich vereinfacht als Verfahren bezeichnen, bei welchen elektromagnetische Strahlung mit Proben wechselwirkt und die hervorgerufene Veränderung der Strahlung, wie zum Beispiel die Absorption eines Teiles der Strahlung, die Emission veränderter Strahlung oder die Fluoreszenzstrahlung gemessen wird. Im Ultraviolett- sowie sichtbaren Bereich (UV/VIS) des elektromagnetischen Spektrums wird diese Veränderung der Strahlung durch die Anregung der Valenzelektronen der untersuchten Elemente ausgelöst. Die zum Beispiel nach Absorption der Strahlung aufgezeichnete Intensitätsverteilung wird als Spektrum bezeichnet – sind scharfe, voneinander getrennte Maxima erkennbar, spricht man von einem Linienspektrum, welches stets charakteristisch für ein Atom ist [35].

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist die analytische Nutzung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch freie Atome. Proben werden hierbei zuerst in einem Atomisator, zum Beispiel Flamme oder Graphitrohr, in freie Atome überführt, anschließend durch Licht einer Hohlkathodenlampe (HKL) im UV/VIS Bereich angeregt und die dadurch hervorgerufene Schwächung der Strahlung gemessen. Zum weiteren Aufbau, wie in Abbildung 9 sichtbar ist, gehören ein Monochromator sowie ein Detektor (meist ein Photomultiplier mit Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) oder ein Halbleiterdetektor) [35].

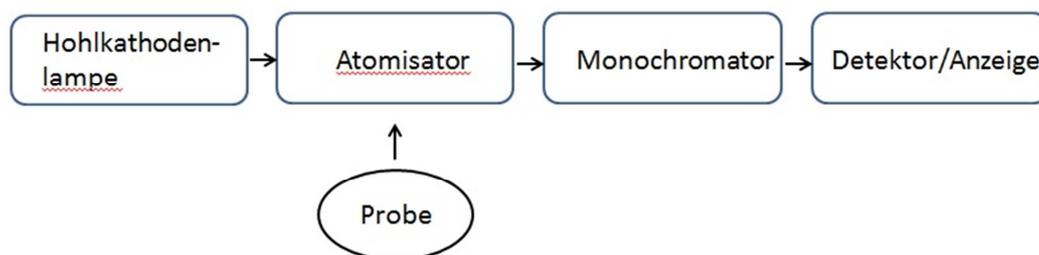


Abbildung 9: Allgemeiner Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers.

Kathode und Anode einer Hohlkathodenlampe (HKL) befinden sich in einem mit Edelgas (Neon, Argon) gefüllten Glaskörper, das Kathodenmaterial besteht dabei aus dem zu analysierenden Element. Licht wird durch die Zündung nach Anlegung einer Gleichspannung von ungefähr 600 V erzeugt (Glimmentladung) und gelangt über ein Quarzfenster in Richtung des Atomisators (siehe Abbildung 10) [35].

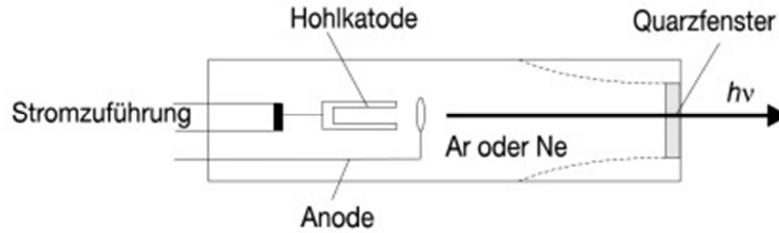


Abbildung 10: Aufbau einer Hohlkathodenlampe [35] (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).

Monochromatoren werden benötigt, um störende Wellenlängenbereiche im Spektrum zu entfernen - dazu zählen störende Molekülbanden, Streulicht, sowie weitere Emissionslinien der Hohlkathodenlampe. Abbildung 11 zeigt die Intensitäten einer HKL vor (A) sowie nach (C) der Absorption durch einen Analyten (B) bei gleichzeitiger Einschränkung auf einen bestimmten Wellenlängenbereich durch den Monochromator [35].

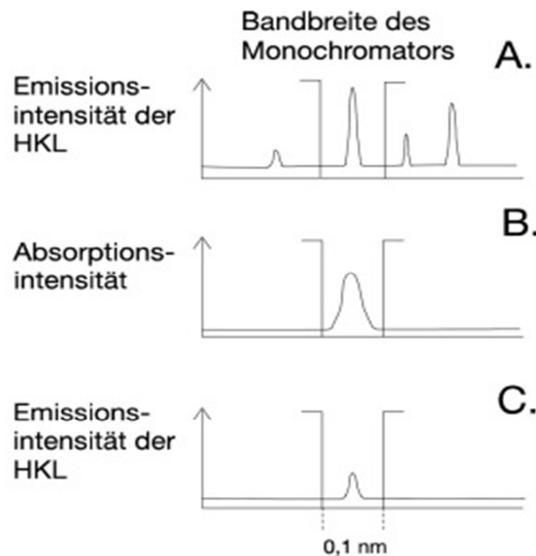


Abbildung 11: Absorptionsvorgang bei Anregung mit einer Hohlkathodenlampe [35] (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).

Die Atomisierung kann durch mehrere Varianten erfolgen und unterteilt die AAS in weitere Methoden.

2.1.2 Grundlagen Flammen-AAS (F-AAS)

Wie der Name verrät, erfolgt die Atomisierung der flüssigen Probe bei dieser Methode durch eine Flamme. Die Probe wird dabei zuerst durch einen Zerstäuber in eine Mischkammer mit Brenngasgemisch transportiert und gelangt im Anschluss in Form eines Aerosols zur Flamme (dies entspricht einem Laminarbrenner mit Vorkammerzerstäuber, siehe Abb. 12).

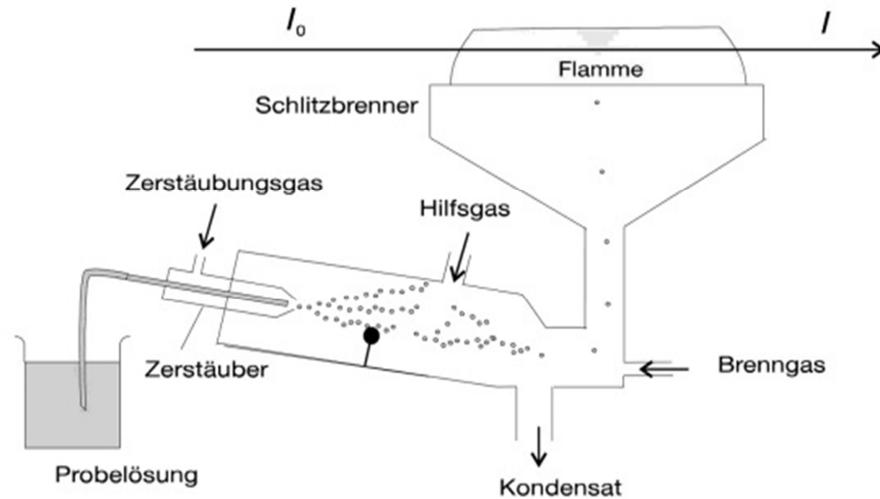


Abbildung 12: Aufbau eines Laminarburners mit Vorkammerzerstäuber [35] (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).

In der Flamme kommt es zum Verdampfen aller Probebestandteile, zur Dissoziation in freie Atome und zur Anregung der Atome durch Absorption der Strahlung. Als unerwünschter Nebeneffekt kann es ebenfalls zur Ionisation von Atomen kommen. Das Brenngasgemisch besteht aus einem Brenn- und einem Oxidationsgas. Die bekannteste und am vielseitigsten einsetzbare Mischung ist eine Kombination aus Acetylen und Luft, je nach Atomisierungstemperatur des zu untersuchenden Elements müssen jedoch eventuell weitere Gaskombinationen wie Acetylen und Lachgas mit höherer Maximaltemperatur (3100 K) verwendet werden (siehe Tabelle 2). Die Wahl des richtigen Brenngasgemisches (Kombination der Gase sowie deren Mischungsverhältnis) und dadurch der Temperatur ist hinsichtlich möglicher chemischer Interferenzen von großer Bedeutung und unterscheidet sich für viele Analyten. [35].

Tabelle 2: Brenngasmischungen der F-AAS nach [35].

Flammenkombination (Brenngas/Oxidansgas)	Temperatur in K	Analyten
Acetylen/Luft	bis 2500	die meisten Elemente
Acetylen/Lachgas	bis 3100	B, Al, Si, Be, 3. bis 5. Nebengruppe
Wasserstoff/Luft	bis 2300	As, Se
Methan/Luft	bis 2000	Alkalimetalle

2.1.3 Durchführung der Messung F-AAS

Für den Großteil der Messungen zur quantitativen Analyse der Metalle in den extrahierten Probelösungen kam das Flammen-Atomabsorptionsspektrometer AAnalyst 200 der Firma PerkinElmer zum Einsatz. Die per F-AAS gemessenen Metalle Silber, Kupfer, Chrom, Cadmium und Nickel wurden alle mit einer Acetylen/Luft Brenngasmischung atomisiert. Die Erstellung der Kalibrierfunktion erfolgte direkt am Messgerät als 5-Punkt Kalibrierung „non-linear through zero“ bzw. „linear through zero“ (für Silber) durch Messung der Absorption der zuvor hergestellten, vier verschiedenen Verdünnungen aus Elementstandards des jeweiligen Metalls (Fluka Analytical und TraceCert, Sigma-Aldrich), verdünnt mit 2% HNO₃ (aus 69% HNO₃, Fluka). Die Kalibrierung und somit der Messbereich wurde durch die Wahl der Konzentration der Feed-Lösung des jeweiligen Metalls, ebenfalls aus den Elementstandards hergestellt, als höchsten Konzentrationswert beschränkt. Für Konzentrationen der Feed-Lösung von 1 mg/l wurde zwischen 0,125-1,000 mg/l kalibriert (für Silber 0,100-1,000 mg/l), für Chrom zwischen 1,00-10,00 mg/l. Für Kupfer und Nickel wurde in den Versuchen mit künstlichem Trinkwasser zwischen 0,250-2,000 mg/l kalibriert. Das Bestimmtheitsmaß R² der verwendeten Kalibrierfunktionen war für alle Messungen $\geq 0,9995$. Die am Messgerät einstellbaren Parameter sind in Tabelle 3 enthalten, die für die Absorption relevanten Wellenlängen sind in Punkt 2.1.7 zusammengefasst. Bereits saure Proben wurden direkt gemessen, künstliche Trinkwasserproben vor der Messung filtriert und angesäuert (siehe Punkt 2.5.3). Der Messbereich wurde so gewählt, dass keine zusätzliche Verdünnung der Proben notwendig war.

Tabelle 3: Am Messgerät einstellbare Parameter der F-AAS.

Brenngasmischung	Acetylen/Luft
Retentionszeit	2 s
Integrationszeit	3 s
Anzahl Replikate	3

2.1.4 Grundlagen Graphitofen-AAS

Das Grundprinzip der auch als elektrothermische Aufheizung bekannten Methode beruht auf den thermischen und elektrischen Eigenschaften von Graphit – das Erhitzen aufgrund des Widerstands nach Anlegen einer elektrischen Spannung. Die Probenvorbereitung und Atomisierung erfolgt über mehrere Schritte in einem Graphitrohrföfen. Nach Trocknung der in das Graphitrohr injizierten flüssigen Probe erfolgt in einem Messprogramm eine Entfernung der organischen Bestandteile (Pyrolyse) und anschließend die wenige Sekunden dauernde Atomisierung bei hoher Temperatur (bis ca. 2500°C). Abschließend werden in einem Ausheizungs-schritt eventuell vorhandene Probenreste entfernt [35, 36].

2.1.5 Durchführung der Messung Graphitofen-AAS

Zur Messung von Pt sowie Pb-Proben wurde das Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometer PinAAcle 900Z der Firma PerkinElmer verwendet. Für die Messbereiche (Pt bis 1000 µg/l, Pb bis 50 µg/l) wurden die Proben dementsprechend verdünnt und in den Autosampler gestellt. Kalibriert wurde mit einer 5-Punkt Kalibrierung, die dafür benötigte Kalibrierfunktion wurde vom Messsystem durch Messung der Absorption der Kalibrierstandards erstellt (siehe 2.1.3). Das injizierte Probenvolumen war 20 µl, für Blei wurden vom Autosampler zusätzlich 5µl „Matrix Modifier“ (10% (100 g/l) NH₄H₂PO₄-Lösung + 1% (10 g/l) Mg²⁺) pro Probe hinzugegeben Die Parameter der Messschritte sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4: Verwendete Messparameter Graphitofen-AAS.

Schritt	Temperatur/Dauer Pb	Temperatur/ Dauer Pt
Trocknung 1	110°C/ 30 s	110°C/ 30 s
Trocknung 2	130°C/ 45 s	130°C/ 45 s
Pyrolyse	850°C/ 30 s	1300°C/ 30 s
Atomisierung	1600°C/ 5 s	2200°C/ 5 s
Ausheizen	2450°C/ 3 s	2450°C/ 3 s

2.1.6 Vergleich F-AAS und Graphitofen-AAS

Die beiden Methoden der Atomisierung unterscheiden sich bezogen auf ihre Anwendung recht stark, daher ergeben sich im Vergleich einige Vor- und Nachteile. Das Nachweisvermögen der Graphitofen-AAS ist z.B. um zwei bis drei Zehnerpotenzen höher als das eines Flammen-Atomabsorptionsspektrometers. Dies spricht für eine Anwendung zur Direktmessung bei Spurenelementen oder ermöglicht einfach eine starke Verdünnung des Analyten, welche zur Verminderung von Störungen durch die Probenmatrix führt. Grund für die höhere Empfindlichkeit ist der unterschiedliche Gehalt der Gesamtprobe, welcher in das Plasma gelangt – für die Flamme sind es aufgrund des Zerstäubers nur ca. 10%, für das Graphitrohr die gesamte Probe. Ein offensichtlicher Nachteil des Graphitofens ist hingegen der aufwendigere und somit teurere Versuchsaufbau, sowie die aufgrund der mehreren Schritte längere Messdauer (Triplikatmessung ~10 min zu ~1 min der F-AAS). Durch die verschiedenen Temperaturschritte werden allerdings auch Störungen durch die Matrix verringert, woraus sich eine höhere Selektivität ergibt. Ebenso ein Vorteil können das viel geringere benötigte Probenvolumen im Vergleich zur F-AAS und durch Verwendung eines Autosamplers, welcher Proben automatisch in das Graphitrohr injiziert, theoretisch mögliche, unbeaufsichtigte Messen sein. Falls genügend Probe oberhalb der Nachweisgrenze der F-AAS vorhanden ist, ist diese Methode aufgrund ihrer Einfachheit und kurzen Messdauer eventuell jedoch vorzuziehen. Die Wahl richtet sich daher meist nach dem Analyten und der vorhandenen Probenmenge sowie Konzentration [35, 36].

2.1.7 Wellenlängen der absorbierten Strahlung

Die für die quantitativen Analysen herangezogenen Absorptionen entsprechen denen der in Tabelle 5 angegebenen Wellenlängen. Die Hintergrundkorrektur im Flammenspektrometer erfolgte per Deuteriumlampe bei untersuchten Wellenlängen kleiner 300 nm, das Graphitofenspektrometer verwendete eine Zeemann Hintergrundkorrektur.

Tabelle 5: Für die Messung der Absorption betrachtete Wellenlängen der untersuchten Elemente.

Element	Wellenlänge (nm)
Ag	328,07
Cd	228,80
Cr	357,87
Cu	324,75
Ni	232,00
Pb	283,31
Pt	265,94

2.1.8 Quantitative Analyse der AAS

Der Zusammenhang zwischen der Absorption der Strahlung und der Konzentration des Analyten ist durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben, es gilt:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda * c * d$$

mit:

I_0 Intensität des eingestrahnten Lichts (W/m²)

I Intensität des Lichts nach Verlassen der Probe (W/m²)

c Konzentration der Probe (mol/l)

ε_λ molarer dekadischer Extinktionskoeffizient (l/mol*cm)

d Schichtdicke des durchstrahlten Körpers (Küvette, Brenner;...) (cm)

Durch Messung der abgenommenen Intensität des Lichtes der Hohlkathodenlampe, also der Absorption durch die atomisierte Probe, lässt sich somit auf die Probenkonzentration rückschließen. Um den Absorptionswerten noch Konzentrationen zuordnen zu können, wird vor der Probenmessung eine Kalibrierfunktion benötigt. Hierbei werden Standards unterschiedlicher Konzentration (mindesten vier verschiedene Verdünnungen) hergestellt, deren Absorption bestimmt und anschließend mithilfe der festgelegten Konzentrationen und den erhaltenen Werten die Kalibrierfunktion erstellt (linear oder polynom, je nach Konzentrationsbereich der Kalibrierung und untersuchtem Element) [35].

2.2 Total- und Dissolved organic carbon (TOC, DOC)

2.2.1 Theoretische Grundlagen TOC/DOC

Um das Leaching der IL in die wässrige Lösung zu bestimmen wurde der gesamte beziehungsweise der gelöste organische Kohlenstoffgehalt („Total organic carbon“, TOC bzw. „dissolved organic carbon“, DOC) in den Proben nach den Extraktionsversuchen gemessen. Der TOC-Wert gilt allgemein als Summenparameter und Maß für die Verunreinigung von Gewässern mit organischen Stoffen, im Zuge dieser Arbeit ist dies gleichbedeutend mit dem Leaching der IL in die wässrige Probelösung [37-39].

Bei Messungen von im Vergleich zum anorganischen Kohlenstoffgehalt niedrigen TOC-Werten, wie es in natürlichen Gewässern üblich ist, wird das sogenannte Direktverfahren angewandt. Durch Ansäuern der Probe ($\text{pH} \leq 2$) wird hierbei der vorhandene anorganische Kohlenstoff in CO_2 überführt und mithilfe eines durchgeblasenen Gases entfernt. Der dadurch letztendlich vorhandene Kohlenstoff wird als NPOC („non purgeable organic carbon“ = nicht ausblasbarer organischer Kohlenstoff) bezeichnet. Die Probe wird dazu in einem Verbrennungsrohr bei 680 °C (bei gleichzeitiger Messung des Stickstoffgehalts 720 °C) verbrannt, durch Verwendung von Katalysatoren ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$) vollständig in CO_2 überführt und nach Kühlungs- und Aufreinigungsschritten schlussendlich per NDIR-Gassensor (nichtdispersiver Infrarotsensor) gemessen. Trotz Verluste leicht flüchtiger organischer Komponenten gilt dies als genaueste Methode. Um den DOC-Wert zu erhalten, müssen Proben zuvor filtriert werden ($0,2\ \mu\text{m}$ Porengröße), die Messung selbst ist ident zur TOC-Bestimmung [37-39].

2.2.2 Durchführung der Messung TOC/DOC

Zur Messung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und somit zur Bestimmung des Leachings diente zuerst das Messgerät multi N/C 3100 von Analytik Jena, für alle weiteren Messungen des gelösten organischen Kohlenstoffs wurde das Messgerät TOC-V CPH + TNM-1 von Shimadzu verwendet. Um nur den gelösten Anteil des organischen Kohlenstoffs zu messen wurde mit einem 0,2 µm PTFE Filter (VWR) filtriert und die Probe für die gewählte Methode der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs als NPOC vor dem Messschritt im System angesäuert (Säurezugabe 2% zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs, siehe 2.2.1). Eine Kalibrierung des Messgeräts zwischen 5-200 mg/l erfolgte mit einer Kaliumphthalat-Lösung.

In einem ersten Schritt wurde die pH-Abhängigkeit des Leachings (hier als TOC) von vier ILs untersucht sowie als Vergleich ein identischer Versuch ohne Verwendung von Fasern (HF) als flüssig-flüssig (l/l) Extraktion durchgeführt. Der Versuchsaufbau des Vergleichs entsprach hierbei jenem der durchgeführten Extraktionsversuche (siehe 2.5), jedoch wurde bei 700 rpm magnetisch gerührt und zur Durchführung als flüssig-flüssig Extraktion die ermittelte, nach einer Extraktion rückgewinnbare Masse an IL im Inneren zweier Fasern (ca. 150 mg) zu 50 ml der Feed-Lösung hinzugegeben.

Im Zuge der 24-stündigen Extraktionen wurde eine zusätzliche Versuchsreihe für alle ILs mit 30 g/l NaCl (Sigma-Aldrich) und 1 mg/l Cadmium aus einem Elementstandard (Fluka, Sigma-Aldrich) in der Feed-Lösung durchgeführt und das Leaching, identisch zu den Versuchen ohne NaCl, nach der Extraktion als DOC-Wert bestimmt.

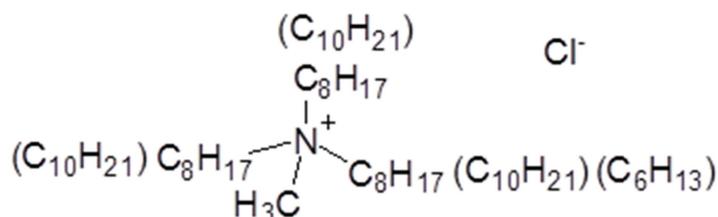
Die abschließenden Extraktionsversuche aus künstlichen Trinkwasserproben wurden nur mehr in den, nach den Versuchen der 24-stündigen Extraktion ermittelten Kombinationen aus Metall und IL mit der höchsten Extraktionseffizienz durchgeführt, aus diesem Grund konnte das Leaching ebenfalls nur für diese ausgewählten Kombinationen bestimmt werden.

2.3 Verwendete ionische Flüssigkeiten

Für die Extraktionsversuche wurde folgende ionische Flüssigkeiten verwendet: Tricaprylylmethylammoniumchlorid (Aliquat[®] 336, Sigma-Aldrich), Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat ([336][TS]), Tricaprylylmethylammonium-2-(Methylthio)benzoat ([336][MTBA]), Trihexyltetradecylphosphoniumsalicylat ([C101][Sal]) und Trihexyltetradecylphosphoniumanthranilat ([C101][Ant]). Aliquat[®] 336 wurde käuflich erworben, die beiden ILs [336][TS] und [336][MTBA] standen noch von einer früheren Arbeit (Anja Stojanovic, Daniel Kogelnig [11, 30, 40]) zur Verfügung und [C101][Sal] sowie [C101][Ant] wurden von Frau Raphlin Leyma neu synthetisiert.

Die Strukturformeln und wichtigsten physikalischen Parameter sind im Folgenden dargestellt:

- Aliquat[®] 336 (Tricaprylylmethylammoniumchlorid)



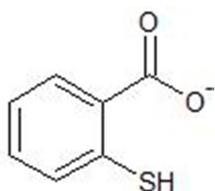
Molekülmasse: 432 g/mol

Viskosität: 1500 mPa*s bei 30°C

Dichte: 0,884 g/cm³

Aliquat 336[®] ist eine viskose, farblose Flüssigkeit

- [336][TS] (Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat), Kation wie Aliquat 336[®]



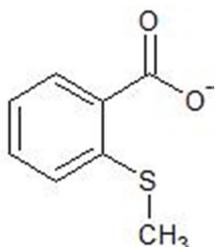
Molekülmasse: 550 g/mol

Viskosität: 3220 mPa*s bei 25°C

Dichte: 0,95 g/cm³

Bei [336][TS] handelt es sich um eine grünliche, viskose Flüssigkeit

- [336][MTBA] (Tricaprylylmethylammonium-2-(Methylthio)benzoat), Kation wie Aliquat 336[®]



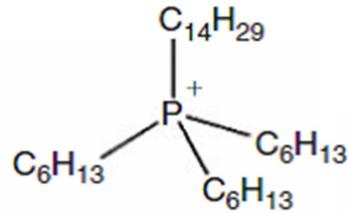
Molekülmasse: 564 g/mol

Viskosität: 5242 mPa*s bei 25°C

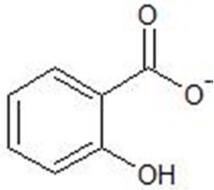
Dichte: 0,94 g/cm³

[336][MTBA] ist eine rötliche, viskose Flüssigkeit

Bei den weiteren zwei ILs ist Trihexyltetradecylphosphonium das Kation:



- [C101][Sal] (Trihexyltetradecylphosphoniumsalicylat)



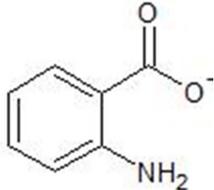
Molekülmasse: 621 g/mol

Viskosität: 567 mPa*s bei 25°C

Dichte: 0,92 g/m³

[C101][Sal] ist eine viskose, sehr schwach rosarote Flüssigkeit

- [C101][Ant] (Trihexyltetradecylphosphoniumanthranilat)



Molekülmasse: 620 g/mol

Viskosität: 3212 mPa*s bei 25°C

Dichte: 0,98 g/m³

Bei [C101][Ant] handelt es sich um eine stark viskose, dunkelrote Flüssigkeit

2.4 Immobilisierung der ILs mithilfe von Hohlfasern

Für die Extraktionsversuche wurden die als Hohlfasern bezeichneten Accurel® PP S6/2 Kapillarmembrane aus Polypropylen verwendet (Membrana, Deutschland, Eigenschaften siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Eigenschaften der Accurel PP S6/2 Kapillarmembrane.

Innerer Durchmesser [μm]	Porengröße [μm]	Porosität [%]	Wandstärke [μm]
1800	0,2	72	450

Die Hohlfasern wurden mit einem Teppichmesser in 4 cm lange Stücke geschnitten, auf einer Seite per Pinzette abgeklemmt und durch Löten geschlossen. Für 5 ml Einmalspritzen (VWR) wurden Pipettenspitzen (100 μl) als Aufsatz passend zurechtgeschnitten. Die ionische Flüssigkeit wurde mit der Spritze in die offene Seite der Faser injiziert und zur Befüllung und anschließenden Imprägnierung der Poren ein leichter Druck auf die Spritze aufrechterhalten. Eine vollständige Imprägnierung ist zeitlich von der Viskosität der IL abhängig und an dem Austreten ionischer Flüssigkeit aus den Poren erkennbar. Die so pro Faser eingefüllte Masse an IL war ca. 160 mg. Abschließend wurde die zweite Seite wie zuvor gelötet, die fertig imprägnierte Faser zur Reinigung kurz in destilliertes Wasser gelegt und bis zur Verwendung in einem verschließbaren Glasfläschchen gelagert (Materialien zur Herstellung siehe Abbildung 13).



Abbildung 13: Materialien und Geräte zur Herstellung der gefüllten Hohlfasern.

2.5 Extraktionsversuche

2.5.1 24-stündige Extraktion

Zur Herstellung der Feed-Lösungen wurden jeweils 1000 µg/ml Standardlösungen von Silber, Blei, Chrom, Kupfer, Cadmium, Nickel (in 3 % HNO₃) und Platin (in 10% HCl) verwendet (Fluka Analytical und TraceCert, Sigma-Aldrich) und mit Wasser verdünnt (Millipore Milli-Q Advantage A10). Die 24-Stunden Versuche wurden mit allen fünf ionischen Flüssigkeiten und allen sieben Schwermetallen durchgeführt. Die Konzentration der Feed-Lösungen, welche jeweils nur ein Metall enthielten, war für Chrom 10 mg/l, für die restlichen Metalle 1 mg/l. pH-Werte wurden durch Zugabe von verdünnter NaOH (aus 50% NaOH, J.T.Baker) und 2% HNO₃ (aus 69% HNO₃, Fluka) eingestellt (pH-Meter Lab 850, SI Analytics), für die 24-stündigen Extraktionen auf einen pH-Wert 5. In 250 ml Erlenmeyerkolben wurden 50 ml der Feed-Lösung, ein Magnetrührkern, sowie zwei der, wie in Punkt 2.4 beschrieben, hergestellten Fasern gegeben, mit Parafilm verschlossen und bei Raumtemperatur mit 250 rpm durchgehend gerührt (Variomag Poly). Für diese Extraktionsversuche wurde die Metallkonzentration lediglich nach 24-stündiger Extraktion bestimmt. Zusätzlich zu den Proben mit den vorbereiteten Fasern wurden außerdem welche mit leeren Fasern, sowie welche ohne Fasern als Referenz vorbereitet und gemessen. Jede Probe bestand aus Triplikaten, deren Messwerte in den Ergebnistabellen als Mittelwerte mit Standardabweichung angegeben sind.

Die von den Atomabsorptionsspektrometern ausgegebenen Konzentrationswerte in mg/l bzw. µg/l wurden, bezogen auf die mitgemessenen Referenzproben, als Extraktionseffizienz in Prozent angegeben. Der Wert ergibt sich aus dem Vergleich der nach der Extraktion in der Probe befindlichen, gemessenen Metallkonzentration mit der gemessenen Metallkonzentration der Referenzproben. Eine angegebene Extraktionseffizienz von 60% nach Extraktion einer 1 mg/l Metalllösung würde bedeuten, dass die nach der Extraktion messbare Metallkonzentration dieser Lösung 0,4 mg/l, also 40% der Konzentration der Referenzprobe ist.

2.5.2 Zeitabhängige Extraktion

Der Versuchsaufbau und die Durchführung entsprechen jenen der 24-stündigen Extraktionen, mit den folgenden Zusätzen:

Für die zeitabhängige Extraktion wurde über einen, in den Ergebnissen angegebenen, Zeitraum stündlich Probe entnommen und für die direkt im Anschluss durchgeführte Messung mit 2% HNO₃ verdünnt sowie abschließend ebenfalls die Metallkonzentration in Lösung nach 24 Stunden bestimmt. Die insgesamt entnommene Probe während den zeitabhängigen Extraktionen lag immer unter 10% des gesamten Probenvolumens von 50 ml, um die weiterlaufende Extraktion so wenig wie möglich von den ursprünglichen

Parametern zu verändern. Die Konzentrationen der Feed-Lösungen waren 1 mg/l für Platin und Blei, 3 mg/l für Silber, Nickel und Cadmium, 5 mg/l für Kupfer sowie 10 mg/l für Chrom, erneut bei pH=5. Nur für die Extraktion von Cadmium wurden drei Fasern verwendet, ansonsten wie zuvor zwei. Die Proben für diese Versuche, Kombinationen aus Metall und für die Extraktion verwendete IL, wurden anhand der Ergebnisse der Extraktionseffizienz der ILs nach 24-stündiger Extraktion ausgewählt.

2.5.3 Extraktion aus künstlichem Trinkwasser

Das für diese Versuche verwendete, künstliche Trinkwasser bezieht sich bezüglich Kationen, Anionen, pH-Wert, Leitfähigkeit und Wasserhärte auf die Werte des Trinkwassers aus dem Wasserwerk Lobau der Stadt Wien (siehe Tabelle 7). Zur Herstellung wurden Millipore-Wasser und die Salze CaCl_2 , CaSO_4 , NaHCO_3 , MgCl_2 und MgCO_3 verwendet (Fluka, Sigma-Aldrich). Zur Bestätigung der Zusammensetzung wurden der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die drei zugesetzten Kationen mittels pH-Meter, Konduktometer (Eutech Instruments EcoScan con 6) und F-AAS bestimmt.

Tabelle 7: Wasserzusammensetzung des Trinkwassers aus dem Wasserwerk Lobau Wien nach [41] und gemessene Werte des für die Versuche hergestellten künstlichen Trinkwassers.

	Werte nach [41]	gemessen
pH-Wert	7,3-7,8	8,0
Gesamt-und Carbonathärte	12-16 bzw. 12-15 °dH	
Leitfähigkeit	480-570 $\mu\text{S}/\text{cm}$	690 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Calcium	65-83 mg/l	64,2 mg/l
Magnesium	15-22 mg/l	16,0 mg/l
Natrium	8,5-11 mg/l	9,7 mg/l
Chlorid	12-18 mg/l	
Sulfat	27-39 mg/l	

Der Versuchsaufbau entspricht, abgesehen von der Verwendung des künstlichen Trinkwassers zur Herstellung der Feed-Lösung, jenem in Punkt 2.5.1 beschriebenen. Die Extraktionszeit wurde anhand der Ergebnisse der zeitabhängigen Extraktionen ausgewählt und zusätzlich wurden die Proben nach der Extraktion filtriert (0,2 μm PTFE Spritzenvorsatzfilter, VWR) sowie anschließend mit HNO_3 angesäuert. Bei der Berechnung der Extraktionseffizienz wurden eventuelle Verluste in der Feed-Lösung mittels der mitgeführten Referenzproben berücksichtigt.

2.5.4 Beladung der Fasern

Um die extrahierte Masse an Metall pro Masse ionischer Flüssigkeit in den Fasern zu berechnen wurden in einem ersten Schritt zwölf leere sowie gefüllte Fasern abgewogen und über die jeweilige Differenz die durchschnittlich verwendete Masse an IL bestimmt. Die Beladung der ILs mit Schwermetall kann nun ausgehend von der insgesamt in der Feed-Lösung vorhandenen Metallmenge (Konzentration * Volumen), der bestimmten Extraktionseffizienz und der Masse an verwendeter IL berechnet und in mg extrahiertes Metall pro g verwendeter IL angegeben werden. Aufgrund eventueller Konzentrationsabhängigkeit der Extraktion kann nicht von einer Kapazität, also einer maximalen Beladung der IL gesprochen werden. Aus diesem Grund wird der Begriff „Beladung“ für alle Ergebnisse, auch für eventuell unvollständige Extraktionen, verwendet.

3 Ergebnisse

3.1 Leaching

3.1.1 Leaching nach einstündiger Extraktion

Die Ergebnisse der ersten Bestimmung des Leachings nach einstündiger Extraktion sind in Tabelle 8 und Abbildung 14 dargestellt. Die Werte reichen von 28,8 mg/l TOC für Aliquat® 336 bei pH=2 bis 99,4 mg/l TOC für [336][MTBA] bei pH=6. Ein Vergleich des Leachings bei Verwendung von Fasern und bei identer Durchführung als flüssig-flüssig Extraktion findet sich in Tabelle 9 und den Abbildungen 15-17. Hierbei zeigt sich bei Aliquat® 336 die größte Verringerung des Leachings durch Immobilisierung in den Fasern.

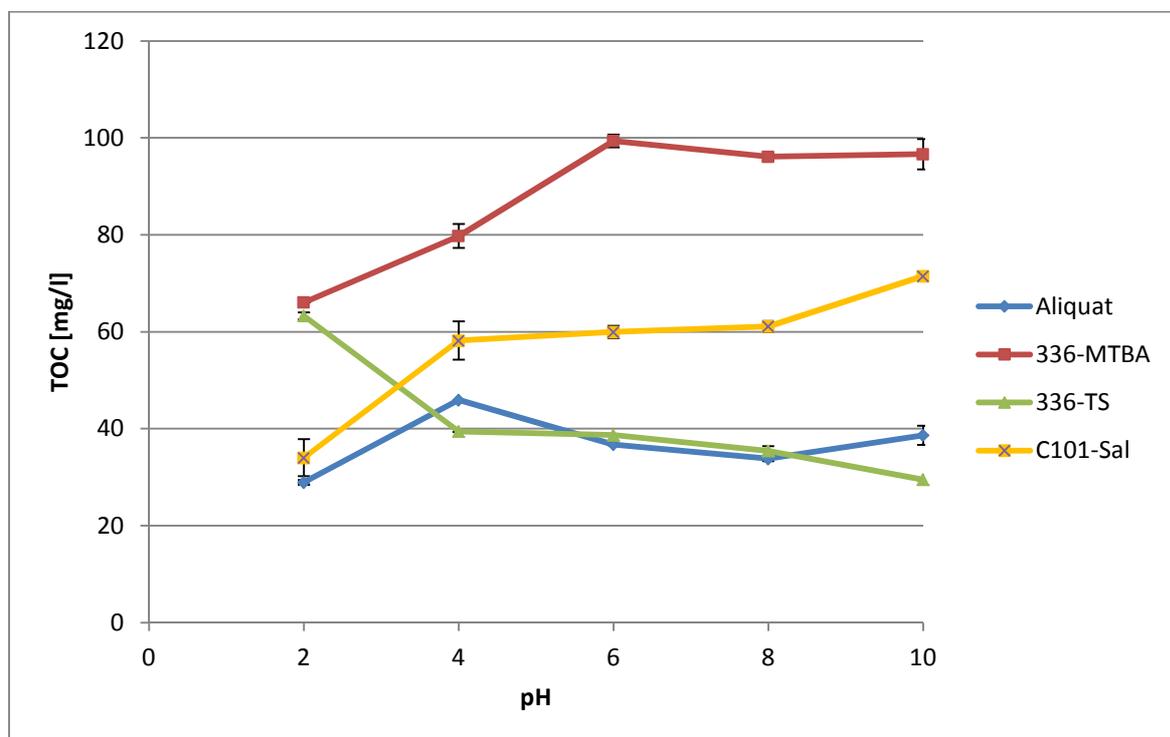


Abbildung 14: pH-abhängiges Leaching der in Fasern immobilisierten ILs nach einstündiger Extraktion, (n=2, Fehlerbalken \pm SD).

Tabelle 8: Messwerte des Leachings nach einstündiger Extraktion mit Fasern in mg/l TOC.

pH	Aliquat 336	[336][MTBA]	[336][TS]	[C101][Sal]
2	28,9	66,0	63,3	34,0
4	45,9	79,8	39,4	58,2
6	36,7	99,4	38,7	59,9
8	33,8	96,1	35,4	61,1
10	38,6	96,6	29,5	71,5

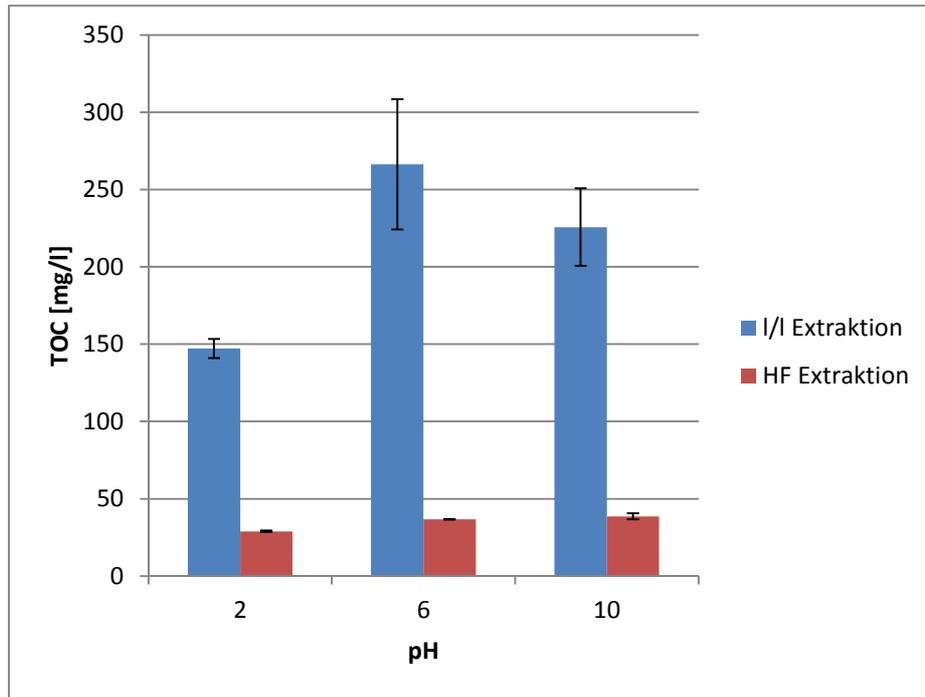


Abbildung 15: Vergleich des Leachings der flüssig-flüssig Extraktion (I/I) mit der Extraktion mit in Fasern immobilisierten ILs (HF) für Aliquat® 336 nach einstündiger Extraktion (n=2, Fehlerbalken: \pm SD).

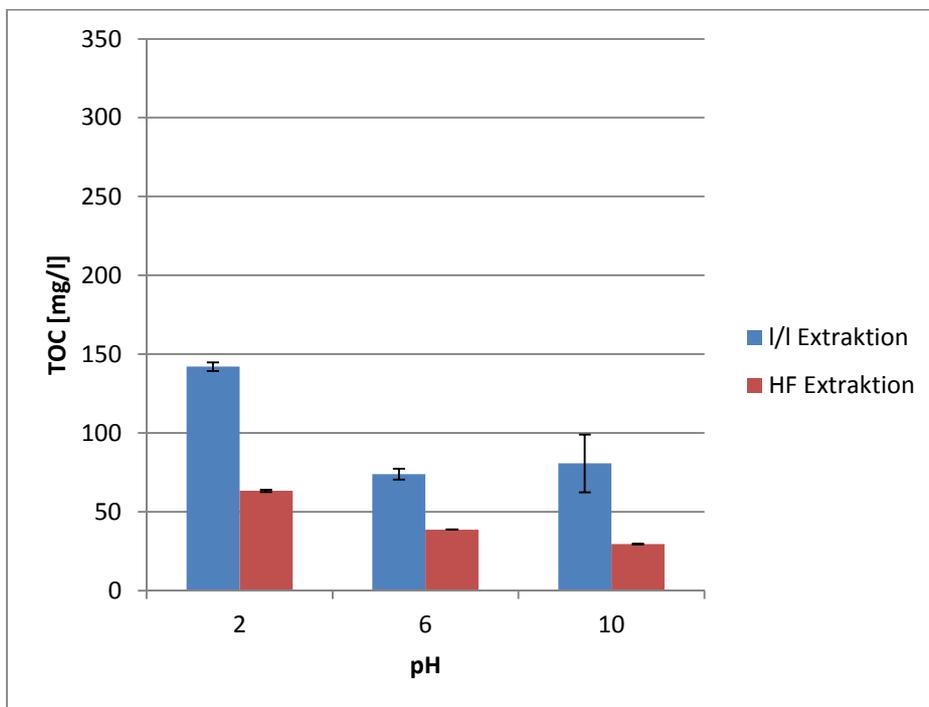


Abbildung 16: Vergleich des Leachings der flüssig-flüssig Extraktion (I/I) mit der Extraktion mit in Fasern immobilisierten ILs (HF) [336][TS] nach einstündiger Extraktion (n=2, Fehlerbalken: \pm SD).

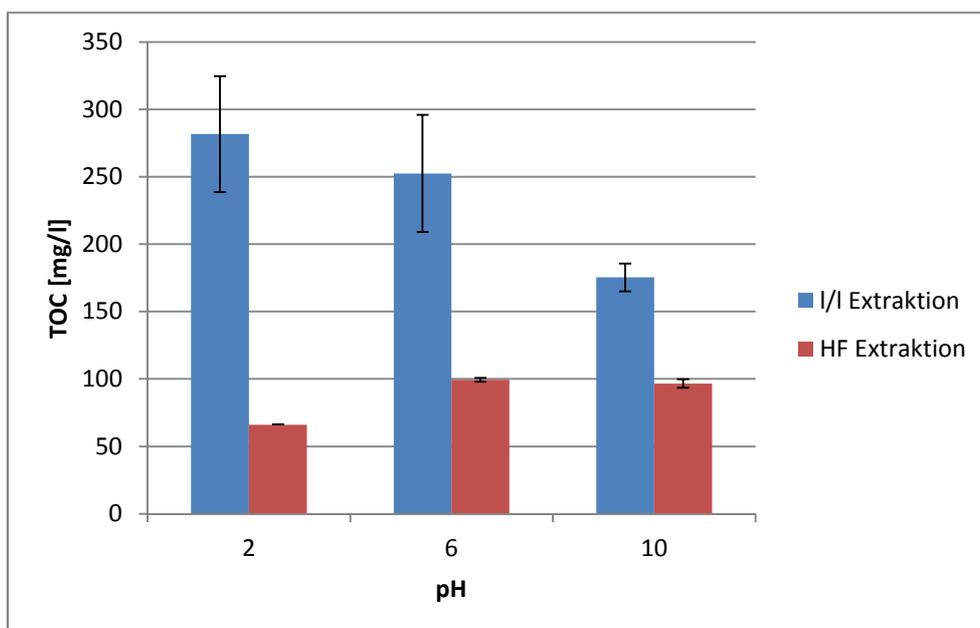


Abbildung 17: Vergleich des Leachings der flüssig-flüssig Extraktion (I/I) mit der Extraktion mit in Fasern immobilisierten ILs (HF) für [336][MTBA] nach einstündiger Extraktion (n=2, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 9: Messwerte des Leachings nach einstündiger flüssig-flüssig Extraktion in mg/l TOC.

pH	Aliquat 336	[336][TS]	[336][MTBA]	[C101][Sal]	[C101][Ant]
2	147,1	142,1	281,6	89,2	247,6
6	266,3	73,9	252,5	57,0	157,8
10	225,7	80,7	175,3	61,0	149,1

3.1.2 Leaching nach 24 stündiger Extraktion

Die in Abbildung 18 und Tabelle 10 zusammengefassten Ergebnisse des Leachings entsprechen für die Proben „ohne NaCl“ einem Mittelwert aller Ergebnisse der 24-Stunden Extraktionen für alle Metalle, also einem Mittelwert von mindestens acht Proben, während die Ergebnisse der NaCl-haltigen Proben dem Mittelwert von drei Werten entsprechen. Das geringste Leaching nach 24 Stunden für Probelösungen ohne NaCl beträgt 36,6 mg/l DOC für [C101][Sal], für Proben mit 30 g/l NaCl 29,0 mg/l DOC mit Aliquat[®] 336.

Tabelle 10: Vergleich des Leachings der in Fasern immobilisierten ILs nach 24-stündiger Extraktion mit und ohne 30 g/l NaCl in der Probelösung (n \geq 8 und 3).

	DOC [mg/l] ohne NaCl	STAW	DOC [mg/l] mit NaCl	STAW
Aliquat 336	479,0	22,6	29,0	0,4
[336][TS]	77,9	6,8	86,9	0,8
[336][MTBA]	259,9	15,7	213,6	4,8
[C101][Sal]	36,6	2,9	93,1	12,8
[C101][Ant]	95,9	6,3	227,1	13,0

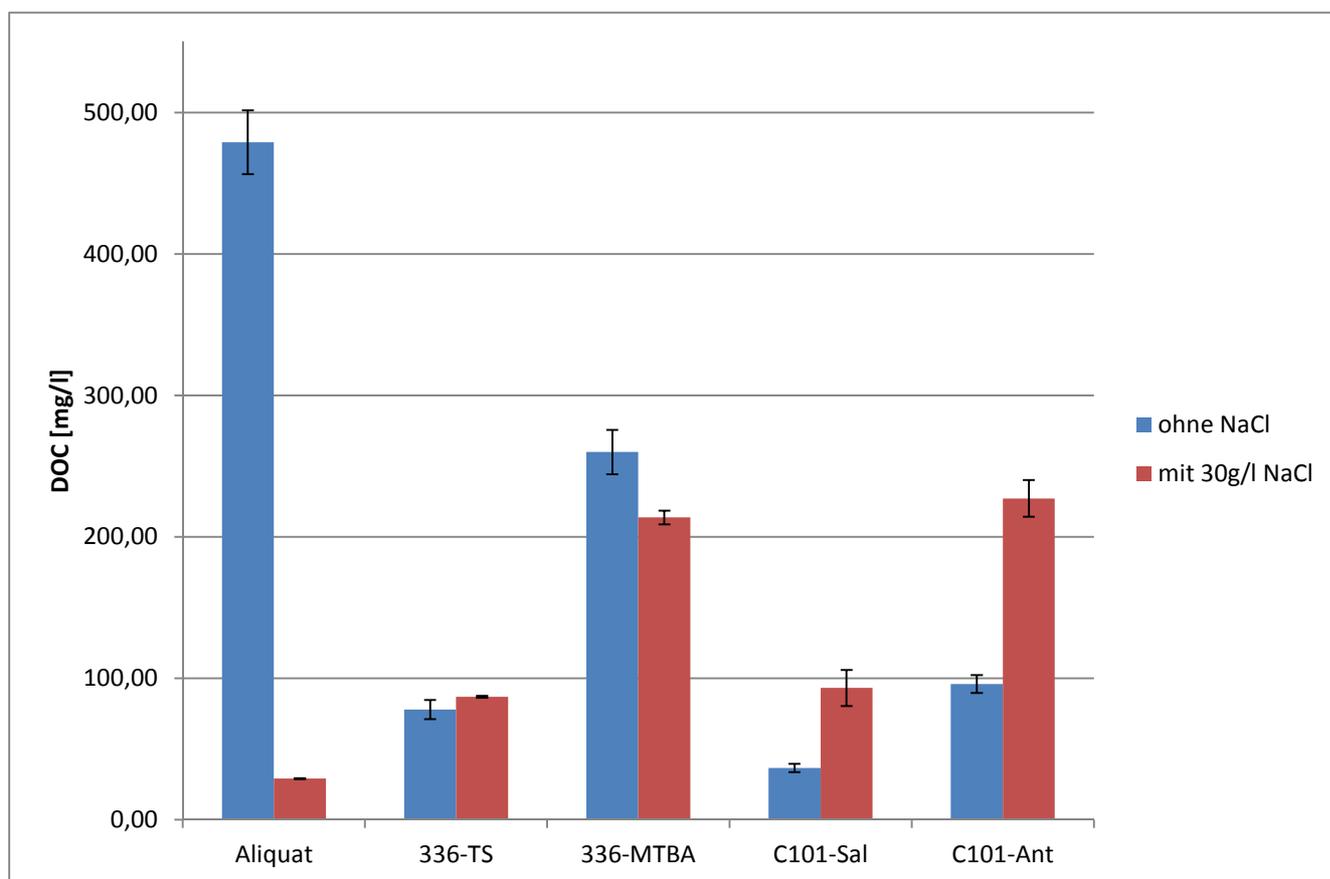


Abbildung 18: Leaching der in Fasern immobilisierten ILs nach 24-stündiger Extraktion mit und ohne 30 g/l NaCl in der Probelösung (n ≥ 8 und 3, Fehlerbalken: ± SD).

3.1.3 Leaching nach Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben

Die Ergebnisse der DOC-Messung der Extraktion aus künstlichem Trinkwasser sind in Tabelle 11 und Abbildung 19 dargestellt (n=3). Das geringste Leaching wurde hierbei für [C101][Sal] nach dreistündiger Extraktion einer Platinlösung mit einem DOC-Wert von 16,8 mg/l beobachtet.

Tabelle 11: Messwerte des Leachings nach Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben (n=3).

IL + Metall	Extraktionszeit [h]	DOC [mg/l]	STAW
336-TS Pb	5	43,9	0,8
336-TS Cd	3	40,0	0,4
336-TS Cu	4	55,1	2,6
336-TS Ni	4	42,3	1,3
336-TS Cr	6	52,3	1,3
336-MTBA Cr	6	161,0	8,6
C101-Ant Ag	10	90,6	6,4
C101-Sal Ag	10	27,4	1,4
C101-Sal Pt	3	16,8	0,8

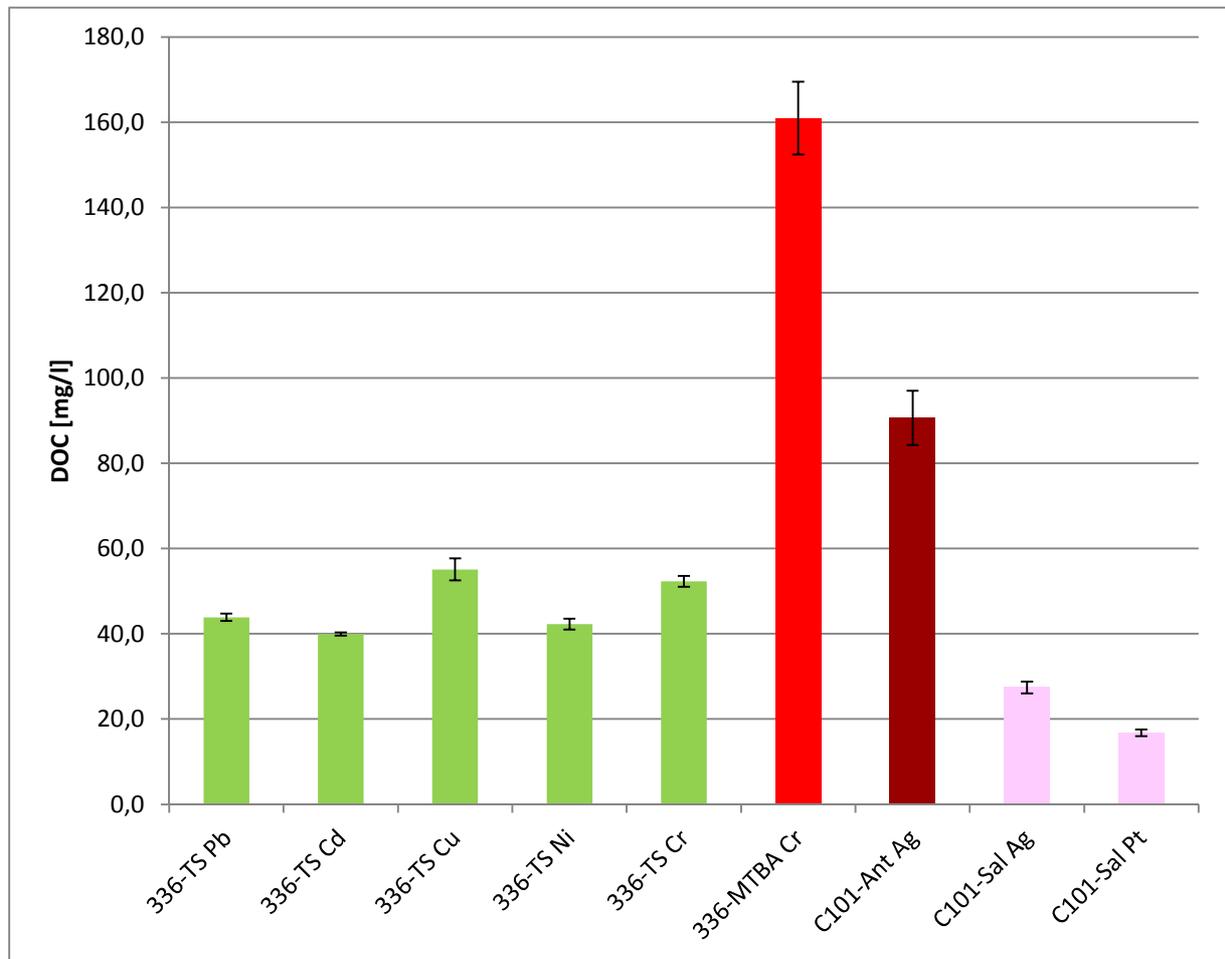


Abbildung 19: Ergebnisse der Leachingversuche nach Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben, (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

3.1.4 Vergleich Leaching künstliches Trinkwasser und 24-Stunden Extraktion

Abbildung 20 zeigt einen Vergleich der DOC-Werte von einigen IL-Metall Kombinationen der 24-Stunden Extraktionen (Tabelle 10) mit den Werten der Extraktionen der künstlichen Trinkwasserproben (Tabelle 11) und somit einen zeitlichen Verlauf des Leachings während der Extraktion. Dargestellt sind hierbei die jeweiligen DOC-Werte einer ionischen Flüssigkeit nach der Dauer der Extraktionszeit, nach welcher das Leaching bestimmt wurde. Die Werte für [C101][Sal], welche dem geringsten Leaching entsprechen, nehmen von 16,8 mg/l nach drei Stunden Extraktion bis 36,6 mg/l DOC nach 24 Stunden zu. Eine große Zunahme zeigt sich für [336][MTBA], von 161,0 mg/l nach sechs Stunden und 259,9 mg/l DOC nach 24 stündiger Extraktion. Das Leaching von [C101][Ant] ist nach zehn Stunden bereits annähernd so hoch wie nach 24-stündiger Extraktion.

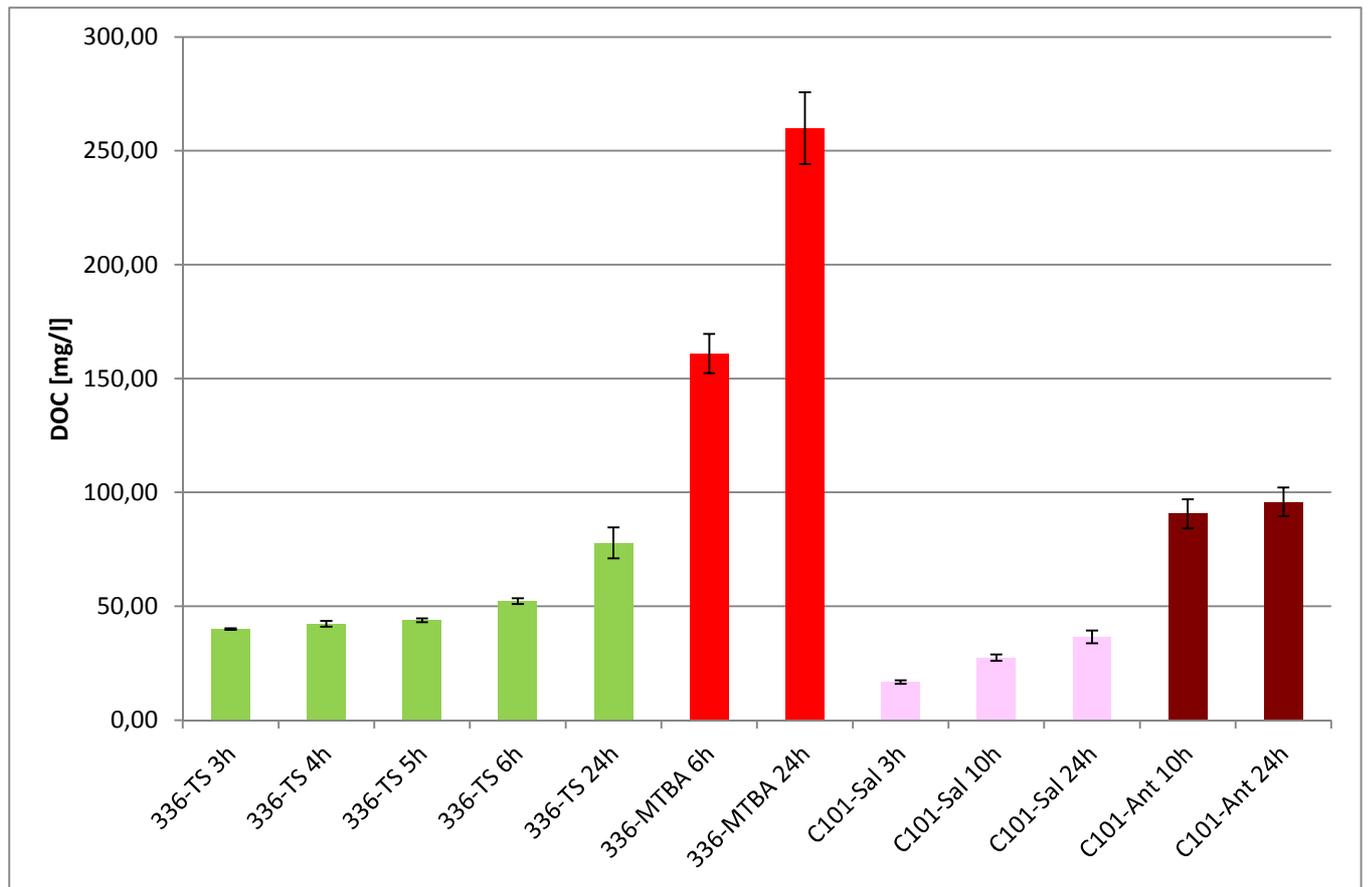


Abbildung 20: Zusammengefasste Ergebnisse und Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Leachings der Tabellen 11+12 gereiht nach steigender Extraktionszeit für jede IL (n=3, Fehlerbalken:±SD).

3.2 Schwermetallextraktion

3.2.1 24-Stunden Extraktionen

Die Werte der Extraktionseffizienz der 24-Stunden Versuche aller fünf ILs mit allen sieben Schwermetallen sind in den Tabellen 12 und 13 enthalten, Abbildung 21 stellt eine grafische Darstellung der gesammelten Ergebnisse dar. Die IL [336][TS] erreichte hierbei für fünf Metalle eine sehr gute Extraktionseffizienz – für Kupfer, Cadmium, Chrom und, als einzige IL, für Blei und Nickel. Für Chrom hingegen erzielten alle ILs eine hohe Extraktionseffizienz. Die auf Cyphos® IL 101 basierenden ILs [C101][Sal] und [C101][Ant] eigneten sich neben der Extraktion von Chrom auch sehr gut für die Extraktion von Silber. Ein „-“ in den Ergebnistabellen entspricht einem, im Vergleich zu den Referenzproben, unveränderten Wert der Metallkonzentration in der Probelösung, also keiner messbaren Extraktionseffizienz.

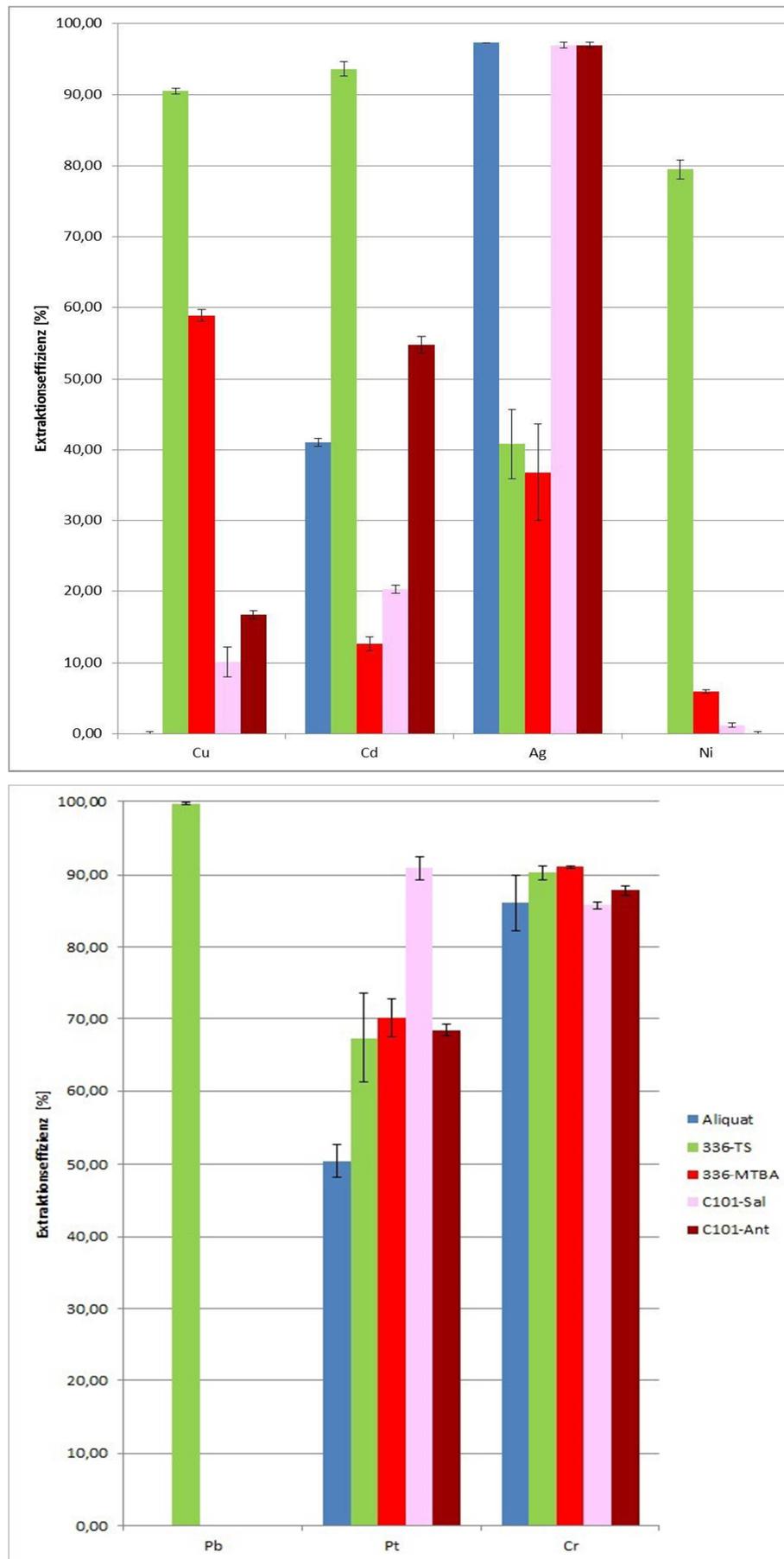


Abbildung 21: Zusammengefasste Ergebnisse der Extraktionseffizienz der 24-stündigen Extraktionen (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 12: Mittelwerte der Extraktionseffizienz (EE) mit Standardabweichung (STAW) nach 24 stündiger Extraktion von Proben mit 1 mg/l Ag, Cd oder Cu bzw. 10 mg/l Cr (n=3).

<i>IL</i>	Ag	Cd	Cr	Cu
	EE [%] ± STAW			
Aliquat 336	97,2 ± 0,0	41,1 ± 0,6	86,1 ± 3,8	0,8 ± 0,3
[336][TS]	40,8 ± 4,8	93,6 ± 1,0	90,3 ± 1,0	92,7 ± 0,4
[336][MTBA]	36,8 ± 6,8	12,7 ± 0,9	91,1 ± 0,2	61,1 ± 0,8
[C101][Sal]	96,9 ± 0,4	20,2 ± 0,6	85,7 ± 0,5	12,4 ± 2,1
[C101][Ant]	96,9 ± 0,4	54,8 ± 1,1	87,8 ± 0,7	19,0 ± 0,6

Tabelle 13: Mittelwerte der Extraktionseffizienz (EE) mit Standardabweichung (STAW) nach 24 stündiger Extraktion von Proben mit 1 mg/l Ni, Pb oder Pt (n=3).

<i>IL</i>	Ni	Pb	Pt
	EE [%] ± STAW	EE [%] ± STAW	EE [%] ± STAW
Aliquat 336	-	-	50,4 ± 2,4
[336][TS]	79,5 ± 1,3	99,0 ± 0,2	67,3 ± 6,2
[336][MTBA]	5,9 ± 0,3	7,4 ± 0,8	70,1 ± 2,6
[C101][Sal]	1,2 ± 0,3	-	90,9 ± 1,6
[C101][Ant]	-	5,2 ± 3,4	68,5 ± 0,9

3.2.2 Zeitabhängige Extraktion

In den Abbildungen 22-28 und den Tabellen 14-20 sind die Ergebnisse der zeitabhängigen Schwermetallextraktionen zusammengefasst. Mit [336][TS] extrahierte Metalllösungen erreichen in einigen Versuchen bereits nach zwei bis vier Stunden annähernd die in diesen Versuchen erreichte, maximale Extraktionseffizienz. Vergleichsweise schnell ist ebenfalls die Extraktion von Platin mit [C101][Sal] mit knapp 80% Extraktionseffizienz nach nur zweistündiger Extraktion (siehe Abbildung 28).

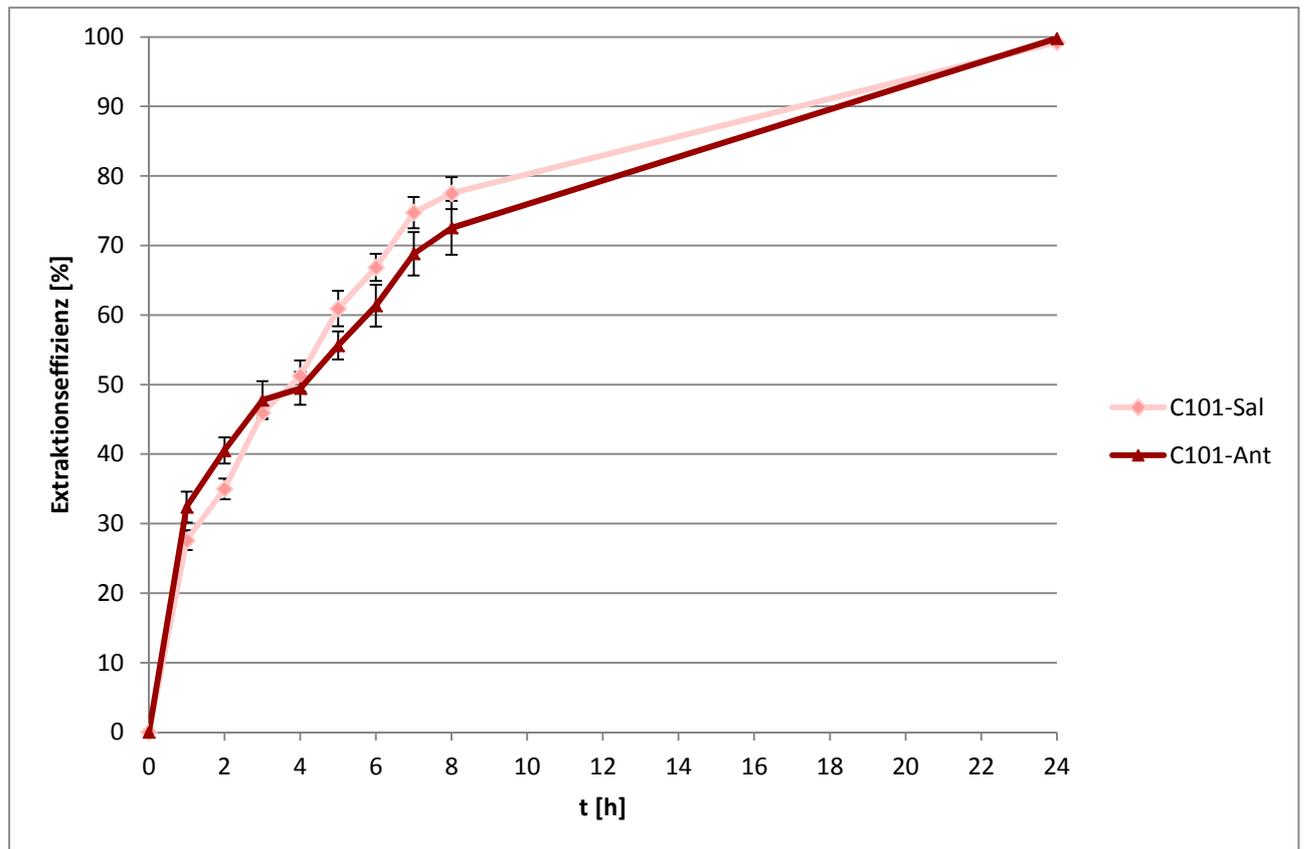


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Ag, Ausgangskonzentration: 3 mg/l Ag (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 14: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 3 mg/l Ag (n=3).

Ag	[C101][Sal]		[C101][Ant]		
	t [h]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
1		27,6	1,4	32,4	2,2
2		35,0	1,5	40,5	1,9
3		46,0	0,8	47,8	2,7
4		51,2	2,3	49,5	2,4
5		60,9	2,5	55,6	2,0
6		66,8	2,0	61,3	3,0
7		74,7	2,3	68,8	3,1
8		77,5	2,3	72,5	3,9
24		> 99	0,1	> 99	0,3

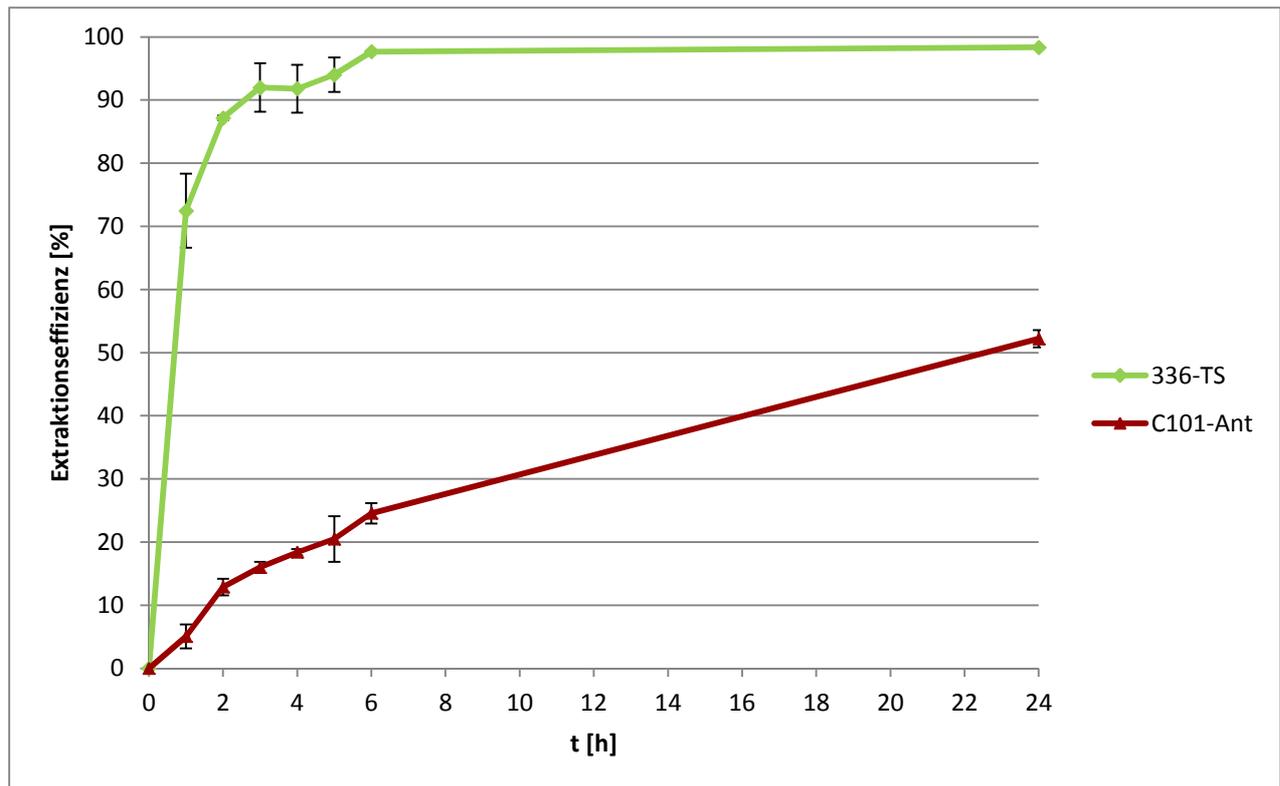


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Cd, Ausgangskonzentration: 3 mg/l Cd (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 15: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 3 mg/l Cd (n=3).

Cd	[336][TS]		[C101][Ant]		
	t [h]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
	1	72,5	5,9	5,1	1,9
	2	87,2	0,4	12,9	1,3
	3	92,0	3,9	16,0	0,9
	4	91,8	3,8	18,4	0,5
	5	94,0	2,7	20,5	3,6
	6	97,7	0,1	24,6	1,6
	24	98,3	0,1	52,2	1,4

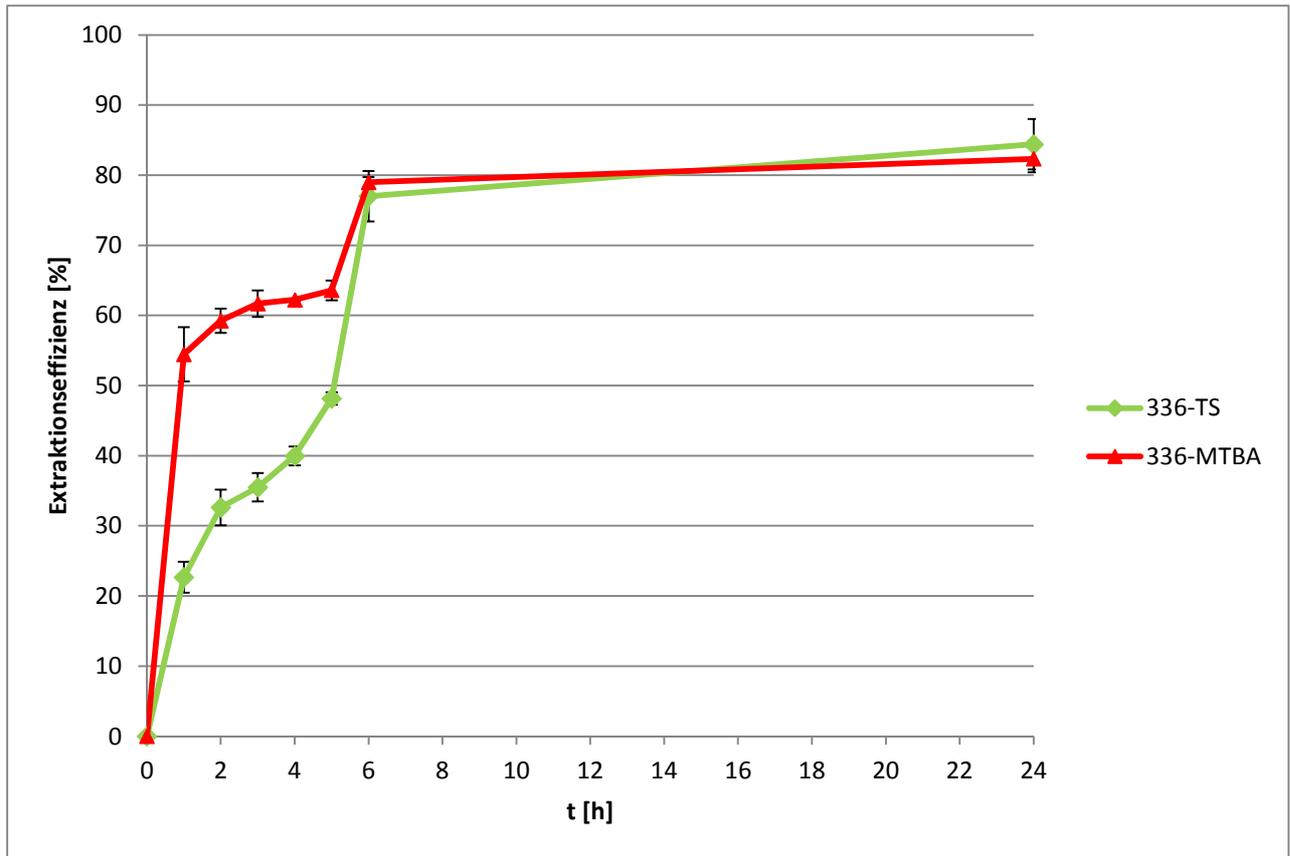


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Cr, Ausgangskonzentration: 10 mg/l Cr (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 16: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 10 mg/l Cr (n=3).

Cr	[336][TS]		[336][MTBA]		
	t [h]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
	1	22,7	2,2	54,5	3,9
	2	32,6	2,5	59,2	1,7
	3	35,5	2,0	61,7	1,9
	4	40,0	1,3	62,2	0,1
	5	48,2	0,9	63,6	1,4
	6	77,0	3,6	79,0	0,7
	24	84,4	3,6	82,3	1,9

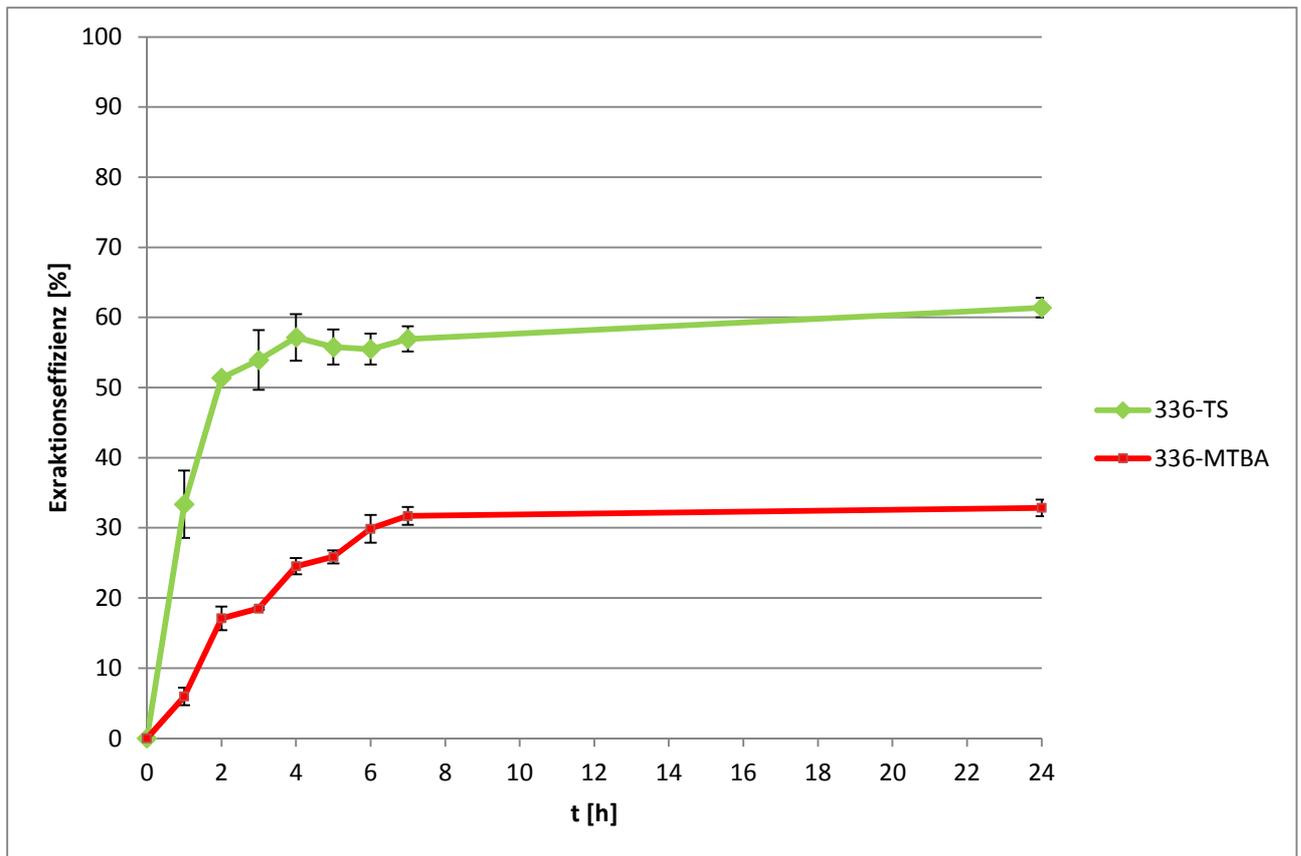


Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Cu, Ausgangskonzentration: 5 mg/l Cu (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 17: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 5 mg/l Cu (n=3).

Cu	[336][TS]		[336][MTBA]		
	t [h]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
	1	33,4	4,8	6,0	1,3
	2	51,4	0,3	17,1	1,7
	3	53,9	4,3	18,5	0,2
	4	57,2	3,3	24,5	1,2
	5	55,8	2,5	25,9	0,9
	6	55,5	2,2	29,9	2,0
	7	56,9	1,8	31,7	1,3
	24	61,4	1,4	32,8	1,2

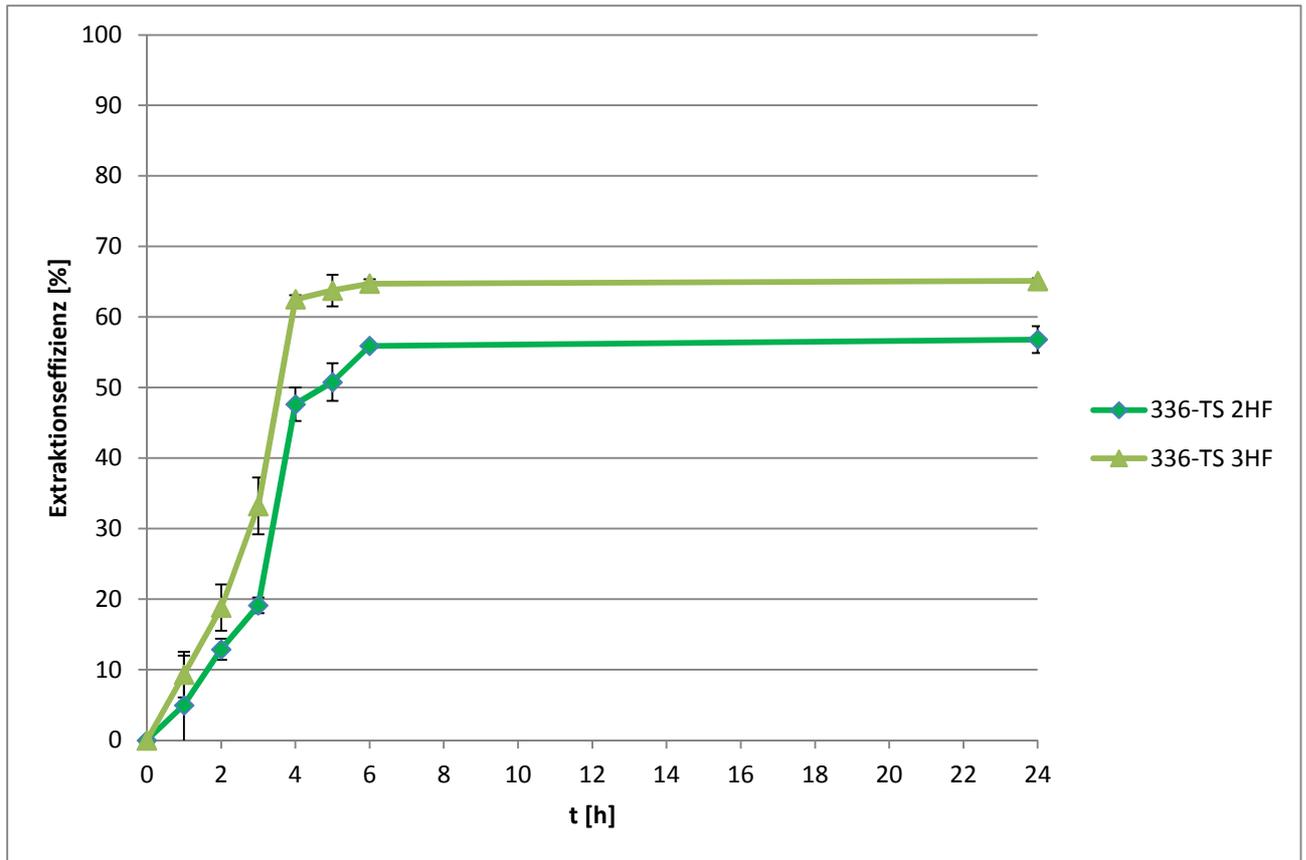


Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Ni, Ausgangskonzentration: 3 mg/l Ni (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 18: : Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 3 mg/l Ni (n=3).

Ni	[336][TS] 2HF		[336][TS] 3HF	
	t [h]	EE [%]	EE [%]	STAW [%]
	1	5,0	9,3	3,2
	2	12,9	18,8	3,3
	3	19,1	33,2	4,0
	4	47,6	62,5	0,6
	5	50,8	63,8	2,3
	6	55,9	64,7	0,6
	24	56,8	65,1	0,4

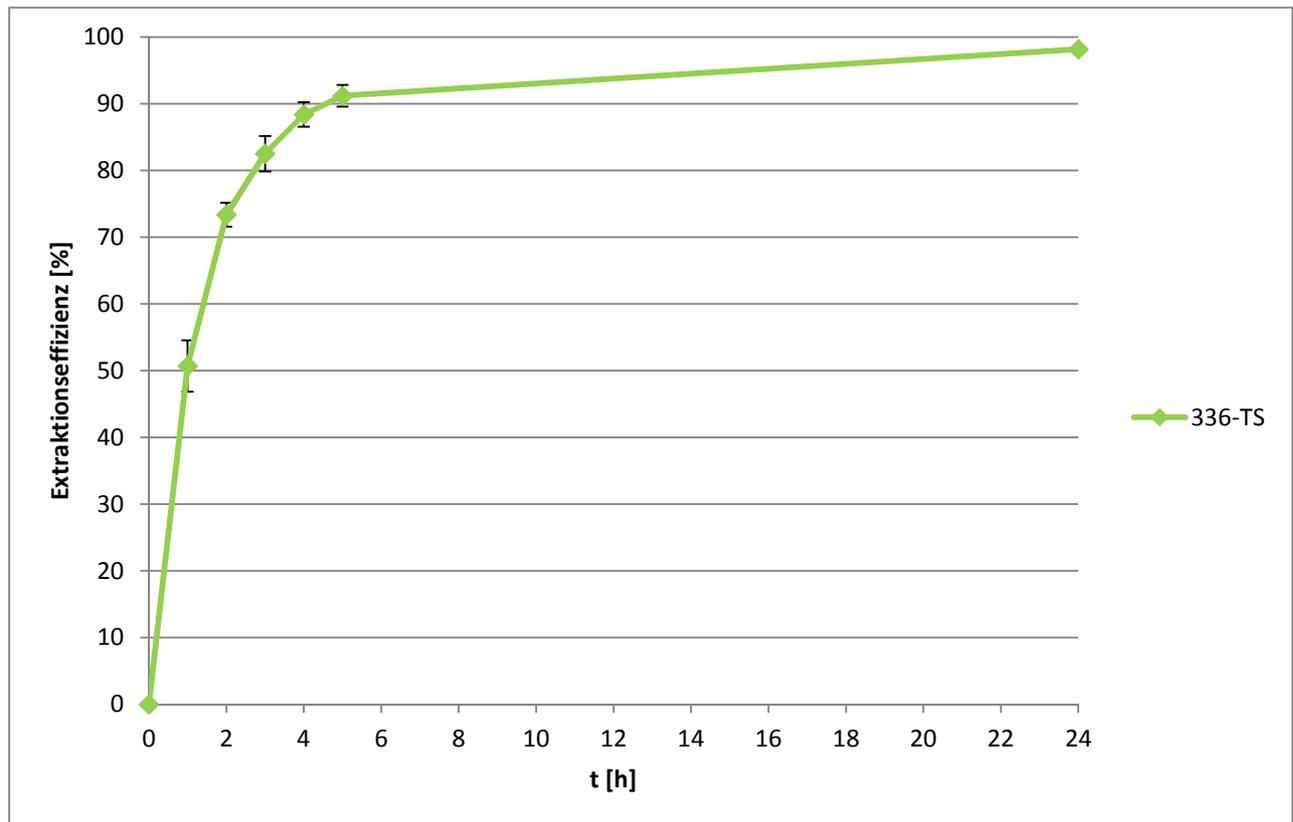


Abbildung 27: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Pb, Ausgangskonzentration: 1 mg/l Pb (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 19: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 1 mg/l Pb (n=3).

<i>Pb</i>	[336][TS]	
	t [h]	EE [%]
1	50,7	3,8
2	73,4	1,8
3	82,5	2,6
4	88,4	1,8
5	91,2	1,7
24	98,2	0,4

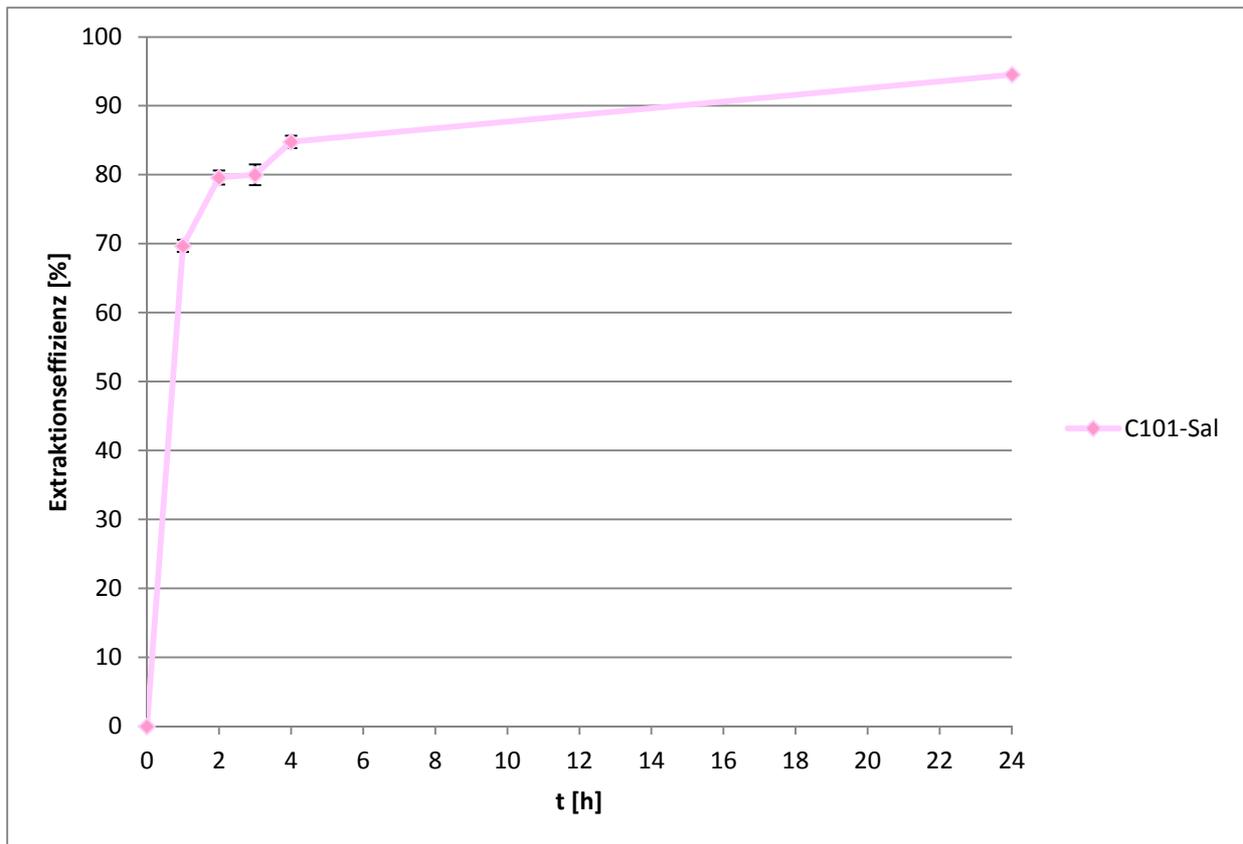


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Pt, Ausgangskonzentration: 1 mg/l Pt (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 20: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 1 mg/l Pt (n=3).

<i>Pt</i>	[C101][Sal]	
	t [h]	EE [%]
1	69,7	0,9
2	79,6	1,0
3	80,0	1,5
4	84,8	0,9
24	94,5	0,3

3.2.3 Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben

Die Werte der Extraktionseffizienz der Versuche mit künstlichem Trinkwasser sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Abbildung 29 zeigt einen Vergleich der Extraktionseffizienz derselben Kombinationen aus Metall, IL und Extraktionszeit für jene Metalle, für welche ein direkter Vergleich der Ergebnisse der reinen Metalllösung der zeitabhängigen Extraktion mit denen der künstlichen Trinkwasserproben möglich ist.

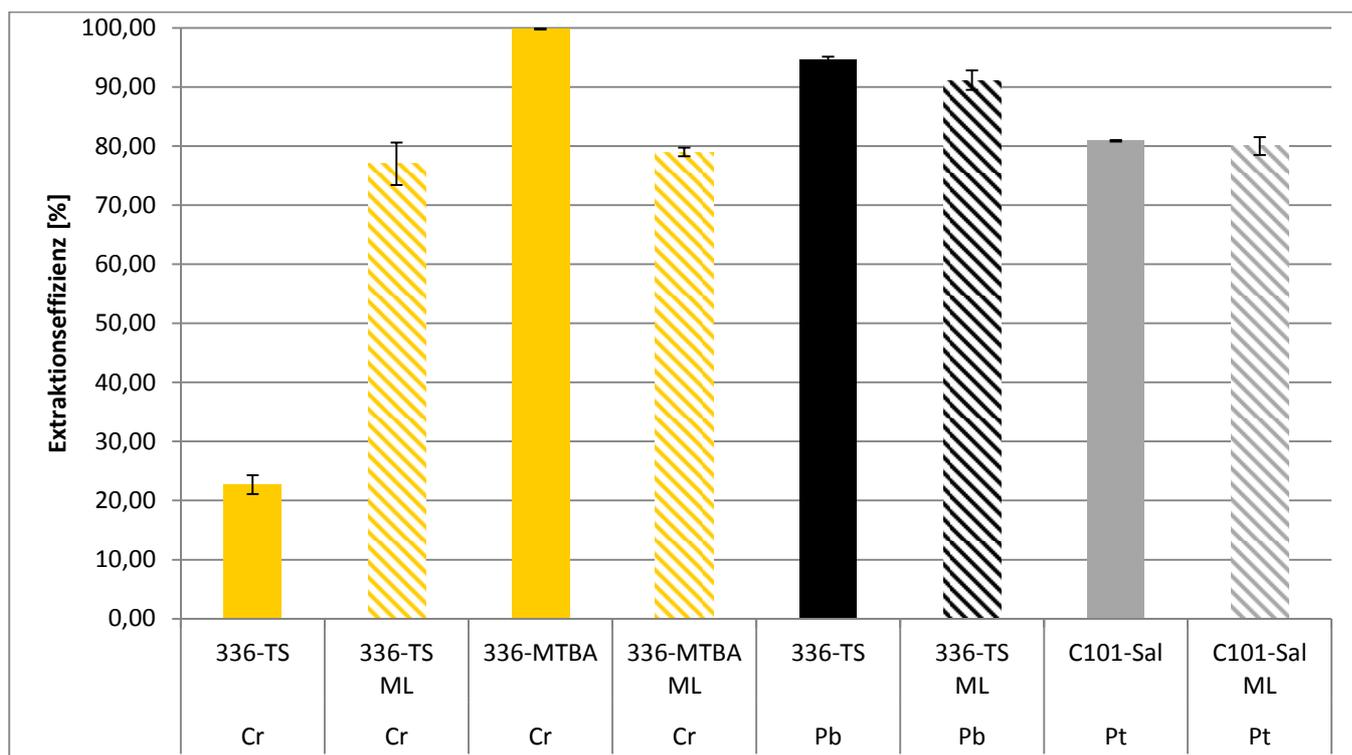


Abbildung 29: Vergleich der Extraktionseffizienz für exakt gleiche Kombinationen aus Metall, IL sowie Extraktionszeit für Extraktionen aus künstlichen Trinkwasserproben und der zeitabhängigen Extraktionen aus reinen Metalllösungen (ML, strichlierte Säulen) (n=3, Fehlerbalken: \pm SD).

Tabelle 21: Werte und Parameter der Extraktionen aus künstlichem Trinkwasser, c_{Referenz} entspricht der Metallkonzentration der Feed-Lösung bei Verlusten am Ende der Extraktionsdauer (n=3).

	Cd	Ni	Ag	Ag	Cu	Cr	Cr	Pb	Pt
IL	336-TS	336-TS	C101-Sal	C101-Ant	336-TS	336-TS	336-MTBA	336-TS	C101-Sal
EE [%]	90,4	67,5	95,0	>99	50,0	22,7	>99	94,5	80,9
STAW [%]	2,0	4,6	1,6	0,3	0,9	1,6	0,1	0,6	0,2
Zeit [h]	3	4	10	10	4	6	6	5	3
$c_{\text{(Probe)}}$ [mg/l]	1	1	1	1	2	10	10	1	1
$c_{\text{(Referenz)}}$ [mg/l]	0,47				1,7	7,4		0,6	

3.2.4 Beladung der Fasern

Tabelle 22 enthält die Ergebnisse der Bestimmung der durchschnittlichen Masse einer leeren Faser sowie der jeweiligen, für eine Faser durchschnittlich verwendeten Masse an IL.

Tabelle 22: Durchschnittliche Masse einer leeren Faser sowie der Masse an IL in einer Faser.

Durchschnittliche Masse [g]	
Leere Faser	0,033
Aliquat 336	0,143
336-TS	0,175
336-MTBA	0,157
C101-Sal	0,159
C101-Ant	0,168

Von den durchschnittlich etwa 160 mg an verwendeter ionischer Flüssigkeit pro Faser konnte ca. etwas weniger als die Hälfte (65-80 mg) nach der Extraktion mithilfe einer 5 ml Einmalspritze mit Pipettenspitze (Durchdrücken von Luft) rückgewonnen werden, die restliche Menge wurde somit für die Imprägnierung der Poren benötigt.

Die aus den Tabellen 21 und 22 berechnete Beladung nach Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben wird in Tabelle 23 und Abbildung 30 zusammengefasst. Der Höchstwert der Beladung von 1,18 mg/g IL entspricht der Extraktion der künstlichen Trinkwasserprobe mit 10 mg/l Chrom.

Tabelle 23: Berechnete Beladungswerte der Extraktionen aus künstlichem Trinkwasser.

	Cd	Ni	Ag	Ag	Cu	Cr	Cr	Pb	Pt
IL	336- TS	336- TS	C101- Sal	C101- Ant	336- TS	336- TS	336- MTBA	336- TS	C101- Sal
EE [%]	90,4	67,5	95,0	99,7	50,0	22,7	99,8	94,5	80,9
Beladung [mg/g IL]	0,13	0,12	0,07	0,07	0,08	0,24	1,18	0,10	0,13
c_(Probe) [mg/l]	1	1	1	1	2	10	10	1	1

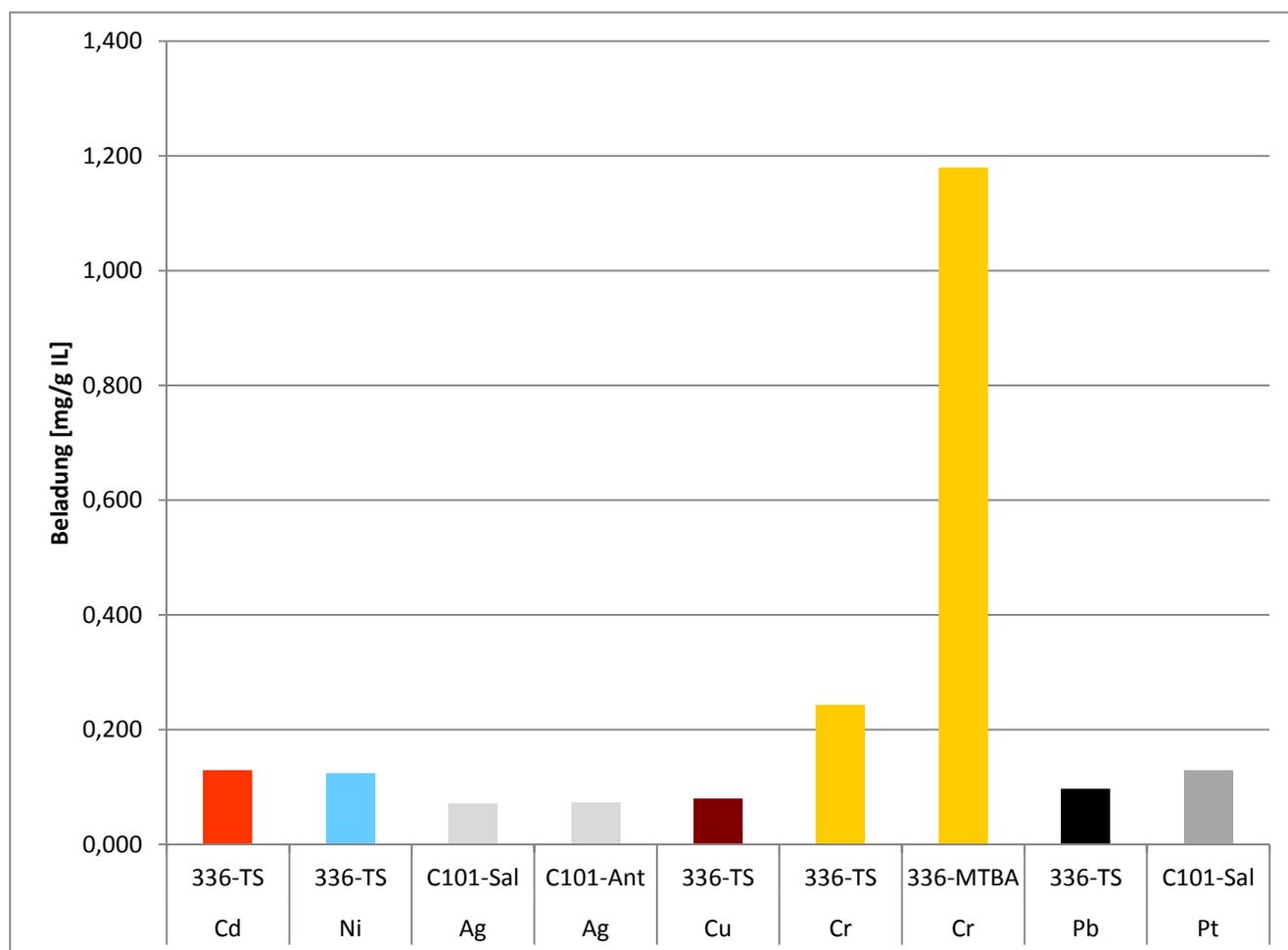


Abbildung 30: Berechnete Beladung der ILs nach Extraktion aus künstlichem Trinkwasser.

Des Weiteren lässt sich die Beladung zur Extraktionseffizienz der Tabellen 12 und 13 der 24-Stunden Extraktionen analog dazu berechnen (siehe Tabelle 24-30). Zur Veranschaulichung sind die absolut aufgenommene Metallmasse sowie die Masse pro Faser (HF) ebenfalls enthalten. Höchstwert der Beladung aus Extraktion einer 1 mg/l Metalllösung sind 0,17 mg/g [C101][Sal] für Platin, für die Extraktion einer 10 mg/l Chromlösung ist der Höchstwert 1,74 mg/g Aliquat® 336. Ein „-“ in den Ergebnistabellen entspricht einer unveränderten Metallkonzentration gegenüber den Referenzproben.

Tabelle 24: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Ag Lösung.

IL	EE [%]	$m_{\text{extrahiert}}$ [mg]	$m_{\text{extrahiert}}$ pro HF [mg]	Beladung [mg /g IL]
Aliquat	97,2	0,043	0,022	0,15
336-TS	40,8	0,018	0,009	0,05
336-MTBA	36,8	0,016	0,008	0,05
C101-Sal	96,9	0,043	0,022	0,14
C101-Ant	96,9	0,043	0,022	0,13

Tabelle 25: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Cd Lösung.

IL	EE [%]	m _{extrahiert} [mg]	m _{extrahiert} pro HF [mg]	Beladung [mg /g IL]
Aliquat	41,1	0,022	0,011	0,08
336-TS	93,6	0,051	0,025	0,15
336-MTBA	12,7	0,007	0,003	0,02
C101-Sal	20,2	0,011	0,005	0,04
C101-Ant	54,7	0,030	0,015	0,09

Tabelle 26: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 10 mg/l Cr Lösung.

IL	EE [%]	m _{extrahiert} [mg]	m _{extrahiert} pro HF [mg]	Beladung [mg /g IL]
Aliquat	86,1	0,499	0,249	1,74
336-TS	90,3	0,523	0,262	1,50
336-MTBA	91,1	0,528	0,264	1,68
C101-Sal	85,7	0,497	0,248	1,57
C101-Ant	87,8	0,509	0,254	1,52

Tabelle 27: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Cu Lösung.

IL	EE [%]	m _{extrahiert} [mg]	m _{extrahiert} pro HF [mg]	Beladung [mg /g IL]
Aliquat	-	-	-	-
336-TS	92,7	0,046	0,023	0,13
336-MTBA	61,1	0,030	0,015	0,10
C101-Sal	12,4	0,006	0,003	0,02
C101-Ant	19,0	0,009	0,005	0,03

Tabelle 28: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Ni Lösung.

IL	EE [%]	m _{extrahiert} [mg]	m _{extrahiert} pro HF [mg]	Beladung [mg /g IL]
Aliquat	-	-	-	-
336-TS	79,5	0,034	0,017	0,10
336-MTBA	5,9	0,003	0,001	0,01
C101-Sal	1,2	0,001	-	-
C101-Ant	-	-	-	-

Tabelle 29: Berechnete Beladung für [336][TS] nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Pb Lösung.

IL	EE [%]	m _{extrahiert} [mg]	m _{extrahiert} pro HF [mg]	Beladung [mg /g IL]
336-TS	99,0	0,044	0,022	0,13

Tabelle 30: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Pt Lösung.

IL	EE [%]	m _{extrahiert} [mg]	m _{extrahiert} pro HF [mg]	Beladung [mg /g IL]
Aliquat	50,4	0,030	0,015	0,11
336-TS	67,3	0,041	0,020	0,12
336-MTBA	70,1	0,042	0,021	0,14
C101-Sal	90,9	0,055	0,027	0,17
C101-Ant	68,5	0,041	0,021	0,12

Für die vier Metalle Silber, Cadmium, Kupfer und Nickel kann aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Probenkonzentrationen in den 24-Stunden Extraktionen und den Werten nach 24 Stunden der zeitabhängigen Versuche ein Vergleich der Beladungen durchgeführt werden (siehe Tabelle 31-34 sowie Abbildung 31-34). Bei allen Vergleichen ist erkennbar, dass eine Erhöhung der Konzentration der Feed-Lösung, auch bei eventuell unvollständiger Extraktion der 1 mg/l Metalllösungen, eine Erhöhung der Beladung zur Folge hat.

Tabelle 31: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Ag in der Feed-Lösung nach 24-stündiger Extraktion.

Ag	C101-Sal	C101-Sal	C101-Ant	C101-Ant
Beladung [mg/g IL]	0,14	0,47	0,13	0,45
C _(probe) [mg/l]	1	3	1	3
EE [%]	96,9	99,2	96,9	99,8
Anzahl HF	2	2	2	2

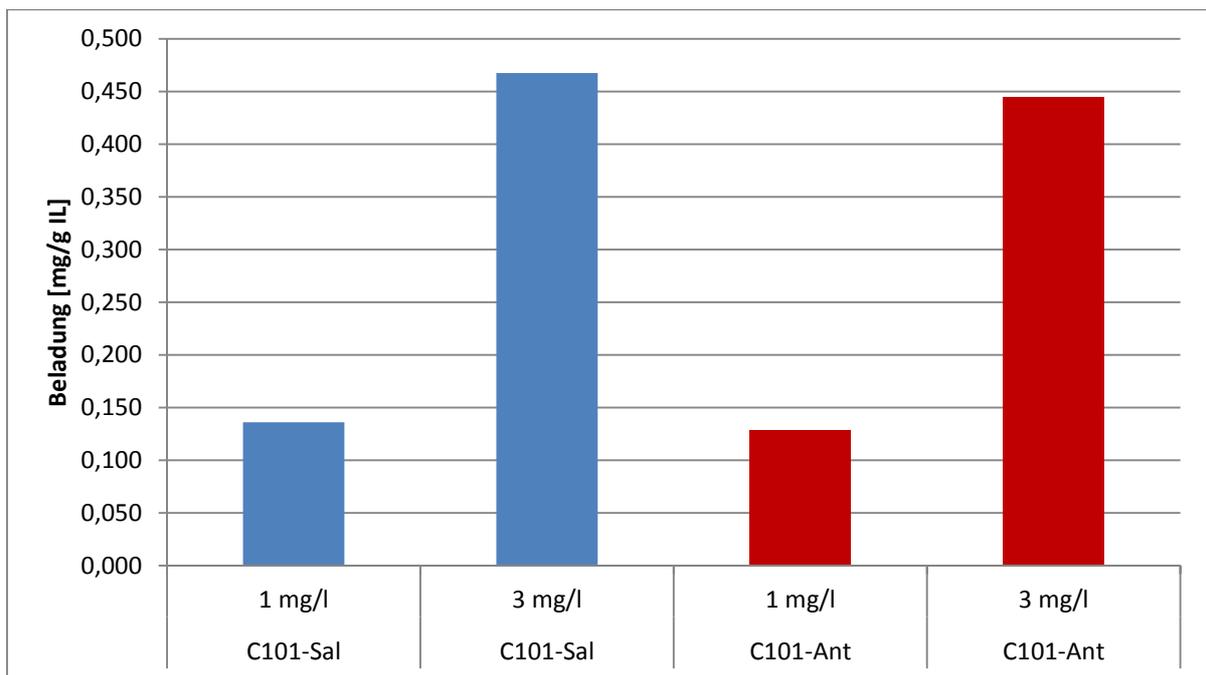


Abbildung 31: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Ag in der Feed-Lösung für [C101][Sal] und [C101][Ant] nach 24-stündiger Extraktion.

Tabelle 32: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Cd in der Feed-Lösung nach 24-stündiger Extraktion.

Cd	336-TS	336-TS	C101-Ant	C101-Ant
Beladung [mg/g IL]	0,15	0,30	0,09	0,16
$C_{(probe)}$ [mg/l]	1	3	1	3
EE [%]	93,6	98,4	54,7	52,2
Anzahl HF	2	3	2	3

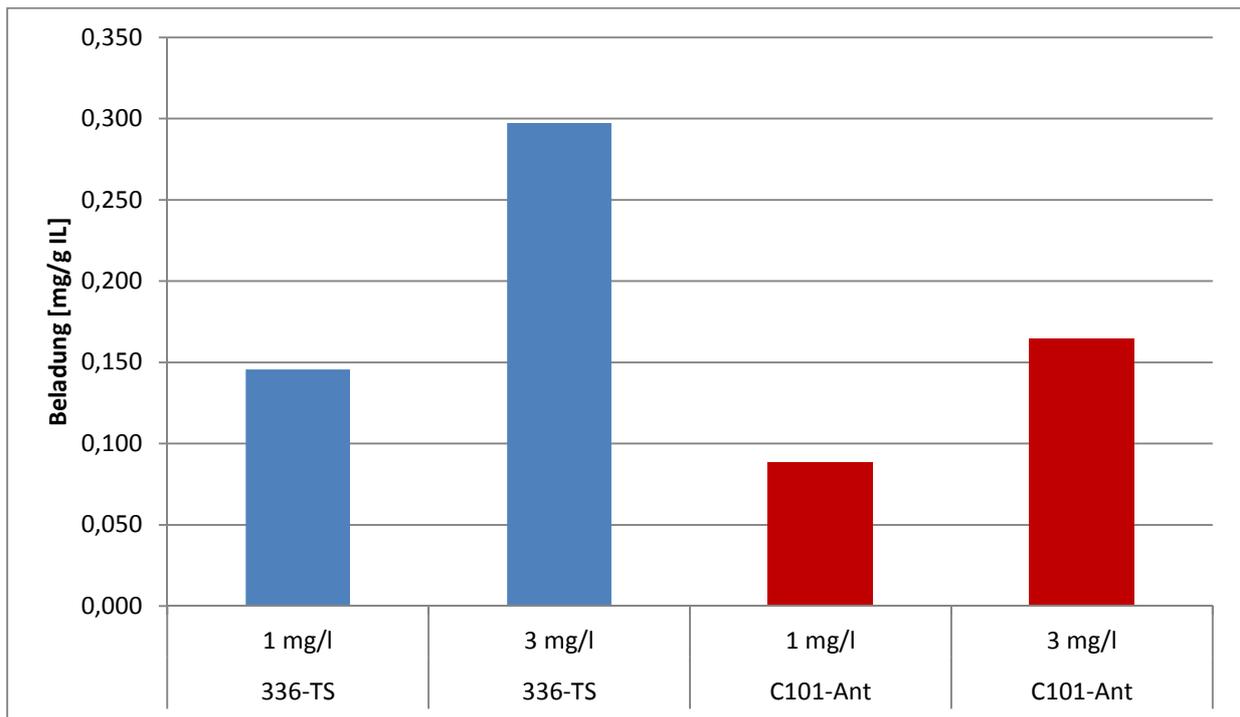


Abbildung 32: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Cd in der Feed-Lösung für [336][TS] und [C101][Ant] nach 24-stündiger Extraktion.

Tabelle 33: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 5 mg/l Cu in der Feed-Lösung nach 24-stündiger Extraktion.

Cu	336-TS	336-TS	336-MTBA	336-MTBA
Beladung [mg/g IL]	0,13	0,45	0,10	0,27
$C_{(\text{probe})}$ [mg/l]	1	5	1	5
EE [%]	92,7	61,4	61,1	32,9
Anzahl HF	2	2	2	2

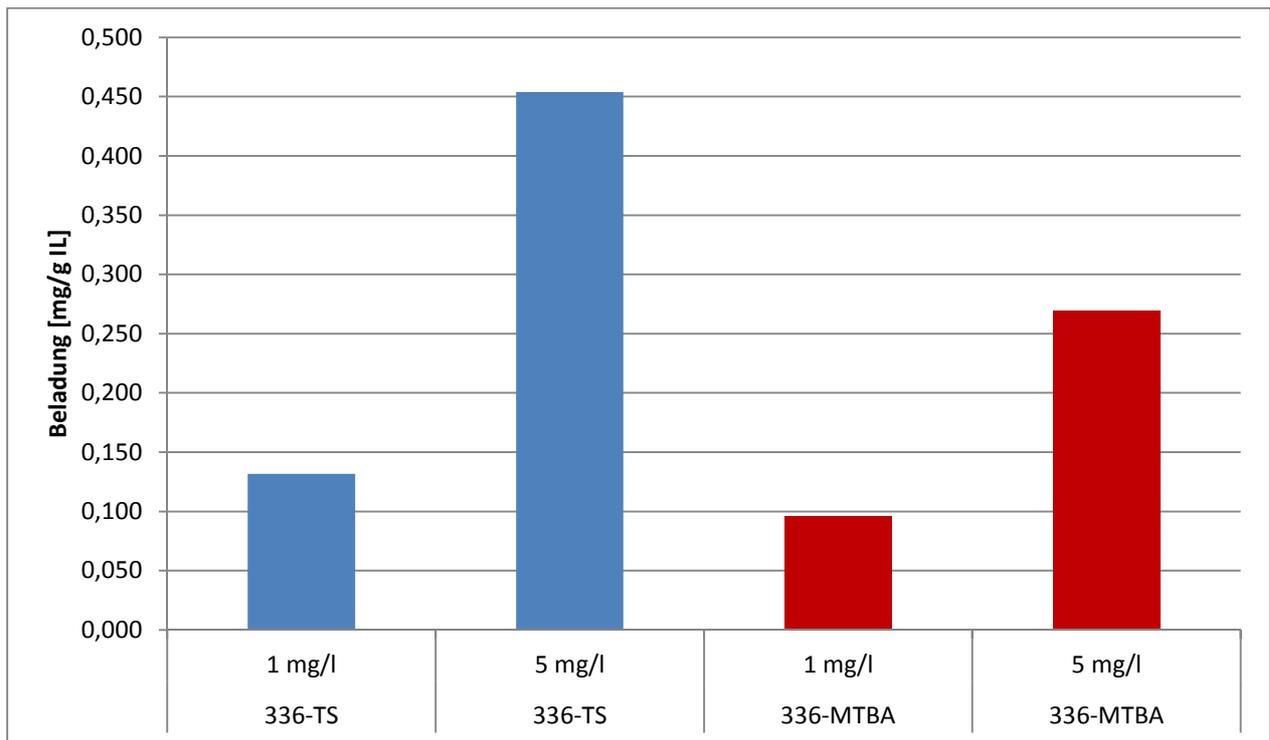


Abbildung 33: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 5 mg/l Cu in der Feed-Lösung für [336][TS] und [336][MTBA] nach 24-stündiger Extraktion.

Tabelle 34: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Ni in der Feed-Lösung, mit zwei bzw. drei verwendeten Fasern nach 24-stündiger Extraktion.

Ni	336-TS	336-TS	336-TS
Beladung [mg/g IL]	0,1	0,27	0,21
$C_{(\text{probe})}$ [mg/l]	1	3	3
EE [%]	79,5	56,8	65,1
Anzahl Fasern	2	2	3

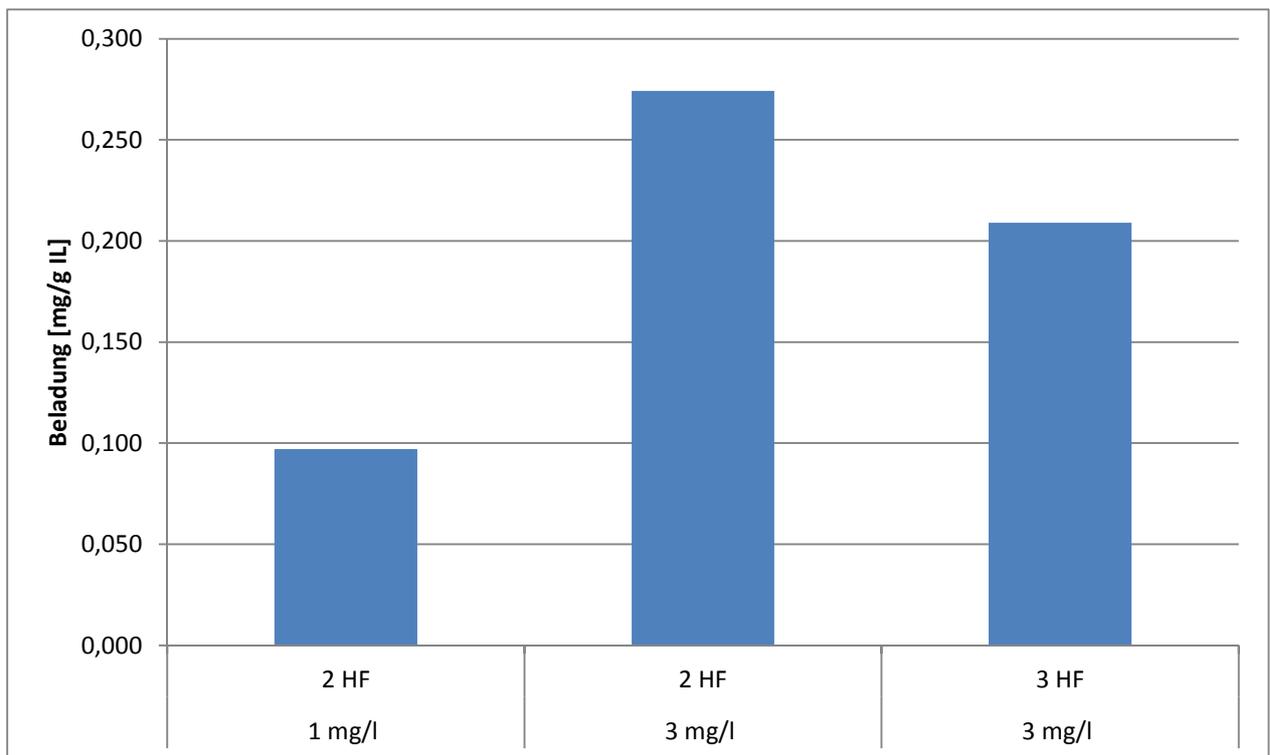


Abbildung 34: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Ni in der Feed-Lösung für [336][TS] nach 24-stündiger Extraktion mit zwei bzw. drei verwendeten Fasern (HF).

4 Diskussion

4.1 Leaching

Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es zu untersuchen, ob die Immobilisierung von ionischen Flüssigkeiten mit einer Verringerung des Leachings in die wässrige Phase einhergeht. Vergleiche in der Literatur sind in diesem Fall kaum vorhanden - Publikationen, welche ebenfalls die Immobilisierung von ionischen Flüssigkeiten in Hohlfasern thematisieren, haben nicht die Verringerung des Leachings, sondern andere Aspekte, wie z.B. die Aufkonzentrierung von Rh(III) (Fontás et al.2000 [42]) oder Cr(VI) (Güell et al.2008 [43]) in den Fasern im Fokus. In der Literatur sind Messungen des TOC bzw. DOC oft nur im Zusammenhang der Überprüfung der biologischen Abbaubarkeit von ILs zu finden (Coleman et al. 2010, Gathergood et al. 2006 [44, 45]), oder als gemessene Eigenschaft einer neu synthetisierten IL dokumentiert (Platzer et al. 2015 [28]). Ein Vergleich mit Zweiterem ist nützlich, um sich einen Überblick zu verschaffen, direkt vergleichbar sind die erhaltenen Werte aufgrund der unterschiedlichen Durchführungen vermutlich jedoch nicht. Nichtsdestotrotz sind mit den ILs [C101][Sal] und [C101][Ant] erhaltene TOC Werte nach 24 Stunden von 97,2 mg/l sowie 372,4 mg/l weitaus größer als im Zuge dieser Arbeit erhaltene, durchschnittliche DOC Ergebnisse nach 24 Stunden von 36,6 mg/l bzw. 95,9 mg/l - zu erwähnen sei, dass sich TOC und DOC Werte einer gleichen Probe, bei einem durchgeführten Vergleich, durch die Filtration in etwa um 10-15% unterschieden, hier somit trotz der andersartigen Werte ein großer Unterschied erkennbar ist.

Die für diese Arbeit gewonnenen Ergebnisse aus dem direkten Vergleich der flüssig-flüssig Extraktion mit der Extraktion mit in HF immobilisierten ILs (Abb. 15-17) zeigen nach einstündiger Extraktion eine signifikante Verringerung des Leachings bei der Verwendung von Fasern. Vor allem bei Aliquat[®] 336 ist eine sehr große Verbesserung des Leachings von ca. 80-87 % zu erkennen. Werden die Ergebnisse der 24 Stunden Versuche herangezogen, sieht man, dass das Leaching „mit Fasern“ nach 24 Stunden allgemein kaum jenes der flüssig-flüssig Extraktion nach nur einer Stunde erreicht (Tabelle 9 und 10). Eine große Ausnahme ist in diesem Fall erneut Aliquat[®] 336, welches nach 24 Stunden „mit Fasern“ den höchsten Leachingwert erreicht (479 mg/l DOC), obwohl nach einer Stunde lediglich 36,7 mg/l TOC bei pH=6 zu messen waren - das Leaching nimmt also, im Gegensatz zu den anderen ionischen Flüssigkeiten, stärker mit der Zeit zu.

Ebenfalls interessant ist ein Vergleich des Leachings für Proben mit und ohne Zugabe von 30 g/l NaCl (Tabelle 10 sowie Abb. 18). Während das Leaching von [336][TS] und [336][MTBA] mit 86,9 mg/l DOC bzw. 213,6 mg/l DOC relativ gleich bleibt, verdoppelt sich der Wert der Phosphonium-basierenden ILs [C101][Sal] und [C101][Ant] in etwa. Der größte Unterschied in den DOC Werten ist wieder bei Aliquat[®] 336 zu finden. Von den bereits

erwähnten, durchschnittlichen 479 mg/l DOC wird der Wert in Anwesenheit von 30 g/l, wie es der Konzentration von NaCl im Meerwasser entspricht, auf 29 mg/l DOC reduziert. Dieser sehr signifikante Unterschied könnte auf eine stabilisierende Wirkung der NaCl Lösung auf Aliquat® 336 hindeuten- eventuell aufgrund der Tatsache, dass Aliquat® 336, mit Chlorid als Anion, in einer bereits stark chloridhaltigen Lösung schlechter löslich ist.

Der Vergleich des Leachingverhaltens über die Zeit (Tabelle 11 und die Abb. 19 und 20) macht deutlich, dass für die Beurteilung der Eignung für die Extraktion von Metallen mit ILs nicht nur die Effizienz in Bezug auf die Extraktion von Metall, sondern auch auf das optimierte, zeitabhängige Leachingverhalten zu achten ist. Die optimal gewählte Kombination aus zu extrahierendem Metall, ionischer Flüssigkeit und Extraktionszeit ergibt daher nach 24 Stunden bei guter Effizienz eine Reduktion des Leachings von ca. 50-66%. In diesem Vergleich ist ebenfalls sichtbar, dass die Veränderung des pH-Wertes von 5 in der reinen Metalllösung auf 8 in den künstlichen Trinkwasserproben zu keiner messbaren signifikanten Veränderungen des Leachingverhaltens der untersuchten ILs führt.

Zusammengefasst kann aufgrund der erhaltenen Messdaten davon ausgegangen werden, dass der Einschluss der hier untersuchten ionischen Flüssigkeiten in Polypropylenhohlfasern tatsächlich zu einer signifikanten Verringerung des Leachings führt.

4.2 Schwermetallextraktion

Im Gegensatz zu den Leaching Analysen finden sich in der Literatur bezüglich der Extraktion von Metallen mittels ILs bereits viele Daten. Aus zumeist flüssig-flüssig Extraktionen sind die Möglichkeiten einiger ILs, bestimmte Metalle sehr gut bis quantitativ zu extrahieren daher bekannt (u.a. [28, 30, 46]). Ziel der vorliegenden Arbeit war es, bei bereits erfolgreich durchgeführten, publizierten Extraktionen somit einerseits zu untersuchen, ob die Extraktionen auch bei Verwendung der porösen Hohlfasern erfolgreich sind und andererseits, ob sich die dafür benötigte Zeit im Gegensatz dazu stark verändert. Aufgrund der ausführlichen Analyse von sieben Metallen und fünf ionischen Flüssigkeiten wurden für die Extraktionseffizienz bestimmter Kombinationen aus Metall und IL im Zuge dieser Arbeit ebenfalls gänzlich neue Ergebnisse erhalten. Eine große Anzahl der als flüssig-flüssig oder ebenfalls mit Fasern durchgeführten Extraktionen in der Literatur verwendeten allerdings entweder in organischen Lösungsmitteln, wie Kerosin und Chloroform, gelöste ILs, spezielle Extraktionsbedingungen (z.B. stark angesäuerte Probenlösung) oder andere Metalle (z.B. Radionuklide, Platzer et al. 2015 [28]) - eine gute Übersicht bzgl. der Extraktion von Metallen mittels ILs liefert eine Review von Stojanovic [20].

Versuche mit Fasern wurden vor allem bereits mit Aliquat® 336 durchgeführt, hierbei konnten Kobalt (Kao et al. 2005 [47]), Rhodium (Fontás et al. 2000 [42]) und Chrom (Güell et al. 2008 [43]), sowie in einem weiteren Versuch Arsen erfolgreich extrahiert werden (Pancharoen et

al. 2009 [48]), wobei die ionischen Flüssigkeiten ebenfalls zuvor in organischen Lösungsmitteln gelöst wurden. Aufgrund der Tatsache, dass Aliquat[®] 336 käuflich erwerblich ist, finden sich hierfür auch die meisten Ergebnisse in Publikationen. Als Beispiele für die Verwendung von verdünnten Salzsäurelösungen als Feed-Lösung für die Extraktion dienen einige Publikationen, wie die Extraktion von Hg(II) von De Mendonça Fábrega et al. [49], eine Extraktion und Trennung von Pt(IV) und Rh(III) von Lee et al. [50] oder die Verwendung von Mikrokapseln aus Polystyrol und Aliquat als Säulenmaterial von Yang et al. [51]. Diese positiven Ergebnisse sind aufgrund der beschriebenen Abhängigkeit vom pH-Wert für eine direkte Anwendung an z.B. Trinkwasser jedoch nicht heranzuziehen.

Betrachtet man die weiteren ionischen Flüssigkeiten, ist z.B. für [336][TS] bereits bekannt, dass es, vermutlich aufgrund der Funktion des Thiosalicylats, sehr gut für die Extraktion von Cadmium geeignet ist (Kogelnig et al. 2008 [30]). Dies spiegelt sich auch in den in dieser Arbeit erhaltenen Messwerten im Vergleich zu den restlichen, eingesetzten ILs wider. Es wird eine sehr kurze Extraktionszeit für eine hohe Extraktionseffizienz bis zu 98% benötigt (siehe Abb. 23), außerdem ist auch im künstlichen Trinkwasser keine Beeinträchtigung der Extraktionseffizienz durch Fremdionen zu sehen. Von allen hier eingesetzten ILs ist [336][TS] zusätzlich die am vielseitigsten verwendbare - alle sieben untersuchten Schwermetalle konnten extrahiert werden, teilweise, wie bei Cd, Cu, Cr und Pb, mit sehr hoher Effizienz ($\geq 90\%$) und geringer Extraktionsdauer. Dies ist gut mit Ergebnissen in der Literatur vergleichbar, wie z.B. bei der Entfernung von Schwermetallen aus aktiviertem Klärschlamm von Fuerhacker et al. 2012 [52] beschrieben. Vor allem in den Fällen Nickel und Blei konnten mit keiner anderen, hier untersuchten IL zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Thiosalicylat als Anion empfiehlt sich aufgrund der Ergebnisse daher zur Extraktion gleich mehrerer Metalle.

Die auf Cyphos[®] IL 101 basierenden ionischen Flüssigkeiten mit den Anionen Salicylat und Anthranilat extrahierten, vergleichbar mit Aliquat[®] 336, Silber am effizientesten, konnten bei den restlichen Metallen jedoch nur wenige gute Resultate liefern. [C101][Ant] extrahierte Cd am zweitbesten, jedoch nur mit 55% Effizienz und nach relativ langer, benötigter Extraktionszeit - nach sechs Stunden betrug die Extraktionseffizienz nur 24,6 der nach 24 Stunden erreichten 52%. In den zeitabhängigen Extraktionen ist allgemein erkennbar, dass die auf Cyphos[®] IL 101 basierenden ILs eine längere Extraktionszeit für eine gute Effizienz benötigen, als die auf Aliquat[®] 336 basierenden. Ausnahme bleibt die sehr gut und verhältnismäßig schnell funktionierende Extraktion von Platin mit [C101][Sal] - die kurze, benötigte Extraktionszeit von zwei Stunden für eine Extraktionseffizienz von ca. 80% könnte sich jedoch auch durch die mit 1 mg/l geringere Konzentration im Vergleich zu den anderen Versuchen erklären lassen. Eine signifikante negative Auswirkung auf die

Extraktionseffizienz durch die Fremdionen des künstlichen Trinkwassers konnte hingegen bei keiner dieser Proben beobachtet werden.

Einzelnen zu betrachten sind die Ergebnisse für Chrom – die viel höhere Konzentration der Feed-Lösungen von 10 mg/l überrascht mit sehr hoher Extraktionseffizienz bei allen untersuchten ionischen Flüssigkeiten (siehe Abb. 21). Hervorzuheben ist die in Abb. 24 erkennbare, schnellere Extraktion mit [336][MTBA] im Vergleich zu [336][TS] – ein Ergebnis, welches während der Versuchsdurchführung bereits mit bloßem Auge vermutet werden konnte - die leicht gelbliche Chromlösung wurde mit MTBA als Anion bereits nach kurzer Zeit farblos, mit TS dauerte dieser Vorgang entschieden länger. In den Versuchen mit Trinkwasserproben zeigte sich ein weiteres interessantes Ergebnis - die IL mit TS erzielte wahrscheinlich aufgrund der vorhandenen Fremdionen eine viele schlechtere Extraktionseffizienz (22,7% statt zuvor 77,0% nach sechs Stunden), MTBA war hierbei jedoch nicht betroffen – im Gegenteil erhöhte sich die Effizienz sogar von 82% auf eine vollständige Entfernung des Metalls (> 99%) in Lösung.

Auch für Kupfer erzielten die Aliquat[®]-Derivate, vor allem TS, sehr gute Ergebnisse - im Gegenteil zu Aliquat[®] 336 selbst, bei welchem keine Extraktion von Cu festgestellt werden konnte. Die geringere Extraktionseffizienz im Vergleich zu anderen Metallen lässt sich eventuell durch die etwas höhere Konzentration der Feed-Lösung und der daraus womöglich erreichten Beladungsgrenze der verwendeten Menge an ionischer Flüssigkeit erklären (siehe 4.3). Zu erwähnen ist die durch Bindung des Kupfers an manchen Stellen sichtbare, bräunliche Verfärbung an der Oberfläche der Fasern nach erfolgreicher Extraktion.

Hinsichtlich einer umweltschonenden Verwendung müssen die erhaltenen Ergebnisse zusammen mit den Ergebnissen des Leachings betrachtet werden. [336][TS] kombiniert hierbei ausgezeichnete Extraktionseffizienz für mehrere Metalle bei gleichzeitigem, im Vergleich, geringem Leaching. Der Aufwand, diese ionischen Flüssigkeit zur Extraktion aus Aliquat[®] 336 herzustellen ist aufgrund der Ergebnisse somit ebenfalls gerechtfertigt. [336][MTBA], welches etwa bei Chrom eine schnellere Extraktion als TS liefert, zeigt jedoch ein starkes Leaching. Für Aliquat[®] 336 gilt dies ebenso - einer möglichen Verwendung zur Extraktion von Ag und Cr steht ein, trotz starker Verringerung durch die Immobilisierung, im Vergleich hohes Leaching gegenüber. Ein ausgezeichnetes Verhältnis aus Effizienz und Leaching bietet andererseits [C101][Sal], vor allem für die Extraktion von Silber und Platin, sowie eventuell Chrom, bei den in diesen Versuchen geringsten Leachingraten, sowie keiner Beeinträchtigung bei den künstlichen Trinkwasserproben.

Die Möglichkeit einer vollständigen Rückextraktion des Metalls aus den Fasern, ohne die Fasern oder die ionische Flüssigkeit hinsichtlich erneuter Verwendungen dabei zu verändern, müsste ebenfalls noch weiter untersucht werden. Bei ersten Versuchen der Rückextraktion über eine Zeit von drei bis vier Stunden mit 0,3 – 0,4 M HNO_3 konnten nur ein Sechstel bis maximal ein Viertel der zuvor extrahierten Menge des Metalls rückgewonnen werden. Aufgrund der nur lückenhaft vorhandenen Daten wurden diese Ergebnisse nicht weiter aufgeführt. Um dieses Problem weiter zu untersuchen, sollten hierbei verschiedene Lösungsmittel oder zusätzlich verwendete Stoffe wie z.B. Komplexbildner in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt werden und in weiterer Folge die erneute Anwendung derselben Fasern für weitere Extraktionen untersucht werden.

Auch die Möglichkeit einer Aufkonzentrierung des Metalls im rückgewinnbaren Volumen der IL im Inneren der Faser, wie es für Silber, jedoch ohne ionische Flüssigkeit, bereits von López et al. untersucht wurde ([9, 34, 53]), erfordert weitere Forschung. Wichtige Punkte wären hierbei, ob und in welchem Verhältnis die extrahierte Menge an Metall in den Poren verbleibt oder in das Innere der Faser diffundiert, sowie ob durch Verwendung einer weiteren Phase (Dreiphasensystem mit „stripping“ Lösung) eine vollständige Aufkonzentrierung in der Faser erzielbar ist. Ein vergleichbarer Aufbau eines angewandten Dreiphasensystems mit ionischen Flüssigkeiten wurde z.B. von Guo et al. bereits zur Entfernung von Phenolen aus Meerwasser verwendet [54].

4.3 Beladung

Die aus der Extraktionseffizienz und den Versuchsparametern berechnete Beladung der ionischen Flüssigkeiten liefert vor allem im Bereich der Versuche des gleichen Metalls bei unterschiedlicher Konzentration der Feed-Lösungen interessante Ergebnisse (siehe Abb. 31-34). Bei allen vergleichbaren Werten zeigt sich, dass eine höhere Probenkonzentration, also eine größere Menge an Metall im Vergleich zur Menge an ionischer Flüssigkeit, zu einer höheren Beladung führt, auch wenn die Extraktionseffizienz zuvor nicht über 90% betrug. Dies ist z.B. in Tabelle 34 und Abb. 34 für Nickel sehr gut veranschaulicht, mit einer Beladung von ca. 0,1 mg/g [336][TS] bei einer Probenkonzentration von 1 mg/l, jedoch über 0,25 mg/g [336][TS] bei 3 mg/l Metall in Lösung. Bei Verwendung einer Faser mehr wird hingegen nur eine prozentuell höhere Effizienz erzielt, während die Beladung abnimmt. Ein weiteres aussagekräftiges Beispiel aus den Messwerten ist Kupfer in Abb. 33 – die Erhöhung der Probenkonzentration von 1 auf 5 mg/l erhöht gleichzeitig die Beladung von 0,13 auf 0,45 mg/g [336][TS]. Noch extremer gilt dies für die Versuche mit Chrom – die hohe Konzentration von 10 mg/l führt teilweise zu Beladungen über 1,5 mg Cr/g eingesetzter IL. Selbst bei moderater Extraktionseffizienz könnte daraus geschlossen werden, dass es sich dabei eventuell trotzdem nicht um die maximale Beladung der ionischen Flüssigkeit handelt.

Über die Verwendung unterschiedlicher Anzahlen an Fasern sei zu erwähnen, dass diese während der Extraktion oftmals dazu neigten, zusammenzukleben – dies könnte ebenfalls ein Grund für eine nicht viel höhere Extraktionseffizienz und somit geringerer Beladung im Vergleich zur Verwendung von zwei Fasern sein. Bezogen auf die Eigenschaften der Fasern wird allgemein vermutet, dass mit Änderungen der Länge und des Durchmessers (größere Oberfläche) noch starke Optimierungen des Versuchs möglich sind. Um die Konzentrationsabhängigkeit der Extraktion zu untersuchen, könnten dieselben Extraktionsversuche mit unterschiedlicher Menge an IL in den Fasern, z.B. eingestellt durch unterschiedliche Größe der Fasern, oder Feed-Lösungen unterschiedlicher Konzentration durchgeführt und die Beladungen zur Ermittlung der Kapazität verglichen werden.

Es lässt sich zusammenfassen, dass aus den erhaltenen Messwerten in dieser Arbeit für jedes der untersuchten Metalle mindestens eine ionische Flüssigkeit mit sehr guter Extraktionseffizienz und gegenüber der flüssig-flüssig Extraktion verringertem Leaching gefunden werden konnte. Die Ergebnisse der Messungen des Leachings sprechen dafür, dass die Immobilisierung von ILs in Hohlfasern eine mögliche Lösung für die Verminderung des Leachings ist, während es dadurch zu keiner Beeinträchtigung der Schwermetallextraktion hinsichtlich der Effizienz kommt. Jedoch auch bei Verwendung anderer ILs mit eventuell bereits geringem Leaching würde sich eine Immobilisierung aufgrund der Möglichkeit einer raschen und einfachen Weiterarbeit (z.B. für die Rückextraktion oder der Rückgewinnung der IL) bei vergleichsweise geringem Aufwand der Herstellung von imprägnierten Fasern empfehlen. Diese Art der Immobilisierung ist auch für relativ viskose ionische Flüssigkeiten ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln möglich, die bei ähnlichen Anwendungen von ILs häufig verwendet werden.

Die Daten der Versuche mit künstlichen Trinkwasserproben verzeichnen nur in Ausnahmen eine Abnahme der Extraktionseffizienz aufgrund der Fremdionen und bieten somit eine Anwendung dieser Methode auf natürliche Proben an, zumal anhand der Ergebnisse das Potential für weitere Versuchsdurchführungen und Anwendungen in Zukunft erkennbar ist. Neben optimierter Form der Fasern bezogen auf Länge, Durchmesser und Oberfläche, ist die Optimierung des Extraktionsaufbaus selbst, sowie der Rückextraktion und der Möglichkeit der Aufkonzentrierung z.B. durch Verwendung zusätzlicher Hilfsmittel in den Fasern (Dreiphasensystem) oder in der Lösung zur Rückextraktion (z.B. Komplexbildner) erstrebenswert. Ebenfalls genauer untersucht werden sollte die Auswirkung der Probenkonzentration auf die Beladung zur Bestimmung der Kapazität der ionischen Flüssigkeiten, sowie allgemein eine Optimierung der eingesetzten Menge an ionischer Flüssigkeit bzw. einer für eine bestimmte Anwendung maßgeschneidert hergestellte Faser.

Literaturverzeichnis

1. Järup, L., *Hazards of heavy metal contamination*. British medical bulletin, 2003. 68(1): p. 167-182.
2. Reimer, T., R. Eis, and B.J. Alloway, *Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen*. 2013: Springer-Verlag.
3. Nagajyoti, P., K. Lee, and T. Sreekanth, *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2010. 8(3): p. 199-216.
4. Mortimer, C.E. and U. Müller, *Chemie: das Basiswissen der Chemie; 126 Tabellen*. 2007: Georg Thieme Verlag.
5. Schwedt, G. and J. Schreiber, *Taschenatlas der Umweltchemie*. 1996: Wiley-VCH. 21.
6. Pacyna, E.G., et al., *Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe*. Atmospheric Environment, 2007. 41(38): p. 8557-8566.
7. Nriagu, J.O., *A history of global metal pollution*. Science, 1996. 272(5259): p. 223.
8. Kratz, S. and E. Schnug, *Schwermetalle in P-Düngern*. Landbauforschung Völkenrode, Special, 2005(286): p. 37-45.
9. López-López, J.A., et al., *Simple hollow fiber liquid membrane based pre-concentration of silver for atomic absorption spectrometry*. Analytical Methods, 2014. 6(5): p. 1462-1467.
10. Karvelas, M., A. Katsoyiannis, and C. Samara, *Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process*. Chemosphere, 2003. 53(10): p. 1201-1210.
11. Fischer, L., et al., *Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water*. Water research, 2011. 45(15): p. 4601-4614.
12. Nriagu, J.O., *The rise and fall of leaded gasoline*. Science of the total environment, 1990. 92: p. 13-28.
13. Umweltbundesamt, *Emissionstrends 1990-2013. Ein Überblick über die Verursacher von Luftschadstoffen in Österreich (Datenstand 2015)*. 2015.

14. WHO, *Chemicals of public health concern and their management in the African region*. 2014.
15. Gundacker, C., *Human-Biomonitoring in Österreich: Risikogruppen für Schwermetalle*. 2007.
16. Schwedt, G. and J. Schreiber, *Taschenatlas der Umweltchemie*. 1996: Wiley-VCH.
17. Dittmar, T., *VO Wasserinhaltsstoffe*. 2011.
18. Nährstoffzufuhr, A.R.f.d., *Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr*. 2008: Neuer Umschau Buchverl.
19. Fent, K., *Ökotoxikologie: Umweltchemie-Toxikologie-Ökologie*. 2013: Georg Thieme Verlag.
20. Stojanovic, A. and B.K. Keppler, *Ionic liquids as extracting agents for heavy metals*. *Separation Science and Technology*, 2012. 47(2): p. 189-203.
21. EEA, *Heavy metal emissions*. 2015.
22. Wasserscheid, P. and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*. Vol. 1. 2008: Wiley Online Library.
23. Freemantle, M., *An introduction to ionic liquids*. 2010: Royal Society of chemistry.
24. Wüst, A., *Ionische Flüssigkeiten*. RÖMPP, 2007.
25. Clark, J.H., *Green chemistry: challenges and opportunities*. *Green Chemistry*, 1999. 1(1): p. 1-8.
26. Welton, T., *Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis*. *Chemical reviews*, 1999. 99(8): p. 2071-2084.
27. H. Davis, J., James, *Task-specific ionic liquids*. *Chemistry letters*, 2004. 33(9): p. 1072-1077.
28. Platzer, S., et al., *Extraction of natural radionuclides from aqueous solutions by novel maltolate-based task-specific ionic liquids*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015. 303(3): p. 2483-2488.
29. Stojanovic, A., *Task specific ionic liquids: Design and modification of their properties*. 2010, uniwiien.

30. Kogelnig, D., et al., *Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents*. Tetrahedron Letters, 2008. 49(17): p. 2782-2785.
31. Kogelnig, D., et al., *A polymer inclusion membrane based on the ionic liquid trihexyl (tetradecyl) phosphonium chloride and PVC for solid–liquid extraction of Zn (II) from hydrochloric acid solution*. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2011. 142(8): p. 769-772.
32. Vázquez, M.I., et al., *Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical–chemical and elastic characteristics*. Journal of Membrane Science, 2014. 455: p. 312-319.
33. Fontàs, C., et al., *Separation and preconcentration of Cd (II) from chloride solutions using supported liquid membranes systems*. Desalination, 2006. 200(1): p. 114-116.
34. López-López, J.A., B. Herce-Sesa, and C. Moreno, *Three-phase solvent bar micro-extraction as an approach to silver ultra-traces speciation in estuarine water samples*. Talanta, 2015. 132: p. 382-386.
35. Otto, M., *Analytische Chemie*. 2011: John Wiley & Sons. 161-163.
36. Welz, B. and M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*. 2005: Wiley Online Library.
37. Shimadzu, *TOC Application Handbook*. 2013.
38. Shimadzu, *TOC-V Serie Kurzbedienungsanleitung*. 2009.
39. Shimadzu, *TOC-V CPH/CPN & TOC-Control V Software User Manual*. 2003.
40. Stojanovic, A., et al., *Phosphonium and ammonium ionic liquids with aromatic anions: Synthesis, properties, and platinum extraction*. Australian journal of chemistry, 2010. 63(3): p. 511-524.
41. Wiener-Wasser, *Tabelle der wichtigsten Wasserinhaltsstoffe*. 2014.
42. Fontàs, C., et al., *A hollow fiber supported liquid membrane based on Aliquat 336 as a carrier for rhodium (III) transport and preconcentration*. Journal of Membrane Science, 2000. 178(1): p. 131-139.
43. Güell, R., et al., *Efficient hollow fiber supported liquid membrane system for the removal and preconcentration of Cr (VI) at trace levels*. Separation and purification technology, 2008. 62(2): p. 389-393.

44. Coleman, D. and N. Gathergood, *Biodegradation studies of ionic liquids*. Chemical Society Reviews, 2010. 39(2): p. 600-637.
45. Gathergood, N., P.J. Scammells, and M.T. Garcia, *Biodegradable ionic liquids Part III. The first readily biodegradable ionic liquids*. Green Chemistry, 2006. 8(2): p. 156-160.
46. Wei, G.-T., Z. Yang, and C.-J. Chen, *Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions*. Analytica Chimica Acta, 2003. 488(2): p. 183-192.
47. Kao, H.-C. and R.-S. Juang, *Kinetic analysis of non-dispersive solvent extraction of concentrated Co (II) from chloride solutions with Aliquat 336: Significance of the knowledge of reaction equilibrium*. Journal of membrane science, 2005. 264(1): p. 104-112.
48. Pancharoen, U., W. Poonkum, and A.W. Lothongkum, *Treatment of arsenic ions from produced water through hollow fiber supported liquid membrane*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 482(1): p. 328-334.
49. de Mendonça Fábrega, F. and M.B. Mansur, *Liquid–liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336*. Hydrometallurgy, 2007. 87(3): p. 83-90.
50. Lee, J.-Y., et al., *Extraction and separation of Pt (IV)/Rh (III) from acidic chloride solutions using Aliquat 336*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009. 15(3): p. 359-364.
51. Yang, W., G. Luo, and X. Gong, *Extraction and separation of metal ions by a column packed with polystyrene microcapsules containing Aliquat 336*. Separation and Purification Technology, 2005. 43(2): p. 175-182.
52. Fuerhacker, M., et al., *Application of ionic liquids for the removal of heavy metals from wastewater and activated sludge*. Water Science & Technology, 2012. 65(10): p. 1765-1773.
53. Pinto, J.J., et al., *Solvent bar micro-extraction: Improving hollow fiber liquid phase micro-extraction applicability in the determination of Ni in seawater samples*. Talanta, 2015. 142: p. 84-89.
54. Guo, L. and H.K. Lee, *Ionic liquid based three-phase liquid–liquid–liquid solvent bar microextraction for the determination of phenols in seawater samples*. Journal of Chromatography A, 2011. 1218(28): p. 4299-4306.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Geochemischer Kreislauf von Metallen [5] (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).	3
Abbildung 2: Anthropogener Beitrag zum Kreislauf von Metallen [5].....	5
Abbildung 3: Konzentrationsabhängige Wirkung essentieller (E) und nichtessentieller (NE) Elemente	7
Abbildung 4: Gängige Ionen ionischer Flüssigkeiten nach [27].....	9
Abbildung 5: Synthese ionischer Flüssigkeiten in zwei Stufen nach [29].....	10
Abbildung 6: Synthese von auf Tricaprylylmethylammonium basierenden ILs nach [30].....	10
Abbildung 7: Synthese von ILs mithilfe der Michael-Addition nach [27].	11
Abbildung 8: Auswahl an „funktionalisierten“ Kationen und Anionen zur Schwermetallextraktion [20].....	12
Abbildung 9: Allgemeiner Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers.	15
Abbildung 10: Aufbau einer Hohlkathodenlampe [35] (mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH).	16
Abbildung 11: Absorptionsvorgang bei Anregung mit einer Hohlkathodenlampe [35]	16
Abbildung 12: Aufbau eines Laminarbrenners mit Vorkammerzerstäuber [35].....	17
Abbildung 13: Materialien und Geräte zur Herstellung der gefüllten Hohlfasern.	25
Abbildung 14: pH-abhängiges Leaching der in Fasern immobilisierten ILs nach einstündiger Extraktion,	29
Abbildung 15: Vergleich des Leachings der flüssig-flüssig Extraktion (I/I) mit der Extraktion mit in Fasern immobilisiertem Aliquat 336	30
Abbildung 16: Vergleich des Leachings der flüssig-flüssig Extraktion (I/I) mit der Extraktion mit in Fasern immobilisiertem [336][TS].....	30
Abbildung 17: Vergleich des Leachings der flüssig-flüssig Extraktion (I/I) mit der Extraktion mit in Fasern immobilisiertem [336][MTBA]	31
Abbildung 18: Leaching der in Fasern immobilisierten ILs nach 24-stündiger Extraktion mit und ohne 30 g/l NaCl.....	32
Abbildung 19: Ergebnisse der Leachingversuche nach Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben.....	33
Abbildung 20: Zusammengefasste Ergebnisse und Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Leachings.....	34
Abbildung 21: Zusammengefasste Ergebnisse der Extraktionseffizienz der 24-stündigen Extraktionen	35
Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Ag, Ausgangskonzentration: 3 mg/l Ag .	37
Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Cd, Ausgangskonzentration: 3 mg/l Cd .	38

Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Cr, Ausgangskonzentration: 10 mg/l Cr.39
 Abbildung 25: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Cu, Ausgangskonzentration: 5 mg/l Cu .40
 Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Ni, Ausgangskonzentration: 3 mg/l Ni ...41
 Abbildung 27: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Pb, Ausgangskonzentration: 1 mg/l Pb .42
 Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der Extraktion von Pt, Ausgangskonzentration: 1 mg/l Pt ...43
 Abbildung 29: Vergleich der Extraktionseffizienz für exakt gleiche Kombinationen aus Metall, IL sowie Extraktionszeit44
 Abbildung 30: Berechnete Beladung der ILs nach Extraktion aus künstlichem Trinkwasser. 46
 Abbildung 31: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Ag in der Feed-Lösung für [C101][Sal] und [C101][Ant].....49
 Abbildung 32: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Cd in der Feed-lösung für [336][TS] und [C101][Ant]50
 Abbildung 33: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 5 mg/l Cu in der Feed-Lösung für [336][TS] und [336][MTBA]51
 Abbildung 34: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Ni in der Feed-Lösung für [336][TS]nach 24-stündiger Extraktion.....52

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Emission ausgewählter Schwermetalle aus natürlichen Quellen weltweit und aus anthropogenen Quellen in Europa 4
 Tabelle 2: Brenngasmischungen der F-AAS nach [35].17
 Tabelle 3: Am Messgerät einstellbare Parameter der F-AAS.....18
 Tabelle 4: Verwendete Messparameter Graphitofen-AAS.19
 Tabelle 5: Für die Messung der Absorption betrachtete Wellenlängen der untersuchten Elemente.20
 Tabelle 6: Eigenschaften der Accurel PP S6/2 Kapillarmembrane.....25
 Tabelle 7: Wasserzusammensetzung des Trinkwassers aus dem Wasserwerk Lobau Wien nach [41]27
 Tabelle 8: Messwerte des Leachings nach einstündiger Extraktion mit Fasern in mg/l TOC.29
 Tabelle 9: Messwerte des Leachings nach einstündiger flüssig-flüssig Extraktion in mg/l TOC.31
 Tabelle 10: Vergleich des Leachings der in Fasern immobilisierten ILs nach 24-stündiger Extraktion mit und ohne 30 g/l NaCl31
 Tabelle 11: Messwerte des Leachings nach Extraktion aus künstlichen Trinkwasserproben (n=3).....32
 Tabelle 12: Mittelwerte der Extraktionseffizienz (EE) mit Standardabweichung (STAW) nach 24 stündiger Extraktion 136

Tabelle 13: Mittelwerte der Extraktionseffizienz (EE) mit Standardabweichung (STAW) nach 24 stündiger Extraktion 2.....	36
Tabelle 14: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 3 mg/l Ag (n=3).....	37
Tabelle 15: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 3 mg/l Cd (n=3).	38
Tabelle 16: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 10 mg/l Cr (n=3).	39
Tabelle 17: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 5 mg/l Cu (n=3).	40
Tabelle 18: : Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 3 mg/l Ni (n=3).....	41
Tabelle 19: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 1 mg/l Pb (n=3).....	42
Tabelle 20: Extraktionseffizienz der zeitabhängigen Extraktion von 1 mg/l Pt (n=3).....	43
Tabelle 21: Werte und Parameter der Extraktionen aus künstlichem Trinkwasser.....	44
Tabelle 22: Durchschnittliche Masse einer leeren Faser sowie der Masse an IL in einer Faser.....	45
Tabelle 23: Berechnete Beladungswerte der Extraktionen aus künstlichem Trinkwasser.	45
Tabelle 24: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Ag Lösung.....	46
Tabelle 25: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Cd Lösung	47
Tabelle 26: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 10 mg/l Cr Lösung	47
Tabelle 27: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Cu Lösung	47
Tabelle 28: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Ni Lösung.....	48
Tabelle 29: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Pb Lösung.....	48
Tabelle 30: Berechnete Beladung für verschiedene ILs nach 24-stündiger Extraktion aus einer 1 mg/l Pt Lösung.....	48
Tabelle 31: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Ag in der Feed-Lösung nach 24 stündiger Extraktion.....	49
Tabelle 32: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Cd in der Feed-Lösung nach 24-stündiger Extraktion.....	50
Tabelle 33: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 5 mg/l Cu in der Feed-Lösung nach 24-stündiger Extraktion.....	51
Tabelle 34: Vergleich der Beladung bei 1 bzw. 3 mg/l Ni in der Feed-Lösung, mit zwei bzw. drei.....	52
Tabelle 35: Messwerte TOC des Leachings mit Fasern nach einstündiger Extraktion in mg/l.	68

Tabelle 36: Messwerte des Leachings nach einstündiger flüssig-flüssig-Extraktion in mg/l. .68	68
Tabelle 37: Messwerte des Leachings nach 24 stündiger Extraktion mit Fasern in mg/l.69	69
Tabelle 38: Messwerte des Leachings der künstlichen Trinkwasserproben.69	69
Tabelle 39: Gesammelte Messwerte der 24 Stunden Extraktionen in mg/l70	70
Tabelle 40: Messwerte der zeitabhängigen Silberextraktion in mg/l, 1:6 verdünnt70	70
Tabelle 41: Messwerte der zeitabhängigen Cadmiumextraktion in mg/l, 1:6 verdünnt71	71
Tabelle 42: Messwerte der zeitabhängigen Chromextraktion in mg/l (unkorrigierter Blankwert bis 5h), 1:3 verdünnt.....71	71
Tabelle 43: Messwerte der zeitabhängigen Kupferextraktion in mg/l, 1:10 verdünnt.....71	71
Tabelle 44: Messwerte der zeitabhängigen Nickelextraktion in mg/l, 1:6 verdünnt, 24h Werte 1:3 verdünnt.72	72
Tabelle 45: Messwerte der zeitabhängigen Bleiextraktion in µg/l, 1:25 verdünnt.72	72
Tabelle 46: Messwerte der zeitabhängigen Platinextraktion in µg/l, 1:1 verdünnt, [C101][Sal] unverdünnt ab 2h72	72
Tabelle 47: Messwerte der Extraktionen mit künstlichem Trinkwasser in mg/l, Pb Werte in µg/l;73	73

Anhang**TOC Messungen****Tabelle 35: Messwerte TOC des Leachings mit in Fasern immobilisierten ILs nach einstündiger Extraktion in mg/l.**

Probe	Aliquat	336-TS	336-MTBA	C101-Sal
MilliQ_1	<LOD	<LOD	0,511	<LOD
pH 2_1	28,44	62,54	66,02	37,85
pH 2_2	29,4	63,99	66,05	30,18
pH 4_1	-	-	77,26	54,25
pH 4_2	45,92	39,44	82,26	62,13
pH 6_1	36,92	38,63	100,7	61,25
pH 6_2	36,57	38,76	98,03	58,64
pH 8_1	34,34	34,47	95,34	62,2
pH 8_2	33,27	36,36	96,88	59,99
pH 10_1	36,64	29,28	93,48	71,49
pH 10_2	40,63	29,68	99,78	-
MilliQ_2	<LOD	<LOD	-	-

Tabelle 36: Messwerte des Leachings nach einstündiger flüssig-flüssig-Extraktion in mg/l.

	pH 2	pH 4	pH 6
MilliQ_1	<LOD	<LOD	1,38
336-TS_1	139,3	77,37	99,07
336-TS_2	144,8	70,4	62,32
336-MTBA_1	324,5	296	185,6
336-MTBA_2	238,7	208,9	165
Aliquat_1	153,3	308,5	250,8
Aliquat_2	140,9	224,1	200,6
C101-Sal_1	104,9	65,44	52,07
C101-Sal_2	73,45	48,62	69,96
C101-Ant_1	217,9	162,4	163,5
C101-Ant_2	277,2	153,1	134,7
MilliQ_2	1,83	6,44	7,54

DOC Messungen**Tabelle 37: Messwerte des Leachings nach 24 stündiger Extraktion mit in Fasern immobilisierten ILs in mg/l.**

Aliquat	336-TS	336-MTBA	C101-Sal	C101-Ant
ohne NaCl				
453,30	83,10	240,90	38,47	91,24
469,62	85,56	235,20	39,94	94,00
442,26	67,08	236,58	40,16	89,76
494,34	82,12	273,00	34,12	104,88
476,76	71,16	274,04	35,91	86,56
497,40	83,28	267,52	37,17	96,36
495,24	71,88	265,56	35,09	104,12
465,20	69,20	276,32	36,38	100,24
517,20	85,08	255,80	40,36	
	80,36	274,20	31,77	
			32,64	
mit NaCl				
28,83	85,83	213,8	76,02	227,4
28,62	87,65	219,40	106,74	242,90
29,51	87,09	207,70	96,56	211,10

Tabelle 38: Messwerte des Leachings der künstlichen Trinkwasserproben in mg/l.

Extraktionszeit [h]		DOC [mg/l]		
5	336-TS Pb	42,7	44,4	44,5
3	336-TS Cd	40,2	39,4	40,3
4	336-TS Cu	51,7	58,0	55,6
4	336-TS Ni	40,5	43,6	42,7
6	336-TS Cr	51,2	54,1	51,7
6	336-MTBA Cr	150,6	171,5	160,8
10	C101-Ant Ag	84,2	97,0	
10	C101-Sal Ag	25,9	29,3	27,1
3	C101-Sal Pt	17,9	16,5	16,0

Extraktionseffizienz

24 Stunden Extraktionen

Tabelle 39: Gesammelte Messwerte der 24 Stunden Extraktionen in mg/l, c sample entspricht der Referenzprobe ohne Fasern.

	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Pt
c sample	0,889	1,086	11,589	0,991	0,852	0,889	1,209
Aliquat	0,025	0,633	1,441	0,926	0,854	0,866	0,637
	0,025	0,638	2,077	0,920	0,860	0,953	0,568
	0,025	0,648	1,195	0,922	0,879	0,916	0,593
336-TS	0,564	0,060	1,283	0,075	0,184	0,005	0,378
	0,548	0,065	1,485	0,075	0,159	0,001	0,313
	0,466	0,085	1,319	0,066	0,181	0,003	0,493
336-MTBA	0,630	0,950	1,439	0,397	0,799	0,832	0,345
	0,482	0,935	1,476	0,380	0,801	0,821	0,334
	0,572	0,960	1,584	0,380	0,805	0,815	0,405
C101-Sal	0,025	0,875	2,131	0,897	0,839	0,870	0,123
	0,025	0,865	2,282	0,855	0,845	0,886	0,123
	0,033	0,860	2,407	0,852	0,842	0,898	0,083
C101-Ant	0,033	0,508	2,113	0,810	0,855	0,878	0,386
	0,025	0,477	2,332	0,796	0,852	0,803	0,390
	0,025	0,492	2,401	0,803	0,849	0,846	0,367
leer	0,883	1,136	11,629	0,958	0,880	0,808	0,398
	0,867	1,151	11,611	0,957	0,851	0,773	0,373
	0,916	1,131	11,731	0,991	0,887	0,842	0,478

Zeitabhängige Extraktionen

Tabelle 40: Messwerte der zeitabhängigen Silberextraktion in mg/l, 1:6 verdünnt, 24h Werte für ILs unverdünnt.

vergangene Zeit [h]	[C101][Sal]			[C101][Ant]			leer			Referenz		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0,364	0,353	0,347	0,346	0,320	0,328	0,482	0,490	0,494	0,480	0,498	0,492
2	0,326	0,311	0,327	0,302	0,281	0,299	0,483	0,483	0,481	0,497	0,496	0,490
3	0,270	0,265	0,275	0,276	0,243	0,264	0,489	0,484	0,492	0,510	0,499	0,490
4	0,239	0,225	0,252	0,254	0,231	0,257	0,475	0,482	0,474	0,496	0,487	0,485
5	0,199	0,180	0,211	0,230	0,209	0,231	0,489	0,494	0,511	0,514	0,505	0,491
6	0,168	0,154	0,178	0,192	0,177	0,214	0,489	0,498	0,502	0,499	0,505	0,504
7	0,128	0,120	0,148	0,158	0,146	0,185	0,503	0,516	0,509	0,537	0,518	0,513
8	0,122	0,104	0,134	0,132	0,132	0,176	0,526	0,519	0,534	0,533	0,535	0,534
24	0,026	0,019	0,023	0,020	0,000	0,000	0,501	0,507	0,515	0,487	0,511	0,495

Tabelle 41: Messwerte der zeitabhängigen Cadmiumextraktion in mg/l, 1:6 verdünnt, Werte für [336][TS] ab 3h 1:4, 5h 1:3 verdünnt, ab 6h unverdünnt.

vergangene Zeit [h]	[336][TS]			[C101][Ant]			leer			Referenz		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0,163	0,163	0,099	0,475	0,492	0,498	0,52	0,513	0,508	0,502	0,513	0,528
2	0,071	0,067	0,046	0,464	0,464	0,479	0,534	0,539	0,54	0,532	0,538	0,545
3	0,074	0,072	0,062	0,478	0,485	0,49	0,573	0,569	0,595	0,576	0,577	0,577
4	0,075	0,069	0,069	0,467	0,47	0,474	0,572	0,569	0,558	0,585	0,568	0,576
5	0,077	0,055	0,074	0,461	0,426	0,475	0,554	0,542		0,572	0,563	0,578
6	0,077	0,078	0,084	0,419	0,426	0,441	0,56	0,56	0,571	0,561	0,563	0,581
24	0,052	0,05	0,056	0,499	0,49	0,524	1,04	1,026	1,034	1,064	1,064	1,037

Tabelle 42: Messwerte der zeitabhängigen Chromextraktion in mg/l (unkorrigierter Blankwert bis 5h), 1:3 verdünnt, 24h Werte unverdünnt.

vergangene Zeit [h]	[336][TS]			[336][MTBA]			leer			Referenz		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	2,864	2,746	2,943	1,503	1,682	1,852	3,965	3,875		3,382	3,725	3,952
2	3,625	3,375	3,685	1,981	2,143	1,947	5,123	5,311	5,214	4,709	5,098	5,082
3	3,915	3,829	4,125	2,158	2,073	2,331	5,424	5,368	5,401	5,273	5,294	5,292
4	4,292	4,153	4,383	2,690	2,701	2,679	6,066	6,300	6,094	6,127	6,150	6,120
5	4,620	4,534	4,725	3,198	3,132	3,424	7,143	7,135	7,091	6,702	6,544	6,653
6	0,829	0,637	0,581	0,653	0,602	0,615	3,090	3,288	3,123	2,752	2,918	3,229
24	1,942	1,138	1,973	2,192	1,701	1,835	10,519	10,685	11,204	11,305	11,987	11,690

Tabelle 43: Messwerte der zeitabhängigen Kupferextraktion in mg/l, 1:10 verdünnt.

vergangene Zeit [h]	[336][TS]			[336][MTBA]			leer			Referenz		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0,339	0,376	0,316	0,491	0,476	0,488	0,521	0,555	0,538	0,511	0,514	0,522
2	0,261	0,264	0,18	0,458	0,436	0,449	0,534	0,525	0,525	0,545	0,544	0,531
3	0,256	0,307	0,252	0,482	0,48	0,48	0,605	0,614	0,581	0,597	0,58	0,592
4	0,243	0,288	0,248	0,467	0,455	0,45	0,613	0,614	0,608	0,618	0,589	0,611
5	0,246	0,282	0,26	0,448	0,435	0,438	0,586	0,59	0,581	0,59	0,599	0,593
6	0,263	0,288	0,257	0,438	0,409	0,426	0,596	0,59	0,604	0,593	0,616	0,606
7	0,273	0,302	0,285	0,465	0,444	0,455	0,649	0,667	0,663	0,669	0,665	0,663
8	0,314	0,334	0,317	0,454	0,438	0,438	0,653	0,64	0,641	0,627	0,636	0,657
24	0,036	0,072	0,05	0,268	0,255	0,258	0,619	0,644	0,572	0,602	0,6	

Tabelle 44: Messwerte der zeitabhängigen Nickelextraktion in mg/l, 1:6 verdünnt, 24h Werte 1:3 verdünnt.

vergangene Zeit [h]	[336][TS] 2 HF			[336][TS] 3HF			leer			Referenz		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0,548	0,528	0,445	0,465	0,46	0,498	0,492	0,523	0,522	0,528	0,519	0,522
2	0,657	0,684	0,665	0,596	0,617	0,657	0,745	0,734	0,734	0,839	0,735	0,729
3	0,426	0,438	0,439	0,332	0,359	0,385	0,509	0,523	0,519	0,57	0,507	0,534
4	0,38	0,395	0,355	0,275	0,269	0,265	0,585	0,575	0,545		0,714	0,686
5	0,324	0,345	0,302	0,218	0,244	0,253	0,566	0,559	0,553	0,696	0,619	
6	0,39	0,385	0,387	0,312	0,315	0,302	0,902	0,89	0,941	0,87	0,875	0,89
24	0,515	0,552	0,501	0,432	0,434	0,424	1,148	1,157	1,16	1,121	1,106	1,144

Tabelle 45: Messwerte der zeitabhängigen Bleiextraktion in µg/l, 1:25 verdünnt.

vergangene Zeit [h]	[336][TS]			leer			Referenz		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	21,95	21,26	18,27	41,48	41,84	41,26	41,92	41,09	41,7
2	11,85	11,44	10,11	41,67	42,36	41,92	41,94	41,88	41,56
3	12,63	12,99	9,119	37,81	38,4	39,56	41,68	39,18	38,22
4	8,484	8,212	5,854	40,43	39,77	38,96	37,06	40,48	38,8
5	6,984	5,751	4,38	39,3	40,1	39,1	38,3	39,5	38,8
24	3,41	3,308	2,166	32,1	31,52	32,33	31,7	31,78	33,06

Tabelle 46: Messwerte der zeitabhängigen Platinextraktion in µg/l, 1:1 verdünnt, [C101][Sal] unverdünnt ab 2h

vergangene Zeit [h]	[C101][Sal]			leer			Referenz		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0									
1	153,1	143,7	152,5	480,7	487,8	426,3	501,2	493,6	487,3
2	204,5	181,4	192,5	453,8	455,3	387,8	461,2	475,3	481,3
3	152,2	127,1	146,3	357,2	429,9	248,4	332,8	374,7	357,2
4	134,9	119,2	119,2	406,9	433	302	422,35	357,65	445,9
24	42,8	47,03	44,9	392,1	401,8	290,5	416,7	419,6	395,9

Extraktionen aus künstlichem Trinkwasser

Tabelle 47: Messwerte der Extraktionen aus künstlichem Trinkwasser in mg/l, Pb Werte in µg/l;

Sample entspricht der Konzentration der ursprünglichen Feedlösung nach der Extraktionszeit.

	Ag	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Pt
[336][TS]		0,072	5,91	0,538	0,347	26,85	
		0,119	5,682	0,563	0,411	33,89	
		0,098	5,639	0,552	0,49	30,85	
[336][MTBA]			0,023				
			0,016				
			0				
[C101][Sal]	0,03						0,195
	0,013						0,191
	0,028						0,193
[C101][Ant]	0,003						
	0						
	0,002						
leer	0,068	1,005	7,354	1,13	1,325	408,75	0,965
	0,061	1,005	7,34	0,771	1,355	416,25	0,977
	0,065	1,008	7,276	0,738	1,369	442,75	0,960
Referenz	0,471	1,002	7,575	1,308	1,261	589,75	1,039
	0,487	1,002	7,285	0,853	1,27	563,25	1,009
	0,476	0,993	7,429	1,145	1,314	552,25	0,985
Sample	0,472	1,017	7,43	1,674	1,342	615,00	1,011

Zusammenfassung

Die Schwermetallbelastung von Gewässern aufgrund des Eintrags aus anthropogenen Quellen stellt weltweit ein großes Umweltproblem dar. Folglich werden neue, erfolgreiche Methoden zur besseren Analyse und Entfernung ebendieser benötigt. Die nur aus Ionen bestehenden, unter 100°C, jedoch meist bereits bei Raumtemperatur flüssigen Salze, welche als ionische Flüssigkeiten bezeichnet werden, konnten bereits erfolgreich als Alternative zu traditionellen Extraktionsmitteln eingesetzt werden. Zur Entfernung von Metallen aus wässrigen Lösungen eignen sich dafür vor allem sogenannte „Task specific ionic liquids“ („anwendungsspezifische ionische Flüssigkeiten“, TSIL). Durch kovalente Bindungen der Kationen und Anionen mit funktionellen Gruppen wird hierbei die Affinität des flüssigen Salzes zum gewünschten Metall erhöht, es lassen sich somit speziell für die gewünschte Anwendung geeignete ionische Flüssigkeiten herstellen.

Ein großes Problem vieler TSIL, welches ihren Einsatz stark beeinträchtigt, ist jedoch ihr teilweise starkes Leaching in die wässrige Phase. Die Immobilisierung von TSIL ist eine mögliche Umgehung dieser Problematik. Die hier vorgestellte Methode der Immobilisierung besteht dabei aus dem Einschluss der ionischen Flüssigkeiten in Hohlfasern aus Polypropylen, deren Poren es erlauben, Metallionen aus wässrigen Lösungen in die IL diffundieren zu lassen, ohne ein starkes Leaching der IL in die wässrige Phase zu ermöglichen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es somit, Hohlfasern mit ausgewählten ionischen Flüssigkeiten zu füllen und ihre Extraktionseffizienz von umwelttoxisch relevanten Metallen und das Leaching der ILs in die wässrige Phase zu untersuchen. Die quantitative Analyse der Metalle erfolgte dabei durch Flammen- sowie Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie. Das Leaching der Flüssigkeiten in die wässrige Phase während der Extraktion wurde durch die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes (TOC/DOC) mittels eines TOC-Analyzers ermittelt.

Für die Extraktionsversuche wurde folgende ionische Flüssigkeiten verwendet: Tricaprylylmethylammoniumchlorid (Aliquat 336[®], Sigma-Aldrich), Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat ([336][TS]), Tricaprylylmethylammonium-2-(Methylthio)benzoat ([336][MTBA]), Trihexyltetradecylphosphoniumsalicylat ([C101][Sal]) und Trihexyltetradecylphosphoniumanthranilat ([C101][Ant]). Die sieben Schwermetalle Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, und Pt wurden mithilfe der ionischen Flüssigkeiten aus wässrigen Lösungen extrahiert, sowie die Auswirkungen von Parametern wie Extraktionszeit, pH-Wert und Anwesenheit konkurrierender, in natürlichen Gewässern vorkommenden Ionen wie Mg²⁺ und Ca²⁺ auf die Extraktionseffizienz untersucht. Das Leaching der Flüssigkeiten in die wässrige Phase

während der Extraktion wurde durch die Bestimmung des organischen Kohlenstoffes (TOC/DOC) mittels eines TOC-Analyzers ermittelt.

Es konnte gezeigt werden, dass der Einschluss der ionischen Flüssigkeit in Hohlfasern im Vergleich zu flüssig-flüssig Extraktionen zur gewünschten Verringerung des Leachings führt und gleichzeitig ebenfalls eine erfolgreiche Extraktion gewährleistet wird. Für jedes Metall konnte mindestens eine ionische Flüssigkeit gefunden werden, welche sich durch eine sehr gute Extraktionseffizienz auch bei Anwesenheit störender Ionen in künstlichen Trinkwasserproben auszeichnet.

Die auf Aliquat[®] 336 mit Thiosalicylat als Anion basierende ionische Flüssigkeit [336][TS] ist zum Beispiel dazu geeignet, Cadmium, Kupfer, Blei, Nickel und Chrom aus Proben mit deionisiertem sowie aus künstlichem Leitungswasser bei gleichzeitig starker Verringerung des Leachings sowie relativ kurzer Extraktionszeit zu entfernen. Dasselbe gilt unter anderem auch für [C101][Sal], die auf Cyphos[®] IL 101 basierende ionische Flüssigkeit mit Thiosalicylat als Anion, für die Extraktion von Platin. Die zahlreichen positiven Ergebnisse empfehlen somit zukünftige Untersuchungen hinsichtlich der Optimierung der Verwendung von in Hohlfasern immobilisierten ionischen Flüssigkeiten auf dem Gebiet der Schwermetallextraktion.

Abstract

The pollution of waterbodies with heavy metals from anthropogenic sources is still a large environmental problem worldwide. Therefore, new and effective methods for a better analysis and removal of these pollutants are required. As shown in various publications, ionic liquids (IL), which are salts solely consisting of ions that are liquid under 100°C (many already at room temperature), could be used as a working alternative to traditional extracting agents. Especially so-called „Task specific ionic liquids“(TSIL) are well suited for the extraction of heavy metals from aqueous solutions. Through covalent binding of the cations and anions with functional groups, it is possible to raise the affinity of an ionic liquid to a desired metal, thus allowing the synthesis of a custom-built ionic liquid particularly suitable for a specific application.

A huge drawback of many TSILs, lowering their usability, however is the leaching into the aqueous phase. Immobilizing TSILs is one way of eliminating this problem. The used method of immobilization may consist of the inclusion of ionic liquid inside polypropylene hollow fibers, whose pores are able to let metal ions diffuse from the aqueous solution into the ionic liquids while reducing the leaching of the ionic liquid back into the solution.

The aim of this master thesis therefore was to fill hollow fibers with selected ionic liquids and analyse the ability of extracting environmentally toxic heavy metals while keeping the leaching to a minimum. For this reason, the extraction efficiency of the following five ionic liquids was investigated: Tricaprylylmethylammonium chloride (Aliquat 336[®], Sigma-Aldrich), Tricaprylylmethylammonium thiosalicylate ([336][TS]), Tricaprylylmethylammonium-2-(methylthio)benzoate ([336][MTBA]), Trihexyl(tetradecyl)phosphonium salicylate ([C101][Sal]) and Trihexyl(tetradecyl)phosphonium anthranilate ([C101][Ant]). Seven heavy metals (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Pt) were extracted from aqueous solutions and the impact of parameters like the time of extraction, pH-value and presence of competitive ions like Mg²⁺ und Ca²⁺, which are also present in natural waters, was investigated as well. Quantitative analysis was carried out by flame and graphite furnace atomic absorption spectroscopy. Leaching was measured as the content of organic carbon (TOC/DOC) in solution after the extraction by means of a TOC-analyzer.

The obtained results show that the inclusion of ionic liquid inside the fibers could reduce the leaching compared to liquid-liquid extractions while additionally guaranteeing a successful extraction of metals. Furthermore, for each metal at least one ionic liquid with good extraction efficiency - even in presence of competitive ions in artificial drinking water – could be found. The ionic liquid [336][TS] for example, which is based on Aliquat[®] 336 with thiosalicylate as anion, is suited for the extraction of cadmium, copper, lead, nickel and chromium at a relatively short extraction time from samples with deionized as well as artificial drinking water

while strongly reducing the leaching. The same can be said for [C101][Sal], based on Cyphos® IL 101 with salicylate as anion and the extraction of platinum among others. These and several other positive results recommend more research toward the optimization of using ionic liquids immobilized in hollow fibers for the extraction of heavy metals in the future.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen herzlich bedanken, die durch ihre fachliche oder persönliche Unterstützung zum erfolgreichen Abschluss dieser Masterarbeit und des Studiums beigetragen haben.

Ein großes Dankeschön gilt Priv. Doz. Mag. Dr. Franz Jirsa, einerseits für die Möglichkeit, dieses interessante Thema zu behandeln und andererseits für die hervorragende Betreuung und Unterstützung während dieser Zeit.

Danke an Christiane Christian, Christof Plessl, Daniel Stifter, Marko Klaic und Nicolas Valiente für ihre Hilfsbereitschaft und dem Ermöglichen einer sehr angenehmen Zeit im Labor.

Herzlichen Dank an José Antonio López López für die Ermöglichung meines Aufenthalts an der Universität von Cádiz und der großartigen Betreuung vor Ort. Des Weiteren möchte ich mich bei allen Personen des Instituts für Analytische Chemie in Cádiz für ihre Hilfsbereitschaft bedanken.

Meinen Eltern Johann und Gisela Pirkwieser, die dieses Studium ermöglichten, möchte ich ganz besonders danken. Ebenso meiner Freundin Laura Kühbauch, die mir in allem eine große Stütze ist.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Philip Pirkwieser
Geburtstag: 11.01.1989, geb. in Innsbruck
Staatsbürgerschaft: Österreich
Email-Adresse: philip.pirkwieser@gmail.com

Schulbildung

1999 – 2007 Reithmannngymnasium Innsbruck
Abschluss mit Matura

Ausbildung

2008 – 2013 Bachelorstudium Chemie, Universität Innsbruck
2011 einmonatiges Praktikum Universität Innsbruck, Institut für Analytische Chemie und Radiochemie
seit 10.2013 Masterstudium Chemie, Universität Wien
April – Juni 2015 Forschungsaufenthalt im Zuge der Masterarbeit, Universidad de Cádiz, Spanien

Berufliche Erfahrung

2011 - 2012 Assistent Qualitätskontrolle sowie Durchführung kosmetischer Studien bei Cura Marketing, Innsbruck
seit 2014 Publikumsdienst Theater an der Gumpendorfer Straße, Wien

Sonstige Qualifikationen:

Sprachkenntnisse: Englisch fließend
Spanisch A2