



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

Extraktion von Metallen aus wässrigen Lösungen mit
Hilfe von neuen funktionalisierten mesoporösen
Siliciumdioxid Materialien

verfasst von / submitted by

Reinhard Gleiss

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Wien, 2019 / Vienna, 2019

Studienkennzahl lt. Studienblatt

A 190 313 423

Studienrichtung lt. Studienblatt

Lehramtsstudium UF Geschichte, Sozialkunde,
Polit. Bildg. UF Chemie

Betreut von / Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa, Privatdozent

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	4
1. Einleitung	5
1.1. Schwermetalle	5
1.1.1. Definition.....	5
1.1.2. Quellen von Schwermetallen in der Umwelt.....	5
1.1.3. Maßnahmen zur Begrenzung.....	6
1.2. Extraktionstechniken	6
1.2.1. Aktivkohle als Adsorbens.....	6
1.2.2. Biologische Stoffe für die Adsorption.....	7
1.2.3. Organische Lösungsmittel	8
1.2.4. Ionische Flüssigkeiten	8
1.2.5. Mesoporöse Silikate	10
1.2.6. Funktionalisierte Mesoporöse Silikate für die Schwermetallextraktion.....	12
2. Ziele der Arbeit	14
3. Material und Methoden	15
3.1. Verwendete funktionalisierte mesoporöse Materialien	15
3.2. Berechnung Kohlenstofffaktor	18
3.3. Atomspektrometrie.....	19
3.3.1. Theoretische Grundlagen.....	19
3.3.2. Durchführung FAAS	21
3.3.3. Durchführung GFAAS	21
3.4. Röntgenfluoreszenzspektroskopie.....	21
3.4.1. Theoretische Grundlagen.....	21
a. Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse	23
3.4.2. Durchführung TXRFA	23
3.5. Total and Dissolved Organic Carbon	24
3.5.1. Theoretische Grundlagen TOC.....	24
3.5.2. Durchführung TOC	24
3.6. Durchführung Extraktionsversuche.....	24
3.6.1. Vorversuche.....	24
3.6.2. Versuche [Kit6][AmSS]	26
4. Ergebnisse	28
4.1. Ergebnisse Vorversuche	28
4.1.1. Cadmium pH-Wert nicht eingestellt.....	28

4.1.2.	Kupfer pH-Wert nicht eingestellt	29
4.1.3.	Kupfer pH 6.....	30
4.1.4.	Zink pH 6.....	32
4.1.5.	Cadmium pH6	33
4.1.6.	Silber pH6.....	35
4.2.	Ergebnisse Versuche [Kit6] [AmSS].....	36
4.2.1.	Cadmium pH 6	36
4.2.2.	Kupfer pH 6.....	36
4.2.3.	Zink	37
4.2.4.	Silber	37
4.2.5.	Blei	38
4.2.6.	Cobalt	39
4.2.7.	Nickel	39
4.2.8.	Indium	40
4.2.9.	Platin.....	41
4.2.10.	Europium.....	41
4.2.11.	Neodym	42
5.	Diskussion	43
5.1.	Extraktion	43
5.2.	Leaching	45
6.	Literaturverzeichnis.....	47
7.	Abbildungsverzeichnis	52
8.	Tabellenverzeichnis.....	54
	Zusammenfassung.....	56
	Abstract	58
9.	Anhang	60

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen herzlichst bedanken, welche mich im Laufe meines Studiums und während der Diplomarbeit unterstützt haben.

Danke an Stefanie Primisser, die mir zu Beginn der Arbeit im Labor mit ihren Ratschlägen half und mit der ich mich auch über das Schreiben der Diplomarbeit austauschen konnte.

Auch möchte ich mich bei Philipp Pirkwieser bedanken, der immer ein offenes Ohr für mich hatte und mich bei der Bedienung der Geräte unterstützte. Hier möchte ich mich auch noch bei Christof Plessl bedanken, der mich unterstützte, wenn Philip nicht im Labor war bzw. der es mir auch ermöglichte im Labor zu arbeiten, wie Franz Jirsa und Philip Pirkwieser im Zuge der Probensammlung in Südafrika waren.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuer Priv. Doz. Mag. Dr. Franz Jirsa, der mir die Möglichkeit gab, dieses interessante Thema im Rahmen meiner Diplomarbeit zu bearbeiten und der mich immer rasch und hervorragend mit seiner Expertise unterstützte, wenn ich Rat brauchte.

Bedanken möchte ich mich auch bei Mariam Hohagen, die das Material zur Verfügung stellte, ohne dem ich diese Arbeit nicht hätte machen können und die mich bei Fragen bezüglich des von ihrem hergestellten Material unterstützte

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern Magarete und Karl Gleiss bedanken. die mir mein Studium ermöglich haben. Ebenfalls bedanke ich mich bei meinen Bruder Harald.

1. Einleitung

1.1. Schwermetalle

1.1.1. Definition

Häufig werden Schwermetalle über ihre Dichte definiert. Schwermetalle sind dabei Metalle, deren Dichte mehr als 5 kg/dm^3 aufweist (Strubelt 1996). Der Begriff Schwermetalle wird auch häufig für toxische Metalle benutzt. Auch diese Definition ist ungenau, da viele dieser sogenannten Schwermetalle bis zu einem Schwellenwert auch essenziell für Organismen sind (Blume et al. 2011). Ebenfalls werden Arsen und Aluminium häufig bei der Definition von toxischen Metallen als Schwermetalle miteinbezogen, obwohl Arsen ein Halbmetall ist und Aluminium mit einer Dichte von $2,7 \text{ kg/dm}^3$ ein leichtes Metall ist (Reichl 2002).

1.1.2. Quellen von Schwermetallen in der Umwelt

Da Schwermetalle nicht abbaubar sind und sich in der Umwelt anreichern, stellen sie eine große Gefahr für diese und die Gesellschaft dar (Sharma 2015). Bedingt durch anthropogene Einflüsse werden verschiedene Metallspezies in großen Mengen in die Umwelt eingebracht. Unter anderem führen die Förderung von mineralischen und fossilen Ressourcen durch den Menschen und seine technologischen Aktivitäten zur Verteilung von Metallen in der Umwelt in großem Ausmaß. Die Hauptquelle für den Eintrag von Schwermetallen in Fließgewässer erfolgt dabei über die kommunale Abwasserentsorgung. Neue Technologien führten auch dazu, dass auch Elemente freigesetzt werden, die historisch gesehen bisher in einem weit geringeren Ausmaß freigesetzt wurden, wie z.B. auch radioaktive Elemente (Zhu et al. 2016, Stojanovic et al. 2010). Platin kommt heute etwa in Katalysatoren zum Einsatz, wie sie beispielsweise bei der Abgasreinigung in Autos eingesetzt werden und es wird auch in der Medizin in Komplexen eingesetzt, wie z.B. als Cisplatin und Carboplatin. Dadurch wird es in die Umwelt freigesetzt (Lenz et al. 2007). Studien zeigen dabei, dass Platin toxische Effekte auf Pflanzen und Tiere hat bzw. DNA-Schäden hervorruft (Gagnon et al. 2006). Bei den Seltenen Erden weisen Pagano et al. (2015) darauf hin, dass in der Literatur nur wenige dieser Elemente in Bezug auf ihre Auswirkungen für die Gesundheit untersucht worden sind, wie etwa Cer und Lanthan.

1.1.3. Maßnahmen zur Begrenzung

Die Toxizität der Schwermetalle führte zu strikten Regulierungen für Abwässer. Dadurch ergibt sich die Notwendigkeit, diese durch technische Maßnahmen zu fixieren. Hierfür ergeben sich mehrere Möglichkeiten, die teilweise bereits eingesetzt werden bzw. wird auch an einer Vielzahl an verschiedenen technologischen Maßnahmen geforscht, um diese in der Praxis einsetzen zu können. Diese Technologien beruhen auf physikalischen, chemischen und biologischen Prinzipien, wie der Mitfällung, der Filtrierung durch Membranen, der heterogenen Photokatalyse, der Bioremediation sowie der Adsorption und der Absorption (Sharma 2015). Nach Stand der Technik erfolgt die Elimination der Schwermetalle meistens aus der wässrigen Phase durch Adsorption an Belebtschlamm oder durch Fällung als schwerlösliche Salze bzw. über den Einschluss in Fällungsprodukten. Der Einschluss in Fällungsprodukten wird als Mitfällung bezeichnet. Durch die starke Abhängigkeit der Extraktion von der Abwassermatrix und den Umgebungsbedingungen, wie z.B. Ionenkonzentration, Komplexbilder, pH-Wert und Temperatur können die Prozentsätze an adsorbiertem Material sehr stark schwanken. Neben der nicht vollständigen Extraktion stellt auch die Verwertung des Klärschlammes, der in großen Mengen anfällt, ein Problem dar. Dieser wird anschließend oft auf landwirtschaftliche genutzte Böden aufgebracht, womit die Schwermetalle wieder in der Umwelt verteilt werden. (Stojanovic et al. 2010).

1.2. Extraktionstechniken

1.2.1. Aktivkohle als Adsorbens

Eine Alternative für die Abreicherung von Schwermetallen in Abwässern, stellt die Extraktion mithilfe von verschiedenen Stoffen dar. Aktivkohle wird bereits heute für die Adsorption im technischen Maßstab eingesetzt, um beispielsweise Trinkwasser aufzubereiten. Die Aktivkohle wird dabei überwiegend aus Holzkohle oder Anthrazit hergestellt. Diese werden bei Temperaturen $>650^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart von Wasserdampf aktiviert. Unter Aktivierung ist das Entstehen von Mikroporen im Material zu verstehen (Förstner 2008). Aktivkohle ist momentan nach Belebtschlamm das am weitesten verbreitete Material für die Adsorption von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen. Um die Kosten zu senken wird auch getestet, die Aktivkohle aus landwirtschaftlichen Abfällen, wie Baumwollstroh, Getreidestroh oder Zuckerrohrfasern herzustellen. (El Zayat et al. 2013). Die Adsorption mittels Aktivkohle ist momentan die effizienteste klassische Technologie, welche mehr als 99% der

Schwermetallionen entfernen kann. Einen Nachteil stellen aber die hohen Kosten dieser Methode dar und dass die Aktivkohle nicht regeneriert werden kann (Farooq et al. 2010).

1.2.2. Biologische Stoffe für die Adsorption

Verschiedene Studien befassen sich daher auch mit der direkten Verwendung von landwirtschaftlichen Abfällen für die Extraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen. Die Idee hinter der Verwendung von toter Biomasse ist, dass funktionelle Gruppen, welche sich auf den Zellwänden befinden, durch deren anziehende Kräfte Metallionen binden und diese so extrahieren. Viele Studien befassen sich mit der Verwendung von Getreidestroh als Grundmaterial aufgrund der großen Menge, die zur Verfügung steht. So wurden weltweit 2007 610,6 Mio. Tonnen Weizen produziert (Farooq et al. 2010). Für die Extraktion von Cd (II) wurde Weizenstroh gereinigt und in 100 µm kleine Stücke zerkleinert. Anschließend wurde das gereinigte Stroh mit Harnstoff behandelt und wieder gereinigt, um den nicht reagierenden Harnstoff zu entfernen. Das behandelte Stroh konnte dabei 3 mg Cd (II) pro g Weizenstroh binden, wobei dieser Wert nach 20 min erreicht worden ist. Nach den 20 min blieb dieser Wert gleich (Farooq et al. 2011). Neben Stroh werden aber auch eine Vielzahl anderer biologischer Abfälle auf ihre Adsorptionseigenschaften gegenüber Schwermetallen untersucht. Dies zeigt, dass in diesem Feld der Forschung ein großer Fokus auf der lokalen Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien liegt. In Spanien befasste sich eine Studie damit, wie sich der Oliventrester, der bei der Produktion von Olivenöl anfällt, für die Schwermetallextraktion eignet. Der Oliventrester ist für diese Studie gereinigt, getrocknet und mit H₂SO₄, HNO₃ oder NaOH behandelt worden. Die Behandlung führte dabei zu einer Veränderung der Porenstruktur des Oliventresters, wobei die Poren bei der Behandlung mit NaOH kleiner wurden, die Anzahl der Poren aber zunahm. Bei der Extraktion einer Bleilösung mit 150 mg/l mit 10g/l Lösungen konnten innerhalb von 120 min beim unbehandelten Trester knappe 80% extrahiert werden, bei dem mit NaOH behandelten Stroh stieg der Wert auf annähernd 100% an (Calero et al. 2013). Für die Extraktionseffizienz wird in dieser Arbeit die Abkürzung EE% verwendet. In einer Studie aus China wurde die EE % bezüglich Cu (II) Ionen von Blättern des Kampferbaums untersucht, welche ebenfalls gereinigt und zerkleinert wurden. Im Gegensatz zu den beiden anderen Studien wurde das Material aber nicht chemisch nachbehandelt. In dieser Studie wurden auch Regenerationsversuche durchgeführt, wobei das Material mit einer HCl Lösung regeneriert worden ist. Die Extraktionseffizienz betrug dabei nach 5 Zyklen immer noch 92,7% (Chen et al. 2010). Obwohl die Studien vielversprechend sind, weist die Extraktion mit biologischem Material auch Nachteile auf. So müssen alle Proben physikalisch mit hohem

Energieaufwand aufbereitet werden bzw. auch chemisch modifiziert werden, um die gewünschte Extraktionseffizienz zu erreichen. Calero et al. (2013) stellt dabei auch fest, dass die landwirtschaftlichen Abfälle auch in anderen Bereichen bereits genutzt werden, wie als Cellulose- und Ligninquelle oder als Energiequelle.

1.2.3. Organische Lösungsmittel

Der Grundgedanke hinter der Extraktion mit Lösungsmittel ist der, dass die Löslichkeit mancher Stoffe besser in einem Lösungsmittel ist als in einem anderen. In der organischen Synthesechemie und in der Analytik wird dieses Prinzip schon lange angewendet. In den letzten Jahrzehnten hat diese Technik aber auch die Bedeutung bei der Anreicherung, Reinigung und Trennung von Nichteisenmetallen gewonnen. Lösungsmittel, welche momentan eingesetzt werden, sind z.B. Butan, Hexan, Methanol, Aceton oder Triethylamin. Problematisch bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln ist unter anderem die mögliche Anwesenheit von Komplexbildungsreagentien, welche die Extraktionschemie des Lösungsmittelsystems ändern können. Der hohe Verbrauch und die Toxizität sowie die Flüchtigkeit führten dazu, dass an sichereren Lösungsmitteln geforscht wird. Eine Möglichkeit ist dabei der Einsatz von wasserlöslichen Polymeren gemeinsam mit anorganischen Salzen oder der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten (Naushad et al. 2013).

1.2.4. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100° C. ILs können dabei aus mehreren verschiedenen Ionen bestehen (MacFarlane et al. 2017). Der niedrige Schmelzpunkt wird durch große organische Kationen erreicht. Als Kationen kommen dabei z.B. Imidazoliumsalze, quartäre Ammoniumsalze oder Alkylphosphoniumsalze zum Einsatz. Für die Extraktion von Schwermetallen erhofft man sich durch ILs traditionelle organische Lösungsmittel ersetzen zu können, da diese zahlreiche negative Eigenschaften besitzen, wie die leichte Entflammbarkeit, geringem Dampfdruck und oftmals eine hohe Toxizität (Dietz 2006).

Visser et al. (2001) setzten dabei imidazoliumbasierte ILs mit fluorierten Anionen ein, um Schwermetalle aus wässrigen Lösungen zu extrahieren. Dabei fand zusätzlich zu dem physikalischen Absorptionsprozess ein Ionenaustausch statt. Im Zuge dieses Vorgangs sind Imidazoliumkationen gegen Schwermetalle ausgetauscht worden, wodurch Leaching also der

Übergang von Imidazoliumionen in die wässrige Phase stattfindet. Zusätzlich kann sich durch die fluorierten Anionen Fluorwasserstoff bilden, der das Abwasser verunreinigt.

Die Extraktion von Metallionen beruht dabei auf zwei Mechanismen. Der eine Mechanismus ist die neutrale Extraktion, während der Andere der Ionenaustausch ist, der wie bereits erwähnt zum Leaching führt. Je nach Probenzusammensetzung kann dabei einer dominant auftreten oder es treten beide quantitativ auf (Janssen et al. 2015).

Eine andere Möglichkeit ist das Einbringen von Komplexbildnern in die II bzw. in die wässrige Phase, wobei die Einbringung in die wässrige Phase für die Abwasserbehandlung ungeeignet ist. Durch Einbringen von Stoffen wie Kronenethern oder Quinolderivaten in die ionische Flüssigkeit konnte die Extraktionseffizienz von Schwermetallen gesteigert werden. Es fand aber nicht nur die gewünschte Aufnahme des Kronenethers durch neutrale Extraktion statt, sondern es kam vielmehr zu einem Austausch des Metallkronenetherkomplexes mit dem Imidazoliumkation (Dietz et al. 2001). Eine andere Möglichkeit bietet der Einsatz sogenannter Task Specific Ionic Liquids kurz TSILs genannt, die gezielt für die Schwermetallextraktion hergestellt werden. Diese sollen Probleme wie das Leaching und den Verlust des Extraktionsmittels in die wässrige Phase verringern (Stojanovic et al. 2010). Studien konnten mithilfe der Funktionalisierung der Kationen mit schwefelhaltigen-, Phosphoryl- oder Ethylglykolgruppen Distributionskoeffizienten bis zu 1000 für weitere Metalle wie Platin und Uran erreichen. Die an den Kationen funktionalisierten TSIL's weisen aber Nachteile auf, wie eine vielschrittige teure Synthese und eine hohe Viskosität. Die hohe Viskosität erfordert es, dass diese TSIL's in klassischen Ionischen Flüssigkeiten oder organischen Lösungsmitteln gelöst werden. Manche Arbeitsgruppen arbeiten an TSIL's, bei denen Anionen mit funktionellen Gruppen für die Extraktion von Schwermetallen verwendet werden, um die Hydrophobizität von Ammonium- und Phosphoniumkationen gemeinsam mit der Affinität funktionalisierter Gruppen, die Anionen bieten, für die Extraktion einzelner Schwermetallspezies zu nutzen. Eine so mit einem Salicylatanion präparierte TSIL, wies dabei eine hohe Affinität für Kupfer und Eisen in wässrigen Lösungen auf. Auf der Basis des kommerziell verfügbaren Aliquat 336 konnten TSILs wie [A336][TS] synthetisiert werden, die eine hohe Selektivität für Cadmiumionen in Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweisen. [A336] gibt Auskunft über das Kation der TSIL, wobei in diesem Fall das Kation von Aliquat 336 verwendet wurde. Die Bezeichnung [TS] steht für das Anion der ionischen Flüssigkeit. Hier wurde das Chlorid von Aliquat 336, durch Thiosalicylat ersetzt. Der Einsatz von aromatischen Anionen konnte dabei die Stabilität der Ionischen

Flüssigkeiten in der wässrigen Phase signifikant steigern, wodurch die Leachingwerte dieser Ionischen Flüssigkeiten gesenkt werden konnten (Stojanovic et al. 2012).

Pirkwieser et al. (2018) verwendeten drei TSILs für die Extraktion von verschiedenen Schwermetallen. Diese bestehen alle drei aus dem Anion 3-Hydroxy-2-naphthoat, sowie den Kationen Methyltrioctylammonium, Methyltrioctylphosphonium und Trihexyltetradecylphosphonium. Die Extraktion wurde dabei in verschiedenen Matrices durchgeführt wie Trinkwasser, einer 30 g/l NaCl Lsg. und einer Lsg., der 30 mg/l Huminsäure zugesetzt worden sind. Es wurde dabei das Leachingverhalten der TSILs und die Extraktionseffizienz untersucht. Die ILs konnten dabei einige Metalle wie Kupfer, Silber und Cadmium gut extrahieren. Bei den mit NaCl versetzten Proben konnten die TSILs die Schwermetalle allgemein besser extrahieren. Dies wird auf die Bildung von Chloridkomplexen zurückgeführt. Bei einigen Proben, welchen mit Huminsäuren versetzt wurden, sank die EE% stark. Dies wird auf die Komplexbildung der Metallionen mit Huminsäuren zurückgeführt, welche eine Konkurrenzreaktion zur Komplexbildung mit 3-Hydroxy-2-naphthoat ist.

Egorov et al. (2010) führten Extraktionsversuche mit Fe (III) und Cu (II) durch, da von beiden Ionen bekannt ist, dass sie stabile Komplexe mit Salicylat bilden. Ebenfalls führten sie Versuche mit Nickel und Mangan durch, von denen bekannt ist, dass sie nur instabile Komplexe mit Salicylaten bilden, um nachzuweisen, dass die Extraktion über die Bildung von Komplexen erfolgt. Bei den Versuchen wiesen die Ionische Flüssigkeit auch hohe Verteilungskoeffizienten für Eisen und Kupfer auf, während die Verteilungskoeffizienten für Nickel und Mangan gering waren.

1.2.5. Mesoporöse Silikate

Mesoporöse Silikate wurden Anfang der 1990 Jahre entwickelt. Diese porösen Silikate sind eine große Familie anorganischer Materialien, welche synthetisch hergestellt werden. Die auch Molekularsiebe genannten Materialien weisen eine einheitliche Porenstruktur und eine große Oberfläche auf. Mit Porengrößen zwischen 1-50 nm fallen sie unter den Begriff Nanomaterialien. Bei der Entwicklung neuer mesoporöser Materialien liegt das Hauptaugenmerk darauf, einheitliche sogenannte „mesosized“ Poren zu erzeugen. Der Begriff mesosized bedeutet, dass die Poren eine Größe zwischen 2 nm und 50 nm haben, wobei Porengrößen im oberen Bereich erwünscht sind, da hier auch bei größeren Molekülen ein

guter Massentransport gewährleistet wird. Um diese Porenstruktur zu erreichen, wird auf das sogenannte „templating synthesis concept“ zurückgegriffen. Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Templateprozesse. Beim Softtemplateprozess formen Tenside Mizellen, während beim Hardtemplateprozess mesoporöse Festkörper auf Kohlenstoff- oder Silikatbasis verwendet werden. Der Hardtemplateprozess dient dabei vor allem der Erzeugung nichtsilikatischer mesoporöser Metalloxide. Der Softtemplateprozess wird in Form der hydrothermalen Synthese bei 150°C ausgeführt. Die Synthese kann dabei basisch oder sauer katalysiert stattfinden. Als Tenside bzw. Template können anionische oder kationische Tenside zum Einsatz kommen. Alternativ dazu werden auch nichtionische Templates eingesetzt, die heute aufgrund der geringen Kosten und der geringen Toxizität Anwendung finden. Hauptsächlich werden amphiphile geblockte Copolymere verwendet. Ein amphiphiles geblocktes Copolymer ist z.B. P123. P123 ist alternierend zusammengesetzt aus Polyethylenoxid und Polypropylenoxid und hat die nominelle Formel $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$. Als Präkursor bzw. Siliziumquelle dienen verschiedene anorganische Salze oder TEOS (Tetraethylorthosilikat), welches bei den meisten Synthesen eingesetzt wird. Eingesetzt werden mesoporöse Silikate in den Bereichen Katalyse, Adsorption, Biotechnologie, Optoelektronik und bei Sensoren. Mesoporöse Materialien können dabei leicht mit organischen Gruppen aufgrund der vielen Hydroxylgruppen, die sich auf der Oberfläche der Porenwände befinden, funktionalisiert werden. Durch diese Funktionalisierung lassen sich die Oberflächeneigenschaften, die Reaktivität und die Funktionalität leicht beeinflussen. Dabei lassen sich die Vorteile der mesoporösen Silikatmaterialien wie eine große Oberfläche und hohe Stabilität mit den Vorteilen von organischen Molekülen wie Variabilität und der Funktionalität leicht kombinieren. Eine Methode ist dabei die „Two Step“ Methode, bei der zuerst das mesoporöse Material synthetisiert wird, welches anschließend getrocknet wird, um physikalisch adsorbiertes Wasser zu entfernen. Im zweiten Schritt werden unter inerten wasserfreien organischen Lösungsmitteln Organosilanole wie APTES, MPTS und CyPTES kovalent in einer Kondensationsreaktion an die mesoporösen Silikate gebunden (Zhao et al. 2013).

Die beiden Materialien, abgekürzt mit Kit 6 und SBA 15 sind Teil der Klasse dieser mesoporösen Silikatmaterialien. SBA 15 weist eine zweidimensionale hexagonale Struktur auf, während Kit 6 eine dreidimensionale kubische $Ia3d$ Symmetrie besitzt. Diese beiden Materialien haben eine große spezifische Oberfläche, eine stabile Wandstruktur und ein

großes Porenvolumen. Das Porenvolumen ist durch das Variieren der Reaktionsbedingungen bei der Synthese gut einstellbar. Die Vorteile von Kit 6 gegenüber Materialien mit einer 1D oder 2D Porenstruktur liegen vorwiegend darin, dass dreidimensionale mesoporöse Materialien mehr Oberflächen mit Absorptionseigenschaften für die Funktionalisierung bieten. Auch sind sie weniger anfällig dafür, dass Poren geblockt werden und gewährleisten daher einen guten Massentransport der reagierenden Moleküle. Dies erleichtert einerseits die Funktionalisierung und kommt andererseits der Extraktion zugute. Für die gleichmäßige Porengröße sind bei beiden Materialien amphiphile geblockte Copolymere verantwortlich, welche bei der Synthese eingesetzt werden. Dadurch lassen sich stärkere Silikatwände generieren als bei mesoporösen Materialien, die mithilfe von kationischen Reagenzien hergestellt werden (Zhao et al. 2013).

1.2.6. Funktionalisierte Mesoporöse Silikate für die Schwermetallextraktion

Neben der Extraktion von Schwermetallen erhofft man sich von diesen Materialien auch, dass sie organische Verbindungen extrahieren können, damit diese aus der Umwelt entfernt werden bzw. nicht in diese gelangen. Kim et al. (2013) charakterisierten die Eigenschaften von funktionalisierten mesoporösen Silikaten als Adsorbens für BTEX. Unter diese Bezeichnung fallen z.B. Benzol, Toluol, und Ethylbenzol. Ge et al. (2017) untersuchten die Extraktionseigenschaften dieses Materials für kationische Farbstoffe.

Eine Vielzahl von Studien beschäftigt sich mit der Extraktion von Schwermetallen durch funktionalisierte mesoporöse Silikate. Die Ziele der Studien lassen sich dabei in zwei Themenbereiche einteilen. Ein Thema befasst sich mit der selektiven Extraktion von Seltenen Erden und deren Trennung, um eine ressourcenschonendere Gewinnung zu ermöglichen. Hu et al. (2018) geben in ihrem Artikel einen Überblick über den Forschungsstand. Der Forschungsschwerpunkt bei der Anwendung als Adsorbens liegt aber bei der Verwendung als Extraktionsmittel von Schwermetallen und Radionukliden, wie die Vielzahl an Studien zu diesem Thema verdeutlichen. Lebed et al. (2011) befasste sich dabei mit der Extraktion von Actiniden, während sich Wang et al. (2014), Xiao et al. (2019), und Fan et al. (2017) speziell auf die Extraktion von U (VI) konzentrieren. Viele Papers befassen sich hierbei auch mit der Extraktion von klassischen Schwermetallen wie Blei, Cadmium, Kupfer, Zink und Chrom. Hajiaghababaei et al. (2013) untersuchten die Fähigkeit Schwermetalle aus Wasserproben und Nahrungsmittel aufzukonzentrieren, um sie für die Probenvorbereitung in der Analytik einsetzen zu können. Beim Einsatz von unterschiedlichen Mengen an funktionalisiertem mesoporösen Silikat zeigte sich, dass die Beladungskapazität für verschiedene Metalle von

diesen Materialien unterschiedlich ist. Bei geringstem Einsatz an Material kam es dabei zu großen Unterschieden in der Aufnahmemenge von den Metallen: Blei, Kupfer, Zink und Cadmium. Ab einer gewissen Menge erreichten dabei alle Metalle Extraktionseffizienzen zwischen 97 und 100%. Manoochehri et al. (2015) und Sreenu et al. (2016) untersuchten ebenfalls die Extraktionseigenschaften von mesoporösen Silikaten für Schwermetalle. Beide kamen zum Schluss, dass die Materialien effiziente und schnelle Extraktionsmittel für die jeweiligen untersuchten Metalle sind. Shariati et al. (2016) konnte mit diesen Materialien nachweisen, dass sie eine sehr hohe Beladungskapazität für Chromationen besitzen. Die Extraktion von Schwermetallen beruht dabei auf der Komplexbildung der Liganden, mit denen die mesoporösen Silikate funktionalisiert wurden.

Zhu et al. (2016) und Wang et al. (2014) kommen zum Schluss, dass die Bildung von Komplexen an der inneren Oberfläche des Materials als Hauptmechanismus für die Extraktion verantwortlich ist, da die Extraktionseffizienz stark vom pH-Wert abhängig ist und die Ionenkonzentration von Kationen wie Na^+ nur einen geringen Einfluss hat. Und dieser geringe Einfluss zeigt sich auch nur bei Veränderungen der Konzentrationen, wo diese noch gering sind. Dies weist darauf hin, dass der Ionenaustausch in Konkurrenz zu der Bildung von Komplexen an der äußeren Oberfläche des Materials steht.

2. Ziele der Arbeit

Wie in der Einleitung beschrieben wurde, erfordert die Belastung und der Eintrag von Schwermetallen in Gewässer neue Methoden zur Entfernung von diesen. Die Priorität dieser Frage zeigen die vielen Studien, die in verschiedenen Bereichen durchgeführt werden. Diese Arbeit hat als Ausgangspunkt die Extraktion von Schwermetallen durch ionische Flüssigkeiten. Diese eignen sich zwar wie viele Studien belegen hervorragend als Extraktionsmittel für Schwermetalle, die Verwendbarkeit wird aber durch das Leaching der ionischen Flüssigkeit in die wässrige Phase begrenzt. Von der Arbeitsgruppe rund um Freddy Kleitz wurden funktionalisierte mesoporöse Silikatmaterialien zur Verfügung gestellt, von denen bereits bekannt ist, dass sie sich sehr gut für die Extraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen eignen. Als Liganden kommen dabei 4-Aminosalicylat und 7-Brom-3-hydroxy-2-naphthoat zum Einsatz. Wie im Kapitel Ionische Flüssigkeiten bereits erläutert, konnten verschiedene Schwermetalle von Ionischen Flüssigkeiten mit diesen Anionen gut extrahiert werden.

Zum Einsatz kamen dabei folgende Materialien: [SBA15][APTES][Succ][Amss], [Kit6][APTES][Succ][Amss], [SBA15][COOH][Amss], [Kit6][COOH][Amss], [SBA15][MPTES][HNA], [Kit 6][AmSS]. Die Synthese und die Erläuterung der Begriffe dieser Materialien, die von der Arbeitsgruppe um Freddy Kleitz hergestellt worden sind, werden im folgenden Kapitel Material und Methoden beschrieben.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Extraktionseffizienz und des Leachingverhaltens in der wässrigen Lösung von diesen funktionalisierten mesoporösen Silikaten. Untersucht werden dabei die folgenden 11 Metalle.: Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym.

3. Material und Methoden

3.1. Verwendete funktionalisierte mesoporöse Materialien

Die Materialien für die Versuche werden in der Arbeit folgendermaßen bezeichnet: [SBA15][APTES][Succ][AmSS], [Kit6][APTES][Succ][AmSS], [SBA15][COOH][AmSS], [Kit6][COOH][AmSS], [SBA15][MP TES][HNA], [Kit6][AmSS].

Dabei stehen die Bezeichnungen [Kit6] und [SBA15] für das mesoporöse Silikat. [AmSS] und [HNA] bezeichnen die beiden Liganden 4-Aminosalicylat und 3-Hydroxy-napthoat. [APTES], [MP TES], [CyPTES] und [Succ] stehen für 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und die Bernsteinsäure, welche verwendet wurden, um die Liganden an die mesoporösen Silikate zu binden. Die Bezeichnung [COOH] gibt Auskunft über COOH Gruppe, die bei der Hydrolyse der Nitrilgruppe von [CyPTES] entsteht. Aus diesem Grund wird die Bezeichnung [CyPTES] durch [COOH] ersetzt. Bei den Zwischenprodukten, welche ebenfalls bei den Extraktionsversuchen eingesetzt worden sind, werden nur die Abkürzungen der Moleküle in Klammer genannt, welche bereits an das Material gebunden wurden. Die Bezeichnung [CyPTES] wird dabei durch die Bezeichnung [COOH] ersetzt.

Für das in einem Schritt funktionalisierte Kit6 wurde die Bezeichnung [Kit6][AmSS] gewählt.

Auf den folgenden Seiten befinden sich die Strukturformeln der Endprodukte.

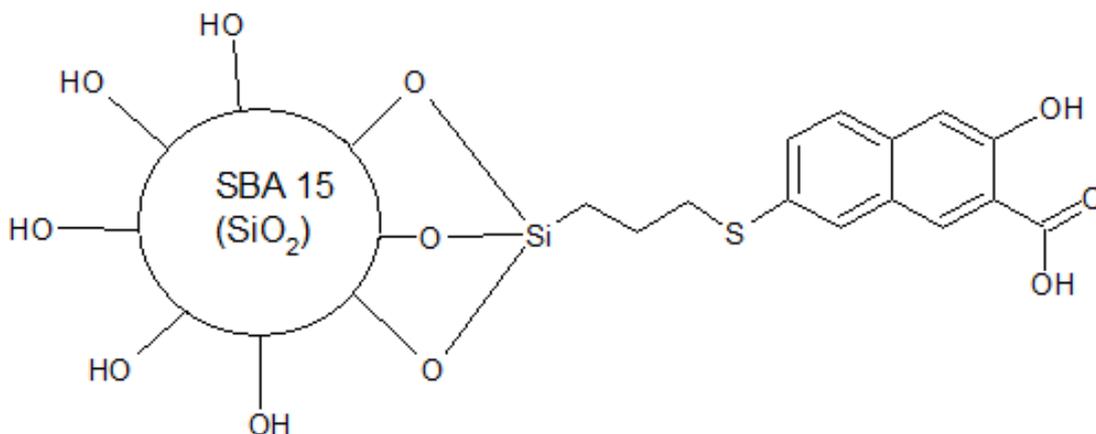


Abbildung 1: [SBA 15] [MP TES] [HNA]

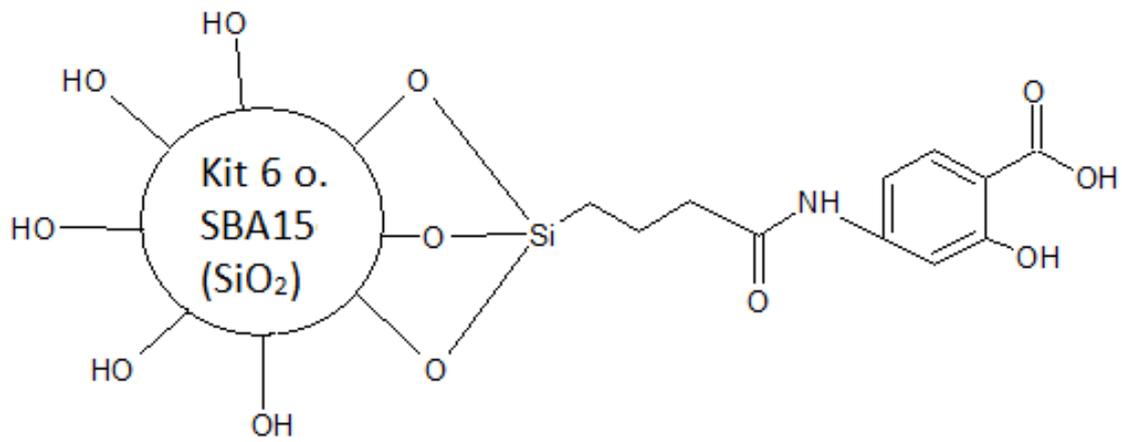


Abbildung 2: [SBA 15]- oder [Kit 6] [COOH] [AmSS]

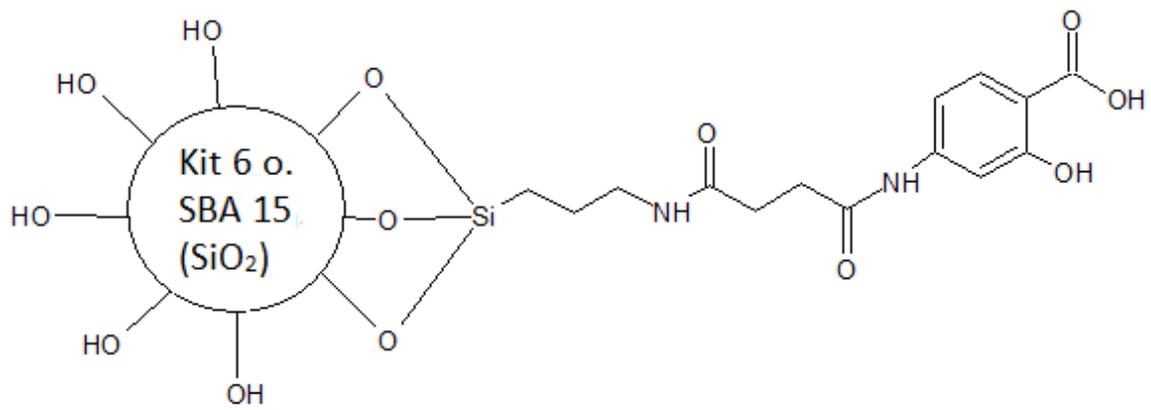


Abbildung 3: [SBA 15]- oder [Kit 6] [APTES] [Succ] [AmSS]

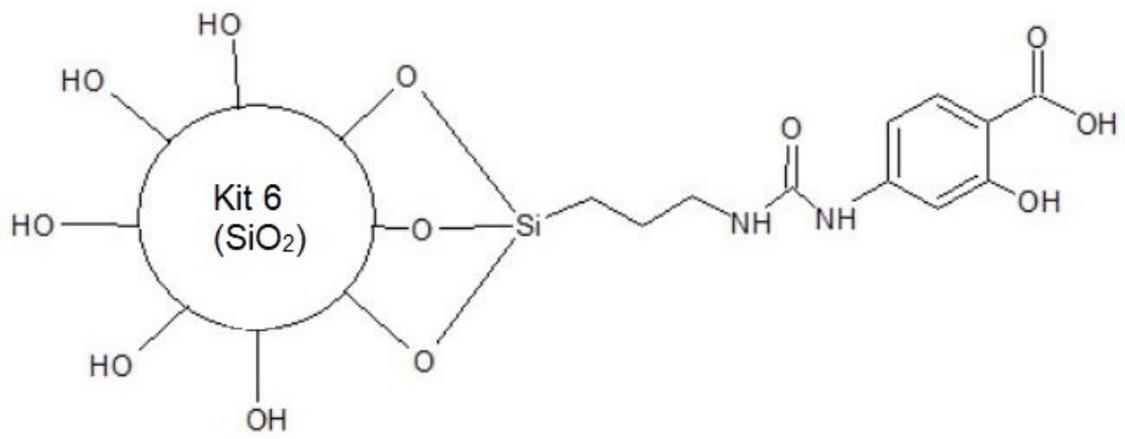


Abbildung 4: [Kit 6] [AmSS]

3.2. Berechnung Kohlenstofffaktor

Für die Berechnung des Kohlenstofffaktors der End- und Zwischenprodukte wurden die Messergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse, welche von der Arbeitsgruppe um Freddy Kleitz durchgeführt wurden, herangezogen. Die Thermogravimetrische Analyse wird folgend als TGA abgekürzt. Für [SBA15][APTES][Succ][AmSS] und für [Kit6][APTES][Succ][AmSS] ermittelten sie je einen Anteil von 16,4% an Bestandteilen, die sich bei der TGA verflüchtigen. Dabei konnten sie bestimmen, dass 2,83 mmol APTES pro g SiO₂ von SBA15 und 2,74mmol APTES pro g SiO₂ von Kit 6 gebunden wurden. Bei SBA 15 machte der Anteil von APTES, welches mit Buthandisäureanhydrid reagierte 12,3 mol% aus und bei Kit 6 13,4 mol%. AmSS wurde an 11,7 mol% der gebunden Succinatgruppen gebunden. Durch die Struktur und das Verhältnis der Produkte aus den verschiedenen Zwischenschritten ergibt sich ein Anteil des organischen Kohlenstoffs von 10,9 % bei [SBA15][APTES][Succ][AmSS] und von 11,1% bei [Kit 6] [APTES][Succ][Amss].

Bei [SBA15][APTES][COOH][AmSS] beträgt der Masseverlust 10,5% und bei [Kit6][APTES][COOH][AmSS] 12,7%. Dabei konnte an SBA15 0,74 mmol CyPTES pro g SiO₂ und an Kit 6 1,53 mmol CyPTES pro g SiO₂ gebunden werden. 75 mol% der CN-Gruppen wurden bei SBA15 hydrolysiert. Bei Kit6 beträgt dieser Wert 73%. AmSS konnte an 88mol% der COOH Gruppen von SBA 15 binden. Für Kit 6 beträgt dieser Wert 24 mol%. Daraus ergibt sich ein Kohlenstoffanteil von 6,8% bei [SBA15][COOH][AmSS] und von 8,3% bei [Kit6][COOH][AmSS].

[SBA15][MPTES][HNA] hatte einen Masseverlust von 5,4 % bei der TGA. An [SBA15] konnten 0,22mmol [MPTES] immobilisiert werden. Das Material enthielt 0,17 mmol [HNA]. Durch die Struktur bedingt, ergibt sich für [SBA15][MPTES][HNA] ein Kohlenstoffanteil von 3,5 %.

Für das Material [Kit 6][AmSS] ergibt sich ein Masseverlust von 27%, wobei der Anteil des organischen Kohlenstoffes 15% an der Gesamtmasse ausmacht.

3.3. Atomspektrometrie

3.3.1. Theoretische Grundlagen

Die Spektrometrie beruht auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Bei der Einbringung von Verbindungen eines Elements sind dabei Kontinua-, Banden- und Linienspektren zu beobachten. Das kontinuierliche Spektrum wird dabei einerseits durch glühende Teilchen erzeugt und andererseits durch Emission bzw. Adsorption von Molekülen im Plasma beeinflusst. Das kontinuierliche Spektrum ist aus diesem Grund nicht elementspezifisch und hängt stark von den thermischen Anregungsbedingungen ab. Die Bandenspektren lassen sich auf Wechselwirkungen der Strahlung mit Molekülen zurückführen. Die elektromagnetische Strahlung kann dabei mit Rotationen und Schwingungen von Molekülen oder mit Elektronen wechselwirken. Für die Atomabsorptionsspektrometrie sind die Linienspektren, die durch die Anregung von Elektronen von freien Atomen entstehen und welche elementspezifisch sind, von Interesse. Durch die Anregung absorbieren sie bei bestimmten Wellenlängen, wodurch über die Absorption auf die Anwesenheit von spezifischen Elementen geschlossen werden kann. Die Elektronen verlassen dabei den Grundzustand und befinden sich kurz in einem angeregten Zustand. Unter Abgabe elektromagnetischer Strahlung gelangen sie wieder in den Grundzustand zurück. Die Übergänge der Elektronen erfolgen dabei mit einer unterschiedlich großen Wahrscheinlichkeit, wodurch sich Unterschiede in der Intensität einzelner Linien im Spektrum erklären lassen. Für die Absorption spielt die Temperatur in Bezug auf die Intensität eine geringe Rolle. Es ändert sich zwar das Besetzungsverhältnis $\frac{N^*}{N}$ deutlich, die Anzahl der der Teilchen im Grundzustand verändert sich aber nicht maßgeblich, da sich bei der für die FAAS und die für die GFAAS üblichen Temperaturen, fast alle Teilchen im Grundzustand befinden. Die Temperatur spielt aber doch eine Rolle, da auch die Atomisierungsschritte von der Temperatur beeinflusst werden. Als Lichtquelle für die Atomabsorptionsspektrometrie eignen sich keine kontinuierlich strahlenden Lichtquellen, weil die Linien, welche absorbieren, nur $10^{-2} - 10^{-3}$ nm breit sind und das Verhältnis aus der eingestrahlten Lichtintensität und der Lichtintensität, welche nach der Wechselwirkung mit der Probe noch vorhanden ist, gemessen wird. Bei breiteren Strahlungsquellen würde sich Verhältnis der Lichtintensität, welche das Messignal ist, stark verzerrt werden, da Licht mit einer Wellenlänge, welches nicht absorbiert wird, ebenfalls auf den Detektor treffen würde. Aus diesem Grund werden Hohlkathodenlampen eingesetzt, welche Linienspektren der Atome, genannt Atomlinien, emittieren die schmaler sind als die der Absorptionslinien der Metallspezies in der AAS. Die Linien der Metallspezies im Plasma sind

breiter aufgrund des Dopplereffekts und der Kollisionen von Atomen mit anderen Atomen und Ionen im Plasma, wodurch die Energiezustände des Grundzustandes in der Flamme vervielfacht werden. Im Gegensatz dazu emittiert die HKL Atomlinien, die durch kalte Emission entstehen. Die oben genannten Effekte sind daher weit geringer wie in der Flamme, wodurch die emittierten Linien schmaler sind. Um weitere Atomlinien der HKL vor der Probe zu entfernen, werden zusätzlich Monochromatoren eingesetzt. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von EDL-Lampen, die nicht aus Elektroden aus dem zu analysierenden Element bestehen. Bei der EDL wird das Element, welches gemessen werden soll, in ein Quarzrohr unter einer Argonatmosphäre bei geringem Druck eingeschmolzen. Die Zündung erfolgt über kapazitiv gekoppelten Radio- oder Microwellen. Die Atomisierung erfolgt bei der Flammen-AAS mithilfe von Brenn- und Oxidationsgasen. Die Probe wird dabei zerstäubt und in die Flamme eingebracht. In der Flamme verdampfen die Probenbestandteile. Die Bestandteile dissoziieren dabei zu einzelnen Atomen und werden durch die Strahlung angeregt. Als Nebeneffekt kann dabei auch die Ionisation von Atomen auftreten. Insbesondere bei schwer verdampfbareren Elementen, wo eine höhere Flammentemperatur notwendig ist, kann es zu Eigenabsorptionen kommen, welche die quantitative Bestimmung erschwert. Bei der GFAAS erfolgt die Atomisierung elektrothermisch in einem Grafitrohr, welches über einen Metallblock an eine Spannungsquelle angeschlossen ist. Durch die Widerstandsheizung werden Temperaturen bis zu 3000 K erreicht. Die Probe wird dabei mit einem bestimmten Probevolumen in die GFAAS eingebracht und zuerst bei ca. 450 °C getrocknet. Anschließend wird sie bei 500-700°C verascht, um die Probe in eine für die Verdampfung günstige Form zu überführen. Bei der Veraschung erfolgt eine Abtrennung von Matrixelementen, welche die Analyse beeinflussen können. So verdampfen z.B. leicht flüchtige Verbindungen wie Hg-Salze oder Halogenide. Auch laufen Zersetzungsreaktionen ab, wie die Dehydratation von Hydroxiden oder die Abspaltung von leicht zersetzlichen Anionen wie dem Nitrat. Dabei können zusätzlich sogenannte Matrixmodifier eingesetzt werden, die dafür sorgen, dass Elemente, welche die Analyse beeinflussen, abgetrennt werden können. Die Vorgänge, der Reduktion, Ionisation und der Dissoziation laufen ähnlich ab wie in der Flamme (Otto 2011).

3.3.2. Durchführung FAAS

Analysiert wurden mittels FAAS Cd, Cu, Ag und Zn. Für die Kalibrierung wurden mit der Feedlösung vier Kalibrierstandards mit einer Konzentration von 1mg/l, 0,5 mg/l, 0,25mg/l und 0,125 mg/l hergestellt. Als blank diente eine 2% HNO₃ Lösung, welche auch für die Herstellung der Feedlösung und der Verdünnungen der Kalibrierstandards verwendet wurde. Die 2% HNO₃ Lösung wurde mit einer 68% HNO₃ Lösung (Fisher Chemicals) hergestellt. Für die FAAS wurde das Gerät AAnalyst 200 von Perkin Elmer verwendet.

3.3.3. Durchführung GFAAS

Die Proben wurden für die Analyse mit 2% HNO₃ verdünnt. Für Platin wurde anstatt 2% HNO₃, 2 % HCl verwendet, die aus einer 37% HCl Lösung (Fisher Chemical) hergestellt wurde. Für Pb wurden die Matrixmodifier Mg 10g/l als Mg(NO₃)₂ (Fluka) und eine 10% Lösung von NH₄H₂PO₄ (Fluka) verwendet. Für Co wurde ebenfalls der Mg-Standard von Fluka verwendet. Für Indium wurden die Matrixmodifier Paladium 10g/l in 15 % HNO₃ (Fluka) und wieder der Mg-Standard verwendet. Für Cobalt wurde der Mg-Modifier verwendet. Die Matrixmodifier wurden vom Gerät der Blanklösung, den Kalibrierstandards und den Probenlösungen bei jeder Messung hinzugefügt. Bei Cobalt wurden jeder Probe 15 µg Mg(NO₃)₂ hinzugefügt. Bei In und Pb wurden 3 µg Mg(NO₃)₂ hinzugegeben. Bei In wurden 5 µg hinzugefügt und bei Pb 50 µg von NH₄H₂PO₄.

3.4. Röntgenfluoreszenzspektroskopie

3.4.1. Theoretische Grundlagen

Treffen Strahlen mit sehr hoher Energie (0,1-100keV) auf Atome mit höherer Kernladungszahl, so können Elektronen aus den inneren Schalen herausgeschleudert werden. Die entstehenden Lücken können durch Elektronen aus höheren Schalen wiederaufgefüllt werden. Infolge dieses Vorganges treten Röntgenstrahlen auf. Werden Elektronen der innersten Schale, die als K-Schale bezeichnet wird, herausgeschlagen, so können sogenannte K-Spektren beobachtet werden. Analog verhält es sich mit den nächsten Schalen, die als L und M bezeichnet werden. Als Primärvorgang tritt dabei die Absorption von Röntgenstrahlen bzw. von Elektronen auf. Die Sekundärstrahlung bzw. Fluoreszenzstrahlung treten durch die Rückkehr der Elektronen von dem angeregten Zustand in den Grundzustand auf, welche wieder in Form von Röntgenstrahlung oder Elektronen abgegeben wird. Die emittierten Elektronen werden als Augerelektronen bezeichnet (Schwedt et al. (2016)).

Von Mosley wurde der Zusammenhang zwischen Wellenlänge der Röntgenstrahlung und der Ordnungszahl erkannt. Die Wurzel der reziproken Wellenlänge ist dabei proportional zu der Ordnungszahl des Elements, wenn die Abschirmkonstante σ und der Proportionalitätsfaktor K berücksichtigt werden. $\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = K[Z - \sigma]$ Für jede Serie, die wie die Schalen als K, L oder M bezeichnet werden, gilt dabei derselbe Proportionalitätsfaktor K . Aufgrund dieses Gesetzes können Peaks die bei bestimmten Wellenlängen auftreten, spezifischen Elementen zugeordnet werden (Otto 2011).

Die primäre Strahlung wird mittels einer Röntgenröhre erzeugt. Durch eine Hochspannung werden mittels Glühemissionen von einer Metallkathode Elektronen freigesetzt, die in einer Vakuumröhre beschleunigt werden und auf das Anodenmaterial treffen, wo diese abgebremst werden. Die Anode besteht dabei aus einem schweren Element, das leicht anregbar ist, wie z.B. Molybdän. Durch das Auftreffen der Elektronen am Elektrodenmaterial entsteht die Röntgenstrahlung mit Wellenlängen zwischen 10^{-8} bis 10^{-11} m. Dem Röntgenspektrum sind dabei, die charakteristischen Emissionslinien des Anodenmaterials überlagert, wodurch dieses Element nicht analysiert werden kann (Schwedt et al. 2016). Für das breite Spektrum der emittierten Röntgenstrahlung der Anode ist die Bremsstrahlung verantwortlich, welche durch die erwähnte Abbremsung der Elektronen beim Aufschlag auf die Atome der Anode entsteht. Die Atome der Anode weisen eine kontinuierliche Energieverteilung auf. Dies ist für die breite Bande im Röntgenspektrum verantwortlich. Die kleinste Wellenlänge ist dabei nur von der Hochspannung und nicht vom Material der Anode abhängig. Bei der RFA kommt es nicht nur zu Anregungen durch die Primärstrahlung der Röntgenröhre. In der Probe treten auch Strahlungswechselwirkungen auf, die folgend angeführt werden: Bei der Sekundäranregung kommt es zur Anregung durch Röntgenstrahlen, welche von anderen Atomen erzeugt werden, die ebenfalls zuvor durch die Primärstrahlung angeregt wurden. Andererseits absorbieren die Matrixelemente auch Teile der Primärstrahlung, sodass sich die Intensität der angeregten Strahlung abgeschwächt wird. Als Drittes können die Matrixelemente auch die emittierte Strahlung des für die Analyse vorgesehen Elements absorbieren. (Otto 2011).

a. Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse

Die TXRFA umgeht den Nachteil der starken Abhängigkeit von der RFA in Bezug auf Matrixeffekte. Durch das geringe Volumen, in welchem die Anregung oder Streuung stattfinden, haben die Sekundäranregung, die Absorption von der Primärstrahlung und die Absorption von der Strahlung des Analyten durch Matrixelemente nur einen geringen Einfluss auf die quantitative Analyse, welcher vernachlässigt werden kann. Die dafür notwendige Totalreflexion wird erreicht, indem der Primärstrahl in einem Winkel von 4-10 Bogenminuten auf die Probe trifft. Die Analyseprobe wird dabei in einer dünnen Schicht auf einen Probenträger aus Quarz aufgebracht. Zusätzlich wird durch die Anregung, die sowohl durch den einfallenden Strahl als auch durch den reflektierten Strahl erfolgt, die Fluoreszenz bzw. die Linienintensität verdoppelt. Durch beide Phänomene wird das Signaluntergrundverhältnis tausendfach verbessert, wodurch im Gegensatz zur normalen RFA auch die Spurenanalytik möglich ist. (Schwedt et al. 2016).

3.4.2. Durchführung TXRFA

Die TXRFA wurde für die Analyse von Neodym und Europium verwendet. Hierzu wurden 1ml der Probenlösungen mit einer ursprünglichen Konzentration von 1mg/l mit 1 ml 10mg/l Platinstandard in Eppendorf Tubes gemischt und mit 0,1 ml einer Polyvinylalkohollösung 0,3g/l versetzt. Polyvinylalkohol soll dabei eine gleichmäßigere Trocknung bzw. Schichtdicke gewährleisten. Von diesen Lösungen wurden 10 µl auf Quarzglasscheiben pipettiert. Die Quarzglasscheiben wurden anschließend unter einer Infrarotlampe für 45 min getrocknet. Vor jeder Verwendung des Gerätes Bruker 52 PicoFox wird dabei eine Gaincorrection mit einem internen Arsenstandard durchgeführt, welcher sich ebenfalls auf einer Quarzglasscheibe befindet. Nach der Messung, welche für jede Probe 200 Sekunden dauert, werden die Quarzglasscheiben gereinigt, neu silikonisiert und blindgemessen, um Verunreinigungen nach der Reinigung auszuschließen. Der Arsenstandard wird dabei nicht gereinigt, sondern verbleibt beim Gerät.

3.5. Total and Dissolved Organic Carbon

3.5.1. Theoretische Grundlagen TOC

Der TOC-Wert gibt Auskunft über die Menge des organischen Kohlenstoffes in einer Probe. Bei der TOC-Messung sollen alle organischen Moleküle vollständig oxidiert und somit zu CO₂ umgesetzt werden. Hierzu muss die Probe zunächst angesäuert werden, um den anorganisch gebundenen Kohlenstoff in CO₂ umzuwandeln. Dieses wird mit Hilfe eines Hilfsgases aus der Lösung ausgeblasen. Um eine möglichst vollständige Oxidation zu gewährleisten, wird die Probe bei ca. 700° C an einem Al₂O₃/Pt Katalysator verbrannt. Das Verbrennungsgas enthält neben CO₂ auch andere Gase, die bei der Verbrennung entstehen. Diese werden durch Absorptions- und Adsorptionsfallen vom CO₂ abgetrennt. Gemessen wird das CO₂ mittels eines Infrarot Gassensors (Cammann 2001).

3.5.2. Durchführung TOC

Die TOC-Werte geben in dieser Arbeit Auskunft darüber, ob die funktionellen Gruppen, welche die Metallionen absorbieren sollen, im Zuge der Extraktion von der festen Phase mobilisiert werden und in die wässrige Phase übergehen. Für die TOC-Bestimmung wurden 1,2 ml von der Probe nach der Extraktion entnommen und auf 12 ml mit Millipore Wasser verdünnt, womit sich eine Verdünnung von 1:10 ergibt. Der TOC-Wert wurde dabei mit dem Gerät TOC-VCPH von Shimadzu gemessen.

3.6. Durchführung Extraktionsversuche

3.6.1. Vorversuche

Bei den Vorversuchen wurden die Materialien [SBA15][APTES] [Succ][AmSS], [Kit6][APTES][Succ][AmSS], [SBA15][COOH][AmSS] und [Kit6][COOH] [AmSS], [SBA15][MPTES][HNA] untersucht.

Für die Extraktionsversuche wurden zunächst Lösungen mit einer Schwermetallkonzentration von 1mg/l hergestellt. Dafür wurden Metalllösungen mit 1g/l von Kupfer (Fluka), Zink (Fluka, Cadmium (Fluka) und Silber (VWR Chemicals) verwendet. Für die Verdünnung wurde eine 2% HNO₃ Lösung verwendet. Die 2% HNO₃ Lösung wurde aus einer 68% HNO₃ Lösung (Fisher Chemicals) und Milli Q Wasser hergestellt. Bei den ersten beiden Versuchen wurde der

pH-Wert nicht verändert. Später wurde der pH-Wert mit NaOH (Sigma Aldrich) und HNO₃ auf 3,5 eingestellt. In Glasfiles wurden je 20mg der des jeweiligen Materials eingewogen. Für Ag wurden Kunststoffubes verwendet. Zu den Proben wurden je 5 ml der jeweiligen 1mg/l Metalllösung pipettiert. Um die Extraktionseffizienz zu bestimmen, wurden 5ml der Feedlösung in leere Glasfiles bzw. Kunststoffubes pipettiert, die denselben Versuchsbedingungen unterzogen wurden. Diese werden in dieser Arbeit als Referenzproben bezeichnet. Es wurde die Entscheidung getroffen, die Versuche in Duplikaten auszuführen, da nur geringe Mengen an Material zur Verfügung standen. Bei einigen Zwischenprodukten konnten aufgrund der geringen Menge Versuche auch nicht als Duplikat durchgeführt werden. Aus diesem Grund konnte für die Vorversuche keine statistische Auswertung vorgenommen werden. Die Extraktionszeit betrug für jeden Versuch 4 Stunden. Während dieser Zeit wurden die Proben, welche mit Parafilm verschlossen waren, auf dem Gerät Vibramax 100 mit 250 upm gerüttelt. Bei der Extraktion von Silber, wurde darauf geachtet, dass der Versuch im Dunkeln ausgeführt wurde. Nach 4 Stunden sind die Proben für 10min bei 6000 Umdrehungen pro Minute bei einer Zentrifugalbeschleunigung von 3,45 m/s² mit dem Gerät EBA 200 zentrifugiert worden.

Für die weiteren Bestimmungen wurden bei jeder Probe ca. 4 ml der Lösung abpipettiert, um es vom Extraktionsmaterial abzutrennen. Anschließend wurde unmittelbar die Konzentration mittels FAAS bestimmt. Bei späteren Versuchen rückten auch der pH-Wert und der TOC Wert in den Fokus, welche dann ebenfalls bestimmt wurden.

Die Extraktionseffizienz wurde mit folgender Formel bestimmt:

$$EE[\%] = \frac{c_{ref,aq} - c_{x,aq}}{c_{ref,aq}} \times 100$$

$c_{ref, aq}$ steht für die Konzentration der Referenzprobe des entsprechenden Metalls. $c_{x, aq}$ ist die Konzentration des Metalls in der Probe.

Die Formel für die Berechnung des relativen TOC Wertes lautet:

$$TOC[\%] = \frac{TOC \times 10 \times V}{m_x \times C_{kx}}$$

TOC Wert ist die Konzentration des organischen Kohlenstoffes in der Probe. Der Faktor 10 wird verwendet, um der Verdünnung der Probe mit dem Faktor 10 Rechnung zu tragen. V steht für das Volumen der Probe, welches immer 5 ml betrug. m_x steht für die Masse des jeweiligen Materials, das pro Probe für die Extraktion verwendet wurde. Dabei betrug m_x immer 20 mg.

C_{kx} steht für den Anteil des organischen Kohlenstoffes, welcher an das jeweilige Material gebunden ist. Die C_{kx} -Werte welche im Kapitel Material angeführt werden sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

funktionalisiertes mesoporöses Silikat	C_{kx} (%)
[SBA15][APTES] [Succ][AmSS]	10,9
[Kit 6] [APTES] [Succ][Amss]	11,1
[SBA15][COOH] [AmSS]	6,8
[Kit6] [COOH] [AmSS]	8,3
[SBA15][MPTES] [HNA]	3,5
[Kit 6][AmSS]	15

Tabelle 1: Kohlenstofffaktor in %

Der pH-Wert wurde mit dem Gerät pH-Meter Lab 850 von SI Analytics ermittelt. Für einige Proben konnte kein pH-Wert ermittelt werden, da nach der FAAS-Analyse nicht mehr genug Probenvolumen für die Bestimmung zur Verfügung stand.

3.6.2. Versuche [Kit6][AmSS]

Die Versuche mit [Kit6] [AmSS] wurden in Form von Triplikaten durchgeführt. Die Einwaage je Probe mit 20mg Material, die Konzentration an Schwermetall in der Lösung mit 1mg/l und das Volumen der hinzugegebenen Lösung mit 5ml blieben gleich wie bei den Vorversuchen. Der pH-Wert wurde mit NaOH und HNO₃ auf 6 eingestellt. Die Versuche wurden wieder mit Kupfer, Zink, Cadmium und Silber durchgeführt. Zusätzlich wurden auch die Extraktionseffizienz von [Kit6][AmSS] für Blei (Fluka), Nickel (Fluka), Kobalt (Fluka), Platin (VWR Chemicals), Indium (Alfa Aesar), Neodym (Alfa Aesar) und Europium (Alfa Aesar) bestimmt. Die Ausgangslösungen für diese Metalle hatten wieder eine Konzentration von 1g/l. Die Platinlösung wurde im Gegensatz zu den anderen Metallen mit einer 2% HCL Lösung verdünnt. Diese wurde durch die Verdünnung aus einer 34-37% HCl Lösung (Fisher Chemical) mit Milli-Q Wasser hergestellt. Es wurden dabei die Extraktionseigenschaften von [Kit 6] und [Kit 6][AmSS] untersucht. Die Extraktionsdauer betrug im Gegensatz zu den Vorversuchen eine Stunde. Für die FAAS und die TXRFA wurden die Proben nun direkt nach dem Abzentrifugieren mit 20 µl konzentrierter HNO₃ versetzt. Für die GFAAS wurden die Proben mit 2% HNO₃ verdünnt, wie bei den Methoden im Kapitel GFAAS beschrieben. Die Versuche

mit Silber wurden wieder in Kunststoffubes durchgeführt. Auch die Versuche mit Indium wurden in Kunststoffubes durchgeführt. Die restliche Durchführung der Versuche erfolgte analog zu den Vorversuchen. Bei Blei wurde der Versuch wiederholt. Es wurden bei einem Triplikat das Material [Kit 6][AmSS] dreimal gewaschen mit 5 ml Milli-Q Wasser. Zwischen den Schritten und am Ende wurde die Waschlösung 10 min bei 6000 min^{-1} Umdrehungen zentrifugiert und abpipettiert. Der erste Versuch mit Indium musste abgebrochen werden, da in der Referenzprobe Indium nicht mehr nachweisbar war. Beim zweiten Versuch wurde als Ausgangs-pH-Wert nicht 6 sondern 3,5 gewählt. Da bei den Proben ein Anstieg des pH-Wertes erwartet worden war, wurde bei einer Probe ein pH-Wert von 5,5 eingestellt, welche statt den Referenzproben für die Berechnung der Extraktionseffizienz herangezogen worden ist.

4. Ergebnisse

4.1. Ergebnisse Vorversuche

4.1.1. Cadmium pH-Wert nicht eingestellt

Die Extraktion wurde mit [Kit 6][COOH][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS] und den jeweiligen Zwischenprodukten durchgeführt. Es kam bei keiner Probe mit den Endprodukten zu einer nennenswerten Extraktion von Cadmium aus der Lösung. Bei den Proben mit den Zwischenprodukten [Kit 6][COOH] und [SBA 15][COOH] konnte eine Abnahme der Konzentration von Cadmium in der Lösung beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

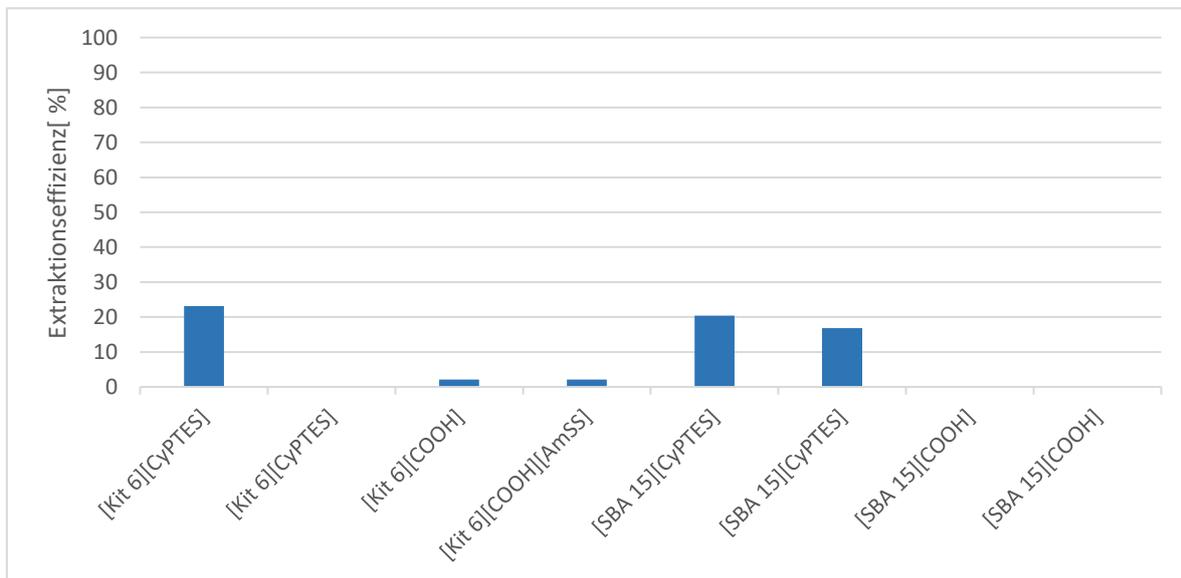


Abbildung 5: Extraktionseffizienz von [Kit 6][COOH][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Cadmium

Cd	EE [%]
[Kit 6][CyPTES]	1,1
[Kit 6][CyPTES]	2,1
[Kit 6][COOH]	23,2
[Kit 6][COOH][AmSS]	0,0
[SBA 15][CyPTES]	2,1
[SBA 15][CyPTES]	2,1
[SBA 15][COOH]	20,4
[SBA 15][COOH]	16,8
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,0
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,0

Tabelle 2: Extraktionseffizienz von [Kit 6] [COOH] [AmSS], [SBA 15] [COOH] [AmSS] und deren Zwischenprodukte für Cadmium

4.1.2. Kupfer pH-Wert nicht eingestellt

Bei Kupfer wurde der Versuch mit [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA15][APTES][Succ][AmSS] und deren Zwischenstufen ausgeführt. Auffällig ist, dass die Kupferkonzentration in der Lösung bei den Proben mit den Zwischenprodukten [Kit6][APTES] und [SBA 15][APTES] stark abnahm. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse aufgelistet.

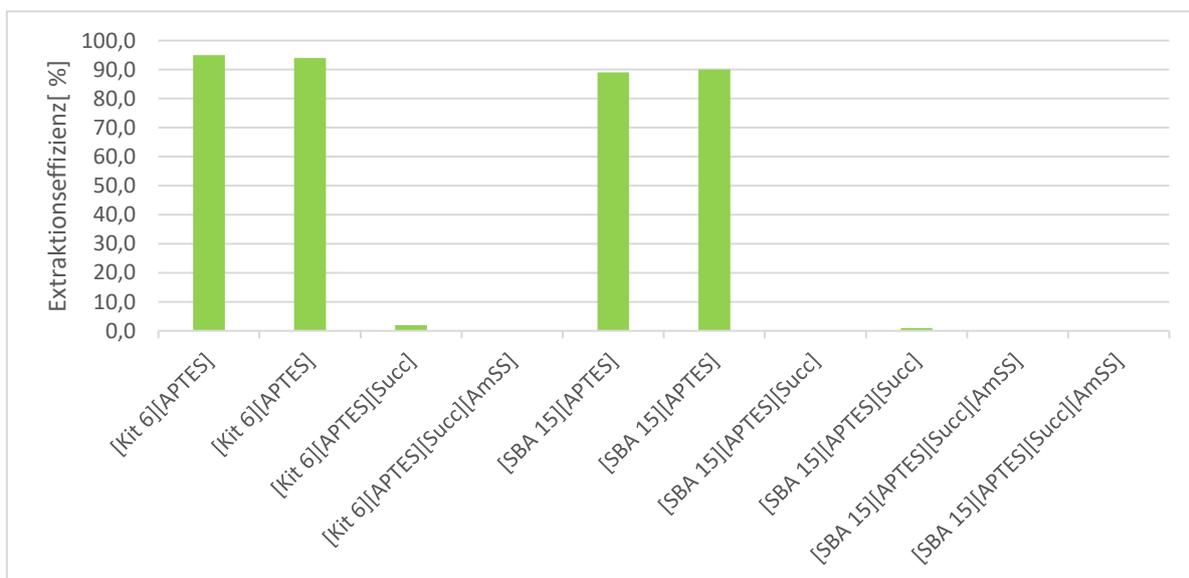


Abbildung 6: Extraktionseffizienz von [Kit 6][APTES][Succ] [AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Kupfer

Cu	EE [%]
[Kit 6][APTES]	95,0
[Kit 6][APTES]	94,1
[Kit 6][APTES][Succ]	2,0
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,0
[SBA 15][APTES]	89,1
[SBA 15][APTES]	90,1
[SBA 15][APTES][Succ]	0,0
[SBA 15][APTES][Succ]	1,0
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,0
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,0

Tabelle 3: Extraktionseffizienz von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Kupfer

4.1.3. Kupfer pH 6

Für die Versuche mit Kupfer wurden die pH-Werte der Lösungen der gemessen, bei denen die Extraktionsversuche mit den Endprodukten durchgeführt wurden. Dabei blieb der pH-Wert beim Einsatz von [SBA15][COOH][AmSS] annähernd gleich. Aufgrund des gleichen pH-Wertes mit der Ursprungslösung kann eine Niederschlagsbildung ausgeschlossen werden. Die Extraktionseffizienz betrug dabei 68%. Einen geringen Anteil hat das Grundmaterial [SBA15][CyPTES] extrahiert. Bei [Kit 6][APTES][Succ][AmSS] sank der pH-Wert auf 4. Bei [SBA15] [MPTES][HNA] und [Kit6][APTES] stieg der pH-Wert stark an auf den pH-Wert 9,9 und Kupfer war in der Lösung nicht mehr nachweisbar. Es wurde die Entscheidung bei den folgenden Versuchen getroffen, auch den pH-Wert der Zwischenstufen zu messen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 aufgelistet.

In dem Diagramm wird die Extraktionseffizienz für jedes Material in Form von vertikalen Balken dargestellt. Die pH-Werte werden als Punkte dargestellt. Die Achse für den pH-Wert befindet sich auf der rechten Seite des Diagramms.

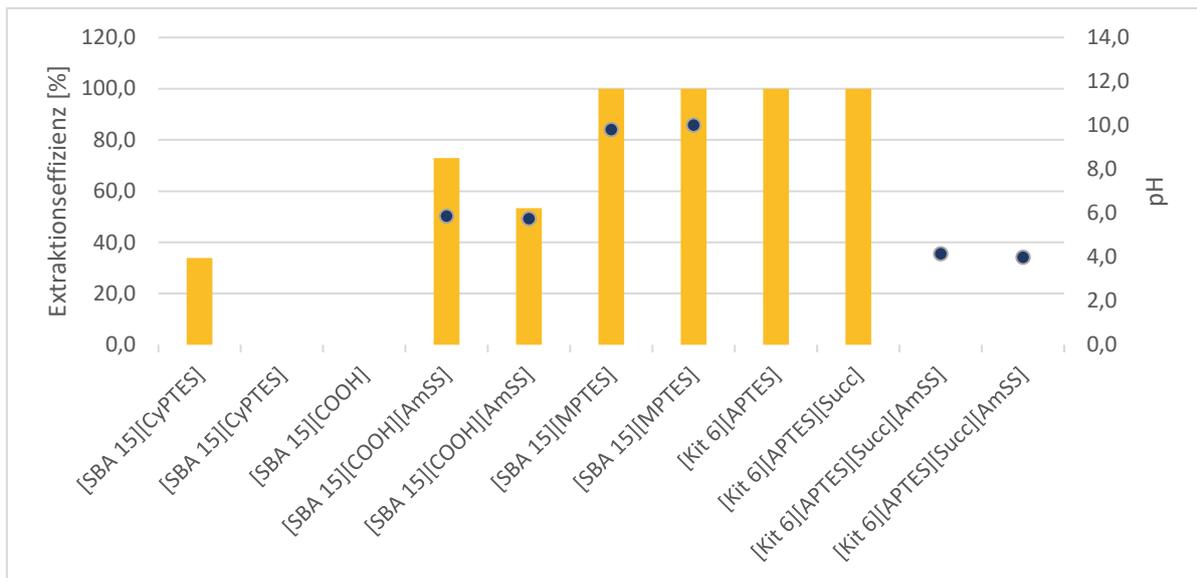


Abbildung 7: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Kupfer

Cu pH 6	EE [%]	pH	TOC [mg/l]	TOC [%]
[SBA 15][CyPTES]	33,8		<LOD	
[SBA 15][COOH]	0,0		<LOD	
[SBA 15][COOH][AmSS]	72,9	5,9	4,9	1,9
[SBA 15][MPTES]	53,4	5,7	6,4	2,5
[Kit 6][APTES]	>95,0	9,8	73,1	54,0
[Kit 6][APTES][Succ]	>95,0	10,0	86,3	60,7
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,0	4,2	7,2	
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,0	4,0	<LOD	
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,0	4,0	3,0	0,7

Tabelle 4: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Kupfer

4.1.4. Zink pH 6

Die pH-Werte änderten sich bei [SBA15][APTES] auf 8,7, bei [SBA15][MPTES][HNA] auf 9,8 und bei [Kit6] [APTES][Succ][AmSS] auf 4. Bei den restlichen Materialien verblieb er im Bereich zwischen 5 und 6. Die Extraktionseffizienz lag dabei für [SBA15][APTES][Succ] und bei [SBA15][APTES][Succ][AmSS] bei rund 45 %. Die [AmSS] Gruppe hatte hier keinen signifikanten Einfluss auf die Extraktionseffizienz. Die Extraktionseffizienz von [SBA15][COOH][AmSS] betrug 30%, wobei auch das Material [SBA15][COOH] eine Extraktionseffizienz von 12 % aufweist. Die Ergebnisse stehen in der Tabelle 5.

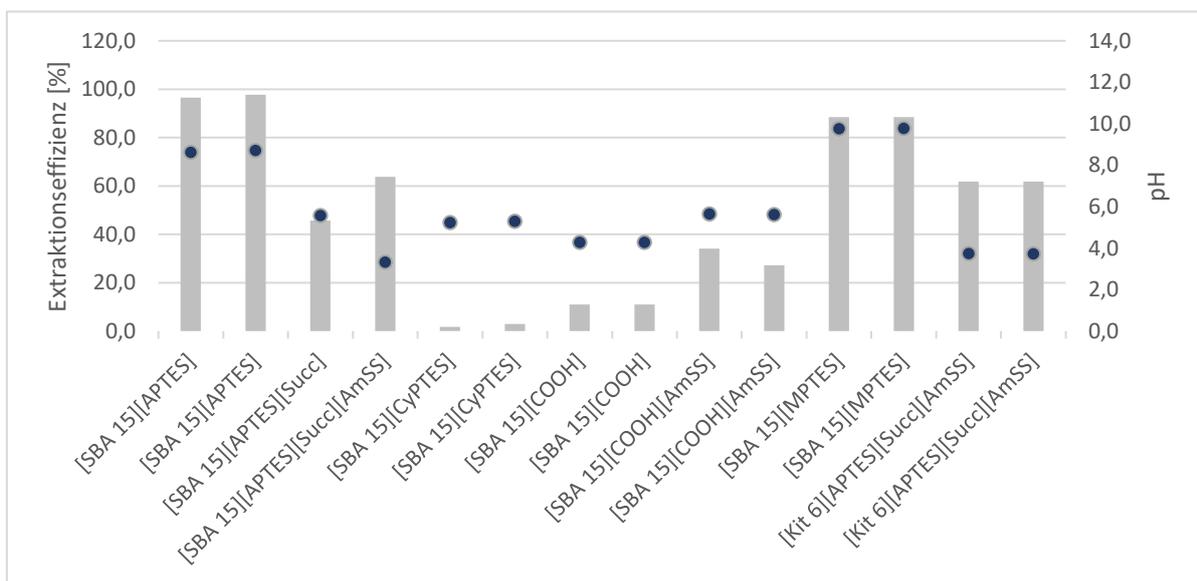


Abbildung 8: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Zink

Zn pH 6	EE [%]	pH	TOC [mg/l]	TOC [%]
[SBA 15][APTES]	>95	8,6		
[SBA 15][APTES]	>95	8,7		
[SBA 15][APTES][Succ]	45,7	5,6		
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	63,8	3,3	15,1	3,5
[SBA 15][CyPTES]	1,7	5,2		
[SBA 15][CyPTES]	2,9	5,3		
[SBA 15][COOH]	11,0	4,3		
[SBA 15][COOH]	11,0	4,3		
[SBA 15][COOH][AmSS]	34,1	5,7	9,6	3,7
[SBA 15][COOH][AmSS]	27,2	5,6	9,8	3,8
[SBA 15][MPTES]	88,4	9,8	50,6	36,9
[SBA 15][MPTES]	88,4	9,8	48,9	36,1
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	61,8	3,8	8,1	1,9
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	61,8	3,7	9,0	2,1

Tabelle 5: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Zink

4.1.5. Cadmium pH6

Die Proben mit [SBA15][MPTES][HNA] sind nach der Extraktion in zwei Teile geteilt worden. Dabei wurde ein Teil mit 20µl konzentrierter HNO₃ angesäuert. Anschließend wurden die Proben ebenso wie die anderen Proben zentrifugiert und die Lösung abpipettiert. Auf die Messung des pH-Wertes bei den Proben mit [SBA15][MPTES][HNA] musste aufgrund des geringen Probenvolumens verzichtet werden, da diese Proben für die Ansäuerung geteilt wurden. Da sich die pH-Wertveränderung bei allen Metallen gleich verhält, kann von einem pH-Wert von 10 ausgegangen werden. Bei der angesäuerten Probe war bei der Messung ein großer Teil von Cadmium wieder in Lösung. Bei [SBA15][APTES] und [SBA15][APTES][Succ] verhielt sich Cadmium gleich wie die übrigen Metalle. [SBA15][COOH][AmSS] extrahierte Cadmium zu 53%. Das Material [SBA15][COOH] extrahierte 12%. Nachzulesen sind die Ergebnisse in Tabelle 6.

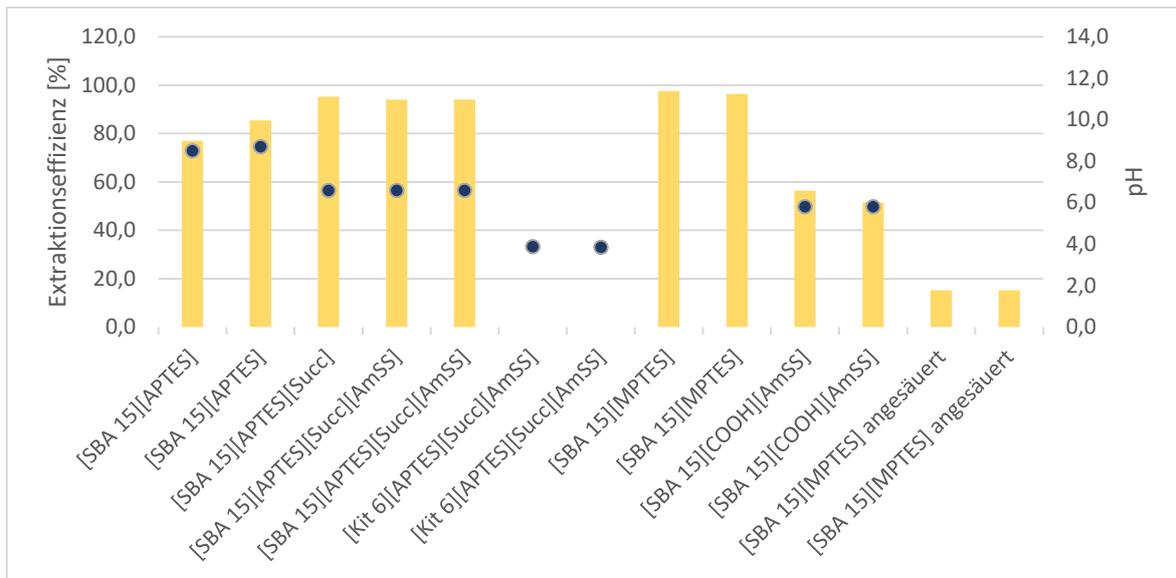


Abbildung 9: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MP TES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Cadmium

Cd pH 6	EE [%]	pH	TOC [mg/l]	TOC [%]
[SBA 15][APTES]	77,0	8,5		
[SBA 15][APTES]	85,5	8,7		
[SBA 15][APTES][Succ]	>95	6,6		
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	93,9	6,6	8,8	2,0
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	93,9	6,6	6,0	1,6
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,0	3,9	7,1	1,6
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,0	3,9	<LOD	
[SBA 15][MP TES]	>95		50,6	37,9
[SBA 15][MP TES]	>95		48,9	45,8
[SBA 15][COOH][AmSS]	56,4	5,8	4,4	1,6
[SBA 15][COOH][AmSS]	51,5	5,8	3,9	1,4
[SBA 15][MP TES] angesäuert	15,2		50,6	37,9
[SBA 15][MP TES] angesäuert	15,2		48,9	45,8

Tabelle 6: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MP TES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Cadmium

4.1.6. Silber pH6

Für Silber standen die meisten Zwischenprodukte und [SBA15][MPTES][HNA] nicht mehr zur Verfügung. Die Proben mit [Kit6][APTES] und [SBA15][APTES] verhielten sich gleich wie bei den anderen Metallen. [Kit6][APTES][Succ][AmSS] und [SBA15][APTES][Succ] zeigten eine geringere Extraktionseffizienz als bei den anderen Metallen, wobei wieder die Zwischenprodukt mit [Succ] besser extrahierten. [SBA15][APTES][Succ][AmSS] extrahierte nicht. Die pH-Wertveränderungen verhielten sich analog zu den anderen Metallen. [SBA15][COOH][AmSS] hat eine Extraktionseffizienz von 50%.

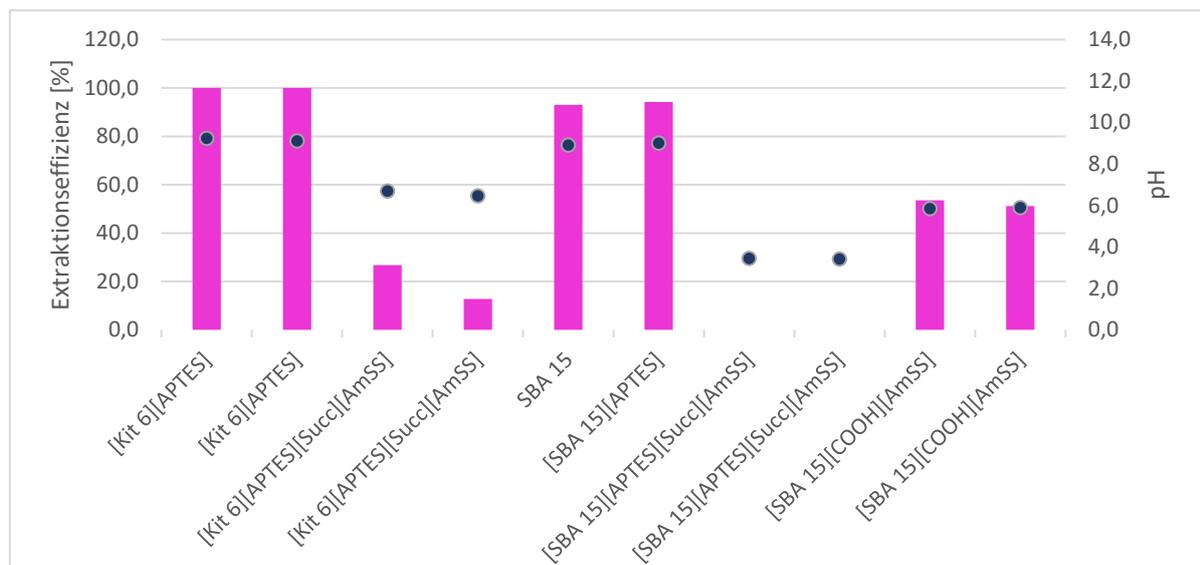


Abbildung 10: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Silber

Ag pH 6	EE [%]	pH	TOC [mg/l]	TOC [%]
[Kit 6][APTES]	>99	9,2		
[Kit 6][APTES]	>99	9,1		
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	26,7	6,7	3,9	0,9
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	12,8	6,5	2,1	1,0
SBA 15	93,0	8,9		
[SBA 15][APTES]	94,2	9,0		
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,0	3,5	8,9	2,0
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,0	3,4	8,9	2,0
[SBA 15][COOH][AmSS]	53,5	5,9	8,2	3,0
[SBA 15][COOH][AmSS]	51,2	5,9	8,3	3,0

Tabelle 7: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Silber

4.2. Ergebnisse Versuche [Kit6] [AmSS]

Die Standardabweichungen der Extraktionseffizienz und des relativen TOC-Wertes werden für alle Metalle in den Tabellen 14-18 im Anhang angegeben. Das Leaching bezieht sich immer auf die Proben mit [Kit 6][AmSS], da [Kit 6] keinen organischen Kohlenstoff enthält.

4.2.1. Cadmium pH 6

Cadmium konnte in den Proben mit [Kit6][AmSS] nicht mehr nachgewiesen werden. Das Grundmaterial [Kit 6] zeigte eine geringe Extraktionseffizienz von 6,4%. Der pH-Wert änderte sich bei [Kit6][AmSS] von 6 auf 6,4 und bei [Kit 6] von 6 auf 5,1. Das Leaching von [Kit6][AmSS] beträgt 6,9 %.

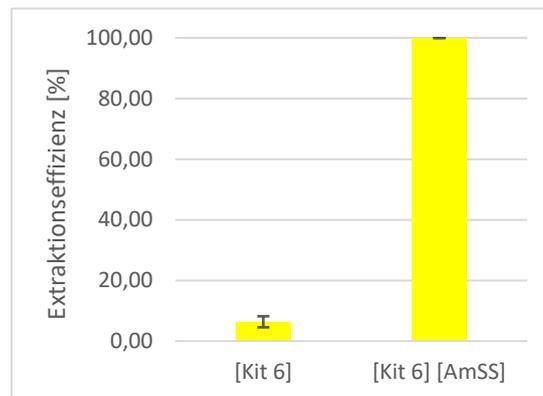


Abbildung 11: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Cadmium

4.2.2. Kupfer pH 6

Die Extraktionseffizienz von [Kit6][AmSS] für Kupfer beträgt 94,4 % gegenüber 6,4% von [Kit6]. Die pH-Werte gleichen denen von Cadmium, nachdem der Versuch durchgeführt worden war. Für [Kit6][AmSS] betrug er 6,4 und für [Kit 6] 5,1. Nach der Extraktion ließ sich ein Leaching von 7,11 % nachweisen.

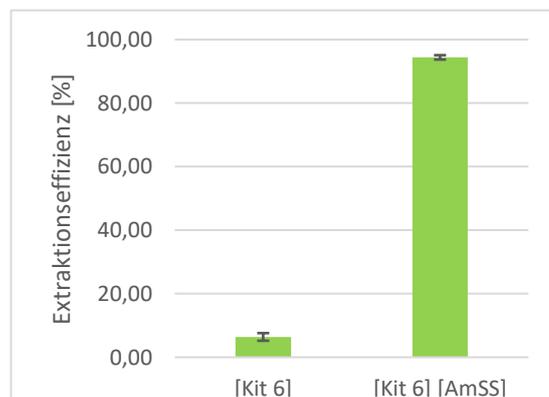


Abbildung 12: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Kupfer

4.2.3. Zink

Die Konzentration von Zink lag unter dem LOD Wert bei der Extraktion mit [Kit6][AmSS], womit die Extraktion quantitativ war. [Kit 6] weist eine Extraktionseffizienz von 7,7 % auf. Die pH-Werte änderten sich beim Versuch von 6 auf 6,3 für [Kit6][AmSS] und auf 5,0 für [Kit 6]. Das Leaching beträgt 8,7 %.

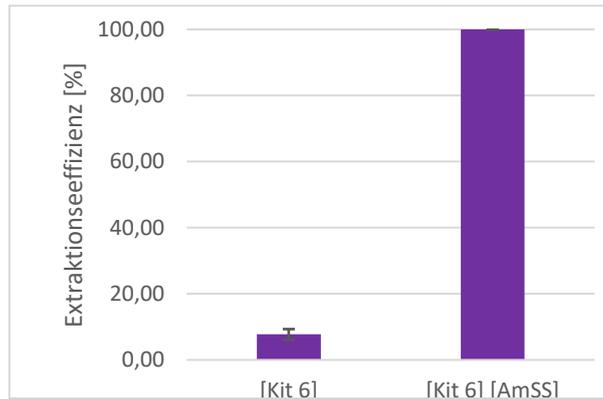


Abbildung 13: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Zink

4.2.4. Silber

Bei Silber beträgt die Extraktionseffizienz von [Kit6][AmSS] 80% und von [Kit 6] 2,22%. Der pH-Wert änderte sich bei [Kit6][AmSS] von 6 auf 6,4 und bei [Kit 6] von 6 auf 3,7. Das Leaching für [Kit6][AmSS] beträgt 6,9 %.

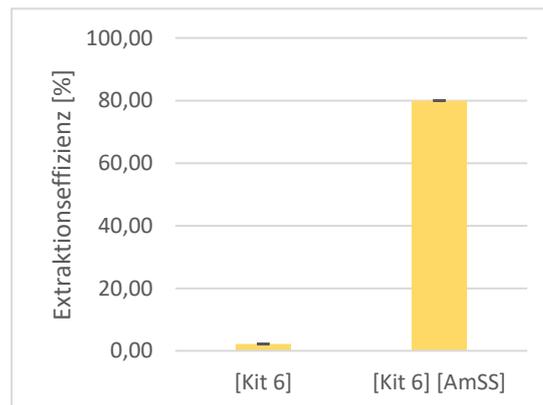


Abbildung 14: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Silber

4.2.5. Blei

Für [Kit 6] kann keine Extraktionseffizienz angegeben werden, da einerseits im Gegensatz zu den vorherigen Metallen, bei denen die Konzentration in der Referenzlösung nach dem Versuch nur geringfügig geringer war, die Konzentration in der Referenzlösung nur mehr 0,44 mg/l betrug. Die Konzentration der Proben mit [Kit 6] betrug nach dem Versuch 0,46 mg/l. [Kit 6][AmSS] weist gegenüber Blei eine Extraktionseffizienz von 91,7 % auf. Bei dem zweiten Versuch blieben die pH-Werte bei allen Proben gleich wie beim ersten Versuch. Auch die Proben mit den gewaschenen [Kit 6][AmSS] hatten nach dem Versuch einen pH-Wert von 6,4. Auch in diesem Versuch sank die Konzentration von Blei in der Lösung auf 0,58 mg^l⁻¹. Die Probe mit [Kit 6] hatte eine Konzentration von 0,73 mg^l⁻¹, womit der Unterschied noch deutlicher ausfällt. Die Extraktionseffizienz betrug für [Kit 6][AmSS] 88,7 % und für das gewaschene [Kit 6][AmSS] 88,3 %. Das Leaching betrug beim ersten und zweiten Versuch für [Kit 6][AmSS] 7,1 und 6,8 %. Bei den gewaschenen Proben mit [Kit 6] [AmSS] betrug der Wert 5%.

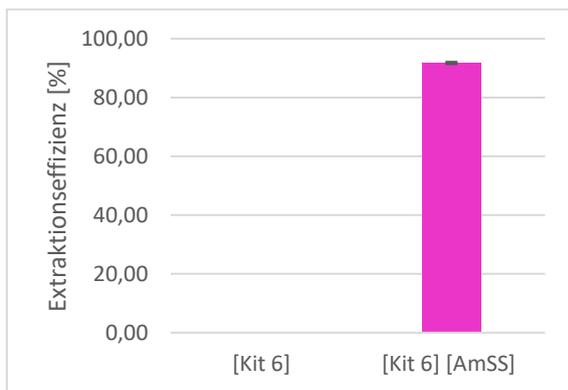


Abbildung 16: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Blei

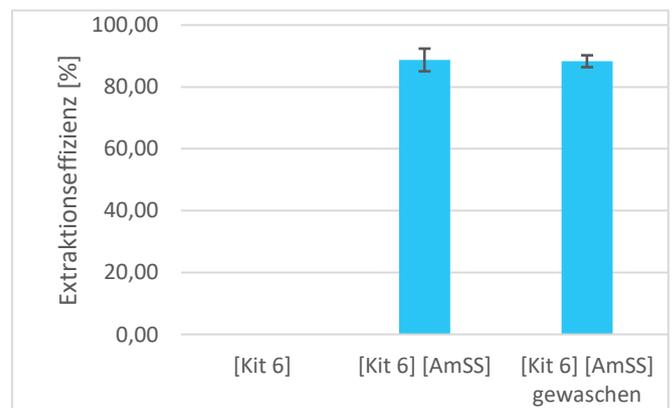


Abbildung 15: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Blei

4.2.6. Cobalt

Die Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] bezüglich Cobalts beträgt 96,1 %. Das Ausgangsmaterial [Kit 6] extrahierte 13 %. Der pH-Wert betrug nach dem Versuch bei den Proben mit [Kit 6] 5,2 und mit [Kit 6] [AmSS] 6,4. Das Leaching beträgt 6,6 %.

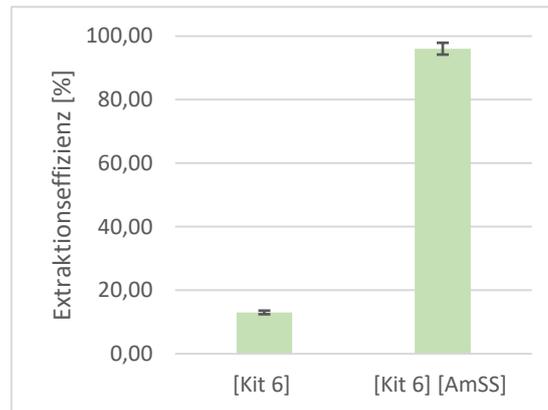


Abbildung 17: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Cobalt

4.2.7. Nickel

Die Proben mit [Kit 6][AmSS] zeigten eine Extraktionseffizienz von 93,3 % und die mit [Kit 6] von 4,1 %. Die pH-Werte lagen bei 6,4 für [Kit 6] [AmSS] und bei 5,2 für [Kit 6]. Der Leachingwert lag bei 6,25 %.

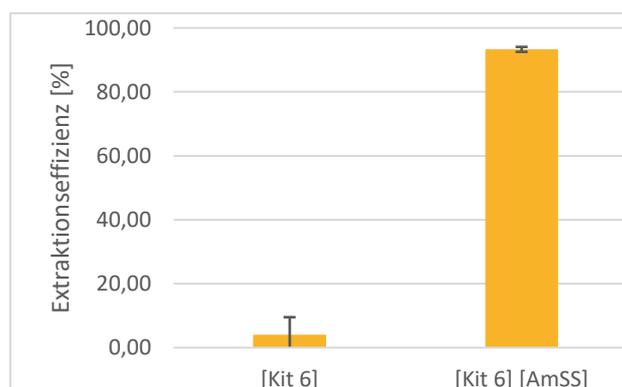


Abbildung 18: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Nickel

4.2.8. Indium

Die Konzentration in der Referenzlösung mit pH 5,5 weicht mit 0,88 mg/l nur unwesentlich von der Konzentration der Referenzlösungen mit pH 3,5 ab, welche 0,94 mg/l beträgt. Dadurch kann eine zuverlässige Angabe über Extraktionseffizienz gemacht werden. Statt der Konzentration der Referenzlösung, welche auch als Feedlösung für die Proben mit [Kit 6] und [Kit 6][AmSS] herangezogen worden ist, wurde der pH-Wert der Referenzlösung auf 5,5 eingestellt. [Kit 6] hatte eine Extraktionseffizienz von 89,8 % für Indium, wohingegen [Kit 6] [AmSS] nur eine Extraktionseffizienz von 84,6 % aufweist. Die pH-Werte änderten sich vom Ausgangs-pH-Wert 3,5 auf 3,2 für die Proben mit Kit 6 und auf 5,8 für Proben mit [Kit 6] [AmSS]. Der Wert für das Leaching ist mit 14,3 % bei [Kit 6] [AmSS] signifikant höher als bei anderen Metallen.

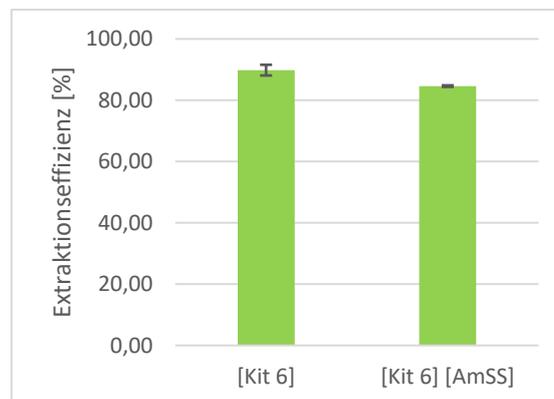


Abbildung 19: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Indium

4.2.9. Platin

Die Versuche mit Platin wurden in HCl saurer Lösung durchgeführt. Platin konnte weder von [Kit 6] noch von [Kit 6][AmSS] nennenswert extrahiert werden. die Extraktionseffizienz von [Kit 6] beträgt 2,6% und die von [Kit 6][AmSS] beträgt 9%. Das Leaching ist mit einem Wert von 11,2 % signifikant höher. Der pH-Wert stieg bei den Proben mit [Kit 6] von 6 auf 6,4 und sank bei den Proben mit [Kit 6][AmSS] auf 5,2.

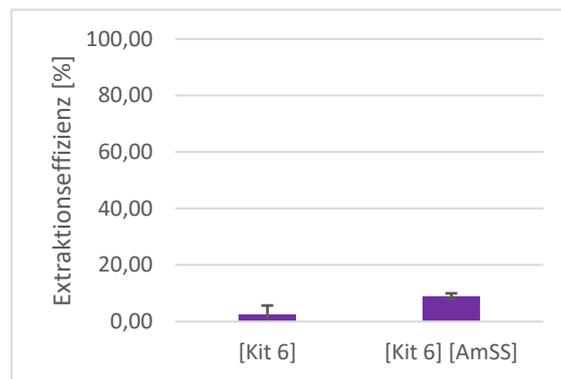


Abbildung 20: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Platin

4.2.10. Europium

[Kit 6] konnte 60,4 % extrahieren, während [Kit 6][AmSS] 93,3 % extrahieren konnte. Der pH-Wert stieg von 6 auf 6,9 bei [Kit 6][AmSS], während er bei [Kit 6] auf 5,4 sank. Das Leaching beträgt 4,8 %.

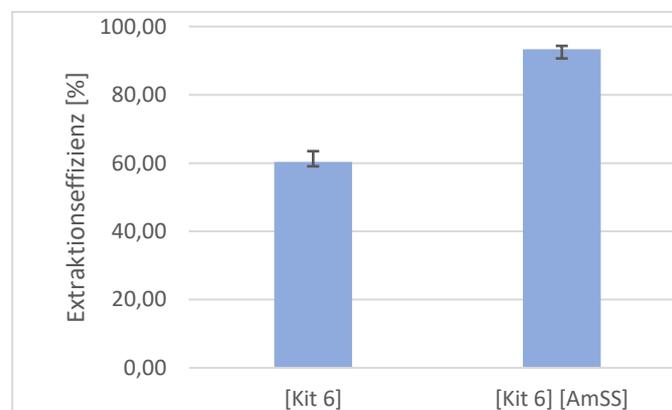


Abbildung 21: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Europium

4.2.11. Neodym

Die Extraktionseffizienz von [Kit 6] für Neodym beträgt 38,9 %, während sie bei [Kit 6][AmSS] 93,2% beträgt. Die pH-Werte änderten sich bei Kit 6 von 6 auf 5,6 und bei [Kit 6][AmSS] von 6 auf 7. Der Wert für das Leaching beträgt 6,1 %.

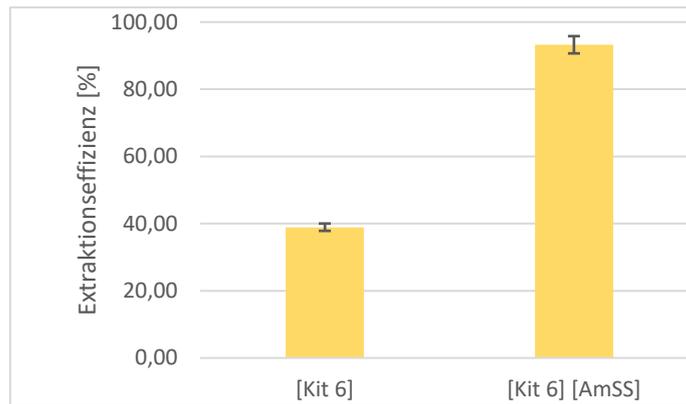


Abbildung 22: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Neodym

5. Diskussion

5.1. Extraktion

Das Hauptaugenmerk lag bei dieser Arbeit dabei, die Extraktionseffizienz von funktionalisierten mesoporösen Silikaten für verschiedene Metalle zu untersuchen. Die mesoporösen Silikate wurden dabei mit funktionellen Gruppen funktionalisiert, die als Anionen in Ionischen Flüssigkeiten, die Affinität von diesen für einige Schwermetalle erhöhte. Namentlich sind dies die 4-Aminosalicylsäure und 7-Bromo-3-Hydroxy-2-napthoat, wobei die Amino- und die Bromgruppe für die Verbindung mit den mesoporösen Materialien SBA 15 und Kit 6 genutzt wurden.

Bei den Vorversuchen zeigte sich durch die hohen Leachingwerte, dass 7-Bromo-3-Hydroxy-2-napthoat nicht an SBA 15 gebunden wurde. Aus diesem Grund wird dieses Material nicht weiter behandelt. Bei den Versuchen zeigte sich, dass die Zwischenprodukte [Kit 6]- und [SBA 15][APTES][Succ] nicht schlechter extrahierten, wie die eigentlich hierfür vorgesehen Materialien. In Bezug auf die Extraktionseffizienz können die Salicyl- und die Succinatgruppe aber nicht verglichen werden, da bei den Materialien in den Vorversuchen nur geringe Mengen an 4-Aminosalicylsäure kovalent gebunden wurden. Dabei konnten [Kit 6][COOH][AmSS] die Metalle Kupfer, Cadmium und Silber mit um die 50% extrahieren. Einzig bei Zink war das Extraktionsergebnis mit 35% schlechter.

Bei den Versuchen mit [Kit 6][AmSS] und [Kit 6] zeigte sich bei Cd, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Eu und Neodym eine Extraktionseffizienz von [Kit 6][AmSS], die über 90% lag. Eu und Nd wurden auch von [Kit 6] mit je 40 und 60 % extrahiert. Silber zeigte mit 80 % eine geringere Extraktionseffizienz. Bei Indium war die Extraktionseffizienz von [Kit 6] besser als die von [Kit 6] [AmSS]. Welz et al. (1997) schreiben, dass bei Indium ab pH-Werten >3 Verluste durch Wandadsorption an Glaswänden auftritt. Bei pH-Werten > 4 schreibt er von Verlusten von 67 % in 24 Stunden. Aufgrund der großen Oberfläche von [Kit 6] lässt sich hiermit die hohe Extraktionseffizienz von 90 % erklären. Auch, dass [Kit 6][AmSS] schlechter extrahierte, belegt diese Aussage, da ein Teil der Silanolgruppen hier durch die Funktionalisierung nicht mehr verfügbar war. Platin konnte nicht extrahiert werden.

Bei den Versuchen zeigte sich, dass der pH-Wert starken Einfluss auf die Extraktion hat. In den Vorversuchen konnten die funktionalisierten mesoporösen Silikate zu Beginn nicht extrahieren. Erst als ein höherer pH-Wert eingestellt wurde, kam es zur Extraktion. Auch kam es bei einigen Endmaterialien zu keiner Extraktion, bei denen der pH- Wert während des

Versuches absank. Dies stimmt mit der Literatur, die sich mit der Adsorption von Schwermetallen beschäftigen überein. Die Papers die sich mit der Adsorption von Aktivkohle, biologischen Extraktionsmaterialien und mit der von funktionalisierten mesoporösen Silikaten beschäftigen, kommen zum Schluss das der pH-Wert der Faktor mit den größten Einfluss auf die Extraktion ist, wobei sich die Abhängigkeit von der Art des Schwermetalls und des eingesetzten Materials erheblich unterscheidet (Calero et al. 2013) (El Zayat et al. 2013) (Hajiaghababaei et al. 2013). So konnten [SBA 15]- und [Kit 6][APTES][Succ][AmSS] Zink bei einem pH-Wert von 3,9 mit je um die 61 % extrahieren, während bei den anderen Metallen die Extraktionseffizienz gegen Null ging. Für andere Materialien fehlt hier der Vergleich, da der pH-Wert bei diesen in der ungepufferten Lösung nicht so stark abfiel. Als Hauptursache für die schlechte Adsorption von Schwermetallen bei geringen pH-Werten nennt die Literatur die elektrostatische Abstoßung durch die positiv geladene Oberfläche. Als weiterer Faktor wird die Konkurrenz zwischen Hydroniumionen und Metallionen bei geringen pH-Werten bei (Farooq et.al 2010) genannt.

Farooq et al. (2010) beschreibt, dass sich mit der Veränderung des pH-Wertes auch die Chemie der Lösung verändert. Die höhere Konzentration an OH⁻ Ionen führt dazu, dass Hydroxidionen mit Metallionen reagieren und die Metalle als Hydroxide ausfallen. Für Blei wird beschrieben, dass Blei bei pH-Werten zwischen 5,5 und 12,5 als Pb(OH)₂ (s) vorliegt. Dies erklärt auch die Abnahme der Bleikonzentration der Referenzprobe, die auf pH 6 eingestellt wurde. Der pH-Wert von pH 6 wurde vor allem aufgrund der Ergebnisse der Vorversuche gewählt. Da diese Materialien aufgrund der geringen Konzentration an AmSS allgemein eine schlechte Extraktionseffizienz zeigten. Es müsste daher untersucht werden, wie weit bei [Kit 6][AmSS] der pH-Wert abgesenkt werden kann, um eine EE% von an die 100% aufrechtzuerhalten.

Zhu et al. (2016) untersuchten hierbei auch die Abhängigkeit von der Ionenstärke, indem sie Na⁺ Ionen in Form von NaNO₃ in verschiedenen Konzentrationen den Proben zusetzten. Sie konnten dabei nachweisen, dass es bei der Änderung der Konzentration bis 0,1 mol/l zu einer geringen Abnahme kam und ab dieser Konzentration die Extraktionseffizienz nicht mehr weiter sank. Sie leiten daraus ab, dass die Bildung von inner Sphere Komplexen der Hauptmechanismus für die Extraktion ist, da Ionenaustausch und die Bildung von outhersphere Komplexen auch stark von der Ionenstärke abhängen.

Dass Platin nicht extrahiert wurde, würde diese Theorie stärken, da die Extraktionsversuche mit Platin in HCl saurer Lösung durchgeführt worden sind. Dies deutet ebenfalls darauf hin,

dass durch die Komplexbildung von Pt(II) mit den Chloridionen die Absorption durch eine koordinierte Bindung mit [Kit6] [AmSS] verhindert wird. Riedel et al. (2011). Hier wäre es aber notwendig weitere Extraktionsversuche mit Komplexbildnern durchzuführen bzw. durch Einstellen der Ionenstärke mit NaCl um die Auswirkungen in Bezug auf die Cl⁻ Ionen überprüfen zu können.

Das von Egorov et al. (2010) publizierte Paper weist daraufhin, dass das Salicylation, welches dem an das Mesoporöse Silikat funktionalisierte 4-Aminosylicat ähnlich ist, eine geringere Komplexbildungskonstante für Nickel hat, welche sich auch bei der Extraktion durch die Ionische Flüssigkeit belegt, wo das Salicylation als Anion eingesetzt wurde. Das abweichende Ergebnis kann aber auch damit erklärt werden, da die Extraktion außer bei den genannten Ausnahmen bei jedem Metall sehr gut funktionierte. Bei Hajiaghababaei et al.(2013) zeigte sich bei den Metallen Blei, Kupfer Zink und Cadmium eine quantitative Extraktion. Erst bei geringeren Mengen Adsorbens kam es zu deutlichen Unterschieden in der Extraktionseffizienz.

5.2. Leaching

Das Material [SBA 15][COOH][AmSS], welches relativ gut extrahierte, wies bei den verschiedenen Metallen Leachingwerte zwischen 1,4 und 4% auf. Bei [Kit 6][AmSS] lagen die relativen TOC-Werte zwischen 6 und 7% bei den meisten Metallen. Bei Europium war der Wert mit 4,8% geringer. Der relative TOC-Wert der Proben mit gewaschenen [Kit 6][AmSS] betrug 5 % und war somit nur geringfügig geringer als der der normalen Proben mit 6,8% bei der Bleiextraktion, womit keine Aussage darüber gemacht werden kann, ob noch nicht gebundenen organischer Kohlenstoff im Material vorhanden war. Bei Indium und Platin waren die Werte mit 14,3 für In und 11,2 % für Platin signifikant höher. Gemeinsam mit der besseren Extraktion von [Kit 6] und der starken Affinität für Indium für Silikate, wie bereits bei der Extraktion beschrieben, deutet dies darauf hin, dass Indium die kovalenten Bindungen von APTES während der Extraktion angriff. Daraus kann geschlossen werden, dass sich funktionalisierte mesoporöse Silikate für die Extraktion von Indium nicht eignen. Der Leachingwert für Platin erhärtet die Theorie, dass es mit den Cl⁻ Ionen zu einer Konkurrenz bei der Komplexbildung kam. In der Literatur wurde das Leaching von funktionalisierten mesoporösen Materialien nicht behandelt. Somit ist ein Vergleich an dieser Stelle leider nicht möglich.

Im Vergleich zu den ionischen Flüssigkeiten sind die Leachingwerte sehr hoch. Pirkwieser et al. (2018) publizierten hier Leachingwerte von 0,23 bis 0,35 % bei TSIL's mit Hydroxynaphthoat als Anion bei Verwendung von destilliertem Wasser. Die Konzentration an Schwermetallen war dabei gleich hoch wie bei den Versuchen dieser Arbeit. Durch die geringere Menge an funktionalisierten mesoporösen Silikaten, welche bei den Versuchen verwendet wurde und den geringeren Anteil an organischen Kohlenstoff von diesen, sind die Unterschiede im TOC Wert nicht ganz so hoch aber doch deutlich höher. Pirkwieser hatte dabei in den Lösungen nach der Extraktion TOC Werte um die 20 mg/l, während sie bei den Versuchen in dieser Arbeit bei den meisten Metallen um die 40 mg/l bewegte.

6. Literaturverzeichnis

H. Blume, R. Horn, S. Thiele-Bruhn (2011). Handbuch des Bodenschutzes. Bodenökologie und Bodenbelastung Vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen, Wiley-VCH.

K. Cammann (2001). Instrumentelle Analytische Chemie, Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung, Spektrum Akademischer Verlag.

M. Calero, A. Pérez, G. Blázquez, A. Ronda, M. Martín-Lara (2013). “Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead.” *Ecological Engineering* 58:344– 354.

H. Chen, G. Dai, J. Zhao, A. Zhong, J. Wu, H. Yan (2010). “Removal of copper(II) ions by a biosorbent-Cinnamomum camphora leaves powder.” *Journal of Hazardous Materials* 177:228–236.

M. Dietz (2006) “Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do we stand?” *Separation Science and Technology* 41:2047-2063.

M. Dietz, J. Dzielawa (2001) “Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: Implications for the ‘greenness’ of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction.” *Chemistry Communication* 20:2124-2125.

V. Egorov, D. Djigailo, D. Momotenko, D. Chernyshov, I. Torocheshnikova, S. Smirnova, I. Pletnev (2010) “Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions.” *Talanta* 80:1177–1182.

M. El Zayat, E. Smith (2013) “Modeling of heavy metals removal from aqueous solution using activated carbon produced from cotton stalk.” *Water Science & Technology* 67:1612-1619.

F. Fan, D. Pan, H. Wu, T. Zhang, W. Wu (2017) "Succinamic Acid Grafted Nanosilica for the Preconcentration of U(VI) from Aqueous Solution." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56:2221–2228.

U. Farooq, M. Khan, M. Athar, J. Kozinski (2011). „Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium(II) ions from aqueous solution." *Chemical Engineering Journal* 171:400– 410.

U. Farooq, J. Kozinski, M. Khan, M. Athar (2010). "Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature." *Bioresource Technology* 101: 5043–5053.

U. Förstner (2008). *Umweltschutztechnik*, Springer.

Z. Gagnon, C. Newkirk, S. Hicks (2006) "Impact of Platinum Group Metals on the Environment: A Toxicological, Genotoxic and Analytical Chemistry Study." *Journal of Environmental Science and Health* 41:397–414.

S. Ge, X. He, J. Zhao, L. Duan, J. Gu, Q. Zhang, W. Geng (2017) "Removal of Cationic Dyes, Heavy Metal Ions, and CO₂ Capture by Adsorption on Mesoporous Silica HMS." *Water, Air, Soil & Pollution* 228: 460-470.

Y. Hu, J. Florek, D. Lariviere, F. Fontaine, F. Kleitz (2018) "Recent Advances in the Separation of Rare Earth Elements Using Mesoporous Hybrid Materials." *The Chemical Record* 18:1261–1276.

C. Janssen, N. Macías-Ruvalcaba, M. Aguilar-Martínez, Mark Kobra (2015) "Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application." *International Reviews in Physical Chemistry* 34:591-622.

S. Kim, J. Park, C. Lee (2013) "Surface-functionalized mesoporous silica nanoparticles as sorbents for BTEX." *Journal Porous Mater* 20:1087–1093.

- P. Lebed, K. de Souza, F. Bilodeau, D. Lariviere, F. Kleitz (2011) „Phosphonate-functionalized large pore 3-D cubic mesoporous (KIT-6) hybrid as highly efficient actinide extracting agent.” *Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 308:381–392.
- L. Hajiaghababaei, T. Tajmiri, A. Badiei, M. Ganjali, Y. Khaniani, G. Ziarani (2013) “Heavy metals determination in water and food samples after preconcentration by a new nanoporous adsorbent.” *Food Chemistry* 141:1916-1922.
- K. Lenz, G. Koellensperger, S. Hann, N. Weissenbacher, S. Mahnik, M. Fuerhacker (2007) “Fate of cancerostatic platinum compounds in biological wastewater treatment of hospital effluents.” *Chemosphere* 69:1765–1774.
- D. MacFarlane, M. Kar, J. Pringle (2017). *Fundamentals of Ionic liquids*, Wiley-VCH.
- M. Manoochehri, A. Asgharinezhad, N. Shekari (2015) “Synthesis, characterisation and analytical application of Fe₃O₄@SiO₂@polyaminoquinoline magnetic nanocomposite for the extraction and pre-concentration of Cd(II) and Pb(II) in food samples.” *Food Additives & Contaminants* 32:737-747.
- M. Naushad, Z. Allothman (2013). *Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction*, Nova Publishers.
- G. Pagano, M. Guida, F. Tommasi, R. Oral (2015) “Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements – Knowledge gaps and research prospects.” *Ecotoxicology and Environmental Safety* 115:40–48.
- P. Pirkwieser, J. A. López-López, W. Kandioller, B. Keppler, C. Moreno, F. Jirsa (2018) “Novel 3-Hydroxy-2-Naphthoate-Based Task-Specific Ionic Liquids for an Efficient Extraction of Heavy Metals.” *Frontiers in Chemistry* 6:172.
- M. Otto (2011). *Analytische Chemie*, Wiley-VCH.
- F. Reichl, J. Benecke (2002). *Taschenatlas der Ökotoxikologie. Substanzen, Wirkungen, Umwelt*, Thieme.

E. Riedel, C. Janiak (2011). *Anorganische Chemie*, De Gruyter.

G. Schwedt, T. Schmidt, O. Schmitz (2016). *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*, Wiley-VCH.

S. Shariati, M. Khabazipour, F. Safa (2016) "Synthesis and application of amine functionalized silica mesoporous magnetite nanoparticles for removal of chromium (VI) from aqueous solutions." *Journal Porous Mater* 24:129–139.

S. Sharma (2015). *Heavy Metals in Water. Presence, Removal and Safety*, Royal Society of Chemistry.

A. Stojanovic, M. Galanski, B. Keppler, D. Kogelnig, R. Krachler, C. Morgenbesser (2010). „Elimination prioritärer Metalle aus kommunalen Abwässern. Enbericht September 2010.“ Lebensministerium.

A. Stojanovic, B. Keppler (2012) "Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals." *Separation Science and Technology*, 47:189-203.

B. Sreenu, K. Imran, K. Seshaiyah, P. Sharma, A. Singh (2016) "Synthesis of new hybrid sorbent 2-mercaptobenzaldehyde SBA-15 and its application in solid phase extraction of Cd(II) from water and food samples." *Analytical Methods* 8:2947:2954.

O. Strubelt (1996). *Gifte in Natur und Umwelt. Pestizide und Schwermetalle, Arzneimittel und Drogen*, Spektrum Akademischer Verlag.

A. Visser, R. Swatloski, M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. Davis, R. Rogers (2001) "Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions." *Chemistry Communications* 1:135-136.

Y. Wang, L. Song, L. Zhu, B. Guo, S. Chen, W. Wu (2014). "Removal of uranium (VI) from aqueous solution using iminodiacetic acid derivative functionalized SBA-15 as adsorbents." *Dalton Transactions* 43:3739-3749.

J. Xiao, Y. Jing, Y. Yao, X. Wang, Y. Jia (2019) “Synthesis of amidoxime-decorated 3D cubic mesoporous silica via self-assembly co-condensation as a superior uranium(VI) adsorbent.” *Journal of Molecular Liquids* 277:843–855.

D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou (2013). *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH.

L. Zhu, X. Shi, L. Song, Y. Sun, S. Chen, W. Wu (2016) “Mesoporous silica (KIT-6) derivatized with hydroxyquinoline functionalities as a selective adsorbent of uranium(VI).” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 308:381-392.

7. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: [SBA 15] [MPTES] [HNA]	15
Abbildung 2: [SBA 15]- oder [Kit 6] [COOH] [AmSS]	16
Abbildung 3: [SBA 15]- oder [Kit 6] [APTES] [Succ] [AmSS].....	16
Abbildung 4: [Kit 6] [AmSS].....	17
Abbildung 5: Extraktionseffizienz von [Kit 6][COOH][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Cadmium.....	28
Abbildung 6: Extraktionseffizienz von [Kit 6][APTES][Succ] [AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Kupfer.....	29
Abbildung 7: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Kupfer	31
Abbildung 8: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES] [Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Zink.....	32
<i>Abbildung 9: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES] [Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Cadmium.....</i>	<i>34</i>
<i>Abbildung 10: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Silber</i>	<i>35</i>
Abbildung 11: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Cadmium	36
Abbildung 12: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Kupfer...	36
Abbildung 13: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Zink.....	37
Abbildung 14: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Silber.....	37
Abbildung 15: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Blei	38
Abbildung 16: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Blei	38
Abbildung 17: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Cobalt ...	39
Abbildung 18: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Nickel....	39
Abbildung 19: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Indium...	40
Abbildung 20: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Platin.....	41

Abbildung 21: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Europium
..... 41

Abbildung 22: Vergleich Extraktionseffizienz von [Kit 6] [AmSS] und [Kit 6] für Neodym 42

8. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kohlenstofffaktor in %.....	26
Tabelle 2: Extraktionseffizienz von [Kit 6] [COOH] [AmSS], [SBA 15] [COOH] [AmSS] und deren Zwischenprodukte für Cadmium.....	29
Tabelle 3: Extraktionseffizienz von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Kupfer.....	30
Tabelle 4: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15] [MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Kupfer	31
Tabelle 5: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES] [Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Zink.....	33
Tabelle 6: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES] [Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS], [SBA 15][MPTES][HNA] und deren Zwischenprodukte für Cadmium	34
Tabelle 7: Extraktionseffizienz sowie der pH-Wert nach der Extraktion von [Kit 6][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][APTES][Succ][AmSS], [SBA 15][COOH][AmSS] und deren Zwischenprodukte für Silber	35
Tabelle 8: Vorversuch Extraktionsergebnisse Cadmium	60
Tabelle 9: Vorversuch Extraktionsergebnisse Kupfer.....	60
Tabelle 10: Vorversuch Extraktionsergebnisse, pH-Wert, und TOC-Ergebnisse Kupfer pH 6	61
Tabelle 11: Vorversuch Extraktionsergebnisse, pH-Wert, und TOC-Ergebnisse Zink pH 6 ..	61
Tabelle 12: Vorversuch Extraktionsergebnisse, pH-Wert, und TOC-Ergebnisse Cadmium pH 6.....	62
Tabelle 13: Vorversuch Extraktionsergebnisse, pH-Wert, und TOC-Ergebnisse Silber pH 6	62
Tabelle 14: Extraktionsergebnisse Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym	63
Tabelle 15 pH-Werte Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym	64
Tabelle 16: TOC-Werte Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym	64
Tabelle 17: Extraktionseffizienz Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym	65

Tabelle 18: relative TOC-Werte Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym.....	65
--	----

Zusammenfassung

Der Eintrag von Schwermetallen durch den Menschen bedingt eine große Belastung für die Umwelt. Der Einsatz von funktionalisierten mesoporösen Silikaten ist eine Möglichkeit, mit der Schwermetalle aus wässrigen Lösungen extrahiert werden können. Für diese Arbeit wurden 4-Aminosalicylat und 3-Hydroxy-2-Naphthoat gewählt, weil sie sich bei der Extraktion von Schwermetallen als Anionen bei task specific ionic liquids bewährt haben. Problematisch bei den Ionischen Flüssigkeiten ist dabei das Leaching von Teilen der Ionischen Flüssigkeit.

Durch die Bindung von 4-Aminosalicylsäure und 7-Bromo-3-Hydroxy-2-Naphthoensäure an funktionalisierte mesoporöse Silikate soll das Leaching verringert werden. Die Hoffnung beruht dabei auf der Bindung dieser Gruppen an mesoporöse Silikate.

Das Ziel dieser Arbeit war es die von der Arbeitsgruppe Freddy Kleitz synthetisierten Materialien, die vom Institut Anorganische Chemie Funktionelle Materialien zur Verfügung gestellt wurden, bezüglich ihrer Extraktionseffizienz für verschiedenen Metalle zu untersuchen und das Leaching von diesen zu untersuchen.

Die Extraktionsversuche wurde mit 1mg/l Metalllösungen durchgeführt, deren pH-Wert auf 6 eingestellt worden ist. Bei den Vorversuchen, bei denen die Materialien [SBA15][APTES][Succ][AmSS], [Kit6][APTES][Succ][AmSS], [SBA15][COOH][AmSS], [Kit 6][COOH] [AmSS] und [SBA15][MPTES][HNA] untersucht worden sind, betrug die Extraktionsdauer 4 Stunden, während diese bei den Versuchen mit dem Material [Kit6][AmSS] 1 Stunde dauerten. [Kit 6] und [SBA15] bezeichnen das mesoporöse Silikat, während [AmSS] und [HNA] für die Liganden 4-Aminosalicylat und 3-Hydroxy-2-Naphthoat stehen. Die anderen Bezeichnungen geben Auskunft über die Moleküle die für die Verbindung zwischen dem Liganden und dem mesoporösen Silikat eingesetzt wurden. Nach den Extraktionsversuchen wurde die Konzentration der Proben mittels FAAS, GFAAS und TXRFA bestimmt und die Extraktionseffizienz berechnet. Für das Leaching wurden der TOC-Wert der Proben gemessen und der Kohlenstofffaktor mittels der Strukturformel und den Analysen aus der Thermogravimetrischen Analyse bestimmt. Die TGA wurde dabei von der Arbeitsgruppe um Freddy Kleitz durchgeführt.

In den Vorversuchen zeigte das Material [Kit 6][COOH][AmSS] bei Kupfer, Silber und Cadmium Extraktionseffizienzen von über 50%. Bei Zink lag der Wert bei ca. 30%. 7-Bromo-

3-Hydroxy-2-Napthoat konnte nicht an das mesoporöse Silikat gebunden werden. Dies zeigte sich auch durch die hohen TOC-Werte. Bei [SBA 15]- und [Kit 6][APTES][Succ][Amss] konnte nicht genügend 4-Aminosalicylat an das Material gebunden werden, wodurch die Extraktionseffizienz nicht besser war als bei dem Zwischenprodukt, welches über die Succinatgruppe extrahierte.

[Kit 6][AmSS] konnte die Metalle Cd, Cu, Zn, Ag, Pb, Co, Ni, Nd und Eu mit je über 90% extrahieren. Indium wurde bereits von dem Grundmaterial [Kit 6] zu 90 % extrahiert. Bei [Kit 6][AmSS] war die EE% sogar geringfügig weniger. Platin, bei dem die Versuche in HCl saurer Lösung durchgeführt wurden, konnte nicht extrahiert werden. Nd wurde von [Kit 6] mit 40% extrahiert, während Eu von [Kit6] mit 60% extrahiert worden ist. Dies dürfte auf die Wechselwirkungen mit den freien Silanolgruppen von [Kit 6] zurückzuführen sein.

Die Leachingwerte lagen für [Kit 6][AmSS] bei allen Metallen außer bei Indium und Platin bei ca. 6%. Bei Indium war der Wert mit 14% stark erhöht. Hier dürfte Indium mit der Silikatmatrix des Materials interagiert haben, sodass die Bindung zwischen mesoporösen Silikat und der Funktionalisierung beeinträchtigt worden ist. Bei Platin war der Wert mit 12 % ebenfalls stark erhöht. Dies dürfte auf die Konkurrenzreaktion mit der Bildung von Chloridkomplexen des Platins zurückzuführen sein. Die Ergebnisse von Platin würden auch die hohen Leachingwerte bei den anderen Metallen erklären. Hier dürfte es im Zusammenhang mit der Komplexbildung zur Abspaltung der Funktionalisierung bzw. des Liganden gekommen sein.

Die Versuche haben gezeigt, dass das Material zwar bei den meisten Metalle sehr gute Extraktionseffizienzen aufweist. Die hohen Leachingwerte erfordern aber weitergehende Untersuchungen bezüglich der Toxizität von den mobilisierten Verbindungen.

Abstract

The insertion of heavy metals by humans causes a great burden on the environment. The use of functionalized mesoporous silicates is one possibility in which heavy metals can be extracted from aqueous solutions. For this thesis, 4-aminosalicylic Acid and 7-bromo-3-hydroxy-2-naphthoic Acid were chosen because they have proven to be useful in the extraction of heavy metals as anions in task specific ionic liquids. The problem with the ionic liquids is the leaching of parts of the ionic liquid.

The binding of 4-aminosalicylate and 7-bromo-3-hydroxy-2-naphthoate to functionalized mesoporous silicates will reduce leaching. The hope is based on the binding of these groups to mesoporous silicates, thereby reducing the leaching.

The aim of this work was to investigate the materials synthesized by the working group Freddy Kleitz, which were provided by "Institut Anorganische Chemie Funktionelle Materialien", regarding their extraction efficiency for different metals and to investigate the leaching of these metals.

The extraction experiments were carried out with 1mg/l metal solutions whose pH had been set to 6. In the preliminary tests, in which the materials [SBA15][APTES][Succ][AmSS], [Kit6][APTES][Succ][AmSS], [SBA15][COOH][AmSS], [Kit 6][COOH] [AmSS] and [SBA15][MPTES][HNA] were investigated, the extraction time was 4 hours, while those in the experiments with the material [Kit 6] [AmSS] took 1 hour. [Kit6] and [SBA15] designates the mesoporous silicate, while [AmSS] and [HNA] designates the ligands 4-Aminosalicylate and 3-Hydroxy-2-Naphthoate. The other descriptions designates molecules, who are used to link the mesoporous silicate and the ligand. After the extraction experiments, the concentration of the samples was determined by FAAS, GFAAS and TXRF, and the extraction efficiency was calculated. For leaching, the TOC value was measured and the carbon factor was determined by means of the structural formula and the analyses from the thermogravimetric analysis. The TGA was carried out by the working group around Freddy Kleitz.

In the preliminary experiments, the material [Kit 6][COOH][AmSS] showed extraction efficiencies of over 50% for copper, silver and cadmium. For zinc the value was about 30%. 7-Bromo-3-hydroxy-2-naphthoate could not be bound to the mesoporous silicate. This was also demonstrated by the high TOC values. For [SBA 15] - and [Kit 6] [APTES][Succ][Amss]

not enough 4-aminosaluclate could be bound to the material, which did not improve the extraction efficiency compared to the intermediate that extracted via the succinate group.

[Kit 6] [AmSS] was able to extract the metals Cd, Cu, Zn, Ag, Pb, Co, Ni, Nd, and Eu by more than 90% each. Indium was already 90% extracted from the base material [Kit 6]. For [Kit 6] [AmSS] the EE% was even slightly less. Platinum, for which the experiments were carried out in HCl acidic solution, could not be extracted. Nd extracted [Kit 6] with 40, while the extraction from Eu by [Kit 6] was 60%. This may be due to the interactions with the free silanol groups of [Kit 6].

The leaching values were approximately 6% with [Kit 6] [AmSS] for all metals except indium and platinum. For indium the value was greatly increased at 14%. Here, indium could have interacted with the silicate matrix of the material, so that the bond between mesoporous silicate and the functionalization has been impaired. For platinum, the value was also greatly increased at 12%. This may be due to the competition reaction with the formation of chloride complexes of platinum. The results of platinum would also explain the high leaching levels of the other metals. Here it may have come in connection with the complex formation to cleavage of the functionalization or the ligand.

The tests have shown that the material has very good extraction efficiencies in most metals. Due to the high leaching values, it is necessary to make studies about the toxicity of the leached species.

9. Anhang

Cd	Konz. [mg/l]
Referenz	0,96
Referenz	0,94
[Kit 6][CyPTES]	0,94
[Kit 6][CyPTES]	0,93
[Kit 6][COOH]	0,73
[Kit 6][COOH][AmSS]	0,95
[SBA 15][CyPTES]	0,93
[SBA 15][CyPTES]	0,93
[SBA 15][COOH]	0,76
[SBA 15][COOH]	0,79
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,96
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,97

Tabella 8: Vorversuch Extraktionsergebnisse Cadmium

Cu	Konz. [mg/l]
Referenz	1,02
Referenz	1,00
[Kit 6][APTES]	0,05
[Kit 6][APTES]	0,06
[Kit 6][APTES][Succ]	0,99
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	1,01
[SBA 15][APTES]	0,11
[SBA 15][APTES]	0,10
[SBA 15][APTES][Succ]	1,01
[SBA 15][APTES][Succ]	1,00
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	1,04
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	1,04

Tabella 9: Vorversuch Extraktionsergebnisse Kupfer

Cu pH 6	Konz. [mg/l]	pH	TOC [mg/l]
Referenz	0,78	6,0	
Referenz	0,75	6,0	
[SBA 15][CyPTES]	0,44		<LOD
[SBA 15][CyPTES]	0,89		<LOD
[SBA 15][COOH]	0,67		
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,18	5,9	4,9
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,31	5,7	6,4
[SBA 15][MPTES]	0,00	9,8	73,1
[SBA 15][MPTES]	0,00	10,0	86,3
[Kit 6][APTES]	0,00		7,2
[Kit 6][APTES][Succ]	0,00		<LOD
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,93	4,2	<LOD

Tabelle 10: Vorversuch Extraktionsergebnisse, pH-Wert, und TOC-Ergebnisse Kupfer pH 6

Zn pH 6	Konz. [mg/l]	pH	TOC [mg/l]
Referenz	0,84	6,0	
Referenz	0,89	6,0	
[SBA 15][APTES]	0,03	8,6	
[SBA 15][APTES]	0,02	8,7	
[SBA 15][APTES][Succ]	0,47	5,6	
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,31	3,3	15,1
[SBA 15][CyPTES]	0,85	5,2	
[SBA 15][CyPTES]	0,84	5,3	
[SBA 15][COOH]	0,77	4,3	
[SBA 15][COOH]	0,77	4,3	
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,57	5,7	9,6
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,63	5,6	9,8
[SBA 15][MPTES]	0,10	9,8	50,6
[SBA 15][MPTES]	0,10	9,8	48,9
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,33	3,8	8,1
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,33	3,7	9,0

Tabelle 11: Vorversuch Extraktionsergebnisse, pH-Wert, und TOC-Ergebnisse Zink pH 6

Cd pH 6	Konz. [mg/l]	pH	TOC [mg/l]
Referenz	0,80	6,0	
Referenz	0,85	6,0	
[SBA 15][APTES]	0,19	8,5	
[SBA 15][APTES]	0,12	8,7	
[SBA 15][APTES][Succ]	0,04	6,6	
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,05	6,6	8,8
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,05	6,6	6,0
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,98	3,9	7,1
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,96	3,9	<LOD
[SBA 15][MPTES]	0,02		50,6
[SBA 15][MPTES]	0,03		48,9
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,36	5,8	4,4
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,40	5,8	3,9
[SBA 15][MPTES] angesäuert	0,70		50,6
[SBA 15][MPTES] angesäuert	0,70		48,9

Tabelle 12: Vorversuch Extraktionsergebnisse, pH-Wert, und TOC-Ergebnisse Cadmium pH 6

Ag pH 6	Konz. [mg/l]	pH	TOC [mg/l]
Referenz	0,87	5,8	
Referenz	0,85	5,8	
[Kit 6][APTES]	0,00	9,2	
[Kit 6][APTES]	0,00	9,1	
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,63	6,7	3,9
[Kit 6][APTES][Succ][AmSS]	0,75	6,5	2,1
SBA 15	0,06	8,9	
[SBA 15][APTES]	0,05	9,0	
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,89	3,5	8,9
[SBA 15][APTES][Succ][AmSS]	0,87	3,4	8,9
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,40	5,9	8,2
[SBA 15][COOH][AmSS]	0,42	5,9	8,3

Tabelle 13: Vorversuch Extraktionsergebnisse, pH-Wert, und TOC-Ergebnisse Silber pH 6

Cd	Konz. [mg/l]	STAW	Ni	Konz. [mg/l]	STAW
Referenz	0,84	0,03	Referenz	0,97	2,13
[Kit 6]	0,78	0,02	[Kit 6]	0,93	3,05
[Kit 6] [AmSS]	<LOD	<LOD	[Kit 6] [AmSS]	0,07	0,38
Cu			Co		
Referenz	0,83	0,06	Referenz	0,93	0,01
[Kit 6]	0,78	0,01	[Kit 6]	0,81	0,01
[Kit 6] [AmSS]	0,05	0,01	[Kit 6] [AmSS]	0,04	0,02
Zn			Pt		
Referenz	0,95	0,01	Referenz	1,04	0,02
[Kit 6]	0,88	0,02	[Kit 6]	1,02	0,04
[Kit 6] [AmSS]	<LOD	<LOD	[Kit 6] [AmSS]	0,95	0,01
Ag			Eu		
Referenz	0,90	0,01	Referenz	0,67	0,02
[Kit 6]	0,88	0,00	[Kit 6]	0,27	0,01
[Kit 6] [AmSS]	0,18	0,00	[Kit 6] [AmSS]	0,05	0,02
Pb			Nd		
Referenz	0,44	0,03	Referenz	0,79	0,01
[Kit 6]	0,46	0,02	[Kit 6]	0,49	0,01
[Kit 6] [AmSS]	0,04	0,00	[Kit 6] [AmSS]	0,05	0,02
In			Pb gewasch.		
Referenz	0,94	0,00	Referenz	0,58	0,02
Referenz pH 5,5	0,88		[Kit 6]	0,73	0,06
[Kit 6]	0,10	0,02	[Kit 6] [AmSS]	0,07	0,02
[Kit 6] [AmSS]	0,15	0,00	[Kit 6] [AmSS] gewaschen	0,07	0,01

Tabelle 14: Extraktionsergebnisse Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym

Cd	pH	Ni	pH
Referenz	6,0	Referenz	6,0
[Kit 6]	5,1	[Kit 6]	5,2
[Kit 6] [AmSS]	6,4	[Kit 6] [AmSS]	6,4
Cu		Co	
Referenz	6,0	Referenz	6,0
[Kit 6]	5,1	[Kit 6]	5,2
[Kit 6] [AmSS]	6,3	[Kit 6] [AmSS]	6,4
Zn		Pt	
Referenz	6,0	Referenz	6,0
[Kit 6]	5,0	[Kit 6]	5,2
[Kit 6] [AmSS]	6,3	[Kit 6] [AmSS]	6,4
Ag		Eu	
Referenz	6,0	Referenz	6,0
[Kit 6]	3,7	[Kit 6]	5,4
[Kit 6] [AmSS]	6,4	[Kit 6] [AmSS]	6,9
Pb		Nd	
Referenz	6,0	Referenz	6,0
[Kit 6]	5,2	[Kit 6]	5,6
[Kit 6] [AmSS]	6,4	[Kit 6] [AmSS]	7,0
In		Pb gewasch.	
Referenz	3,5	Referenz	6,0
Referenz 5,5	5,5	[Kit 6]	5,1
[Kit 6]	3,2	[Kit 6] [AmSS]	6,4
[Kit 6] [AmSS]	5,8	[Kit 6] [AmSS]	6,4

Tabelle 15 pH-Werte Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym

Cd	TOC [mg/l]	STAW	Ni	TOC [mg/l]	STAW
[Kit 6] [AmS]	39,85	0,89	[Kit 6] [AmS]	37,58	1,15
Cu			Co		
[Kit 6] [AmS]	41,25	2,02	[Kit 6] [AmS]	37,69	3,16
Zn			Pt		
[Kit 6] [AmS]	52,52	3,64	[Kit 6] [AmS]	69,57	11,40
Ag			Eu		
[Kit 6] [AmS]	41,31	3,49	[Kit 6] [AmS]	29,73	5,96
Pb			Nd		
[Kit 6] [AmS]	41,25	1,75	[Kit 6] [AmS]	36,78	0,59
In			Pb		
[Kit 6] [AmS]	84,71	8,93	[Kit 6] [AmS]	41,49	3,73
			[Kit 6] [AmSS] gewaschen	30,06	1,23

Tabelle 16: TOC-Werte Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym

Cd	EE [%]	STAW [%]	Ni	EE [%]	STAW [%]
[Kit 6]	6,37	1,83	[Kit 6]	4,07	5,47
[Kit 6] [AmSS]	100,00	Konz.<LOD	[Kit 6] [AmSS]	93,28	0,78
Cu	EE [%]	STAW [%]	Co	EE [%]	STAW [%]
[Kit 6]	6,40	1,20	[Kit 6]	13,03	0,57
[Kit 6] [AmSS]	94,40	0,69	[Kit 6] [AmSS]	96,05	1,86
Zn	EE [%]	STAW [%]	Pt	EE [%]	STAW [%]
[Kit 6]	7,72	1,61	[Kit 6]	2,56	3,12
[Kit 6] [AmSS]	100,00	Konz.<LOD	[Kit 6] [AmSS]	8,97	1,02
Ag	EE [%]	STAW [%]	Eu	EE [%]	STAW [%]
[Kit 6]	2,22	0,00	[Kit 6]	60,37	1,32
[Kit 6] [AmSS]	80,00	0,00	[Kit 6] [AmSS]	93,32	2,67
Pb	EE [%]	STAW [%]	Nd	EE [%]	STAW [%]
[Kit 6]	0,00		[Kit 6]	38,92	1,09
[Kit 6] [AmSS]	91,74	0,28	[Kit 6] [AmSS]	93,24	2,57
In	EE [%]	STAW [%]	Pb gewasch.	EE [%]	STAW [%]
[Kit 6]	89,08	1,75	[Kit 6]	0,00	
[Kit 6] [AmSS]	83,49	0,25	[Kit 6] [AmSS]	88,71	3,67
			[Kit 6] [AmSS] gewaschen	88,30	1,92

Tabelle 17: Extraktionseffizienz Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym

Cd	TOC [%]	STAW [%]	Ni	TOC [%]	STAW [%]
[Kit 6] [AmSS]	6,90	0,10	[Kit 6] [AmSS]	6,25	0,28
Cu	TOC [%]	STAW [%]	Co	TOC [%]	STAW [%]
[Kit 6] [AmSS]	7,11	0,38	[Kit 6] [AmSS]	6,55	0,59
Zn	TOC [%]	STAW [%]	Pt	TOC [%]	STAW [%]
[Kit 6] [AmSS]	8,74	0,85	[Kit 6] [AmSS]	11,70	2,06
Ag	TOC [%]	STAW [%]	Eu	TOC [%]	STAW [%]
[Kit 6] [AmSS]	6,91	0,44	[Kit 6] [AmSS]	4,81	0,90
Pb	TOC [%]	STAW [%]	Nd	TOC [%]	STAW [%]
[Kit 6] [AmSS]	7,06	0,59	[Kit 6] [AmSS]	6,12	0,23
In	TOC [%]	STAW [%]	Pb gewasch.	TOC [%]	STAW [%]
[Kit 6] [AmSS]	14,29	1,89	[Kit 6] [AmSS]	6,80	0,60

Tabelle 18: relative TOC-Werte Cadmium, Kupfer, Zink, Silber, Blei, Indium, Nickel, Kobalt, Platin, Europium und Neodym