



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

Extraktion von Cd, Ag, Pb, Cu und Hg aus wässrigen
Lösungen mithilfe von 3-Hydroxy-2-Naphthoat basierten
ionischen Flüssigkeiten

verfasst von / submitted by

Katharina Gruber

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

Wien, 2019 / Vienna, 2019

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

A 190 423 406

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

Lehramtsstudium UF Chemie / UF Mathematik

Betreut von / Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa, Privatdoz.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mich bei dieser Arbeit und während meines gesamten Studiums begleitet und unterstützt haben. Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Betreuer Doz. Mag. Dr. Franz Jirsa bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben, hat in seinem Team zu forschen, und der mich bei meiner Arbeit immer mit aller Kraft unterstützt hat. Ich bedanke mich für deine wertschätzende Art und dafür, dass du jede Frage von mir ernst genommen hast.

Ein weiteres Dankeschön geht auch an Philip Pirkwieser, der für mich bei allen fachlichen Fragen zum Thema „Ionische Flüssigkeiten“ immer parat stand, mich in die Arbeit im Labor intensiv und hilfsbereit einführte und immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Ein großes Dankeschön möchte ich noch Christof Plessl aussprechen, der, egal welches Problem es gab, immer zur Stelle war und mir somit eine effektive und entspannte Arbeit im Labor überhaupt ermöglicht hat. Ich bin so dankbar, dass du mir immer deine Hilfe angeboten hast, sowohl im als auch außerhalb des Labors.

Ich möchte mich auch noch von Herzen bei meinen Eltern und den beiden Männern in meinem Leben, meinem Bruder Stefan und meinem Freund Sebastian, bedanken, die immer an mich geglaubt und mir in jeder schwierigen Phase neuen Mut zugesprochen haben. Ihr habt mit mir Höhen und Tiefen durchlebt und mich in jeder Lebenskrise aufgefangen. Ohne euch hätte ich es niemals soweit geschafft!

Zu guter Letzt geht auch ein großes Dankeschön an all meine Freunde und Studienkollegen, die mit mir gelitten und gefeiert haben. Besonders an meine „Mädls“ Rita Krebs, Frieda Kapsamer-Gruber, Benedikt Strodel, Liisi Törmäkangas und Katrin Vorauer. Und an meinen besten Freund Florian Entenfellner, der trotz großer Entfernung immer für mich da war.

DANKE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	<i>Schwermetalle</i>	3
1.1.1	Definition	3
1.1.2	Vorkommen	3
1.1.3	Wirkung	5
1.1.4	Ausgewählte Schwermetalle	6
1.2	<i>Ionische Flüssigkeiten.....</i>	14
1.2.1	Definition	14
1.2.2	Struktur	15
1.2.3	Verwendung von Task specific liquids (TSILs) zur Extraktion von Schwermetallen	17
1.2.4	Toxizität	20
1.3	<i>Ziele der Arbeit.....</i>	22
2	Material und Methoden	23
2.1	<i>Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).....</i>	23
2.1.1	Grundlegende Theorie	23
2.1.2	Graphitofen-AAS	25
2.1.3	Durchführung der Graphitofen-AAS	26
2.1.4	Kaltdampf-AAS (CV-AAS)	27
2.1.5	Durchführung der Kaltdampf-AAS zur Messung von Quecksilber	28
2.2	<i>Total- und Dissolved organic carbon (TOC).....</i>	30
2.2.1	Grundlegende Theorie	30
2.2.2	Durchführung der TOC-Messungen	31
2.3	<i>Eingesetzte Ionische Flüssigkeiten</i>	32
2.4	<i>Extraktionsversuche</i>	34
2.4.1	Extraktion von Cadmium (Cd)	36
2.4.2	Extraktion von Silber (Ag).....	36
2.4.3	Extraktion von Blei (Pb).....	36
2.4.4	Extraktion von Kupfer (Cu).....	37
2.4.5	Extraktion von Quecksilber (Hg)	37

2.5	<i>Leaching</i>	38
3	Ergebnisse	39
3.1	<i>Extraktionsversuche</i>	39
3.1.1	Extraktion von Cd.....	39
3.1.2	Extraktion von Ag.....	41
3.1.3	Extraktion von Pb.....	43
3.1.4	Extraktion von Cu.....	45
3.1.5	Extraktion von Hg.....	47
3.2	<i>Leaching</i>	49
3.2.1	Leaching in Cd-haltigen Proben	49
3.2.2	Leaching in Ag-haltigen Proben	51
3.2.3	Leaching in Pb-haltigen Proben	52
3.2.4	Leaching in Cu-haltigen Proben	53
3.2.5	Leaching in Hg-haltigen Proben	54
4	Diskussion	55
4.1	<i>Schwermetallextraktion</i>	55
	pH-Wert.....	58
4.2	<i>Leaching</i>	60
5	Literaturverzeichnis	62
6	Abbildungsverzeichnis	66
7	Tabellenverzeichnis	68
8	Zusammenfassung	70
9	Abstract	72
10	Anhang	74
10.1	<i>Messwerte der Extraktionsversuche</i>	74
10.2	<i>Messwerte des Leachings</i>	79

1 Einleitung

1.1 Schwermetalle

1.1.1 Definition

Als Schwermetalle bezeichnet man jene Metalle, beziehungsweise Halbmetalle, die eine relativ hohe Dichte aufweisen (Sharma, 2015).

Der Wert für die Dichte, die ein Metall überschreiten muss, um als Schwermetall zu gelten, variiert aber in der Literatur. Häufig wird die untere Dichtegrenze mit 5g/cm^3 festgelegt (Holleman-Wiberg, 2016).

Während Schwermetalle gesellschaftlich meist sehr negativ behaftet sind und oft als „toxische Metalle“ bezeichnet werden, gelten Metalle wie Kupfer, Zink und Eisen aber als essentiell und sind daher in niedrigen Konzentrationen für den Menschen lebensnotwendig. In zu hohen, als auch zu niedrigen Konzentrationen rufen aber auch essentielle Schwermetalle eine toxische Wirkung hervor (Heintz & Reinhardt, 1993).

1.1.2 Vorkommen

In der Natur liegen Schwermetalle meist als Oxide, Carbonate und Sulfide gebunden in Erzen der Erdkruste vor (Heintz & Reinhardt, 1993). Durch die Verwitterung von Gestein und Böden gelangen Schwermetalle in Wasser und Luft und werden somit in den biologischen Kreislauf aufgenommen (Sharma, 2015). In der Hydro-, Atmo- und Pedosphäre sind Schwermetalle aber nur in geringen Konzentrationen vorfindbar (Heintz & Reinhardt, 1993).

Da Schwermetalle spurenweise auch in Erdöl, Kohle und Holz enthalten sind, werden diese bei Verbrennungsprozessen frei und gelangen über Luft und Regen wieder in Gewässer und Böden (Bliefert, 1994), wo sie aufgrund ihrer Persistenz akkumuliert werden (Heintz & Reinhardt, 1993). Da Schwermetallsalze mit dem Sediment transportiert werden und biologisch nicht abbaubar sind, kommt es zu einer weitläufigen Verbreitung. Pflanzen können die gelösten Schwermetalle aus dem Sediment aufnehmen und schleusen diese somit direkt in die Nahrungskette des Menschen ein (Alloway, 1999).

Die folgende Abbildung zeigt den ungefähren Kreislauf der Schwermetalle:

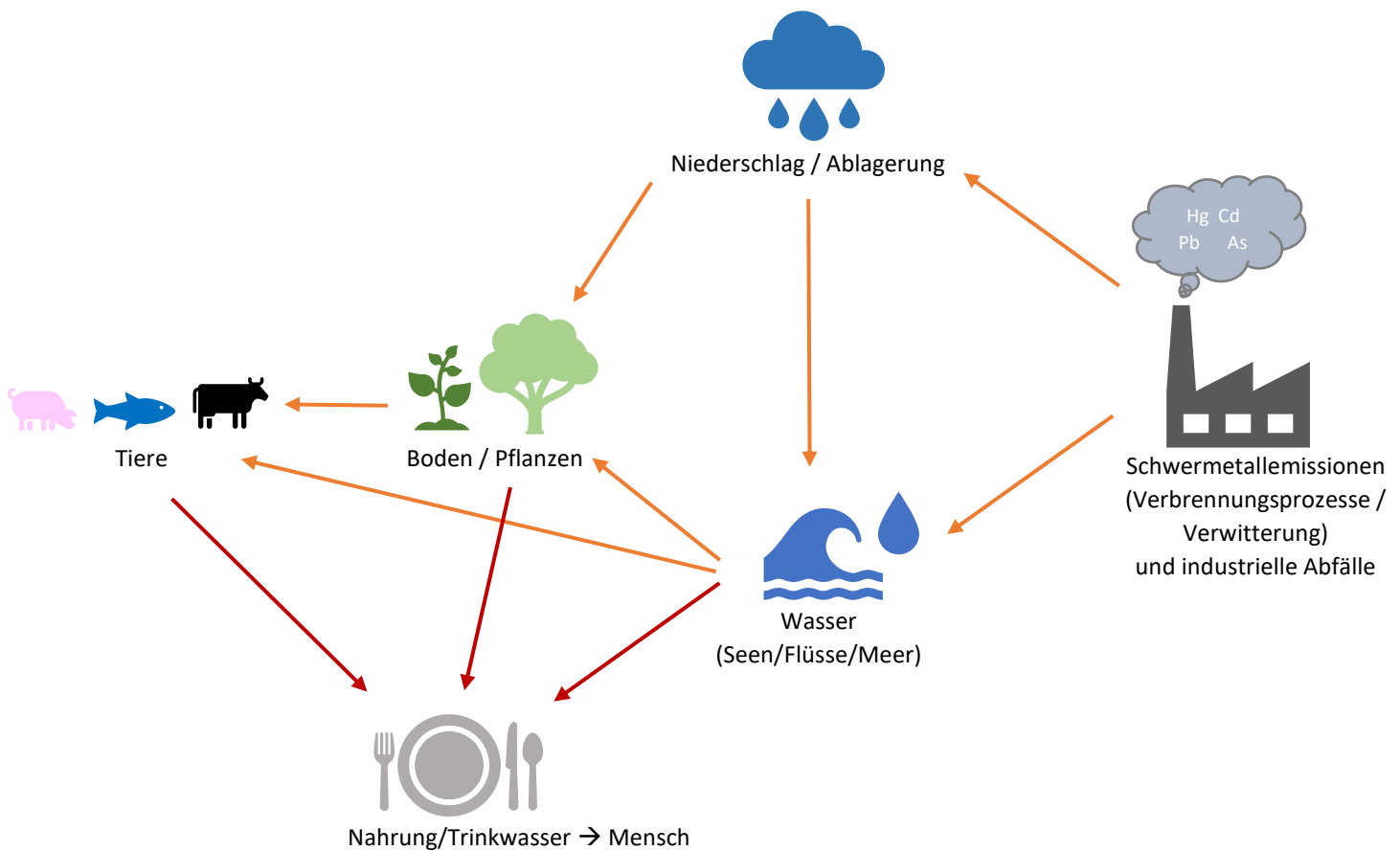


Abb. 1: Biologischer Kreislauf der Schwermetalle

Anthropogene Quellen:

Schwermetalle unterscheiden sich stark in ihren Eigenschaften und finden daher ein breites Anwendungsspektrum. Vor allem in der Elektronik, Galvanik und Metallveredelung, doch auch in einigen alltäglichen Ressourcen, wie in Energiesparlampen oder Amalgamplomben. Daher gibt es viele anthropogene Ursprünge, die zur Verbreitung der Schwermetalle in der Umwelt beitragen. Als Hauptquellen zählen unter anderem auch Bergbauabfälle, Deponiesickerwasser und städtische/industrielle Abwässer (Sharma, 2015). Schwermetalle aus den Abwässern werden größtenteils vom Klärschlamm zurückgehalten, dennoch gelangt eine nicht unbedenkliche Menge in Oberflächengewässer und somit in weiterer Folge in Flüsse, Seen und Meere.

Der Mensch kann Schwermetalle aber auch über Feinstäube in der Luft aufnehmen, welche durch industrielle Prozesse entstehen (Heintz & Reinhardt, 1993).

Seit den Anfängen der Industrialisierung im 19. Jahrhundert hat der Ausstoß an Schwermetallen in die Umwelt kontinuierlich zugenommen. Durch den enormen Anstieg an Schwermetallemissionen und der erhöhten Schwermetallbelastung des Grundwassers durch industrielle Abwässer, was auf verschiedenen anthropogenen Quellen zurückzuführen ist, wird die Gesundheit der Menschen und Tiere gefährdet (Sharma, 2015). Daher sind in den letzten Jahrzehnten eine ordnungsgemäße Abfallentsorgung und Abwasserreinigung zu einem zentralen Thema geworden.

1.1.3 Wirkung

Bei den Schwermetallen wird zwischen essentiellen und nicht essentiellen Schwermetallen unterschieden. Essentiell sind dabei jene Metalle, die vom Organismus in bestimmter Konzentration aufgenommen werden müssen, um ein gesundes Leben zu gewährleisten. Bei zu geringer Aufnahme dieser Stoffe kommt es zu Mangelercheinungen.

Nicht essentiell sind alle Metalle, die nicht benötigt werden, da sie an keiner uns bekannten für den Organismus wichtigen biochemischen Reaktion beteiligt sind. Ob ein Schwermetall essentiell oder nicht essentiell ist, kann zwischen den einzelnen Organismen variieren. Bei übermäßiger Aufnahme wirken sowohl essentielle als auch nicht essentielle Schwermetalle toxisch (Bliefert, 1994).

Die nebenstehende Abbildung zeigt die Dosis-Wirkungs-Beziehung von essentiellen und nicht essentiellen Schwermetallen. Nur im optimalen Konzentrationsbereich, der Homöostase, kommt es zu keinen toxischen Auswirkungen.

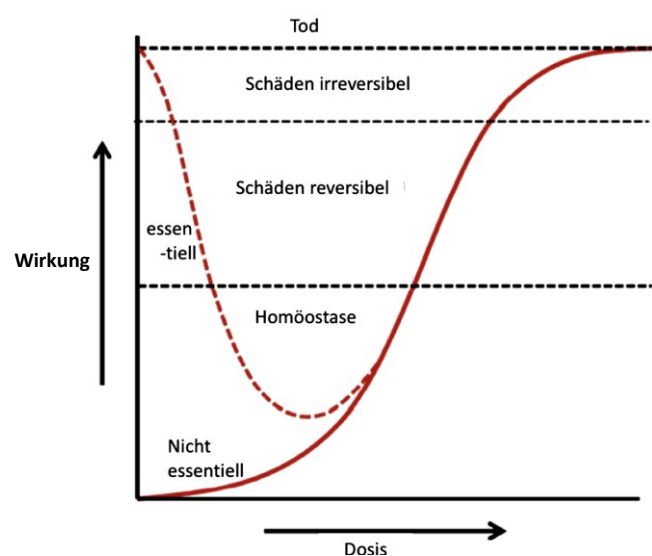


Abb. 2: Physiologische Wirkung (nicht) essentieller Schwermetalle als Funktion der Dosis, nach Fent (2013)

Die Toxizität eines Schwermetalls hängt stark davon ab, in welcher Verbindung es vorliegt. Beispielsweise wirkt elementares flüssiges Quecksilber wenig toxisch, während Methylquecksilber CH_3HgCl äußerst giftig für den Menschen ist. Prinzipiell gilt die Regel: Je besser löslich eine Schwermetallverbindung in Wasser oder Fett ist, desto größer die toxische Wirkung (Heintz & Reinhardt, 1993).

Schwermetalle können über die Luft, das Wasser oder die Nahrung in den menschlichen Körper gelangen (Sharma, 2015), wobei ca. 75% aus pflanzlicher Nahrung, 20% aus tierischer Nahrung und nur etwa 5% aus der Luft stammen (Heintz & Reinhardt, 1993).

Tatsächlich resorbiert werden aber nur durchschnittlich 12%. Über das Blut gelangen die Schwermetalle zu bestimmten „Lagerstätten“ im Körper, den Knochen, den Zähnen, der Niere und der Leber, wo sie bestimmte Funktionen hemmen und langfristig irreversible Schäden verursachen (Heintz & Reinhardt, 1993).

1.1.4 Ausgewählte Schwermetalle

Cadmium:

Cadmium (Cd) ist ein relativ weiches, leicht verformbares Metall, welches unter anderem bei Nickel-Cadmium-Batterien, PVC-Stabilisatoren, Farbpigmenten und bei Legierungen eingesetzt wird (Hutchinson & Meema, 1987). In Düngemitteln kann es auch als Verunreinigung auftreten. Cadmium besitzt eine Dichte von $8,642\text{g/cm}^3$ (Enhag, 2004).

In der Natur kommt Cadmium als Sulfid oder Oxosalz vor und ist eine häufige Begleiterscheinung in Zinkverbindungen (Enhag, 2004). Andere natürliche Cd-Quellen sind Vulkanismus, Waldfeuer, Ocean-Spray und Verwitterung (Hutchinson & Meema, 1987). Ungefähr 90% der Cd-Emissionen sind aber anthropogenen Ursprungs (Heintz & Reinhardt, 1993).

Meist gelangt Cd als dampfartiges Cadmiumoxid CdO in die Luft, welches in der Lunge resorbiert wird. Cd wird aber hauptsächlich in der Leber und Niere akkumuliert. Neben

Nierenversagen und Harnvergiftungen kann es bei langfristiger Cd-Belastung zu Lungenschäden und Knochenveränderungen kommen (Bliefert, 1994).

Da Cd einen ähnlichen Ionenradius zu Zn^{2+} und Ca^{2+} aufweist, kann es statt diesen in Enzymen eingebaut werden und diese somit deaktivieren (Ternes, 2013). Beispielsweise wird durch die Toxizität des Cadmiums die sogenannte „Itai-Itai“-Krankheit, welche in den 50er Jahren in Japan bekannt wurde, hervorgerufen. Hierbei entzieht Cadmium die Ca^{2+} -Kationen aus den Knochen, worauf das Knochengestüt der Patienten um bis zu 30cm schrumpfte und deformierte (Heintz & Reinhardt, 1993).

Neben den toxischen Wirkungen sind Cadmium und seine Verbindungen zusätzlich kanzerogen und teratogen (Bliefert, 1994).

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfiehlt eine maximale Cadmiumaufnahme von 0,07mg/Tag pro Person mit 70kg Körpergewicht (Heintz & Reinhardt, 1993). Oral wird Cd hauptsächlich über Lebensmittel (~18%) und nur etwa 15% über das Trinkwasser aufgenommen (Bliefert, 1994). In der Nahrung findet sich Cadmium vorwiegend in Muscheln, Austern und Eisbergsalat wieder (Heintz & Reinhardt, 1993). Aufgrund des großen Cadmiumgehalts in Tabak lässt sich in einer Raucherlunge eine doppelt so hohe Cd-Menge messen als in der Lunge eines Nichtraucherers (Bliefert, 1994).

Silber:

Silber (Ag) ist ein sehr seltenes Metall, welches in der Erdkruste nur mit etwa $7 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% vorkommt. Es besitzt eine Dichte von $10,49\text{g/cm}^3$ (Enhag, 2004). In der Natur findet man es entweder gediegen oder gebunden als Sulfid (Silberglanz, Kupfersilberglanz, Fahlerze). Auch in Kupfer- und Bleisulfiden ist oft ein kleiner Silberanteil enthalten (Ternes, 2013). Weltweit wird das meiste Silber in Mexico, gefolgt von Peru, gefördert (Enhag, 2004).

Silber zählt zu den Edelmetallen und ist daher beständig gegenüber Korrosion. Es hat, gefolgt von Kupfer, die höchste thermische und elektrische Leitfähigkeit und das größte Reflexionsvermögen. Silber weist eine ähnliche Dehn- und Formbarkeit wie Gold auf, löst sich aber in Salpetersäure auf. In Kontakt mit Schwefelwasserstoff oder auch Eiern, welche eine

größere Menge Schwefel enthalten, bildet Silber schwarze Silbersulfide, welche sich als trübe Flecken an der Metalloberfläche ersichtlich machen (Enhag, 2004).

Silber wird hauptsächlich in der Schmuckbranche, der Photographie und in diversen industriellen Zweigen eingesetzt. Da Silber sehr weich ist, wird es meist in Legierungen mit Kupfer oder Nickel verwendet. Ein Beispiel dafür ist Sterling-Silber aus 92,5% Ag und 7,5% Cu, welches für Schmuck und Besteck verwendet wird. Reines Silber kann aber als Redox-Katalysator (vgl. Formaldehyddarstellung aus Methanol) oder als Leiter in elektrischen Anschlüssen fungieren (Enhag, 2004).

Silber ist nichtessentiell, hat aber verglichen zu vielen anderen Schwermetallen eine nur geringe toxische Wirkung auf den Menschen. Da Silber antibakteriell und antifungal wirkt, wurde es früher zur Wundreinigung und Wassersterilisation eingesetzt. Bei längerer Silberaufnahme kommt es zu irreversiblen dunklen Verfärbungen an lichtexponierten Körperstellen, wie der Haut, da das Silber dort, verstärkt durch die Lichteinwirkung, in schwarzes Ag_2S umgewandelt und als solches abgelagert wird. Des Weiteren können Silber-Ionen Thioenzyme hemmen (Ternes, 2013), da sie eine erhöhte Affinität gegenüber Schwefel aufweisen. So können Ag^+ -Ionen mit der Thiolgruppe, von zum Beispiel Cysteinbausteinen, eine kovalente Bindung eingehen und dadurch die Proteinfaltung behindern. Wird dabei die Form des aktiven Zentrums verändert, kann die Funktion des Proteins beeinträchtigt werden (Xu & Imlay, 2012).

Blei:

Blei (Pb) ist ein weiches, gut verarbeitbares Metall. Es besitzt eine Dichte von $11,34\text{g/cm}^3$ (Enhag, 2004). Obwohl man es mit nur 0,0018 Gew.-% eher selten in der Erdkruste wiederfindet, zählt es dennoch zu den metallischen Hauptschadstoffen in der Atmosphäre (Bliefert, 1994). Meist wird Blei aus Bleiglanz (PbS) erhalten (Holleman-Wiberg, 2016), kann aber auch als Nebenprodukt bei der Silbergewinnung gefördert werden (Enhag, 2004). Es kann sowohl in anorganischer Form als Pb(II) , Pb(IV) als auch in organischen Verbindungen vorliegen (Hutchinson & Meema, 1987). An der Luft bildet sich auf metallischem Blei eine Bleioxid-Schicht PbO , welche vor weiterer Korrosion schützt (Bliefert, 1994).

Da Blei sehr dehnbar ist, wird es für die Herstellung von Blechen, Drähten, Kristallglas aber auch in Batterien und als Mantel für elektrische Kabel eingesetzt. Blei ist trotz seiner hohen Toxizität eines der 5 meist eingesetzten Metalle der Industrie (Enhag, 2004). Im alten Rom wurden sogar Wasserleitungen, Kochutensilien und Farbe aus Blei hergestellt. Auch der Wein wurde mit Bleizucker gesüßt. Man vermutet daher heute, dass der Niedergang des römischen Reiches mit Bleivergiftungen im Zusammenhang steht. (Ternes, 2013).

Aufgrund seiner großen Atommasse und seiner hohen Dichte schirmt Blei Röntgen- und Gammastrahlen gut ab. Es spielt daher in Krankenhäusern und Laboren, wo mit solchen Strahlen gearbeitet wird, eine wesentliche Rolle. Neben Röntgenstrahlung kann Blei auch Lärm abschirmen. Daher werden Bleifolien in Wände eingebaut und ermöglichen auch bei dünnen Wänden ein verbessertes „Noise-Cancelling“ (Enhag, 2004).

Auch aus der Automobilindustrie war Blei nach dem Ersten Weltkrieg kaum noch wegzudenken, da es dem Benzin in Form von Tetraethylblei (TEL) als Antiklopfmittel zugesetzt wurde. Es kam dadurch weltweit aber zu erhöhten Bleiemissionen und folglich schwerwiegenden Bleivergiftungen (Enhag, 2004). Da organische Bleiverbindungen wie TEL die Hirn-Blut-Schranke überwinden können, kann es zu schweren Störungen des zentralen und peripheren Nervensystems kommen (Ternes, 2013). Ab den 1980ern wurde daher auf TEL-freies Benzin umgestellt (Enhag, 2004).

Hauptsächlich wird Blei aber in anorganischen Verbindungen in Form von feinen Partikeln, welche bei hochtemperierten Verbrennungsprozessen entstehen, über die Luft transportiert und verbreitet (Hutchinson & Meema, 1987).

Blei und seine Verbindungen zählen zu den großen „Umweltgiften“. Bleistäube werden von den Pflanzen entweder absorbiert oder es wird aus den Böden über die Wurzeln aufgenommen und hemmt schließlich die Chlorophyllsynthese (Bliefert, 1994).

Vor allem Gemüsesorten mit großen Oberflächen, wie Spinat und Grünkohl, können hohe Pb-Konzentrationen aufweisen (Ternes, 2013).

In den menschlichen Körper gelangt Pb vorwiegend über die Atemwege, aber auch über Nahrung und Trinkwasser. Dort wird es unter anderem in den Knochen eingelagert, wo es Calcium verdrängt und dadurch schwerwiegende Schäden hervorrufen kann. Des Weiteren

kann Pb eine sogenannte „Blutkrankheit“ verursachen, da es die Thiolgruppen von Enzymen blockiert (Bliefert, 1994).

Vor allem für Kinder können Bleivergiftungen schwere Folgen haben, da es bei zu hohen Bleikonzentrationen zu Intelligenzminderung und Hörproblemen kommen kann (Enhag, 2004).

Blei hat eine lange Halbwertszeit im Körper und kann noch sehr lange im Haar und den Nägeln des Menschen nachgewiesen werden. Grund dafür ist die Anreicherung im schwefelhaltigen Keratin. Da bei Bleiintoxikationen sehr viele Organe betroffen sind und es kanzerogen ist, sollten Ersatzstoffe für Blei gefunden werden, um dieses möglichst weitgehend aus dem Verkehr zu ziehen (Ternes, 2013).

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfiehlt eine maximale Bleimenge von 0,05mg/Tag pro Person. Hohe Bleigehalte lassen sich in Rinder- und Kalbsinnereien, Blattgemüse, Beeren und Tomatenmark wiederfinden (Bliefert, 1994). Auch manche Pilze und Süßwasserfische können höher belastet sein (Ternes, 2013).

Kupfer:

Kupfer (Cu) ist ein rötliches, weiches Metall und kann in der Natur sowohl gediegen als auch gebunden in Form von Sulfiden (Kupferkies, Kupferglanz), Oxiden (Rotkupfererz) oder Carbonaten (blauer Azurit, grüner Malachit) vorkommen. 0,005 Gew.-% der Erdkruste bestehen aus Kupfer (Ternes, 2013). Es besitzt eine Dichte von $8,96\text{g/cm}^3$. (Enhag, 2004).

Neben seiner ausgezeichneten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit ist Kupfer auch äußerst resistent gegenüber Korrosion. Da es auch leicht verformbar ist bietet es viele Anwendungsmöglichkeiten und wird daher industriell häufig eingesetzt, zum Beispiel für die Herstellung elektrischer Leiter (Enhag, 2004).

Kupfer wird in Legierungen wie Messing, Bronze und Neusilber verwendet. Auch in Münzen kommen Kupferlegierungen zum Einsatz (Ternes, 2013).

Aufgrund des oligodynamischen Effekts wirkt Kupfer antibakteriell. Kupfer ist ein essentielles Metall, das in Pflanzen zum Aufbau von Plastocyanin benötigt wird. Dieses fördert in weiterer Folge die Chlorophyllproduktion. Daher werden vielen Düngemittel Kupferverbindungen zugesetzt (Ternes, 2013).

Während sich Mangelerkrankungen bei Pflanzen häufig in einer veränderten Blattfarbe widerspiegeln, kommt es bei Tieren zur Lecksucht. Denn Menschen und Tiere nutzen Cu^{2+} -Ionen zum Aufbau von Enzymen und Proteinen, zum Beispiel Ceruloplasmin, welches für den Eisentransport im Körper zuständig ist (Ternes, 2013). Einige Kupferenzyme katalysieren extrazelluläre Redoxreaktionen (Enghag, 2004).

In höheren Konzentrationen wirkt Kupfer aber toxisch und ist vor allem für Säuglinge, die das Kupfer noch nicht über die Leber ausscheiden können, äußerst gefährlich. Eine langfristige Kupferbelastung kann zu Leberzirrhose und Gelbsucht führen (Ternes, 2013).

Da Kupfer aber essentiell für den Menschen ist, wird von der deutschen Gesellschaft für Ernährung (DGE) eine tägliche Aufnahme von 1-1,5mg Cu^{2+} empfohlen. Größere Mengen an Kupfer lassen sich vor allem in Lebensmitteln wie Tierinnereien, Eigelb, Fischen, Nüssen und Vollkornprodukten wiederfinden (Ternes, 2013).

Quecksilber:

Quecksilber (Hg) ist das einzige Metall, das bei Raumtemperatur flüssig ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei $-38,84^{\circ}\text{C}$ und es hat eine Dichte von $13,55\text{g/cm}^3$ (Enghag, 2004). In der Erdkruste beträgt der Hg-Anteil nur etwa $8 \cdot 10^{-6}$ Gew.-%. In der Natur kommt Quecksilber kaum gediegen, sondern hauptsächlich gebunden als Sulfid in Zinnober (HgS) vor (Ternes, 2013).

Wird Quecksilber Wechselströmen ausgesetzt, kommt es zur Anregung des über dem flüssigen Metall vorliegenden Quecksilberdampfs. Die Energie, die dabei frei wird, wird in Form von UV-Strahlung abgegeben. Dieser Effekt wird in Leuchtstoffröhren und Quecksilberlampen genutzt (Ternes, 2013).

Da der Wärmeausdehnungskoeffizient des Quecksilbers konstant ist, wurde dieses früher in Thermometern verwendet (Enghag, 2004). Der Einsatz von Hg in Fieberthermometern und Saatbeizmittel wurde aus gesundheitlichen Gründen größtenteils eingestellt. Auch quecksilberhaltige Arzneimittel, die vor allem bei Augen- und Hauterkrankungen eingesetzt wurden, finden heute keine Anwendung mehr (Ternes, 2013).

Eine besondere Verwendung findet Quecksilber aber auch in der Silber- und Goldgewinnung, wobei Hg mit den beiden Edelmetallen ein Amalgam bildet und diese so aus den Erzen löst. Das

Quecksilber kann später abdestilliert werden (Enhag, 2004). Silber-Amalgame werden zusätzlich auch als Füllmaterial in der Zahntechnik eingesetzt (Heintz & Reinhardt, 1993).

Anders als die bisher besprochenen Schwermetalle weist Quecksilber einen äußerst hohen Dampfdruck von 0,163Pa auf, weshalb der Quecksilbergehalt einer Probe mittels Kaltdampf-Atomabsorptionsspektroskopie (CV-AAS) zugänglich ist (Enhag, 2004). Eine weitere Folge des hohen Dampfdrucks ist seine gesteigerte Flüchtigkeit. Daher wird das meiste Hg sowohl natürlich als auch durch anthropogene Quellen in Form von Dampf an die Umwelt abgegeben und weitertransportiert (Hutchinson & Meema, 1987).

Bei der Toxizität von Quecksilber ist zwischen seinen Erscheinungsformen zu unterscheiden. Während reines, flüssiges Quecksilber aufgrund seines geringen Absorptionsvermögens (<2%), kaum toxisch wirkt, wird dampfförmiges Hg vor allem im Nervensystem gespeichert. Dabei werden vor allem die Nerven der Gesichtsmuskulatur, der Augen und später auch der Gliedmaßen beschädigt. Ebenfalls bedenklich sind die anorganischen Quecksilbersalze, wobei die Regel gilt: Je höher die Wasserlöslichkeit, desto größer die toxische Wirkung. Daher ist HgCl_2 , welches eine gute Löslichkeit in Wasser aufweist, giftiger als Hg_2Cl_2 , das sich nur schwer löst. Besonders gefährlich sind aber die organischen Quecksilberverbindungen, da diese gut in Fett löslich sind. Gelangen solche Verbindungen in den Körper, zum Beispiel über die Ernährung, werden 90 – 100% des Quecksilbers absorbiert. Dadurch ist auch die enorme Toxizität begründet (Enhag, 2004).

Hauptsächlich gelangen Quecksilberverbindungen über den Verzehr von Fisch und Meeresfrüchten in den menschlichen Körper. Hg kann sich im aquatischen Milieu sehr einfach und schnell in seine toxischste Form, Methylquecksilber, umwandeln (Hutchinson & Meema, 1987). Da sich Quecksilber entlang der Nahrungskette anreichert, enthalten vor allem größere Raubfische wie Haie, Thunfische, Hechte, Aale, etc. hohe Hg-Konzentrationen (Ternes, 2013).

In den 50er Jahren kam es zu einem schwerwiegenden Vergiftungsunfall in Japan, der heute als die „Minimata-Krankheit“ bekannt ist. Aus Industrieabwässern waren Quecksilberabfälle ins Meer gelangt, welche durch Bakterien in gut fettlösliches Methylquecksilber umgewandelt wurde. Fische, die in der Minimata-Bucht gefangen wurden, wiesen daher eine hohe Konzentration an Methylquecksilberchlorid (HgCH_3Cl) auf. Beim Verzehr der Fische wurde dieses im Fettgewebe der Betroffenen angereichert, wodurch es zur Schädigung des zentralen Nervensystems kam (Heintz & Reinhardt, 1993).

In den 70er Jahren kam es auch im Irak zu schweren Vergiftungen mit Todesfolge durch den Verzehr von Methylquecksilberchlorid belastetem Getreide. Eigentlich sollte die Quecksilberverbindung zur Schädlingsbekämpfung eingesetzt werden (Heintz & Reinhardt, 1993). Anhand dieser beiden Fälle wird ersichtlich, dass die steigende Quecksilberbelastung der Umwelt nicht ignoriert werden darf. Sie sollten anregen, neue Ansätze/Methoden zur Entfernung des Schwermetalls zu entwickeln.

1.2 Ionische Flüssigkeiten

1.2.1 Definition

Dem Namen zufolge, sollten „Ionische Flüssigkeiten“ (ILs) Substanzen sein, welche ausschließlich aus Ionen bestehen und flüssig sind. Diese Interpretation würde aber auch Salze, welche bei hohen Temperaturen schmelzen, als ILs zulassen (Rodríguez, 2016). Daher wurde die Definition oft spezifiziert auf: „Verbindungen, welche vollständig aus Ionen zusammengesetzt sind und einen Schmelzpunkt unter 100°C besitzen“ (Lei, Chen, Koo, & Macfarlane, 2017). In der Literatur wird des Öfteren auch von geschmolzenen Salzen, niedrig schmelzenden Salzen oder sogenannten „room-temperature ionic liquids“ (RTILs), also ionische Flüssigkeiten, welche unter 25°C flüssig sind, gesprochen (Jenkins, 2011). Eine einheitlich festgelegte Definition ist aber nicht vorhanden.

Obwohl bereits 1914 Paul Walden auf der Suche nach Salzen, welche bei Raumtemperatur schmelzen, die erste protische ionische Flüssigkeit $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ (Schmelzpunkt $<12^\circ\text{C}$), entdeckte, kamen ionischen Flüssigkeiten erst in den letzten 20 Jahren eine größere wissenschaftliche Bedeutung zuteil (Welton, 2018). Anfänglich beschränkte sich der Einsatz ionischer Flüssigkeiten hauptsächlich auf elektrochemische Prozesse. Erst später entdeckte man weitere, sehr variable Eigenschaften der ILs, welche ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten zugänglich machten: ILs als Lösungsmittel in der Materialverarbeitung, Extraktionsmittel bzw. Mittel zur Separation von Stoffen oder als Arbeitsmedium in mechanischen Anwendungen (Wasserscheid & Welton, 2008).

Zu den möglichen Eigenschaften gehören:

- elektrische Leitfähigkeit
- niedriger Dampfdruck
- thermische Stabilität
- schwer entflammbar
- flüssig über einen weiten Temperaturbereich

- erhöhte Viskosität
- chemische Stabilität (luft- und wasserbeständig)
- variable Lösungseigenschaften
- Extraktions- / Trennungseigenschaften
- Verwendung als Reagens oder Katalysator
- Wiederverwendbarkeit (Recycling)

Oft werden ILs auch als „designer solvents“ bezeichnet, da sie durch ihre variable Zusammensetzung für eine spezifische Anwendung „designed“ werden können. Durch das Austauschen des jeweiligen Anions bzw. Kations, das Anbringen weiterer funktioneller Gruppen oder durch Mischen verschiedener ILs sind die Eigenschaften der IL auf die gewählte Anwendung abstimmbare (Rodríguez, 2016).

1.2.2 Struktur

Für die Herstellung von ILs kann man aus einer großen Anzahl an organischen Kationen und organischen bzw. anorganischen Anionen wählen. Damit diese bei den gewünschten Temperaturen flüssig sind, muss mindestens ein Ion sehr groß und unsymmetrisch sein, um die Bildung eines stabilen Kristallgitters zu verhindern. Durch sterische Effekte und delokalisierte Elektronen wird die Gitterenergie herabgesetzt, woraus ein niedriger Schmelzpunkt resultiert (Rodríguez, 2016). Liegt eine ionische Flüssigkeit bei Raumtemperatur als Feststoff vor, wird dieser bereits bei geringer Energiezuführung zum Schmelzen gebracht (Pellowska, Handel, Bader, & Flint, 2014).

Bei den Kationen der ionischen Flüssigkeiten handelt es sich meist um quaternäre Stickstoff- bzw. Phosphorverbindungen. Als Ausgangsstoffe dienen dafür oft Imidazolium-, Tetraalkylammonium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium- und Phosphoniumsalze.

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die meist verwendeten Kationen:

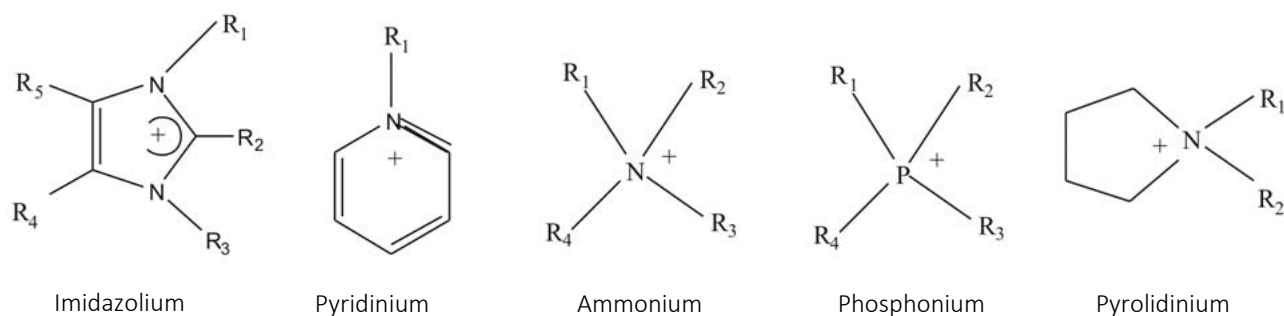


Abb. 3: Gängigste Kationen ionischer Flüssigkeiten nach Jenkins, 2011

Die Anionen ionischer Flüssigkeiten sind meistens anorganisch, können aber auch organisch sein. Die häufigsten Vertreter sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

Anorganische Anionen	Organische Anionen
PF_6^- BF_4^- Hal: Cl^- , Br^- , I^-	$\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3^-$ $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3^-$
$\text{NC}-\text{N}^--\text{CN}$ SCN^-	$\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3^-$ $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$
	$\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-\text{CF}_3$ $\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$

Abb. 4: Gängigste Anionen ionischer Flüssigkeiten nach Schubert, Beyersdorff & Reisinger, 2008

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten kann in einigen Fällen relativ aufwendig und kostenintensiv sein. Es gibt aber auch ILs, die sehr einfach in nur 2 Stufen synthetisiert werden können. Das gewünschte Kation wird im ersten Schritt durch eine Quaternisierung erhalten. Im zweiten Schritt erfolgt eine Metathese, bei der ein Austausch des gewünschten Anions zu IL erfolgt.

Während der Synthese kann es zu Verunreinigungen durch Lösungsmittel oder anderen Stoffen kommen, weshalb häufig ein dritter Schritt in Form von Reinigungsprozessen wie Eindampfen, Extrahieren, Phasentrennung und/oder Trocknung erfolgt. Die Verunreinigungen können auch mittels Ionenchromatographie nachgewiesen werden (Schubert et al., 2008).

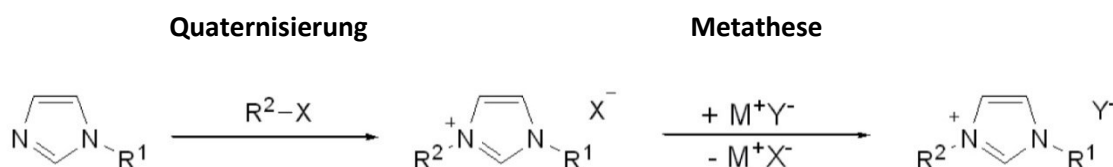


Abb. 5: Synthese Ionischer Flüssigkeiten ausgehend von 1-Alkylimidazol

Bisher gibt es keine einheitliche Nomenklatur für ILs. Da die Namen der An- und Kationen oft sehr komplex und lange sind, erweisen sich die resultierenden Bezeichnungen als sehr unpraktisch. Für eine handlichere Notation wird daher häufig die Anzahl der C-Atome in den Seitenketten tiefgestellt angegeben. So lautet eine gängige Notation für Methyltrioctylammonium zum Beispiel $[\text{N}_{1888}]^+$. Die eckigen Klammern werden dabei nur bei polyatomaren, nicht aber bei monoatomaren Ionen wie Cl^- verwendet. Werden Kation und Anion gemeinsam angegeben, so werden deren Ladungen meist nicht angeschrieben. Zum Beispiel $[\text{N}_{1888}][\text{HNA}]$ für methyltrioctyl...usw (Freemantle, 2010).

1.2.3 Verwendung von Task specific liquids (TSILs) zur Extraktion von Schwermetallen

Wie in 1.2.1 erwähnt, können die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten durch Variation des An-/Kations bzw. durch Anbringen und Austauschen funktioneller Gruppen z.B. an den Seitenketten des Kations beliebig angepasst werden. Dadurch werden ILs erzeugt, welche auf eine gewünschte Anwendung spezifiziert sind. Man nennt diese ILs daher „Task specific Ionic Liquids“ (TSILs). 2006 wurde von Dyson beobachtet, dass fast ausschließlich ILs mit anwendungsspezifischen Kationen erzeugt werden, aber nur selten eine Variation über das Anion erfolgt (Freemantle, 2010).

Für die Extraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen vereinen TSILs die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten mit jenen klassischer Extraktionsmittel. D.h, sie müssen

sowohl als organische Phase als auch als Extraktionsmittel agieren und sollen dabei Problemen, wie der Mischbarkeit mit der Probe, oder den Verlust von Chelatbildnern, entgegenwirken und die Rückgewinnung von Lösungsmitteln ermöglichen. Daher sollten TSILs, welche für die Metallextraktion eingesetzt werden, möglichst hydrophob sein und gleichzeitig besonders effiziente Extraktionseigenschaften aufweisen (Stojanovic & Keppler, 2012).

Es wurden auch bereits Versuche unternommen, die Anwendungsspezifität über das Anbringen funktioneller Gruppen am Anion zu erreichen, da die Synthese funktionalisierter Anionen oft einfach ausfällt als jene der Kationen. Allerdings können mit dem Anbringen funktionalisierter Gruppen auch Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Viskosität) einhergehen. Die folgende Abbildung zeigt einige ausgewählte funktionalisierte Kationen und Anionen, welche für die Schwermetallextraktion eingesetzt werden:

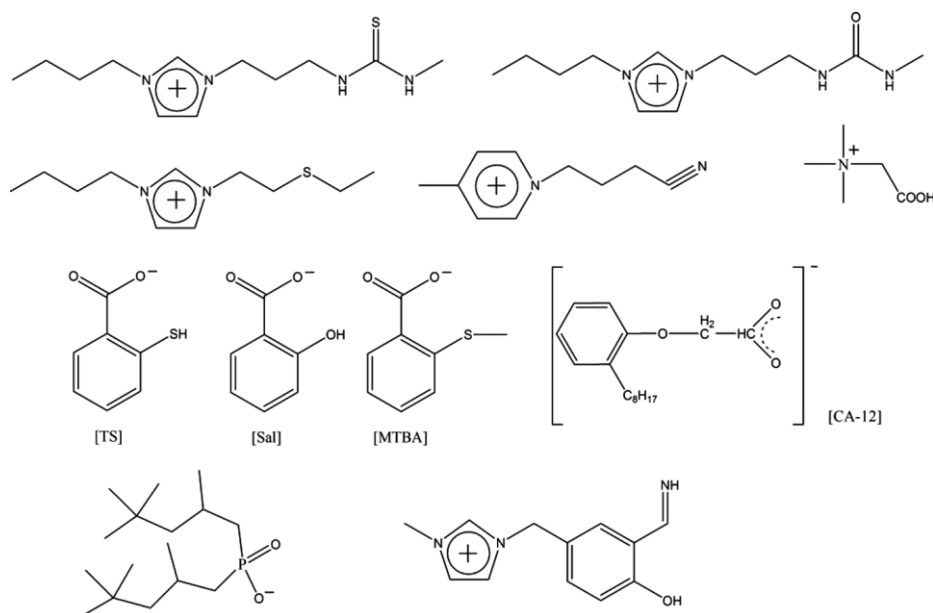


Abb. 6: Gängige funktionalisierte Kationen und Anionen für die Schwermetallextraktion nach Stojanovic & Keppler, 2012

Bei gängigen Raumtemperatur-ILs wird vermutet, dass neben dem klassischen Adsorptionsprozess ein Kationenaustausch als Extraktionsmechanismus auftritt. Untersuchungen der anionischen Spezies weisen auf einen gleichzeitig ablaufenden partiellen Transfer ungeladener Metallspezies hin (Stojanovic & Keppler, 2012). Germani et al. (2007) unterstützt die These, dass die Extraktionseffizienz vor allem vom hydrophoben Charakter des Anions beziehungsweise der Alkylkettenlänge des Kations abhängt. In ihren Untersuchungen konnte auch eine Beschleunigung des Extraktionsprozesses durch Erhöhung der Temperatur festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung könnte die verminderte Viskosität der IL durch Erhöhung der Temperatur liefern (Germani et al., 2007).

In anderen Untersuchungen mit den ILs Aliquat®336 und Cyphos® konnten parallel zum Anionenaustausch auch Komplexbildungen zwischen Metall und IL beobachtet werden. Aufgrund der Vielzahl an Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung und daraus resultierenden sehr verschiedenen Eigenschaften der ILs, ist es nicht möglich, einen allgemeinen Extraktionsmechanismus zu definieren (Stojanovic & Keppler, 2012).

Bei der Metallextraktion kann aber von 2 prinzipiellen Mechanismen ausgegangen werden:

- 1) Neutrale Extraktion: Hierbei werden geladene Metallkomplexe von der IL aufgenommen.
- 2) Ionenaustausch: Hierbei werden Ionen der IL an die wässrige Phase abgegeben.

Letzterer Mechanismus sollte aus ökotoxikologischen Gründen in den meisten Fällen so weit wie möglich ausgeschlossen werden, da dieser das Leaching der ILs in die wässrige Phase fördert. Es wird vermutet, dass der Mechanismus des Ionenaustauschs durch eine gesteigerte Hydrophobizität der IL unterdrückt werden kann (Pirkwieser, 2019).

Durch das Bestreben, die Spezifität und Hydrophobizität der TSILs immer weiter zu steigern, werden immer komplexere Synthesen benötigt, welche neben vielen aufwendigen Arbeitsschritten mit anderen Nachteilen, wie erhöhter Viskosität, einhergehen. Um besonders viskose TSILs einsetzen zu können, müssen diese zuerst in anderen ILs oder organischen Lösungsmittel gelöst werden. Des Weiteren sind erst wenig Information bezüglich deren biologischer Abbaubarkeit und Toxizität gegenüber Biota bekannt. Diese Punkte stellen eine

große Herausforderung dar in Anbetracht dessen, dass ILs als „grüne“ Alternative eingesetzt werden sollen. (Stojanovic & Keppler, 2012).

1.2.4 Toxizität

Da ILs einen sehr geringen Dampfdruck besitzen verdunsten sie im Gegensatz zu anderen organischen Lösungsmitteln nicht so leicht. Daher werden ILs unter anderem auch als „green solvents“ bezeichnet, da sie eine sichere und umweltfreundliche Anwendung ermöglichen (Rodríguez, 2016). Wie „grün“ die einzelnen ILs aber tatsächlich sind, ist nicht genau bekannt. Die nachstehende Abbildung soll einen kurzen Überblick geben, welche Ziele die Green Chemistry verfolgt:

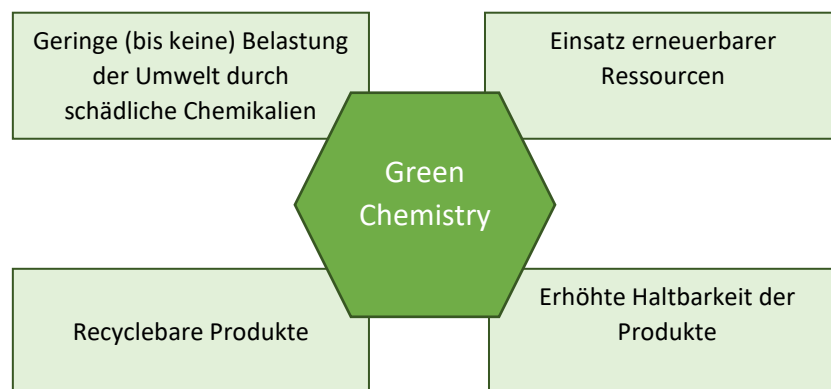


Abb.7: Herausforderungen der Green Chemistry, nach Clark, 1998

ILs sollen in Zukunft anstelle von organischen bzw. toxischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, um den Eintrag schädlicher Chemikalien zu reduzieren. Da ILs meist hydrophob sind, sollen sie bei der Reinigung von Gewässern eingesetzt und anschließend wiederverwendet werden (Rodríguez, 2016).

Dennoch sollte bedacht werden, dass ILs auch auf anderen Wegen in Umlauf gebracht werden können und durch vermehrten Einsatz auch die Wahrscheinlichkeit dazu steigt. Daher muss auf diesem Gebiet noch viel geforscht werden, um die Toxizität der ILs auf Umwelt und Mensch abschätzen zu können. So wurden bereits Toxizitätstests an Algen durchgeführt, wobei die

Hemmung des Wachstums in Zusammenhang mit der zugesetzten Konzentration an ionischer Flüssigkeit untersucht wurde (Das & Roy, 2014), (Pirkwieser et al., 2019). Anhand dieser Tests zur Wachstumshemmung (Inhibition-Assays) kann sehr einfach und zuverlässig die Toxizität der Ionischen Flüssigkeiten gegenüber Algen festgestellt werden. Zu den molekularen Strukturen, welche zur Hemmung des biologischen Abbaus beitragen, gehören: Halogene, quaternäre Kohlenstoffatome, verzweigte Alkylkette, tertiäre Stickstoffatome, Heterozyklen und aliphatische Ether (Platzer, 2016).

Einige der Tests haben gezeigt, dass die Toxizität der ILs mit der Länge der Alkylseitenketten der Kationen zunimmt. Auch durch das Austauschen der funktionellen Gruppen konnten starke Veränderungen der Toxizität festgestellt werden. Man nimmt momentan an, dass das Kation einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtoxizität leistet. Der Beitrag des Anions wird eindeutig kleiner eingeschätzt (Pellowska et al., 2014).

1.3 Ziele der Arbeit

Aufgrund der stetig weiterwachsenden Industrie nimmt die Aufgabe der Abwasserreinigung mehr an Bedeutung zu. Die Belastung der Umwelt durch Schwermetalle stellt ein großes Problem für die Gesundheit der Menschen, Tiere und Pflanzen dar, weshalb neue Wege zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen erforderlich werden. Vor allem die Aufreinigung von industriellen Abwässern kann eine weitere Verbreitung der Schwermetalle in größere Gewässer entgegenwirken. Ionische Flüssigkeiten könnten aufgrund ihrer extrahierenden und grünen Eigenschaften einen neuen Ansatz zur Aufreinigung ebendieser darstellen.

Daher wurde im Zuge dieser Diplomarbeit die Extraktionseffizienz dreier verschiedener ionischen Flüssigkeiten, welche auf dem Anion 3-Hydroxy-2-Naphthoat und Ammonium- oder Phosphonium-Kationen basieren, hinsichtlich fünf verschiedener Schwermetalle, Cd, Ag, Pb, Cu und Hg, ermittelt. Die 3 ILs wurden erstmals von Philip Pirkwieser synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, wie gut diese ILs in kurzen Zeitspannen von 1-2 Stunden sehr geringe Konzentrationen ($\mu\text{g/L}$) an Schwermetall mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aus wässrigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten extrahieren. Neben der Extraktionseffizienz wurden zusätzlich pH-Wertänderungen, welche Aufschluss auf die abgelaufenen Reaktionen geben könnten, ermittelt. Schließlich wurde noch mittels Messung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) bestimmt, wieviel ionische Flüssigkeit sich während der Extraktion im wässrigen Medium gelöst hat (Leaching). Da die physiologischen Wirkungen der ILs noch umstritten sind, war vor allem die Messung des Leachings ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit.

2 Material und Methoden

2.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

2.1.1 Grundlegende Theorie

Die Atomspektroskopie umfasst alle spektroskopischen Methoden, welche auf der „Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Materie“ beruhen (Otto, 2019).

Weist die Strahlungsquelle eine für die Probe genau festgelegte Frequenz auf, kommt es zur Anregung der Valenzelektronen des jeweiligen Atoms, wodurch dieses in einen energetisch höheren Zustand versetzt wird. Das Atom kann also einen Teil der Energie absorbieren, wodurch es zu einer Veränderung der Strahlungsintensität kommt (Welz & Sperling, 1997). Durch die Messung der Absorption erhält man eine Intensitätsverteilung – ein sogenanntes Spektrum – welche spezifisch für das jeweilige Atom ist (Otto, 2019).

Die überschüssige Energie kann aber auch vom Atom emittiert oder als Fluoreszenz abgegeben werden. Es ergeben sich daher drei wichtige Prozesse, auf welchen die Atomspektroskopie beruht: Absorption, Emission und Fluoreszenz (Otto, 2019).

Die Atomabsorptionsspektrometrie macht sich die Absorption freier Atome zu Nutze. Daher muss die Probe erst mittels *Atomisator* in freie Atome überführt werden. Gängige Atomisatoren sind zum Beispiel das Graphitrohr oder die Flamme (Otto, 2019).

Die freien Atome werden mittels einer Hohlkathodenlampe (HKL), welche Licht mit elementspezifischen Wellenlängen im UV/VIS-Bereich ausstrahlt, angeregt. Die dabei resultierende Schwächung der Strahlungsintensität kann mittels Detektors (SEV) gemessen werden. Zum weiteren Aufbau gehört noch ein Monochromator, welcher bestimmte Wellenlängen isoliert und somit störende Wellenlängenbereiche (Streulicht, Molekülbanden, etc.) eliminiert (Otto, 2019).

Die folgende Abbildung zeigt den grundlegenden Aufbau eines Atomabsorptionsspektrometers:

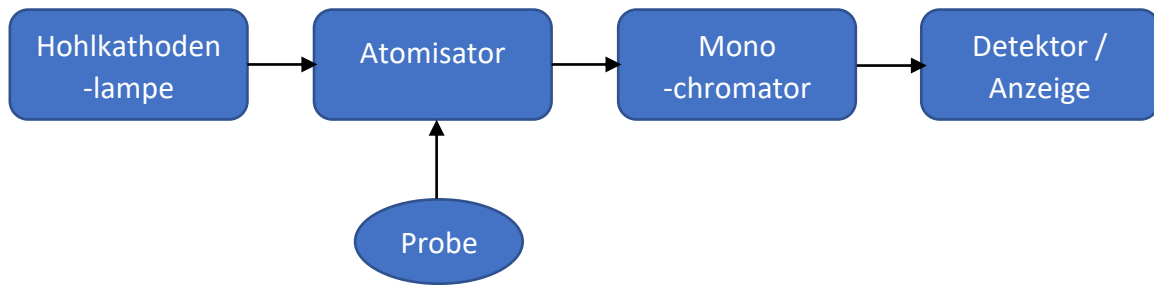


Abb. 8: Prinzipieller Aufbau bei der AAS nach Otto, 2019

Anode und Kathode einer Hohlkathodenlampe befinden sich in einem Inertgas wie Argon oder Neon. Die HKL kann mittels Glimmentladung durch das Anlegen einer Gleichspannung bei 600V gezündet werden. Das dabei entstehende Licht verlässt die HKL schließlich durch ein Quarzfenster in Richtung des Atomisators (Otto, 2019). Die folgende Abbildung zeigt den grundlegenden Aufbau einer Hohlkathodenlampe:

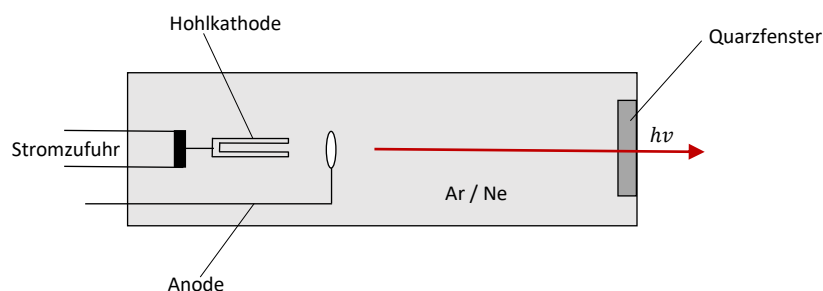


Abb. 9: Grundlegender Aufbau einer Hohlkathodenlampe nach Otto, 2019

Es gibt keine universelle Hohlkathodenlampe (HKL), die die Messung aller Elemente ermöglicht. Für jede Messung muss eine spezifische Hohlkathodenlampe eingesetzt werden, deren Kathodenmaterial aus dem zu analysierenden Element besteht. Für einige Elemente wie As, Sb, Se oder Te werden statt HKLs elektrodenlose Entladungslampen (EDL) eingesetzt (Otto, 2019).

Die AAS wird aufgrund ihrer ausgezeichneten Selektivität und Spezifität sehr häufig nicht nur zur qualitativen, sondern auch zur quantitativen Bestimmung von chemischen Elementen eingesetzt. Sie kann je nach Art der Atomisierung in verschiedene AAS-Methoden eingeteilt

werden, zum Beispiel Graphitofen-AAS, Kaltdampf-AAS, Flammen-AAS, etc. (Welz & Sperling, 1997).

2.1.2 Graphitofen-AAS

Die Graphitofen-AAS (Graphit-Furnace-AAS, GF-AAS) basiert auf elektrothermischer Atomisierung in einem Graphitrohrfurnas aus polykristallinem Elektrographit (EG) (Welz & Sperling, 1997). Dieses Rohr ist über einen Metallheizblock an einer Spannungsquelle angeschlossen. Durch Widerstandserwärmung kann das Graphitrohr auf bis zu 3000K erhitzt werden. Das Graphitrohr kann dabei längs-, oder querbeheizt sein.

Für die Atomisierung werden 20µl der Probe in das Graphitrohr eingebracht und durch programmiertes Aufheizen in frei Atome überführt. Dabei durchläuft das Aufheizprogramm mehrere Schritte. Zu Beginn wird die Probe in zwei Schritten bei Temperaturen 110°C und 130°C getrocknet. Im nächsten Schritt wird sie bei Temperaturen zwischen 500 – 1200°C verascht und organische Bestandteile, bzw. leicht flüchtige Verbindungen wie Halogenide entfernt. Man nennt dies die sogenannte Pyrolyse (Otto, 2019). Im Messprogramm wird schließlich die Probe für einige Sekunden sehr stark auf bis zu 2500°C erhitzt, atomisiert und gemessen. Abschließend werden verbliebene Probenreste in einem letzten Ausheizschritt verbrannt (Welz & Sperling, 1997).

Der ungefähre Aufbau einer Graphitrohrküvette ist in der folgenden Abbildung 10 verdeutlicht.

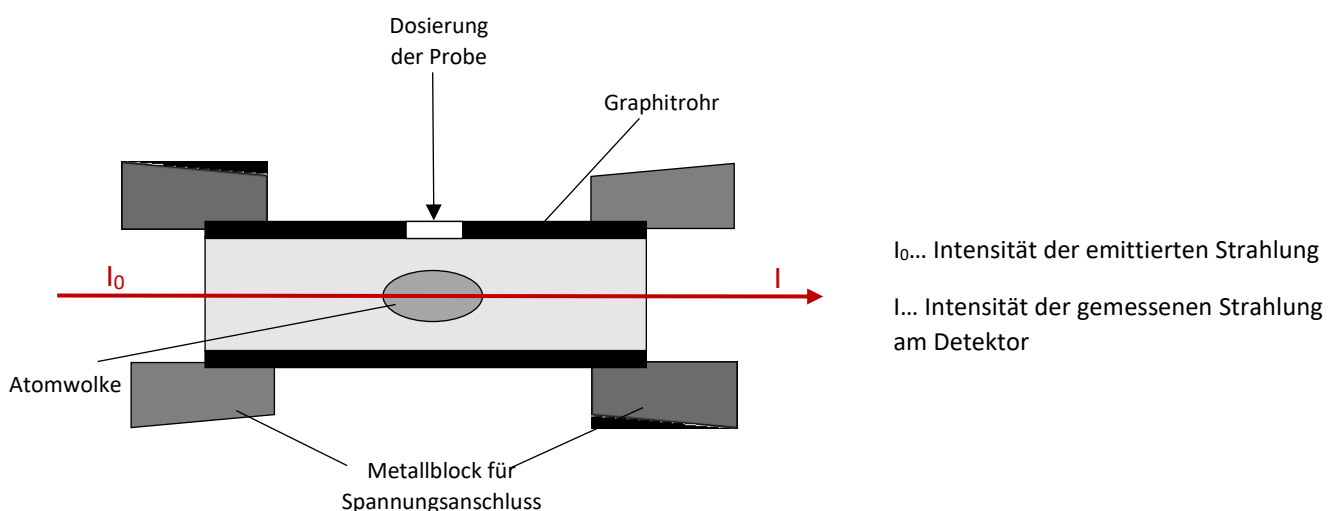


Abb. 10: Grundlegender Aufbau eines längsbeheizten Graphitrohrs

2.1.3 Durchführung der Graphitofen-AAS

Für die Messung der Proben mit Cd, Ag, Pb und Cu kam das Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometer PinAAcle 900Z mit Autosampler AS900 der Firma Perkin Elmer zum Einsatz. Jedes Element wurde anhand einer 5-Punkt-Kalibrierung analysiert. Die dafür herangezogene Kalibrierfunktion wurde vom Messsystem durch die gemessene Absorption der Kalibrierstandards und des Blanks (reine HNO₃, 2%) generiert.

Die Kalibrierstandards für Cd, Pb und Cu wurden aus TraceCERT®, Fluka, 1000mg/L gewonnen. Für Silber wurde AVS Titrinorm, VWR, 1000mg/L verwendet.

Der Korrelationsfaktor der Kalibriergeraden betrug jeweils mindestens $R^2=0,9995$.

Die Probenahme von 20µL erfolgte automatisch via Autosampler. Für Proben mit Cd oder Pb wurden zusätzlich 5µL Matrix-Modifizier (1 % NH₄H₂PO₄ (aus: 10 % NH₄H₂PO₄, Perkin Elmer) + 0,6 % Mg(NO₃)₂ (aus: 10 g/L, Perkin Elmer) automatisch zu jeder Probe hinzugefügt.

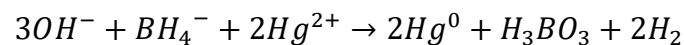
In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Parameter der Messungen in Bezug auf das jeweilige Element angegeben:

	Cd	Ag	Pb	Cu
Wellenlänge λ [nm]	228,8	328,07	283,31	324,75
Kalibrierstandards [µg/L]	0,5; 1; 2,5; 5	0,5; 1; 5; 10	5; 10; 25; 50	5; 10; 25; 50
LOD [µg/L]	0,07	0,2	0,1	0,2
Pyrolyse [°C]	500°C	800°C	850°C	1200°C
Atomisierung [°C]	1500°C	1700°C	1600°C	2000°C

Tabelle 1: Messparameter bei der GF-AAS

2.1.4 Kaltdampf-AAS (CV-AAS)

Die Kaltdampf-Technik wird für die Bestimmung von Quecksilber eingesetzt. Da Hg, anders als die anderen Elemente, bereits bei Raumtemperatur sehr flüchtig ist und leicht aus seinen Verbindungen zum Metall reduzierbar ist, sind für seine Messung keine thermischen Atomisatoren erforderlich. Quecksilber kann, nach der Reduktion zu elementarem Quecksilber, direkt über die Dampfphase bestimmt werden. Als Reduktionsmittel sind Zinn(II)-chlorid oder Natriumborhydrid verbreitet (Welz & Sperling, 1997).



Nach der Reduktion muss das elementare Quecksilber nur mehr in den Dampfraum überführt werden und kann dort ohne weitere Schritte direkt gemessen werden. Bei optimalen Bedingungen konnten laut Welz et al. Nachweisgrenzen $< 1\text{ng/L}$ erreicht werden, weshalb sich die Kaltdampf-AAS vor allem für Spurenanalysen von Quecksilber eignet (Welz & Sperling, 1997).

Die folgende Abbildung zeigt einen typischen Aufbau eines CV-AAS-Geräts:

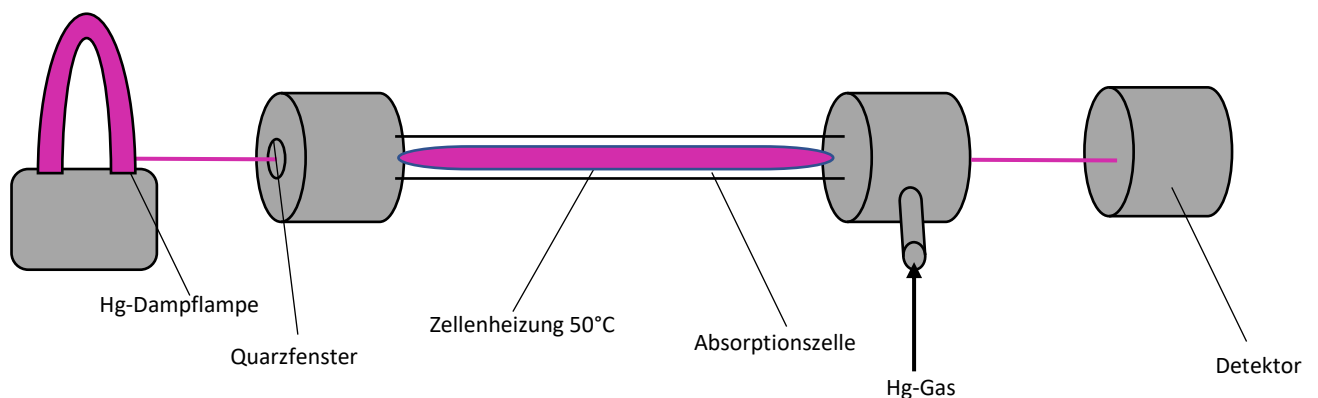


Abb. 11: Grundlegender Aufbau eines CV-AAS-Geräts zur Bestimmung von Hg nach Perkin Elmer, FIMS 100/400 Broschüre

Fließinjektions-Systeme:

Anders als bei kontinuierlichen Fließsystemen wird bei FI-Systemen die Probelösung und das Reduktionsmittel in gleichmäßigen Abständen in eine Trägerlösung (zum Beispiel verdünnte HCl) eingeleitet und zum Reaktionsgefäß gepumpt. Im Reaktionsgefäß befindet sich eine gasdurchlässige Membran, welche die gasförmige von der flüssigen Phase separiert. Die gasförmige Phase wird mittels Trägergas zur Absorptionsküvette transportiert und mittels Hg-Dampflampe angeregt, wodurch ein zeitabhängiges Extinktionssignal erhalten wird. Die Küvetten bestehen meist aus Quarzrohr. Obwohl die Empfindlichkeit mit der Länge der Küvette ansteigt überschreiten die meisten Absorptionsrohre eine Länge von 25cm nicht (Welz & Sperling, 1997).

In der nachstehenden Abbildung wird der Aufbau eines Flow Injection Mercury Systems (FIMS) veranschaulicht:

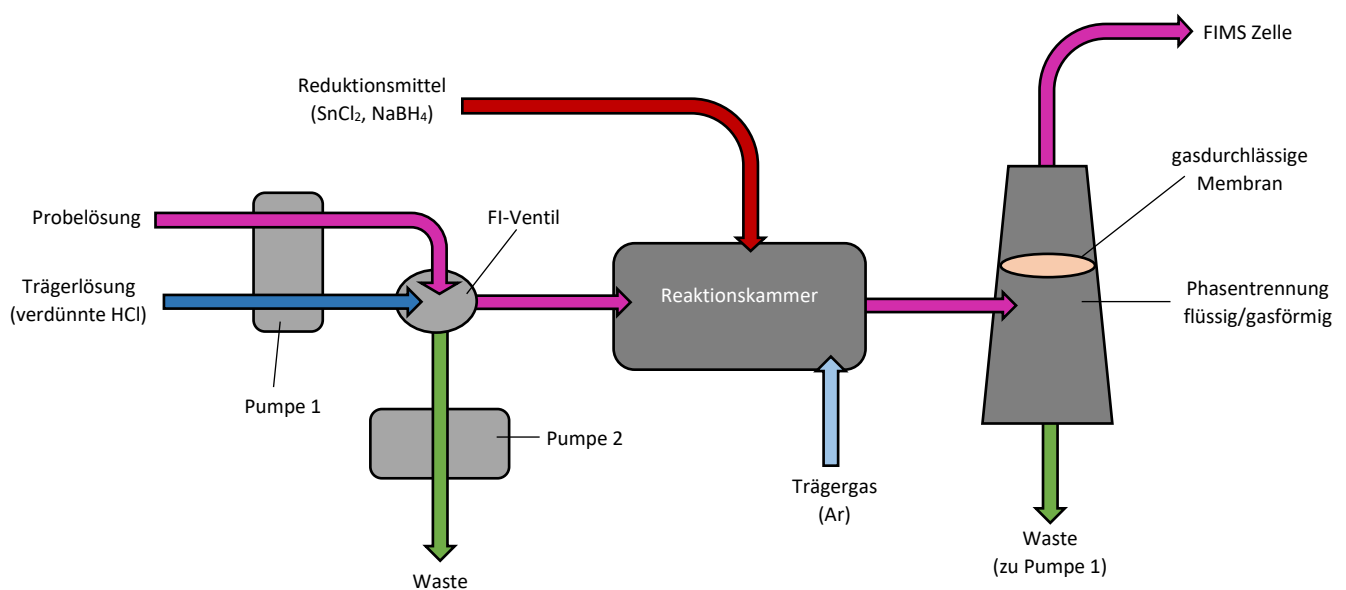


Abb. 12: Flow Injection Mercury System – FIMS Aufbau nach PerkinElmer, FIMS 100/400 Broschüre

2.1.5 Durchführung der Kaltdampf-AAS zur Messung von Quecksilber

Für die Bestimmung der quecksilberhaltigen Proben wurde mit einem Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometer mit Fließinjektionssystem (FIMS 400 Mercury Analysis System) der Firma PerkinElmer mit Autosampler (S10 Autosampler, Firma PerkinElmer) gearbeitet. Das Mess- und Steuerungsprogramm wurde ebenfalls von der Firma PerkinElmer bereitgestellt.

Für die Kalibrierung wurden 5 Kalibrierstandards (1, 2, 5, 7, 10 µg/L) aus einer Hg-Standardlösung (Fluka, 1000 mg/L) erstellt. Als Oxidationsmittel wurde den Kalibrierstandards etwas KMnO_4 (1 Kristall auf 10ml 2 % HNO_3 (aus: Fisher Chemicals, >68 %, PrimarPlus)), beigemischt, um Verfälschungen durch das Antioxidans Di-*t*-butylmethylphenol, welches in Polypropylen enthalten ist, zu vermeiden.

Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden betrug bei jeder Messung mindestens $R^2=0,9995$.

Die folgende Tabelle stellt die für die Messung verwendeten Parameter dar:

Trägerlösung	3% HCl (Fisher Chemical, 37 %)
Reduktionsmittel	0,2% NaBH_4 (Fluka, >99%) in 0,05% NaOH (Sigma-Aldrich, 50%)
Trärgas	Argon (99.999%, Messer)
Blank	2% HNO_3 (Fisher Chemical, >68 %, PrimarPlus)
Wellenlänge λ , [nm]	253,7
Nachweisgrenze (LOD), [µg/L]	0,1

Tabelle 2: Verwendete Parameter bei den Messungen mit FIMS 400

Jede Probe wurde 3-mal gemessen und das resultierende arithmetische Mittel berechnet. Überschreitet die relative Standardabweichung (RSD) einen Wert >5%, so wurde der Mittelwert verworfen und eine erneute Messung durchgeführt.

2.2 Total- und Dissolved organic carbon (TOC)

Obwohl ILs in Wasser nur recht schlecht löslich sind, wird während des Extraktionsvorgangs ein geringer Teil der ionischen Flüssigkeiten an die Probelösung abgespeist. Dieser Vorgang wird auch als „Leaching“ bezeichnet. Nach Couper et al. (2010) wird mit „Leaching“ der Verlust eines Trägers (meist ein Feststoff) in eine Flüssigkeit (dem Lösungsmittel) bezeichnet.

Da die Umweltverträglichkeit ionischer Flüssigkeiten noch umstritten ist wurde im Zuge dieser Arbeit also das Leaching-Verhalten der ILs bestimmt. Dafür wurde der TOC-Wert herangezogen und gemessen.

2.2.1 Grundlegende Theorie

Der TOC-Wert ist ein Summenparameter und ist eine Abkürzung für „Total organic Carbon“. Er gibt also den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff einer wässrigen Probe an. Meist wird der TOC-Wert bestimmt, um die Belastung von Gewässern durch organische Substanzen zu ermitteln (Bliefert, 1994). In dieser Arbeit soll er das Leaching-Verhalten der ILs widerspiegeln.

Direkte TOC-Messungen basieren auf der Oxidation aller kohlenstoffhaltigen Verbindungen einer Probe. Nachdem der gesamte anorganische Kohlenstoff entfernt wurde, wird die Probe in einem Verbrennungsrohr bei 680°C erhitzt und unter Luftzufuhr der NPOC vollständig oxidiert. Der Einsatz von Katalysatoren ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$) soll die ablaufenden Reaktionen beschleunigen. Durch die Oxidation und Einspeisung von Sauerstoff entsteht Kohlenstoffdioxid, welches schließlich quantitativ bestimmt werden kann (Cammann, 2001).

Beim Direktverfahren wird angenommen, dass der POC-Gehalt („purgeable organic carbon“) vernachlässigbar klein ist, sodass gilt: $TOC = NPOC$. Daher wird der TOC hier al NPOC gemessen (Shimadzu, 2013).

2.2.2 Durchführung der TOC-Messungen

Für die Messungen des TOC-Werts und in weiterer Folge des Leachings wurde das Gerät TOC-V CPH+TNM-1 der Firma Shimadzu verwendet. Alle Proben wurden nach der Extraktion nur abdekantiert und zentrifugiert, da eine vollständige Abtrennung von den ILs bereits dadurch bereits möglich war.

Je 1,2mL aller Proben wurden auf 12mL mit Mili-Q-Wasser aufgefüllt. Das Gerät wurde schließlich mit den Proben beladen und die Messung gestartet. Die Kalibrierung des Messgeräts erfolgte automatisch mit einer Kaliumphthalat-Lösung in einem Bereich von 5-200mg/L.

Die Ansäuerung (2%) der Proben zur Entfernung des anorganisch gebunden Kohlenstoffs erfolgte ebenfalls automatisch durch das Messgerät.

Die Leaching-Werte der einzelnen ILs in Bezug auf das jeweilige Schwermetall und Medium konnten schließlich anhand der gewonnen TOC-Werte berechnet werden. Siehe Kapitel 2.5.

2.3 Eingesetzte Ionische Flüssigkeiten

Insgesamt kamen 3 verschiedene ionische Flüssigkeiten zum Einsatz, welche erstmals von Philip Pirkwieser synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurden. Als Anion fungiert in allen 3 ionischen Flüssigkeiten 3-Hydroxy-2-Naphthoat. Die ILs unterscheiden sich also in ihren Kationen: Methyltrioctylphosphonium $[P_{1888}]^+$, Methyltrioctylammonium $[N_{1888}]^+$ und Trihexyltetradecylphosphonium $[P_{66614}]^+$.

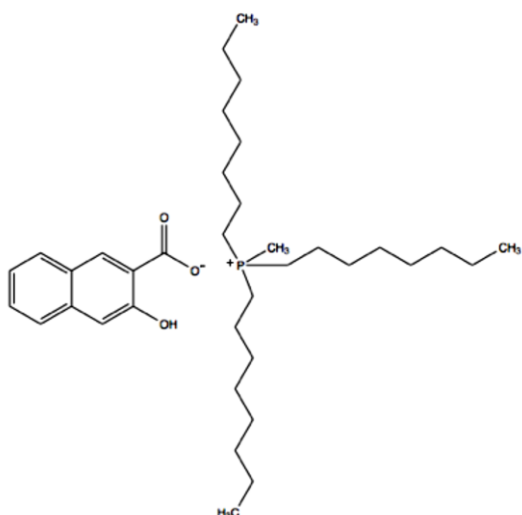


Abb. 13: Struktur der IL $[P_{1888}][HNA]$

$[P_{1888}][HNA]$ und $[N_{1888}][HNA]$ sind bei Zimmertemperatur orange-braun und wachsig und weisen Schmelzpunkte von 65 bzw. 77°C auf. Der höhere Schmelzpunkt ist auf die unterschiedliche Polarität der Zentralatome der Kationen zurückzuführen. In $[N_{1888}][HNA]$ kommt es aufgrund der höheren Polarität zu einer stärkeren Ladungs-Delokalisierung und somit zu stärkeren Kation-Anion-Wechselwirkung.

Mit 0,32 bzw. 0,36% liegt der Wassergehalt der beiden ILs etwas unter dem von $[P_{66614}][HNA]$. $[P_{1888}][HNA]$ hat eine Dichte von 0,91g/cm³ und fällt daher etwas höher aus als für $[N_{1888}][HNA]$ mit einer Dichte von 0,87g/cm³.

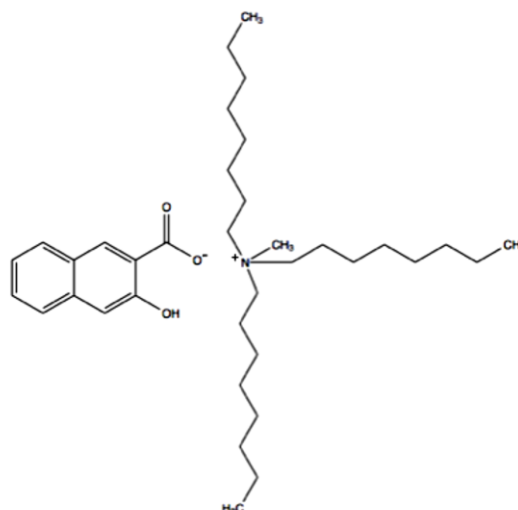


Abb. 14: Struktur der IL $[N_{1888}][HNA]$

[P₆₆₆₁₄][HNA] ist als einzige der drei ILs zähflüssig bei Raumtemperatur, mit einer Viskosität von 714cP bei 25°C. Diese Gegebenheit lässt sich auf das Kation zurückführen. Je größer bzw. unsymmetrischer das Kation ist, desto niedriger ist der Schmelzpunkt.

[P₆₆₆₁₄][HNA] besitzt mit 0,97g/cm³ die höchste Dichte unter den eingesetzten ILs und weist einen Wassergehalt von 0,43% auf. (Pirkwieser et al., 2018a).

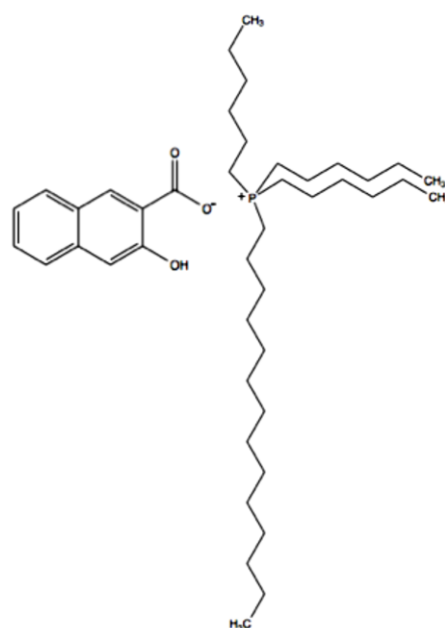


Abb. 15: Struktur der IL [P₆₆₆₁₄][HNA]



[N₁₈₈₈][HNA]

[P₁₈₈₈][HNA]

[P₆₆₆₁₄][HNA]

Abb. 16 Originalfoto der drei verwendeten ILs [P₁₈₈₈][HNA], [N₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA]

2.4 Extraktionsversuche

Im folgenden Abschnitt wird die allgemeine Vorgangsweise beschrieben, welche für alle Extraktionsversuche ident war. In den Abschnitten 2.4.1 – 2.4.5 wird schließlich genauer auf das jeweilige Element eingegangen und etwaige Abweichungen vom Grundprinzip hervorgehoben.

Als Ausgangslösung für die Feed-Solution wurde ein 1000µg/L Standard des jeweiligen Elements Cd, Ag, Pb, Cu und Hg herangezogen. Alle Standards waren in 3% HNO₃ (Fluka Analytical, TraceCert und Roth). In einen 100mL Messkolben wurde die gewünschte Konzentration pipettiert und mit deionisiertem Wasser (Millipore Milli-Q Advantage A10) bis zur Markierung aufgefüllt. Die Feed-Solution wurde nun mit sehr verdünnter HNO₃ (69% von Fluka) bzw. NaOH (50% von Sigma-Aldrich) auf einen pH-Wert von 3,5 bzw. 8,0 eingestellt.

Für die Extraktionsversuche in einem gepufferten System wurden die Feed-Lösungen anstelle von Milli-Q-Wasser mit kohlensäurefreiem Mineralwasser der Firma „Vöslauer“ aufgefüllt (Vöslauer ohne). Hier wurde der pH-Wert vor dem Extraktionsstart gemessen und nicht eingestellt! Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Zusammensetzung des eingesetzten Mineralwassers „Vöslauer ohne“:

Inhaltsstoff	[mg/L]	Inhaltsstoff	[mg/L]
Kalium (K ⁺)	1,8	Sulfat (SO ₄ ²⁻)	223,0
Natrium (Na ⁺)	14,0	Fluorid (F ⁻)	0,7
Magnesium (Mg ²⁺)	40,9	Hydrogencarbonat (HCO ₃ ⁻)	249,0
Calcium (Ca ²⁺)	114,4	m-Kieselsäure (H ₂ SiO ₃)	14,0
Chlorid (Cl ⁻)	19,6	Gelöste Feststoffe	678,4

Tabelle 3: Zusammensetzung des Mineralwassers (Vöslauer ohne), vgl. Quellanalyse Vöslauer

Neben den Feed-Lösungen wurden für jede Extraktion 12 Glasvials vorbereitet. In jedes Glasgefäß wurden 100mg der jeweiligen ionischen Flüssigkeit eingewogen. Dazu mussten [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] erhitzt und zum Schmelzen gebracht werden. Schließlich wurden die ILs mit einer Einwegpipette zentral und tropfenförmig am Boden des Glasvials präpariert. Es wurden für jede ionische Flüssigkeit Triplicates und zusätzlich 3 Referenzproben, in welchen

keine IL überführt wurde, erstellt. Die Referenzen sollten dabei nicht nur als Vergleich dienen, sondern über das Verhalten der Schwermetalle durch Einflüsse wie pH-Wert, Luft, etc. Auskunft geben.

Zum Starten der Extraktion wurden nun jeweils 5mL der Feed-Solution in jedes Probengefäß überführt und alle 12 Proben-Vials auf den Schüttler Vibramax 100 von Heidolph bei 300rpm bzw. U/min, wie weiter unten verwendet für 2 Stunden geschüttelt.

Nach Ablauf der Extraktionszeit wurden je 4mL mittels Kolbenhubpipette in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die ionische Flüssigkeit am Glasgefäßboden vollständig zurückblieb. Um etwaige IL-Reste zu entfernen, wurden die Proben für 5min bei 4000 U/min in der Zentrifuge Heraeus Megafuge 1.0R zentrifugiert und in neue Probengefäße überführt. Vor den weiteren Messungen, wurde noch von jeder Probe der pH-Wert nach der Extraktion bestimmt.

Anschließend wurden jeder Probe 1,2ml entnommen und in einem Glasgefäß mit 10,8ml Milli-Q-Wasser verdünnt. Diese Proben wurden schließlich für die Messung des Leachings herangezogen. Der weitere Ablauf erfolgte wie in Abschnitt 2.2.2 geschildert.

Der Rest der Probe wurde mit einer Plastikspritze aufgezogen und durch einen Spritzenaufsatzfilter (CHROMAFIL, 0,2µm, PTFE) gedrückt. Die filtrierte Probe wurde schließlich mit 2% HNO₃ (aus 69% von Fluka) je nach Element verdünnt. Alle Proben mit Cd, Ag, Pb oder Cu wurden mittels Graphitrohr-AAS bestimmt. Proben mit Hg wurden anhand von Kaltdampf-AAS mit Fließinjektion analysiert. Weitere Details finden sich in den Abschnitten 2.1.3 und 2.1.5.

Nach der Messung mittels Graphitrohr bzw. FIMS konnte die Extraktionseffizienz der Proben wie folgt berechnet werden:

$$\text{Extraktionseffizienz [\%]} = \frac{c_{ref,aq} - c_{x,aq}}{c_{ref,aq}} \cdot 100$$

$c_{ref,aq}$... Mittelwert der Konzentrationen der Referenzen nach der Extraktion [µg/L]

$c_{x,aq}$... Konzentration der Probe x nach der Extraktion [µg/L]

Zum Schluss wurde noch der Mittelwert der Extraktionseffizienz für jedes Triplicate bestimmt.

2.4.1 Extraktion von Cadmium (Cd)

Für die Extraktionen von Cadmium wurde eine Feed-Solution mit einer Ausgangskonzentration von 20µg/L erstellt. Dazu wurden 200µL einer 10mg/L Cd-Standardlösung (TraceCERT®, Fluka, 1000mg/L, in 2% HNO₃) auf 100ml mit Milli-Q-Wasser verdünnt.

Die restlichen Extraktionsschritte erfolgten nach dem allgemeinen Prinzip in 2.4.

Die Cd-Proben wurden mittels Graphitrohr-AAS (siehe Abschnitt 2.1.3) analysiert. Dafür wurden die Proben nach der Filtration um den Faktor 4 verdünnt (1 ml Probe + 3ml 2% HNO₃). Dieser Faktor wurde bei der Berechnung der Extraktionseffizienz miteinkalkuliert.

Für die Messung wurden die Proben noch zusätzlich mit einem Matrix-Modifizier (1 % NH₄H₂PO₄ (aus: 10% NH₄H₂PO₄, Perkin Elmer) + 0,6% Mg(NO₃)₂ (aus: 10g/L, Perkin Elmer)) versetzt. Dies erfolgte automatisch durch den Autosampler.

2.4.2 Extraktion von Silber (Ag)

Anders als bei Cd wurden für die Ag-Proben eine Feed-Solution mit Ausgangskonzentration von 10µg/L erzeugt. Dafür wurden 100µL einer 10mg/L Ag-Standardkonzentration (AVS Titrinorm, VWR, in 2% HNO₃) auf 100 ml aufgefüllt.

Da Silbersalze unter Lichteinwirkung sehr leicht zu schwarzem Silber reduziert werden und ausfallen, wurde die Extraktion und alle weiteren Schritte weitestgehend unter Lichtausschluss durchgeführt. Die restlichen Schritte erfolgten wieder analog zu 2.4.

Nach Filtration wurden die Proben angesäuert (Verdünnungsfaktor 1,1).

Analysiert wurden die Proben mittels Graphitrohr-AAS (siehe Abschnitt 2.1.3).

2.4.3 Extraktion von Blei (Pb)

Die Konzentration der Feed-Solution für die bleihaltigen Proben betrug wie bei Cd 20µg/L. Als Standardlösung wurde hier eine 10mg/L Pb-Lösung (TraceCERT®, Fluka, 1000mg/L, in 2% HNO₃) verwendet. Der weitere Vorgang verlief nach 2.4.

Erneut wurden die Proben nach der Filtration mit 2% HNO_3 versetzt. Der einkalkulierte Verdünnungsfaktor betrug 1,05 für die Versuchsreihe bei pH=3,5 und 1,1 für jene bei pH=8,0 bzw. in Mineralwasser.

Analog zu den Cd-Proben wurde auch bei den Pb-Proben ein Matrix-Modifier (1% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (aus: 10% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Perkin Elmer) + 0,6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (aus: 10g/L, Perkin Elmer) verwendet.

Die Analyse erfolgte via Graphitrohr-AAS (siehe Abschnitt 2.1.3)

2.4.4 Extraktion von Kupfer (Cu)

Auch für die Cu-Feed-Solution wurde eine Ausgangskonzentration von 20 $\mu\text{g/L}$ gewählt. Dazu wurde ein 10mg/L Cu-Standard (TraceCERT®, Fluka, 1000mg/L, in 2% HNO_3) herangezogen. Weiterer Verlauf wie in Abschnitt 2.4.

Aufgrund der Ansäuerung mit 2% HNO_3 nach der Filtration wurde nachträglich ein Verdünnungsfaktor von 1,05 für pH=3,5 bzw. 8,0 und 1,1 für die Proben in Mineralwasser miteinbezogen.

Bei den Proben mit Cu wurde kein Matrix-Modifier verwendet.

Es wurde erneut mittels Graphitrohr-AAS gemessen (siehe Abschnitt 2.1.3)

2.4.5 Extraktion von Quecksilber (Hg)

Die Extraktion von Quecksilber verlief anfänglich analog zu den anderen Proben (siehe 2.4). Eine 20 $\mu\text{g/L}$ Feed-Solution wurde aus einer Hg- Standardlösung (Fluka) erstellt. Nach der Filtration wurden je 1mL der Probe 2mL (für pH=3,5) bzw. 5ml (für pH=8,0 und Mineralwasser) 2% HNO_3 hinzugefügt. Dadurch ergaben sich Verdünnungsfaktoren von 3 bzw. 6.

Die Hg-haltigen Proben wurden anders als die restlichen Proben mittels Kaltdampf-AAS mit Fließinjektion analysiert. Der weitere Ablauf ist in Abschnitt 2.1.5 wiedergegeben.

2.5 Leaching

Neben der Extraktionseffizienz wurde auch das Leaching der ILs bestimmt. Wie in 2.4 schon erwähnt, wurden 1,2mL der zentrifugierten Probe für die Messung des Leachings herangezogen und auf 12mL verdünnt.

Das Leaching wird in dieser Arbeit immer in Prozent % angegeben und gibt den Anteil an ionischer Flüssigkeit an, welcher während der Extraktion in die wässrige Phase übergegangen ist, in Bezug auf die eingewogene Menge. Das Leaching wurde anhand folgender Formel kalkuliert:

$$\text{Leaching [\%]} = \frac{\Delta\text{TOC} \cdot V_{\text{Probe}}}{m_{\text{IL}}} \cdot 100 \cdot \frac{1}{\frac{C_{\text{IL}}}{100}}$$

ΔTOC ... gemessener TOC – Wert [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]

V_{Probe} ... Volumen der Probe [L] (hier immer 0,005L)

m_{IL} ... eingewogene Masse an ionischer Flüssigkeit [mg]

C_{IL} ... Kohlenstofffaktor der jeweiligen IL [%]

Da die Proben 1:10 verdünnt wurden, muss das Ergebnis noch um den Faktor 10 vervielfacht werden.

Der Kohlenstofffaktor wurde für jede ionische Flüssigkeit vorab berechnet. Dazu wurde anhand der Summenformel der Kohlenstoffanteil der Verbindung ermittelt und in % angegeben. Die folgende Tabelle gibt die Kohlenstofffaktoren für die 3 eingesetzten ILs an.

Ionische Flüssigkeit	Kohlenstofffaktor, C_{IL} [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	77,8
[P ₁₈₈₈][HNA]	75,4
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	76,9

Tabelle 4: Kohlenstofffaktoren der verwendeten ILs

3 Ergebnisse

3.1 Extraktionsversuche

Die Abbildungen 17 – 21 veranschaulichen die Mittelwerte der Extraktionseffizienz (EE) der drei eingesetzten ionischen Flüssigkeiten $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ bezogen auf das jeweilige Schwermetall. Alle 5 Schwermetalle wurden in Milli-Q-Wasser bei pH=3,5, bei pH=8,0 und in herkömmlichem Mineralwasser (Vöslauer – still) zwei Stunden lang extrahiert. Bei den Werten für die EE, welche im folgenden Kapitel angegeben werden, handelt es sich immer um Mittelwerte $\pm$ Standardabweichung. Die gesammelten Messwerte sind im Anhang angegeben.

3.1.1 Extraktion von Cd

pH=3,5

Bei einem pH von 3,5 konnten für alle ILs die höchste Extraktionseffizienz erreicht werden, wobei $[P_{66614}][HNA]$ mit $64,4 \pm 2,1$ % die höchsten Werte erzielte. $[N_{1888}][HNA]$ konnte in 2h $30,4 \pm 5,9$ % und $[P_{1888}][HNA]$ nur $13,3 \pm 4,8$ % des Schwermetalls entfernen. Während der Extraktion kam es auch zur Änderung des pH-Werts der Extraktionslösungen. Während der pH-Wert für die Triplicates mit $[N_{1888}][HNA]$ auf ca. 7,2 und Triplicates mit $[P_{1888}][HNA]$ auf ca. 5,4 stieg, fiel dieser für jene mit $[P_{66614}][HNA]$ auf 2,7 ab.

pH=8,0

Bei pH=8,0 wurden für Cadmium die niedrigsten Werte für die Extraktionseffizienz erzielt. So wurde von $[N_{1888}][HNA]$ gar kein Cadmium extrahiert und von $[P_{1888}][HNA]$ nur $10,5 \pm 2,0$ %. Wie schon bei pH=3,5 erreichte $[P_{66614}][HNA]$ mit $37,3 \pm 9,0$ % die höchste EE. Ebenfalls konnte bei $[P_{66614}][HNA]$ ein pH-Abfall auf 2,7 beobachtet werden, während bei $[N_{1888}][HNA]$ ein pH-Wert von 7,6 und bei $[P_{1888}][HNA]$ ein pH-Wert von 6,9 gemessen wurde.

Mineralwasser

Auch im Mineralwasser konnte $[P_{66614}][HNA]$ mit $35,4 \pm 0,5$ % erneut den höchsten mittleren EE-Wert erzielen. Anders als bei $pH=8,0$ wies aber auch die IL $[N_{1888}][HNA]$ mit $31,3 \pm 3,7$ % eine gute EE auf. Mit $[P_{1888}][HNA]$ wurden $18,8 \pm 4,6$ % des Cadmiums extrahiert. Das Mineralwasser, welches vor dem Extraktionsstart einen pH-Wert von etwa 6,9 aufwies, änderte diesen in den Proben mit der IL $[P_{66614}][HNA]$ auf 7,8 und in den anderen Proben auf 8,6.

Die folgende Abbildung zeigt die gemittelte Extraktionseffizienz der drei ILs $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HAN]$ und $[P_{66614}][HNA]$ hinsichtlich Cd bei $pH=3,5$ bzw. 8,0 und in Mineralwasser:

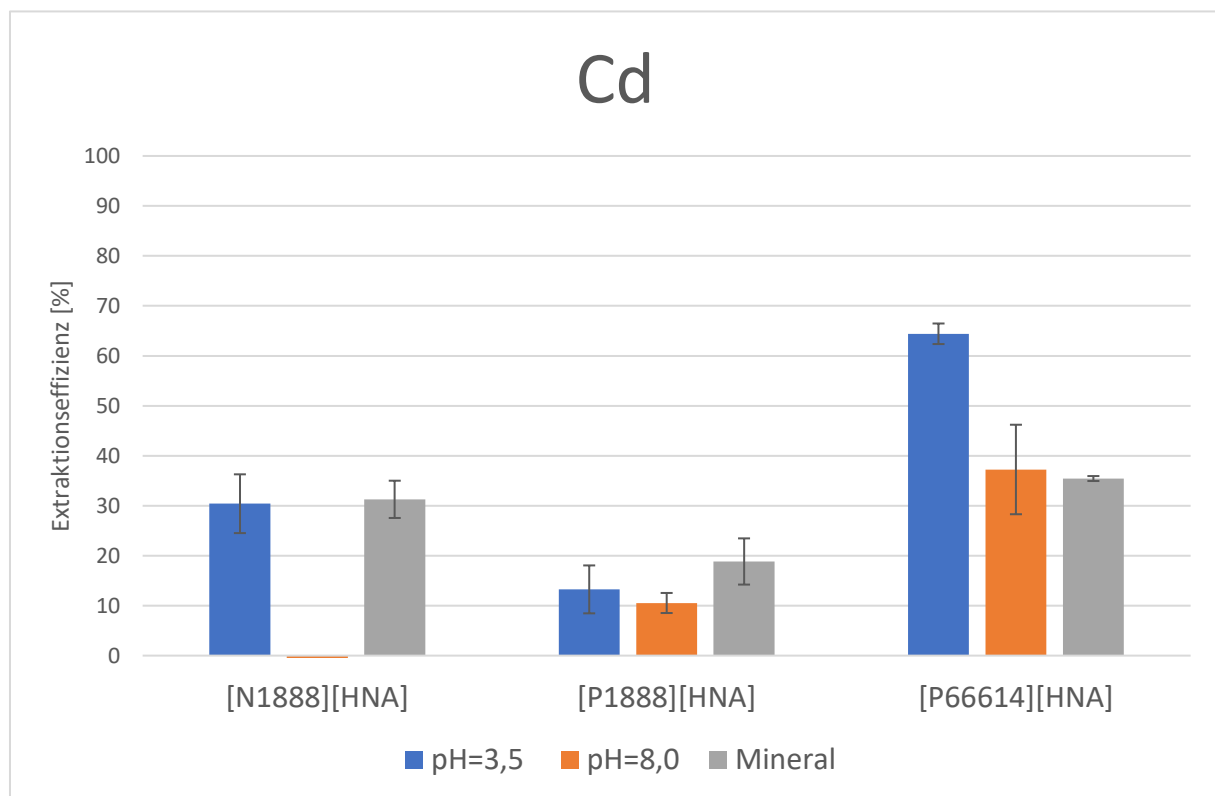


Abbildung 17: Vergleich der mittleren Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Cadmium bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm SD$.

3.1.2 Extraktion von Ag

Hier wurden für die EE von $[P_{66614}][HNA]$ in allen 3 Versuchsdurchläufen sehr gute Werte $>99\%$ erreicht.

pH=3,5

Im Gegensatz zur IL $[P_{66614}][HNA]$, die beim pH-Wert von 3,5 $>99\%$ Silber extrahierte, konnte $[P_{1888}][HNA]$ nur $14,3 \pm 1,9 \%$ des Silbers aus der wässrigen Lösung entfernen. $[N_{1888}][HNA]$ erzielte mit $76,1 \pm 2,1 \%$ auch eine gute EE.

Wie auch schon bei den Versuchen mit Cadmium stiegen die pH-Werte von 3,5 auf 6,8 mit $[N_{1888}][HNA]$ und auf 5,4 mit $[P_{1888}][HNA]$. Bei $[P_{66614}][HNA]$ sank der pH-Wert auf 2,7.

pH=8,0

Die Extraktionseffizienz in Bezug auf Silber fiel mit $35,0 \pm 9,6 \%$ für $[N_{1888}][HNA]$ und $33,1 \pm 17,2 \%$ für $[P_{1888}][HNA]$ eher niedriger aus im Vergleich zu $[P_{66614}][HNA]$, welche mit $>99\%$ beinahe das gesamte Silber extrahierte.

In den Proben mit der IL $[P_{66614}][HNA]$, kam es zu einer starken pH-Wert-Änderung auf 2,9. In den wässrigen Lösungen mit den anderen beiden ILs sank der pH-Wert nur minimal auf 7,8 bzw. 7,6.

Mineralwasser

Im Mineralwasser verbesserten sich die EE-Werte für $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ wieder auf $83,6 \pm 3,8 \%$, und $75,3 \pm 9,8 \%$ wodurch sich dieses Medium als Bestes für die Extraktion von Silber erwies.

Der pH-Wert der Probelösungen stieg während der Extraktion von 7,2 auf etwa 8,6 an. Nur in den Proben mit $[P_{66614}][HNA]$ änderte sich der pH-Wert von 7,2 auf 8,0

Die folgende Abbildung gibt die Mittelwerte der Extraktionseffizienz der drei ILs $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ hinsichtlich Ag unter drei verschiedenen Bedingungen (pH=3,5/8,0 bzw. Mineralwasser) an:

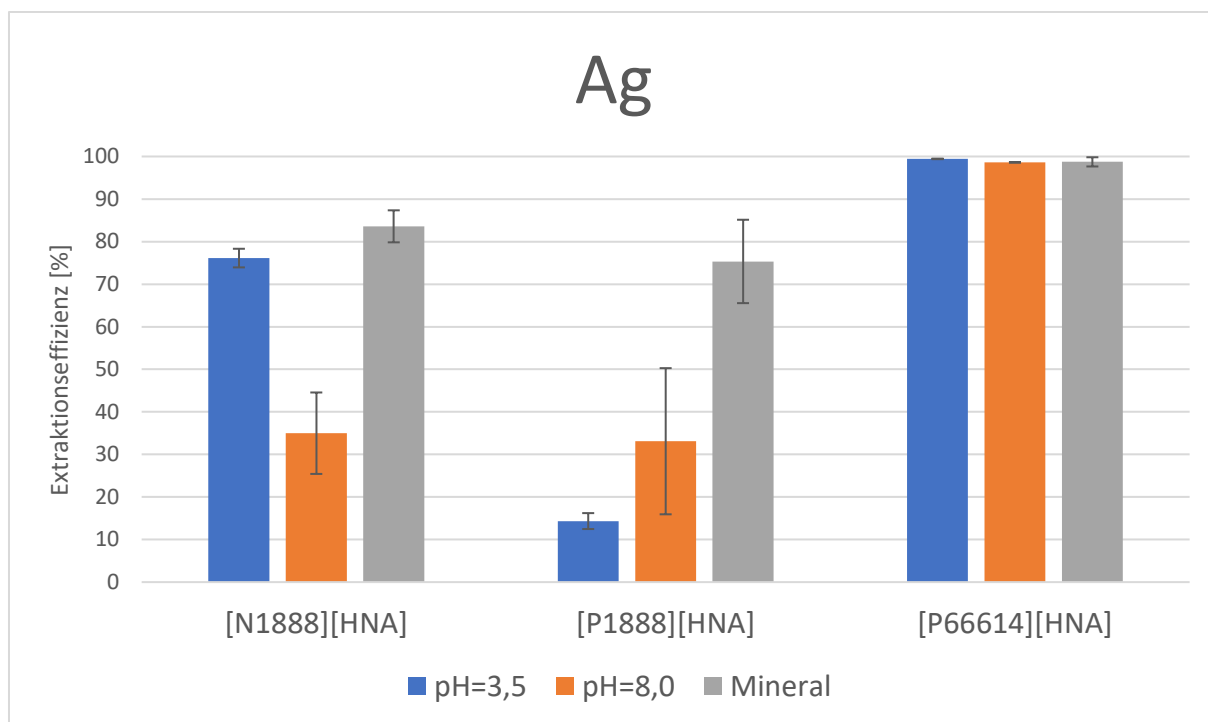


Abbildung 18: Vergleich der mittleren Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Silber bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3, Fehlerbalken = ±SD.

3.1.3 Extraktion von Pb

Anders als für Cd und Ag erzielte $[P_{66614}][HNA]$ sehr niedrige Werte für die EE hinsichtlich Blei.

pH=3,5

Bei einem pH-Wert von 3,5 extrahierte $[N_{1888}][HNA]$ das Blei sehr gut mit einer EE von $93,0 \pm 0,6$ %. Auch $[P_{1888}][HNA]$ erreichte einen guten mittleren Wert von $75,6 \pm 9,1$ %. Nur für die IL $[P_{66614}][HNA]$ wurde kein Blei extrahiert.

Der pH-Wert für die Proben mit $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ stieg während der Extraktion auf etwa 6,9 und 5,5 und sank für $[P_{66614}][HNA]$ auf ca. 2,8.

pH=8,0

Bei einem Ausgangs-pH-Wert von 8,0 wurde gar kein Pb extrahiert. In einigen Fällen war die Bleikonzentration in den Referenzen sogar höher als in den Proben. Zum Beispiel konnte in den Proben mit $[P_{66614}][HNA]$ sogar eine 16fach höhere Konzentration als in der Referenz gemessen werden. Zu erwähnen sei aber, dass von der Ausgangskonzentration von $20\mu\text{g/L}$ nur mehr $0,49\mu\text{g/L}$ in den Referenzen messbar waren. Zu einer eindeutigen pH-Wert-Änderung kam es nur beim Triplicate mit $[P_{66614}][HNA]$, wo dieser auf 3 sank.

Mineralwasser

Im Mineralwasser wurden trotz ähnlichem Ausgangs-pH-Wert von 8,6 höhere EE-Werte als in wässriger Lösung bei pH=8,0 erzielt. $[N_{1888}][HNA]$ extrahierte mit $25,5 \pm 17,7$ %, am besten. Die anderen beiden ILs $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ extrahierten nicht so gut. Bei den Proben mit $[P_{66614}][HNA]$ änderte sich der pH von 7,9 auf 8,0 kaum. Bei den anderen Proben fiel die Änderung auf 8,6 etwas höher aus.

In der folgenden Abbildung können die gemittelten Werte für die Extraktionseffizienz der drei ILs $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ hinsichtlich Pb bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser eingesehen werden:

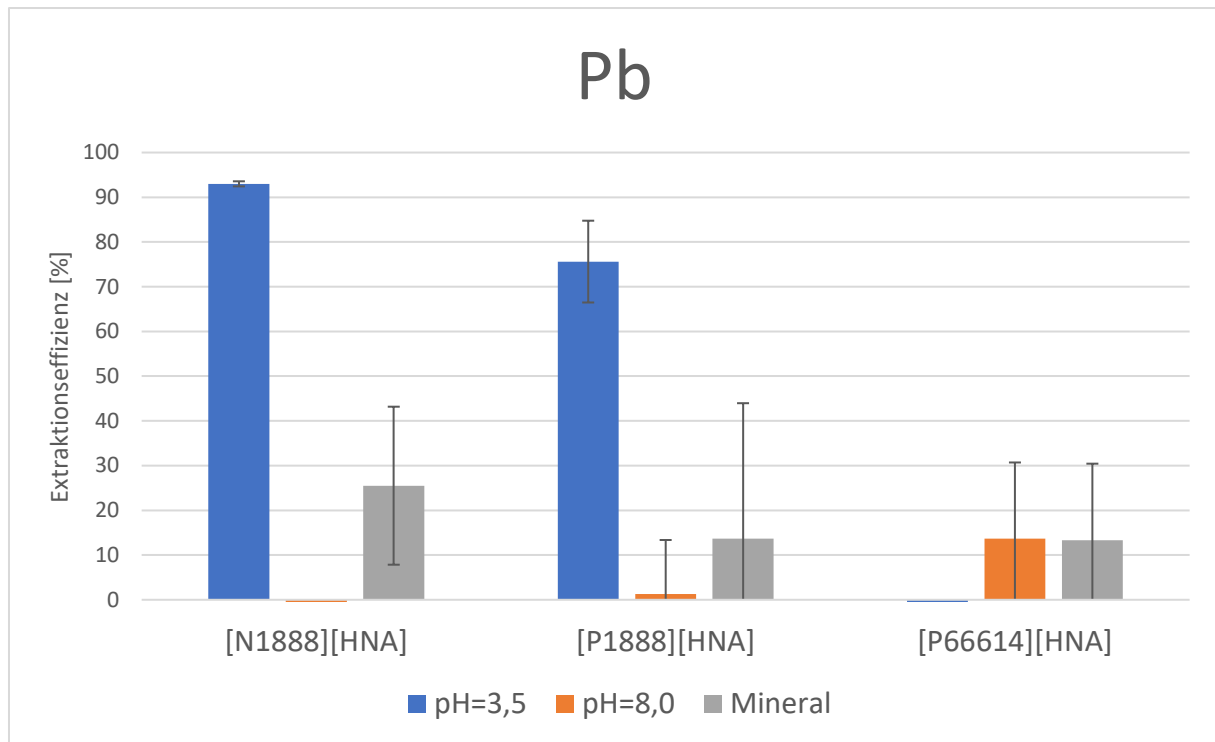


Abbildung 19: Vergleich der mittleren Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Blei bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

3.1.4 Extraktion von Cu

Bezüglich Kupfer konnte $[N_{1888}][HNA]$ die höchsten EE-Werte erzielen, während ähnlich zu den Extraktionen von Blei die IL $[P_{66614}][HNA]$ am geringsten extrahierte.

pH=3,5

Im Säuren erhielten die drei ILs sehr differente EE. So konnte $[N_{1888}][HNA]$ im Mittel $89,1 \pm 3,1$ % und $[P_{1888}][HNA]$ im Mittel $62,4 \pm 9,3$ % extrahieren. Einen wesentlich geringeren Anteil extrahierte die IL $[P_{66614}][HNA]$, welche nur etwa $21,3 \pm 2,0$ % erreichte.

Während der pH-Wert in den Proben mit $[N_{1888}][HNA]$ von 3,5 auf 7,8 und in Proben mit $[P_{1888}][HNA]$ auf 5,5 stieg, konnte in Proben mit $[P_{66614}][HNA]$ erneut ein pH-Abfall auf 2,9 beobachtet werden.

Bei pH=8 änderte sich der pH-Wert für $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ kaum und fiel wie im Säuren auf ca. 3,0.

pH=8,0

Wie im Säuren konnte die höchste EE in Proben mit $[N_{1888}][HNA]$ erzielt werden. Hierbei wurden im Mittel $59,7 \pm 6,8$ % extrahiert. Die IL $[P_{1888}][HNA]$ konnte mit $36,1 \pm 7,3$ % etwas weniger Cu aufnehmen, während $[P_{66614}][HNA]$ gar kein Cu extrahieren konnte. Insgesamt lässt sich ein ähnlicher Verlauf für die EE, wie bei pH=3,5 erkennen, wobei jeweils in etwa 20-30% weniger Cu aus der wässrigen Lösung entfernt wurde.

Mineralwasser

Im gepufferten Mineralwasser mit pH=7,2 wurden mit allen 3 ILs im Mittel EE-Werte >90% erreicht. Auch hier konnte $[N_{1888}][HNA]$ mit $93,3 \pm 2,4$ % die höchsten Werte erzielen. Nur etwas weniger effizient extrahierten die beiden ILs $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ mit $90,9 \pm 2,0$ % und $90,6 \pm 2,6$ %.

Während es bei den Proben mit $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ zu einem etwas größeren Anstieg im pH von 7,2 auf 8,8 kam, stieg dieser in den wässrigen Lösungen mit $[P_{66614}][HNA]$ im Mittel nur auf 7,7.

Die folgende Abbildung zeigt die Mittelwerte der Extraktionseffizienz der drei ILs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HAN] und [P₆₆₆₁₄][HNA] hinsichtlich Cu bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser:

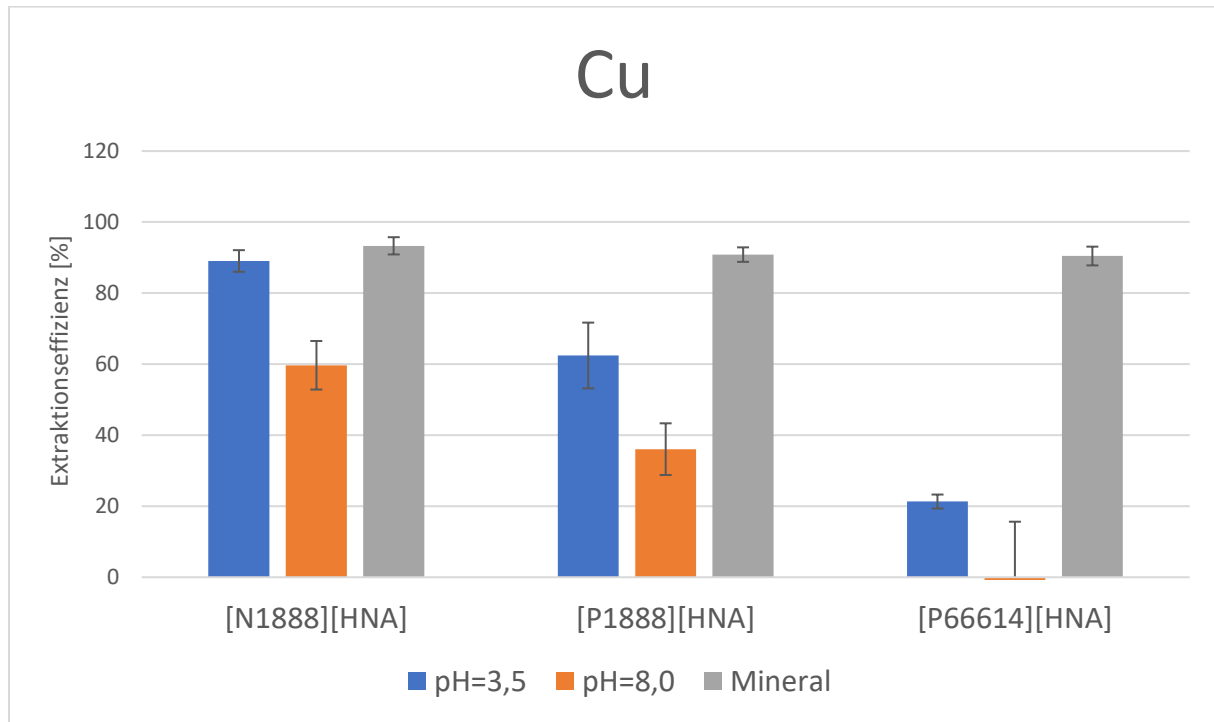


Abbildung 20: Vergleich der mittleren Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Kupfer bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

3.1.5 Extraktion von Hg

Besonders hohe EE-Werte konnten für Quecksilber gewonnen werden. Unabhängig von der Matrix und der IL wurden ausschließlich mittlere EE-Werte >65% erzielt. Einige Messwerte unterschritten sogar die Nachweisgrenze von Hg von $0,1\mu\text{g/L}$, was einer EE von >99% entspricht.

pH=3,5

Im Säuren erreichte $[\text{N}_{1888}][\text{HNA}]$ mit einem Mittelwert von $86,7 \pm 1,4 \%$ den niedrigsten EE-Wert. Die IL $[\text{P}_{1888}][\text{HNA}]$ entfernte $91,3 \pm 0,7 \%$ des Quecksilbers, während $[\text{P}_{66614}][\text{HNA}]$ >99% extrahierte.

Ähnlich wie in den Messreihen mit den anderen 4 Schwermetallen kam es in den wässrigen Lösungen mit den ILs $[\text{N}_{1888}][\text{HNA}]$ und $[\text{P}_{1888}][\text{HNA}]$ zu einer Steigerung des pH-Wertes auf 7,2 bzw. 5,8, während es in den Proben mit $[\text{P}_{66614}][\text{HNA}]$ zu einer Abnahme auf 2,9 kam.

pH=8

Bei einem Ausgangs-pH-Wert von 8,0 konnten sehr ähnliche EE-Werte wie schon im Säuren erzielt werden. $[\text{N}_{1888}][\text{HNA}]$ und $[\text{P}_{1888}][\text{HNA}]$ nahmen mit $85,5 \pm 4,0 \%$ bzw. $87,9 \pm 0,6 \%$ erneut weniger als die IL $[\text{P}_{66614}][\text{HNA}]$, welche >99% des Quecksilbers extrahierte.

In den Proben kam es unabhängig von der eingesetzten IL zu einem pH-Abfall. In den wässrigen Lösungen mit $[\text{N}_{1888}][\text{HNA}]$ fiel der pH-Wert auf 7,7, in jenen mit $[\text{P}_{1888}][\text{HNA}]$ auf 5,8 und in den Proben mit $[\text{P}_{66614}][\text{HNA}]$ sogar auf 3,0.

Mineralwasser

Im Mineralwasser konnte $[\text{P}_{66614}][\text{HNA}]$ erneut im Mittel >99% extrahieren. Die EE-Werte für die beiden anderen ILs $[\text{N}_{1888}][\text{HNA}]$ und $[\text{P}_{1888}][\text{HNA}]$ fielen mit $66,3 \pm 0,5 \%$ und $68,0 \pm 0,3 \%$ etwas niedriger aus.

Der pH-Wert stieg in den Proben mit $[\text{N}_{1888}][\text{HNA}]$ und $[\text{P}_{1888}][\text{HNA}]$ von 7,1 auf 8,6 und in den Proben mit $[\text{P}_{66614}][\text{HNA}]$ auf etwa 7,7.

In der nachstehenden Abbildung wird die Extraktionseffizienz der drei ILs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HAN] und [P₆₆₆₁₄][HNA] hinsichtlich Hg bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser veranschaulicht:

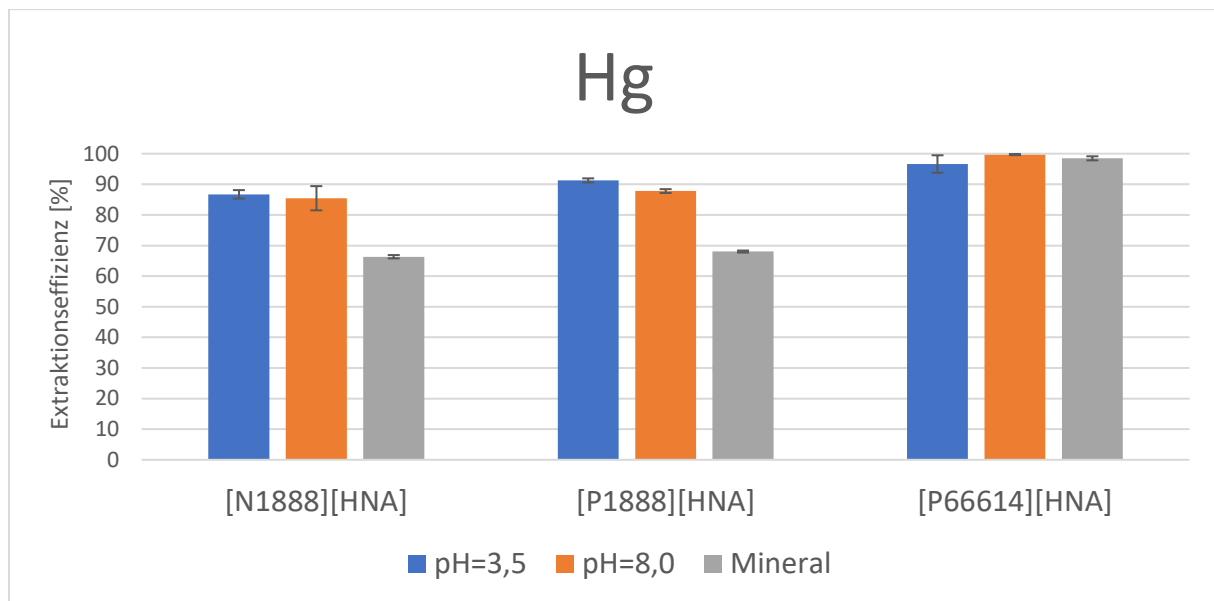


Abbildung 21: Vergleich der mittleren Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Quecksilber bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3, Fehlerbalken = ± SD.

3.2 Leaching

Die folgenden Graphiken 22 bis 26 repräsentieren das mittlere Leaching-Verhalten der drei eingesetzten ionischen Flüssigkeiten $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in den jeweiligen schwermetallhaltigen wässrigen Proben. Die Menge an ionischer Flüssigkeit, welche während des Extraktionsvorganges an die wässrige Lösung abgegeben wurde, wird im Folgenden in % angegeben und bezieht sich dabei auf die eingewogene Menge an IL der jeweiligen Probe.

Das Leaching wurde parallel zur Extraktion gemessen und behandelt daher dieselben Proben wie in 3.1.

Die gesammelten Messergebnisse sind im Anhang angegeben. Alle hier repräsentierten Daten sind Mittelwerte, welche aus den Messergebnissen berechnet wurden.

3.2.1 Leaching in Cd-haltigen Proben

Wie in der folgenden Grafik ersichtlich wird, sind die Leaching-Werte für alle cadmiumhaltigen Proben unabhängig von der Matrix $< 0,5\%$. Ein besonders niedriges Leaching konnte aber vor allem bei der IL $[P_{1888}][HNA]$ gemessen werden. Die Werte betrugen dabei zwischen $0,128 \pm 0,006 \%$ (pH = 3,5) und $0,326 \pm 0,101 \%$ (Mineralwasser).

Die folgende Abbildung zeigt das mittlere Leaching der drei ILs $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ nach zweistündiger Extraktion von Cd unter 3 verschiedenen Bedingungen (pH=3,5/8,0 bzw. in Mineralwasser):

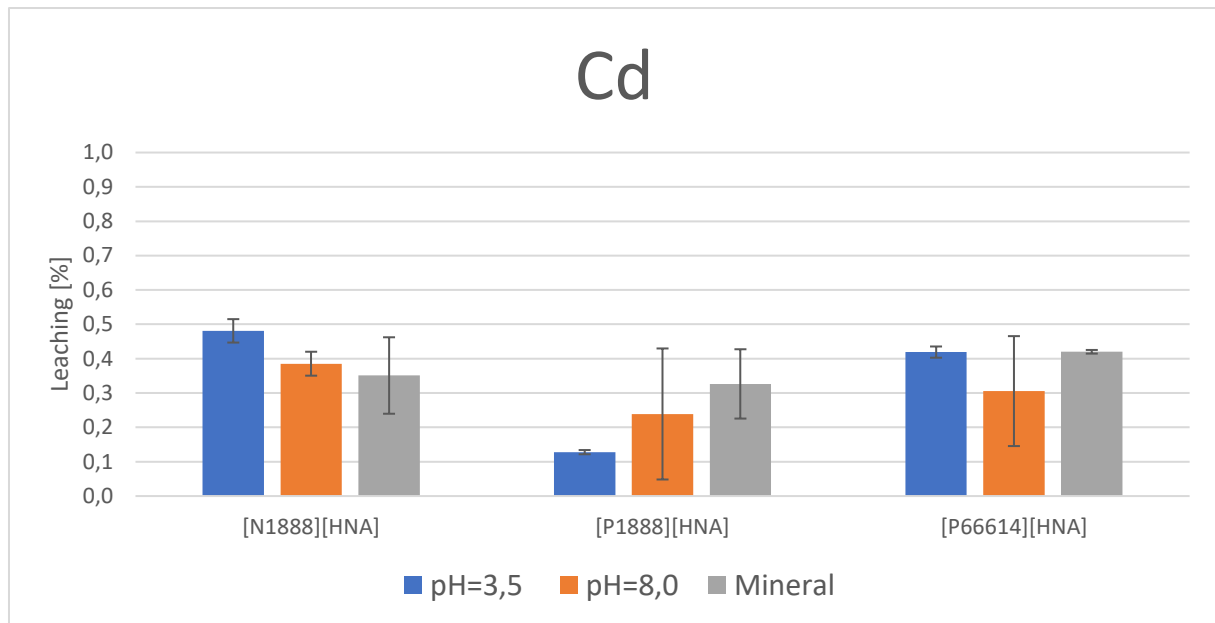


Abbildung 22: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in cadmiumhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

3.2.2 Leaching in Ag-haltigen Proben

Bei der Extraktion von Silber kam es für die IL $[P_{1888}][HNA]$ $<0,2\%$ und $[P_{66614}][HNA]$ zu Werten $<0,4\%$. Die IL $[N_{1888}][HNA]$ erreichte im Vergleich eher höhere Werte zwischen $0,498 \pm 0,047\%$ (Mineralwasser) und $0,831 \pm 0,026\%$ (pH = 3,5). Die niedrigsten Werte konnten erneut für die IL $[P_{1888}][HNA]$ gemessen werden. Diese betrugen zwischen $0,116 \pm 0,006\%$ und $0,128 \pm 0,002\%$.

Die nachstehende Abbildung zeigt das mittlere Leaching der drei ILs $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ nach zweistündiger Extraktion von Ag unter 3 verschiedenen Bedingungen (pH=3,5/8,0 bzw. in Mineralwasser):

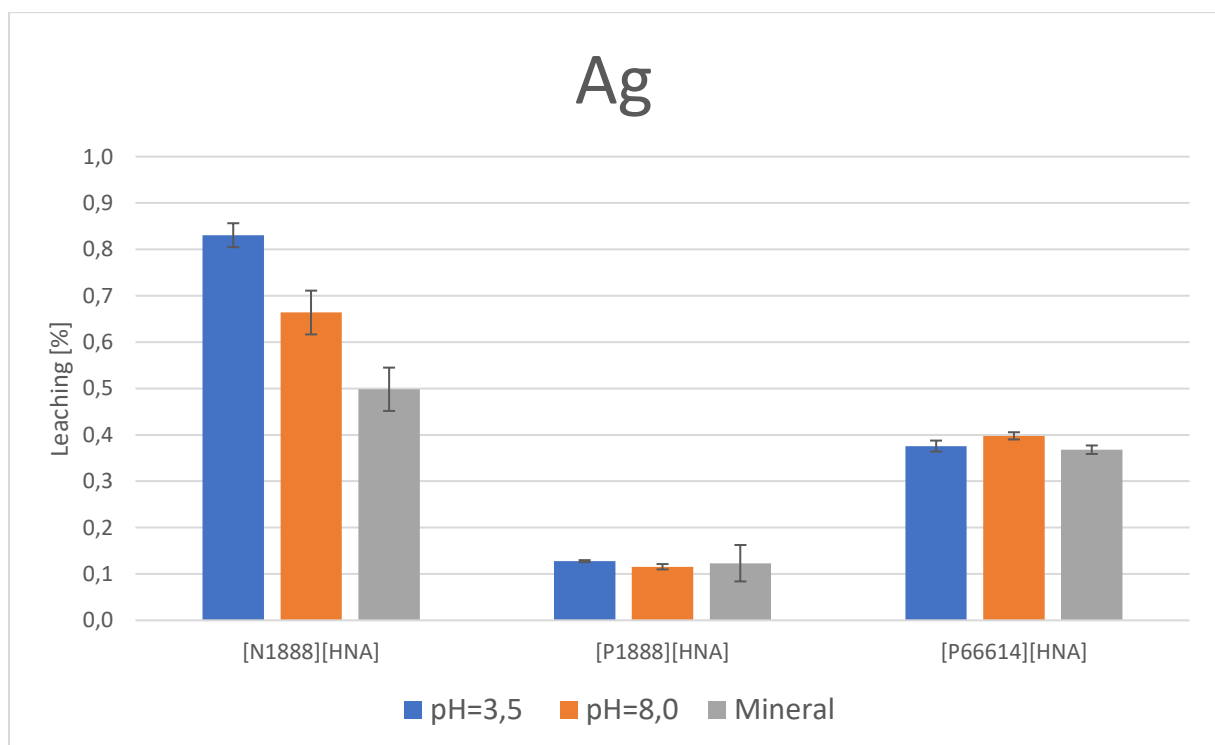


Abbildung 23: Vergleich des mittleren Leachings von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in silberhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

3.2.3 Leaching in Pb-haltigen Proben

Abbildung 24 zeigt das Leaching-Verhalten der drei ILs in bleihaltigen Proben. Erneut betrug das Leaching von $[P_{1888}][HNA]$ $<0,2\%$. Für die anderen beiden ILs konnten Werte $<0,4\%$ für $[P_{66614}][HNA]$ und $<0,6\%$ für $[N_{1888}][HNA]$ gemessen werden.

Die nachstehende Abbildung zeigt das mittlere Leaching der drei ILs $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ nach zweistündiger Extraktion von Pb unter 3 verschiedenen Bedingungen (pH=3,5/8,0 bzw. in Mineralwasser):

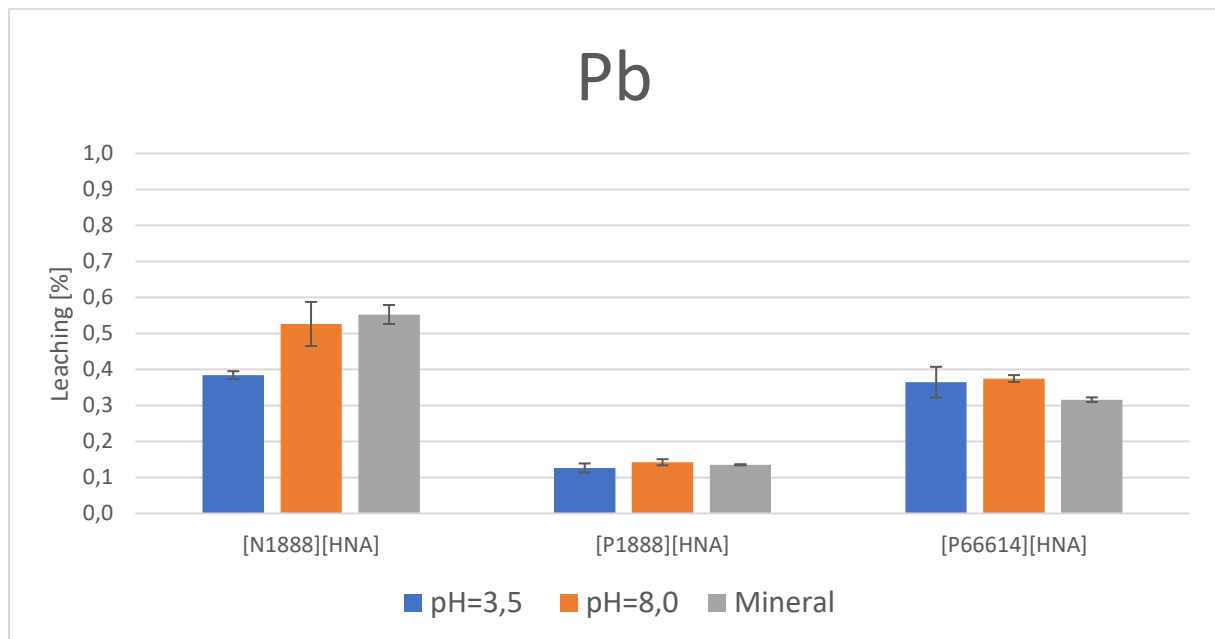


Abbildung 24: Vergleich des mittleren Leachings von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in bleihaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

3.2.4 Leaching in Cu-haltigen Proben

Das Leaching-Verhalten bei der Cu-Extraktion verlief ähnlich wie auch schon bei den Extraktionen von Ag und Pb. Die IL [N₁₈₈₈][HNA] erreichte erneut die höchsten Werte, zwischen $0,386 \pm 0,030$ % (Mineralwasser) und $0,679 \pm 0,158$ % (pH=3,5). Das Leaching von [P₁₈₈₈][HNA] betrug unter allen Bedingungen $< 0,15\%$ und $< 0,4\%$ für [P₆₆₆₁₄][HNA].

In der folgenden Abbildung wird das mittlere Leaching der drei ILs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] nach zweistündiger Extraktion von Cu unter 3 verschiedenen Bedingungen (pH=3,5/8,0 bzw. in Mineralwasser) dargestellt:

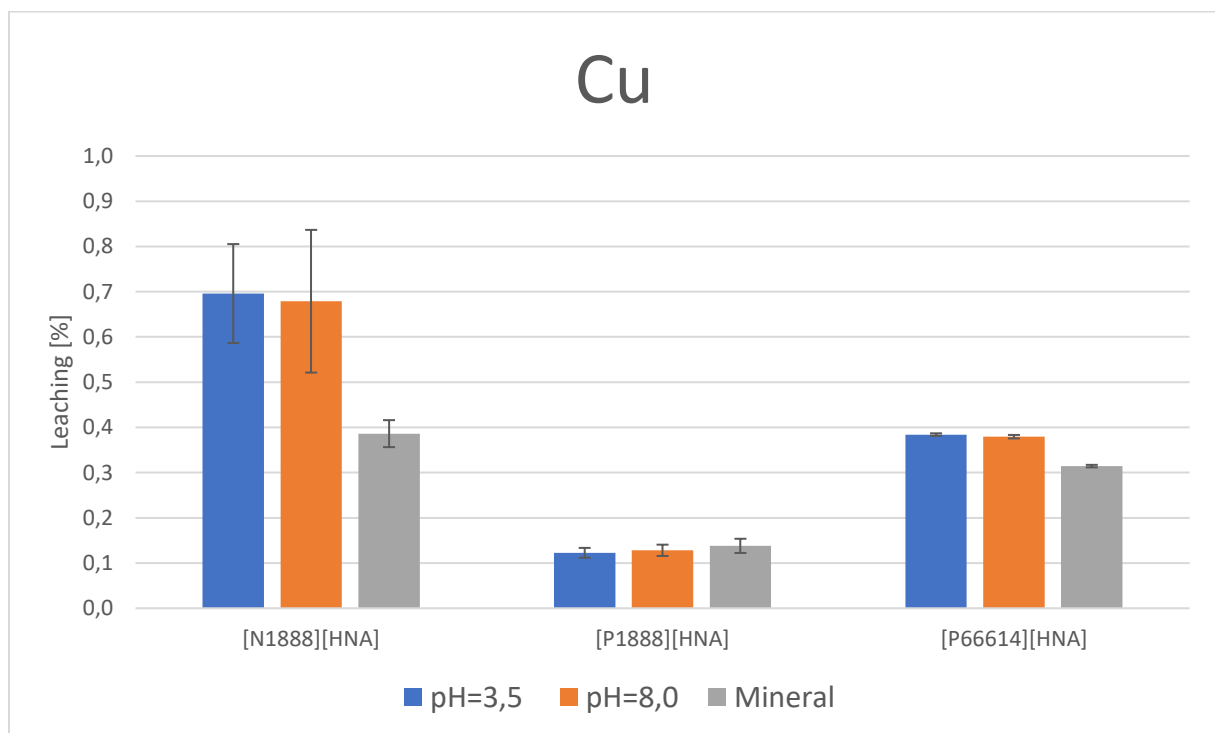


Abbildung 25: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in kupferhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

3.2.5 Leaching in Hg-haltigen Proben

Wie aus der folgenden Graphik 26 ersichtlich wird, konnten auch bei der Extraktion von Quecksilber ähnliche Werte wie schon in den Extraktionen der anderen Schwermetalle ermittelt werden. So wurden für $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$, analog zu den kupferhaltigen Proben, Werte $< 0,2\%$ und $< 0,4\%$ gemessen. Das Leaching für die IL $[N_{1888}][HNA]$ schwankte zwischen $0,399 \pm 0,028 \%$ (Mineralwasser) und $0,677 \pm 0,074 \%$ (pH = 3,5).

Die folgende Abbildung zeigt das mittlere Leaching der drei ILs $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ nach zweistündiger Extraktion von Hg unter 3 verschiedenen Bedingungen (pH=3,5/8,0 bzw. in Mineralwasser):

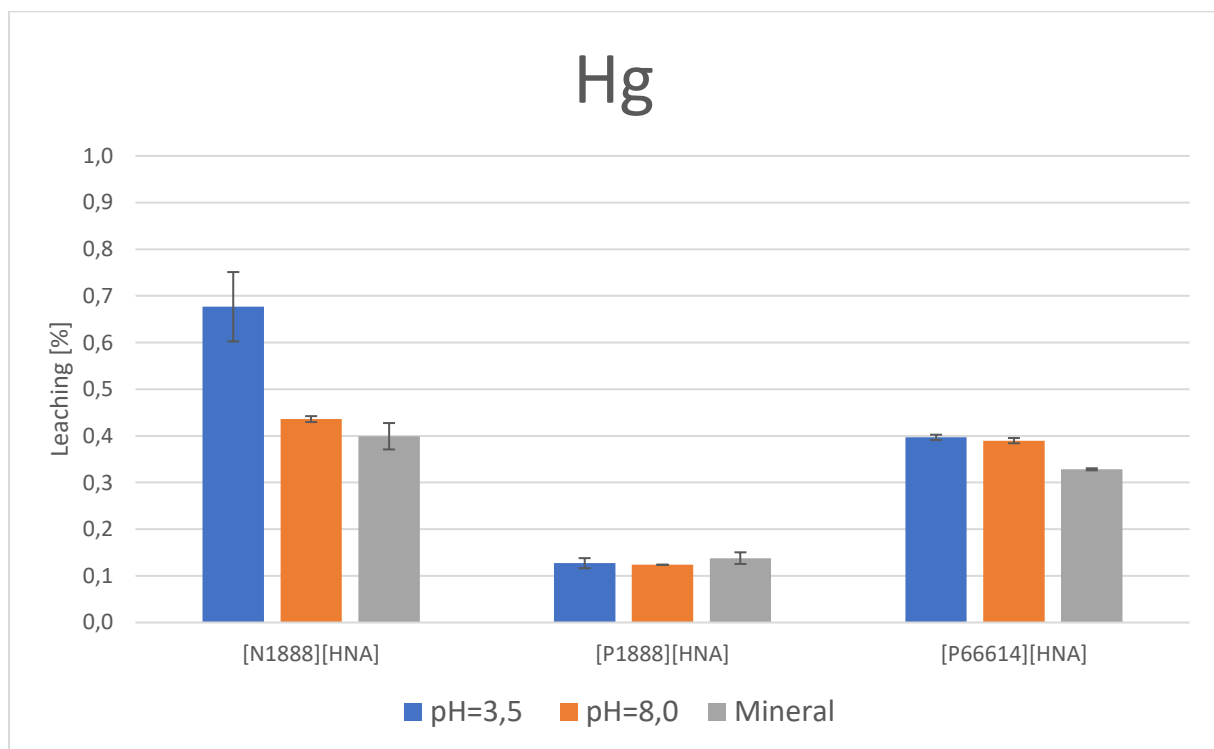


Abbildung 26: Vergleich des mittleren Leachings von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in quecksilberhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

4 Diskussion

4.1 Schwermetallextraktion

Ein Hauptziel dieser Arbeit war das Extraktionsvermögen dreier neu synthetisierter ionischer Flüssigkeiten hinsichtlich der Schwermetalle Cd, Ag, Cu, Pb und Hg zu untersuchen. In der Literatur ist bereits eine anschauliche Menge an Daten zur Metallextraktion mit Hilfe von anderen ILs vorhanden. Die meisten Papers behandeln aber Schwermetallkonzentrationen im mg/L-Bereich, daher war es ein Anliegen dieser Arbeit, zu testen, ob die Extraktionseffizienz auch bei Spurenkonzentrationen im µg/L-Bereich erhalten bleibt. Da es sich bei den eingesetzten ILs um neu synthetisierte ILs handelt, gibt es in der Literatur kaum vergleichbare Daten hinsichtlich der Extraktionseffizienz. Dafür gibt es bereits einige Papers, welche sich auf die Extraktionseigenschaften von Ammonium- bzw. Phosphonium- basierender ILs spezialisiert haben, unter anderem Fuerhacker et al. (2012), welcher die Extraktion hinsichtlich Cd, Pb, Cu, Ni, Cr und Zn untersuchten, oder Stojanovic et al. (2010), die die Messungen auf Pt erweiterten.

Viele Publikationen befassen sich mit der Ammonium-basierenden IL Aliquat®336, welches auch für Extraktionsversuche mit Fasern des Öfteren zum Einsatz kommt. Pirkwieser (2015) konnte in Flüssig-Flüssigextraktionen in 24h-Versuchen hinsichtlich Ag eine Extraktionseffizienz >97% erreichen. Für Cd konnte eine EE von 41% gemessen werden. Mit der Aliquat®336-basierenden IL [336][TS], die Thiosalicylat als Anion enthält, konnte Cd aber mit >93% extrahiert werden. Auch für Pb wurden Werte >99% ermittelt (Pirkwieser, 2015). Die gesteigerte EE könnte nach Kogelnig (2008) auf die Funktion des Thiosalicylats zurückzuführen sein. Die in dieser Arbeit eingesetzten ILs basieren auf dem Anion 3-Hydroxy-2-Naphtoat, welches eine Salicylgruppe besitzt. Nach Kogelnig (2008) sollte dadurch eine gesteigerte EE für Cd auftreten.

So konnten im Zuge dieser Arbeit EE- Höchstwerte von ~65% für [P₆₆₆₁₆][HNA] bei einem pH von 3,5 hinsichtlich Cd ermittelt werden. Nach Egorov et al. (2010) hängt die EE stark vom pH-

Wert ab. So dissoziieren Metall-Salicylat-Komplexe in sauren Medien, da die funktionelle Salicylat-Gruppe protoniert wird.

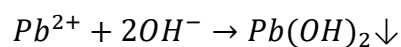
Pirkwieser et al. (2018a), untersuchte in der Publikation „Novel 3-hydroxy-2-naphtoate-based task-specific ionic liquids for an efficient extraction of heavy metals“ in 24h-Zeitversuchen die EE derselben drei ILs bei einer Cd-Ausgangskonzentration von 1 mg/L bei einem pH-Wert von 8,0 und konnte nach 2h für [P₆₆₆₁₆][HNA] einen Wert von ~35% messen. Ein ähnlicher Wert von etwa 37% konnte auch in dieser Arbeit ermittelt werden, obwohl hier eine weit geringere Ausgangskonzentration von 20µg/L verwendet wurde. Während Pirkwieser et al. (2018a) auch mit den ILs [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] EE-Werte >40% erreichen konnte, extrahierten diese beiden ILs bei Konzentrationen im Spurenbereich und einem Start-pH-Wert von 8,0 nur etwa 10% bzw. gar kein Cd.

Für Silber wurden äußerst divergente Messwerte erhalten. Während [P₆₆₆₁₄][HNA] aus allen Feed-Lösungen >99% extrahierte streuten die Werte der anderen beiden ILs zwischen 14 und 83%. Bei pH=8,0 erreichten [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] 33 bzw. 35% EE und überstiegen dabei sogar jene Werte, welche bei den Messungen von Pirkwieser et al. (2018a) mit 1mg/L Ag-Lösungen gewonnen wurden. Bei Pirkwieser et al. (2018a) wurde auch nach 24 Stunden keine ersichtlich bessere EE erreicht.

Im Vergleich dazu konnte Mitsobishi & Sehliselo (2019) bei Silber-Extraktionen mittels Cyphos®101, eine Phosphonium-basierende IL, eine EE von etwa 95% messen. Ähnlich wie [P₆₆₆₁₄][HNA] besitzt Cyphos®101 am quaternären Phosphoratom 4 lange Alkylseitenkette, während [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] eine Methylgruppe und 3 Oktylgruppen besitzen. Diese Tatsache könnte zu einer gesteigerten EE beitragen. Cyphos®101 besitzt aber ein Cl⁻ Ion als Anion, weshalb von Mthobishi & Sehliselo (2019) ein Anionenaustausch als möglicher Extraktionsmechanismus vorgeschlagen wird. Dabei wurde das Cl⁻ der IL mit Silber-Chlorokomplexen, z.B. AgCl₂⁻, der wässrigen Lösung ausgetauscht. Die erhöhte EE könnte daher auch auf das Cl⁻ zurückzuführen sein.

Während [P₆₆₆₁₄][HNA] für Cd, Ag und Hg die jeweils höchste EE erzielte, konnten sich hinsichtlich Blei die ILs [N₁₈₈₈][HNA] und [P₁₈₈₈][HNA] bei einem pH von 3,5 mit Werten von 93 bzw. 76% durchsetzen. Ellemunter (2018) erreichte in ihren Untersuchungen mit denselben ILs bei einer Ausgangskonzentration von 10mg/L und gleichem Versuchsaufbau nach zwei

Stunden niedrigere Werte von etwa 48 bzw. 28%. In weiterer Folge konnte sie aber nach 24h für alle ILs eine EE >94% nachweisen. In den Untersuchungen von Pirkwieser et al. (2018a) wurden 4mg/L Blei-Lösungen mit einem Ausgangs-pH-Wert von 8,0 verwendet. Bemerkenswerterweise konnten bereits nach 1 Stunde EE >74% für [P₆₆₆₁₄][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] gemessen werden. Anhand dieser Daten kann vermutet werden, dass die drei untersuchten ILs eine gute Affinität bezüglich Pb aufweisen. Eine genauere Angabe bezüglich des Extraktionsmechanismus ist aber nicht möglich. Zu erwähnen sei aber noch, dass es in den Referenzproben bei den Versuchsdurchläufen bei pH=8,0 und mit Mineralwasser zu einem enormen Bleiverlust während des Schüttelns kam. So konnten nach einer Zeitspanne von 2 Stunden in den Proben mit pH=8,0 < 0,5µg/L Pb nachgewiesen werden. Auch in den Proben mit Mineralwasser ging mehr als die Hälfte des Bleis während des Schüttelns verloren. Eine potentielle Ursache dafür könnte sein, dass die Pb²⁺-Ionen in der Feed-Lösung bei den höheren pH-Werten (hier: 8,0) mit den Hydroxid-Ionen des Wassers zu Bleihydroxid (Pb(OH)₂) ausfielen und später abfiltriert wurden.



Cu konnte in Mineralwasser von allen drei ILs zu >90% extrahiert werden. Ein ähnlich positiver Effekt konnte schon in den Untersuchungen von Pirkwieser et al. (2018a) im mg/L-Bereich beobachtet werden. Leyma et al. (2016) untersuchten die Extraktionseffizienz der ILs, welche als Kation [N₁₈₈₈]⁺ bzw. [P₆₆₆₁₄]⁺ aufwiesen, hinsichtlich Cu. Dabei kamen drei verschiedene Anionen, [BTB]⁻, [ETB]⁻ und [PTB]⁻ zum Einsatz. Paarweise verglichen erreichten jene ILs mit dem Kation [P₆₆₆₁₄]⁺ eine höhere EE als jene mit dem Kation [N₁₈₈₈]⁺. In den Messungen dieser Arbeit konnte ein konträrer Trend festgestellt werden.

Platzer et al. (2006) stellte in ihrer Publikation „Task-specific Thoglycaolate ionic Liquids for Heavy Metal Extraction: Synthesis, Extraction, Efficacies and Recycling Propertiers“ fest, dass das Austauschen von [P₁₈₈₈] mit [N₁₈₈₈] keine großen Unterschiede hinsichtlich der EE der IL auf einer Zeitspanne von 24 Stunden hervorruft. Im Zuge dieser Arbeit konnte aber beobachtet werden, dass in kürzeren Zeitspannen (hier 2 Stunden) doch größere Unterschiede auftreten. So konnten für [N₁₈₈₈][HNA] meist höhere EE-Werte gemessen

werden. Anhand dieser Daten liegt die Vermutung nahe, dass $[N_{1888}][HNA]$ etwas schneller extrahiert als $[P_{1888}][HNA]$.

Die höchsten EE-Werte in dieser Arbeit konnten hinsichtlich Ag und Hg unter dem Einsatz von $[P_{66614}][HNA]$ gewonnen werden. In allen Medien (pH=3,5/8,0 bzw. Mineralwasser) wurden im Mittel ausschließlich Werte >99% erreicht. Das heißt, dass die Konzentrationen des Silbers in der Feed-Lösung nach der Extraktion unter der Nachweisgrenze von 0,2 µg/L lagen. Die Quecksilberkonzentrationen nach der Extraktion lagen sogar in allen 3 Feed-Lösungen unter der Nachweisgrenze von 0,1 µg/L. Vergleicht man nun mit den Messungen von Pirkwieser et al. (2019), bei denen Feed-Lösungen mit einer Hg-Konzentration von 1 mg/L bei analogen Versuchsaufbau eingesetzt wurden, so kann eine Senkung des nach der Extraktion vorhandenen Quecksilbergehalts von 50 µg/L auf <1 µg/L beobachtet werden. Des Weiteren lagen die Konzentrationen des Hg nach der Extraktion in dieser Arbeit unter der Höchstgrenze für Quecksilber in Trinkwasser gemäß der österreichischen Trinkwasserverordnung von 1 µg/L (Republik Österreich, 2001). Die Hg-Messreihen dieser Arbeit stellten eine erfolgreiche und effektive Methode zur Entfernung von Spuren von Quecksilber in einer nur kurzen Zeitspanne von 2 Stunden dar und bietet eine gute Grundlage für weitere Forschung.

Zusammenfassend konnten die Schwermetalle Ag, Hg und Cu, trotz Konzentrationen im µg/L-Bereich, mittels $[P_{66614}][HNA]$ im hohen Maße extrahiert werden. Die verbliebenen Konzentrationen an Hg unterschritten sogar den Grenzwert der Trinkwasserverordnung. In Bezug auf die Messreihe von Pirkwieser et al. (2018a) im mg/L-Bereich konnte hinsichtlich Silbers für alle ILs bei pH=8 sogar eine verbesserte EE erzielt werden.

pH-Wert

Im Zuge dieser Arbeit wurde auch die Änderung des pH-Werts während der Extraktion gemessen. Für alle 5 Schwermetalle konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden. In den Messungen, welche bei pH=3,5 durchgeführt wurden, stiegen die pH-Werte von $[P_{1888}][HNA]$ und $[N_{1888}][HNA]$ auf 7,0-7,8 bzw. 5,5-5,7. Nur bei den Proben mit $[P_{66614}][HNA]$ verringerte sich der pH-Wert auf 2,7-2,9. Dieses Verhalten weist auf einen Ionenaustausch als möglichen Extraktionsmechanismus hin. Das bedeutet, dass neben den Schwermetallionen auch H^+ -Ionen von den IL komplexiert werden bzw. H^+ -Ionen an die wässrige Phase abgegeben werden (Stojanovic & Keppler, 2012).

Auch bei einem Start-pH=8,0 konnte ein ähnlicher Trend beobachtet werden. Während der pH bei den Proben mit den ILs [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] annähernd gleich blieb bzw. etwas sank (7,6 – 8,1 und 6,8 – 7,6), kam es bei der IL [P₆₆₆₁₄][HNA] erneut zu einem starken Abfall auf etwa 3,0.

Im gepufferten System wurden sowohl in den Referenzen als auch in den Proben, welche mit ILs versehen waren, Werte zwischen 7,6 und 8,8 gemessen. Vermutlich kam es bei diesen Proben zu einer gesteigerten Interaktion zwischen den ILs und anderen natürlichen Ionen in der wässrigen Phase. Welcher Mechanismus hier im Wesentlichen ablief, kann nicht anhand der vorliegenden Literatur bestimmt werden. Nach Stojanovic & Keppler (2012) spielt die Zusammensetzung der wässrigen Phase eine wichtige Rolle. Nach den Angaben von Vöslauer beinhaltet das verwendete Mineralwasser K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sulfat, und einige weitere Stoffe. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese den Extraktionsmechanismus beeinflusst haben. In der Literatur sind auch bereits Arbeiten, unter anderem jene von Pirkwieser et al. (2018a) und Fischer et al. (2011) vorhanden, welche die Auswirkungen verschiedener Inhaltsstoffe der wässrigen Lösung auf die EE.

Janssen et al. (2015) beschreibt zwei grundlegende Mechanismen, Ionenaustausch oder neutrale Extraktion, welche parallel und in Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur und Zusammensetzung der wässrigen Phase, verschieden stark auftreten können. Es wird dabei darauf hingewiesen, dass es noch eine Vielzahl an weiteren möglichen Mechanismen gibt, welche noch genauer erforscht werden müssen.

Zusammengefasst konnten für die IL [P₆₆₆₁₄][HNA] in allen Versuchsdurchläufen die niedrigsten pH-Werte gemessen werden. Diese Tatsache lässt sich zum einen auf das Kation zurückführen, da alle verwendeten ILs auf demselben Anion basieren. Je nach Kation laufen andere Extraktionsmechanismen bevorzugt ab, welche den pH-Wert unterschiedlich beeinflussen können. Interessant ist, dass die pH-Werte analog zu den Schmelzpunkten der ILs abfallen, was die Frage aufwirft, ob hier ein Zusammenhang der Polarität bzw. Größe des Kations mit dem Extraktionsmechanismus besteht. Die differenten pH-Werte könnten zum anderen aber auch auf die unterschiedlichen Synthesewege der ILs zurückzuführen sein. Verunreinigungen wie z.B. Cl⁻, indizieren andere Extraktionsmechanismen, wodurch nicht nur der pH-Wert, sondern auch die EE und das Leaching, beeinflusst werden können.

4.2 Leaching

Ein weiteres grundlegendes Ziel dieser Arbeit war die Messung des Leachings. Da es noch nicht viele Informationen bezüglich der Ökotoxizität ionischer Flüssigkeiten gibt, ist es umso wichtiger herauszufinden, welche Mengen an IL während des Extraktionsvorgangs in die wässrige Phase übergehen und ob sich durch Variation der Feed-Solution auch das Leaching verändert. Nach Egorov et al. (2010) kommt es bei Extraktionsprozessen unter anderem zum Ionenaustausch. Dadurch werden Ionen der ILs an die wässrige Phase abgeben, während Metall-Ionen aus der wässrigen Phase von den ILs komplexiert werden.

In einigen Publikationen wurden die ionischen Flüssigkeiten in Hohlfasern oder „Solvent Bars“ immobilisiert, um den Leachinganteil zu senken (Stojanovic & Keppler, 2012) (Pirkwieser, et al., 2018b). In dieser Arbeit war dies nicht der Fall. Dennoch wurden sehr geringe Werte erreicht.

Die Werte reichten von 0,1-0,8% und qualifizieren die drei ILs somit für weitere Anwendungen in Flüssig-Flüssig- bzw. Fest-Flüssig-Extraktionen im Spurenbereich. Pirkwieser et al. (2018a) erreichte mit gleichem Versuchsaufbau im mg/L-Bereich sehr ähnliche Werte. Allerdings erreichte die IL [P₆₆₆₁₄][HNA] dabei die geringsten Leaching-Werte, welche anhand der langen Alkylketten und resultierender gesteigerter Hydrophobizität erklärt wurden. In dieser Arbeit erreichte aber die IL [N₁₈₈₈][HNA] die niedrigsten Leaching-Werte. Die erhöhte Stabilität der ammonium-basierenden IL gegenüber ihrem phosphonium-basierenden Gegenstück konnte aber schon in anderen Arbeiten festgestellt werden (Platzer et al., 2006).

Pirkwieser et al. (2018a) stellte in seinen Zeitversuchen mit Schwermetallen im mg/L Bereich fest, dass das Leaching vor allem in den ersten 1-3 Stunden stark anstieg und sich schließlich stabilisierte.

Insgesamt konnten aber keine tatsächlich großen Unterschiede im Leaching-Verhalten bezüglich der jeweiligen Probenmatrix bzw. des jeweiligen Schwermetalls festgestellt werden. Nur für die IL [N₁₈₈₈][HNA] konnten stärkere Abweichungen beobachtet werden. Nach Pirkwieser et al. (2018a) soll diese IL anfälliger auf die Zusammensetzung der Probe reagieren. Es wird vermutet, dass durch die sauren Bedingungen bei pH=3,5 und schwache Ionenstärke in reinem Wasser eine höhere Wahrscheinlichkeit für das Ablaufen eines Kationenaustauschs zwischen der IL [N₁₈₈₈][HNA] und der wässrigen Phase eintritt. Dadurch ließen sich auch

erhöhte Leaching-Werte für Proben, dessen Extraktion mit einem pH=3,5 gestartet wurden, gegenüber jenen mit pH=8,0 bzw. Mineralwasser, erklären. Der größte Unterschied konnte bei der Extraktion von Silber festgestellt werden. Hierbei konnte für die Proben mit Mineralwasser ein vermindertes Leaching von 0,5% im Vergleich zu Proben mit pH=3,5, bei denen ein Leaching-Anteil von 0,83% gemessen wurde, erreicht werden (Pirkwieser, et al., 2019).

Die anderen beiden ILs wiesen unabhängig vom Zielmetall bzw. von der Feed-Lösung annähernd gleiche Werte auf, wobei diese für die IL [P₆₆₆₁₄][HNA] höher als für die IL [P₁₈₈₈][HNA] ausfielen. Es kann also angenommen werden, dass der Extraktionsmechanismus unabhängig von den vorliegenden Bedingungen gleichbleibt. Pirkwieser et al. (2019) folgerte aus den Daten und der stark hydrophoben Wirkung der beiden ILs, dass diese die Schwermetalle hauptsächlich über einen neutralen Extraktionsmechanismus aufnehmen.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die gesteigerte Hydrophobizität, durch das Anion 3-Hydroxy-2-Naphthoat, zu einer Verminderung des Leaching-Anteils führte.

Verglichen mit Leaching-Ergebnissen von Platzter (2016) und Leyma et al. (2016), welche ILs mit ähnlichen/gleichen Kationen, aber weniger hydrophoben Anionen untersuchten, wurde viel weniger IL an die wässrige Phase abgegeben. Dies kann ökologisch als sehr positiv aufgefasst werden.

5 Literaturverzeichnis

Alloway, B. (1999). *Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentration, Wechselwirkung*. Springer Verlag.

Bliefert, C. (1994). *Umweltchemie*. VCH Verlagsgesellschaft GmbH.

Cammann, K. (2001). *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg.

Clark, J. H. (1998). *Green chemistry: challenges and opportunities*. Department of Chemistry, University of York.

Couper, J. R., Penney, W. R., & Fair, J. R. (2010). *Chemical Process Equipment - Selection and Design*. Gulf Professional Publishing.

Das, R. N., & Roy, K. (2014). *Predictive modeling studies for the ecotoxicity of ionic liquids towards the green algae *Scenedesmus vacuolatus**. Chemosphere.

Egorov, V. M., Djigailo, D. I., Momotenko, D. S., & Chernyshov, D. V. (2010). *Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions*. Elsevier.

Ellemunter, C. (2018). *Schwermetallextraktion aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten auf Basis von 3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure*. Universität Wien.

Enhag, P. (2004). *Encyclopedia of the elements*. Wiley-VCH Verlag.

Fent, K. (2013). *Ökotoxikologie: Umweltchemie-Toxikologie-Ökologie*. Georg Thieme Verlag.

Fischer, L., Falta, T., Koellensperger, G., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Galanski, M., Krachler, R., Keppler, B. K., & Hann, S. (2011). *Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water*. Elsevier.

Freemantle, M. (2010). *An introduction to ionic liquids*. Royal society of chemistry.

Fuerhacker, M., Haile, T. M., Kogelnig, D., Stojanovic, A., & Keppler, B. (2012). *Application of ionic liquids for the removal of heavy metals from wastewater and activated sludge*. IWA Publishing.

- Germani, R., Mancini, M. V., Savelli, G., & Spreti, N. (2007). *Mercury extraction by ionic liquids: temperature and alkyl chain length effect*. Elsevier.
- Heintz, A., & Reinhardt, G. (1993). *Chemie und Umwelt*. Vieweg+Teubner Verlag.
- Hollemann-Wiberg. (2016). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de-Gruyter.
- Hutchinson, T. C., & Meema, K. M. (1987). *LEAD, MERCURY, CADMIUM AND ARSENIC IN THE ENVIRONMENT*. Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE).
- Janssen, C. H., Macías-Ruvalcaba, N. A., Aguilar-Martínez, M., & Kobrak, M. N. (2015). *Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application*. International Reviews in Physical Chemistry.
- Jenkins, H. D. (2011). *Ionic liquids - an overview*. Science Progress.
- Kogelnig, D. (2008). *Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents*. Tetrahedron Letters.
- Lei, Z., Chen, B., Koo, Y.-M., & Macfarlane, D. R. (2017). *Introduction: Ionic Liquids*. Chemical Reviews. Von <https://pubs-acsc.org.uaccess.univie.ac.at/doi/full/10.1021/acs.chemrev.7b00246> abgerufen
- Leyma, R., Platzer, S., Jirsa, F., Kandioller, W., Krachler, R., & Keppler, B. K. (2016). *Novel thiosalicylate-based ionic liquids for heavy metal extractions*. ELSEVIER - Journal of Hazardous Materials.
- Mthobishi, M., & Sehliselo, N. (2019). *Extraction of Ag and Au from chloride electronic waste leach solutions using ionic liquids*. ELSEVIER - Journal of Environmental Chemical Engineering.
- Otto, M. (2019). *Analytische Chemie*. Wiley-VCH.
- Pellowska, M., Handel, R., Bader, H. J., & Flint, A. (2014). *Ionische Flüssigkeiten im Schulunterricht - Einführende Schulversuche zu Ionischen Flüssigkeiten*. Wiley-VCH Verlag.
- Pirkwieser, P. (2015). *Schwermetallextraktion mithilfe von in Hohlfasern immobilisierten auf Aliquat® 336 und Cyphos® IL 101 basierenden ionischen Flüssigkeiten*. Universität Wien.

- Pirkwieser, P. (2019). *Novel naphthoate-based ionic liquids for heavy metal*. Universität Wien.
- Pirkwieser, P., López-López, J. A., Kandioller, W., Keppler, B. K., Moreno, C., & Jirsa, F. (2018a). *Novel 3-Hydroxy-2-Naphtoate-based Task Specific Ionic Liquids for an Efficient Extraction of Heavy Metals*. *Frontiers in Chemistry*.
- Pirkwieser, P., López-López, J. A., Kandioller, W., Keppler, B. K., Moreno, C., & Jirsa, F. (2018b). *Solvent Bar Micro-Extraction of Heavy Metals from Natural Water Samples Using 3-Hydroxy-2-Naphtoate-Based Ionic Liquids*. *Molecules*.
- Platzer, S. (2016). *Synthesis and Characterization of Novel Task-Specific Ionic Liquids for Heavy Metal Extraction*. Universität Wien.
- Platzer, S., Kar, M., Leyma, R., Chib, S., Roller, A., Jirsa, F., . . . Keppler, B. K. (2006). *Task-specific thioglycolate ionic liquids for heavy metal extraction: Synthesis, extraction efficacies and recycling properties*. Elsevier - Journal of Hazardous Materials.
- Republik Österreich. (2001). *Bundesrecht konsolidiert: Gesamte Rechtsvorschrift für Trinkwasserverordnung, Fassung vom 28.11.2019*.
- Rodríguez, H. (2016). *Ionic Liquids for Better Separation Processes*. Springer-Verlag.
- Schubert, T., Beyersdorff, T., & Reisinger, A. (2008). *Ionische Flüssigkeiten - Anwendung und Analytik*. GIT-Labor – Portal für Anwender in Wissenschaft und Industrie.
- Sharma, S. (2015). *Heavy Metals In Water Presence, Removal and Safety*. Jaipur: The Royal Society of Chemistry.
- Shimadzu. (2013). *TOC - Application Handbook*.
- Stojanovic, A. (2010). *Task Specific Ionic Liquids: Design and Modification of their properties*. Universität Wien.
- Stojanovic, A., & Keppler, B. K. (2012). *Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals*. *Separation Science and Technology*.
- Stojanovic, A., Kogelnig, D., Fischer, L., Hann, S., Galansk, M., Groessl, M., Keppler, B. K. (2010). *Phosphonium and Ammonium Ionic Liquids with Aromatic Anions: Synthesis, Properties, and Platinum Extraction*. CSIRO Publishing.

- Ternes, W. (2013). *Biochemie der Elemente*. Springerverlag.
- Vöslauer, (2016). *Vöslauer Ursprungsquelle VI, Analyse des quellfrischen Wassers in mg/l*.
Abgerufen am 06.12.2019: <https://www.voeslauer.com/web/at/quelle/quellanalyse>
- Wasserscheid, P., & Welton, T. (2008). *Ionic Liquids in Synthesis*. WILEY-VCH Verlag.
- Welton, T. (2018). *Ionic Liquids: a brief history*. The author(s).
- Welz, B. & Sperling, M. (1997). *Atomabsorptionsspektroskopie*. Wiley-VCH.
- Xu, F. & Imlay J. (2012). *Silver(I), Mercury(II), Cadmium(II), and Zinc(II) Target Exposed Enzymic Iron-Sulfur Clusters when They Toxify Escherichia coli*. AEM JournalsASM.org.

6 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Biologischer Kreislauf der Schwermetalle

Abb. 2: Physiologische Wirkung (nicht) essentieller Schwermetalle als Funktion der Dosis, nach Fent (2013)

Abb. 3: Gängigste Kationen Ionischer Flüssigkeiten nach Jenkins (2011)

Abb. 4: Gängigste Anionen Ionischer Flüssigkeiten nach Schubert, et al. 2008

Abb. 5: Synthese Ionischer Flüssigkeiten ausgehend von 1-Alkylimidazol

Abb. 6: Gängige funktionalisierte Kationen und Anionen für die Schwermetallextraktion (Stojanovic & Keppler, Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals, 2012)

Abb.7: Herausforderungen der Green Chemistry, nach Clark (1998)

Abb. 8: Prinzipieller Aufbau bei der AAS nach Otto (2019)

Abb. 9: Grundlegender Aufbau einer Hohlkathodenlampe nach Otto (2019)

Abb. 10: Grundlegender Aufbau eines Graphitrohrs

Abb. 11: Grundlegender Aufbau eines CV-AAS-Geräts zur Bestimmung von Hg nach PerkinElmer (FIMS 100/400 Brochure):

https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74440BRO_FIMS-100-400-006858D_01.pdf, S. 3-4)

Abb. 12: Flow Injection Mercury System – FIMS Aufbau nach PerkinElmer (FIMS 100/400 Brochure): https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74440BRO_FIMS-100-400-006858D_01.pdf, S. 3-4)

Abb. 13: Struktur der IL [N₁₈₈₈][HNA]

Abb. 14: Struktur der IL [P₁₈₈₈][HNA]

Abb. 15: Struktur der IL [P₆₆₆₁₄][HNA]

Abb. 16 Originalfoto der drei verwendeten ILs [P₁₈₈₈][HNA], [N₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA]

Abb. 17: Vergleich der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Cadmium bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 18: Vergleich der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Silber bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 19: Vergleich der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Blei bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 20: Vergleich der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Kupfer bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 21: Vergleich der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Quecksilber bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 22: Vergleich des Leachings von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in cadmiumhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 23: Vergleich des Leachings von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in silberhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 24: Vergleich des Leachings von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in bleihaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 25: Vergleich des Leachings von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in kupferhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

Abb. 26: Vergleich des Leachings von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ in quecksilberhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$, Fehlerbalken = $\pm$ SD.

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Messparameter bei der GF-AAS

Tabelle 2: Verwendete Parameter bei den Messungen mit FIMS 400

Tabelle 3: Zusammensetzung des Mineralwassers (Vöslauer ohne), vgl. Quellanalyse Vöslauer

Tabelle 4: Kohlenstofffaktoren der verwendeten ILs

Tabelle 5: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Cd bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 6: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Cadmium bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$

Tabelle 7: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Ag bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 8: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Silber bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$

Tabelle 9: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Pb bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 10: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Blei bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$

Tabelle 11: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Cu bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 12: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Kupfer bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$

Tabelle 13: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Hg bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 14: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ für Quecksilber bei 3 verschiedenen Matrices mit $n=3$

Tabelle 15: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Cd bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 16: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in cadmiumhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Tabelle 17: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Ag bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 18: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in silberhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Tabelle 19: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Pb bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 20: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in bleihaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Tabelle 21: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Cu bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 22: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in kupferhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Tabelle 23: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Hg bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Tabelle 24: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in quecksilberhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

8 Zusammenfassung

Ein großes Umweltproblem stellt die Schwermetallbelastung von Gewässern und Böden durch anthropogene Quellen dar. Um diesem entgegenzuwirken, müssen neue Wege zur Entfernung der Metalle gefunden und weiterentwickelt werden. Ionische Flüssigkeiten, das sind Salze die unter 100°C schmelzen und ausschließlich aus Ionen bestehen, konnten sich bereits als alternative Extraktionsmittel etablieren. Für die Entfernung von Metallen aus wässrigen Lösungen eignen sich sogenannte „Task specific ionic liquids“, kurz TSILs, besonders gut, da sie kovalent gebundene funktionelle Gruppen am Kation bzw. Anion aufweisen, welche die Affinität der IL zum jeweiligen Metall steigern. So können durch Anbringen und Austauschen der funktionalisierten Gruppen flüssige Salze hergestellt werden, welche genau auf die gewünschte Anwendung spezifiziert sind.

Neben den positiven extrahierenden Eigenschaften der TSILs neigen diese aber teilweise zu starkem „Leaching“. Das heißt, dass während des Extraktionsprozesses ein Teil der IL in die wässrige Phase übergeht, wodurch die Umweltverträglichkeit der ILs zum Thema wird. Eine Möglichkeit den Verlust an IL an die wässrige Phase zu minimieren, ist es, die Hydrophobizität der IL zu steigern.

So war es Ziel dieser Arbeit, die Extraktionseffizienz dreier neu synthetisierter ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich 5 umwelttoxisch interessanter Schwermetalle zu bestimmen. Da bereits Publikationen zur Extraktion dieser ILs im mg/L-Bereich veröffentlicht wurden, lag ein besonderer Fokus auf der Entfernung von Schwermetallspuren ($\mu\text{g/L}$). Die quantitative Auswertung erfolgte über Graphitofen- bzw. Kaltdampf-Atomabsorptionsspektroskopie. Der „geleachte“ Anteil an ionischer Flüssigkeit wurde mittels TOC-Analyzer über den TOC-Wert, also über die Gesamtmenge an organischem Kohlenstoff einer Probe, ermittelt.

Es wurden drei ionische Flüssigkeiten, welche allesamt auf dem Anion 3-Hydroxy-2-Naphthoat basieren, zur Extraktion der Schwermetalle eingesetzt: Methyltrioctylphosphonium 3-Hydroxy-2-Naphthoat [P_{1888}][HNA], Methyltrioctylammonium 3-Hydroxy-2-Naphthoat [N_{1888}][HNA] und Trihexyltetradecylphosphonium 3-Hydroxy-2-Naphthoat [P_{66614}][HNA]. Mittels flüssig-flüssig-Extraktion wurden 5 verschiedene Schwermetalle, Cd, Ag, Pb, Cu und Hg, mit Hilfe der drei ILs, in einem 2 stündigen Versuchsaufbau, aus Reinstwasserlösungen

bzw. aus Mineralwasser entfernt. Dabei wurden zusätzlich die Auswirkungen des pH-Werts auf die Extraktionseffizienz analysiert.

Die Messergebnisse der TOC-Analyse weisen darauf hin, dass die gesteigerte Hydrophobizität, durch das Anion 3-Hydroxy-2-Naphthoat, zu einer Verminderung des Leaching-Anteils führte. Unabhängig von pH-Wert bzw. Zusammensetzung der Probe fielen die TOC-Werte für die beiden Phosphonium-basierten ILs konstant aus, weshalb ein neutraler Extraktionsmechanismus anstelle eines Ionenaustauschs in Frage kommt. Im Gegensatz dazu wurden bei der IL [N₁₈₈₈][HNA] erhöhte Leaching-Werte für Proben mit Ausgangs-pH-Wert von 3,5 gemessen. Dies deutet auf einen Kationenaustausch als teilweisen Extraktionsmechanismus und unterstreicht die These, dass diese [N₁₈₈₈][HNA] stark von der Zusammensetzung der wässrigen Lösung abhängig ist.

Neben den niedrigen Leaching-Werten konnte gleichzeitig eine ausgezeichnete Extraktionseffizienz hinsichtlich 3 der 5 Schwermetalle – Ag, Cu und Hg – gewährleistet werden. Vor allem die IL [P₆₆₆₁₄][HNA] wies unabhängig vom pH-Wert bzw. der Zusammensetzung der Probe eine ausgezeichnete Extraktionseffizienz hinsichtlich Ag und Hg auf. Der verbliebene Hg-Anteil in den Proben nach dem Extraktionsprozess lag sogar unter der Nachweisgrenze.

Diese teils sehr positiven Ergebnisse unterstreichen die Sinnhaftigkeit weiterer Forschung auf dem Gebiet der Optimierung der Anwendbarkeit und Umweltverträglichkeit ionischer Flüssigkeiten im Bereich der Schwermetallextraktion.

9 Abstract

A major environmental problem is the heavy metal contamination of water bodies and soils due to anthropogenic sources. In order to counteract this problem, new ways of removing metals must be found and further developed. Ionic liquids, i.e. salts that melt below 100°C and exclusively consist of ions, have already established themselves as alternative extracting agents. Task specific ionic liquids, abbreviated TSILs, are particularly suitable for the removal of metals from aqueous solutions, because they have covalently bound functional groups on the cation or anion which increase the affinity of IL to the respective metal. By attaching and exchanging the functional groups, liquid salts can be produced, which are exactly suited for the desired application.

In addition to the positive extracting properties of TSILs, they also tend to have strong "leaching". This means that during the extraction process a part of the IL passes into the aqueous phase, which questions the environmental compatibility of ILs. One way of minimizing the loss of IL to the aqueous phase is to increase the hydrophobicity of the IL.

The aim of this work was to determine the extraction efficiency of three newly synthesized ionic liquids regarding 5 environmentally interesting heavy metals. Since publications on the extraction of these ILs in a concentration range of mg/L have already been published, a special focus was on the removal of heavy metal traces ($\mu\text{g/L}$). The quantitative evaluation was carried out using graphite furnace or cold vapor atomic absorption spectroscopy. The "leached" fraction of ionic liquid was determined using a TOC analyzer measuring the TOC value, i.e. the total amount of organic carbon in a sample.

Three ionic liquids, all based on the anion 3-hydroxy-2-naphthoate, were used to extract the heavy metals: methyltrioctylphosphonium 3-hydroxy-2-naphthoate [P_{1888}][HNA], methyltrioctylammonium 3-hydroxy-2-naphthoate [N_{1888}][HNA] und trihexyltetradecylphosphonium 3-hydroxy-2-naphthoate [P_{66614}][HNA]. Using liquid-liquid extraction, 5 different heavy metals, Cd, Ag, Pb, Cu and Hg, were removed from "pure" aqueous solutions or mineral water using the three ILs in a 2-hour test set-up. In addition, the effects of the pH value on the extraction efficiency were analyzed.

The measurement results of the TOC analysis indicate that the increased hydrophobicity caused by the anion 3-hydroxy-2-naphthoate led to a reduction in leaching. Regardless of the

pH value or composition of the sample, the TOC values for the two phosphonium-based ILs were constant, therefore a neutral extraction mechanism can be considered. In contrast, IL [N₁₈₈₈][HNA] showed increased leaching values for samples with an initial pH of 3,5. This suggests cation exchange as a partial extraction mechanism and underlines the thesis that [N₁₈₈₈][HNA] is strongly dependent on the composition of the aqueous solution.

In addition to the low leaching values, an excellent extraction efficiency regarding 3 of the 5 heavy metals – Ag, Cu and Hg – could be ensured. In particular, the IL [P₆₆₆₁₄][HNA] showed excellent extraction efficiency regarding Ag and Hg irrespective of the pH value or composition of the sample. The remaining Hg content in the samples after the extraction process was even below the detection limit.

These partly very positive results underline the usefulness of further research regarding the optimization of the applicability and environmental compatibility of ionic liquids in the field of heavy metal extraction.

10 Anhang

10.1 Messwerte der Extraktionsversuche

In den folgenden Tabellen werden alle erhaltenen Messwerte MW in µg/L angegeben. f gibt dabei den Verdünnungsfaktor an, welcher später miteinberechnet wurde.

Cd	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [µg/L]	f	MW [µg/L]	f	MW [µg/L]	f
Referenz	4,814	4	2,479	4	4,789	4
	5,268	4	2,591	4	4,891	4
	2,953	8	2,725	4	5,059	4
[N ₁₈₈₈][HNA]	3,377	4	2,754	4	3,473	4
	3,750	4	2,848	4	3,491	4
	4,000	4	3,156	4	3,165	4
[P ₁₈₈₈][HNA]	4,880	4	2,304	4	3,944	4
	4,369	4	2,286	4	3,785	4
	4,619	4	2,384	4	4,233	4
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	1,819	4	1,493	4	3,181	4
	1,974	4	1,499	4	3,190	4
	1,845	4	1,899	4	3,144	4

Tabelle 5: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Cd bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Cd	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
pH=3,5	30,40	5,883	13,26	4,795	64,41	2,057
pH=8,0	n/a	n/a	10,53	2,008	37,25	8,955
Mineral	31,28	3,730	18,84	4,623	35,44	0,4962

Tabelle 6: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Cadmium bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Ag	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [$\mu\text{g/L}$]	f	MW [$\mu\text{g/L}$]	f	MW [$\mu\text{g/L}$]	f
Referenz	7,595	1	5,054	1,1	6,000	1,1
	7,700	1	3,881	1,1	6,401	1,1
	7,761	1	5,269	1,1	6,896	1,1
[N ₁₈₈₈][HNA]	1,923	1	2,702	1,1	0,7990	1,1
	1,939	1	3,581	1,1	1,124	1,1
	1,640	1	2,951	1,1	1,278	1,1
[P ₁₈₈₈][HNA]	6,421	1	3,902	1,1	1,674	1,1
	6,695	1	3,306	1,1	0,9340	1,1
	6,633	1	2,294	1,1	2,202	1,1
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	0,0470	1	0,0690	1,1	0,1630	1,1
	0,0380	1	0,0630	1,1	0,0400	1,1
	0,0450	1	0,0640	1,1	0,0430	1,1

Tabelle 7: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Ag bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Ag	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
pH=3,5	76,14	2,189	14,34	1,870	>99	
pH=8,0	34,99	9,569	33,10	17,17	>99	
Mineral	83,59	3,761	75,34	9,795	>99	

Tabelle 8: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Silber bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Pb	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [µg/L]	f	MW [µg/L]	f	MW [µg/L]	f
Referenz	16,73	1,05	0,4950	1,1	3,680	1,1
	16,05	1,05	0,3560	1,1	7,613	1,1
	17,15	1,05	0,4770	1,1	7,589	1,1
[N ₁₈₈₈][HNA]	1,088	1,05	1,145	1,1	5,961	1,1
	1,135	1,05	1,364	1,1	3,904	1,1
	1,270	1,05	1,354	1,1	4,201	1,1
[P ₁₈₈₈][HNA]	3,147	1,05	0,4920	1,1	4,760	1,1
	5,815	1,05	0,5330	1,1	3,955	1,1
	3,212	1,05	0,4170	1,1	7,582	1,1
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	18,86	1,05	7,433	1,1	5,951	1,1
	18,96	1,05	7,540	1,1	4,220	1,1
	18,79	1,05	7,596	1,1	6,195	1,1

Tabelle 9: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Pb bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Pb	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
pH=3,5	93,00	0,5677	75,62	9,145	-13,38	n/a
pH=8,0	n/a	n/a	1,29	12,08	13,69	17,01
Mineral	25,51	17,66	13,69	30,26	13,32	17,11

Tabelle 10: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von [N_{1888n/a}][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Blei bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Cu	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [µg/L]	f	MW [µg/L]	f	MW [µg/L]	f
Referenz	25,25	1,05	10,31	1,05	10,15	1,1
	25,00	1,05	10,31	1,05	11,27	1,1
	23,63	1,05	8,795	1,05	10,40	1,1
[N ₁₈₈₈][HNA]	3,235	1,05	4,246	1,05	0,9665	1,1
	1,839	1,05	3,186	1,05	0,709	1,1
	3,012	1,05	4,426	1,05	0,451	1,1
[P ₁₈₈₈][HNA]	8,246	1,05	7,093	1,05	0,7210	1,1
	11,86	1,05	5,856	1,05	1,087	1,1
	7,643	1,05	5,858	1,05	1,104	1,1
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	18,86	1,05	8,498	1,05	0,8150	1,1
	19,82	1,05	11,96	1,05	1,211	1,1
	19,45	1,05	9,647	1,05	1,523	1,1

Tabelle 11: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Cu bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Cu	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
pH=3,5	89,06	3,045	62,44	9,261	21,32	1,966
pH=8,0	59,69	6,834	36,06	7,278	n/a	n/a
Mineral	93,32	2,430	90,85	2,040	90,45	2,640

Tabelle 12: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Kupfer bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Hg	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [µg/L]	f	MW [µg/L]	f	MW [µg/L]	f
Referenz	8,594	3	4,891	6	4,857	6
	8,698	3	4,966	6	4,881	6
	8,562	3	4,903	6	4,945	6
[N ₁₈₈₈][HNA]	1,009	3	0,4914	6	1,670	6
	1,234	3	0,8180	6	1,618	6
	1,189	3	0,8386	6	1,654	6
[P ₁₈₈₈][HNA]	0,7354	3	0,6285	6	1,559	6
	0,7052	3	0,5681	6	1,583	6
	0,8171	3	0,6059	6	1,552	6
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	0,0234	3	0,0109	6	0,1081	6
	0,3431	3	0,0082	6	0,0435	6
	0,5088	3	0,0248	6	0,0711	6

Tabelle 13: Gesammelte Messwerte nach 2-stündiger Extraktion von Hg bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Hg	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]	EE [%]	STAW [%]
pH=3,5	86,73	1,382	91,27	0,6718	>99	
pH=8,0	85,45	3,959	87,79	0,6203	>99	
Mineral	66,34	0,5442	68,03	0,3322	>99	

Tabelle 14: Vergleich der Mittelwerte der Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Quecksilber bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

10.2 Messwerte des Leachings

Alle Proben wurden im Verhältnis 1:9 verdünnt, weshalb die folgenden Messwerte MW (in mg/L) nachträglich mit einem Verdünnungsfaktor von 10 vervielfacht wurden. C_{IL} gibt den Kohlenstofffaktor der jeweiligen ionischen Flüssigkeit an

Cd	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [mg/L]	C_{IL} [%]	MW [mg/L]	C_{IL} [%]	MW [mg/L]	C_{IL} [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	7,985	77,8	5,640	77,8	6,107	77,8
	7,051	77,8	6,493	77,8	6,078	77,8
	7,698	77,8	7,251	77,8	6,899	77,8
[P ₁₈₈₈][HNA]	2,050	75,4	1,898	75,4	3,388	75,4
	1,916	75,4	2,019	75,4	3,443	75,4
	1,820	75,4	1,833	75,4	3,003	75,4
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	6,640	76,9	6,20	76,9	6,519	76,9
	6,268	76,9	6,106	76,9	6,447	76,9
	6,396	76,9	5,830	76,9	6,485	76,9

Tabelle 15: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Cd bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Cd	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]
pH=3,5	0,4810	0,0341	0,1278	0,0061	0,4191	0,0162
pH=8,0	0,3853	0,0348	0,2389	0,1907	0,3055	0,1600
Mineral	0,3519	0,1113	0,3265	0,1009	0,4200	0,0053

Tabelle 16: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in cadmiumhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Ag	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [mg/L]	C _{IL} [%]	MW [mg/L]	C _{IL} [%]	MW [mg/L]	C _{IL} [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	12,80	77,8	11,09	77,8	8,493	77,8
	12,85	77,8	10,25	77,8	7,764	77,8
	13,59	77,8	9,571	77,8	7,043	77,8
[P ₁₈₈₈][HNA]	1,951	75,4	1,797	75,4	2,145	75,4
	1,890	75,4	1,676	75,4	2,286	75,4
	1,894	75,4	1,776	75,4	1,191	75,4
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	5,630	76,9	6,121	76,9	5,861	76,9
	5,979	76,9	6,182	76,9	5,668	76,9
	5,694	76,9	6,237	76,9	5,631	76,9

Tabelle 17: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Ag bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Ag	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]
pH=3,5	0,8306	0,0258	0,1277	0,0021	0,3759	0,0118
pH=8,0	0,6639	0,0472	0,1156	0,0058	0,3979	0,0078
Mineral	0,4983	0,0467	0,1232	0,0393	0,3680	0,0092

Tabelle 18: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in silberhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Pb	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [mg/L]	C _{IL} [%]	MW [mg/L]	C _{IL} [%]	MW [mg/L]	C _{IL} [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	5,858	77,8	9,431	77,8	9,045	77,8
	6,211	77,8	7,568	77,8	8,480	77,8
	5,845	77,8	7,994	77,8	8,343	77,8
[P ₁₈₈₈][HNA]	2,111	75,4	2,283	75,4	2,045	75,4
	1,743	75,4	2,082	75,4	2,073	75,4
	1,901	75,4	2,087	75,4	2,055	75,4
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	5,469	76,9	5,719	76,9	4,993	76,9
	6,307	76,9	5,615	76,9	4,830	76,9
	5,101	76,9	5,884	76,9	4,849	76,9

Tabelle 19: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Pb bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Pb	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]
pH=3,5	0,3844	0,0108	0,1265	0,0125	0,3648	0,0425
pH=8,0	0,5263	0,0613	0,4123	0,0086	0,3747	0,0096
Mineral	0,5526	0,0263	0,1353	0,0016	0,3159	0,0065

Tabelle 20: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in bleihaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Cu	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [mg/L]	C _{IL} [%]	MW [mg/L]	C _{IL} [%]	MW [mg/L]	C _{IL} [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	10,02	77,8	9,462	77,8	6,505	77,8
	12,96	77,8	13,39	77,8	5,595	77,8
	9,538	77,8	9,070	77,8	6,255	77,8
[P ₁₈₈₈][HNA]	2,013	75,4	2,139	75,4	2,414	75,4
	1,707	75,4	1,830	75,4	1,933	75,4
	1,871	75,4	1,844	75,4	1,892	75,4
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	5,983	76,9	5,777	76,9	4,741	76,9
	5,879	76,9	5,920	76,9	4,861	76,9
	5,824	76,9	5,825	76,9	4,900	76,9

Tabelle 21: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Cu bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Cu	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]
pH=3,5	0,6959	0,1094	0,1226	0,0109	0,3841	0,0029
pH=8,0	0,6790	0,1578	0,1281	0,0125	0,3794	0,0040
Mineral	0,3861	0,0298	0,1380	0,0157	0,3143	0,0028

Tabelle 22: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in kupferhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3

Hg	pH=3,5		pH=8,0		Mineralwasser	
	MW [mg/L]	C _{IL} [%]	MW [mg/L]	C _{IL} [%]	MW [mg/L]	C _{IL} [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	12,01	77,8	7,014	77,8	5,782	77,8
	9,909	77,8	6,679	77,8	6,706	77,8
	10,09	77,8	6,721	77,8	6,335	77,8
[P ₁₈₈₈][HNA]	2,101	75,4	1,892	75,4	2,086	75,4
	1,815	75,4	1,881	75,4	2,258	75,4
	1,874	75,4	1,840	75,4	1,901	75,4
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	6,152	76,9	6,045	76,9	5,083	76,9
	6,301	76,9	6,062	76,9	5,043	76,9
	6,059	76,9	5,981	76,9	4,965	76,9

Tabelle 23: Gesammelte Messwerte des Leachings der 3 eingesetzten ILs nach 2-stündiger Extraktion von Hg bei pH=3,5 bzw. 8,0 und in Mineralwasser

Hg	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]	Leaching [%]	STAW [%]
pH=3,5	0,6776	0,0743	0,1271	0,0108	0,3968	0,0056
pH=8,0	0,4360	0,0063	0,1237	0,0004	0,3897	0,0056
Mineral	0,3992	0,0283	0,1379	0,0125	0,3283	0,0022

Tabelle 24: Vergleich des mittleren Leachings von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] in quecksilberhaltigen Proben bei 3 verschiedenen Matrices mit n=3