



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

**„Polysulfon immobilisierte ionische
Flüssigkeiten zur Extraktion der Schwermetalle
Blei und Quecksilber“**

Verfasser

Bernhard Hajek

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaft (Mag.rer.nat.)

Wien, 2011

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 419

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Chemie

Betreuerin / Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Regina Krachler

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Menschen bedanken, die mich im Zuge dieser Diplomarbeit fachlich als auch persönlich unterstützt haben:

Frau Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Regina Krachler, meiner Betreuerin, für die freundliche Unterstützung und die administrative Betreuung.

Herrn Dr. Daniel Kogelnig, meinem Kollegen, für die hervorragende fachliche Unterstützung und persönliche Betreuung, sowie für die vermittelte Faszination für ionische Flüssigkeiten.

Frau Dr. Anja Stojanovic, meiner Kollegin, für die SEM-Messungen und die fachliche Unterstützung.

Frau Mag. Cornelia Morgenbesser, für die gegenseitige Unterstützung im Labor.

Den Mitarbeitern und Assistenten der Arbeitsgruppe Bioanorganische Chemie für die NMR-Messungen. Mein besonderer Dank gilt hier Ao.-Univ.-Prof. Mag. Dr. Markus Galanski.

Mag. Johannes Theiner für das Durchführen der Elementaranalyse.

Ass.-Prof. Dr. Peter Unfried für die TGA-Messungen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, Renate und Heinz Hajek, die mich im Laufe meiner schulischen und universitären Laufbahn immer vollstens unterstützt, und mir meine Ausbildung überhaupt erst ermöglicht haben.

Mein innigster Dank gilt meiner Lebensgefährtin Simona Baier, durch deren Zuspruch und ihr in mich gesetztes Vertrauen ich mich erst an das Studium der Chemie gewagt habe. Ihr ist diese Diplomarbeit gewidmet.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	9
1.1. Ziele und Zusammenfassung der Arbeit	9
1.2. Motivation	10
1.3. Blei	12
1.4. Quecksilber	14
1.5. Schwermetallentfernung	16
1.6. Ionische Flüssigkeiten	20
1.6.1. Allgemeines	20
1.6.2. Ionische Flüssigkeiten als Extraktionsmittel	23
1.6.3. Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten	25
2. Experimentelles	28
2.1. Verwendete Chemikalien	28
2.2. Analytische Messmethodik	28
2.2.1. F-AAS	28
2.2.2. Kaltdampftechnik AAS	28
2.2.3. NMR	28
2.2.4. TGA	29
2.2.5. Elementaranalyse	29
2.2.6. SEM (mit EDX Einheit)	29
2.3. Flüssigextraktionen	30
2.3.1. Beladungskurven und Extraktionskoeffizient	30
2.3.2. Zeitabhängigkeit der Flüssigextraktion	32
2.4. Immobilisierungsversuche	32
2.4.1. Aufbau	32
2.4.2. Polysulfon	36
2.4.3. Verwendete ionische Flüssigkeiten	37

2.4.4. Immobilisierung der ionischen Flüssigkeiten	38
2.4.5. Charakterisierung.....	39
2.5. pH Abhängige Extraktionen.....	42
2.6. Beladungskurven.....	44
2.7. Zeitabhängigkeit der Extraktionen.....	45
2.8. Rückextraktionen.....	46
2.9. Erneute Extraktionen	47
2.10. Selektive Trennung.....	48
2.11. Säulenversuche.....	48
3. Ergebnisse und Interpretation.....	50
3.1. Flüssig-flüssig Extraktionen	50
3.1.1. Beladungskurven und Extraktionskoeffizienten	50
3.2. Immobilisierungsprozess	51
3.2.1. Zutropfabstand	51
3.2.2. Beobachtungen beim Zutropfen und Kugelform	51
3.2.3. Einwaageverhältnis von [A336][TS] und PSF	53
3.3. Charakterisierung.....	54
3.3.1. ^1H -NMR.....	54
3.3.2. ^{31}P -NMR.....	57
3.3.3. TGA.....	57
3.3.4. Elementaranalyse	58
3.3.5. SEM-EDX.....	59
3.4. Schwermetallextraktionen.....	61
3.4.1. pH-abhängige Extraktionen.....	61
3.4.2. Beladungskurven.....	63
3.4.3. Zeitabhängigkeit der Extraktionen.....	65
3.4.4. Rückextraktionen.....	66

3.4.5.	Erneute Extraktionen	67
3.4.6.	Selektive Trennung.....	68
3.4.7.	Säulenversuche	68
4.	Zusammenfassende Diskussion	69
4.1.	Immobilisierungsprozess.....	69
4.2.	Schwermetallextraktion	70
5.	Literaturverzeichnis	73
6.	Anhang.....	78
6.1.	Verzeichnis der Abbildungen	78
6.2.	Verzeichnis der Tabellen.....	80
6.3.	Spektren.....	81
6.3.1.	^1H -NMR	81
6.3.2.	^{31}P -NMR	88
6.3.3.	TGA	89
6.4.	Lebenslauf.....	92

1. Einleitung

1.1. Ziele und Zusammenfassung der Arbeit

Im Zuge dieser Diplomarbeit sollte eine selektive Extraktions- und Trennmethode für die beiden Schwermetalle Quecksilber und Blei aus wässrigen Phasen, unter Verwendung von polymerimmobilisierten ionischen Flüssigkeiten (IF), untersucht werden. Als Polymer wurde Polysulfon ausgewählt.

Zu Beginn wurden flüssig-flüssig Extraktionsversuche mit der ionischen Flüssigkeit Tricaprylmethylammoniumthiosalicylat, abgekürzt mit [A336][TS], durchgeführt. Es wurden Beladungskurven, pH- und Zeitabhängigkeiten für die Extraktion von Blei untersucht. Für die Extraktion von Quecksilber wurden keine flüssig-flüssig Extraktionen durchgeführt, sondern potentiell interessante Flüssigkeiten auf Grund von Literaturrecherche für die Polymerimmobilisierung gewählt. Es handelte sich hierbei um die Flüssigkeiten Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid (Cyphos IL 101, Cytec) und Tricaprylmethylammoniummethylthiobenzoat ([A336][MTBA]).

Für die polymerimmobilisierten IF wurden zuerst Parameter wie Zutropfgeschwindigkeit und Zusammensetzung der Präzipitationslösung bestimmt. Anschließend wurde die pH-Abhängigkeit der Aufnahme von Blei bzw. Quecksilber untersucht. Auf Grund der guten Aufnahme von Quecksilber durch die polysulfonimmobilisierte IF [A336][MTBA] (abgekürzt mit PSF@MTBA) bei pH 5 und der hervorragenden Aufnahme von Blei durch die polysulfonimmobilisierte IF [A336][TS] (abgekürzt mit PSF@TS) wurden diese beiden Substanzen für weitere Untersuchungen ausgewählt. Zur Charakterisierung dieser wurden ^1H -NMRs und sekundäre Elektronenmikroskopie (SEM) Bilder aufgenommen, sowie thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) und Elementaranalyse durchgeführt.

Für die beiden immobilisierten ionischen Flüssigkeiten wurden Beladungskurven und deren Beladungskapazitäten für Blei und Quecksilber bestimmt und des Weiteren wurde die Zeitabhängigkeit der

Extraktionsvorgänge untersucht. Weiters wurden noch Möglichkeiten zur Rückextraktion von Blei aus PSF@TS gesucht. Es sollten dabei Extraktionsmittel gefunden werden, die eine effiziente Rückgewinnung und gleichzeitig ein Recycling der PSF@TS für erneute Extraktionen ermöglichen. Als ideales Mittel für die Rückextraktionen der Schwermetalle stellte sich 0,05 M Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, 0,05 M) heraus.

Abschließend wurde dann ein Schema zur selektiven Trennung von Quecksilber und Blei mit den beiden immobilisierten IF PSF@TS und PSF@MTBA entwickelt und erfolgreich angewendet (Abbildung 1).

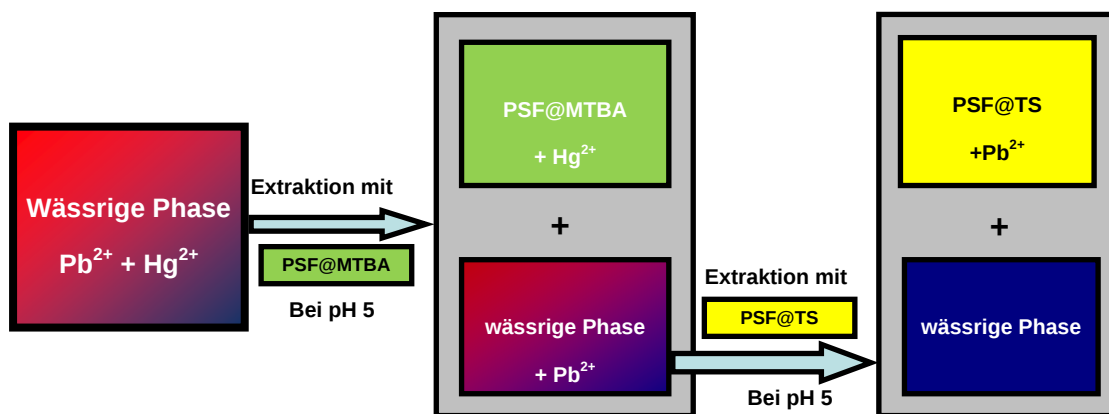


Abbildung 1: Schema zur Trennung von Hg²⁺ und Pb²⁺ aus wässriger Phase mittels der polysulfonimmobilisierten IF PSF@TS und PSF@MTBA

1.2. Motivation

Anlass zur Wahl der für diese Diplomarbeit relevanten Schwermetalle war der 2010 veröffentlichte Report des Blacksmith Institutes und des Schweizer Grünen Kreuzes über die weltweit größten Verunreinigungen (1). In diesem Bericht wurden die größten Verschmutzungsprobleme weltweit, nach der Anzahl der dadurch potentiell gefährdeten Menschen gelistet. Die beiden höchsten Platzierungen wurden von den Schwermetallen Blei und Quecksilber eingenommen. Dabei wurden für Blei 10 Millionen Menschen als von bereits bekannten Problemgebieten gefährdet eingestuft. Für Quecksilber belief sich dieser Wert auf 8,6 Millionen Menschen.

Damit einer Verschlechterung der weltweiten Situation entgegengewirkt werden kann und eine etwaige Verbesserung der Lage möglich wird, war und ist es an den politischen Institutionen Maßnahmen zu ergreifen. Die EU tat dies im Bereich des Gewässerschutzes mit dem Erlass der Wasserrahmenrichtlinie am 23. Oktober 2000. Dieser zufolge sollten folgende Ziele verwirklicht werden: *„Anstreben eines stärkeren Schutzes und einer Verbesserung der aquatischen Umwelt, unter anderem durch spezifische Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von prioritären Stoffen und durch die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten von prioritär gefährlichen Stoffen (2)“*.

Da die Schwermetalle Blei und Quecksilber (so wie deren Verbindungen) zu den prioritär gefährlichen Stoffen zählen, ist also auch die Einleitung dieser durch z.B. industrielle Abwässer oder kommunaler Kläranlagen (3) zur Gänze zu unterbinden. Dies gab auch den Anstoß zur Konkretisierung des Themenbereiches. Im Zuge dieser Arbeit sollte also eine möglichst effiziente Methode entwickelt werden, um die Schwermetalle aus dem Wasser zu entfernen. Die Anforderung die dabei an das Extraktionsmittel gestellt wurden, waren: Hohe Extraktionseffizienz, leichtes Handling und Wiedergewinnbarkeit der Extraktionsmittel. Das Verlangen nach einem leichten Handling wurde dann auch zum ausschlaggebenden Faktor für die Entscheidung einen Feststoff als Extraktionsmittel zu nehmen. Obwohl es bereits eine Vielzahl an festen Extraktionsmedien gibt (z.B. Aktivkohle, Nanotubes, Bioadsorbens) (4) fiel die Wahl auf immobilisierte ionische Flüssigkeiten. Aufgrund der Möglichkeit der Einführung funktioneller Gruppen in IF, ist eine hohe Aufgabenspezifität hinsichtlich der Extraktion von Schwermetallen zu erlangen. Durch die Erfahrung der Arbeitsgruppe von Ao. Univ. Prof. Mag. Dr. Regina Krachler im Bereich der Schwermetallentfernung mittels ionischer Flüssigkeiten in flüssig-flüssig Extraktionen (5), ergaben sich die optimalen Rahmenbedingungen für diese Diplomarbeit.

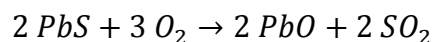
Da im Hinblick auf ein potentielles Anwendungsgebiet vor allem die Reinigung von industriellen Abwässern im Vordergrund stand, musste ein

Polymer gefunden werden, welches in einem möglichst großen pH Bereich einsetzbar ist ohne seine physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Härte, Ausbluten) zu verlieren (6) (7). Als vielversprechendes Polymer wurde Polysulfon herangezogen, da es die gestellten Anforderungen erfüllt und es bereits in der Literatur gut dokumentierte Herstellungsverfahren für Immobilisierungen diverser Extraktionsmittel in PSF gibt (8).

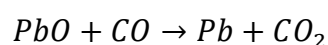
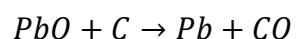
1.3. Blei

Blei, das schwerste natürlich vorkommende Element der 4. Hauptgruppe, ist ein Schwermetall, welches aufgrund seiner hervorragenden mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften bereits seit langen vom Menschen genutzt wird. Bereits in der Bronzezeit (2200 bis 1200 v. Chr.) wurde es zusammen mit Antimon und Arsen zur Herstellung von Bronzen verwendet. Zur Zeit der Römer kam Blei in Alltagsgegenständen wie Trinkgefäßen und Rohrleitungen zum Einsatz. Interessant ist dabei jedoch, dass auch schon damals von einigen Gelehrten eine gesundheitsschädliche Wirkung vermutet wurde (9). Diese frühe Erkenntnis konnte jedoch nicht vor der weiteren Verwendung von Bleirohren schützen, im Gegenteil waren sie sogar noch bis in die 1970er Jahre gebräuchlich. Desweiteren fand Blei als Süßungsmittel in Wein als auch in Schusswaffen zum Beschweren der Projektile seine Anwendung. Heutzutage werden dreiviertel der jährlich verwendeten 6 Millionen Tonnen Blei für die Produktion von Autobatterien verwendet (10).

Für die Gewinnung von Blei wird fast ausschließlich Blei(II)sulfid PbS (Bleiglanz) verwendet. Hierbei wird zuerst das zerkleinerte PbS bei $1000^{\circ}C$ geröstet (Röstarbeit) (11).

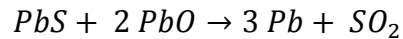
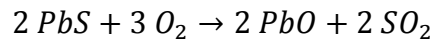


Das flüssige Bleioxid fließt nach unten und wird gesintert und anschließend mit Koks oxidiert (Reduktionsarbeit) (11).



Bei Erzen mit hohem Grad an PbS kann statt der Röstreduktionsarbeit auch die Methode der Röstreaktionsarbeit zum Tragen kommen, bei der das nicht zur Gänze geröstete Bleioxid-Bleisulfid-Gemisch unter Luftabschluss weiter

erhitzt wird. Hierbei wird das Blei zu metallischem Blei reduziert. Als Reduktionsmittel dient dabei der Schwefel, welcher von der Oxidationsstufe - II zu +IV oxidiert wird. (Reaktionsarbeit) (11).



Da bei diesen Prozessen ein relativ hoher Eintrag von Blei in die Umwelt möglich ist, werden neue Gewinnungsanlagen mit dem wesentlich umweltfreundlicheren Direktschmelzverfahren ausgerüstet. Diese Verfahren sind kontinuierliche Systemkreisläufe die in einem Reaktor durchgeführt werden und somit die Anzahl der Emittenten auf Einen reduzieren können.

Aber neben Gewinnungsverfahren und der Verarbeitung geht die stärkste Umweltverschmutzung durch Blei von nicht adäquatem Recycling von Autobatterien hervor (1). Aufgrund der steigenden Rohstoffpreise und der Armut in vielen Entwicklungsländern wird in diesen Gebieten das Blei aus Autobatterien wiedergewonnen um damit Geld zu verdienen. Obwohl die Idee des Recyclings zwar eine sehr umweltfreundliche ist, müssen trotzdem die nötigen Vorkehrungsmaßnahmen getroffen werden, damit nicht eine Kontamination der Umgebung stattfindet. Dies ist aber nicht der Fall, denn auf Grund der Armut und der Unkenntnis der betroffenen Bevölkerung über die Gefährlichkeit des Metalls werden Bleibatterien oftmals mitten in bevölkerten Gebieten mit simplen Werkzeugen aufgebrochen und die Bleiplatten entnommen. Die dabei freiwerdenden Bleistäube verteilen sich über den Boden und können sogar bis ins Grundwasser vordringen. Ein tragisches Beispiel fand 2008 in Senegal statt, als 18 Kinder an den Folgen einer akuten Bleivergiftung starben (1).

Kinder sind gegenüber Blei Teil einer besonders gefährdeten Gruppe, da sie durch das Spielen am Boden sehr stark mit den Bleistäuben in Kontakt kommen. Allgemein kann Blei über drei Arten in einen Organismus gelangen, nämlich Atmung, Nahrungsaufnahme und Aufnahme über die Haut, wobei letztere eher in geringem Maße stattfindet (1) (12). Das Metall kann bei der Aufnahme von großen Mengen zu einer akuten Bleivergiftung führen. Da es aber auch nur sehr langsam vom Körper ausgeschieden werden kann,

besteht die Gefahr einer chronischen Erkrankung auch schon bei sehr geringen Mengen die periodisch aufgenommen werden. Bleiakkumulation tritt vor allem in den Knochen auf, wo es Calcium ersetzt (13).

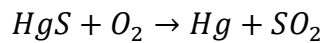
Die toxische Wirkung ist abhängig von der Konzentration und Exposition des Organismus gegenüber dem Metall. Bei chronischen Erkrankungen kommt es zur Schädigung des zentralen und peripheren Nervensystems, Reduktion des Intelligenz Quotienten, Beeinträchtigung der Blutbildung, Beschwerden im Bereich des Magen-Darm-Traktes und zu Nierenschäden. Blei und seine Verbindungen werden auch als reproduktionstoxisch eingestuft. Schwere, akute Vergiftungen können zu Koma und Tod durch Kreislaufversagen führen. Auf Grund dieser stark gesundheitsgefährdenden Eigenschaften wurde Blei von der EU auch als prioritär gefährlicher Stoff eingestuft (2).

Da elementares Blei kaum in Wasser löslich ist, liegt es vor Allem in der Oxidationsstufe zwei als Pb^{2+} in der aquatischen Umwelt vor (14).

1.4. Quecksilber

Quecksilber (Hg) ist das schwerste stabile Element der 12. Gruppe (Zinkgruppe) des Periodensystems der Elemente und das einzige Metall, bzw. neben Brom das einzige Element, das bei Normalbedingungen für Druck und Temperatur flüssig ist (11). Charakteristisch für elementares Quecksilber ist seine starke Oberflächenspannung, welche zur Bildung von kugelförmigen Tropfen führt (15). Das Metall ist schon seit der Antike bekannt, wurde damals jedoch als Heilmittel angesehen (16), dies brachte aufgrund seiner Toxizität fatale Folgen mit sich. In der heutigen Zeit wird Quecksilber oft noch fälschlicherweise als Füllflüssigkeit der meisten Thermometer angenommen (16). Dies ist aufgrund der hohen Toxizität des Quecksilberdampfes jedoch schon längst nicht mehr der Fall. Das klassische Quecksilberthermometer ist nur mehr für wissenschaftlichen Zwecke in Verwendung, in privaten Haushalten werden nur noch Alkohol- oder Galinstanthermometer verwendet. Die EU hat seit 2009 ein Verbot für das Inverkehrbringen von neuen Quecksilberthermometern erlassen (17). Heutzutage findet man Quecksilber vor Allem in Bereichen der Elektrotechnik (Quecksilber war der erste entdeckte Supraleiter (16)) und der Medizin als

auch im Bergbau wieder. Gewonnen wird das flüssige Metall aus dem Quecksilbererz Zinnober über ein Röstverfahren (11):



Die Gewinnung ist jedoch nicht, wie bei Blei, ein problematischer Prozess in Hinsicht auf die Umweltverschmutzung. Der stärkste umweltschädigende Eintrag an Quecksilber erfolgt vor allem durch den Kleinbergbau von Gold. Jener ist vor Allem in den Entwicklungsländern Afrikas und Asiens verbreitet. Laut einem Artikel von Shandro et. al. (18) macht diese Art der Goldgewinnung in z.B. Mozambique 90% der nationalen Goldgewinnung aus. Weltweit betrachtet werden aus dem Kleinbergbau von Gold etwa 20% der jährlich gewonnen 330 Tonnen Gold lukriert (1). Bei diesem Verfahren wird das im Schlick enthaltene Gold mittels Quecksilber zu einem harten Amalgam gebunden und somit gut abtrennbar von den restlichen Substanzen gemacht. Nach der erfolgreichen Abtrennung wird dann das Quecksilber unter Zuführung von Hitze verdampft und man erhält das gewünschte Edelmetall. Obwohl es schon verhältnismäßig kostengünstige Methoden gibt, um den Eintrag bei diesen Schmelzprozessen auf ein Minimum zu reduzieren (1), ist vor allem die mangelnde Kenntnis der Toxizität und der Gefahren die von Quecksilber ausgehen eine Barriere für die Einführung solcher Methoden. Die UNIDO (United Nations Industrial Development Organisation) schätzt, dass aufgrund der fahrlässigen Gewinnung jährlich circa 1000 Tonnen an Quecksilber in die Umwelt abgegeben werden, dies entspricht in etwa 30% des jährlich ausgestoßenen anthropogenen Quecksilbers (19). Die Problematik des so freigesetzten Quecksilber wird dadurch erschwert, dass diese Tätigkeiten oftmals in privaten Häusern in mitten von Siedlungen durchgeführt wird. So ist die anliegende Bevölkerung direkt den toxischen Dämpfen ausgesetzt, welche eine der Hauptaufnahmeformen des Metalls darstellt. Neben dem inhalativen Weg kann Hg auch dermal bzw. über die Nahrung in den Organismus gebracht werden. Je nach dem in welcher Oxidationsstufe das Metall aufgenommen wird ist seine toxische Wirkung zu differenzieren. Da eine genauere Abhandlung über die unterschiedlichen toxischen Wirkungsweisen von Quecksilber den Rahmen dieses Kapitels sprengen würde, sei hier nur

vor Allem die durch Mikroorganismen als auch im Körper durchgeführte Methylierung von Hg^{2+} Ionen zu Methyl- und Dimethylquecksilber erwähnt. Dimethylquecksilber ist ein sehr starkes Neurotoxin welches schwerwiegende Schäden erzeugen kann, da es die Blut-Hirn-Schranke ohne Probleme überwinden kann. Auf Grund der langsamen Ausscheidung von Hg kann es auch zur Akkumulation des Metalls im Körper kommen und somit sind neben akuten Vergiftungen auch chronische möglich.

Genauso wie das zuvor beschriebene Blei zählt auch Quecksilber zu den prioritär gefährlicher Stoffen und ist somit vom Einleiten in Gewässer zur Gänze ausgeschlossen (2).

Quecksilber liegt in der aquatischen Umwelt vor allem in der Oxidationsstufe 2 vor. Es ist vielen unterschiedlichen Stoffkreisläufen zugänglich, wobei der Methylierung (erfolgt vor allem in reduzierenden Sedimenten durch Sulfat-reduzierende Bakterien) hierbei besondere Aufmerksamkeit zu schenken ist, da das entstandene CH_3Hg^+ die am stärksten toxische Verbindung von Quecksilber ist. Quecksilber (II) als auch Methylquecksilber lagern sich ihrerseits verstärkt im Sediment ab, werden von aquatischen Organismen aufgenommen und können so auch in die Nahrungskette gelangen (20). Im Zuge der Nahrungskette können sie sich in weiterer Folge noch anreichern (Biomagnifikation).

1.5. Schwermetallentfernung

Auf Grund der hohen Toxizität vieler Schwermetalle und die Verschmutzung von Abwässern und Gewässern durch eben diese, wurden bereits sehr viele unterschiedliche Technologien entwickelt, um eine effiziente Schwermetallentfernung zu vollziehen. Fenglian Fu und Qi Wang (4) haben diese in einem sehr informativen Artikel aus dem Jahr 2010 zusammengefasst. Sie zeigen in diesem die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Methoden auf und kommen zu dem Schluss, dass bei dem momentanen Stand der Technik, keine für alle Anforderungen einsetzbare Methode zu Verfügung steht. Bei der Wahl einer adäquaten Methode sollten, laut dem Artikel, vor allem die Konzentration des Metalls, die Zusammensetzung des zu reinigenden Wassers, das Investitionskapital, die

Betriebskosten, die Flexibilität sowie die Verlässlichkeit der Anlage und deren Umwelteinfluss berücksichtigt werden.

Die für diese Wahl infrage kommenden Technologien können aufgrund des Trennprinzips auf dem sie beruhen, in unterschiedliche Gruppen aufgeteilt werden. Die am häufigsten industriell angewandten Methoden beruhen alle auf dem Prinzip der chemischen Fällung (21). Bei diesem Prozess bilden Chemikalien zusammen mit den in Lösung befindlichen Schwermetallen unlösliche Verbindungen und fallen aus. Die so erhaltenen Feststoffe können dann relativ simpel aus dem Wasser entfernt werden (z.B. durch Sedimentation oder Filtration). Die beiden gängigsten Methoden hierfür sind einerseits die Hydroxid Fällung sowie die Sulfid Fällung. Erstere ist auf Grund der Einfachheit und der geringen Kosten die am weitesten verbreitete (22). Neben den beiden zuvor genannten Methoden gibt es noch einige weitere Fällungsmittel. In Tabelle 1 sind für ausgewählte Schwermetalle verschiedene Fällungsmittel samt Reinigungseffizienz angegeben.

Spezies	Metallkonz. zu Beginn	Fällungsmittel	opt. pH	Aufnahmeeffizienz [%]
Zn ²⁺	32 mg/L	CaO	9-10	99-99,3
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺ , Pb ²⁺	100 mg/L	CaO	7-11	99,37-99-6
Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	0,018, 1,34, 2,3 mM	H ₂ S	3	100, >94, >92
Cr ³⁺	5363 mg/L	CaO und MgO	8	>99
Hg ²⁺	65,6 188 µg/L	1,3-Benzendiamido-ethanthiolat	4,7 und 6,4	>99,9
CuEDTA	25, 50, 100 mg/L	1,3,5-Hexahydrotriazin dithiocarbamat	3	99,0, 99,3, 99,6

Tabelle 1: Schwermetallentfernung mittels chemischer Fällung verändert nach (4)

Da es sich bei chemischer Fällung wie schon erwähnt um einen sehr simplen Prozess handelt der nur mit geringen Kapitalkosten verbunden ist, ist dieser weit verbreitet. Aber auch diese Methode birgt ihre Nachteile, da sie nur bei hohen Metallkonzentrationen effektiv eingesetzt werden kann.

Ein weiterer Prozess der in Trennverfahren verwendet wird, ist der Ionenaustausch. Für die Entfernung von Schwermetallen werden Kationenaustauscher verwendet die, wie der Name schon sagt, ihr

angelagertes Kation gegen das Schwermetall auswechseln. Diese Methodik birgt die Vorteile einer großen Kapazität, schneller Kinetik und hoher Reinigungseffizienz (23). Die häufigsten Austauscher sind entweder stark saure Harze die mit Sulfonsäuregruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$) ausgestattet sind oder schwach saure Harze die mit Carbonsäuregruppen ($-\text{COOH}$) ausgestattet sind. Für den Austauschprozess sind vor allem die Parameter Temperatur, pH-Wert, Kontaktzeit, die Anfangskonzentration des Metalls und die Ladung des Ions von primärer Bedeutung. Besonders zu erwähnen ist auch, dass seit wenigen Jahren neben synthetischen Harzen auch natürliche Zeolithe (Alumosilikate) als Ionenaustauscher herangezogen werden (24). Aber genau wie bei der chemischen Fällung birgt auch der Ionenaustausch einen erheblichen Nachteil mit sich. Bei verhältnismäßig günstigen Ionenaustauschern ist nur eine geringe Selektivität für einzelne Metalle gegeben, und nach der Verwendung müssen Ionenaustauscherharze wieder mit weiteren chemischen Substanzen regeneriert werden um wieder verwendet werden zu können (4). Dies ist notwendig damit der Ionenaustauscher in seiner Verwendung wirtschaftlich bleibt, jedoch ist dieser Regenerierungsschritt oftmals mit dem Verursachen starker sekundärer Verschmutzung verbunden. Des Weiteren ist diese Form der Schwermetallabtrennung nicht geeignet um große Mengen an Wasser mit einer geringen Metallbelastung zu reinigen, da die Ionenaustauscherharze im Allgemeinen verhältnismäßig teuer sind und somit eine wirtschaftlich effiziente Umsetzung nicht möglich ist.

Als ökonomisch vielversprechendes und effektives Verfahren zur Abtrennung der Schwermetalle sind die auf einem Adsorptionsprozess beruhenden Methoden zu erwähnen (4). Diese vielseitige Methode zeichnet sich vor Allem durch ihre effiziente Trennung und die Möglichkeit selektiv zu extrahieren (vor Allem wenn die Adsorbentien Extraktions und/oder Lösungsmittel eingebettet haben) aus. Genau diese Eigenschaften machen zusammen mit dem oftmals relativ guten Regenerationsvermögen diesen Trennprozess zum Forschungsschwerpunkt vieler Arbeitsgruppen. Die Trennung beruht auf relativ schwachen Wechselwirkungen der zu adsorbierenden Spezies mit den Adsorptionsmitteln im Vergleich zur starken

coulombschen Wechselwirkung beim Ionenaustausch. Um eine möglichst hohe Aufnahmekapazität zu erreichen ist es besonders wichtig, eine große Oberfläche für die Anlagerung zu erhalten. Dies ist vor allem bei spongiösen bzw. porösen Extraktionsmitteln wie Aktivkohle bzw. chemisch modifizierter Aktivkohle gegeben. Dies ist jedoch ein sehr teures Adsorptionsmittel, da der Preis von Aktivkohle sehr stark von dem stetig steigenden Kohlepreisen abhängig ist (4). Um diesem Preisdruck zu entgehen, beschäftigen sich weltweit viele Arbeitsgruppen damit, günstige Alternativen zur Aktivkohle zu entwickeln. Versuche mit industriellen Nebenprodukten wie Braunkohle (25) und Ton (26) zählen genauso zu potentiellen Extraktionsmitteln wie Bioadsorbantien, so wie Sägespäne (27), Eierschalen (28), Algen (29) und Pilze (30). Obwohl diese Art der Schwermetallentfernung Potential in sich birgt, gibt es auch hier Nachteile. Die Aufnahmekapazität bei den günstigen, alternativen Adsorptionsmitteln zu Aktivkohle ist zwar teilweise schon sehr gut, nur ist noch die Rückgewinnung in Bereichen wie Effizienz und Aufwand zu hinterfragen (4).

Abschließend seien noch Methoden wie Membranfiltration, Flotation und die elektrochemische Trennung erwähnt. Diese Methoden zeichnen sich zwar durch eine hohe Trenneffizienz aus, haben aber alle samt den Nachteil, sehr kostenintensiv zu sein. (4)

1.6. Ionische Flüssigkeiten

1.6.1. Allgemeines

Ionische Flüssigkeiten (IF) beschreiben eine Substanzklasse, deren mannigfaltige Anwendungsbereiche das Interesse vieler Wissenschaftler in den letzten 15 Jahren auf sich gezogen hat (31). Definiert werden ionische Flüssigkeiten als niedrig schmelzende Salze, welche einen Schmelzpunkt kleiner gleich 100°C aufweisen. Sobald der Schmelzpunkt diesen Wert übersteigt, wird definitionsgemäß nicht mehr von IF sondern von „molten salts“ gesprochen. Eine weitere Untergruppe in Bezug auf die Temperatur stellen die „room temperature ionic liquids“ (RTIL) dar. Aufgebaut sind ionische Flüssigkeiten aus relativ großen und oftmals asymmetrischen organischen Kationen und anorganischen oder auch organischen Anionen. Bei den verwendeten Kationen handelt es sich häufig um Pyridinium, Imidazolium oder auch quartäre langkettige Phosphonium- oder Ammoniumsubstanzen. Bei ein und demselben Ion kann durch Wahl des Gegenions auch sehr gut die Hydrophobizität gesteuert werden (Abbildung 2).

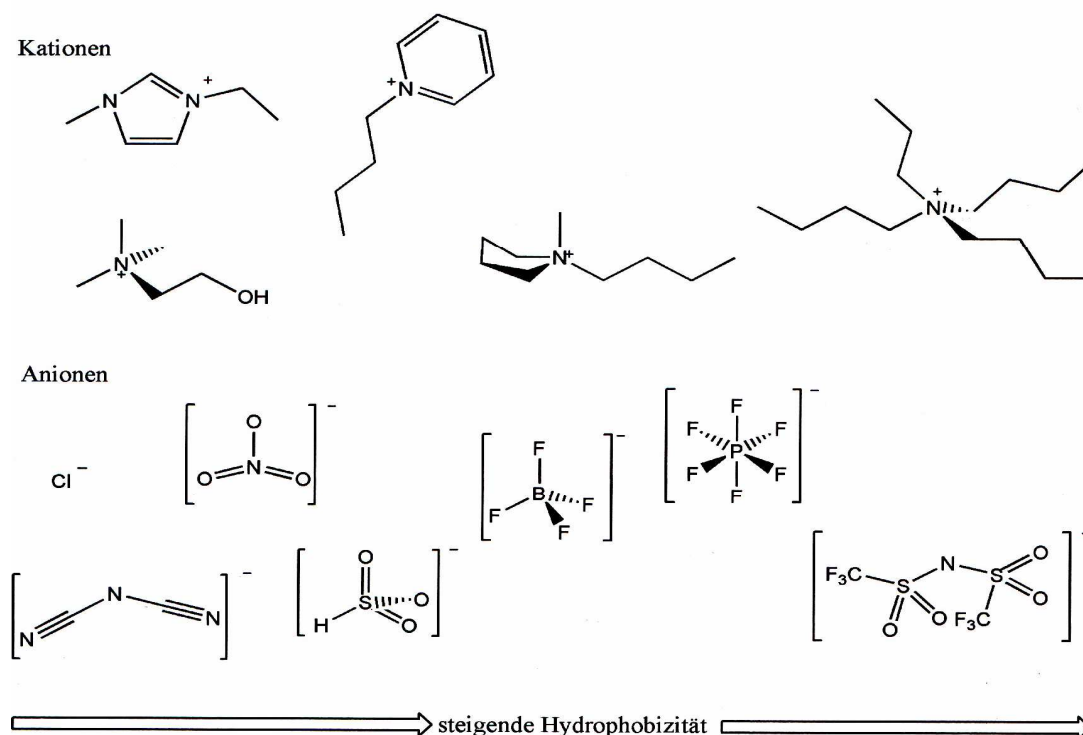


Abbildung 2: Häufig verwendete Ionen zur Bildung von ionischen Flüssigkeiten angeordnet nach steigender Hydrophobizität, verändert nach (31)

Da es sich bei ionischen Flüssigkeiten um Schmelzen handelt, ist ihr flüssiger Zustand im Unterschied zu Salzlösungen ausschließlich von Ionen aufgebaut, zwischen denen Coulombkräfte wirken. Im Gegensatz dazu sind Lösungen von Salzen dadurch charakterisiert, dass die Ionen von Lösungsmittelmolekülen solvatisiert sind (31). Die starke Delokalisierung der Ladung über das gesamte Ion dürfte ausschlaggebend für die niedrigen Schmelzpunkte von ionischen Flüssigkeiten sein. Es muss allerdings festgehalten werden, dass zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch kein verlässliches theoretisches Modell entwickelt wurde, um den Schmelzpunkt von IF vorhersagen zu können (31) (32).

Neben dem schon erwähnten niedrigen Schmelzpunkt weisen IF auch noch mehrere charakteristische Eigenschaften auf (31), die sie von anderen Stoffklassen unterscheiden. Sie haben einen sehr großen Liquidusbereich, welcher ihnen den Einsatz in einem sehr großen Temperaturfenster ermöglicht. Ihre Verwendung als „grüne“ Alternative zu oftmals toxischen oder umweltschädigenden, flüchtigen organischen Lösungsmitteln (VOCs, volatile organic compounds) ist durch ihren vernachlässigbaren Dampfdruck gegeben. Auf Grund dessen kann kein umweltschädigendes Material verdampfen und die Brandgefahr wird unterbunden. IF sind erst ab ihrer Zersetzungstemperatur brennbar, welche oft erst über 300°C liegt. Ein weiteres Aufgabengebiet erschließt sich ionischen Flüssigkeiten auch durch ihr breites elektrochemisches Fenster, in dem IF weder oxidierbar noch reduzierbar sind. Diese hervorragende elektrochemische Eigenschaft wird unter anderen für die Entwicklung von Batterien verwendet, indem IF als Elektrolyte eingesetzt werden. Die für diese Diplomarbeit wichtigste Eigenheit ist jedoch die Möglichkeit ionische Flüssigkeiten durch die Einführung funktioneller Gruppen für den gewünschten Anwendungsbereich genau zu modifizieren. Dies brachte ihnen auch ihren Ruf als sogenannte „Designer Solvents“ ein.

Geschichtlich betrachtet ist die erste IF schon sehr lange bekannt. Paul Walden stellte bereits 1914 bei der Synthese von Ethylamin mit Salpetersäure Ethylammoniumnitrat her, eine Substanz die auf Grund ihres

Schmelzpunktes von 12°C die erste ionische Flüssigkeit war (33). Es dauerte aber noch ein halbes Jahrhundert bis ein Bereich gefunden wurde in dem diese neue Substanzklasse eine Anwendung fand. In den 1960ern wurde vor allem im Bereich der Elektrochemie an ionischen Flüssigkeiten geforscht. Federführend in diesem neuen Gebiet waren Wissenschaftler wie Major (Dr.) Lowell A. King, Captain (Dr.) John S. Wilkes und Richard Carlin (31). Sie beschäftigten sich vor allem mit IF als Elektrolyte für Batterien.

In den späten neunziger Jahren des 20. Jahrhunderts kam es dann zu einem regelrechten Boom der bis heute anhält. IF wurden nun in den unterschiedlichsten Bereichen der Chemie eingesetzt: als Lösungsmittel für umweltfreundliche (und teilweise energieeffizientere) Synthesen oder für Extraktions- oder Analysezwecke. Auch haben sie den rein wissenschaftlichen Bereich schon längst verlassen und sind aus vielen industriellen Bereichen nicht mehr wegzudenken. Die erste große Anwendung war der BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) Prozess von BASF, bei dem 1-Methylimidazol als Säurefänger eingesetzt wird. Durch den Einfang bildet sich eine IF die leicht von dem Reaktionsgemisch abtrennbar ist (34). Dieser Prozess beeinflusste die Reaktionszeit um einen Faktor von 80 000. Des Weiteren haben ionische Flüssigkeiten den Einzug in Bereiche der Solarenergie, Kunststofftechnologie, Werkstoffe und der Energiespeicherung vollbracht.

In Abbildung 3 ist der Verlauf der Suchergebnisse für Publikationen über Ionische Flüssigkeiten pro Jahr über die letzten 12 Jahre dargestellt.

1.6.2. Ionische Flüssigkeiten als Extraktionsmittel

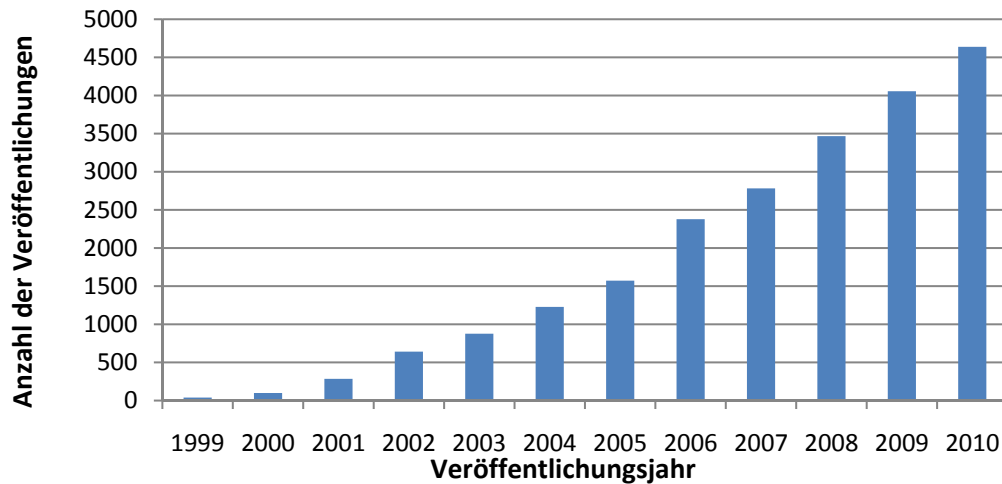


Abbildung 3: Publikationen und Patente pro Jahr ; Quelle Scifinder, Suchbegriff: Ionic Liquid; Aufgetragen ist die Anzahl der Veröffentlichungen gegen das Veröffentlichungsjahr

Die Eigenschaft, welche für diese Diplomarbeit von größter Bedeutung ist, ist die Fähigkeit ionischer Flüssigkeiten Schwermetalle aus wässrigen Lösungen aufzunehmen. Um für die Extraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen geeignet zu sein, darf die ionische Flüssigkeit nicht mit Wasser mischbar sein. Dies erlangt man durch die geeignete Komposition des Ionenpaares (siehe Abbildung 2). Die Hydrophobizität alleine ist allerdings nicht genug um als Extraktionsmittel fungieren zu können. Die Wechselwirkung zwischen dem zu extrahierenden Schwermetall und der ionischen Flüssigkeit muss stark genug sein, um diese aus der wässrigen Phase zu extrahieren. Einige ionische Flüssigkeiten weisen von Haus aus schon eine relativ starke Wechselwirkung auf, welche noch durch die Zugabe von Komplexbildnern erhöht werden kann (31) (35). Da es sich bei diesen Extraktionsversuchen aber vor allem um Ionenaustausch-Prozesse handelt, ist die Aufnahme des Schwermetalls mit einem Verlust an ionischer Flüssigkeit verbunden. Erst durch die Einführung der so genannten task specific ionic liquids (TSIL) durch Davis et al. (36) (37) (38), kam es zur Verwendung eines anderen Trennprozesses: Der Komplexierung des Schwermetalls durch die funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten (39). Durch Einführung dieses Mechanismus für die Aufnahme der Schwermetalle

muss man ionische Flüssigkeiten so designen, dass auf Grund der Wechselwirkung mit den extra dafür eingebauten funktionellen Gruppen das Schwermetall stärker gebunden (komplexiert) wird. Wenn solch eine spezifische Funktionalisierung durchgeführt wird, kann das zu einer Erhöhung der Extraktionseffizienz um mehrere Größenordnungen führen (39) (40) (41) (42). Als Beispiel soll hierfür der von Kogelnig et. al (5) durchgeführte Vergleich des Anions der ionischen Flüssigkeit Tricaprylylmethylammoniumbenzoat ([A336][BA]) zu Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat ([A336][TS]) in Bezug auf das Extraktionsvermögen für Cadmium neben dem Vorliegen von Alkali- und Erdalkalimetallen angeführt werden. Die beiden Anionen unterscheiden sich durch die in ortho Stellung zur Carboxygruppe eingeführte Thiolgruppe (Abbildung 4). Dies ist ausreichend um die Komplexbildungseigenschaften so zu verstärken, dass bei der Extraktion von Cadmium aus einer Flussmatrix die Extraktionseffizienz um ca. 84% erhöht wird. Jedoch nicht nur die allgemeine Erhöhung der Metallaufnahme wird ermöglicht, sondern abhängig von der Art der Funktionalisierung kann auch die Selektivität der Aufnahme gesteuert werden.

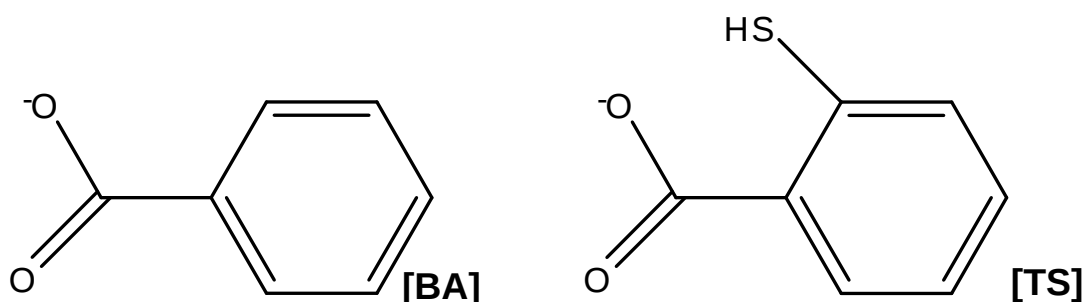


Abbildung 4: Benzoat-Anion (links) und Thiosalicylat-Anion (rechts)

Dies hat vor allem große Bedeutung für die Entwicklung von Abtrennprozessen, bei denen nur ein definiertes Metall aus einer Mischlösung entfernt werden soll. Ein Beispiel für solch einen Prozess und eine erfolgreiche Rückgewinnung des extrahierten Metalls wurde ebenfalls von Kogelnig, et al. für die Metalle Eisen (III) und Nickel (II) publiziert (43). Hierbei wurde Eisen über die ionische Flüssigkeit Cyphos IL101 (Abbildung 5) in Verwendung als Flüssigphasenmembran aus der Eisen-Nickel-Mischung (in 6M HCl) abgetrennt. Zur Rückgewinnung wurde das Eisen

mittels einer 0,5 M HCl Lösung rückextrahiert. Der Aufbau ist in Abbildung 6 wiedergegeben.

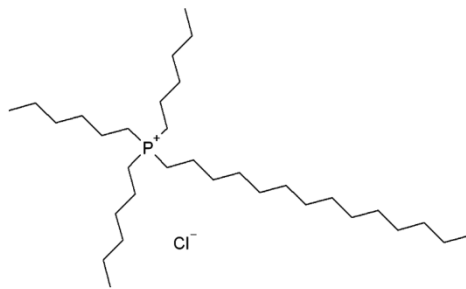


Abbildung 5:
Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid (Cyphos IL101, Cytec) (29)

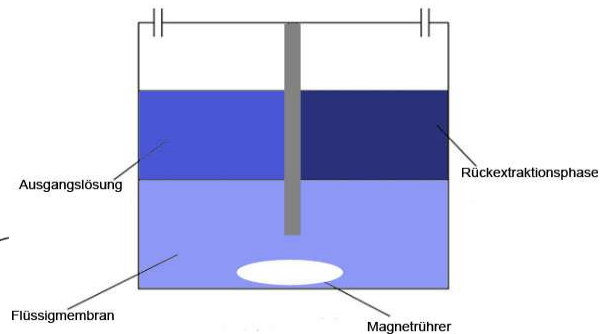


Abbildung 6: Aufbau der Trennapparatur zur Trennung von Eisen und Nickel, verändert nach (29)

Wie oben beschrieben, eignen sich ionische Flüssigkeiten also für eine selektive Extraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen und somit zur Aufarbeitung von schwermetallbelasteten Abwässern. Ein markantes Problem für einen Einsatz im größeren Maßstab stellt jedoch noch die aufwendige Methode der flüssig-flüssig Extraktion dar. Für eine praktikable Anwendung müssten die ionischen Flüssigkeiten einer Immobilisierung unterzogen werden, da dies die Handhabung und das Reinigungsverfahren immens erleichtern würde.

1.6.3. Immobilisierung ionischer Flüssigkeiten

Bei der Immobilisierung von ionischen Flüssigkeiten mit diversen Substanzen verbindet man die beiden erwünschten Eigenschaften der jeweiligen Stoffklassen. Einerseits wird die hohe Extraktionseffizienz der IF beibehalten, andererseits werden die Stabilität und einfache Handhabung von Granulaten hinzugefügt (44). Als Substanzen zur Immobilisierung von ionischen Flüssigkeiten sind bereits mehrere Stoffklassen in Verwendung. Das Spektrum reicht dabei von synthetisch hergestellten Polymeren bis hin zu biologisch erneuerbaren Ressourcen wie Biopolymeren (z.B. Alginat) (44). Je nach gewünschter Anwendung, können Immobilisierungen in Form von Gelen, Kugeln oder Membranen gewählt werden. Die für diese Diplomarbeit gewählte Form des Extraktionsmediums waren Kügelchen, für deren Herstellung zwei mögliche Methoden aus der Literatur bekannt waren. Zum

einen die Imprägnationsmethode, bei der das „Trägerpolymer“ schon bereits die gewünschte Form hat. Dieses wird dann in eine Lösung von ionischer Flüssigkeit in geeignetem Lösungsmittel gegeben. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft und man erhält imprägnierte Kugeln (44). Das Prinzip der zweiten Herstellungsart beruht darauf, das Polymer zusammen mit der ionischen Flüssigkeit zu lösen und in eine Präzipitationslösung zu überführen (44). Je nach der gewünschten Größe der Kugeln kann die Ausführung als „Spraying Suspension Dispersion“ (SSD) (6) (Abbildung 7) oder als „Phase Inversion Method“ (PIM) (45) (Abbildung 8) ausgeführt werden.

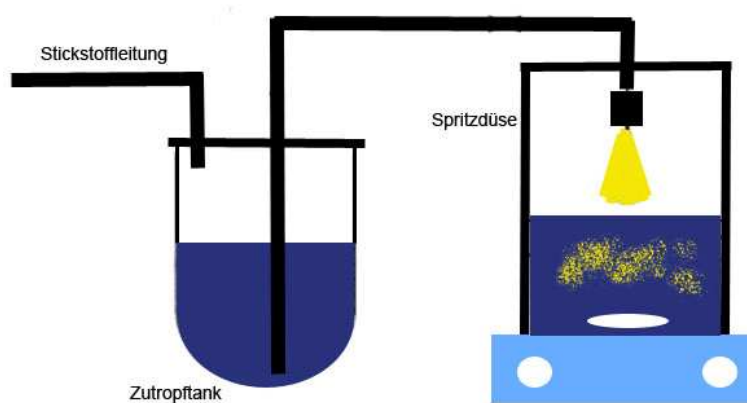


Abbildung 7: Spraying Suspension Dispersion (SSD), verändert nach (6)

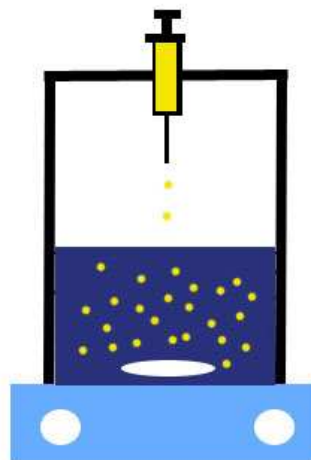


Abbildung 8: Phase Inversion Method (PIM), verändert nach (45)

Da etwas größere Kügelchen (Durchmesser 2 bis 3 mm) für die Untersuchungen dieser Diplomarbeit gewollt waren, wurde die von Zhao et al. (45) beschriebene PIM Methode als Vorlage verwendet. Der wesentliche Unterschied dieser in den Abbildungen 7 und 8 beschriebenen Methoden liegt in der Art des Zutropfens. Beim SSD Verfahren wird durch Zufuhr von Gas im Zutropftank ein Überdruck erzeugt, welcher die Polymer-IF Mischung zur Spritzdüse presst. Dort wird die Mischung zu sehr kleinen Töpfchen zerstäubt, welche dann in die Präzipitationslösung „geschossen“ werden. Im Vergleich dazu wird im Fall von PIM nur die Schwerkraft zum Antrieb des Zutropfvorganges ausgenützt. Durch die erheblich geringere Zutropfgeschwindigkeit kommt es zu einer größeren Tropfenbildung und somit zu einer Formung größerer Kügelchen.

Die Anwendbarkeit von mit diesen Methoden hergestellten polymerimmobilisierten IF wurde von Guibal et al. bereits eingehend untersucht und beschrieben (44). Es wurde dabei jedoch das Hauptaugenmerk der Untersuchungen auf die in Biopolymeren immobilisierten IF gelegt, Versuche mit Polysulfon wurden nicht durchgeführt. Da auch nach eingehender Literaturrecherche keine Publikationen von anderen Arbeitsgruppen bezüglich der Polysulfonimmobilisierung der IF [A336][TS], [A336][MTBA] und Cyphos IL 101 (Cytec) zu finden waren, deutet dies darauf hin, dass mit dieser Diplomarbeit neue Extraktionsmittel entwickelt wurden.

2. Experimentelles

2.1. Verwendete Chemikalien

Chemikalie	CAS-Nr.	Vertrieb	Reinheitsgrad
N-Methyl-2-pyrrolidon	872-50-4	Aldrich	>99 %
Polysulfon Mn ~ 22,000 by MO	25135-51-7	Aldrich	x
Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid	89744-50G-F	Aldrich	>95 %
Tricaprylylmethylammoniummethylthiobenzoat	x	x	Siehe (48)
Tricaprylylmethylammoniumthiobenzoat	x	x	Siehe (48)
HgCl ₂	7487-94-7	Aldrich	>99,5 %
Pb(NO ₃) ₂	10099-74-8	Riedel-deHaen	Puriss.
Natriumdodecylbenzenesulfat	25155-30-0	Aldrich	Tech.
HCl	7647-01-0	Aldrich	Puriss.
HNO ₃	7697-37-2	Aldrich	Puriss.
Natriumethyldiamintetraessigsäuredihydrat	6381-92-6	Aldrich	99-101%

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

2.2. Analytische Messmethodik

2.2.1. F-AAS

Die Flammen Atom Absorptionsmessungen (F-AAS) wurden auf einem Perkin Elmer AAnalyst 20 für Blei (283,31 nm) durchgeführt.

2.2.2. Kaltdampftechnik AAS

Die Analyse der Quecksilberproben wurde mittels Kaltdampftechnik an einem Perkin Elmer FIMS 400 Mercury Analysis System durchgeführt.

2.2.3. NMR

Die ¹H und die ³¹P NMR Spektren wurden mit einem Bruker Avance III 500 MHz NMR Spektrometer bei 500,32 (¹H), 202,44 (³¹P) MHz bei 298K in CDCl₃ aufgenommen. Die Messungen wurden von Ao.-Univ.-Prof. Mag. Dr. Markus Galanski und seinen Kollegen am Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien durchgeführt.

2.2.4. TGA

Alle thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mittels eines Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e Gerätes durchgeführt. Dabei wurde über einen Temperaturbereich von 25 bis 900°C mit einer Scanrate von 10°C pro Minute gemessen. Durchgeführt wurden diese Messungen ebenfalls am Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien von Ass.-Prof. Dr. Peter Unfried.

2.2.5. Elementaranalyse

Die Elementaranalyse für C-,H-,N-,S-,P- und Cl im Zuge dieser Diplomarbeit wurden von Mag. Theiner am mikroanalytischen Labor der Universität Wien durchgeführt.

2.2.6. SEM (mit EDX Einheit)

Die SEM Untersuchungen wurden von Frau Dr. Anja Stojanovic an der Core Facility für Cell Imaging und Ultrastrukturforschung an einem Philips XL20 mit EDAX durchgeführt.

2.3. Flüssigextraktionen

2.3.1. Beladungskurven und Extraktionskoeffizient

Die ersten Versuche bestanden darin, das Extraktionsvermögen von [A336][TS] zu ermitteln. Hierfür wurde eine Beladungskurve erstellt und mit den Messdaten der Extraktionskoeffizient und prozentuelle Extraktion berechnet. Für die Flüssigextraktionsversuche wurde ein Bleistandard zu 100 mL wie folgt hergestellt (Die Standards wurden immer mit entionisiertem und durch eine Millipore Anlage gereinigtem Wasser (Synergy UV, Molsheim, Frankreich) hergestellt):

200ppm Pb-Standard

32 mg $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ puriss. auf 100 mL

Anschließend wurden jeweils 8mL des Standards in ein 10mL Röhrchen überführt und mit einer bestimmten Menge [A336][TS] versetzt (siehe Tabelle 3).

Probe	IF [mg]	200 ppm Standard [mL]
Pb_0	0	8
Pb_1	1	8
Pb_2	4	8
Pb_3	10	8
Pb_4	15	8
Pb_5	31	8
Pb_6	101	8
Pb_7	250	8

Tabelle 3: Einwaagen an [A336][TS] und Volumina des 200 ppm Standard

Die Proben wurden nun gevortext und zur Extraktion 24 Stunden auf den Rüttler gestellt.

Nach der Extraktion wurden die Probenröhrchen 15min bei 3500 Umdrehungen in einer Tischzentrifuge (Firma Hettich, EBA 20) zentrifugiert.

Die Phasentrennung wurde optisch beurteilt und die wässrige Phase anschließend für weitere Arbeiten in neue 10mL-Röhrchen dekantiert.

Um die Schwermetalle in der wässrigen Phase mittels F-AAS im passenden Konzentrationsbereich zu messen, wurden diese entsprechend verdünnt. Für die Pb-Messung wurden die Proben 1:5 mit 2 w/w HNO₃ verdünnt.

Aus den Messdaten wurde nun mit folgender Formel

$$K = c_{IF}/c_W * m_{H_2O}/m_{IF}$$

der Extraktionskoeffizient berechnet, wobei:

K.....Extraktionskoeffizient

c_{IF}..... Konzentration in der Ionischen Flüssigkeit

c_W..... Konzentration in der wässrigen Phase

m_{H₂O}.. Masse der wässrigen Phase

m_{IF}.... Masse der organischen Phase

Die prozentuelle Extraktion der Schwermetalle Blei und Cadmium aus wässriger Phase wurde mit der Formel

$$\% \text{-Ext.} = 100 - (c_{\text{Probe}}/c_{\text{Standard}} * 100)$$

berechnet, wobei:

C_{Probe} Konzentration des Schwermetalls in der wässrigen Phase nach der Extraktion

C_{Standard}..... Konzentration des Schwermetalls in der wässrigen Phase vor der Extraktion

Um die entsprechenden Beladungskurven zu erhalten, wurde dieser Wert gegen die eingesetzte Menge an IF [ppm] aufgetragen.

2.3.2. Zeitabhängigkeit der Flüssigextraktion

Weiters wurde im Zuge der Extraktionsversuche die Zeitabhängigkeit der Extraktion untersucht. Hierfür wurden idente Mengen an ionischer Flüssigkeit eingewogen und (Einwagen in 10 mL-Röhrchen, Tabelle 4) mit den wie oben beschrieben hergestellten Standards auf 8 mL aufgefüllt.

Probe	[A336][TS] [mg]
T_1	155
T_2	155
T_3	160
T_4	152
T_5	157
T_6	155

Tabelle 4: Einwaage an [A336][TS] für die

Nun wurden die Proben unterschiedlich lange extrahiert. Als Extraktionszeiten wurden die Werte 1min. (T1) 5min. (T2) 10min. (T3) 60min. (T4) 180min. (T5) und 1440min. (T6) gewählt. Nach der Extraktion wurden die Proben, wie bei der Beladungskurven-Versuchsreihe beschrieben, zentrifugiert, dekantiert und verdünnt. Die Messung der Analytkonzentration wurde ebenfalls mittels AAS vermessen.

Da nach den ersten zwei Messungen schon zu erkennen war, dass die Extraktion des Analyten aus der Lösung bereits quantitativ erfolgte, wurde nur mehr die Extraktionen mit mindestens 3 Stunden als Kontrolle durchgeführt

2.4. Immobilisierungsversuche

2.4.1. Aufbau

In Anlehnung an den Versuch von Zhao, et al. (45) wurde ein instrumenteller Aufbau wie in Abbildung 9 verwendet.

Als Behälter für die Präzipitationslösung wurde immer ein 1-Liter Becherglas verwendet. Dies war vor allem wichtig um die Abhängigkeit der Kugelbildung vom Zutropfabstand zu untersuchen. Als Präzipitationslösung wurde in dem Becherglas Anfangs 1 Liter Reinstwasser mit 0,05 Gewichtsprozent Natriumdodecylbenzenesulfat vorgelegt. Da aber im Verlauf der Charakterisierungsuntersuchungen festgestellt wurde, dass sich das Chloridanion der Cyphos IL 101 größtenteils gegen das Dodecylbenzenesulfat-Anion (Abgekürzt [DBS]) austauschte, wurde in den späteren Versuchen nur mehr Reinstwasser alleine als Präzipitationslösung verwendet.

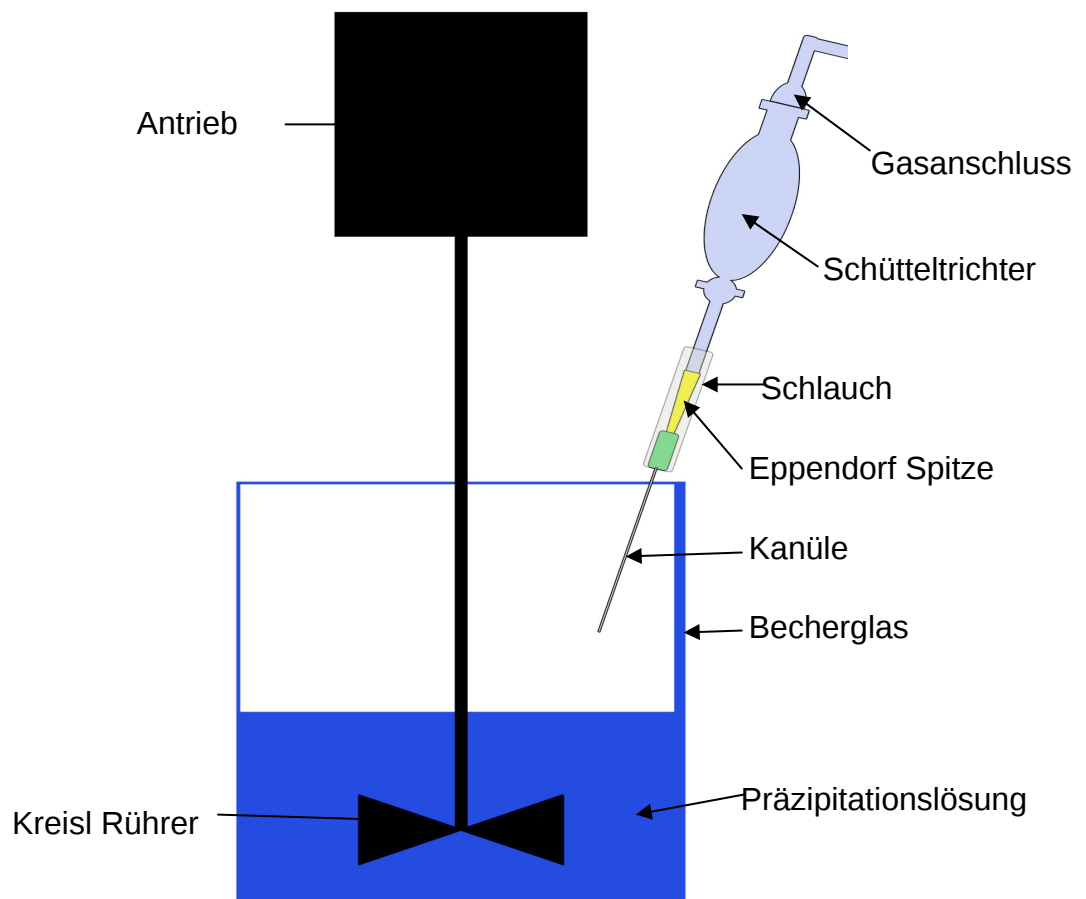


Abbildung 9: Zutropfaufbau

Für die Durchmischung der Präzipitationslösung wurde ein elektrisch betriebener Kreislerührer (250rpm) verwendet.

Die Zutropflösung wurde für die Versuche in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich hergestellt, um die gewünschten Kugeln zu erhalten (die

genauen Zusammensetzungen sind bei den Untersuchungen wiedergegeben). Für die ersten Versuche wurden nur Kügelchen ohne IF Beladung hergestellt. Dazu wurden die Substanzen wie folgt verwendet:

Zutropflösung

1 g Polysulfon wurde unter Rühren in 7,5 mL N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) gelöst.

Nachdem die Substanzen vollständig in Lösung gebracht waren, wurden sie in einen Schütteltrichter überführt. Um möglichst kleine Kugeln zu erhalten, musste die Auslassöffnung des Schütteltrichters deutlich verjüngt werden. Dies wurde durch einen eigens dafür gebauten Adapter erreicht. Eine Kanüle von 80 mm Länge und einem Innendurchmesser von 0,8 mm wurde mit einer abgeschnittenen 100 µL Eppendorf Spitze zusammengesteckt und mit einem Schlauch zur Abdichtung an dem Schütteltrichter befestigt.

Da die Polymer-IF-Lösung eine relativ hohe Viskosität aufwies, musste der Schütteltrichter noch mittels Argon-Gas unter Druck gesetzt werden, um eine zeitlich effiziente Zutropfrate zu erhalten. Der Anfangs angelegte Druck betrug 0,5 bar. Hierbei war zu beobachten, dass die Zutropfgeschwindigkeit im Verlauf des Zutropfprozesses immer abnahm. Die Reduktion betrug teilweise bis zu 15% der Ausgangsgeschwindigkeit. Alle Zutropfversuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nach Vollendung des Prozesses wurden die Kugeln noch 1 Stunde in der Präzipitationslösung nachgerührt. Um die Kugeln so gut es ging von dem NMP zu reinigen wurden sie anschließend in eine Nutsche transferiert und dort mit 8 Litern Reinstwasser gewaschen. Bei den ersten 1000 mL kam es noch zu einer Schaumbildung beim Waschen, bei der restlichen Menge an Wasser war dies nicht mehr zu beobachten.

Zutropfabstand

Um den optimalen Zutropfabstand zu ermitteln, wurden drei Versuchsreihen vorgenommen. Hierbei wurden die Zusammensetzung der Polymer-IF-Lösung sowie das Volumen der Präzipitationslösung und die Art des

Becherglases konstant gehalten. Der einzige Parameter der verändert wurde, war der Abstand zwischen der Kanüle und der Oberfläche der Präzipitationslösung im unbewegten Zustand.

Es wurden die Abstände 3 cm, 4cm und 5 cm untersucht, wobei sich nur relativ geringe Unterschiede für die Ergebnisse ergaben. Am Kugel-ähnlichsten waren die Ergebnisse aus dem Versuch mit 4cm Zutropfabstand. Folglich wurden alle anderen Kügelchen mit dem 4 cm Abstand hergestellt. In Abbildung 10 sind die erzeugten Kugeln (PSF@) und in Abbildung 11 ist ein Photo des fertigen Aufbaus abgebildet. Um genauerer Aussagen über die Qualität (Reinheit) der erzeugten Kugeln zu überprüfen wurden ^1H -NMR Messungen durchgeführt.

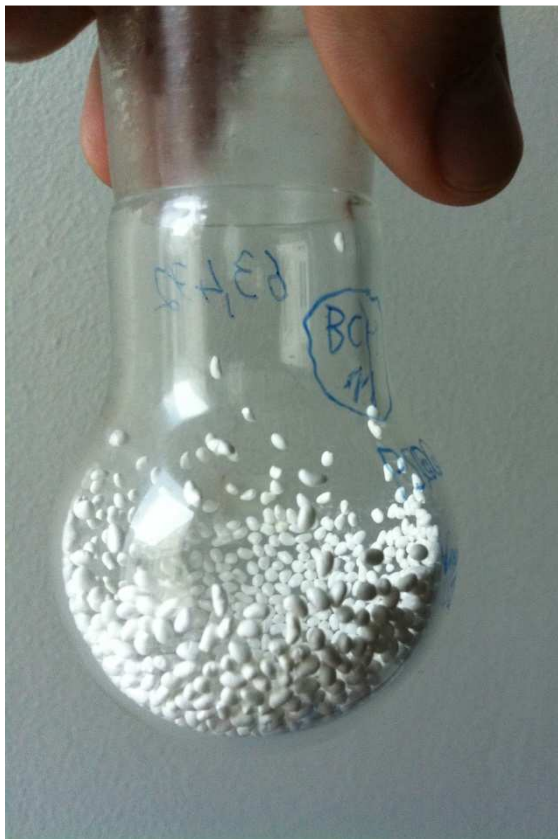


Abbildung 10: PSF@



Abbildung 11: Fertiger Zutropfaufbau

2.4.2. Polysulfon

Polysulfon (Abbildung 12) ist ein hochtemperaturbeständiger amorpher Thermoplast, der auf Grund seiner hervorragenden physikalisch-chemischen Eigenschaften in den unterschiedlichsten Sparten der Industrie und Technik seine Anwendung findet. Vor allem in den Bereichen Medizintechnik, im Fahrzeug- und Maschinenbau und in der Elektronik ist dieses Polymer nicht mehr wegzudenken (46).

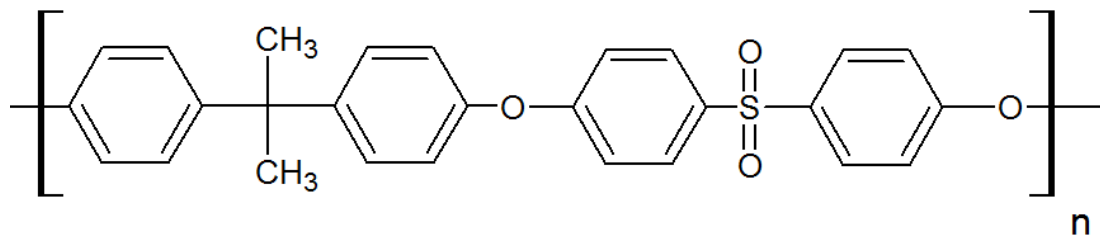


Abbildung 12: Struktur von Polysulfon

Die für die Versuche im Rahmen dieser Diplomarbeit ausschlaggebenden Eigenschaften waren vor allem die hohe Temperaturbelastbarkeit und die Resistenz gegenüber vielen Lösungsmitteln und Chemikalien. Polysulfon weist ein sehr breites Temperaturfenster auf, in dem es zur Reinigung von Flüssigkeiten verwendet werden kann. Es ist im Bereich von -100 bis 170°C ein harter, zäher Feststoff. Weiters ist PSF ein extrem pH stabiler Werkstoff, was ebenfalls ein wichtiges Kriterium für die Reinigung industrieller Abwässer ist, da viele chemische Prozesse oftmals außerhalb des neutralen Bereiches stattfinden. Bezüglich der Verunreinigung von Abwässern mit Chemikalien sind für das Polymer nur polare Lösungsmittel, sowie Aldehyde, Ketone und chlorierte Kohlenwasserstoffe, da diese den Kunststoff zerstören, problematisch.

2.4.3. Verwendete ionische Flüssigkeiten

Neben der für die Flüssigextraktion verwendeten IF Tricaprylylmethylammoniumthiosalicylat wurden noch zwei weitere ionische Flüssigkeiten für die Untersuchungen herangezogen. Die Auswahl wurde vor allem durch die Erfahrung der Arbeitsgruppe mit Ammonium und Phosphonium basierenden IF für Schwermetalleextraktionen getroffen (5) (43) (47). Es wurden die ionischen Flüssigkeiten [A336][TS], [A336][MTBA], und Cyphos IL 101 verwendet.

Die Herstellung, Charakterisierung und Anwendung der beiden IF [A336][TS] und [A336][MTBA] als Extraktionsmittel für Schwermetalle können der Literatur der Arbeitsgruppe entnommen werden (48).

Weiters ist wichtig zu erwähnen, dass beide erwähnten IF vor deren Immobilisierung mit Reinstwasser equilibriert wurden.

Da es bei der Immobilisierung von Cyphos IL 101 zu einem partiellen Ionenaustausch kam, wurde noch eine vierte ionische Flüssigkeit erzeugt, welche aber für die Extraktionsversuche nicht weiter verwendet wurde. Die immobilisierten IF sind in Abbildung 13 wiedergegeben.

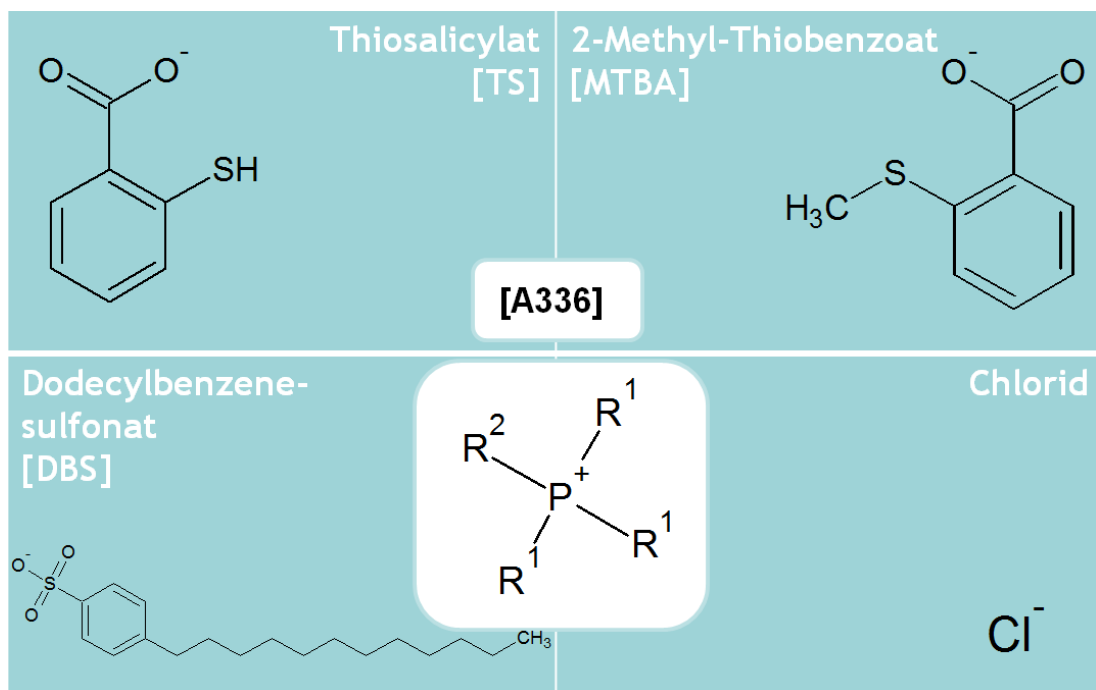


Abbildung 13: Immobilisierte IF (R¹...hexyl R²...tetradecyl)

2.4.4. Immobilisierung der ionischen Flüssigkeiten

Für die Herstellung der Kugeln mit immobilisierten ionischen Flüssigkeiten wurde analog zur zuvor entwickelten Methode vorgegangen. Nach dem vollständigen Auflösen des Polysulfons wurde noch die jeweilige Menge an ionischer Flüssigkeit zugegeben. In Tabelle 5 sind die genauen Angaben für die unterschiedlichen Ansätze abgebildet. Da es bei der Immobilisierung von Cyphos IL 101 zu einem Anionenaustausch von Chlorid und [DBS] kam, wurden die Kugeln dieses Ansatzes mit PSF@IL bezeichnet. Damit aber auch Kugeln mit reinem Cyphos IL 101 erzeugt werden konnten, wurde bei der erneuten Herstellung das Dodecylbenzenesulfat weggelassen. Die hierbei gewonnenen Kugeln wurden mit PSF@Cl abgekürzt. Für die weiteren immobilisierten ionischen Flüssigkeiten [A336][MTBA] und [A336][TS] wurde diese Änderung in der Herstellung ebenfalls übernommen. Die so erzeugten Kügelchen wurden mit den Kürzel PSF@MTBA und PSF @TS bezeichnet.

	<u>PSF@IL</u>	<u>PSF@CL</u>	<u>PSF@MTBA</u>	<u>PSF@TS</u>
Polysulfone [g]	1	1	1	1
NMP [mL]	7,5	7,5	7,5	7,5
Cyphos IL 101 [g]	2	2	x	x
[A336][MTBA] [g]	x	x	2	x
[A336][TS] [g]	x	x	x	2
NaDBS [g]	0,5	x	x	x
Millipor Wasser [g]	1000	1000	1000	1000

Tabelle 5: Herstellung der IF-beladenen Kugeln

Um den Einfluss des gewichtsmäßigen Einwaageverhältnisses zwischen IF und Polysulfon zu untersuchen, wurden diese Werte für die Herstellung von PSF@TS variiert. Die genauen Angaben der Volumsverhältnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

	<u>PSF@TS</u> <u>2:1</u>	<u>PSF@TS</u> <u>1:1</u>	<u>PSF@TS</u> <u>1:2</u>	<u>PSF@TS</u> <u>1:4</u>
Polysulfone [g]	1	1	1	1
NMP [mL]	7,5	7,5	7,5	7,5
[A336][TS] [g]	0,5	1	2	4

Tabelle 6: Unterschiedliche Einwaageverhältnisse für IF und Polysulfon

2.4.5. Charakterisierung

Um die erzeugten Kugeln qualitativ und quantitativ zu beschreiben wurden mehrere Untersuchungen durchgeführt.

Kugelgewicht

Um das Kugelgewicht zu bestimmen wurden pro Sorte 3 mal 10 Kugeln abgewogen und der Durchschnitt berechnet.

Hexan- und Ethanolextraktionen

Damit man einen quantitativen Rückschluss über die Immobilisierung von Cyphos IL 101 bzw. [A336][MTBA] in Polysulfon machen konnte, wurden geringe Mengen (0,05 bis 0,1 g) von PSF@Cl bzw. PSF@MTBA mit je 4 mL Hexan über Nacht extrahiert. Am nächsten Tag wurden die Kugeln aus der Extraktionslösung genommen und an der Luft getrocknet. Das Gewicht wurde so lange wiederholt gemessen bis es zur Gewichtskonstanz kam. Aus der Differenz der eingewogenen Kugeln und dem Gewicht nach der Extraktion konnte die ursprünglich immobilisierte Menge an IF errechnet werden.

$$\% \text{ IF Immobilisiert} = 100 * \frac{m_{\text{nach Trocknung}}}{m_{\text{Einwaage}}}$$

Analog dazu verlief die Bestimmung des IF Gehalts bei PSFTS, hierbei wurde hierbei statt Hexan Ethanol als Extraktionsmittel verwendet und das Volumen des Extraktionsmittels wurde auf 8 mL verdoppelt.

Für die Bestimmung der Beladung der PSF@TS mit [A336][TS] in Abhängigkeit von Zusammensetzung der Zutropflösung wurden die in Tabelle 6 beschriebenen Proben jeweils mit 8 mL EtOH extrahiert. Für jede Probe wurden die Einwaagen 100 mg, 200mg, 300 mg und 400 mg gewählt. Aus den ermittelten % Extrahiert jeder einzelnen Einwaage wurde dann für jedes Zusammensetzungsverhältnis der Durchschnittswert bestimmt.

NMR

Um etwaige Verunreinigungen beim Herstellungsprozess feststellen zu können wurde von allen Kugeln ein ^1H -NMR Spektrum aufgenommen und mit dem Spektrum von reinem Polysulfon bzw. den ionischen Flüssigkeiten verglichen. Für die Kugeln, bei denen Phosphonium-basierende ionische Flüssigkeiten verwendet worden waren (PSF@Cl), wurde auch ein ^{31}P -NMR gemessen, um die Aufnahme der Flüssigkeit zu zeigen.

TGA

Als weitere Methode der Reinheitsbestimmung wurde von Ass.-Prof. Dr. Unfried am Institut für Anorganische Chemie eine thermogravimetrische Analyse der Kügelchen durchgeführt. Hier wurde aufgrund der temperaturabhängigen Masseabnahme auf die Reinheit der Substanz bzw. auf die Zusammensetzung der beladenen Kugeln geschlossen. Die IF-unbeladenen Kügelchen wurden mit beladenen Kügelchen und mit reinem Polysulfon verglichen.

EDX-SEM

Die Sekundärelektronenmikroskopie (SEM) ist eine Standardbetriebsart der Rasterelektronenmikroskopie. Bei der SEM wird ein Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe auf einen kleinstmöglichen Fleck fokussiert. Dieser Punkt wird dann in Bahnen über das Objekt geführt um es abzurastern. Im Vergleich zu der übergeordneten Rasterelektronenmikroskopie wird in der SEM nicht das eingestrahlte, primäre Elektron für die Messung verwendet, sondern dass durch die Irradiation in der Probe erzeugte sekundäre Elektron verwendet. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Sekundärelektronen zu bekommen, wird der Primärstrahl relativ flach zur Probenoberfläche eingestrahlt. Ist die Oberfläche der Probe uneben, entsteht ein Kontrast, welche beim Betrachten einen plastischen Eindruck ergibt. Nachdem mit dieser Methode ein Bild der Probenoberfläche erstellt worden ist, kann dann mittels EDX-Einheit auf ausgewählten Punkten eine Analyse der dort vorhandenen Elemente durchgeführt werden. Bei der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) werden die Atome in der Probe mittels eines Elektronenstrahls einheitlicher Energie angeregt, welche dann eine

charakteristische und elementspezifische Röntgenstrahlung aussenden. Diese ausgesendete Strahlung wird dann für die Bestimmung des Elements herangezogen.

Um eine Vorstellung über die Oberfläche und die Struktur der Kugeln zu erhalten wurden EDX-SEM Messungen durchgeführt. Hierfür wurden die Kugeln zuerst am Rotavapor und anschließend bei 10^{-3} mbar getrocknet. Für die Oberflächenaufnahmen wurden die Kügelchen direkt vermessen, für die Strukturaufnahmen wurden die Kugeln in einem Rundkolben in flüssigen Stickstoff getaucht und 5 Minuten abgekühlt. Anschließend wurden sie mit einem Keramikmesser in der Mitte durchgeschnitten. Es wurde die Querschnittsfläche zuerst allgemein und dann elementspezifisch vermessen. Dies sollte über die Verteilung der ionischen Flüssigkeit bei den unbeladenen und bei den bereits mit Schwermetall beladenen Kugeln über die Verteilung der Schwermetalle Aufschluss geben. Der Plan welche Proben nach welchen Elementen untersucht werden sollten, ist in Tabelle 7 angegeben. Die Messungen wurden von Dr. Anja Stojanovic durchgeführt.

	<u>PSF@TS</u>	<u>PSF@TS</u>	<u>PSF@MTBA</u>	<u>PSF@MTBA</u>	<u>PSF@IL</u>	<u>PSF@Ref</u>
beladen mit	x	Pb	x	Hg	x	x
Untersuchte Elemente	S, O, N	S, O, N, Pb	S, O, N	S, O, N, Hg	P, Cl,	S, O, N

Tabelle 7: Auswahl der Atome für elementspezifischen EDX-SEM Messungen

Da das Messgerät leider für längere Zeit ausgefallen war, konnten nur Bilder für PSF@IL aufgenommen werden. Die weiteren Messungen werden also erst in zukünftigen Untersuchungen stattfinden. Folglich sind unter den Ergebnissen nur die Aufnahmen zu PSF@IL angeführt.

Elementaranalyse

Für die Bestätigung der ermittelten Zusammensetzung der PSF@IL aus Polysulfon und Cyphos IL 101 wurden elementaranalytische Untersuchungen am Mikroanalytischen Laboratorium am Institut für physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt. Das verwendete Referenz Polysulfon von Sigma Aldrich wurde genau wie die Referenzkügelchen (PSF@) auf deren

Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff und Schwefelgehalt untersucht. Bei den PSF@IL wurde auch noch der Gehalt an Phosphor und Chlor gemessen.

Da im Zuge der zuvor durchgeführten ^1H -NMR Messungen festgestellt werden musste, dass bei PSF@TS und PSF@MTBA, trotz wiederholter Waschvorgänge, Reste von NMP in den Kügelchen vorhanden war, wurden für diese Immobilisierungen keine Elementaranalysen durchgeführt, da dadurch keine genauen Informationen über das Verhältnis von IF und Polysulfon mehr zu gewinnen waren.

2.5. pH Abhängige Extraktionen

Um eine effizientes, selektives Trennverfahren erstellen zu können, wurde das Extraktionsvermögen der einzelnen hergestellten Kügelchen in Bezug auf Blei und Quecksilber bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Hierfür wurden die pH-Werte 2 und 5 gewählt. Für die Herstellung der Schwermetallstandards wurde zuerst Reinstwasser mittels HCl auf pH 2 bzw. 5 gebracht. Gemessen wurde der pH-Wert mit einem Schott Instruments ProLab 2000pH-Meter. Die Standards wurden dann wie folgt hergestellt und je Element einmal mit pH 2 MP Wasser und einmal mit pH 5 MP Wasser aufgefüllt.

35 ppm Pb-Standard

28 mg $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ puriss. auf 500 mL

34 ppm Hg Standard

12 mg HgCl_2 auf 250 mL

Für die Extraktionen wurden dann auch zwei unterschiedliche Konzentrationen an Kügelchen vorgelegt. Für die Quecksilber- als auch für Bleiversuchsreihe gab es pro pH-Wert und Kugelsorte eine 10 und eine 100 mg Probe. Die detaillierte Liste für Blei ist in Tabelle 8 wiedergegeben, für Quecksilber finden sich die Werte in Tabelle 9.

Nach Extraktion über Nacht wurde die flüssige Phase der Proben von den Kugeln entfernt und den Schwermetallmessungen zugeführt. Für Blei wurden

jeweils 2 mL der Probe 1:3 mit 2 w/w HNO₃ verdünnt und der AAS Messung zugeführt. Da die Messung der Quecksilberproben nicht direkt zugänglich war, wurde die Kaltdampftechnik angewendet um das Schwermetall mittels AAS vermessen zu können. Um den maximalen Messbereich von 10 ppb nicht zu überschreiten, wurden die Proben mit 2 w/w HNO₃ auf 1:40000 verdünnt.

Für die Auswertung der Daten wurde die in Abschnitt 2.3.1. angegebene Formel zur Bestimmung der %-Extrahiert verwendet.

Bezeichnung	<u>PSF@ (ref)</u> [g]	<u>PSF@IL</u> [g]	<u>PSF@Cl</u> [g]	<u>PSF@MTBA</u> [g]	<u>PSF@TS</u> [g]	pH
Pb_pH2_	x	x	x	x	x	2
Pb_pH2_100_ref	0,103	x	x	x	x	2
Pb_pH2_100_IL	x	0,101	x	x	x	2
Pb_pH2_100_Cl	x	x	0,1	x	x	2
Pb_pH2_100_MTBA	x	x	x	0,1	x	2
Pb_pH2_100_TS	x	x	x	x	0,101	2
Pb_pH2_10_ref	0,01	x	x	x	x	2
Pb_pH2_10_IL	x	0,011	x	x	x	2
Pb_pH2_10_Cl	x	x	0,01	x	x	2
Pb_pH2_10_MTBA	x	x	x	0,01	x	2
Pb_pH2_10_TS	x	x	x	x	0,009	2
Pb_pH5_	x	x	x	x	x	5
Pb_pH5_100_ref	0,01	x	x	x	x	5
Pb_pH5_100_IL	x	0,1	x	x	x	5
Pb_pH5_100_Cl	x	x	0,104	x	x	5
Pb_pH5_100_MTBA	x	x	x	0,1	x	5
Pb_pH5_100_TS	x	x	x	x	0,107	5
Pb_pH5_10_ref	0,01	x	x	x	x	5
Pb_pH5_10_IL	x	0,01	x	x	x	5
Pb_pH5_10_Cl	x	x	0,01	x	x	5
Pb_pH5_10_MTBA	x	x	x	0,011	x	5
Pb_pH5_10_TS	x	x	x	x	0,009	5

Tabelle 8: Probenliste für pH abhängige Extraktionen von Blei

Bezeichnung	PSF@ (ref)	PSF@IL	PSF@Cl	PSF@MTBA	PSF@TS	pH
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	
Hg_pH2_	x	x	x	x	x	2
Hg_pH2_100_ref	0,107	x	x	x	x	2
Hg_pH2_100_IL	x	0,1	x	x	x	2
Hg_pH2_100_Cl	x	x	0,1	x	x	2
Hg_pH2_100_MTBA	x	x	x	0,0964		2
Hg_pH2_100_TS	x	x	x	x	0,108	2
Hg_pH2_10_ref	0,011	x	x	x	x	2
Hg_pH2_10_IL	x	0,01	x	x	x	2
Hg_pH2_10_Cl	x	x	0,0114	x	x	2
Hg_pH2_10_MTBA	x	x	x	0,0101	x	2
Hg_pH2_10_TS	x	x	x	x	0,01	2
Hg_pH5_	x	x	x	x	x	5
Hg_pH5_100_ref	0,106	x	x	x	x	5
Hg_pH5_100_IL	x	0,1	x	x	x	5
Hg_pH5_100_Cl	x	x	0,098	x	x	5
Hg_pH5_100_MTBA	x	x	x	0,104	x	5
Hg_pH5_100_TS	x	x	x	x	0,093	5
Hg_pH5_10_ref	0,009	x	x	x	x	5
Hg_pH5_10_IL	x	0,01	x	x	x	5
Hg_pH5_10_Cl	x	x	0,009	x	x	5
Hg_pH5_10_MTBA	x	x	x	0,01	x	5
Hg_pH5_10_TS	x	x	x	x	0,01	5

Tabelle 9: Probenliste für pH abhängige Extraktionen von Quecksilber

2.6. Beladungskurven

Nachdem mittels der pH-abhängigen Extraktionsuntersuchungen festgestellt wurde, dass bei pH 5 Quecksilber von PSF@MTBA und Blei von PSF@TS quantitativ aufgenommen wurde, mussten die genauen Extraktionsparameter ermittelt werden. Hierfür wurden die zwei folgenden Standards hergestellt:

346 ppm Pb-Standard

277 mg Pb(NO₃)₂ puriss. auf 500 ml (bei pH5)

339 ppm Hg Standard

118 mg HgCl₂ auf 250 mL (bei pH 5)

Von diesen Standards wurden dann jeweils 8 mL mit unterschiedlichen Einwaagen an PSF@MTBA für Quecksilber bzw. PSF@TS für Blei Übernacht extrahiert. Die gewählten Einwaagen waren 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 und 150 mg. Für beide Schwermetalle wurden je zwei Versuchsreihen durchgeführt. Genauso wie bei den Untersuchungen in Kapitel 2.5. wurden auch hier die Proben für die AAS-Messung mit 2 w/w HNO₃ verdünnt. Da die Konzentrationen der Standards aber deutlich höher lagen, musste für Blei im Verhältnis 1:30 und für Quecksilber im Verhältnis 1:400000 verdünnt werden. Für die Bestimmung des Hg-Gehalts kam wieder die Kaltdampftechnik zum Einsatz.

Für die Auswertung der Daten wurde neben den %-Extrahiert (Formel siehe Kapitel 2.3.1.) auch noch die Beladung der Kugeln berechnet. Die Formel dafür lautet:

$$\text{Beladung} = \frac{m_{\text{Std}} - m_{\text{Probe}}}{m_{\text{Einwaage}}}$$

m_{Std}Masse des Schwermetalls in der Standardprobe [mg]

m_{Probe}Masse des Schwermetalls in der Probe [mg]

m_{einwaage}Einwaage an Kügelchen in der Probe [g]

Grafisch wurde für die Beladungskurven %-Extrahiert gegen die Konzentration an Kügelchen abgebildet.

2.7. Zeitabhängigkeit der Extraktionen

Parallel zu den zuvor beschriebenen Ermittlungen der Beladungskurven wurden auch Versuche zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Aufnahme bei pH 5 durchgeführt. Hierfür wurde für jedes Metall eine Versuchsreihe mit 10 mg Einwaage an Kugeln und eine mit 100 mg Einwaage an Kugeln untersucht. Die Proben wurden mit jeweils 8 mL des 35 ppm Standards für Blei bzw. 34 ppm Standards für Quecksilber vermengt. Nach definierten Zeitabständen wurde dann jeweils eine Probe pro Konzentration und Metall

entnommen und, wie in Kapitel 2.5. beschrieben, vermessen. Die genaue Probenliste ist in Tabelle 10 abgebildet.

Mit den erhaltenen Messdaten wurden wieder %-Extrahiert berechnet (Formel siehe Kapitel 2.3.1.) und in einem Diagramm gegen die Extraktionszeit aufgetragen.

Bezeichnung	Einwaage PSF@TS [mg]	Zeit [h]	Bezeichnung	Einwaage PSF@MTBA [mg]	Zeit [h]
Pb_10_0:02	10	0,03	Hg_10_0:02	10	0,03
Pb_10_0:30	10	0,50	Hg_10_0:30	10	0,50
Pb_10_1:00	10	1,00	Hg_10_1:00	10	1,00
Pb_10_2:00	10	2,00	Hg_10_2:00	10	2,00
Pb_10_6:00	10	6,00	Hg_10_6:00	10	6,00
Pb_10_12:00	10	12,00	Hg_10_12:00	10	12,00
Pb_10_24:00	10	24,00	Hg_10_24:00	10	24,00
Pb_100_0:02	100	0,03	Hg_100_0:02	100	0,03
Pb_100_0:30	100	0,50	Hg_100_0:30	100	0,50
Pb_100_1:00	100	1,00	Hg_100_1:00	100	1,00
Pb_100_2:00	100	2,00	Hg_100_2:00	100	2,00
Pb_100_6:00	100	6,00	Hg_100_6:00	100	6,00
Pb_100_12:00	100	12,00	Hg_100_12:00	100	12,00
Pb_100_24:00	100	24,00	Hg_100_24:00	100	24,00

Tabelle 10: Probenliste Zeitabhängige Extraktionen

2.8. Rückextraktionen

Da die Wiedergewinnung der IF für einen cyclisch anwendbaren Prozess unerlässlich war, wurden die Proben aus den Versuchen der Beladungskurven mit Blei, welche die gesamte Menge an Schwermetall aus der Lösung aufgenommen haben, anschließend mit jeweils 8 mL unterschiedlicher Extraktionsmittel über Nacht ausgeschüttelt. Für Blei wurden drei Versuchsreihen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren:

3 M HCl

3 M HNO₃

0,05 M EDTA

0,1 M EDTA

0,2 M EDTA

Da es sowohl bei den Salzsäure- als auch bei Salpetersäureextraktionen zu einer Weisfärbung kam, musste die Lösung vor der Verdünnung mit einem Spritzenfilter (Sartorius, 0,45µm, Celluloseacetat) gefiltert werden. Die Verdünnungen und die Messungen der Schwermetalle wurden analog zu den Kapitel 2.5. beschriebenen Verfahren durchgeführt. Für die Auswertung der Daten wurde folgende Formel verwendet um %-Rückextrahiert zu erhalten.

$$\text{\%-Rückext.} = C_{\text{Probe}}/C_{\text{Standard}} * 100$$

C_{Probe} Konzentration des Schwermetalls in der wässrigen Phase nach der Rückextraktion

C_{Standard} Konzentration des Schwermetalls in der wässrigen Phase vor der ursprünglichen Extraktion

2.9. Erneute Extraktionen

Nach dem die Metalle von den Kügelchen wieder heruntergeholt worden waren, musste noch die Wiederverwendbarkeit der Kugeln getestet werden. Es wurden hierbei jedoch nur die PSF@TS für die Bleientfernung untersucht.

Da die getrübbten Lösungen der Rückextraktionen ein Indiz dafür waren, dass die Kügelchen zerstört worden waren, wurden nur die mit EDTA extrahierten Kugeln weiter untersucht. Sie wurden je Probe mit 8 mL der Schwermetallstandards (346 ppm Standard für PSF@TS und 339 ppm Standard für PSF@MTBA) vermischt und Ihr Extraktionsvermögen wurde erneut untersucht (%-Extrahiert) (Verdünnungen und Messungen waren analog zu 2.5).

Da diese Extraktionen immer noch erfolgreich waren wurde erneut versucht, das Metall von den Kugeln zu entfernen. Hierfür wurden die Kugeln wieder mittels der 0,05 M EDTA Lösung gestrippt und die verdünnten Lösungen gemessen (analog zu Kapitel 2.6.).

Auch hier konnte ein Großteil des aufgenommenen Bleis wieder zurückgewonnen werden, weshalb die Kugeln einem dritten Extraktionsversuch unterzogen wurden. Dieser verlief analog zu den in den

vorigen Absätzen geschilderten Versuchen. Da die Aufnahmefähigkeit aber nur mehr sehr gering war, wurde auf ein weiteres Strippen verzichtet.

2.10. Selektive Trennung

Damit keine Veränderung des pH-Wertes für die selektive Trennung und Extraktion der beiden Schwermetalle von Nöten war, wurde für diese Versuche ein Mischstandard aus Blei und Quecksilber bei pH 5 mit Milliporewasser hergestellt.

346 ppm Pb- 339 ppm Hg Mischstandard

277 mg $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ puriss. 500 mL (bei pH 5)

234 mg HgCl_2 auf 500 mL (bei pH 5)

Von diesem Mischstandard wurden dann 250 mL entnommen, um mit 1,5 g PSF@MTBA über Nacht Quecksilber zu extrahieren. Am nächsten Tag wurde dann 1 mL von der Probelösung entfernt und 1:40000 bzw. 1:4000 mit 2 w/w HNO_3 verdünnt um den Quecksilbermessung zugeführt zu werden. Die restliche Schwermetallstandards wurde dann mit 2 g PSF@TS ebenfalls über Nacht extrahiert. Für die Bestimmung des Bleigehalts in der Lösung wurde die wässrige Phase anschließend 1:25 mit 2 w/w HNO_3 verdünnt und mittels AAS vermessen.

2.11. Säulenversuche

Da die zuvor beschriebenen selektiven Trennversuche zu einem sehr guten Ergebnis kamen, wurde nun noch versucht eine für den Laborgebrauch schnellere Methode zu entwickeln. Dies sollte neben der verbesserten Zeiteffizienz vor Allem auch dem in den vorigen Versuchen festgestellten Ausbluten der ionischen Flüssigkeit bei längerem Verbleib in der wässrigen Phase entgegenwirken. Hierfür boten sich Säulenversuche an. Da die in den Vorversuchen ermittelte Aufnahme der Schwermetalle der Kugeln relativ rasch war und es das Ziel war, die Kontaktzeit des Mischstandards (siehe 2.9.) mit den einzelnen Kugel so gering wie möglich zu halten, wurde ein Versuchsaufbau gewählt, bei dem die Säule nicht komplett mit dem Mischstandard gefüllt wurde. Der Mischstandard wurde nur darauf getropft. Der genaue Aufbau ist in Abbildung 14 wieder gegeben.

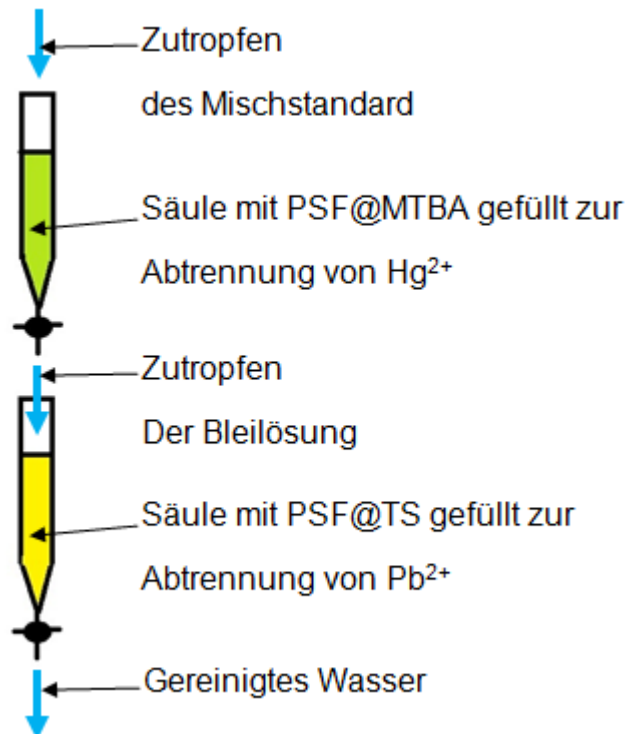


Abbildung 14: Säulenversuche zur selektiven Extraktion von Blei und Quecksilber

Nachdem der zugetropfte Mischstandard die mit 2 g PSF@MTBA gefüllte Säule durchlaufen hatte tropfte er direkt auf das PSF@TS-Bett der zweiten Säule. Für die Messung der Quecksilberentfernung wurde nach der ersten Säule nach jeweils 10 ml eine Probe von 100 μL genommen, 1:40000 mit 2 w/w HNO_3 verdünnt und gemessen.

3. Ergebnisse und Interpretation

3.1. Flüssig-flüssig Extraktionen

3.1.1. Beladungskurven und Extraktionskoeffizienten

Bei den angestellten flüssig-flüssig Extraktionen war allgemein zu erkennen, dass es zu einer guten Phasentrennung zwischen ionischer Flüssigkeit und der wässrigen Phase kam. Die IF war vorwiegend an der Gefäßwand und an der Oberfläche zu finden.

Aus den erhaltenen Konzentrationsverläufen ist zu erkennen, dass bereits bei einer Zugabe von 100 mg ionischer Flüssigkeit die Bleikonzentration in der wässrigen Phase nach der Extraktion unter der Nachweisgrenze der F-AAS liegt. Die erhaltenen Extraktions-Koeffizienten sind in Tabelle 11 angegeben und zeigen auch schon bei niedrigen Konzentrationen die hervorragende Extraktionsfähigkeit der verwendeten ionischen Flüssigkeit für das Schwermetall.

Probe	IF [mg]	K
Pb_0	0	0
Pb_1	1	1342
Pb_2	4	1825
Pb_3	10	4533
Pb_4	15	7650
Pb_5	31	13177
Pb_6	101	15869
Pb_7	250	6416

Tabelle 11: Ermittelte Extraktionskoeffizienten (K) der flüssig-flüssig Extraktion

In Abbildung 15 ist die ermittelte Beladungskurve für die Aufnahme von Blei durch [A336][TS] grafisch dargestellt.

Aus dem mit Excel berechneten Kurvenverlauf konnte dann auch für die ionische Flüssigkeit [A336][TS] ein maximaler Beladungswert von ca. 16mg Pb²⁺/g IF berechnet werden.

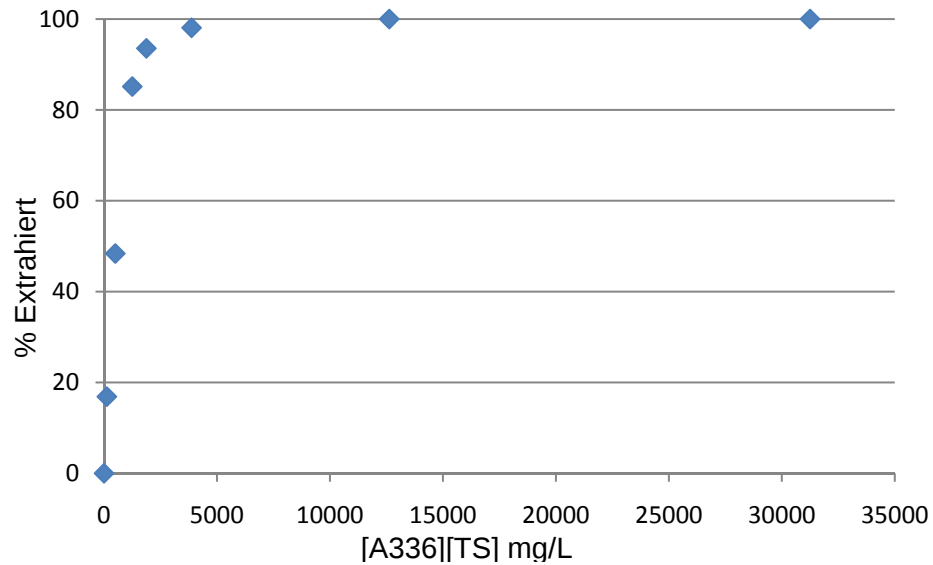


Abbildung 15: Beladungskurve der flüssig-flüssig Extraktion von Blei durch [A336][TS]

3.2. Immobilisierungsprozess

3.2.1. Zutropfabstand

Als idealer Zutropfabstand ergab sich eine Distanz zwischen Wasseroberfläche und Nadel von 4 cm, da bei diesem Wert die Kügelchen am rundesten und homogensten wurden. Jeder weitere Herstellungsprozess wurde mit dieser Größe durchgeführt.

3.2.2. Beobachtungen beim Zutropfen und Kugelform

Beim Zutropfen bildeten sich sofort die Kugeln aus, als die Tropfen der Polysulfon-IF-Lösungsmittel Lösung die Wasseroberfläche berührten. Sobald die Kugeln ausgeprägt waren, wurden sie von der gerührten Lösung mitgerissen und waren in dem Volumen einzeln verteilt. Nur bei den mit [A336][TS] hergestellten Kugeln kam es zu einem teilweisen Zusammenhaften. Die PSF@TS unterschieden sich auch von den anderen Kugeln in ihrer Form, da sie stark von einer idealen Kugelform abwichen. Die anderen IF formten alle Kugeln in der Größe von 2 bis 3 mm. In der Abbildung 16 sind die erhaltenen Kugeln wiedergegeben. Bei der Ermittlung des Gewichts ergab sich ein interessanter Verlauf bei dem die Durchschnittsmasse einer Kugel von PSF@ über PSF@IL, PSF@CL, PSF@MTBA bis hin zu PSF@TS zunahm. Die ermittelten Gewichte samt Standardabweichung sind in Tabelle 12 gegeben.

	PSF@	PSF@IL	PSF@CI	PSF@MTBA	PSF@TS
Durchschnittsgew. [mg]	9	12	14	15	23
Standardabwei. [mg]	0	0	0	0,33	1
% Beladung mit IF [%]	0	53	56	47	64

Tabelle 12: Durchschnittsgewichte, Standardabweichungen und Beladung mit IF für PSF@, PSF@IL, PSF@CI, PSF@MTBA, PSF@TS

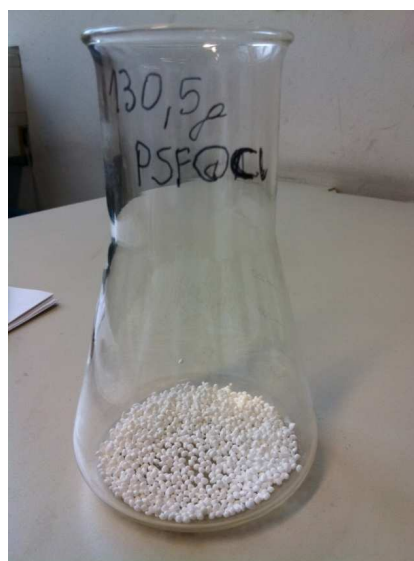
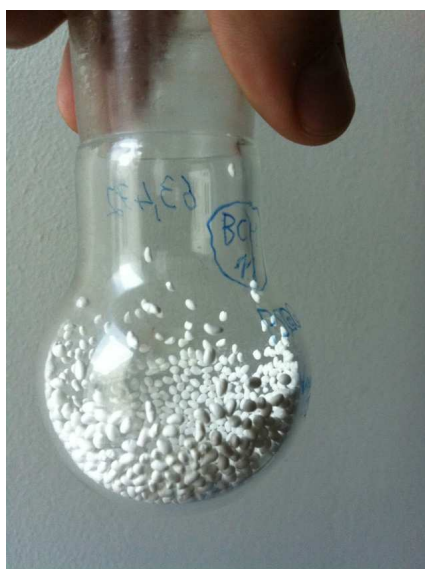


Abbildung 16: Hergestellten Kugeln: PSF@, PSF@CI, PSF@MTBA, PSF@TS

Aus diesen Zahlenwerten kann man sehr gut erkennen, dass die meisten IF beladenen Kugeln ein sehr ähnliches Durchschnittsgewicht hatten. Die einzige Ausnahme bildeten die PSF@TS Kugeln, welche fast das doppelte Gewicht aufwiesen. Dies lässt sich aber sehr gut durch das zuvor erwähnte Zusammenhaften der Kugeln beim Herstellungsprozess erklären. Auf Grund ihrer schlecht ausgeprägten Form, konnte auch nicht genau erkannt werden, ob es sich wirklich nur um eine Kugel handelte oder ob zwei aneinander hafteten.

Bezüglich der Beladung mit IF sind die mittels Hexan bzw. EtOH-Extraktion ermittelten Werte in Tabelle 12 wieder gegeben. Für alle beladenen Kugeln wurde ein Wert im Bereich von 47 bis 64 Prozent ermittelt.

3.2.3. Einwaageverhältnis von [A336][TS] und PSF

Als erstes Kriterium der Beurteilung der unterschiedlich zusammengesetzten Kugeln wurden vor Allem optische Parameter beurteilt. Je höher der Anteil an IF in der Zutropflösung war, desto intensiver kam es zu der Gelbfärbung der Kugeln, was auf eine unterschiedlich starke Beladung hindeutete. Die Ausbildung der Kugelform nahm allerdings ebenfalls mit steigender IF Konzentration an Homogenität ab. Bei dem Verhältnis von 1:4 Polysulfon:IF kam es überhaupt nicht mehr zur Bildung von Kugeln adäquater Größe, man erhielt nur mehr fein verteilte Partikel. Die restlichen Verhältnisse waren von der Ausformung her noch für einen Extraktionseinsatz geeignet.

Um die maximale Beladung der Kugeln mit [A336][TS] zu untersuchen, wurden Extraktionsversuche mit Ethanol durchgeführt. Auf Grund der Gewichtsabnahme konnte die Beladung der Kugeln mit IF in Gewichtsprozent errechnet werden. In Abbildung 17 sieht man die für jedes Zusammensetzungsverhältnis die theoretisch mögliche und die tatsächliche Beladung abgebildet.

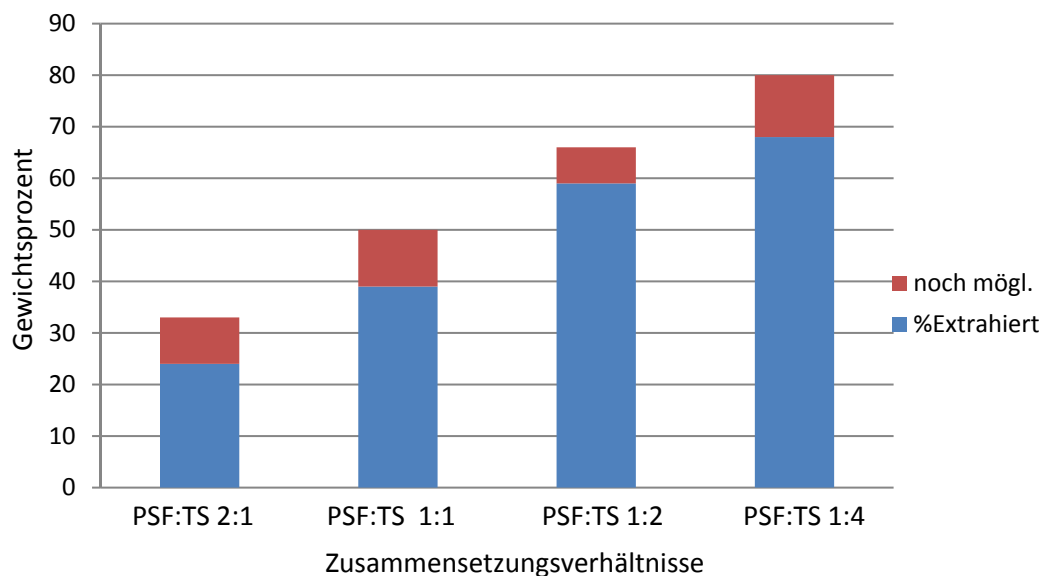


Abbildung 17: theoretische bzw. gemessene Gewichtsprozent gegen Zusammensetzungsverhältnisse von [A336][TS] und PSF

Die theoretischen Werte ergaben sich aus den eingesetzten Masseverhältnissen. Man kann aus der Grafik sehr gut erkennen, dass der Anstieg der effektiven Beladung mit [A336][TS] mit dem theoretischen Wert korrelierte.

Von den PSF@TS Kugeln die auf Grund der Form noch verwendbar waren, wurden die mit dem Verhältnis 1:2 hergestellten für die Schwermetallextraktion als am vielversprechendsten angesehen, da diese am höchsten mit ionischen Flüssigkeiten beladenen waren.

3.3. Charakterisierung

3.3.1. ^1H -NMR

Die ^1H -NMR Spektren aller aufgenommenen Substanzen sind in Kapitel 5.3.1. angeführt. In diesem Kapitel werden Überlagerungen der Kugelspektren der für die Schwermetallextraktion verwendeten Kugeln PSF@TS und PSF@MTBA mit den Spektren der reinen ionischen Flüssigkeit und derer von Polysulfon herangezogen, um zu zeigen, dass in den Spektren der fertigen Kugeln die Muster der Herstellungssubstanzen vorhanden sind und ihre Aufnahme somit bewiesen ist.

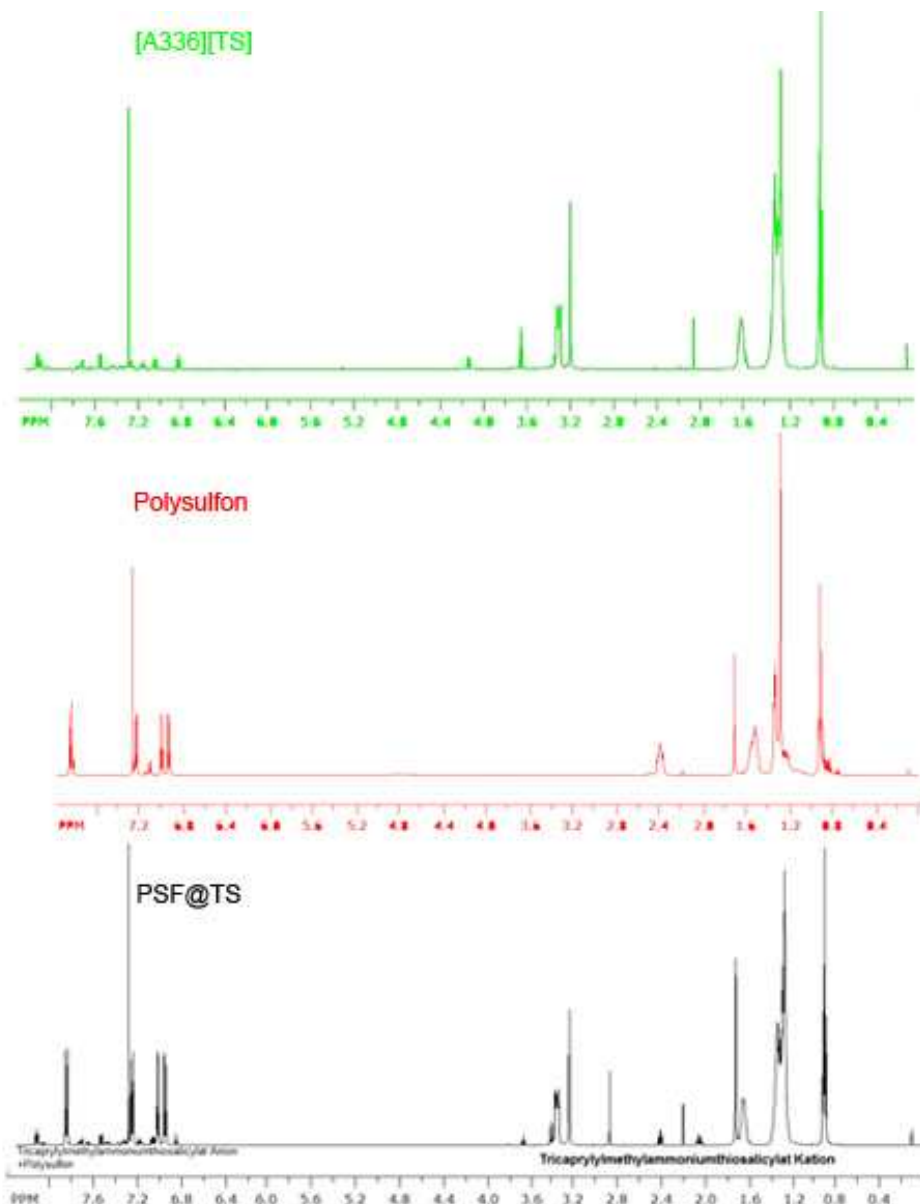


Abbildung 18: ^1H -NMR Spektren für [A336][TS], Poysulfon und PSF@TS überlagert

In Abbildung 18 sind im aromatischen Bereich die 4 für Poysulfon charakteristischen Dupletts (bei $\delta = 6,95$ ppm; $\delta = 7,01$ ppm; $\delta = 7,25$ ppm; $\delta = 7,86$ ppm) auch im Spektrum von PSF@TS gut zu erkennen. Im aliphatischen Bereich ist das für die ionische Flüssigkeit charakteristische Muster ebenfalls bei identem Feld wieder zu erkennen. Die im PSF@TS hinzugekommenen Signale bei $\delta = 2,05$ ppm (Quintett), bei $\delta = 2,4$ ppm (Triplett), bei $\delta = 2,87$ ppm (Singulett) und bei $\delta = 3,3$ ppm (Triplett) wurden nach einiger Recherche auf die Anwesenheit von NMP in den Kugeln zurückgeführt, welches trotz wiederholter Waschschrte nicht aus den Kugeln zu entfernen war.

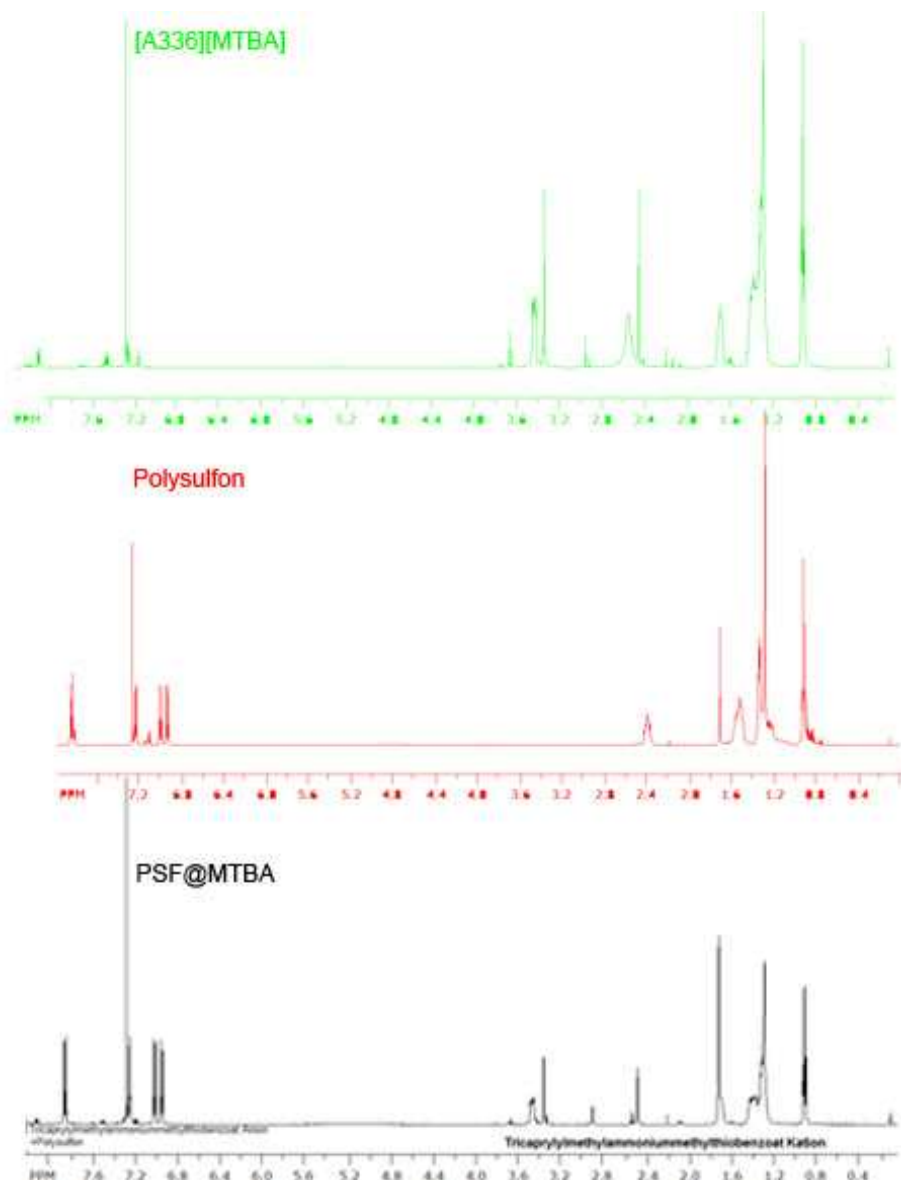


Abbildung 19: ¹H-NMR Spektren für [A336][MTBA], Polysulfon und PSF@MTBA überlagert

In Abbildung 19 ist zu erkennen dass auch für PSF@MTBA die Übereinstimmung der Muster eindeutig ist. Im aromatischen Bereich findet man wieder die typischen Polysulfonsignale (Dupletts bei $\delta = 6,95$ ppm; $\delta = 7,01$ ppm; $\delta = 7,25$ ppm; $\delta = 7,86$ ppm). Im aliphatischen Bereich deckt sich das Signalrelief des Kations der [A336][MTBA] ebenfalls stimmig mit dem Spektrum der PSF@MTBA. Für NMP charakteristische Verunreinigungen waren kaum identifizierbar. Die einzige Übereinstimmung war das Quintett bei $\delta = 2,05$ ppm.

3.3.2. ³¹P-NMR

Das im Kapitel 5.3.1. angeführte ³¹P-NMR von PSF@IL verdeutlicht sehr gut die Aufnahme der IF Cyphos IL 101 (Cytec), da nur durch diese der Phosphor in das Kügelchen eingeführt werden konnte. Zusammen mit dem charakteristischen Polysulfonsignalen aus dem ¹H-NMR Spektrum (Dupletts bei $\delta = 6,95$ ppm; $\delta = 7,01$ ppm; $\delta = 7,25$ ppm; $\delta = 7,86$ ppm) war folglich die Immobilisierung bestätigt.

3.3.3. TGA

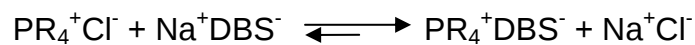
Alle aufgenommenen TGA sind in Kapitel 6.2.3. abgebildet. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde die Thermogravimetrische Analyse angewendet, um zu überprüfen, ob der Herstellungsprozess der Kugeln ein geeigneter ist und ob der mittels Hexanextraktion ermittelte IF-Gehalt der Kugeln stimmte. Ersteres konnte durch den Betracht der TGAs für reines Polysulfon von Sigma Aldrich und den unbeladenen Referenzkugeln PSF@ beurteilt werden. Da in beiden Spektren der On-Set bei 490°C lag, ein annähernd identischer Masseverlust von 64,64% bzw. 67,94% stattfand und sonst keine unterschiedlichen Stufen zu erkennen waren, war gezeigt dass sich die Referenzkugeln vom verwendeten Polysulfon nicht unterschieden.

Um nun noch die ermittelte Beladung zu erhalten, wurde auch ein TGA von PSF@IL aufgenommen. Vor dem für PSF charakteristischen Onset bei 490°C, gab es in diesem TGA eine sehr intensive Stufe mit einem Onset bei 340°C. Dieser wurde mittels einer TGA Referenz von Cytec der IF Cyphos IL 101 zugeordnet (49). Die prozentuelle Gewichtsabnahme bei dieser Stufe betrug 66,06%, das sind 13% über dem durch die Extraktion mit Hexan ermittelten Wert lag. Es mussten also noch weitere Untersuchungen angestellt werden um zu überprüfen, welcher Wert der richtige war. Hierfür wurde noch eine Elementaranalyse durchgeführt. Der prozentuelle Abfall bei der Polysulfonstufe betrug lediglich 23,77%.

3.3.4. Elementaranalyse

Die Auswertung der Elementaranalyse ergab eine 50% Aufnahme von Cyphos IL 101 (Cytec) in den PSF@IL. Diese bestätigte die durch die Ethanolextraktion erhaltenen Resultate für die Zusammensetzung der PSF@IL.

Ein sehr interessanter Aspekt der nur mittels dieser Analysemethode entdeckt werden konnte, war der bei der Immobilisierung stattgefundenen Anionenaustausch zwischen dem Anion der ionischen Flüssigkeit Cyphos IL101 und dem Anion von Natriumdodecylbenzensulfat (NaDBS).



Die in der Reaktionsgleichung dargestellten ungleich langen Pfeile sollen die begünstigte Verteilung zur rechten Seite hin darstellen. $\text{PR}_4^+\text{DBS}^-$ liegt zu 78% vor, lediglich 22% fallen auf die PR_4^+Cl^- .

Um bei der Herstellung der Kugeln für die Extraktionsversuche keinen Ionenaustausch zu riskieren, wurde beim Herstellungsverfahren die Verwendung von NaDBS unterlassen.

3.3.5. SEM-EDX

Die mittels der SEM-EDX Analyse aufgenommenen Bilder sind in den Abbildungen 20 bis 22 wiedergegeben.

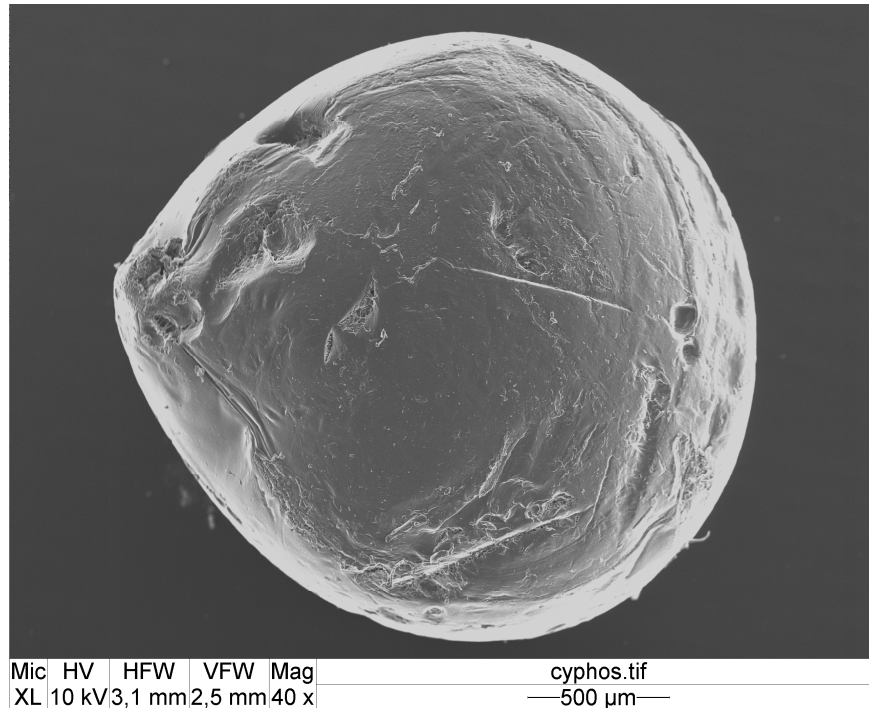


Abbildung 20: SEM Aufnahme der Oberfläche von PSF@IL

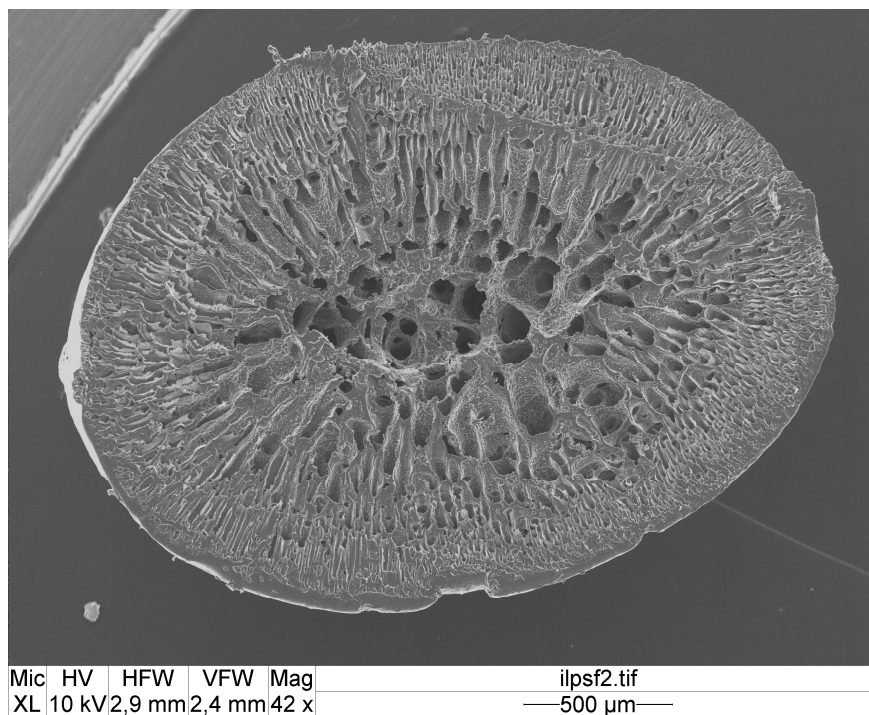


Abbildung 21: SEM Aufnahme des Querschnittes von PSF@IL

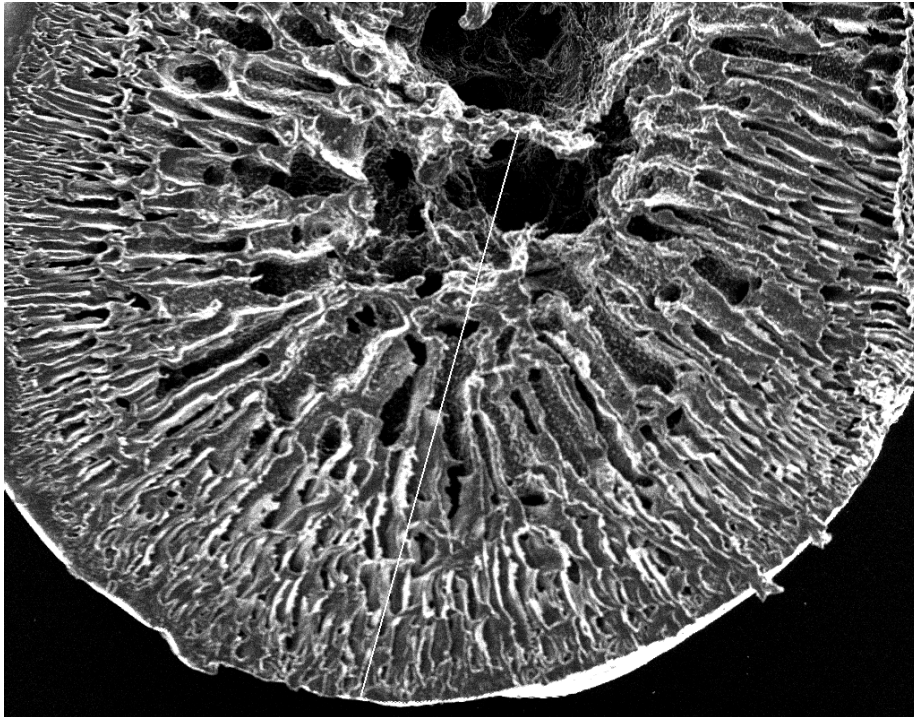


Abbildung 22: SEM Aufnahme des Querschnitts von PSF@IL mit Markierung des Messverlaufs für die elementspezifischen Analysen

In Abbildung 20 ist die Oberfläche von PSF@IL dargestellt. Hierbei ist gut zu erkennen dass es sich nicht um vollkommen ausgeformte Kugeln handelt, sondern dass vermutlich auf Grund der Herstellungsmethode eine Tropfenform erhalten geblieben ist. Bei Betrachtung der Querschnittsfläche in Abbildung 21 erkennt man eine Art spongiöse Struktur, die vermutlich beim Präzipitationsprozess durch das rasante Verlassen des NMPs aus dem inneren der sich ausbildenden Kugel hin zur wässrigen Phase bildete. Dies bedeutet, dass auch im Inneren der Kugel eine sehr große Oberfläche für Anlagerungsprozesse zu Verfügung steht.

Da das EDX Gerät beschädigt war als die Messungen durchgeführt wurden, konnten leider keine Daten gewonnen werden.

3.4. Schwermetalleextraktionen

3.4.1. pH-abhängige Extraktionen

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Abbildung 23 und 24 grafisch wiedergegeben.

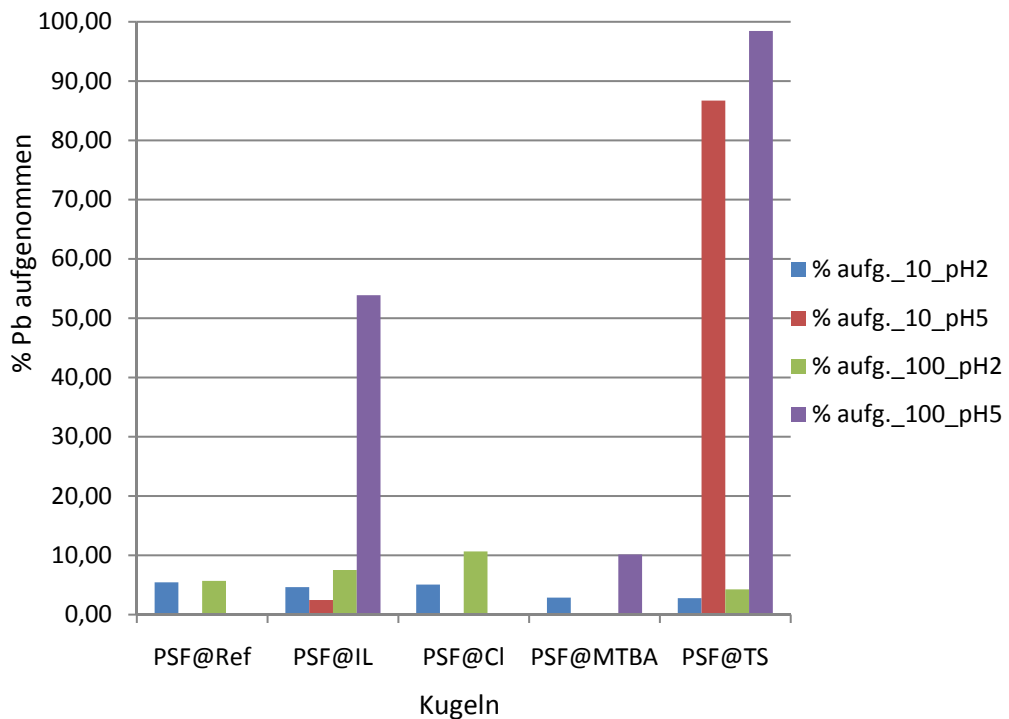


Abbildung 23: Bleiaufnahme in Prozent der verschiedenen Kugeln in Abhängigkeit von pH und Einwaage

Der hellblaue Balken in der Grafik steht für die prozentuelle Aufnahme der jeweiligen Kugeln bei einem pH von 2 und einer Einwaage von 10 mg, der rote Balken bezieht sich ebenfalls auf die Einwaage von 10 mg, nur wurde die Extraktion bei einem pH von 5 durchgeführt. Der grüne und violette Balken beschreibt jeweils die Extraktionen mit 100 mg Einwaage, wobei der grüne Balken die prozentuelle Extraktion von Blei bei einem pH Wert von 2 beschreibt und der violette Balken bei einem pH von 5. Wie man sehr gut erkennen kann, ist PSF@TS bei pH 5 auch schon bei geringen Konzentrationen ein effizientes Extraktionsmittel für Blei.

Für Quecksilber ist die grafische Auswertung der Ergebnisse in Abbildung 24 dargestellt. Die Farbkodierung der Balken ist mit der von Abbildung 23 ident.

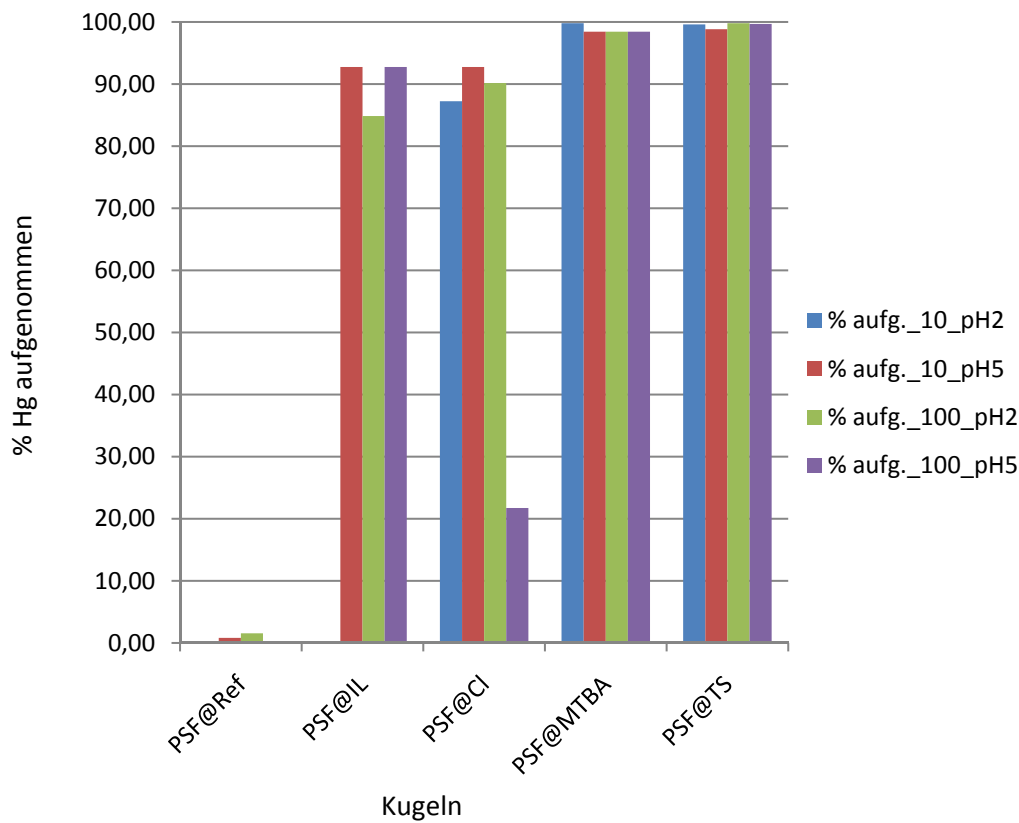


Abbildung 24: Quecksilberaufnahme in Prozent der verschiedenen Kugeln in Abhängigkeit von pH und Einwaage

Hier zeigte sich für alle mit IF beladenen Kügelchen eine hohe Aufnahme des Schwermetalls bei niedrigem pH Wert, und hoher Einwaage an Kugeln. Besonders gut schienen sich die Kugeln PSF@MTBA und PSF@TS für die Entfernung von Quecksilber zu eignen, da sie sowohl bei beiden pH Werten in großer als auch in kleiner Menge das Metall vollständig aufnahmen. Auf Grund dieser Werte wurden für die Erstellung eines selektiven Extraktionsverfahrens die Kugeln PSF@TS und PSF@MTBA herangezogen. Ganz deutlich konnte weiters gezeigt werden, dass Polysulfon alleine keine bedeutende Extraktion der Schwermetalle aufwies, die Extraktion von Blei bzw. Quecksilber musste daher durch die immobilisierten IF alleine stattfinden.

3.4.2. Beladungskurven

Auf Grund der mittels AAS erhaltenen Messdaten wurden die in Abbildung 25 und 26 abgebildeten Beladungskurven erstellt. Auf der x-Achse ist die Konzentration an Kügelchen wiedergegeben. Die beiden y-Achsen zeigen zum einen wieviel Prozent des Metalls bereits aus der Lösung extrahiert wurde, zum anderen wie hoch die Beladung der Kugeln mit dem Metall ist.

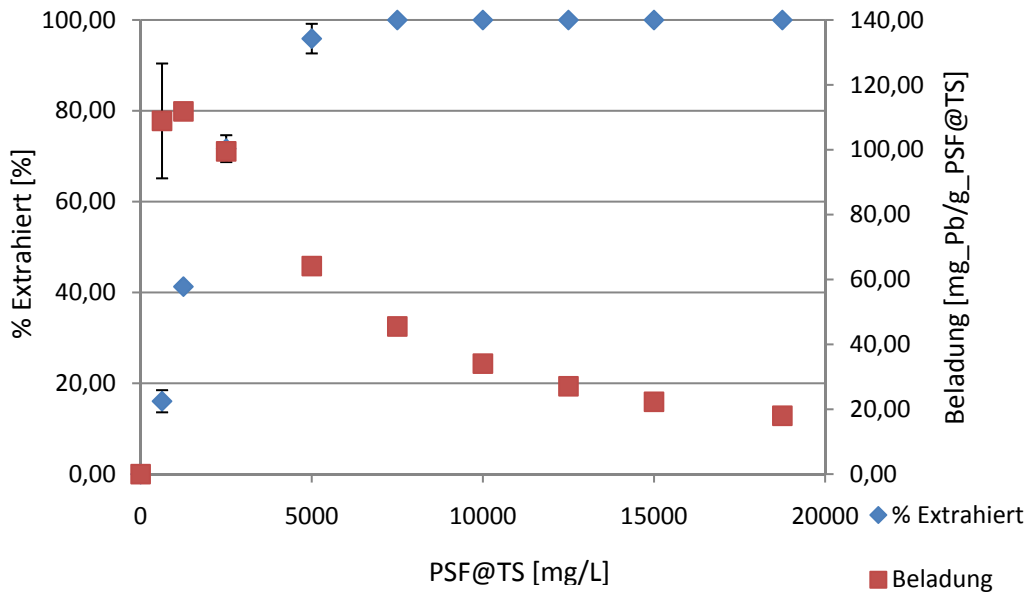


Abbildung 25: Beladungskurve für PSF@TS mit Pb^{2+} ; % Extrahiert als auch die Beladung sind gegen die Konzentration an Kügelchen aufgetragen

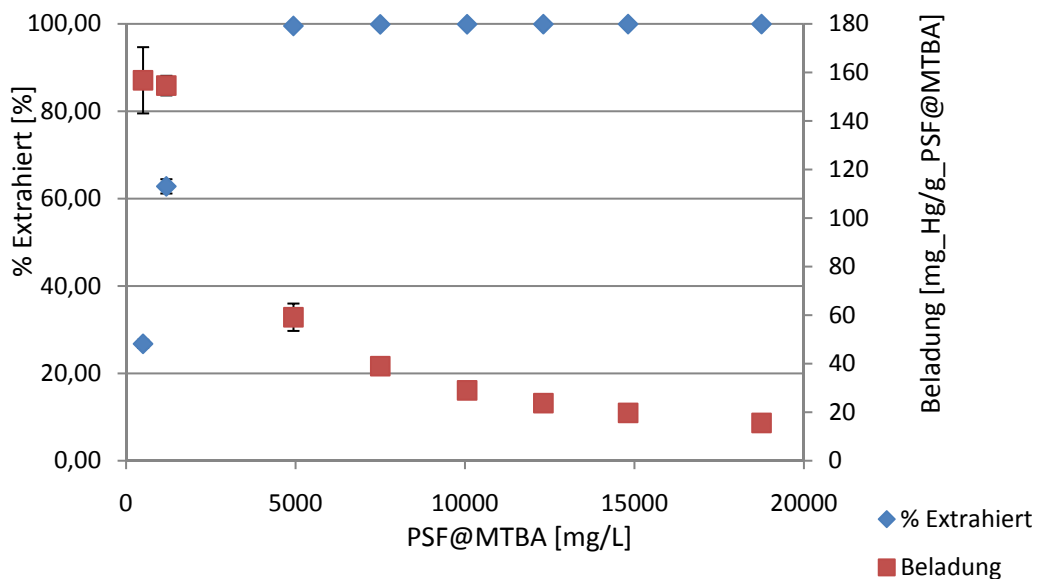


Abbildung 26: Beladungskurve für PSF@MTBA mit Hg^{2+} ; % Extrahiert als auch die Beladung sind gegen die Konzentration an Kügelchen aufgetragen

Beim Betrachten der beiden Verläufe ist zu erkennen dass bei beiden Kugeln eine vollständige Aufnahme schon bei geringeren Konzentrationen möglich war. Für Blei betrug diese Konzentration 7500 mg/L, wobei zu erwähnen ist dass auch bei 5000 mg/L über 94% des Schwermetalls schon entfernt waren. Für Quecksilber ergab sich eine vollständige Aufnahme des Schwermetalls ab einer Konzentration von 500 mg/L. Beim Betrachten der zweiten Datenreihe in den Diagrammen konnte man die maximale Beladungskapazität der Kugeln bestimmen. Für PSF@TS betrug die maximale Beladung mit Blei 109 mg/g. Für PSF@MTBA und Quecksilber konnte ein Wert von 157 mg/g ermittelt werden. Es ist also deutlich zu erkennen dass die potentielle Aufnahme von Quecksilber durch PSF@MTBA um 44% größer ist als die Aufnahme von Blei durch PSF@TS.

Mit den aus den Hexan- bzw. Ethanolextraktionen erhaltenen Gehalten an IF pro Kugel konnte auch noch die Beladung von mg Metall pro g IF errechnet werden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Einwaage PSF@TS mg/L	Beladung mg Pb/g [A336][TS]	Beladung mg Hg/g [A336][MTBA]
625	170,16	332,93
1250	174,73	328,90
2500	100,21	125,34
7500	71,14	82,81
10000	53,24	61,74
12500	42,32	50,47
15000	34,83	41,96
18750	28,12	33,15

Tabelle 13: Beladung der IF von PSF@TS und PSF@MTBA mit Blei bzw. Quecksilber

Auch hier zeigt sich wieder eine deutlich höhere Maximalbeladung für PSF@MTBA (329 mg/g) mit Quecksilber im Vergleich zur Maximalbeladung von PSF@TS (174mg/g) mit Blei. Der deutlich höhere Unterschied von 89% ist hier vor allem auf die deutlich höherer Beladung der PSF@TS mit IF zurückzuführen.

Ferner ist bei dieser Versuchsreihe noch zu erwähnen, dass bei der optischen Begutachtung der Proben beider Metalle ein Ausbluten der ionischen Flüssigkeit zu beobachten war. Die IF legte sich in Tropfenform an

die Gefäßwand an. Je höher die Konzentration an Kugeln war, umso größer war auch das beobachtete Ausbluten.

3.4.3. Zeitabhängigkeit der Extraktionen

In Abbildung 27 und 28 sind die Ergebnisse für die Zeitabhängigkeit der Extraktion der Schwermetalle für PSF@TS (für Blei) und PSF@MTBA (für Quecksilber) wiedergegeben. Die Probenreihe mit 10 mg Einwaage ist blau, die mit 100 mg Einwaage ist rot markiert.

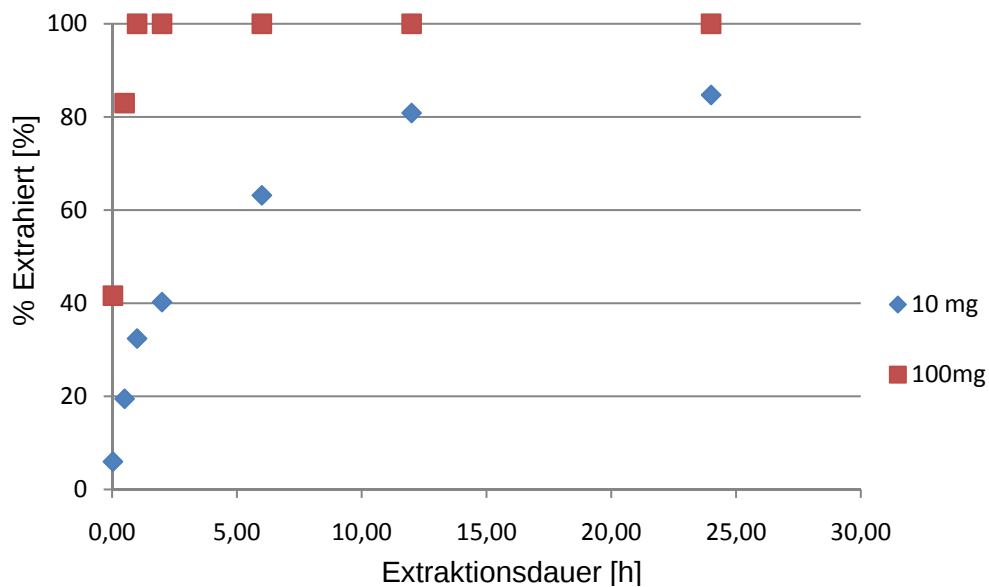


Abbildung 27: Zeitabhängigkeit der Extraktion von Blei mit unterschiedlichen Einwaagen an PSF@TS

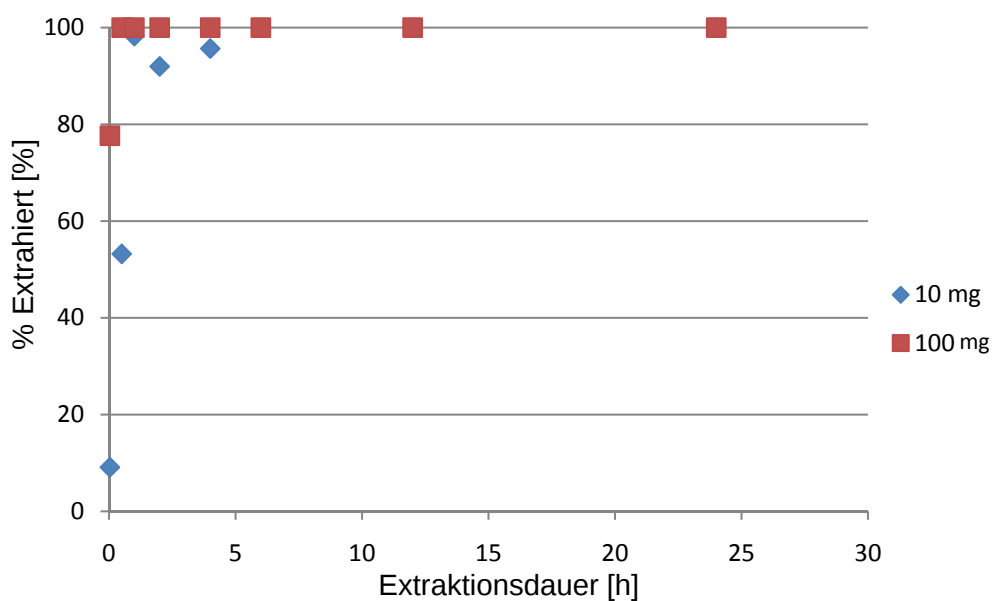


Abbildung 28: Zeitabhängigkeit der Extraktion von Quecksilber mit unterschiedlichen Einwaagen an PSF@MTBA

In Abbildung 27 ist der Unterschied der beiden Einwaagen in Bezug auf die Extraktion gut zu erkennen. Der Verlauf der geringeren Einwaagemenge ist wesentlich flacher und erreicht nicht die 100% Aufnahme des Schwermetalls. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die maximale Beladung der Kugeln schon erreicht ist. Sehr gut ist in dieser Kurve aber zu erkennen, dass die Aufnahme von Metall durch die Kugeln mit zunehmender Sättigung deutlich langsamer wird (Abflachen des Verlaufs). Bei 100 mg Einwaage verlief die Aufnahme wesentlich schneller. Bereits nach einer Stunde war das gesamte Blei aufgenommen. Noch schneller verlief sogar die in Abbildung 28 beschriebene Aufnahme von Quecksilber durch 100 mg an PSF@MTBA. Hier reichten bereits 30 Minuten für die vollkommene Aufnahme. Bei der Probenreihe mit 10 mg Einwaage wurde nach 6 Stunden ebenfalls eine vollständige Extraktion erreicht.

Die vollständige Aufnahme von Quecksilber mit 10 mg PSF@MTBA war im Vergleich zu der unvollständigen Aufnahme von Blei durch PSF@TS auf Grund der deutlich höheren Beladungskapazität von PSF@MTBA mit Hg^{2+} möglich.

3.4.4. Rückextraktionen

Die Effizienz der Rückextraktion der verschiedenen Lösungsmittel ist in Abbildung 29 für Blei aus PSF@TS grafisch wiedergegeben.

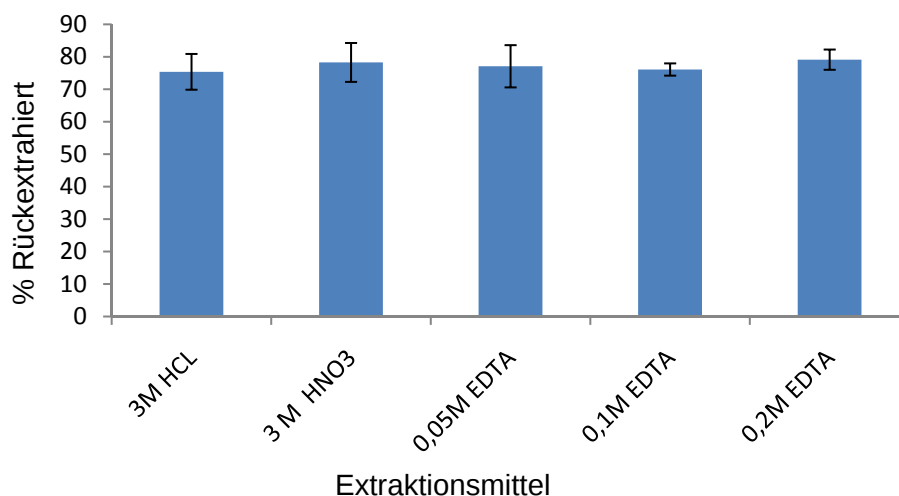


Abbildung 29: Prozentuelle Rückextraktion von Blei aus PSF@TS in Abhängigkeit von den verwendeten Lösungsmitteln

Es ist sehr gut zu erkennen dass mit allen gewählten Lösungsmitteln annähernd die gleiche Menge an Blei wieder zurückgewonnen werden konnte. Bei allen Extraktionsansätzen bis auf die 0,05 M und 0,1 M EDTA kam es zu einer Zerstörung der Kugeln, deshalb fiel die Wahl auf die 0,05 M EDTA, weil sie bei geringerem Chemikalienverbrauch die selbe Extraktionsleistung wie die von 0,1 M EDTA aufwies. Um zu überprüfen ob die Kugeln noch für weitere Extraktionsversuche von Blei einsatzfähig waren, wurden sie für erneute Extraktionen verwendet.

3.4.5. Erneute Extraktionen

Bei den erneuten Extraktionen wurden die vielversprechenden Kugeln aus den Versuchen aus Kapitel 3.3.4. für mehrfache Extraktionen und Rückextraktionen von Blei verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 30 grafisch wiedergegeben.

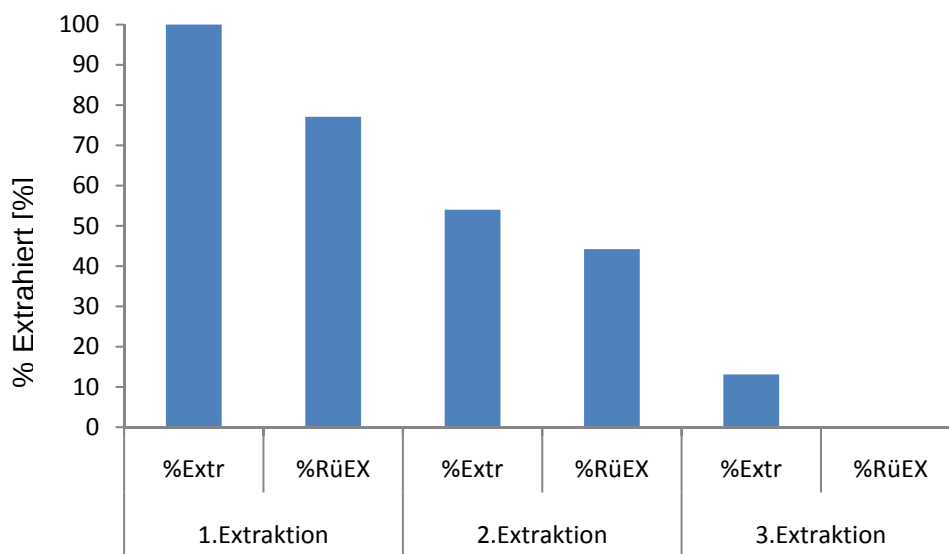


Abbildung 30: prozentuelle Extraktion von Blei in einer Serie von Extraktionen und Rückextraktionen

Die in der Grafik angegebenen Balken für die Rückextraktion beziehen sich jeweils auf den zuvor ermittelten Bleigehalt in den PSF@TS aus denen extrahiert wurde. Die Balken % Extrahiert beziehen sich immer auf die prozentuelle Aufnahme des Bleistandards.

Aus dem Verlauf der Balken kann man gut erkennen dass die Kugeln noch für eine zweite Extraktion gut geeignet sind, jedoch nach der zweiten Rückextraktion die meiste Extraktionsleistung verloren haben.

3.4.6. Selektive Trennung

In Abbildung 31 sind die erhaltenen Ergebnisse dieses selektiven Trennversuches grafisch dargestellt.

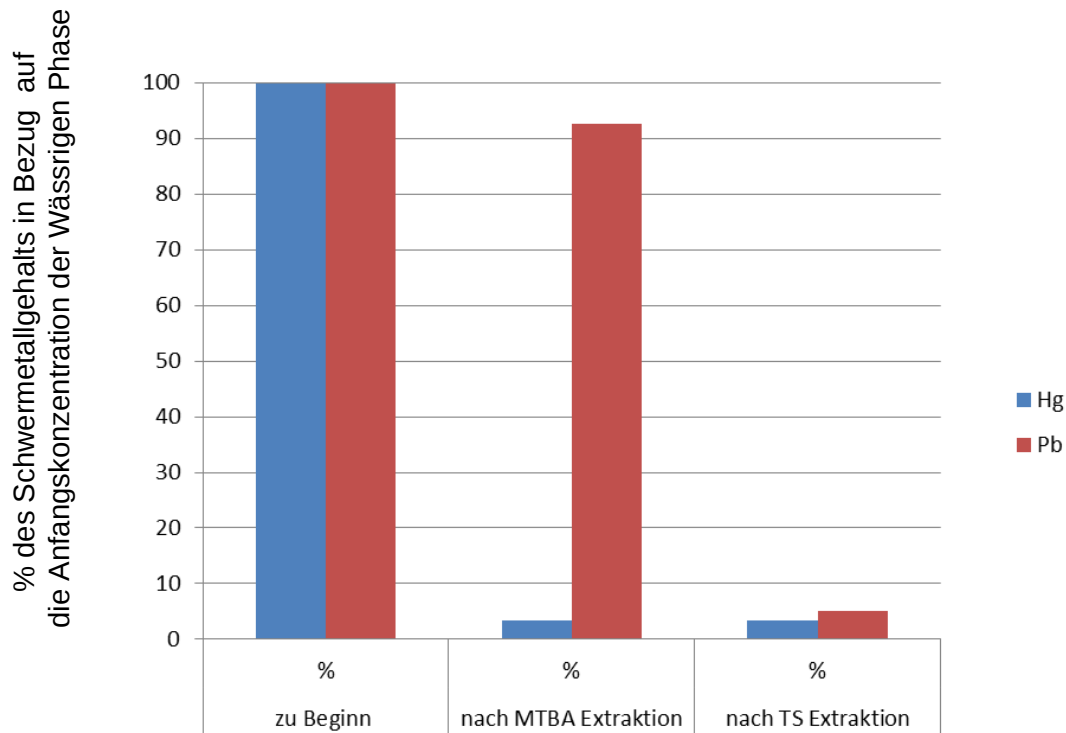


Abbildung 31: Prozentuelle Abnahme des Schwermetallgehalts in der Wässrigen Phase im Verlauf des Versuchs

Vor der ersten Extraktion beträgt der Gehalt an Quecksilber (blau) und Blei (rot) noch 100%. Nach der Extraktion mit PSF@MTBA ist fast die gesamte Menge an Quecksilber aus dem Wasser entfernt worden. Auch geringe Mengen an Blei wurden in diesem Schritt schon entfernt, es sind allerdings noch über 90% vorhanden. Erst nach der Extraktion mit PSF@TS ist fast die gesamte Menge an Schwermetallen aus der wässrigen Phase entfernt.

Es konnte somit gezeigt werden, dass eine selektive Trennung mit diesen beiden Extraktionsmitteln durchaus möglich ist.

3.4.7. Säulenversuche

Da es bereits in der ersten Probe zu einem Durchbruch der beiden Schwermetalle kam, wurden keine weiteren Messungen angestellt und der Versuch wurde beendet.

4. Zusammenfassende Diskussion

4.1. Immobilisierungsprozess

Der für diese Diplomarbeit gewählte Prozess zur Immobilisierung der ausgewählten IF [A336][TS], [A336][MTBA] und Cyphos IL 101 (Cytec) hat sich als geeignet erwiesen. Nachdem der optimale Abstand von 4 cm Zutropfhöhe gefunden war, konnten unter Anlegen von Druck Kügelchen von reproduzierbarer Größe und Gewicht hergestellt werden. Je nachdem welche Flüssigkeit gewählt worden war, veränderten sich Gewicht und Form der Kügelchen geringfügig. Als einzige Ausnahme sind hier jedoch die PSF@TS Kügelchen anzuführen, da es bei diesen zu einem teilweisen Zusammenhaften der Kügelchen kam. Ein weiterer Parameter für die Ausformung der Kügelchen war auch die Wahl der mengenmäßigen Zusammensetzung von Polysulfon und IF der Zutropflösung. Hierbei stellte sich bei den Untersuchungen an PSF@TS heraus, dass das Verhältnis nur bis zu einem gewissen Maximalwert gewählt werden kann. Wird dieses Verhältnis überschritten, ist es nicht mehr möglich Kügelchen der gewünschten Größe (2 – 3 mm) zu erhalten. Weiters konnte auch aufgezeigt werden, dass der Gewichtsanteil der ionischen Flüssigkeit [A336][TS] in den Kügelchen direkt mit der Zusammensetzung der Zutropflösung zusammenhängt. Da die Menge an IF in den Kügelchen auch ausschlaggebend für die Aufnahmefähigkeit an Schwermetallen durch die Kügelchen ist, wurde das Verhältnis für die weiteren Untersuchungen gewählt, welches mit IF höchstmöglich beladen war und noch verwendbare Kügelchen ergab. Das so ermittelte Verhältnis von PSF zu IF war 1:2. Dieses Verhältnis konnte mit der Literatur, welche für die Wahl des Immobilisierungsverfahrens mit PSF herangezogen worden war, jedoch nicht bestätigt werden. Bei Zhao et al. (45) werden die Kugeln mit dem Masseverhältnis von 1:3 für Polysulfon zu 1-Nonanol hergestellt. Diese Differenz ist aber auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der gewählten IF im Vergleich zu 1-Nonanol und der daraus resultierenden unterschiedlich starken Wechselwirkungen mit PSF zu verstehen. Weitere Untersuchungen für diese Parameter im Bezug auf die übrigen verwendeten IF wäre eine interessante Fragestellung für zukünftige Arbeiten.

Ein weiteres, sehr auffälliges Faktum ist die Veränderung der Farbe durch den Immobilisationsprozess. Bei der Immobilisierung der gelblichen [A336][TS] wurden gelb gefärbte PSF@TS Kügelchen hergestellt. Auch bei dem Zerschneiden der Kugeln für die SEM Messungen konnte im Inneren der Kugeln der gleiche Farbverlauf festgestellt werden. Im Gegensatz dazu kam es bei der Immobilisierung der grünlich gefärbten [A336][MTBA] zu einer kompletten Entfärbung. Die erzeugten PSF@MTBA waren an der Oberfläche als auch im Inneren der Kugel komplett weiß. Dieser Unterschied lässt die Vermutung zu dass es sich bei der Herstellung der Kügelchen vielleicht um eine unterschiedliche Art der Immobilisierung der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten handelte. Einen vielversprechenden Ansatz könnten SEM Untersuchungen der mit Schwermetall beladenen Kugeln darstellen. Durch die Verteilung der Metalle entlang der Querschnittsfläche könnte man feststellen, ob die IF nur an der Oberfläche der Kugel haftet (Metalle sind nur am Rand des Querschnittes nachweisbar), oder ob sie auch im Inneren der Kugel vorhanden ist (Metalle sind entlang des Querschnittes gleich verteilt).

4.2. Schwermetallextraktion

Die im Zuge dieser Diplomarbeit hergestellten Polysulfon immobilisierten ionischen Flüssigkeiten [A336][TS] und [A336][MTBA] zeigten hervorragende Eigenschaften für die Extraktion der Schwermetalle Blei und Quecksilber. Neben der hohen Beladbarkeit der Kugeln, wurde auch eine sehr rasche Aufnahme der Metalle festgestellt. Aufgefallen ist bei diesen Untersuchungen vor allem auch die höhere Beladbarkeit der PSF@MTBA mit Quecksilber im Vergleich zur Aufnahme von Blei durch PSF@TS. Genau so führte auch die Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Aufnahme zu dem Ergebnis, dass Quecksilber deutlich schneller aufgenommen wurde als Blei. Diese „Bevorzugung“ des Quecksilbers ist vermutlich auf die stärkeren Wechselwirkungen zwischen Hg^{2+} und der ionischen Flüssigkeit [A336][MTBA] zurückzuführen.

Auffallend war auch der Anstieg des Beladungsverhältnisses bezogen auf die Menge an Kugeln im Vergleich zu dem Beladungsverhältnis bezogen auf die Menge an IF. Hier zeigte sich die immobilisierte [A336][MTBA] als ausgezeichnetes Extraktionsmittel für Quecksilber. Ihre Aufnahmekapazität

für Hg^{2+} war fast doppelt so groß wie die des immobilisierten [A336][TS] für Blei.

Die wirklich überraschendste Erkenntnis dieser Diplomarbeit ergab sich aber erst durch den Vergleich der Aufnahmekapazität von [A336][TS], die bei flüssig-flüssig Extraktionen erhalten wurde, im Vergleich zu der Aufnahmekapazität ihrer immobilisierten Form. Durch den Immobilisierungsprozess ergab sich eine Steigerung der Aufnahmefähigkeit um das Zehnfache. Eine hinreichende Begründung für dieses Verhalten stellt eine spannende Aufgabe für weitere Untersuchungen da.

Bezüglich der Wiederverwendbarkeit der Kugeln konnte für PSF@TS gezeigt werden, dass nachdem das richtige Extraktionsmittel (0,05 M EDTA) eingesetzt worden war, die Kugeln für einen weiteren Extraktionsversuch zu Verfügung standen. Jedoch musste auch erkannt werden, dass nach einer weiteren Extraktion mit den Kugeln und der erneuten Rückextraktion mit EDTA das Extraktionsvermögen so stark zurück gegangen ist, dass eine weitere Verwendung der Kugeln nicht als sinnvoll erachtet wurde.

Um die als Ziel gesetzte selektive Trennung der beiden Schwermetalle zu erreichen konnte ein System entwickelt werden, dass ohne Veränderung des pH Werts auskam. Nach dem der anfängliche pH auf 5 eingestellt war konnte zuerst mittels der PSF@MTBA das enthaltene Quecksilber nahezu quantitativ entfernt werden. In der zweiten Extraktion kam es dann zur Entfernung von Blei durch PSF@TS welche auch annähernd vollständig verlief.

Leider musste im Zuge dieser Diplomarbeit aber auch festgestellt werden, dass die immobilisierten ionischen Flüssigkeiten bei längerem Kontakt mit einer wässrigen Phase zum Ausbluten neigten.

Um diesen Effekt so gut es geht zu vermeiden, wurde versucht, für die selektive Trennung ein Säulenverfahren zu entwickeln welches nur eine kurze Kontaktzeit der Kugeln mit der wässrigen Phase hatte. Trotz der schnellen Aufnahme der Metalle durch die Kugeln reichte es aber leider nicht aus um ein Durchbrechen der Schwermetalle zu verhindern.

Abschließend ist zu sagen, dass im Zuge dieser Arbeit viele der gewünschten Ziele erreicht wurden, es aber noch viele wichtige und interessante Bereiche für weitere Untersuchungen gibt. Unter anderem sollten Versuche zum Ausbluten der IF angestellt werden, als auch die Art der Aufnahme der Schwermetalle in die Kugeln untersucht werden.

5. Literaturverzeichnis

- (1) McCartot, A., Becker, D., World's Worst Pollutin Problems Report 2010, *www.worstpolluted.org*, [Online 31.05.2011].
- (2) Europäische Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/de/consleg/2000/L/02000L0060-20011216-de.pdf>, [Online 31.05.2011] .
- (3) Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wsserwirtschaft. Eintrag gefährlicher Stoffe in Oberflächengewässer Österreichs, 2005.
- (4) Fu, F., Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.*, 92, 2011, 407-418.
- (5) Kogelnig, D., Stojanovic, A., Galanski, M., Groessl, M., Jirsa, F., Krachler, R., Keppler, B.K., Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents, *Tetrahedron Letters*, 49(17), 2008, 2782-2785.
- (6) Gao, H., Xing, J., Xiong, X., Li, Y., Li, W., Liu, Q., Wu, Y., Liu, H., Immobilization of Ionic Liquid [BMIM][PF 6] by Spraying Suspension Dispersion Method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2008, 4414-4417.
- (7) Yang, W. W., Lu, Y. C., Xiang, Z. Y., Luo, G. S, Monodispersed microcapsules enclosing ionic liquid of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ,*React. Funct. Polym.*, 67, 2007, 81-86.
- (8) Zhao, G., Li, Y., Liu, X., Liu, X., Preperation of capsules containing 1-nonanol for rapidly removing high concentration phenol from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 175, 2010, 715-725.
- (9) Vitruvius, De architectura. 8,6, 1-3.
- (10) Roberts, H., Changing patterns in global lead supply and demand, *J. Power Sources*. 116(1-2), 2003, 23-31.
- (11) Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, 5. Auflage, 2002, ISBN 3-11-017439-1.

(12) Umweltbundesamt.

http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/presse/news_2010/Schadstoffe_Wirkung.pdf, [Online 22.05 2011].

(13) Monir, A.U., Gundberg, C.M., Yagerman, S.E., van der Meulen, M.C.H., Budell, W.C., Boskey, A.I., Dowd, T.L., The effect of lead on bone mineral properties from female adult C57/BL6 mice, *Bone*, 47, 2010, 888-894.

(14) <http://www.lenntech.com/periodic/water/lead/lead-and-water.htm>, [Online 23. 05.2011]

(15) Mortimer, C.E., *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, Thieme, 7. Auflage, 2001, ISBN 3-13-484307-2.

(16) <http://www.ptable.com/>. [Online 22.05.2011].

(17) Richtlinie 2007/51/EG, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:257:0013:0015:DE:PDF>, [Online 23.05.2011].

(18) Shandro, J.A., Veiga, M.M., Chouinard, R., Reducing mercury pollution from artisanal gold mining in Munhena, Mozambique, *J.Clea. Prod.*, 2009, 17(5), 525-532.

(19) Veiga, M.M., Baker, R.F., Protocols for Environmental and Health Assessment of Mercury Released by Artisanal and Small Scale Miners, 2004, http://www.undp.org/gef/documents/iw/practitioner/Protocols_for_Environmental_Health_Assess_of_Mercury-Released%20by-Artisanal-Small-Scale-Gold-Miners-1.pdf, [Online 31.05.2011].

(20) http://water.usgs.gov/wid/FS_216-95/FS_216-95.html, [Online 23. 05.2011]

(21) Ku, Y., Jung, I.-L., Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res.*, 35(1), 2001, 135-142.

(22) Husiman, J.L., Schouten, G., Schultz, C., Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal

and mining industry, *Hydrometallurgy*, 83, 2006, 106-113.

(23) Kang, S.-Y., Lee, J.-U., Moon, S.-H., Kim, K.-W., Competitive adsorption characteristics of Co 2p , Ni 2p ,and Cr 3p by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater, *Chemosphere*, 56, 2004, 141-147.

(24) Motsi, T., Rowson, N. A., Simmons, M. J. H., Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *Int. J. Miner. Process*, 92, 2009, 42-48.

(25) Mohan, D., Chander, S., Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite. A low cost sorbent, *J. Hazard. Mater.*, 137(3), 2006, 1545-1553.

(26) Al-Jlil, A.A., Alsewailam, F.D., Saudi Arabian clays for lead removal in wastewater, *Appl. Clay Sci.* 2009, 42, 671-674.

(27) Kaczala, F., Marques, M., Hogland, W., Lead and vanadium removal from a real industrial wastewater by gravitational settling/sedimentation and sorption onto Pinus sylvestris sawdust, *Biores. Tech.* 100(1), 2009, 235-243.

(28) Park, H.J., Jeong, S.W., Yang, J.K., Kim, B.G., Lee, S.M., Removal of heavy metals using waste eggshell, *J. Environ. Sci.*, 19(12), 2007, 1436-1441.

(29) Apiratikul, R., Pavasant, P., Batch and column studies of biosorption of heavy metals by Caulerpa lentillifera, *Bioresour. Technol.*, 99(8), 2008, 2766-2777.

(30) Tsekova, K., Todorova, D., Dencheva, V., Ganeva, S., Biosorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of Aspergillus niger, *Bioresour. Technol.*, 101(6), 2010, 1727-1731.

(31) Wasserscheid, P., Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis.*, Wiley-VCH, 2008. Bd. I. ISBN 978-3-527-31239-9.

(32) Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A., Rogers, R.D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry.*, 3(4), 2001, 156-164.

(33) Walden, P., *Bull.Acad. Imper. Sci.*, 1914, 1800.

- (34) Volland, et al., *Verfahren zur Abtrennung von säuren aus chemischen Reaktionsgemischen mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten (BASF AG) Patent WO 03062251 A1*. 2003.
- (35) Wei, G.-T., Yang, Z., Chen, C.-J., Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions, *Analytical Chemical Acta*, 488, 2003, 183-192.
- (36) Davis, J.H., Jr., Task-Specific Ionic Liquids, *Chem. Lett.*, 33, 2004, 9.
- (37) Davis, J.H., Jr., Forrester, K.J., Merrigan, T., Novel organic ionic liquids (OILs) incorporating cations derived from the antifungal drug miconazole, *Tetrahedron Lett.*, 39, 1998, 8955.
- (38) Davis, Jr., J.H., Forrester, K.J., Thiazolium-ion based organic ionic liquids (OILs). Novel OILs which promote the benzoin condensation, *Tetrahedron Lett.*, 40, 1999, 1621.
- (39) Visser, A.E., Swatloski, R.P., Reichert, W. M., Davis, J.H., Jr., Rogers, Robin D., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions, *Chem. Commun.*, 2001, 135.
- (40) Visser, A.E., Swatloski, R., Reichert, W.M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis, J.H., Jr., Rogers, R.D., *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2002, 2523-2529.
- (41) Kalb R., Krachler R., Keppler B.K. Decontamination of heavy metal polluted process water, wastewater and filter cake with high performance. *Chem. Ind. and Env. V*, 2006, Vol. 1, 259-268, (5th European Meeting on Chemical Industry and Environment, Vienna, Austria, May 3-5, 2006).
- (42) Papaiconomou N., Lee, J.-M.; Salminen, J.; von Stosch, M.; Prausnitz, J M., Selective Extraction of Copper, Mercury, Silver, and Palladium Ions from Water Using Hydrophobic Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(15), 2008, 5080-5086.
- (43) Kogelnig, D., Stojanovic, A., Jirsa, F., Körner, W., Krachler, R.,

Keppler, B.K., Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride, *Separation and Purification Technology*, 72, 2010, 56-60.

(44) Guibal, E., Vincent, T. und Jouannin, C., Immobilization of extractants in biopolymer capsules for the synthesis of new resins: a focus on the encapsulation of tetraalkyl phosphonium ionic liquids, *J. Mater. Chem.*, 19., 2009, 8515-8527.

(45) Zhao, G., Li, Y., Liu, X., Liu, X., Preparation of capsules containing 1-nonanol for rapidly removing high concentration phenol from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 175, 2010, 715-725.

(46) http://www.kunststoffe.de/ku/amf.asp?url=get_doc_free.asp&bin_id=25112117222-79022&o_id=251121154557-87. [Online 30.05.2011].

(47) Stojanovic, A., Morgenbesser, C., Kogelnig, D., Krachler, R., Keppler, B.K., Quaternary Ammonium and Phosphonium Ionic Liquids in Chemical and Environmental Engineering. [Buchverf.] Alexander Kokorin, *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, 2011.

(48) Stojanovic, A., Kogelnig, D., Fischer, L., Hann, S., Galanski, M., Groessl, M.,

Krachler, R., Keppler, B.K., Phosphonium and Ammonium Ionic Liquids with Aromatic Anions: Synthesis, Properties, and Platinum Extraction. *Aust. J. Chem.*, 63(3), 2010, 511-524.

(49) <http://b2b.cytec.com/specialty-chemicals/PDFs/PhosphoniumSalts/CYPHOSIL101.pdf>. [Online 29.05 2011].

6. Anhang

6.1. Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Schema zur Trennung von Hg^{2+} und Pb^{2+} aus wässriger Phase	10
Abbildung 2: Häufig verwendete Ionen zur Bildung von ionischen Flüssigkeiten angeordnet nach steigender Hydrophobizität, verändert nach (31).....	20
Abbildung 3: Publikationen und Patente pro Jahr ; Quelle Scifinder, Suchbegriff: Ionic Liquid; Aufgetragen ist die Anzahl der Veröffentlichungen gegen das Veröffentlichungsjahr.....	23
Abbildung 4: Benzoat-Anion (links) und Thiosalicylat-Anion (rechts)	24
Abbildung 5: Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid (Cyphos IL101, Cytec) (29).....	25
Abbildung 6: Aufbau der Trennapparatur zur Trennung von Eisen und Nickel, verändert nach (29).....	25
Abbildung 7: Spraying Suspension Dispersion (SSD), verändert nach (6)...	26
Abbildung 8: Phase Inversion Method (PIM), verändert nach (45)	26
Abbildung 9: Zutropfaufbau.....	33
Abbildung 10: PSF@.....	35
Abbildung 11: Fertiger Zutropfaufbau	35
Abbildung 12: Struktur von Polysulfon	36
Abbildung 13: Immobilisierte IF (R1...hexyl R2...tetradecyl)	37
Abbildung 14: Säulenversuche zur selektiven Extraktion von Blei und Quecksilber	49
Abbildung 15: Beladungskurve der flüssig-flüssig Extraktion von Blei durch [A336][TS]	51
Abbildung 16: Hergestellten Kugeln: PSF@, PSF@Cl, PSF@MTBA, PSF@TS.....	52
Abbildung 17: theoretische bzw. gemessene Gewichtsprozent gegen Zusammensetzungsverhältnisse von [A336][TS] und PSF.....	54
Abbildung 18: ^1H -NMR Spektren für [A336][TS], Polysulfon und PSF@TS überlagert	55

Abbildung 19: ^1H -NMR Spektren für [A336][MTBA], Poysulfon und PSF@MTBA überlagert.....	56
Abbildung 20: SEM Aufnahme der Oberfläche von PSF@IL.....	59
Abbildung 21: SEM Aufnahme des Querschnittes von PSF@IL.....	59
Abbildung 22: SEM Aufnahme des Querschnittes von PSF@IL mit Markierung des Messverlaufs für die elementspezifischen Analysen.....	60
Abbildung 23: Bleiaufnahme in Prozent der verschiedenen Kugeln in Abhängigkeit von pH und Einwaage	61
Abbildung 24: Quecksilberaufnahme in Prozent der verschiedenen Kugeln in Abhängigkeit von pH und Einwaage	62
Abbildung 25: Beladungskurve für PSF@TS mit Pb^{2+} ; % Extrahiert als auch die Beladung sind gegen die Konzentration an Kugeln aufgetragen	63
Abbildung 26: Beladungskurve für PSF@MTBA mit Hg^{2+} ; % Extrahiert als auch die Beladung sind gegen die Konzentration an Kugeln aufgetragen ...	63
Abbildung 27: Zeitabhängigkeit der Extraktion von Blei mit unterschiedlichen Einwaagen an PSF@TS	65
Abbildung 28: Zeitabhängigkeit der Extraktion von Quecksilber mit unterschiedlichen Einwaagen an PSF@MTBA.....	65
Abbildung 29: Prozentuelle Rückextraktion von Blei aus PSF@TS in Abhängigkeit von den verwendeten Lösungsmitteln.....	66
Abbildung 30: prozentuelle Extraktion von Blei in einer Serie von Extraktionen und Rückextraktionen.....	67
Abbildung 31: Prozentuelle Abnahme des Schwermetallgehalts in der Wässrigen Phase im Verlauf des Versuchs	68

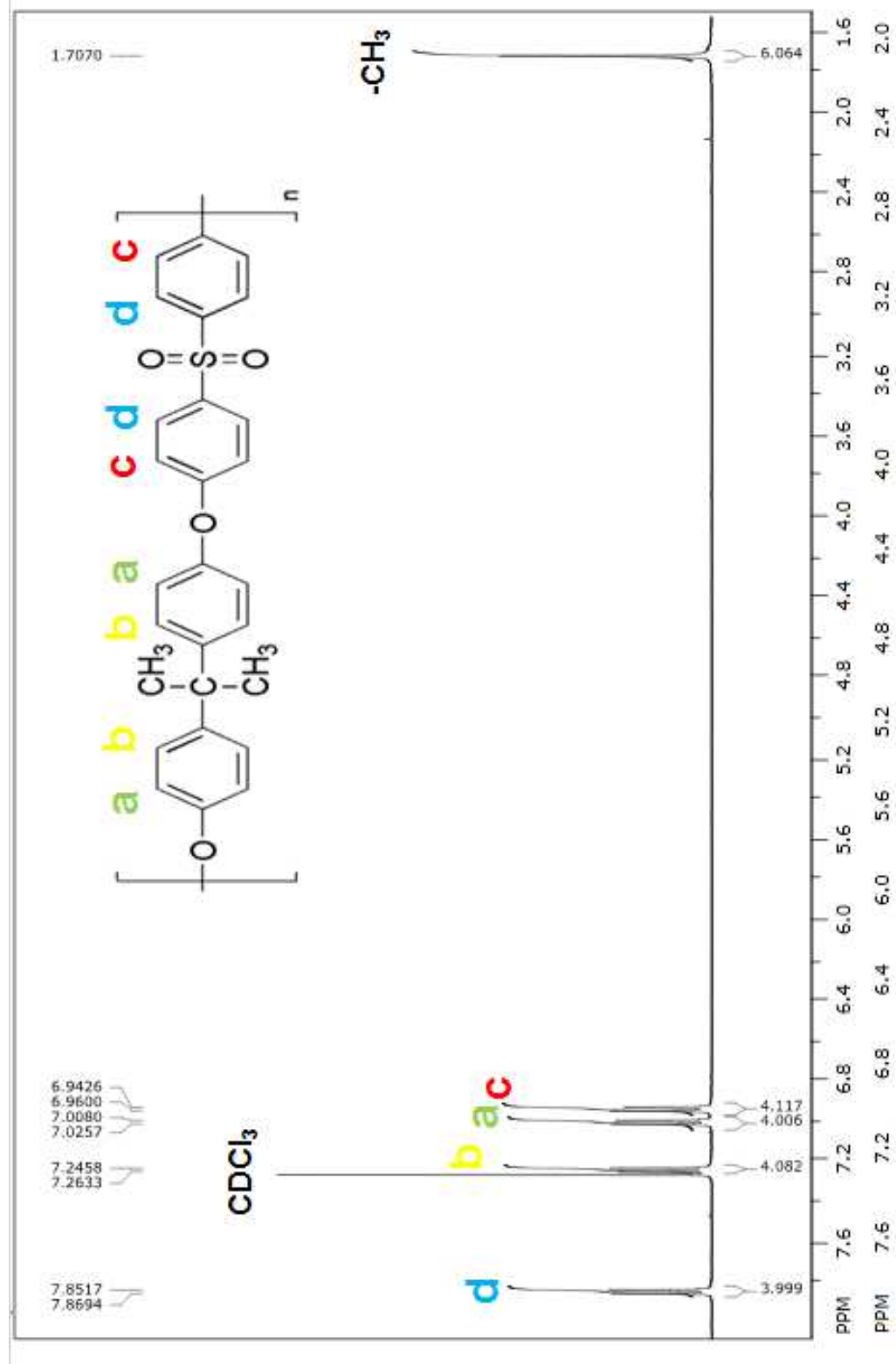
6.2. Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Schwermetallentfernung mittels chemischer Fällung verändert nach (4)	17
Tabelle 2: Verwendete Chemikalien	28
Tabelle 3: Einwaagen an [A336][TS] und Volumina des 200 ppm Standard	30
Tabelle 4: Einwaage an [A336][TS] für die.....	32
Tabelle 5: Herstellung der IF-beladenen Kugeln	38
Tabelle 6: Unterschiedliche Einwaageverhältnisse für IF und Polysulfon.....	38
Tabelle 7: Auswahl der Atome für elementspezifischen EDX-SEM Messungen.....	41
Tabelle 8: Probenliste für pH abhängige Extraktionen von Blei.....	43
Tabelle 9: Probenliste für pH abhängige Extraktionen von Quecksilber.....	44
Tabelle 10: Probenliste Zeitabhängige Extraktionen	46
Tabelle 11: Ermittelte Extraktionskoeffizienten (K) der flüssig-flüssig Extraktion	50
Tabelle 12: Durchschnittsgewichte, Standardabweichungen und Beladung mit IF für PSF@, PSF@IL, PSF@Cl, PSF@MTBA, PSF@TS.....	52
Tabelle 13: Beladung der IF von PSF@TS und PSF@MTBA mit Blei bzw. Quecksilber	64

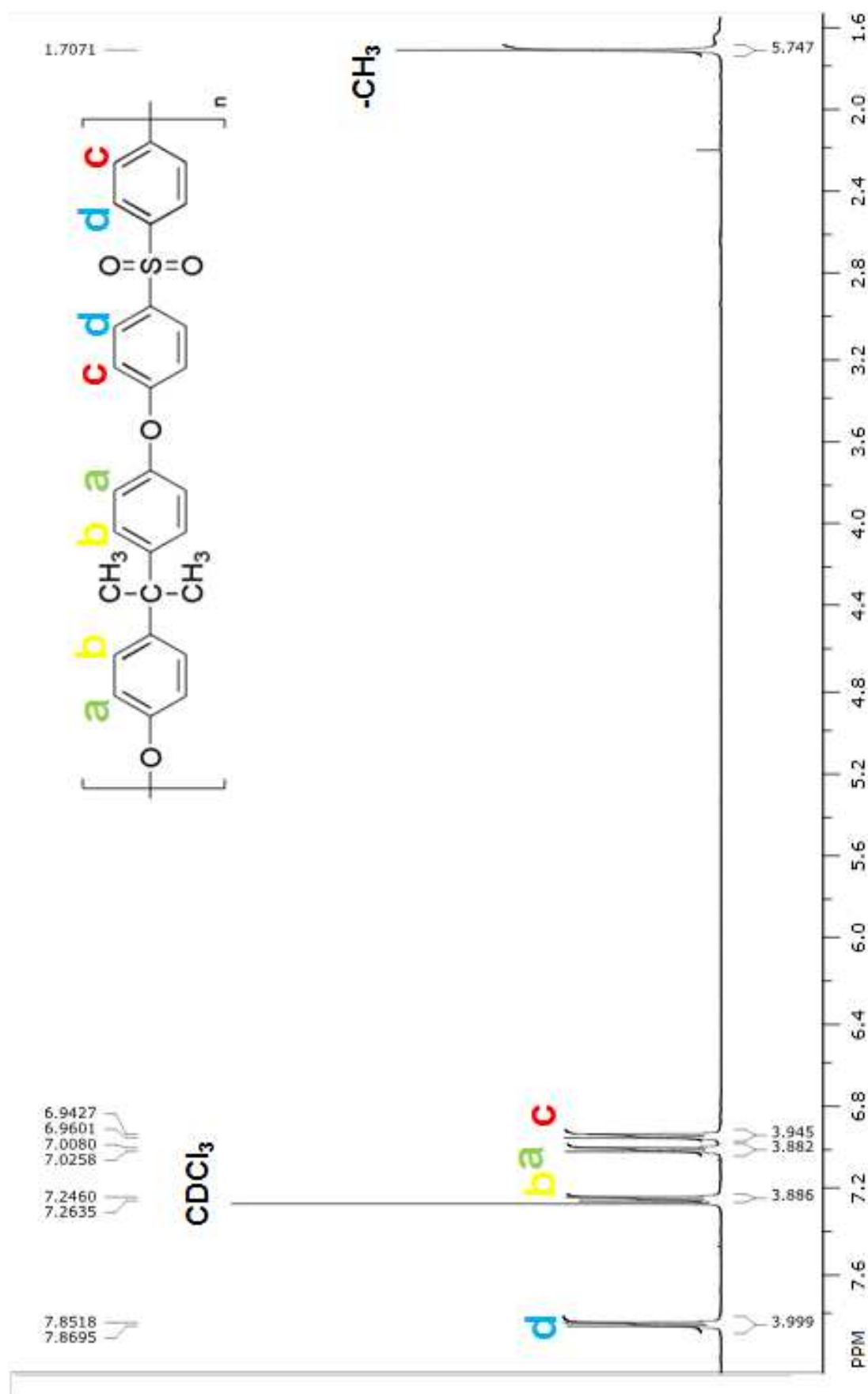
6.3. Spektren

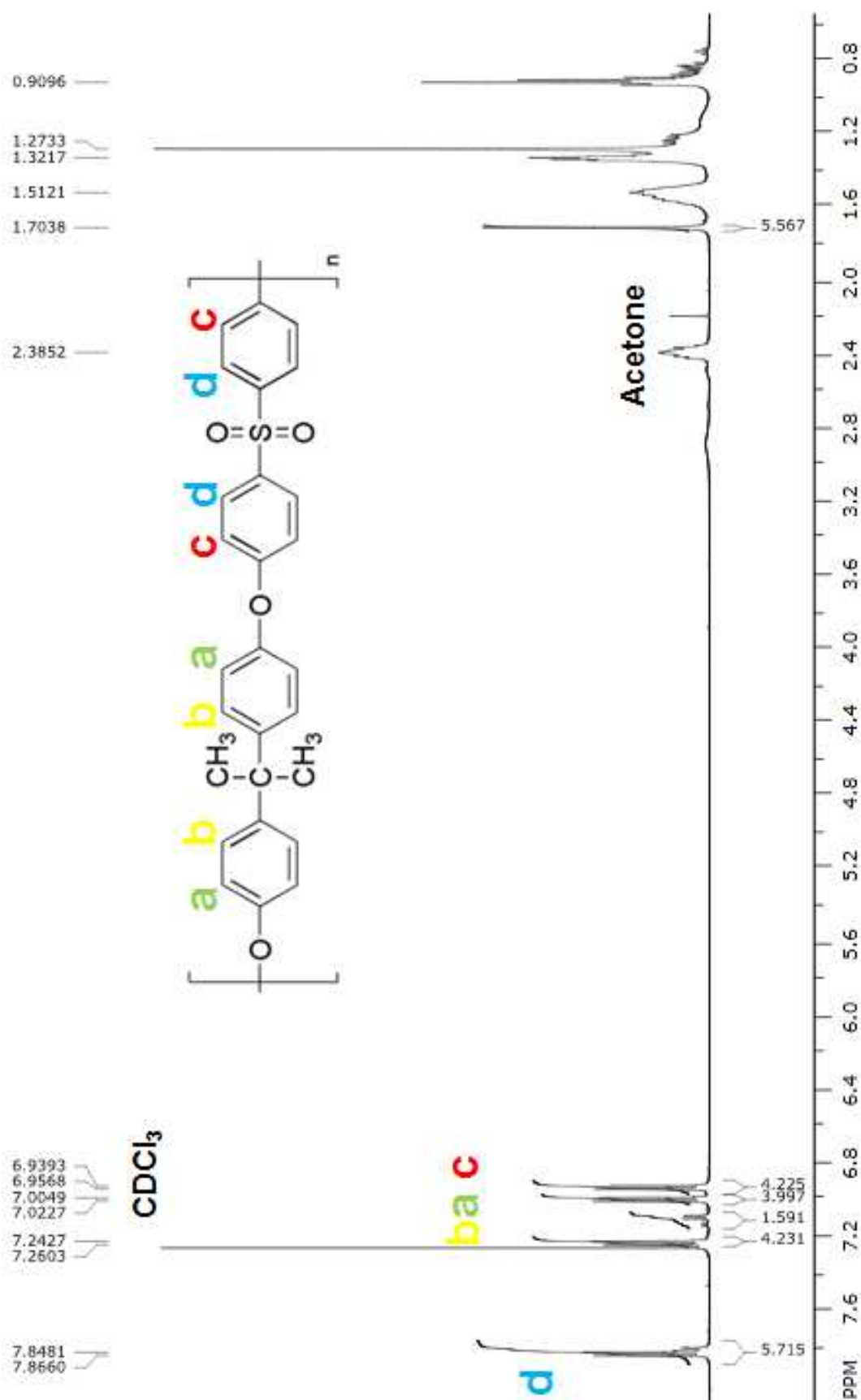
6.3.1. ^1H -NMR

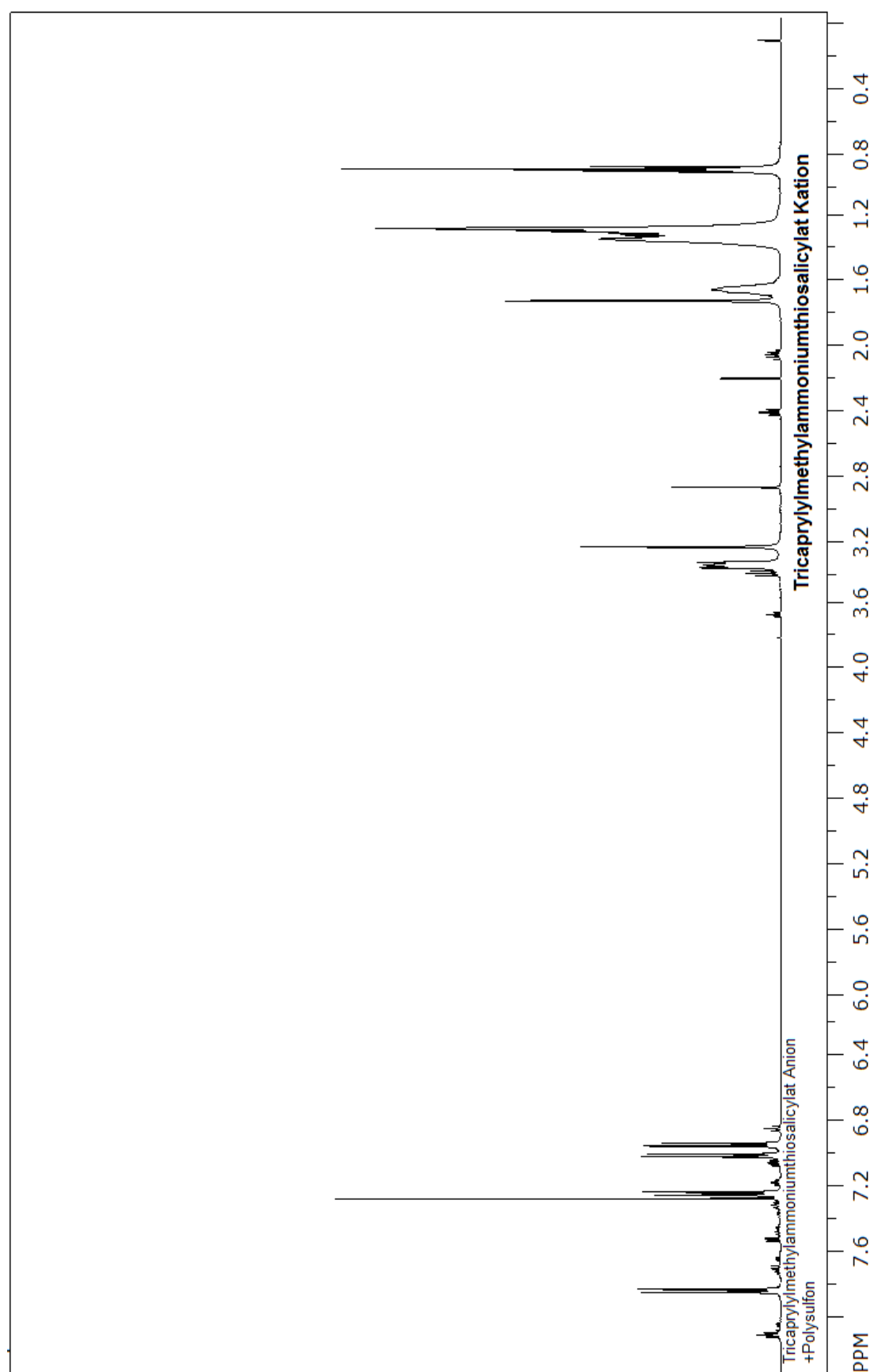
Polysulfon Referenz Sigma Aldrich

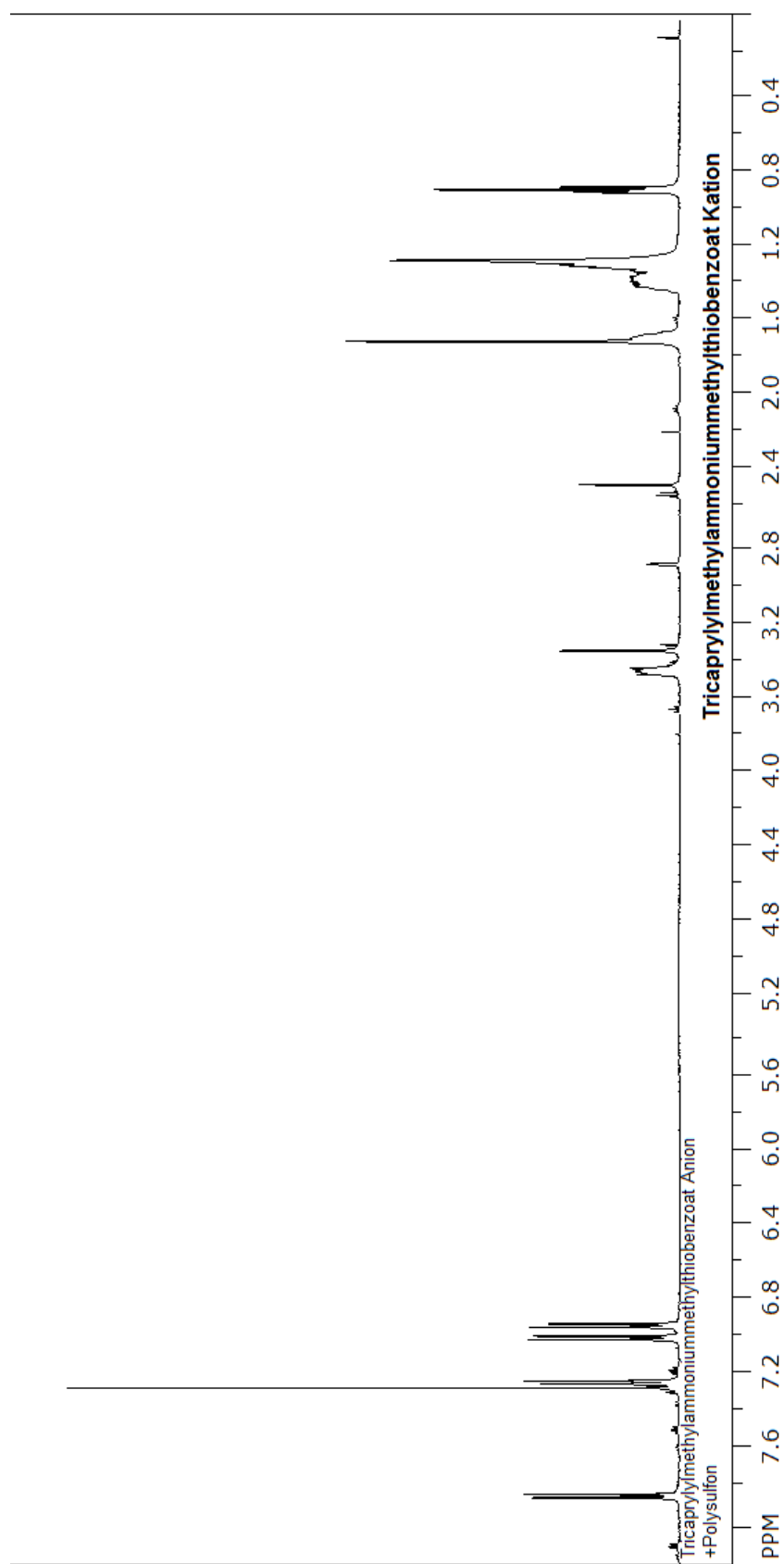


PSF@ - Polysulfon Kügelchen unbeladen

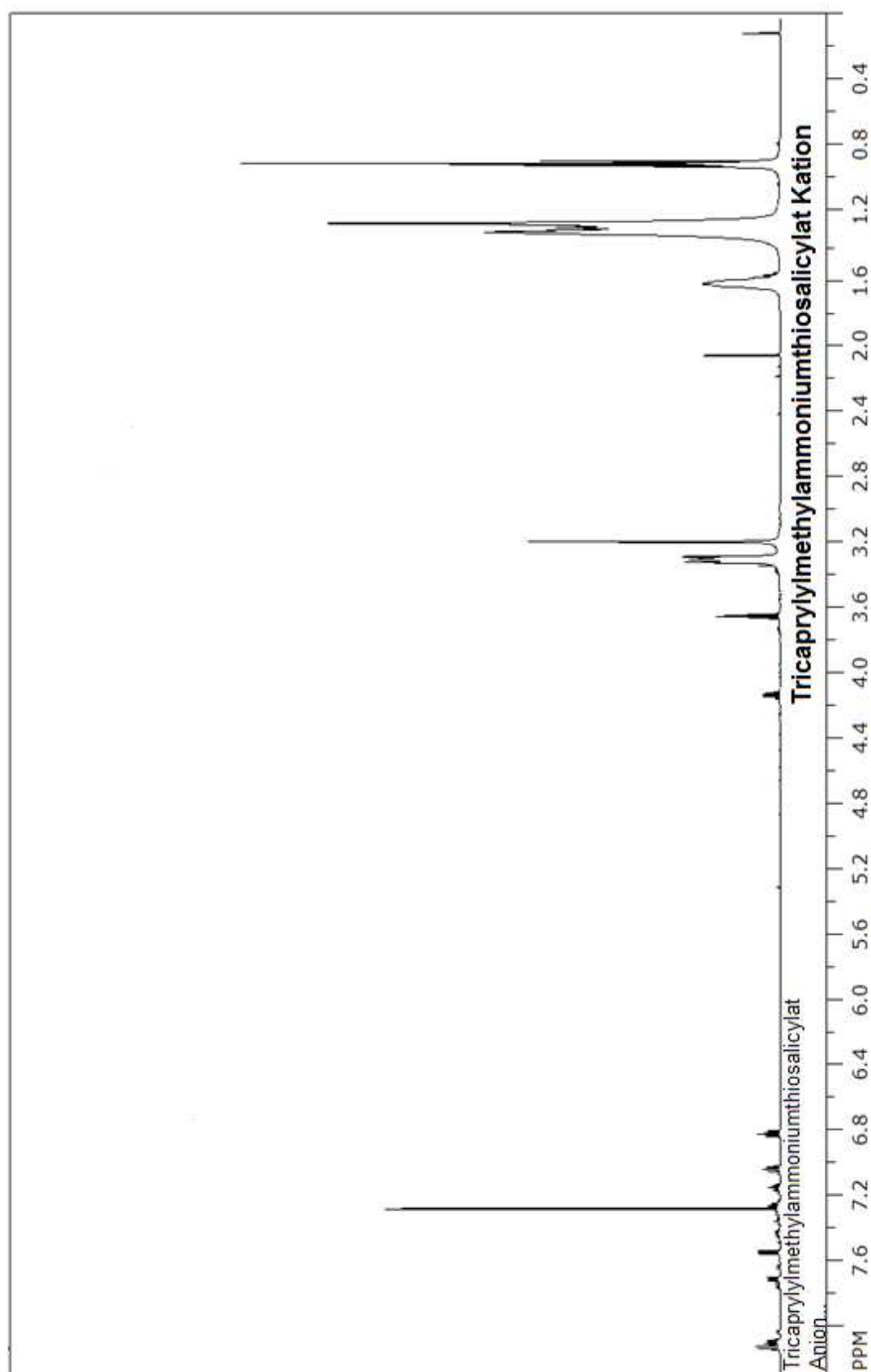




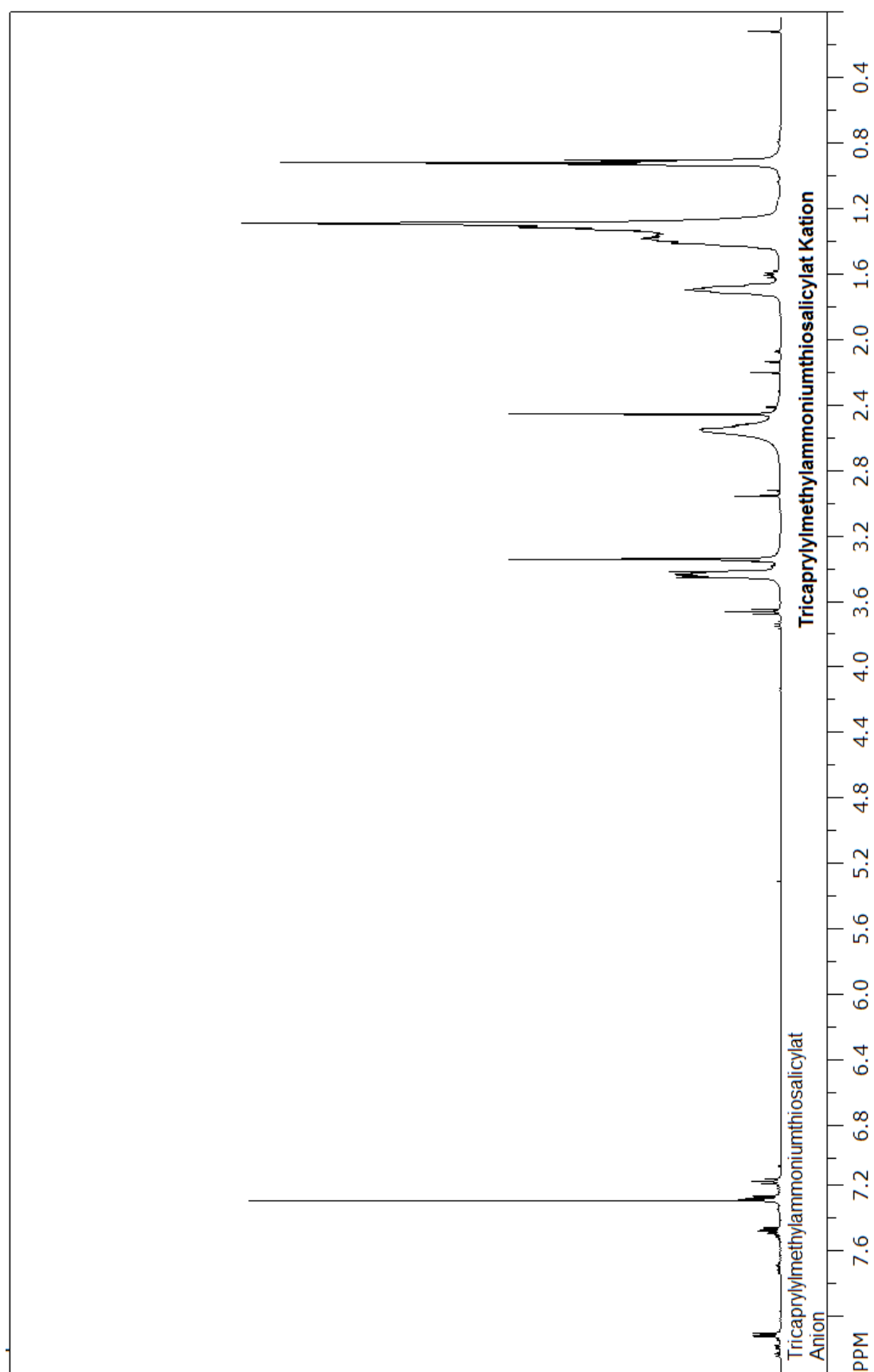




[A336][TS]

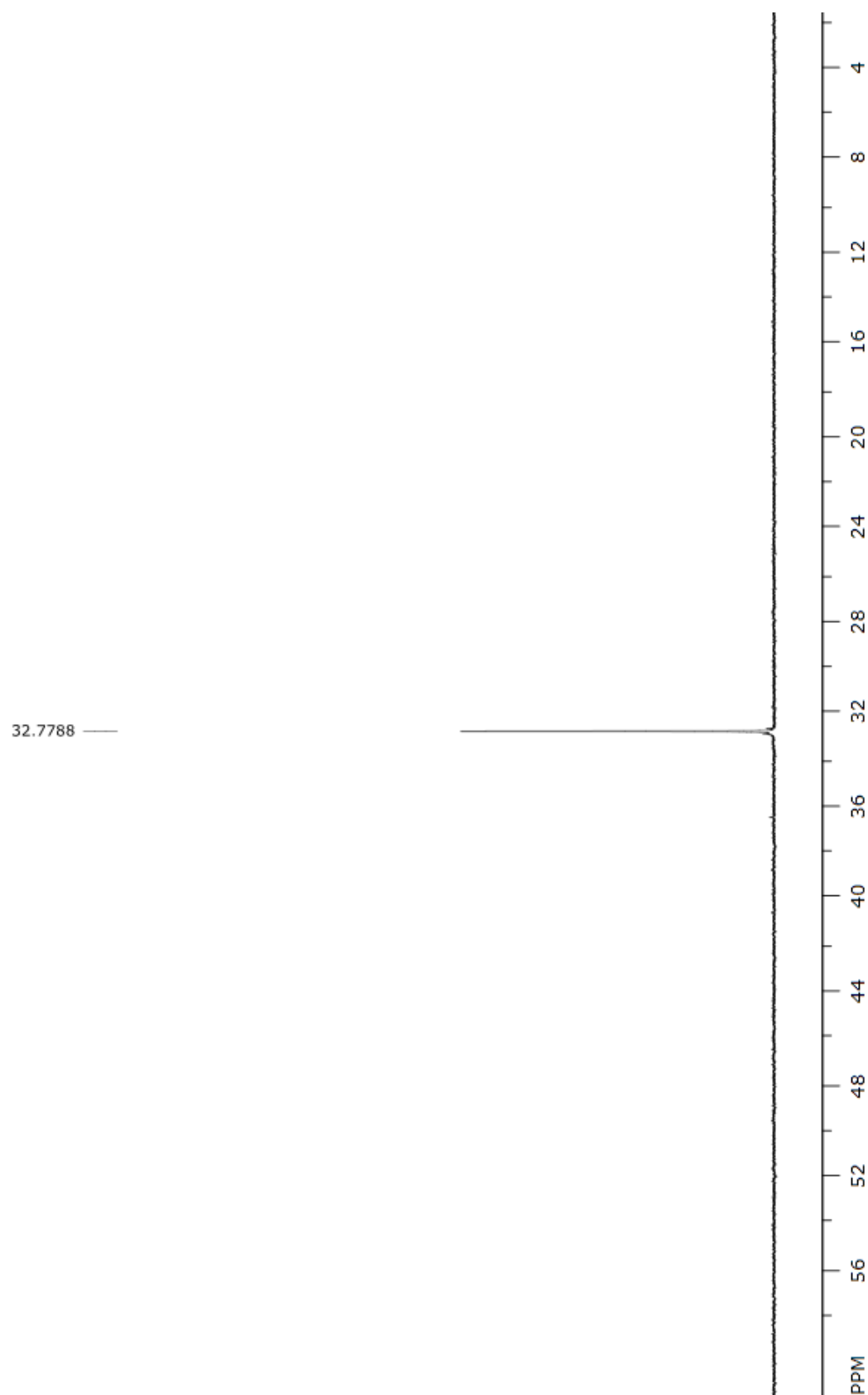


[A336][MTBA]



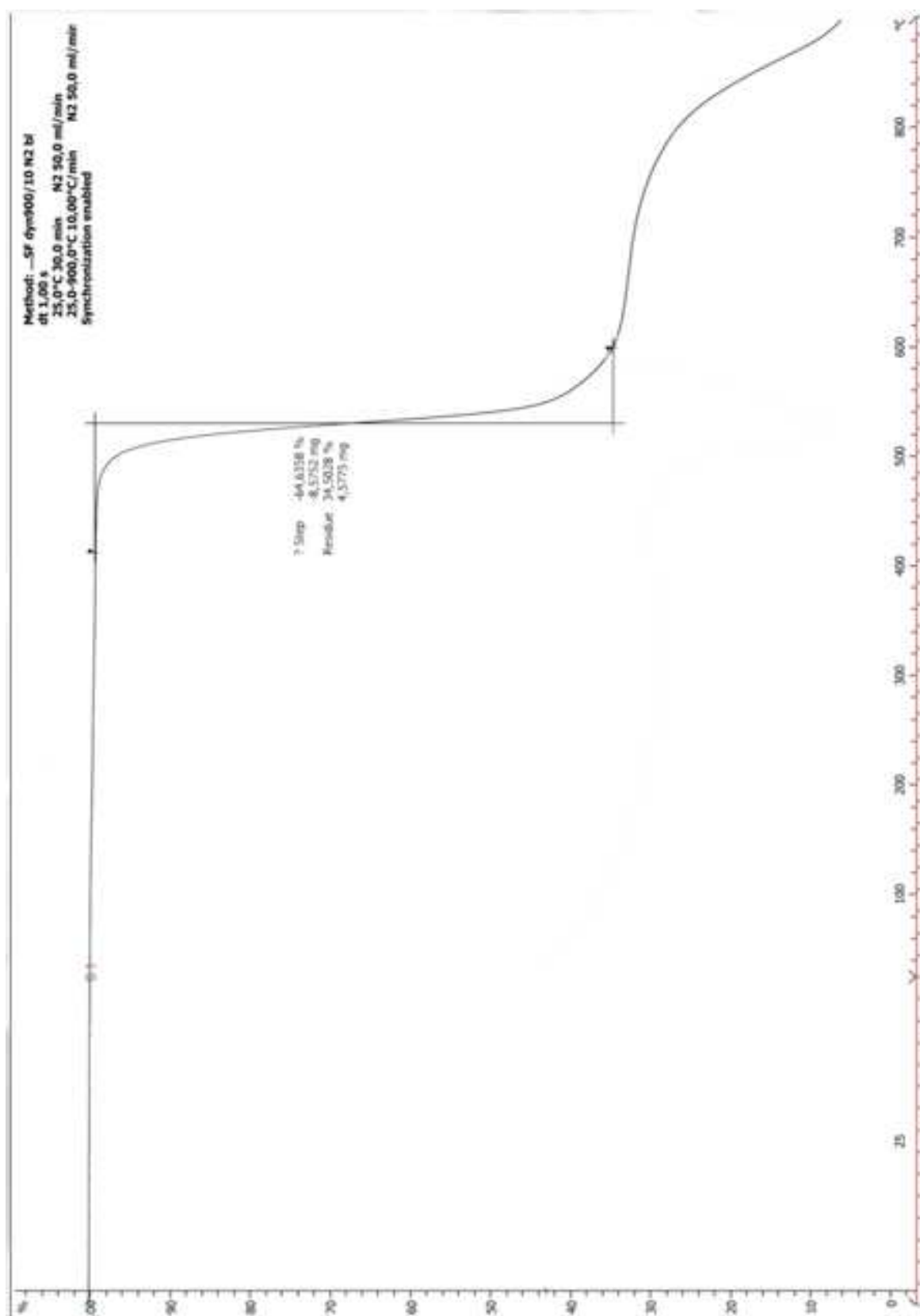
6.3.2. ^{31}P -NMR

PSF@IL

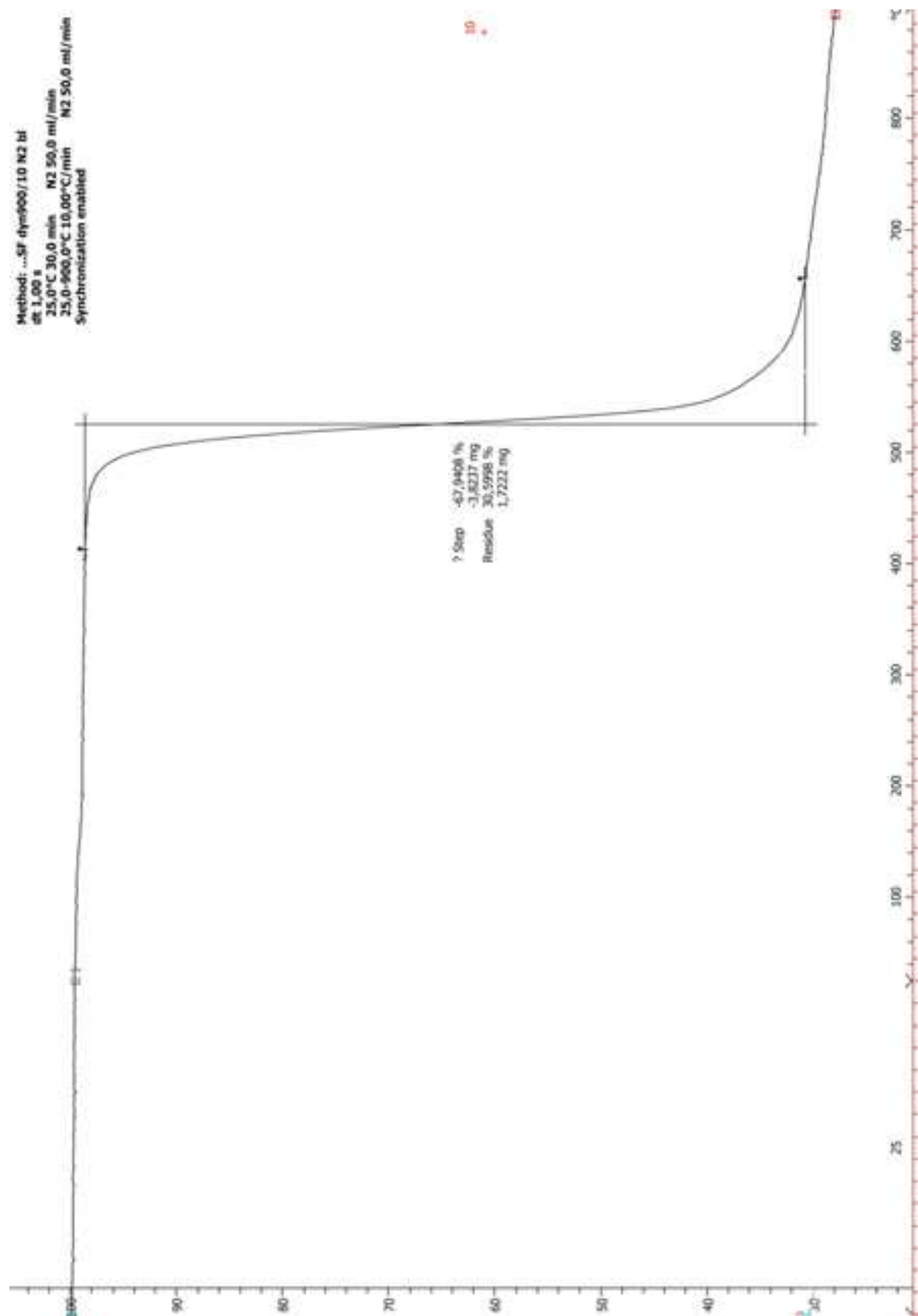


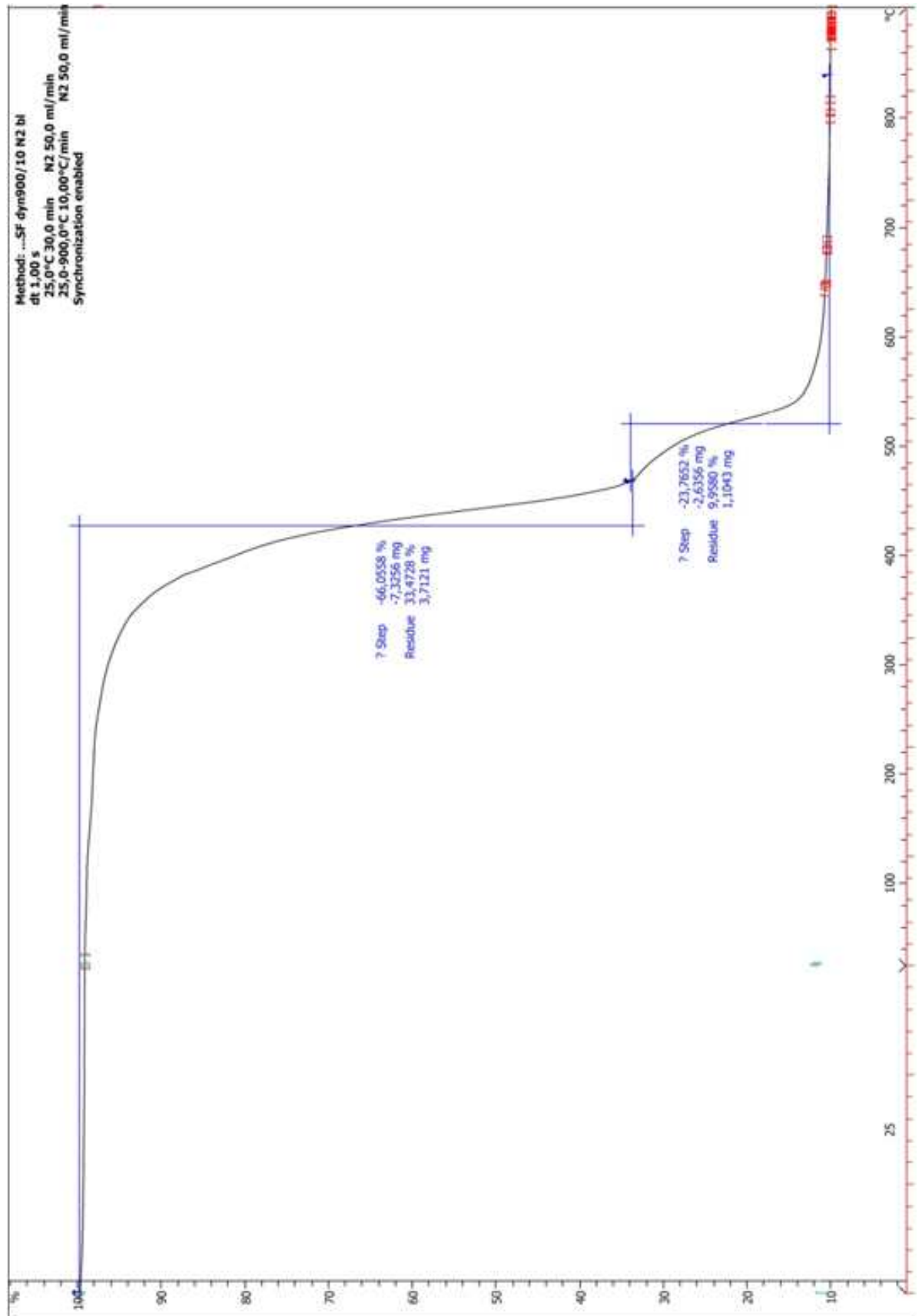
6.3.3. TGA

PSF – Sigma Aldrich



PSF@





6.4. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Bernhard Hajek
Geburtstag	12.04.1983
Geburtsort	Wien
Staatsbürgerschaft	Österreich
Familienstand	ledig

Schulbildung

1989 bis 1993	Volksschule Weidling
1993 bis 2001	BG/BRG Klosterneuburg
Juni 2001	Matura

Studium

Seit 2002	Studium der Allgemeinen Chemie an der Universität Wien
Herbst 2010	Beginn der Diplomarbeit

Berufliche Tätigkeiten

Mai bis Juli 2003	Eventmanagement, R&P Communications
Juli 2005	Messebetreuung, World Glaucoma Congress
Juli 2008 bis Feb. 2009	Backoffice, Kundenkontakt, AWD
Seit Juni 2009	Tätigkeit im Bereich der Umweltbildung und Öffentlichkeitsarbeit der EBS Wien