



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

Schwermetallextraktion aus wässrigen Lösungen mit
Hilfe von ionischen Flüssigkeiten auf Basis von
3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure

verfasst von / submitted by

Claudia Ellemunter

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

Wien, 2018 / Vienna, 2018

Studienkennzahl lt. Studienblatt

A 190 445 423

Studienrichtung lt. Studienblatt

Lehramt Biologie Chemie

Betreut von / Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa, Privatdoz

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS.....	1
DANKSAGUNG	3
1. EINLEITUNG	4
1.1 SCHWERMETALLE	4
1.1.1 Definition.....	4
1.1.2 Vorkommen und Verwendung.....	4
1.1.3 Wirkung.....	5
1.2 IONISCHE FLÜSSIGKEITEN.....	11
1.2.1 Eigenschaften.....	12
1.2.2 Verwendung.....	12
1.3 ZIELE DER ARBEIT	15
2. MATERIAL UND METHODEN.....	16
2.1 ATOMSPEKTROSKOPIE	16
2.1.1 Grundlagen Atomspektroskopie	16
2.1.2 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	16
2.2 RÖNTGENFLUORESCENZSPEKTROSKOPIE (XRF)	20
2.2.1 Grundlagen Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS)	20
2.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	20
2.3 TOTAL- UND DISSOLVED ORGANIC CARBON (TOC, DOC).....	23
2.4 VERWENDETE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN.....	25
2.5 SYNTHESE	28
2.6 EXTRAKTIONSVERSUCHE: ZEITVERSUCH - LEACHING	29
3. ERGEBNISSE	31
3.1 Zeitversuch Extraktion	31
3.2 Leaching	39

4.	DISKUSSION	46
	4.1 Extraktion.....	46
	4.2 Leaching.....	48
5.	LITERATURVERZEICHNIS.....	50
6.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	53
7.	TABELLENVERZEICHNIS.....	55
	ZUSAMMENFASSUNG	56
	ABSTRACT.....	58
	ANHANG	59
	MESSERGEBNISSE.....	62

DANKSAGUNG

Danke an dieser Stelle darf ich „Danke“ sagen an die vielen Menschen, die mich bei dieser Arbeit und im ganzen Studium unterstützt haben.

Ein großes Dankeschön geht dabei an meinen Betreuer Doz. Mag. Dr. Franz Jirsa der es mir ermöglicht hat diese Arbeit zu schreiben und immer ein offenes Ohr für all meine Fragen hatte, eine bessere Betreuung hätte ich mir gar nicht vorstellen können.

Danke auch an Philip Pirkwieser und Christof Plessl die auf alle Fragen eine Antwort, auf alle Probleme eine Lösung parat hatten und mir so eine wunderbare Zeit im Labor ermöglichten.

Meinen Eltern, Eva Maria Neumair und Werner Ellemunter gilt wohl der größte Dank. Sie haben mir dieses Studium ermöglicht und standen mit immer mit Rat, Tat und viel Geduld zur Seite. Danke auch an meine Geschwister Daniela, Babara, Fabian sowie an Julian Schwienbacher, meinen Lebensgefährten, der mir eine große Stütze ist und immer an mich geglaubt hat.

Vielen Dank auch an die vielen Menschen die mir während dieser wunderbaren Zeit zur Seite standen und nie aufgehört haben mich zu motivierten, ich kann gar nicht alle aufzählen. Danke vor allem an Anna Gius, Niels Cimpa, Leo Pokorny und Peter Schlüter.

1. EINLEITUNG

1.1 SCHWERMETALLE

1.1.1 DEFINITION

Der Begriff „Schwermetalle“ umfasst eine Gruppe von Spurenelementen die technisch und biologisch von Bedeutung sind. Dabei handelt es sich um Elemente, die eine Dichte von mehr als 5 g/cm^3 haben [1], [2]. Dies ist eine der vielen Definitionen für Schwermetalle von denen keine als von allen Disziplinen anerkannte gilt. Die Definition „toxische Metalle“ bzw. für die Umwelt toxisch [3], ist auch eine der geläufigen, allerdings nicht sehr zutreffend, da einige dieser Elemente wie zB. Kupfer, Zink, oder Eisen in geringen Mengen essentiell für Pflanzen und Tiere sind. In höheren Konzentrationen sind sie allerdings toxisch. Schwermetalle wie Cadmium, Quecksilber, Blei und Thallium sind in der Landwirtschaft, sowie für die menschliche Gesundheit, besorgniserregend [4].

1.1.2 VORKOMMEN UND VERWENDUNG

Die meisten Schwermetalle und ihre Verbindungen kommen in der Biosphäre nur in Spuren vor. In biologischen Kreisläufen sind sie meist nur in geringen Konzentrationen anzutreffen. In den Gesteinen der Erdkruste findet man sie vorwiegend in ionischer Form als Oxide, Sulfide und Carbonate oder in Silicaten eingeschlossen. Bereits in der Antike wurden Erze abgebaut, Metalle daraus gewonnen und verschieden eingesetzt. Durch den Abbau und die Verarbeitung gelangten sie vermehrt in die Atmosphäre, Hydrosphäre und auch in die Pedosphäre. Die Verfeuerung von Steinkohle, seit Beginn des industriellen Zeitalters, ist eine weitere anthropogene Quelle für Schwermetallemissionen. Oft werden Metalle in Sedimenten von Gewässern als schwerlösliche Salze akkumuliert. Saurer Regen oder bakterielle Tätigkeiten können sie aus Sedimenten herauslösen, wodurch sie für Pflanzen verfügbar werden und aufgenommen werden können. So gehen sie in die Nahrungskette und letztendlich auch in den menschlichen Körper über. Ein großer Teil der Schwermetalle im Abwasser wird im Klärschlamm zurückgehalten, der Rest kann durch die Flüsse bis ins Meer gelangen [4]. In den Sedimenten der Flüsse, Seen und Meere werden die Schwermetalle als schwerlösliche Salze zurückgehalten, bis sie eventuell wieder remobilisiert werden, um so über das Trinkwasser oder die Nahrungskette wieder zum Menschen zu gelangen. Neben den Sedimenten fungieren auch

Deponien, wo der schwermetallhaltige Klärschlamm und –Müll abgelagert wird, als Senken [5].

1.1.3 WIRKUNG

Metalle, die für Lebewesen notwendig sind, wie zB. Fe, Cu, Zn, gehören zu den essentiellen Spurenelementen. Essentielle wie auch nicht essentielle Schwermetalle können beim Menschen, sowie bei anderen Lebewesen, auch schon in leicht erhöhten Konzentrationen erhebliche Schäden hervorrufen. Die toxische Wirkung ist unter anderem abhängig davon, in welcher chemischen Form sie vorliegen, und von ihrer Löslichkeit in Wasser oder Fett [5].

Ist die Konzentration essentieller Schwermetalle in einem Organismus zu gering, treten Mangelerscheinungen auf. Die positive physiologische Wirkung zeigt bei bestimmten Konzentrationen ein Maximum. Diese physiologischen Wirkungsfunktionen sind spezifisch für jedes Schwermetall und Lebewesen. So zeigt beispielsweise Kupfer bei einer Konzentration von $10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ seine optimale physiologische Wirkung im menschlichen Organismus [2] [5]. Die physiologische Wirkung der Schwermetalle als Funktion ihrer Konzentration ist in Abbildung 1 noch einmal verdeutlicht.

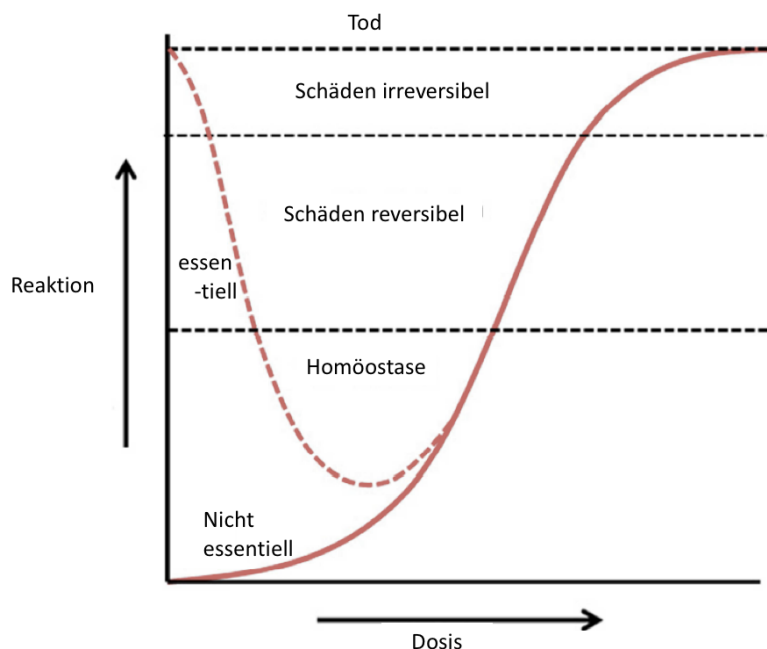


ABBILDUNG 1: SCHWERMETALLE UND DIE PHYSIOLOGISCHE REAKTION ALS FUNKTION DER DOSIS vgl. [44]

Über Luft, Trinkwasser, pflanzliche und tierische Nahrung nimmt der Mensch Schwermetalle auf. Dabei stammen etwa drei Viertel aller aufgenommenen Schwermetalle aus pflanzlicher, 20% aus tierischer Nahrung. Die restlichen 5% gelangen über die Atemluft in unseren Körper. Die Schwermetalle, die in der Nahrung enthalten sind, wie beispielsweise Blei, werden von der Magen-Darm-Wand resorbiert (ca.10%). Die Lunge resorbiert durchschnittlich 50% der Schwermetalle in der Atemluft. Feiner Staub nimmt dabei wesentlich mehr Schwermetalle auf als grobkörniger. Ins Blut gelangen insgesamt ca. 12% der Schwermetalle welche über die Nahrung und Atemluft aufgenommen werden. Akkumulieren die Schwermetalle in der Umwelt, kommt es dadurch auch zu einer erhöhten Anreicherung dieser im menschlichen Organismus. Vom Blut aus werden sie anschließend im Körper deponiert. Eingelagert werden Schwermetalle dann in Niere und Leber wie auch in Knochen und Zähnen, wo sie dann die Funktion beeinträchtigen und es auch zu Langzeitschäden kommen kann [5].

1.1.3 AUSGEWÄHLTE SCHWERMETALLE: VORKOMMEN, VERWENDUNG, WIRKUNG

Nickel kommt mit 0,01 Gew.-% in der Erdkruste vor, 10mg findet man im menschlichen Körper. Den höchsten Nickel-Gehalt entdeckt man in Niere, Leber und Lunge [6]. In Nahrungsmitteln findet man unter 2mg/kg, in einer Zigarette 2ng Nickel [7]. Nickel wird hauptsächlich, knapp 63% der Gesamtproduktion, als Legierungselement für rostfreien Stahl und anderen Nickel-basierten Legierungen, knapp 12%, verwendet. Aufgrund der Tatsache, dass Nickel gegen Luft, Wasser sowie einigen Säuren und Laugen beständig ist, wird es als Überzugsmetall auf metallischen Gegenständen verwendet. Man spricht von einer Vernickelung. Weitere Verwendungen für Nickel sind unter anderem die Stahllegierung, in der Gießerei und bei kupferbasierten Legierungen [8]. Auch bei Münzen, Knöpfen, Gürtelschnallen, Brillenfassungen und in der Schmuckherstellung spielt Nickel eine wichtige Rolle [7]. Wiederaufladbare Nickel-Cadmium und Nickel-Metall Batterien werden in Handys, Videokameras und Laptops verwendet [8]. Nickel aus dem Klärschlamm wird sehr gut von Pflanzen resorbiert. 35% von inhalierten Nickelstäuben werden, je nach Verbindung, in der Lunge resorbiert. Im Blut wird Nickel an Albumin und an L-Histidin gebunden. In Enzymen wie der Ni-Fe-CO-Dehydrogenase und der Urease kommt Nickel als aktives Zentrum vor. Nickelstäube sind stark kanzerogen und Dermatitis, aber auch asthmatische Symptome wie Pneumokoniosen (=Staublungen), sind die Folge [7]. Die krebserregende Wirkung von Nickeltetracarbonyl wurde in Tierversuchen bestätigt. Von Ni(CO)_4 wird im Blut CO abgespalten, welches sich dann an das Hämoglobin bindet. Durch die Lipophilie kann es überdies die Blut-Hirn-Schranke ohne Probleme passieren.

Nickel ist außerdem häufig Auslöser für Kontaktallergien, erkennbar durch allergische Hautreaktionen bei nickelsensitiven Personen [6].

Ruthenium gehört mit Rhodium, Iridium und Rhenium zu den seltensten nicht-radioaktiven Elementen überhaupt. Es kommt meistens mit anderen Platinmetallen vergesellschaftet vor. In der bedeutendsten Mine Bushveld/Südafrika beträgt der Ru-Anteil 8 bis 12% der gesamten Erzmenge. Man kennt zurzeit zwanzig Fundorte für elementares Ruthenium [9].

Ruthenium wird in der Krebsmedizin als Ru^{2+} und Ru^{3+} -Komplex als neues kanzerostatisches Mittel eingesetzt. Metastasen bei Lungen-, Brust- oder Hautkrebs werden besonders gut vom sogenannten NAMI-A-Komplex angegriffen, welcher aus zwei Ru^{3+} -Komplexen besteht [6]. Eine weitere Verwendung von Ruthenium findet man bei Festplatten. Dabei ist eine dünne

Ruthenium-Schicht, die zwischen der Speicherschicht (die aus Kobalt, Chrom und Platin besteht) und der magnetischen Schicht der Festplatte angeordnet. Das auf diesem Prinzip bestehende Speicherverfahren wird *Perpendicular Recording* genannt und ist seit einigen Jahren ein wichtiges Anwendungsgebiet von Ruthenium [9].

In dem Bakterium *Streptomyces staurosoreus* kommt der Komplex (R)-DW12 vor, in welchem Ru^{2+} als Zentralion auftritt. Er ist ein antibiotisches Mittel [6]. Im menschlichen und tierischen Körper kommt Ruthenium nicht vor, da es keine bekannte biologische Funktion hat. Wie bereits erwähnt, zeigen Rutheniumkomplexe aber in der Bekämpfung von Krebszellen Wirkung, da sie das Wachstum der Tumorzellen stoppen. Da Rutheniumkomplexe relativ inert sind, erreichen sie den Ort, wo die Liganden-Austauschreaktion stattfinden soll, ohne dass der Wirkstoff zerstört wird. Außerdem wird untersucht, ob sich verschiedene Ruthenium-Verbindungen eventuell zur Bekämpfung von Malaria eignen [9].

Platin – In der Erdkruste kommen die einzelnen Platin-Metalle nur zu einem Anteil von 10^{-6} – 10^{-7} Gew.-% vor. Drei Viertel der 200 Tonnen die jährlich an Platin gefördert werden kommen aus Südafrika. Platinmetalle kommen selten gediegen vor, meistens vergesellschaftet mit anderen Metallen der Platingruppe. Platin hat eine große Neigung zur Komplexbildung. Die Eigenschaft Wasserstoff und Sauerstoff zu absorbieren ist der Grund, warum Platin oft als Katalysator in verschiedenen chemischen Reaktionen verwendet wird, beispielsweise in der Elektroindustrie und als Autoabgaskatalysator. Platinnetze werden außerdem bei der Schmuckherstellung eingesetzt. In den Sechzigerjahren des 20. Jahrhunderts wurde überdies die zytostatische Wirkung des cis-Diammindichloridoplatins(II) entdeckt. Derzeit sind in der Tumormedizin vier Cisplatin-Komplexe zugelassen [6].

Die Verwendung der vier mittlerweile zugelassenen Cisplatin-Komplexe in Kombination mit der Chemotherapie, zeigt auch im fortgeschrittenen Stadium erhebliche Wirkung bei verschiedenen Krebsarten. So erhöht der Einsatz von Cisplatin-Komplexe beispielsweise bei Hodenkarzinomen die Heilungschance von 0% auf 80 bis 90 %. In den Zellen sind Thioplatin-Komplexe gebunden, in der Krebszelle, die einen niedrigeren pH-Wert aufweist, reagieren die freigesetzten Platinionen der Zytostatika mit der DNA der Krebszelle. Durch Quervernetzung der Guaninreste innerhalb es gleichen DNA-Stranges wird so die DNA geschädigt und die Replikation verhindert. [6]. Die Toxizität der Komplexe hemmt allerdings die Anwendungsmöglichkeiten. Übelkeit und Erbrechen sind Schäden die akut entstehen. Bei längerer Einnahme kommt es außerdem zur Überempfindlichkeit, sichtbar durch Ekzem-Bildung und Dermatitis, ototoxische (d.h. das Gehörorgan beeinträchtigende), aber auch

nephrototoxische Symptome. Überdies kommt es zur allergischen Reaktion, welche durch das Auftreten von Bronchialasthma sichtbar wird [7].

Quecksilber kommt in der Natur vor allem als HgS, Zinnober, vor. Der Anteil in der Erdkruste beträgt 8×10^{-6} Gew.-% [6]. Schon um 59 n.Chr. wurde Quecksilber zur Trennung von Gold und Silber verwendet [6]. Die entstandene Gold-Amalgam-Legierung wurde anschließend auf 600°C erhitzt, um das Quecksilber durch Destillation wiederzugewinnen [6]. Heute noch werden Quecksilber bzw. Hg-Verbindungen als Katalysatoren, in der Elektrotechnik und bei der Produktion von Chlor und Alkalilaugen verwendet [7]. Außerdem wird Quecksilber auch in der Produktion von Fungiziden, Zahnfüllungen (als Silberamalgam) wie auch in der Herstellung von Batterien, Sperrflüssigkeiten und Thermometern genutzt, wo es wegen seiner hohen Dichte und der linearen Wärmeausdehnung Anwendung findet [5]. Da Quecksilber hoch toxisch ist, wurde es früher auch zur Ungezieferbekämpfung und als Beizmittel der Saat verwendet [6].

Für Lebewesen ist Quecksilber stark toxisch, wobei lösliche Verbindungen toxischer sind als unlösliche und organische Hg(II)-Verbindungen giftiger als anorganische Hg(II)- und Hg(I)-Verbindungen. Quecksilber welches in Gewässer eingeleitet wird, wird von Mikroorganismen methyliert was zu einer erhöhten Humantoxizität führt. Im Blut kommt es dann als Methylquecksilber vor, der gefährlichsten Quecksilberverbindung. Die hohe Affinität zu Sulfhydrylgruppen bewirkt die Hemmung von Enzymen. Da die Verbindung hydrophob ist, wird sie zu einem hohen Anteil resorbiert. Der Komplex, den Methylquecksilber mit L-Cystein bildet, kann die gleichen Transportwege nutzen wie L-Methionin und passiert so die Blut-Hirn-Schranke. Nach der Aufnahme von Hg^{2+} werden 10 bis 20% im Darm resorbiert, bei Hg^+ sind es weniger als 2%. 80% der Hg^0 -Dämpfe werden von der Lunge aufgenommen und von der Katalase zu Hg^{2+} oxidiert. Anorganisches Quecksilber wird vor allem in Leber und Niere angereichert. Organische Quecksilberverbindungen verteilen sich im ganzen Gewebe, die Wirkung im Zentralnervensystem steht im Vordergrund bei organischen Quecksilbervergiftungen [6].

Blei kommt in der Erdkruste zu 0,0018% vor [6]. Es ist nicht essentiell, findet sich allerdings in allen abiotischen wie biotischen Systemen wieder und ist von allen Metallen in der Umwelt am weitesten verbreitet [2]. Erschlossen wird Blei aus Bleiglanz (PbS). Eingesetzt wurde es schon im Altertum, für die Herstellung von Gefäßen und Rohrleitungen, wie auch Küchengeschirr und Keramikglasuren. Die große Dehnbarkeit und die geringe Härte sind einige

der Gründe, warum Blei vielfach für Drähte verwendet und ausgewalzt wurde. Die Bleirohre, die früher fürs Trinkwasser verwendet wurden, werden durch sehr Carbonat-armes Wasser angegriffen, da Blei in Gegenwart von Luftsauerstoff mit Wasser zu toxischem $\text{Pb}(\text{OH})_2$ reagiert [6]. Bleilegierungen wurden als Letternmaterial in der Setzerei und bis 2005 als Bleigewichte zum Auswuchten der Autoreifen genutzt [6].

Blei wird verwendet für Akkumulatoren beispielsweise bei Kraftfahrzeugen, in der Farbindustrie und in der chemischen Industrie sowie früher bei der Herstellung von Antiklopfmitteln für den Otto-Motor. Ein großer Teil des eingesetzten Bleis wird wieder zurückgewonnen und wiederverwertet, bei den Blei-Akkus bis zu 90% [5].

Blei kann von Flechten akkumuliert werden, ist aber nicht wurzelgängig. Die Verweildauer im pflanzlichen Organismus beträgt dabei ca. einen Monat. Im Körper ersetzt Blei Calcium und wird daher in den Knochen und Zähnen als schwer lösliches Bleiphosphat abgelagert und gespeichert (Halbwertszeit 30 Jahre) [7]. Das eingelagerte Blei stört dabei die dreidimensionale Apatit-Struktur der Knochen. Auch Haare und Nägel speichern Blei indem es sich an das sulfidreiche Keratin bindet. Das Blei im Blut ist zu 90% an Hämoglobin assoziiert und stört so die Synthese, was zu einer Anämie führt. In der Leber ist es an Ferritin gebunden [6]. Verschiedene Enzyme werden durch Blei inaktiv, vor allem die Bildung von Erythrozyten ist davon betroffen, was das Risiko zur Anämie erhöht. Ist die Bleikonzentration im Blut sehr hoch, können die roten Blutkörperchen dadurch zerstört werden [5]. Bei einer chronischen Bleiexposition werden die motorischen Nervenfasern in ihrer Funktion gestört. Bei einem Blutspiegel von 500-700 $\mu\text{g Pb/l}$ kommt es zu einer Lähmung der oberen Extremitäten. Eine Lähmung der glatten Muskulatur führt im Dickdarm zu Koliken. Müdigkeit, Kopfschmerzen, Schwindel und Tremor sind weitere Symptome einer chronischen Bleiexposition [2].

1.2 IONISCHE FLÜSSIGKEITEN

Ionische Flüssigkeiten, oder auch „Ionic Liquids“ (ILs) genannt, sind Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100°C [10] [11].

Von K. Seddon wurde eine weitere Definition für den Terminus „ionische Flüssigkeiten“ eingeführt. Er bezeichnete sie als „*Flüssigkeiten die in ihrer puren Form nur aus Ionen bestehen*“ [14]. Diese Definition schafft es, ionische Flüssigkeiten von elektrolytischen Flüssigkeiten zu differenzieren, wo Ionen in einem Lösungsmittel gelöst sind. Durch die Verwendung verschiedener Anionen und Kationen ergibt sich eine große Vielfalt ionischer Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Eigenschaften [11] [13].

Auf der Suche nach tiefer schmelzenden Salzen, als die bis jetzt Bekannten, stieß man auf ionische Flüssigkeiten. Anfänglich wurden sie als Elektrolyte verwendet, da sie über eine lange Zeit stabil und nicht korrosiv sind. Um den Schmelzpunkt zu verringern, wurden zuerst eutektische Mischungen von verschiedenen anorganischen Salzen verwendet. Erst in zweiter Linie wurden die verwendeten Ionen variiert. Das 1888 beschriebene Ethanolammoniumnitrat von Gabriel gilt als die erste ionische Flüssigkeit (flüssig bei 52-55°C), das erste organische Salz mit einem Schmelzpunkt unter 100°C. 1914 publizierte Walden die Synthese von Ethylammoniumnitrat, einer Substanz die ihren Schmelzpunkt bei 12,5°C hat und damit die erste bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit ist [14]. Walden erkannte, dass das größere organische Kation der Grund für den niedrigen Schmelzpunkt ist [15].

1980 entdeckte man Chloroaluminat-basierte Salze, kombinierte sie mit verschiedenen Kationen und konnte auch hier nachweisen, dass die Länge der organischen Kationen der Grund für den sehr niedrigen Schmelzpunkt war [15].

Die Tatsache, dass ionische Flüssigkeiten unter 100°C flüssig sind, öffnet verschiedene neue Einsatzmethoden. Dies ist auch der Grund, warum sie in so vielen verschiedenen Feldern eingesetzt werden: Von der Verwendung als Ansatzstellen von Batterien in der elektrochemischen Synthese, als Lösungsmittel in der anorganischen, organischen und Polymer-Synthese, als Co-Lösungsmittel bei bioanalytischen Prozessen, über den Einsatz als Lösungsmittel oder Additive bei Trennprozessen sowie Schmiermittel usw. [14]. Außerdem werden sie auch als Katalysatoren für verschiedene chemische Reaktionen eingesetzt [12].

Kationen die verwendet werden sind meist Stickstoff-basierend, allerdings werden des Öfteren auch Phosphor-Kationen verwendet, die zu einer höheren Stabilität beitragen. Der Terminus „ionische Flüssigkeiten“ wird immer häufiger mit der „green chemistry“ in Verbindung gebracht. Ob man ionische Flüssigkeiten als „grüne Lösungsmittel“ bezeichnen kann, muss von Fall zu Fall entschieden werden. So sind Faktoren wie biologische Abbaubarkeit, Toxizität und

Recycling einige der Punkte, die diesbezüglich noch geklärt werden müssen. Einige der 12 *Principles of Green Chemistry*, wie die Reduzierung der Nummer der Reaktionsschritte, die Minimierung des Energieverbrauchs und die Senkung des Materialverbrauchs, werden jedoch oft schon erreicht [15].

1.2.1 EIGENSCHAFTEN

Die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten sind breitgefächert. Sie haben einen sehr geringen Dampfdruck (Nichtflüchtigkeit) [12]. Eine weitere Charakteristik ist die thermische Stabilität sowie die elektrische Leitfähigkeit. Die elektrochemische Stabilität gegenüber Oxidations-/Reduktionsmitteln, die hohe Wärmekapazität, die guten Löseeigenschaften, die große Variationsbreite in Eigenschaften wie Polarität, Mischungsverhalten, Viskosität (10–3000 mPas), Dichte und Schmelzpunkt, sind weitere Gründe, warum ionische Flüssigkeiten in vielen Feldern eingesetzt werden können. Außerdem sind sie geeignet zur Flüssig-Flüssig-Phasentrennung, haben einen großen Flüssigbereich und wirken häufig korrosionshemmend [13] [15].

Die oft sehr hohe Viskosität von ILs bei Raumtemperatur ist das Resultat von starken intermolekularen Wechselwirkungen wie Van der Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und Coulomb-Kräfte. Durch Mischen der ionischen Flüssigkeit mit molekularen Lösungsmitteln wird die Viskosität verringert. Das bringt allerdings eine Erhöhung des Dampfdrucks und der Entflammbarkeit mit sich [15].

Eine der herausragenden Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten ist die Tatsache, dass die Eigenschaften eingestellt werden können. In diesem Zusammenhang wird oft die Bezeichnung „task-specific ionic liquids“ (TSIL), also „aufgabenspezifisch“, verwendet [16]. Beschrieben werden damit ionische Flüssigkeiten, die, je nach Anwendung, eine funktionelle Gruppe am Alkylrest beinhalten. Im Falle der Metallextraktion handelt es sich hier beispielsweise um komplexbildende funktionelle Gruppen. Die Bezeichnung wird heute allerdings in erweiterten Bereichen verwendet, die sich nicht mehr nur auf die Extraktion von Metallen beziehen [15].

1.2.2 VERWENDUNG

Die Einsatzgebiete von ionischen Flüssigkeiten sind durch die vielfältigen Eigenschaften breit gefächert. Der geringe Schmelzpunkt ist beispielsweise einer der Gründe, warum sie als sogenannte pharmazeutische Salze Verwendung finden. Dabei sind Kation oder Anion durch

einen aktiven pharmazeutischen Wirkstoff ersetzt. Durch den tiefen Schmelzpunkt können die Wirkstoffe so in flüssiger Form in den Körper gelangen, da die Kristallstruktur nicht entstehen kann. Im Verhältnis zu organischen Lösungsmitteln bieten ionische Flüssigkeiten eine hervorragende Alternative in der Katalyse, verschiedenen Synthesereaktionen, Extraktionen und Gastrennung. Interessant sind ionische Flüssigkeiten auch in der Aufarbeitung von Biomasse. Biomasse ist, abhängig von der Herkunft, eine komplexe Mischung von Zellulose, Hemizellulose, Keratin, Lignin, Chitin und weiteren Inhaltsstoffen. Die Bestandteile sind in organischen Lösungsmitteln kaum löslich, daher ist die Trennung schwierig. Durch ionische Flüssigkeiten können in diesem Verfahren qualitativ hochwertigere Produkte erhalten werden [15].

Die Biotechnologie ist ein weiterer Einsatzort von ionischen Flüssigkeiten, bei der sie als Stabilisatoren für Enzyme und Proteine, aber auch für DNA und RNA fungieren. In diesem Zusammenhang beinhalten die ILs meist einen kleinen Wasseranteil, sie werden „hydrated ILs“ genannt [15].

Einzigartige Lösungseigenschaften und die gute elektrochemische Stabilität sind außerdem der Grund, warum ionische Flüssigkeiten beim Recycling und Verarbeiten der seltenen Erden Verwendung finden. Diese Elemente der dritten Nebengruppe (Ausnahme Actinium) und die Lanthanoide haben sehr spezifische Eigenschaften und Fähigkeiten, sind aber sehr selten. Ionische Flüssigkeiten können in ihrer Funktion als Ionentauscher diese aus den Salzen lösen und als Medium fungieren, aus welchem dann das reine Metall erhalten wird. Für die dazu verwendete Technik wurden früher hoch schmelzende Salze verwendet. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten erleichtert heutzutage die Handhabung ungemein [15].

Ein weiterer Einsatzort für ionische Flüssigkeiten in ihrer Eigenschaft als elektrochemisch stabile Substanzen ist die Elektrolyse von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Besonders in der Verwendung von Wasserstoff als Treibstoff werden ionische Flüssigkeiten als Medium für die Synthese der Katalysatoren eingesetzt. Ionische Flüssigkeiten verbessern die Oxidationsreaktion im Wasser und verringern eine Überspannung, was sie auch zum zentralen Punkt bei der Verwendung von Metall-Luft-Batterien macht [15].

Die Möglichkeit als Lösungsmittel für Stoffe eingesetzt zu werden, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, ist ein Vorteil. Die Bezeichnung „ionothermal-Synthese“ bezeichnet eine Synthese, bei der ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel und als strukturlenkendes Mittel eingesetzt werden. Daraus resultierende Eigenschaften sind beispielsweise ein niedriger Dampfdruck und eine gute thermische Stabilität.

In unserem Fall werden ionische Flüssigkeiten als Extraktionsmittel genutzt. Die Variierbarkeit der Eigenschaften ist der Grund dafür, dass ionische Flüssigkeiten auch bei diffizilen Trennproblemen eingesetzt werden können [13].

1.2.2.1 TASK-SPECIFIC ILS ZUR SCHWERMETALLEXTRAKTION

Wie in Kapitel 1.2.2 aufgezeigt, gibt es viele unterschiedliche Verwendungsmöglichkeiten von ionischen Flüssigkeiten. Studien beschreiben die Extraktion von seltenen Erden [17], Plutonium [18], wie auch von Schwermetallen, die toxikologisch von Bedeutung sind [19]. Die Extraktionen werden meist als flüssig/flüssig-Extraktionen durchgeführt. Dabei gibt es mehrere Mechanismen, die die Extraktion der Metalle aus der wässrigen Lösung beschreiben können. Diese sind Ionenaustausch, neutrale Extraktion oder neutrale Co-Extraktion [20].

Findet ein Ionenaustausch statt, geht das Kation der ionischen Flüssigkeit in die wässrige Phase über, während das Metall an die ionische Flüssigkeit gebunden wird. Dies würde das Leaching, also das Lösen der ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Phase, erklären. Das Leaching schränkt die Anwendbarkeit der TSILs stark ein. Neutrale Extraktion findet statt, wenn Metallionen einen Komplex mit den Anionen bilden und dieser Komplex in die ionische Flüssigkeit übergeht. Eine neutrale Co-Extraktion findet statt, wenn ein Transfer von Anionen und Kationen in die Phase der ionischen Flüssigkeit stattfindet, die Nettoladung der Lösung ändert sich dabei nicht.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung eines Komplexes, wo das Anion der ionischen Flüssigkeit als Chelat-Bildner fungieren würde. TSILs mit einem hydrophoben Kation und einem Anion welches hydrophil genug ist um in der wässrigen Phase über zu gehen, beinhalten funktionelle Gruppen zur Komplexbildung eines Metall-Ions [20].

Dies wurde vor allem bei Cyphos® IL 101 beobachtet. Allgemein gibt es aber noch wenig Informationen den genauen Extraktionsmechanismus betreffend [16].

Neben der biologischen Abbaubarkeit spielt auch das Leaching eine große Rolle um ILS weiterhin als umweltfreundliche „Green solvents“ bezeichnen und einsetzen zu können [16] [21].

1.3 ZIELE DER ARBEIT

Aus den vorangegangenen Seiten ist ersichtlich, dass die Belastung der Schwermetalle in der Umwelt, wie auch in wässrigen Lösungen, neue Extraktionsmethoden erfordert. Ionische Flüssigkeiten bieten ein sehr breites Forschungsfeld und eignen sich sehr gut zur Extraktion diverser Schwermetalle.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden neu synthetisierte ionische Flüssigkeiten auf der Basis von Hydroxynaphthalincarbonsäure wie auch Thiosalicyl- und Anthranilsäure auf ihre Eignung zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen untersucht.

Verwendet wurden also insgesamt fünf verschiedene ionische Flüssigkeiten:

1. Methyltrioctyl-ammonium-3-Hydroxy-2-naphtoat [N₁₈₈₈][HNA]
2. Methyltrioctyl-phosphonium-3-Hydroxy-2-naphtoat [P₁₈₈₈][HNA]
3. Trihexyltetradecyl-phosphonium-3-Hydroxy-2-naphtoat [P₆₆₆₁₄][HNA]
4. Methyltrioctyl-phosphonium-Anthranilat [P₁₈₈₈][ANT]
5. Methyltrioctyl-phosphonium-Thiosalicylat [P₁₈₈₈][TS]

Dazu wurden nach einem vorangegangenen Screening, bei dem nach 24h geschaut wurde ob die Metalle extrahiert werden, einige der ausgewählten Schwermetalle näher untersucht. Die Untersuchung erfolgte über einen zeitlichen Verlauf der Extraktion von insgesamt 24 Stunden. Die Änderung des pH-Wertes über den Zeitraum der Extraktion hinweg wurde dokumentiert. Ein weiterer Punkt der untersucht wurde, war das Leaching der jeweiligen Flüssigkeiten bei den Extraktionsversuchen. Auch hier wurde über einen zeitlichen Verlauf festgestellt, wie viel von der ionischen Flüssigkeit in die wässrige Phase über geht.

Ziel der Arbeit war das Extraktionsvermögen der ILs hinsichtlich Nickel(II), Ruthenium (III), Platin (IV), Quecksilber (II) und Blei (II) sowie das Leaching der ionischen Flüssigkeiten zu ermitteln.

2. MATERIAL UND METHODEN

2.1 ATOMSPEKTROSKOPIE

2.1.1 GRUNDLAGEN ATOMSPEKTROSKOPIE

In der Atomspektroskopie werden über die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit isolierten Atomen qualitative sowie quantitative Hinweise erhalten. Es wird der energetische Zustand von äußeren Elektronen geändert, wodurch eine Wechselwirkung entsteht [22]. Ist die Strahlung, die dabei zur Anregung dient, im UV- und sichtbaren Bereich, werden die Valenzelektroden angeregt.

Bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts entdeckten Wollaston (1802) und Fraunhofer (1815) unabhängig voneinander dunkle Linien im kontinuierlichen Spektrum der Sonne. Die Bedeutung der *Fraunhoferschen Linien* wurden dann später, 1859-1861, von Bunsen und Kirchhoff aufgeklärt. Sie erkannten, dass die beobachteten Linien von freien Atomen herrührten und nicht von Verbindungen. Wurde das Licht bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert, wird es bei ebendieser auch wieder emittiert. Sie entdeckten, dass die gemessenen Lichtspektren charakteristisch für eine Art von Atom sind [23].

2.1.2 ATOMABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE (AAS)

Dass ein Atom die emittierte Strahlung gleichzeitig auch spezifisch absorbieren kann, ist die Grundlage der AAS. Dabei wird die Probe zuerst in freie Atome überführt. Durch Anregung verlassen die Elektronen dann den Grundzustand. Dieser angeregte Zustand dauert ca. 10^{-8} Sekunden. Fällt das Elektron wieder in den Grundzustand zurück, wird die Energie, die absorbiert wurde, als Strahlung identischer Wellenlänge emittiert [22]. Die Lichtquelle ist dabei beispielsweise eine Hohlkathodenlampe. Ein Monochromator filtert anschließend die gewünschte Wellenlänge. Detektiert wird mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Die folgende Abbildung zeigt den Aufbau eines AAS-Gerätes [23].

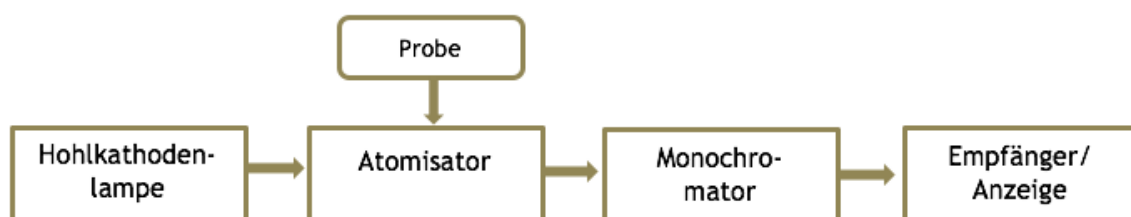


ABBILDUNG 2: ANORDNUNG BEI DER ATOMABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE vgl. [23]

Durch ein Quarzfenster trifft die erzeugte Strahlung der Hohlkathodenlampe (HKL) auf den Atomisator in dem sich die Probe befindet [23].

Die Atomisierungseinheit hat die Aufgabe die Probe in gasförmige Atome im Grundzustand zu überführen. Dabei ist die Leistungsabhängigkeit des Verfahrens vom Wirkungsgrad der Atomisierung abhängig [22]. Eine Möglichkeit, wie die Atomisierung stattfinden kann, ist die Verwendung eines Graphitrohres.

2.1.2.1 GRAPHITROHR-AAS (GF-AAS)

Bei der Graphitrohr-AAS wird die Probe elektrothermisch in einer Graphitrohrküvette atomisiert, welche sich im Strahlengang des Spektrometers befindet. Es werden nun einige Mikroliter Probe automatisch in das Graphitrohr eingebracht und durch programmiertes Aufheizen atomisiert. Der genaue Aufbau eines längsbeheizten Graphitrohres ist in Abbildung 3 verdeutlicht [25].

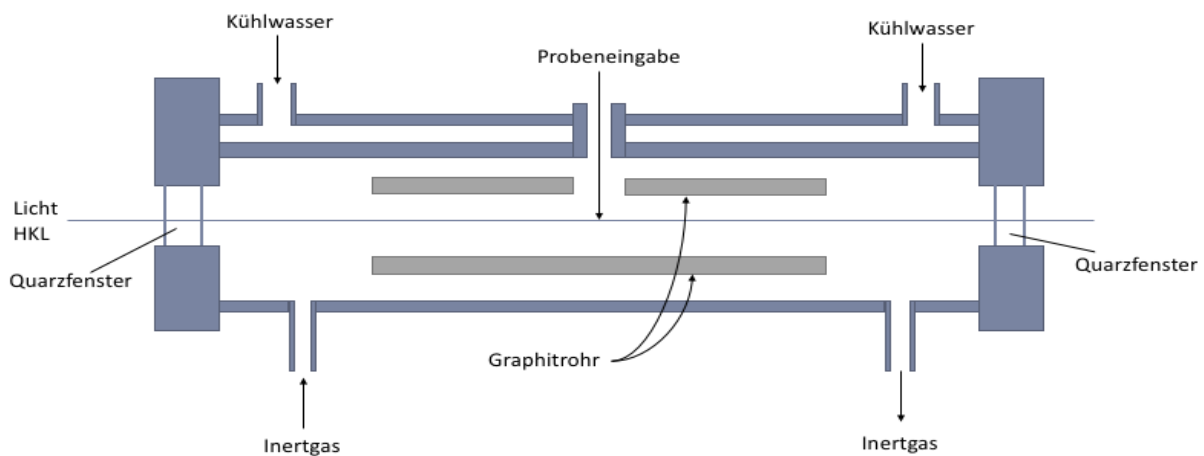


ABBILDUNG 3: FUNKTIONSSKIZZE GRAPHITROHROFEN [25]

Der Ofen ist an zwei Elektroden angeschlossen. Durch variable Spannung erwärmt sich das Rohr, wodurch Temperaturen von bis zu 3000°C erreicht werden können. Die Widerstandsheizung ermöglicht dabei eine sehr genaue Temperatureinstellung. Bei flüssigen oder gelösten Proben wird der Messzyklus in vier Phasen unterteilt, beginnend mit der Trocknungsphase, in der das Lösungsmittel langsam verdampft wird. Dies geschieht oft in zwei Teilschritten. Es folgt die Phase der Vorbehandlung, auch als Veraschung bezeichnet [22]. Der Schritt der Veraschung hat mehrere Vorteile: Die Matrixeffekte werden verringert indem leichtflüchtige Stoffe verbrennen oder verdampfen, die ablaufenden Zersetzungsreaktionen führen zu einer Abspaltung von Kristallwasser, Hydroxide werden dehydriert, Anionen die

leicht zersetzt werden, wie Nitrat, werden abgespalten. Außerdem werden Probenbestandteile reduziert: Metallionen zum Metall, Sulfat- zu Sulfidionen. Allerdings bilden sich auch Carbide mit dem Ofenmaterial oder Oxide die schwer flüchtig sind, diese können die Verdampfung beeinträchtigen [23]. Der Analyt wird anschließend in der Atomisierungsphase in gasförmige Atome überführt. In der abschließenden Ausheizphase wird das Graphitrohr von schwerflüchtigen Begleitsubstanzen gereinigt. Während des Prozesses wird der Graphitrohrföfen mit Inertgas, meist Argon, gespült um eine Oxidation mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden. Durch den Gasstrom werden die leicht flüchtigen Stoffe während der Trocknungsphase aus dem Ofen befördert. Während der Messung wird der Schutzgasstrom reduziert um längere Aufenthaltszeiten der Atomwolke dichte zu erhalten [22].

2.1.2.2 DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG GRAPHITROHR AAS

Zur Messung der Ru-Proben wurde das Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometer PinAAcle 900Z der Firma Perkin Elmer verwendet. In diesem Gerät wird in einem querbeheizten Graphitrohr atomisiert, siehe Abbildung 4. Die fünf Punkte enthaltende Kalibrierfunktion erstellt das Messsystem durch die Messung der Absorption der Kalibrierstandards selbst. Nachdem die beiden Trockenschritte vorüber sind, kommt es bei 1300°C zur Pyrolyse. Die Atomisierung erfolgt bei 2400°C bevor der anschließende Clean-Out-Schritt bei 2550°C die Messung beendet. Ruthenium wurde bei einer Wellenlänge von 372,8 nm gemessen. Der Temperaturverlauf der Messung ist in Abbildung 5 grafisch dargestellt.

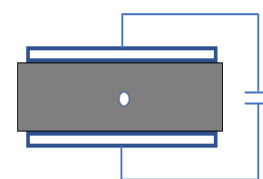
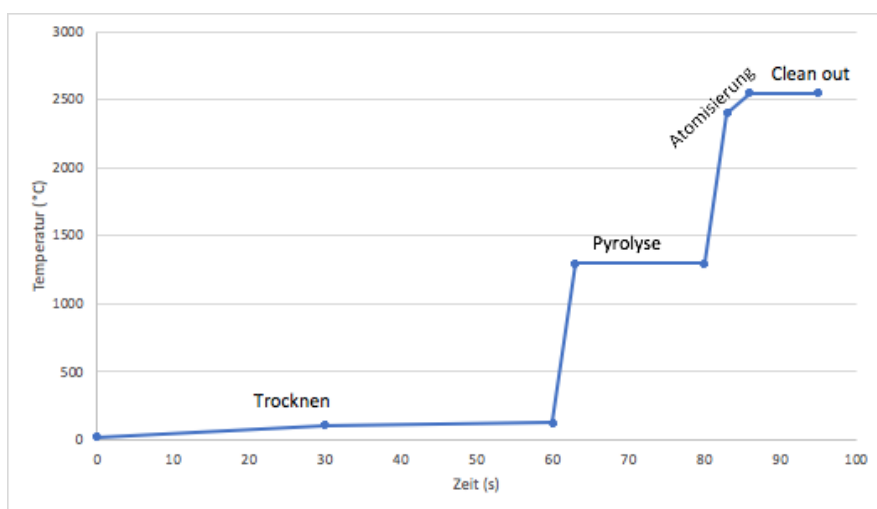


ABBILDUNG 4:
GRAFITROHR
QUERBEHEIZT
[43]

ABBILDUNG 5: TEMPERATURVERLAUF DER ATOMISIERUNG GRAPHITROHROFEN

2.1.3.1 KALTDAMPF-AAS (CV-AAS)

Quecksilber hat bei Raumtemperatur bereits einen sehr hohen Dampfdruck von 10-20 mg Hg/m³ Luft. Das ermöglicht Hg ohne vorgeschaltete Atomisierungseinrichtung via AAS zu bestimmen. Dafür muss allerdings das Quecksilber in Verbindungen zu elementarem Quecksilber reduziert und in die Gasphase gebracht werden [24]. Zur Reduktion von Hg²⁺ zu Hg⁰ wird Natriumborhydrid verwendet [25]. Der entstandene Quecksilberdampf wird in eine Absorptionszelle eingeleitet und dort analysiert. Eine weitere Eigenschaft von Quecksilber, die sich die Analytik zunutze macht, ist die Bildung von Amalgamen mit Metallen. Dabei wird der Quecksilberdampf über ein Netz aus Gold geleitet, als Amalgam angereichert und anschließend analysiert [22]. Abbildung 6 zeigt den Aufbau eines Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometers [26].



ABBILDUNG 6: SKIZZE CV-AAS VGL. [26]

2.1.3.2 DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG CV-AAS

Die Quecksilberanalyse erfolgte direkt nach dem die Proben zentrifugiert wurden mit dem Flow Inject Mercury System (FIMS) 400 von Perkin Elmer via Kaltdampfabsorptions-spektroskopie. Die Proben wurden dabei 1:10 bzw. 1:100 verdünnt. Die Kalibriergerade wurde über fünf Standardlösungen von 1 bis 10 µl Hg/l analysiert. Der Korrelationskoeffizient der Kalibriergerade lag dabei immer über 0,9996. Mit dieser Methode wird eine Nachweisgrenze von 0,1 µg/l Hg erreicht. Durch das Fließinjektions-Prinzip werden der Carrier und das Reduktionsmittel NaBH₄ über peristaltische Pumpen ins System gebracht. Bei der FILL-Position wird ein Teil der Probe in den Schlauch gesogen. Schaltet das Ventil auf INJECT um, wird die Probe über den Carrier zum Mischbereich gebracht wo das Reduktionsmittel hinzukommt. Danach wird die flüssige von der gasförmigen Fraktion getrennt und mit Hilfe des Argon-Carriers das gasförmige Quecksilber zur Absorptionszelle gebracht wo es detektiert wird [26].

2.2 RÖNTGENFLUORESZENZSPEKTROSKOPIE (XRF)

2.2.1 GRUNDLAGEN ATOMFLUORESZENZSPEKTROSKOPIE (AFS)

Die Atomfluoreszenzspektroskopie hat ein hohes Nachweisvermögen und eine hohe Empfindlichkeit. Der große lineare Arbeitsbereich sowie die hohe spektrale Selektivität, die geringen Kosten und die Einfachheit des Systems sind weitere Punkte, wieso die AFS verwendet wird. Dabei werden auch hier durch Atomisierung freie Atome gebildet. Es kommt zur Strahlungsabsorption, also einer Anregung der Atome, und anschließend zur Emission der Strahlung als Fluoreszenzstrahlung, welche gemessen wird. Die Atome, die durch die Strahlung angeregt werden, emittieren dabei elementspezifisch. Damit die Anregungsstrahlung nicht miterfasst wird, ist der Aufbau nicht geradlinig. Strahlungsanregung und Beobachtungsrichtung liegen in einem Winkel von 180° zueinander. Der Detektor befindet sich meist unter der Strahlungsquelle oder in einem Winkel von 90° [22].

2.2.2 RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die Atome durch energiereiche primäre Röntgenstrahlung angeregt. Im Röntgenbereich emittieren die Atome dann ihrerseits eine Fluoreszenzstrahlung. Die Wellenlänge dieser ist für jedes Element charakteristisch. Durch die photoelektrische Adsorption entsteht eine Lücke. Das Elektron in der nächst höheren Schale fällt beim Übergang in den Grundzustand in diese Lücke. Die Energiedifferenz, die dabei vollständig als Röntgenstrahlung abgegeben wird, wird Röntgenfluoreszenz genannt. Die Linien im emittierten Spektrum werden den Schalen entsprechend nach K- L- und M-Serien geordnet, in welche der Elektronenübergang erfolgt ist. Die unterschiedlichen Intensitäten der Linien sind auf die quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeiten zurückzuführen. Das Element wird über die Energien bzw. Wellenlängen identifiziert. Die Energie der Röntgenstrahlung ist unabhängig vom Bindungszustand der untersuchten Elemente, da die Elektronenübergänge in der inneren Schale stattfinden [22]. Die Strahlungsintensität ist dabei von der Menge der Atome abhängig, die gleichzeitig angeregt wurden. Das ist der Grund warum RFA auch zu quantitativen Nachweisen verwendet werden kann. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist verbrauchsfrei und erfordert nur geringe Probenmengen [25].

2.2.2.1 TOTALREFLEXIONS-RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE (TXRF)

Durch Verwendung der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse können störende Matrixeffekte weitestgehend beseitigt werden. Da der Primärstrahl kaum Streuung am Trägermaterial erzeugt und so die Untergrundstrahlung drastisch reduziert wird. Durch die doppelte Anregung von dem einfallenden und den reflektierenden Strahl, ist der Nachweis sehr empfindlich und erzielt auch bei kleinen Probenmengen gute Ergebnisse. Damit ist TXRF auch für die Spurenanalyse interessant geworden. Die niedrigen Nachweisgrenzen ergeben sich durch den Einstrahlwinkel der Strahlung. Das Verfahren ist energiedispersiv und damit geeignet zur Multielementanalyse [22]. Der Röntgenstrahl, die Anregungsquelle, trifft dabei unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion, $0,04^\circ$ bis $0,12^\circ$, auf die Probenoberfläche, welche als sehr dünner Film auf einem optisch poliertem Träger aufgebracht ist. Zur Quantifizierung wird der Film mit einem internen Standard versetzt. Die Röntgenstrahlung ist dabei monochromatisch und parallelisiert und dringt nur wenige Nanometer ein. Dadurch, dass die anregende Strahlung fast vollständig reflektiert wird, und der einfallende sowie der reflektierte Strahl die Probe anregen, kommt es zur Fluoreszenz mit sehr hoher Ausbeute [27]. Der genaue Aufbau eines TXRF-Gerätes ist in Abbildung 7 skizziert [27].

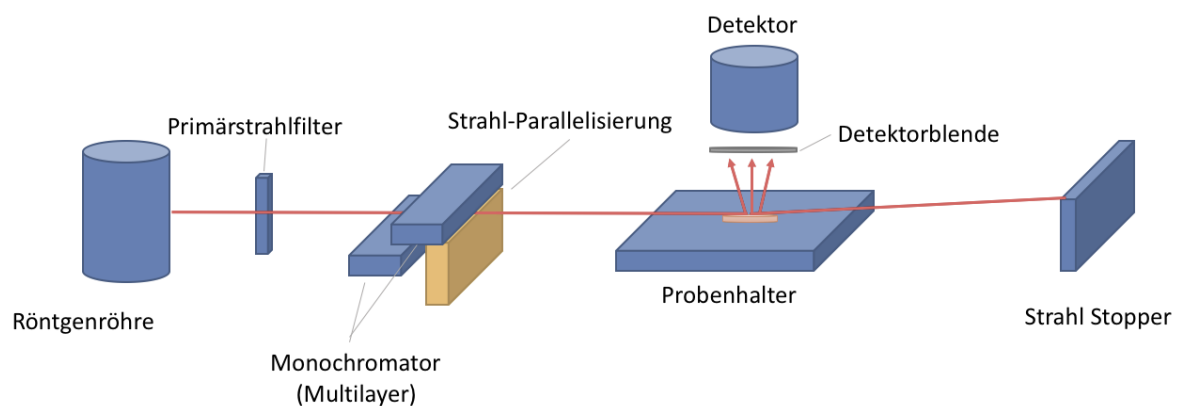


ABBILDUNG 7: SKIZZE TXRF-GERÄT [27]

2.2.2.2 DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG (TXRF)

Die Analyse von Blei und Platin erfolgte mit dem TXRF-Gerät Picofox von Bruker. Dazu wurde 1ml der Proben nach dem Zentrifugieren mit 1ml des Mangan-Standards (Konz. 10mg/l als interner Standard) versetzt und mit 0,1ml Polyvinylalkohollösung (Konzentration von 0,3g/l), im Eppendorf-Tube vermischt. 10 μ l wurden auf eine Quarzglasscheibe pipettiert und

unter einer Wärmelampe getrocknet. PVA sorgte dabei für eine gleichmäßige Trocknung. Jede Probe wurde für 200 Sekunden gemessen. Vor jedem Gebrauch wird vom Gerät eine gain correction mit einem Arsen-Standard durchgeführt. Nach der Messung werden die verwendeten Platten gereinigt, silikonisiert und können nach dem Blindmessen, welches anzeigt ob sie auch wirklich gut gereinigt sind, wiederverwendet werden.

2.3 TOTAL- UND DISSOLVED ORGANIC CARBON (TOC, DOC)

Mit dem TOC-Wert wird der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff bestimmt, er gilt damit als Summenparameter für Verunreinigung durch organische Stoffe in einem Gewässer. Zur Erfassung wird hierbei Kohlenstoff als Strukturbestandteil der Verbindungen genutzt. Der vorhandene Kohlenstoff wird möglichst vollständig oxidiert und das Kohlendioxid, dass dabei entsteht, gemessen. Die Oxidation wird in einem Hochtemperaturofen unter Sauerstoffzufuhr durchgeführt. Unter Verwendung von Katalysatoren werden Temperaturen von 450°C bis 1200°C erreicht. Die hohen Temperaturen sind notwendig, um auch die Oxidation von sehr stabilen Substanzen sicher zu stellen. Neben CO₂ enthält das Verbrennungsgas auch H₂O, N₂ und NO_x. Solche und andere Fremdgase werden durch Absorptions- oder Adsorptionsfallen getrennt, das Gas gekühlt und getrocknet. Dabei wird besonders darauf geachtet Kondensationsverluste zu vermeiden [22].

Die Messung vom organischen Kohlenstoff (total organic carbon TOC, dissolved organic carbon DOC) wurde im Zuge dieser Arbeit verwendet, um das Leaching, also das Ausbluten der ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung, nachvollziehen zu können. Der Wert gibt damit an, wieviel von der ionischen Flüssigkeit in die wässrige Phase übergegangen ist. Gemessen wird mittels Direktmethode. Die Probe wird zunächst angesäuert um den anorganischen Kohlenstoff umzusetzen und damit aus der Probe zu entfernen. Übrig bleibt der nicht ausblasbare organische Kohlenstoff (NPOC „non purgeable organic carbon“). Anschließend wird bei 720°C die Probe verbrannt und so mit Hilfe eines Al₂O₃/Pt Katalysator in CO₂ überführt. Der Kohlenstoffwert wird durch einen NDIR-Gassensor (nicht dispersiven Infrarotsensor) bestimmt. Wird die Probe vorher filtriert oder zentrifugiert erhalten wir den gelösten organischen Kohlenstoff, den DOC-Wert. Dazu wurden Filter mit einer Porengröße von 0,2 µm verwendet [28].

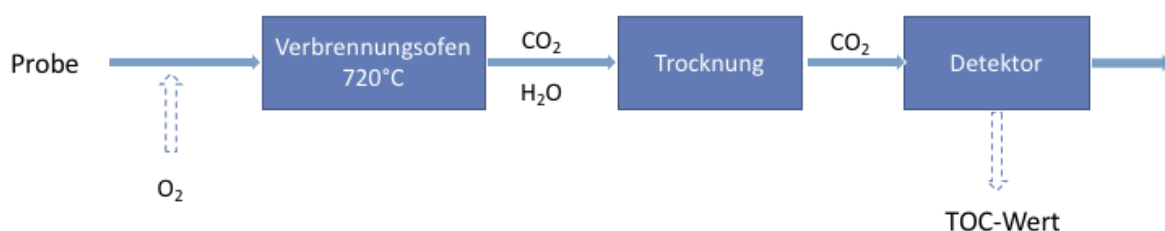


ABBILDUNG 8: SKIZZE TOC-MESSUNG [42]

2.3.1 DURCHFÜHRUNG DER MESSUNG (DOC)

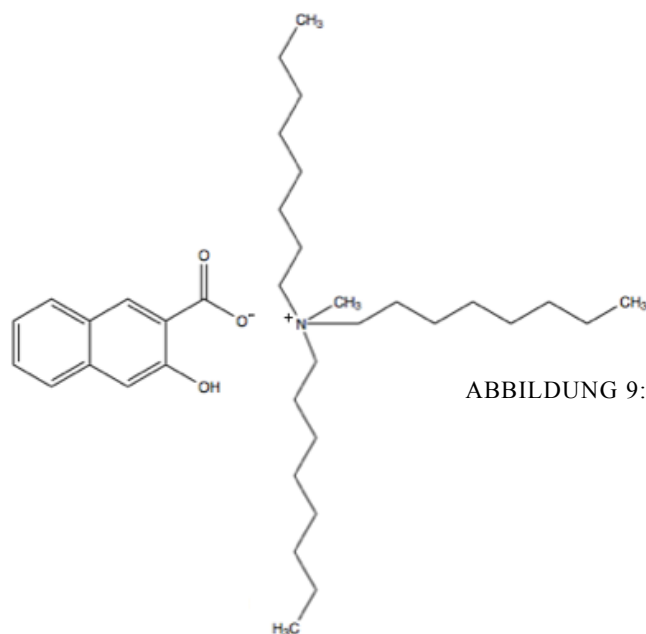
Der DOC-Wert, und somit das Leaching der ILs, wurde mit einem TOC-V CPH+TNM-1 – Gerät von Shimadzu gemessen. Die Extraktionslösungen wurden nach der entsprechenden Zeit abdekantiert und anschließend zentrifugiert. Die Proben mit den ILs [P₁₈₈₈][ANT] und [P₁₈₈₈][TS] wurden aufgrund der Trübheit der Lösung zusätzlich mit einem 0,2 µm PTFE Filter von Macherey-Nagel filtriert.

Im Gerät wurden die Extraktionslösungen mit HCl angesäuert, um den anorganischen Kohlenstoff zu entfernen (siehe 2.3) und anschließend gemessen. Die Proben wurden dabei 1:6 bzw. 1:12 verdünnt um messbare Konzentrationen zu erhalten.

Durch den DOC-Wert kann nun die Konzentration der ionischen Flüssigkeit in der Lösung berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass Anion und Kation gleichermaßen leachen.

2.4 VERWENDETE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN

Es wurden fünf verschiedene ionische Flüssigkeiten verwendet. Das Anion der ersten drei verwendeten Flüssigkeiten ist: 3-Hydroxy-2-Naphthoat. Piph001 hat N_{1888} , also Trioctylmethyllumonium, als Kation, siehe Abbildung 9. Die Verbindung ist ein rot-oranges Wachs welches den Schmelzpunkt bei 77°C hat. Abbildung 10 zeigt Piph002, welches als Kation P_{1888} , Trioctylmethylphosphonium hat. Diese IL ist ein gelb/braunes Wachs mit einem Schmelzpunkt von 65°C. Piph003, dargestellt in Abbildung 11, ist eine braun-orange-dunkle, sehr viskose Flüssigkeit. Als Precursor wurde Cyphos® IL101, P_{66614} , ein Trihexyl(tetradecyl)phosphonium verwendet [29].

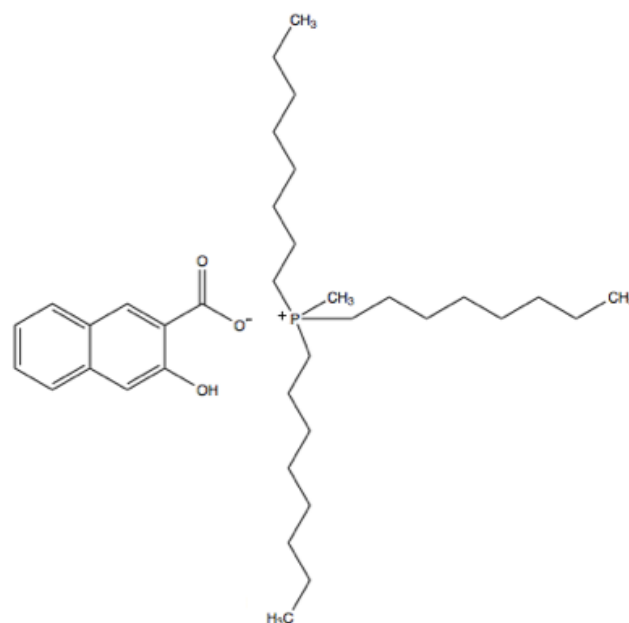


„Piph001“

Schmelzpunkt: 77°C

rot-oranges Wachs

ABBILDUNG 9: $[N_{1888}][HNA]$

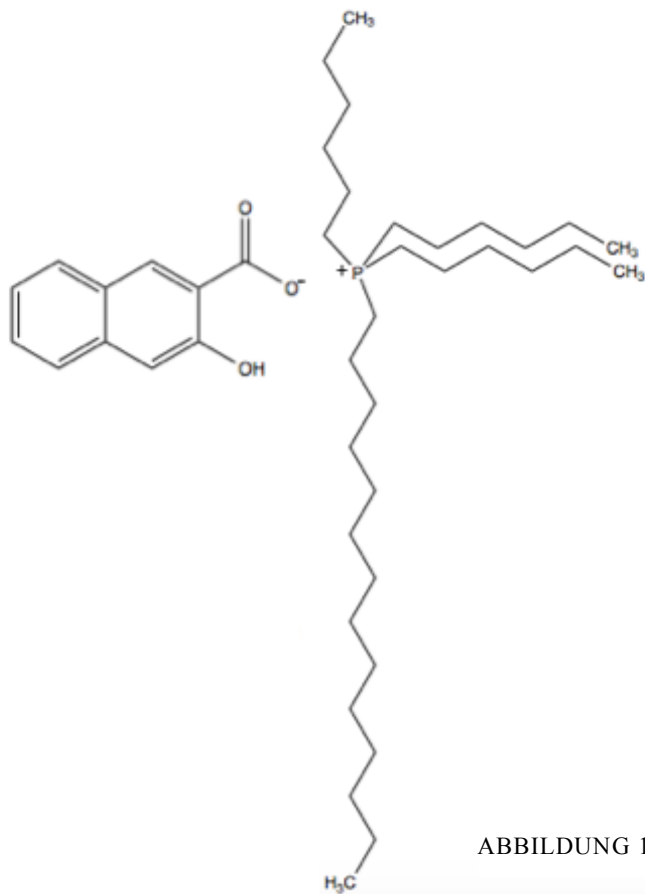


„Piph002“

Schmelzpunkt: 65°C

gelbes Wachs

ABBILDUNG 10: $[P_{1888}][HNA]$



„Piph003“
sehr viskos
Braune Flüssigkeit

ABBILDUNG 11: $[P_{66614}][HNA]$

Das Kation der anderen zwei ILs ist P_{1888} , Trioctylmethylphosphonium. Als Anion werden Anthranilat, Abbildung 12, und Thiosalicylat, Abbildung 13, verwendet. Diese ionischen Flüssigkeiten wurden von Frau Sonja Platzer neu synthetisiert.

„Sopl583“
orange Flüssigkeit

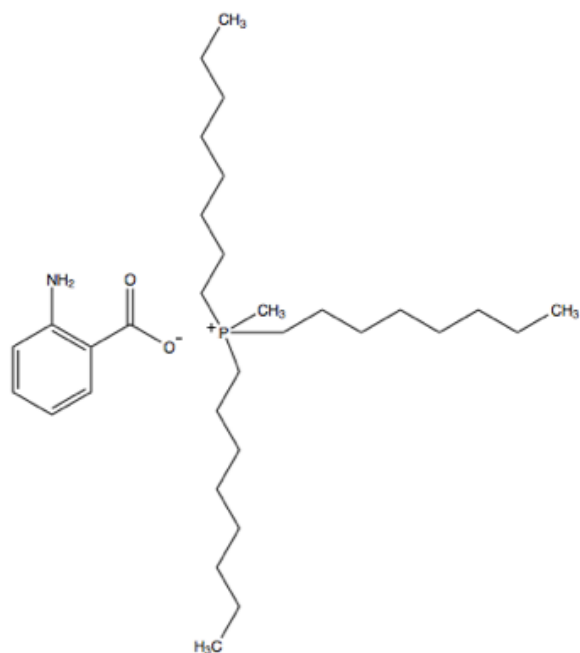
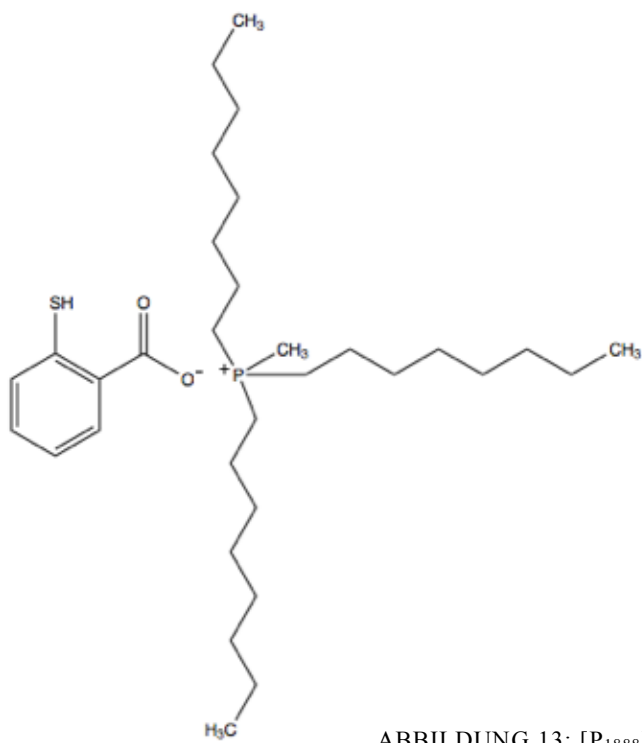


ABBILDUNG 12: $[P_{1888}][ANT]$



„Sopl584“
Hellgelbe Flüssigkeit

ABBILDUNG 13: [P₁₈₈₈][TS]

2.5 SYNTHESE

Drei ionische Flüssigkeiten wurden im Laufe der Arbeit nachsynthetisiert. Die Synthese erfolgt wie in der Publikation von Pirkwieser et al. beschrieben [29].

Die erhaltenen Substanzen wurden mit einem NMR-Gerät von Bruker analysiert. Die Auswertungen dazu finden sich im Anhang.

2.6 EXTRAKTIONSVERSUCHE: ZEITVERSUCH – LEACHING

Für die Extraktionsversuche wurden Feedlösungen der jeweiligen Metalle hergestellt. Dazu wurden aus 1000mg/l Elementlösungen 10mg/l Standards hergestellt. Die Feedlösungen für Ruthenium, Quecksilber und Blei waren in 3%iger HNO_3 und die Lösung für Platin in 3%iger HCl . Verdünnt wurde dabei mit Wasser, Millipore Mili-Q Advantage A10. Die Standards waren von folgenden Herstellern: Nickel und Blei von Fluka Analytical, Ruthenium von Sigma-Aldrich, Quecksilber von Roth und Platin von VWR. Anschließend wurde, nachdem die Lösungen auf 1mg/l verdünnt wurden, mit NaOH (50% von Sigma-Aldrich) der pH-Wert auf 3,5 eingestellt.

100mg der ionischen Flüssigkeit wurden in Glasvials eingetropft. Dabei wurden die wachsartigen ILs zunächst in einem Wasserbad etwas über den jeweiligen Schmelzpunkt erhitzt und mit einem Einwegspatel in das Vial getropft. Anschließend wurden 5ml der Metall-Lösung dazugegeben und mit Parafilm verschlossen. Dabei wurden immer Triplicates hergestellt die anschließend bei 300 U/min auf dem Schüttler Vibramax 100 von Heidolph gerüttelt wurden. Anfangs wurde immer ein 24h Versuch gemacht. Bei dem sog. Screening soll herausgefunden werden, ob die Metalle messbar extrahiert werden. War dies der Fall, wurde der Versuch noch einmal angesetzt indem jede Stunde ein Triplicate vom Rüttler genommen und untersucht wurde. Dies geschah sechs Stunden lang und dann nach 24h.

4ml der Lösung wurden abdekantiert und bei 4000U/min für 10min in der Zentrifuge Heraeus Megafuge 1.0R zentrifugiert. Anschließend wurden die Metall-Konzentrationen gemessen. Das geschah, je nach Metall mittels Graphitrohr-AAS, Kaltdampf-AAS oder Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Details der Messungen sind in Kapitel 2.1 ff. beschrieben. Um die äußeren Einflüsse und das Verhalten des Schwermetalls in Lösung überprüfen zu können, wurden außerdem 5ml der Feedlösung in einem Glasvial ohne ionische Flüssigkeit mitgeschüttelt und gemessen. Berechnet wurde die Extraktionseffizienz wie folgt:

$$\text{Extraktionseffizienz (\%)} = \frac{c_{\text{ref,aq}} - c_{\text{x,aq}}}{c_{\text{ref,aq}}} \times 100$$

Dabei ist $c_{\text{ref,aq}}$ die Konzentration des Metalls in der Referenzprobe ohne ILs und $c_{\text{x,aq}}$ die gemessene Konzentration in der Lösung nach der jeweiligen Extraktionszeit.

Außerdem wurde das Leaching der ionischen Flüssigkeiten bestimmt. Dies geschah über den DOC-Wert mit dem TOC-V CPH+TNM-1 – Gerät von Shimadzu.

Dazu wurden 2ml der zentrifugierten Lösung verwendet. Gemessen wurde wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben.

Die Werte sind in den folgenden Abbildungen und Tabellen immer als Prozentwerte angegeben. Berechnet werden die Werte wie folgt:

$$Leaching (\%) = \frac{\Delta DOC * V}{m_{ILS}} * 100 * C_K$$

Dazu wird der gemessene DOC-Wert mal dem verwendeten Volumen (in unserem Fall 5ml), gerechnet und durch die Masse der eingewogenen ILs geteilt, hier 100mg. Der Kohlenstofffaktor wird für jede ionische Flüssigkeit ausgerechnet, indem der Kohlenstoffanteil der Verbindung berechnet und in Prozent angegeben wird. Die genauen Werte können in der Tabelle 1 nachgelesen werden.

IONISCHE FLÜSSIGKEIT	KOHLENSTOFFFAKTOR C_K (%)
[N₁₈₈₈][HNA]	77,8
[P₁₈₈₈][HNA]	75,4
[P₆₆₆₁₄][HNA]	76,9
[P₁₈₈₈][ANT]	73,6
[P₁₈₈₈][TS]	71,5

TABELLE 1: KOHLENSTOFFFAKTOR IN %

Ein weiterer Parameter der ermittelt wurde, war die Änderung des pH-Wertes welche über den gesamten Verlauf der Messung protokolliert wurde. Gemessen wurde mit dem pH-Meter Lab 850 von SI Analytics.

Bei drei ionischen Flüssigkeiten, [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA], wurde das Extraktionsvermögen von den fünf Metallen Nickel, Ruthenium, Platin, Quecksilber und Blei untersucht. Bei den ionischen Flüssigkeiten [P₁₈₈₈][ANT] und [P₁₈₈₈][TS] wurde das Extraktionsvermögen der Metalle Nickel, Platin und Blei geprüft.

3. ERGEBNISSE

3.1 ZEITVERSUCH EXTRAKTION

Die Extraktionseffizienz (EE) für alle fünf ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich der jeweiligen Metalle sind in den Tabellen 2 bis 5 enthalten. Außerdem sind die Ergebnisse grafisch in den folgenden Abbildungen dargestellt. Blei und Platin wurden von allen fünf ionischen Flüssigkeiten extrahiert. Bei den anderen Metallen sind nur jene ionischen Flüssigkeiten dargestellt, die sich gut zur Extraktion eigneten.

Nickel

Nickel wurde von [P₁₈₈₈][ANT] und [P₁₈₈₈][TS] gut extrahiert. Aufgrund mangelnder Verfügbarkeit der ionischen Flüssigkeiten wurde beschlossen, trotz gutem Extraktionsvermögen bezüglich Nickel, den Zeitversuch nicht durchzuführen. Für [P₁₈₈₈][ANT] wurden nach 24h 84% extrahiert, bei [P₁₈₈₈][TS] waren die Werte nach 24h unter der Nachweisgrenze. Es wurden somit >99% Nickel von [P₁₈₈₈][TS] aus der wässrigen Lösung extrahiert.

Auch konnte man eine Veränderung des pH-Wertes beobachten. Bei [P₁₈₈₈][ANT] betrug der pH-Wert, der anfangs auf 3,5 eingestellt wurde nach den 24h 6,8. Der pH-Wert der wässrigen Lösung mit [P₁₈₈₈][TS] stieg auf 6,4.

Ruthenium

Ruthenium wurde nur von zwei ionischen Flüssigkeiten extrahiert. $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ eigneten sich sehr gut für die Extraktion. Nach weniger als drei Stunden wurden schon nahezu 100% des Metalls extrahiert. Der pH-Wert erhöhte sich dabei im Zuge der Extraktion von 3,5 auf 7,3 bei $[N_{1888}][HNA]$ und auf 4,5 bei $[P_{1888}][HNA]$.

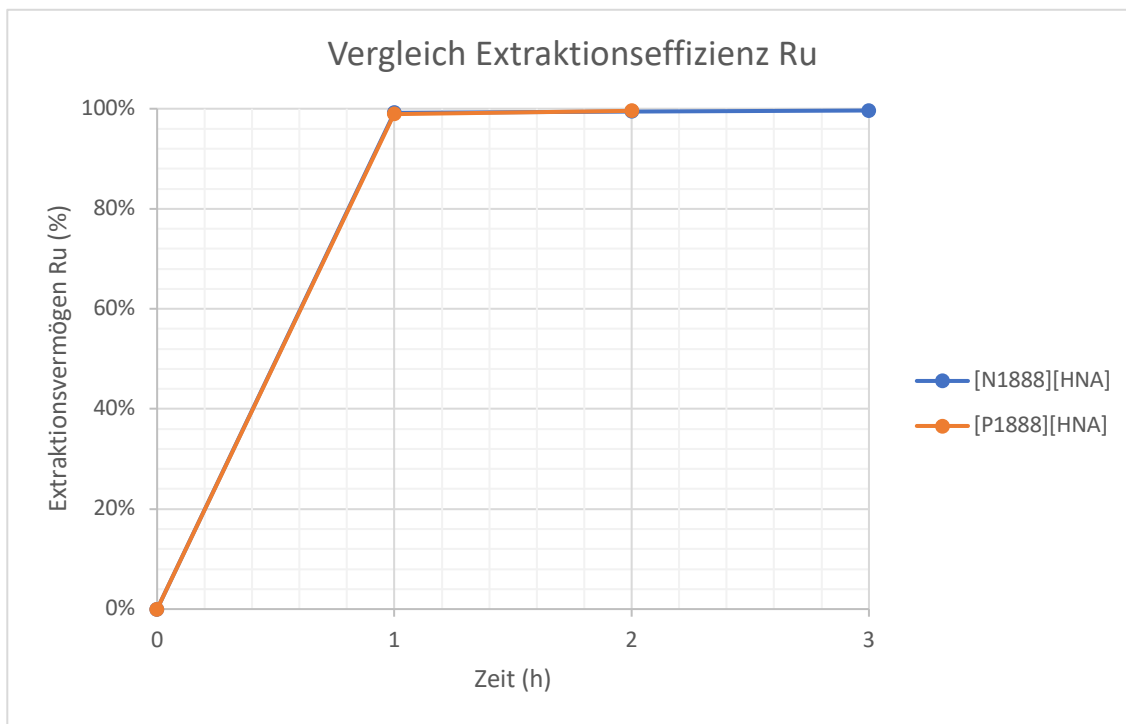


ABBILDUNG 14: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON $[N_{1888}][HNA]$ UND $[P_{1888}][HNA]$ FÜR RUTHENIUM

Ru	$[N_{1888}][HNA]$		$[P_{1888}][HNA]$	
	EE MW (%)	STAW (%)	EE MW (%)	STAW (%)
1	99,2	0,2	99,0	0,00
2	99,5	0,0	99,6	0,00
3	99,6	0,0	-	-

TABELLE 2: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON $[N_{1888}][HNA]$ UND $[P_{1888}][HNA]$ FÜR RUTHENIUM

Platin

Hinsichtlich der Extraktion von Platin waren alle fünf ionischen Flüssigkeiten mit einer Extraktionseffizienz von bis zu 97% sehr gut geeignet. Die Werte können in Tabelle 3 nachgelesen werden. Bei $[P_{1888}][TS]$ waren die Extraktionswerte bereits nach drei Stunden unter der Nachweisgrenze. Der pH-Wert änderte sich dabei von den anfangs eingestellten 3,5 auf 5. Ebenfalls $[P_{1888}][ANT]$ zeigte eine sehr gute Extraktionseffizienz für Platin. Hier wurde nach vier Stunden bereits alles extrahiert. Auch bei der Extraktion mit dieser ionischen Flüssigkeit stieg der pH-Wert. In diesem Fall von den anfänglichen 3,5 auf 7,2. $[N_{1888}][HNA]$ erreichte, zusammen mit $[P_{1888}][HNA]$ schon nach zwei Stunden eine Extraktion von ca. 95%. Dabei änderte sich auch hier der pH-Wert. War er in der zweiten Stunde von 3,5 auf 5,5 gestiegen betrug der Wert am Ende 6 bei $[N_{1888}][HNA]$. Bei $[P_{1888}][HNA]$ sind die Werte ähnlich, 5,7 nach zwei, 6,4 nach sechs Stunden. Nach vier Stunden erreichte die Extraktion durch $[P_{66614}][HNA]$ 95%. Auch hier gab es Veränderungen des pH-Wertes, wenn auch nicht so starke Änderungen wie bei den anderen ionischen Flüssigkeiten. Er stieg von 3,5 auf 4.

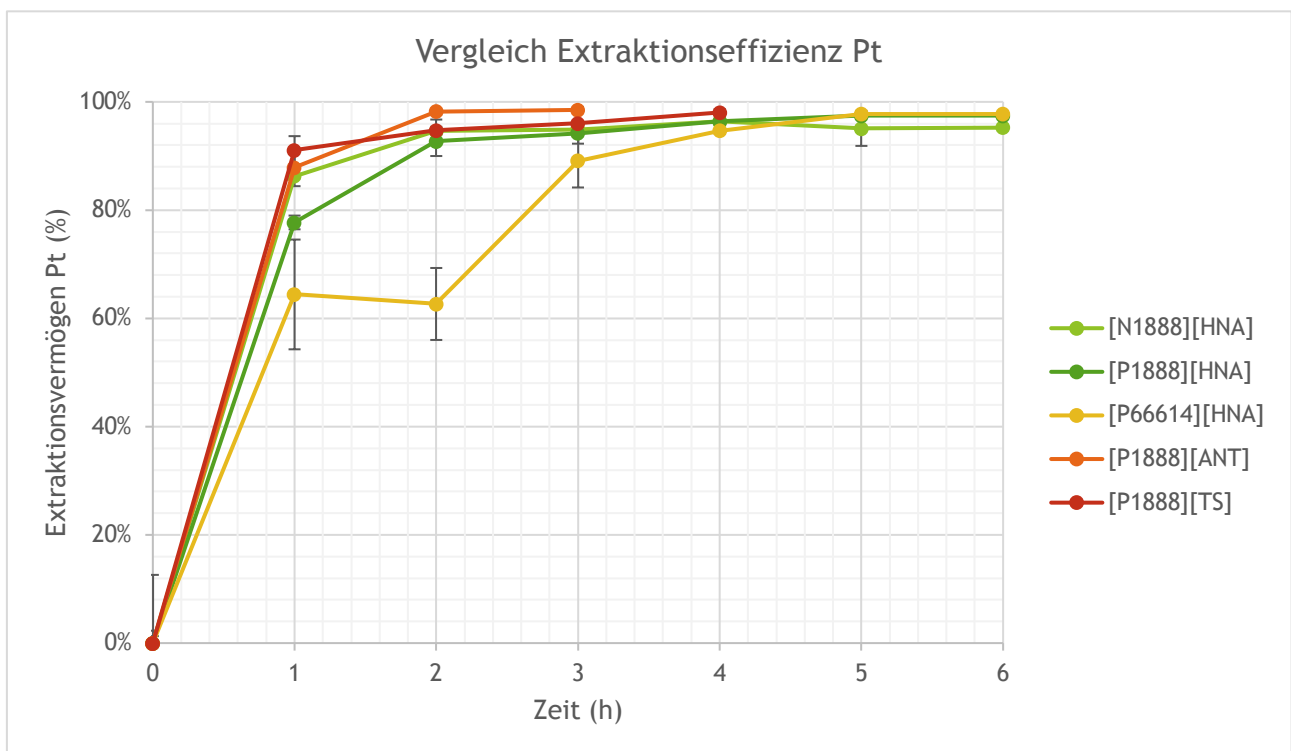


ABBILDUNG 15: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$, $[P_{66614}][HNA]$, $[P_{1888}][ANT]$ UND $[P_{1888}][TS]$ FÜR PLATIN

Pt	[N₁₈₈₈][HNA]		[P₁₈₈₈][HNA]		[P₆₆₆₁₄][HNA]		[P₁₈₈₈][ANT]		[P₁₈₈₈][TS]	
Zeit (h)	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW (%)
1	86,3	1,3	77,7	2,3	64,4	12,6	87,9	3,4	91,1	2,6
2	94,6	0,4	92,7	1,3	62,7	10,1	98,2	0,5	94,7	2,0
3	94,9	0,6	94,2	2,7	89,1	6,6	98,5%	0,6	96,0	2,1
4	96,4	0,2	96,4	1,9	94,7	5,0	-	-	98,0	0,0
5	95,1	2,2	97,5	0,0	97,8	0,0	-	-	-	-
6	95,3	3,2	97,5	0,0	97,8	0,0	-	-	-	-

TABELLE 3: EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA], [P₆₆₆₁₄][HNA], [P₁₈₈₈][ANT] UND [P₁₈₈₈][TS] FÜR PLATIN

Quecksilber

Bei der Extraktion von Quecksilber konnten für alle drei getesteten ionischen Flüssigkeiten gute Extraktionswerte nachgewiesen werden. Bei $[P_{1888}][HNA]$ wurden bereits nach sechs Stunden 96% vom Quecksilber extrahiert. Dabei stieg der pH-Wert von 3,5 auf 5. Bei $[N_{1888}][HNA]$ konnten nach sechs Stunden schon gut über 90% extrahiert werden. Auch hier änderte sich der pH-Wert von 3,5 auf 6,7. Auch bei der Extraktion konnte Änderung des pH-Wertes beobachtet werden. Der Wert stieg nach einer Stunde bereits von 3,5 auf 6, sank jedoch im Laufe der Extraktion auf 5,4.

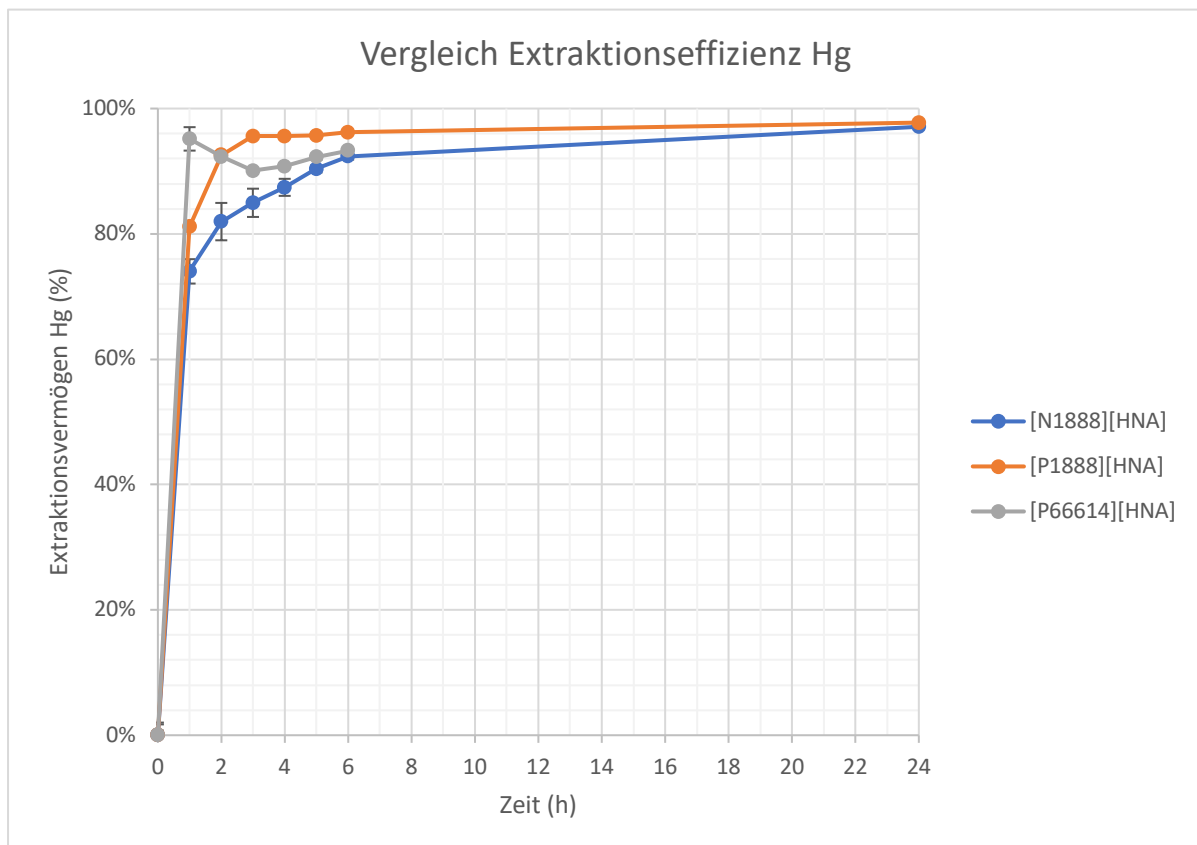


ABBILDUNG 16: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON $[N_{1888}][HNA]$ $[P_{1888}][HNA]$ $[P_{66614}][HNA]$ FÜR QUECKSILBER

Hg	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
Zeit (h)	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW (%)
1	74,0	0,7	81,2	1,7	95,2	2,0
2	82,0	1,9	92,6	0,3	92,3	1,9
3	85,0	3,0	95,6	0,1	90,1	0,1
4	87,4	2,3	95,6	0,4	91,8	0,3
5	90,4	1,4	95,7	0,2	92,3	0,3
6	92,4	0,6	96,2	0,2	93,3	0,4
24	97,1	0,5	97,8	0,2	-	-

TABELLE 4: EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N₁₈₈₈][HNA] [P₁₈₈₈][HNA] [P₆₆₆₁₄][HNA] FÜR QUECKSILBER

Blei

In Abbildung 17 wird das Extraktionsvermögen aller fünf ionischen Flüssigkeiten von Blei vergleichend dargestellt. [P₁₈₈₈][ANT] konnte schon nach drei Stunden über 98% vom Blei extrahieren. Dabei änderte sich der pH-Wert von den anfänglichen 3,5 bereits nach einer Stunde auf 7, bzw. nach drei Stunden auf 7,2. [P₁₈₈₈][TS] erwies die nächst beste Effizienz betreffend der Blei-Extraktion. Nach vier Stunden konnten bereits über 90% des enthaltenen Bleis aus der wässrigen Lösung extrahiert werden. Auch hier war der pH-Wert, Anfangs 3,5, bereits nach einer Stunde wesentlich höher, nämlich 5,6 und erreichte nach den 24 Stunden einen Wert von 6,4. Auch [N₁₈₈₈][HNA] zeigte eine gute Extraktionseffizienz. Der pH-Wert stieg von den anfangs eingestellten 3,5 auf 4,8 bereits nach einer Stunde. Nach 24 Stunden wurde ein pH-Wert von 6,5 gemessen. Bei der ionischen Flüssigkeit [P₆₆₆₁₄][HNA] konnten nach 24 Stunden auch über 95% des Bleis extrahiert werden. Der pH-Wert änderte sich hier von 3,5 auf 5,8. [P₁₈₈₈][HNA] extrahierte Blei im Vergleich zu den anderen ionischen Flüssigkeiten am wenigsten effizient. Dennoch konnten nach 24 Stunden gut über 94% des Bleis extrahiert werden. Hinsichtlich des pH-Wertes kann man erkennen, dass auch hier nach nur einer Stunde der Wert bereits von 3,5 auf 5,3 stieg. Nach sechs Stunden hat sich der pH-Wert anschließend auf 5,8 eingependelt.

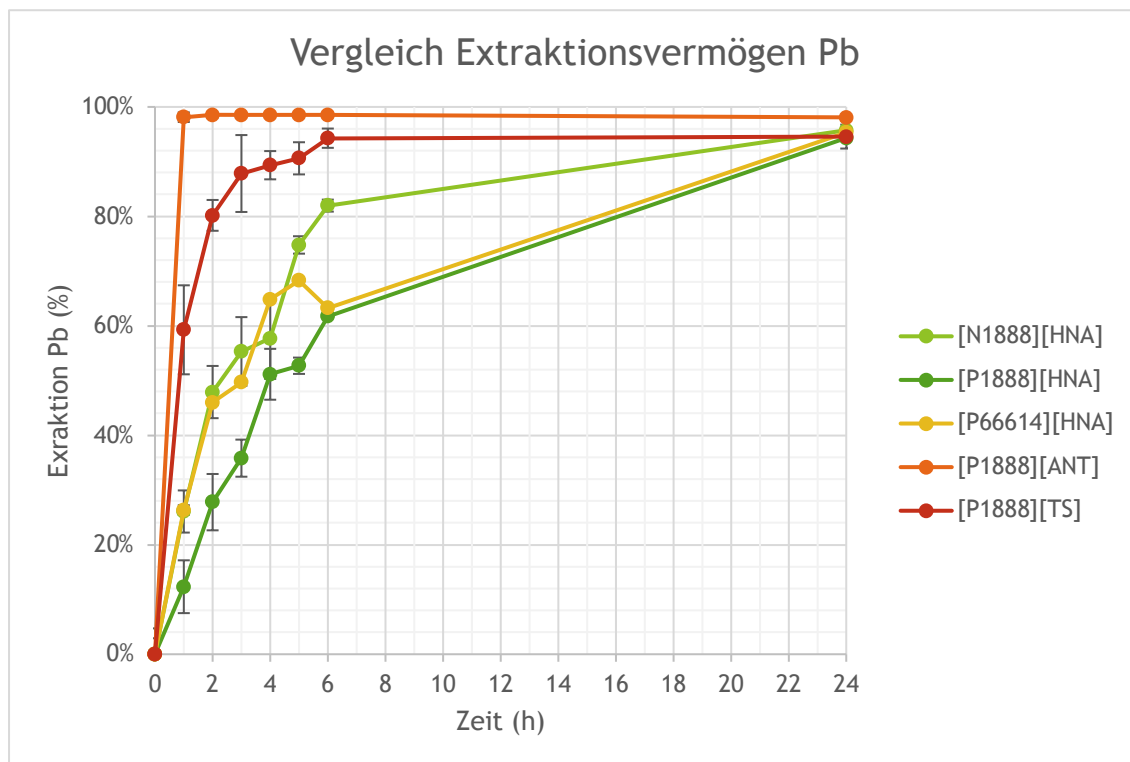


ABBILDUNG 17: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N₁₈₈₈][HNA] [P₁₈₈₈][HNA] [P₆₆₆₁₄][HNA], [P₁₈₈₈][ANT] [P₁₈₈₈][TS] FÜR BLEI

Pb	[N₁₈₈₈][HNA]		[P₁₈₈₈][HNA]		[P₆₆₆₁₄][HNA]		[P₁₈₈₈][ANT]		[P₁₈₈₈][TS]	
ZEIT (h)	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW (%)	EE MW(%)	STAW (%)
1	26,1	4,7	12,3	2,9	26,3	7,5	98,1	0,9	59,3	8,1
2	47,9	3,9	27,8	4,8	46,0	8,7	98,5	0,4	80,2	2,8
3	55,3	4,8	35,8	5,1	49,7	31,1	98,5	0,1	87,8	7,0
4	57,7	6,3	51,2	3,4	64,8	5,6	-	-	89,4	2,6
5	74,8	7,4	52,7	4,6	68,3	25,6	-	-	90,6	2,9
6	82,0	1,6	61,7	1,5	63,2	8,8	-	-	94,3	1,8
24	95,7	1,1	94,3	0,1	95,3	3,5	98,1	0,0	94,6	2,2

TABELLE 5: EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N₁₈₈₈][HNA] [P₁₈₈₈][HNA] [P₆₆₆₁₄][HNA], [P₁₈₈₈][ANT] [P₁₈₈₈][TS] FÜR BLEI

3.2 LEACHING

Ruthenium

Wie aus den Daten der Rutheniumextraktion ersichtlich, sind die Leaching-Werte für $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ unter 0,5%. Dieser Trend zeigt sich auch bei den anderen Metallen.

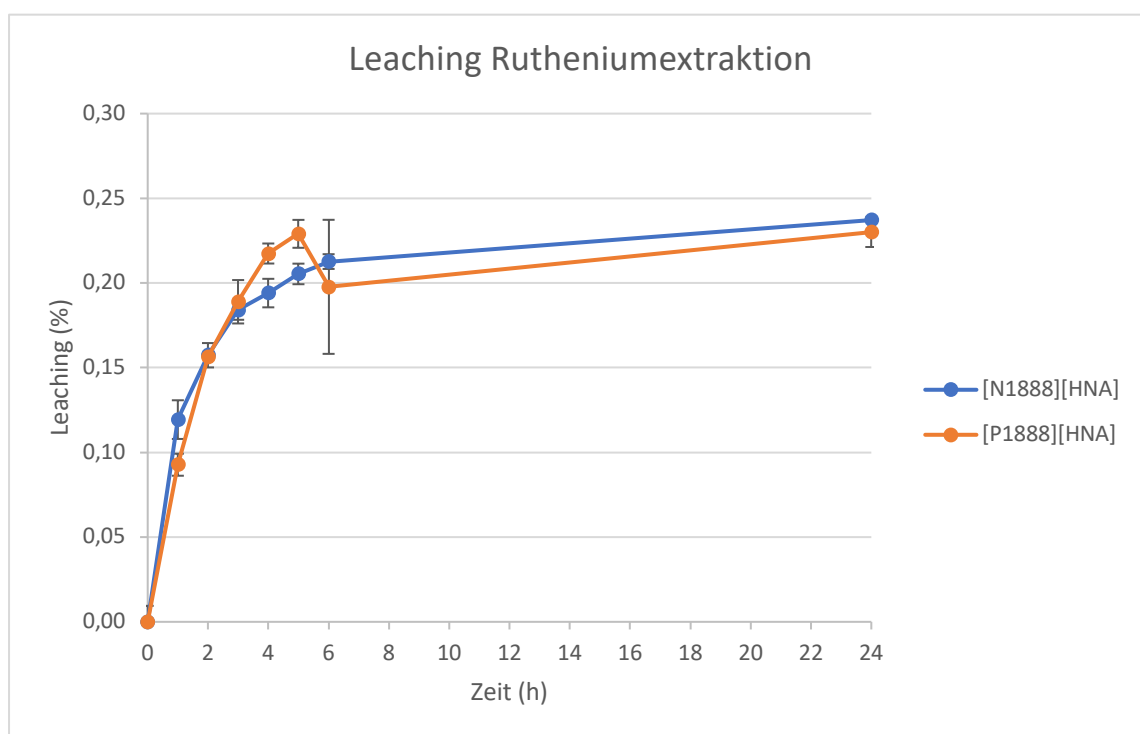


ABBILDUNG 18: LEACHING WÄHREND DER RUTHENIUMEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN IL_S $[N_{1888}][HNA]$ $[P_{1888}][HNA]$

Ru	$[N_{1888}][HNA]$		$[P_{1888}][HNA]$	
	Leaching MW (%)	STAW (%)	Leaching MW (%)	STAW (%)
ZEIT (h)				
1	0,12	0,01	0,09	0,01
2	0,16	0,01	0,16	0,00
3	0,18	0,01	0,19	0,01
4	0,19	0,01	0,22	0,01
5	0,21	0,01	0,23	0,01
6	0,21	0,01	0,20	0,04
24	0,24	0,00	0,23	0,01

TABELLE 6: LEACHING WÄHREND DER RUTHENIUMEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN IL_S $[N_{1888}][HNA]$ $[P_{1888}][HNA]$

Platin

Abbildung 19 zeigt das Leaching bei der Platinextraktion. Auch hier sind die Werte unter 0,5% für die ionischen Flüssigkeiten $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$, $[P_{66614}][HNA]$ und $[P_{1888}][TS]$. Für $[P_{1888}][ANT]$ sind die Leachingwerte um 5%.

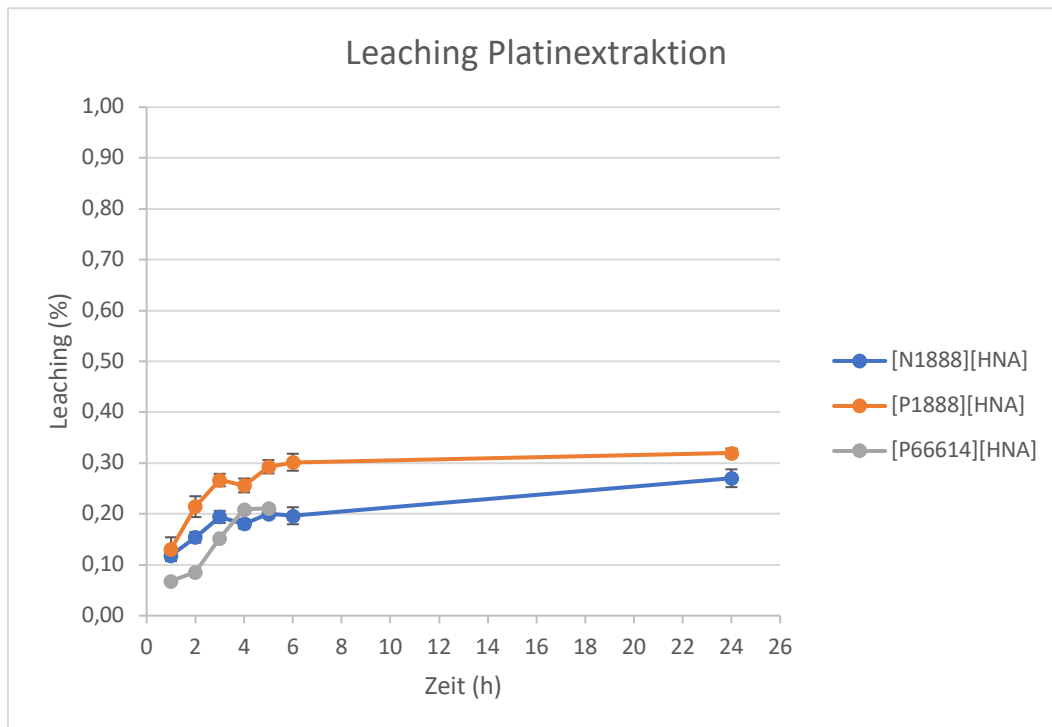


ABBILDUNG 19: LEACHING WÄHREND DER PLATINEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS $[N_{1888}][HNA]$ $[P_{1888}][HNA]$ $[P_{66614}][HNA]$

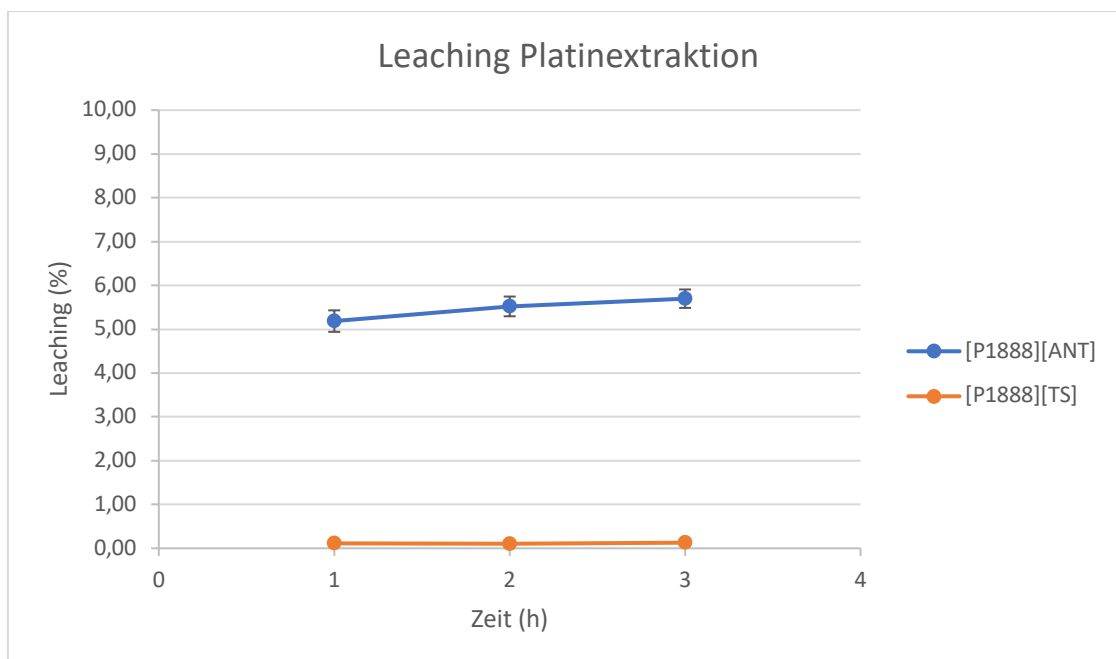


ABBILDUNG 20: LEACHING WÄHREND DER PLATINEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS $[P_{1888}][ANT]$ $[P_{1888}][TS]$

Pt	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	Leaching MW (%)	STAW (%)	Leaching MW (%)	STAW (%)	Leaching MW (%)	STAW (%)
1	0,12	0,02	0,13	0,01	0,07	0,01
2	0,15	0,02	0,21	0,01	0,09	0,01
3	0,19	0,01	0,27	0,01	0,15	0,03
4	0,18	0,01	0,26	0,01	0,21	0,04
5	0,20	0,01	0,29	0,01	0,21	0,02
6	0,20	0,02	0,30	0,02	-	-
24	0,27	0,01	0,32	0,02	-	-

TABELLE 7: LEACHING WÄHREND DER PLATINEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs
[N₁₈₈₈][HNA] [P₁₈₈₈][HNA] [P₆₆₆₁₄][HNA]

Pt	[P ₁₈₈₈][ANT]		[P ₁₈₈₈][TS]	
	Leaching MW (%)	STAW (%)	Leaching MW (%)	STAW (%)
1	5,19	0,24	0,12	0,04
2	5,52	0,23	0,10	0,01
3	5,70	0,21	0,13	0,01

TABELLE 8: LEACHING WÄHREND DER PLATINEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs
[P₁₈₈₈][ANT] [P₁₈₈₈][TS]

Quecksilber

Die Werte der Quecksilberextraktion durch $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ sind unter 1% und für $[P_{66614}][HNA]$ sogar unter 0,5%.

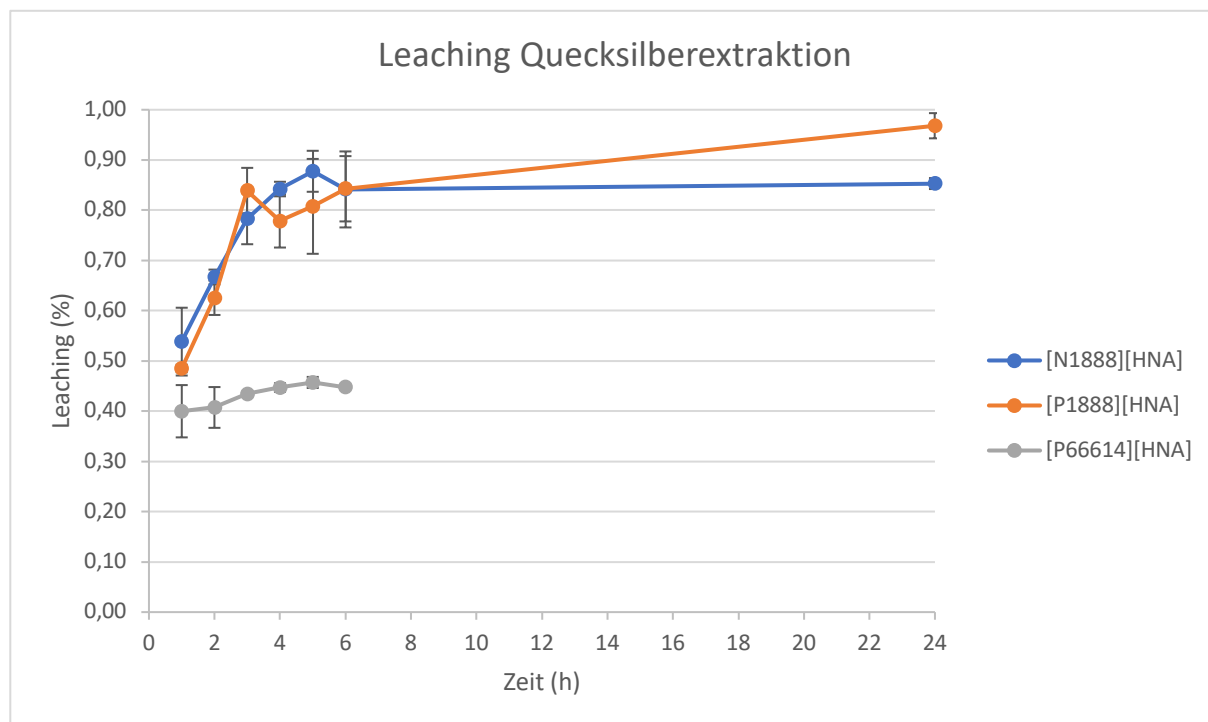


ABBILDUNG 21: LEACHING WÄHREND DER QUECKSILBEREXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS VON $[N_{1888}][HNA]$ $[P_{1888}][HNA]$ $[P_{66614}][HNA]$

Hg	$[N_{1888}][HNA]$		$[P_{1888}][HNA]$		$[P_{66614}][HNA]$	
	Leaching MW (%)	STAW (%)	Leaching MW (%)	STAW (%)	Leaching MW (%)	STAW (%)
1	0,54	0,07	0,49	0,01	0,40	0,05
2	0,67	0,01	0,63	0,03	0,41	0,04
3	0,78	0,05	0,84	0,05	0,43	0,00
4	0,84	0,01	0,78	0,05	0,45	0,01
5	0,88	0,04	0,81	0,09	0,46	0,01
6	0,84	0,08	0,84	0,06	0,45	0,00
24	0,85	0,01	0,97	0,03	-	-

TABELLE 9: LEACHING WÄHREND DER QUECKSILBEREXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS VON $[N_{1888}][HNA]$ $[P_{1888}][HNA]$ $[P_{66614}][HNA]$,

Blei

Bezüglich der Bleiextraktion ist der Leachingwert für $[P_{66614}][HNA]$ auch unter 0,5%. Von $[N_{1888}][HNA]$ gehen nach 24h ca. 0,65% in die wässrige Phase über, bei $[P_{1888}][HNA]$ sind es ca. 0,8%. Bei den anderen zwei ionischen Flüssigkeiten sind die Werte wieder um einiges höher. Das Leaching von $[P_{1888}][TS]$ erreicht einen Wert von bis zu 4%. Von $[P_{1888}][ANT]$ gehen sogar 12% in die wässrige Phase über.

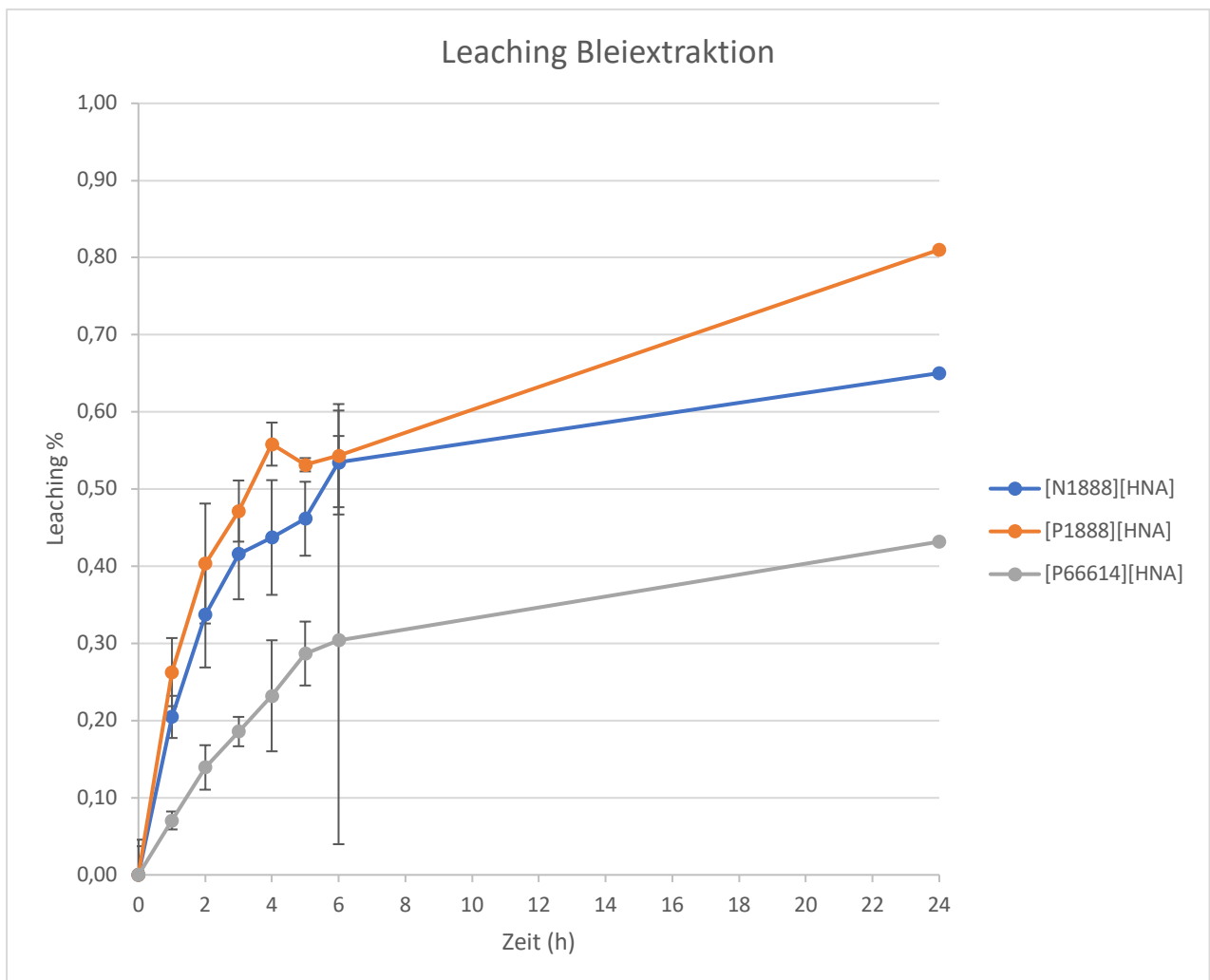


ABBILDUNG 22: LEACHING WÄHREND DER BLEIEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs
 $[N_{1888}][HNA]$ $[P_{1888}][HNA]$ $[P_{66614}][HNA]$

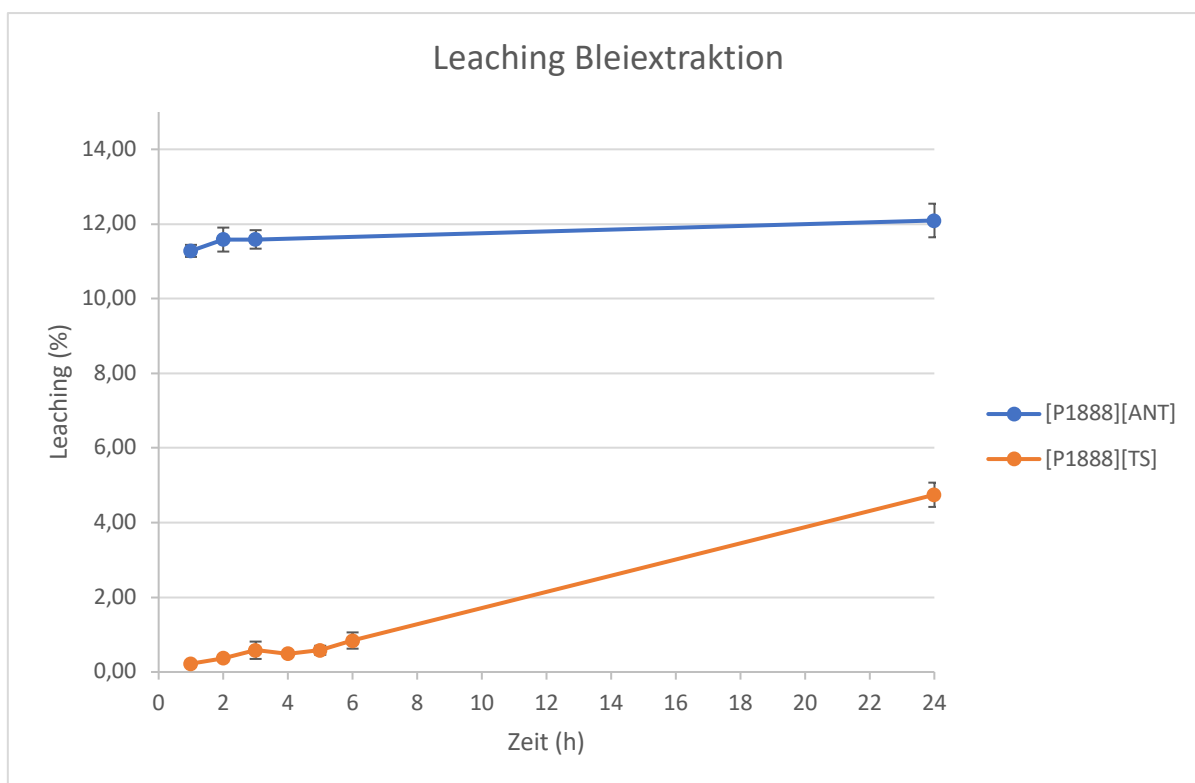


ABBILDUNG 23: LEACHING WÄHREND DER BLEIEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs
[P₁₈₈₈][ANT] [P₁₈₈₈][TS]

Pb	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
	Leaching MW(%)	STAW (%)	Leaching MW(%)	STAW (%)	Leaching MW(%)	STAW (%)
1	0,20	0,04	0,26	0,05	0,07	0,01
2	0,34	0,03	0,40	0,04	0,14	0,01
3	0,42	0,07	0,47	0,08	0,19	0,03
4	0,44	0,06	0,56	0,04	0,23	0,02
5	0,46	0,07	0,53	0,03	0,29	0,07
6	0,53	0,05	0,54	0,01	0,30	0,04
24	0,65	0,07	0,81	0,07	0,43	0,26

TABELLE 10: LEACHING WÄHREND DER BLEIEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs
[N₁₈₈₈][HNA] [P₁₈₈₈][HNA] [P₆₆₆₁₄][HNA]

Pb	[P ₁₈₈₈][ANT]		[P ₁₈₈₈][TS]	
	(h)	Leaching MW (%)	STAW (%)	Leaching MW (%)
1	11,28	0,16	0,22	0,04
2	11,58	0,32	0,37	0,03
3	11,59	0,25	0,58	0,23
4	-	-	0,49	0,05
5	-	-	0,58	0,12
6	-	-	0,84	0,22
24	12,09	0,45	4,75	0,32

TABELLE 11: LEACHING WÄHREND DER BLEIEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs
[P₁₈₈₈][ANT] [P₁₈₈₈][TS]

4. DISKUSSION

4.1 EXTRAKTION

Das Hauptziel dieser Arbeit war neue ionische Flüssigkeiten bezüglich ihres Extraktionsvermögens hinsichtlich diverser Schwermetalle zu untersuchen. Diese Thematik wird in mehreren Papers angesprochen. Dies sind dabei meistens Flüssig-Flüssig Extraktionen wo verschiedene Schwermetalle wie Pt(II) und Pt(IV), Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg und Pb sehr gut extrahiert werden konnten [16] [31] [32]. Dabei hat sich die Verwendung von Ammonium- und Phosphonium- basierenden ionischen Flüssigkeiten schon etabliert, wie unter anderem Fuerhacker et al. bei der Extraktion von Cr, Ni, Cu, Zn, Cd und Pb und auch Stojanovic et al. hinsichtlich der Extraktion von Platin zeigen [31] [33]. Die Verwendung von Aromaten wie unter anderem Thiosalicylate, Benzoate und Salicylate als Anionen und ihre Synthese wird von Stojanovic et al. beschrieben [33].

Cyphos® IL 101, der Precursor der im Zuge dieser Arbeit neu synthetisierten ionischen Flüssigkeit, ist käuflich erwerblich und wurde daher schon öfter in Publikationen als Precursor sowie als ionische Flüssigkeiten aufgezeigt [33]. Die Analyse der neuen ionischen Flüssigkeiten, als Extraktionsmittel von fünf Schwermetallen, brachte so völlig neue Ergebnisse hinsichtlich Extraktionseffizienz und Leaching hervor.

Die Affinität der einzelnen ionischen Flüssigkeiten bezüglich der fünf getesteten Metalle ist unterschiedlich. Ruthenium und Nickel konnten von zwei, Quecksilber von drei und Platin und Blei sogar von allen fünf ionischen Flüssigkeiten extrahiert werden.

Ni(II) wurde von $[P_{1888}][ANT]$ und $[P_{1888}][TS]$ extrahiert. $[P_{1888}][ANT]$ extrahierte nach 24h 84% und $[P_{1888}][TS]$ sogar über 99%. In der Literatur werden einzelne Extraktionsversuche von Nickel aufgezeigt. Bei Fuerhacker et al. [31] hat die Extraktion, die dort aus Standard-Lösung bei pH 6,5 durchgeführt wurde, zu keinem signifikanten Ergebnis geführt. Auch bei Kogelnig et al. konnte Nickel in dem angegebenen Setting aus 5molarer HCl mit Cyphos® nicht messbar extrahiert werden [34].

Zwei der fünf ionischen Flüssigkeiten, $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$, zeigten ein sehr gutes Extraktionsvermögen hinsichtlich dreiwertigem Ruthenium. Die Extraktion war dabei nicht nur sehr effizient, sondern auch sehr schnell. Nach nur zwei bzw. drei Stunden war der Rutheniumanteil in der Lösung unter der Nachweisgrenze. Das entspricht einer Extraktion von über 99%. Obwohl Ruthenium durch seine Verwendung in Chemotherapeutika und als

Schicht bei Speicherplatten zunehmend in Umlauf gebracht wird, wurde hier erstmalig versucht es mit Hilfe von TSILs aus wässrigen Lösungen zu entfernen.

Stojanovic et al. beschreiben eine sehr effektive Extraktion von Platin von über 95% nach 30min durch ionische Flüssigkeiten auf Basis von Ammonium, Phosphonium und aromatischen Anionen. Eine der Schlussfolgerungen war, dass die Präsenz der Thioethergruppe als funktionelle Gruppe an den Anionen nicht der einzige Erklärungsgrund für die hohe Platin-Affinität war [33]. Die ionischen Flüssigkeiten dieser Arbeit zeigten auch alle ein sehr gutes Extraktionsvermögen bezüglich Platin. Da $[P_{1888}][ANT]$ am effektivsten war, indem nach nur drei Stunden schon über 98% extrahiert wurden, bestätigt sich die Theorie, dass außer der Thioethergruppe noch andere Eigenschaften Effekte auf die Platinextraktion zeigen.

Quecksilberextraktionen mit ionischen Flüssigkeiten werden in mehreren Papers beschrieben [16] [35]. Zhang et al. beschreiben die Extraktion mit Aliquat und MTBA – ILs welche in PVA-Alginat-Kugeln immobilisiert sind. Die effektivste Extraktion konnte bei pH 5,8 mit über 99% erreicht werden. Der pH-Wert hatte dabei aber keinen starken Einfluss auf die Effizienz. Das liegt daran, dass Quecksilber(II) zu den „weichen“ Schwermetallen gehört [35]. Die ionischen Flüssigkeiten $[N_{1888}][HNA]$, $[P_{1888}][HNA]$ und $[P_{66614}][HNA]$ zeigten alle eine sehr hohe Affinität gegenüber den Quecksilberionen, bei einer Extraktionseffizienz von bis zu 97%. Der pH-Wert war von 3,5 auf 6 gestiegen. Cyphos® wird immer öfter als Precursor für ionische Flüssigkeiten verwendet, da sowohl die Hydrophobizität wie auch die thermale Stabilität im Vergleich zu Ammonium-basierten ILs höher ist [16].

Eine Extraktionseffizienz hinsichtlich Blei von >90% kann bei Fuerhacker et al. nachgelesen werden. In dem Paper werden Extraktionen mit Standardlösungen bei pH 6,5 in Abwasserproben durchgeführt [31]. Die ionischen Flüssigkeiten, die in dieser Arbeit untersucht wurden, zeigten alle fünf eine sehr hohe Affinität die Bleiextraktion betreffend. Am effizientesten war dabei $[P_{1888}][ANT]$, wo über 98% des Bleis (als Pb(II)) aus der wässrigen Lösung extrahiert wurden. In der Publikation von Platzner et al. wird mit Aliquat®, einer Ammonium-Verbindung als Precursor, das Extraktionsvermögen hinsichtlich einiger Radionuklide untersucht [36].

Als Feed-Lösung für den Extraktionsversuch in den Publikationen wurden oft verdünnte Säuren verwendet oder $CaCl_2$ Lösungen. Stojanovic und Keppler erwähnen wie gut sich Aliquat®, neben anderen Metallen auch zur Extraktion von Platin und Quecksilber aus HCl-Lösungen eignet. Außerdem sind gute Extraktionsergebnisse dargestellt, bei denen Nickel aus einer Säuresulfatlösung extrahiert wird wobei Aliquat® in Kerosin gelöst wurde [16].

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch immer bei einem eingestellten pH-Wert von 3,5 gestartet. Ein genauer Überblick, über die Änderung des pH-Wertes über die Zeit des Versuches – bisher noch nicht genauer untersucht, ist in dieser Arbeit genau dokumentiert worden.

Die Ergebnisse den pH-Wert betreffend zeigen, dass die Werte von 3,5 ausgehend groÙteils zwischen 4,5 und 6,5 liegen und maximal 7 annehmen. Dies deutet auf einen Ionenaustausch hin. Das heiÙt, dass auÙer den Schwermetallionen auch H^+ -Ionen aus der wässrigen Phase in die ILs übergehen. Extraktionsmechanismen, beschrieben von Stojanovic & Keppler zeigen entweder einen Anionen-Austausch oder eine Ionenassoziation von Metall-Chlorid- oder Sulfat-Spezies als Möglichkeiten auf und hängen sehr von der Zusammensetzung der wässrigen Phase und dem pH-Wert ab. Dabei wird deutlich darauf hingewiesen, dass es wichtig ist, den genauen Extraktionsmechanismus zu erforschen [16].

4.2 LEACHING

Leaching, also das Lösen der ionischen Flüssigkeit in Wasser, spielt eine sehr wichtige Rolle für die Verwendung in flüssig-flüssig Extraktionen, da noch wenig über die Ökotoxizität der ILs bekannt ist. [16] [33].

Wie schon erwähnt wurden in einigen Publikationen die Extraktionen in organischen Lösungsmitteln wie zB. Kerosin durchgeführt. Ionische Flüssigkeiten werden oft gelöst um dann in PVC oder in PVA-Alginat-Beads immobilisiert zu werden [35] [37]. Dieser Arbeitsschritt erreicht eine höhere Stabilität und vermindert das Lösen der ILs in der wässrigen Phase.

In der vorliegenden Arbeit wurden die ionischen Flüssigkeiten nicht immobilisiert. Trotzdem konnten sehr geringe Leachingwerte erreicht werden. Stojanovic et al. untersuchten das Leaching mit ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Aliquat® und Cyphos® indem sie 2g ILs in 2ml der wässrigen Phase schüttelten. Getestet wurde in einer 10mM $CaCl_2$ -Lösung (pH 7,5), sowie in Wasser (MilliQ, Millipore). Die Leachingwerte der Anionen waren dabei nicht signifikant [33].

Platzer et al. verzeichneten Leachingwerte von 3,5 mg C/L und 3,8 mg C/L bei der Extraktion mit ILs auf Cyphos® und Aliquat® basierenden Maltolat-ILs [36].

Bei Platzer et al. erreichten die ionischen Flüssigkeiten mit $[N_{1888}]$ als Anion Werte zwischen 0,4 - 1,1%. Das Leaching von $[P_{1888}]$ als Anion war im gleichen Bereich, zwischen 0,4 und

1,2% nach zwei Stunden. Die Leachingwerte verringern sich mit der Lipophilie der ionischen Flüssigkeit [30].

Die hier verwendeten ionischen Flüssigkeiten hatten sehr geringe Leachingwerte. Die Werte für [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA], [P₆₆₆₁₄][HNA] waren dabei immer unter 1%. Dabei waren die Werte von [P₆₆₆₁₄][HNA], also auf Basis von Cyphos®, immer signifikant unter den anderen. [P₁₈₈₈][HNA] hatte immer die höchsten Werte im Vergleich mit den ersten drei ionischen Flüssigkeiten.

Es war auffällig, dass die Extraktionslösung mit [P₁₈₈₈][TS] hinsichtlich der Platinextraktion Werte bis maximal 0,12% hat, aber bei der Bleiextraktion auf 4,6% ansteigt. [P₁₈₈₈][ANT] hat tendenziell sehr hohe Leachingwerte zwischen 5-6% bei Platin und 11-12% bei Blei. Dass die Leachingwerte der auf Cyphos® IL 101 basierenden ILs am geringsten sind, lässt sich aufgrund der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffketten erklären.

5. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Davies, Consequences of environmental contamination lead by mining in Wales, Wales: Springer, 1987, pp. 213-220.
- [2] H. Greim und E. Deml, Toxikologie, eine Einführung für naturwissenschaftler und Mediziner, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1996.
- [3] J. H. Duffus, „www.iupac.org,“ iupac, 2001 Oktober 2001. [Online]. Available: https://www.iupac.org/publications/ci/2001/november/heavymetals_t1.html. [Zugriff am 5 Dezember 2017].
- [4] B. J. Alloway, Schwermetalle in Böden Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen, B. J. Alloway, Hrsg., Berlin Heidelberg: Springer, 1999.
- [5] A. Heintz und G. Reinhardt, Chemie und Umwelt, Braunschweig: Vieweg, 1990, p. 233.
- [6] W. Ternes, Biochemie der Elemente, Anorganische Chemie biologischer Prozesse, Berlin Heidelberg: Springer, 2013.
- [7] F.-X. Reichl, Taschenatlas der Toxikologie, Stuttgart: Thieme, 2002.
- [8] J. R. Davis, Nickel, Cobalt, and their Alloys - ASM Speciality Handbook, H. C. Asm International, Hrsg., Ohio: ASM International, 2000.
- [9] H. Sicius, Eisengruppe: Elemente der achten Nebengruppe, Eine Reise durch das Periodensystem, Wiesbaden: Springer Spektrum, 2017, p. 24 ff.
- [10] F. Heym, *Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und getragener ionischer Flüssigkeiten*, Bremen, Deutschland: EHV Academicpress GmbH, 2013.
- [11] J. S. Wilkes, P. Wasserscheid und T. Welton, „Introduction,“ in *Ionic Liquid in Synthesis*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008, pp. 1-7.
- [12] M. Freemantle, An Introduction to Ionic Liquids, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.
- [13] A. Wüst, „roempp.thieme.de,“ April 2007. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-09-02074>. [Zugriff am 24 Mai 2017].
- [14] V. Strehmel, Dielectric Properties of ionic Liquids, M. Paluch, Hrsg., Schweiz: Springer, 2016, pp. 1-29.
- [15] D. R. MacFarlane, M. Kar und J. M. Pringle, Fundamentals of Ionic Liquids, Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- [16] A. Stojanovic und B. Keppler, „Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals,“ *Separation Science and Technology*, pp. 189-203, 17 Oktober 2012.
- [17] F. J. Y. M. G. Kubota, „Ionic Liquid-Based Extraction and the Application to Liquid Membrane Separation of Rare Earth Metals, Application of Ionic Liquids on Rare Earth Green Separation and Utilization,“ *J. Chen.*, pp. 73-83, 2016.
- [18] A. a. K. B. Rout, „Influence of the ionic liquid cation on the solvent extraction of trivalent rare-earth ions by mixtures of Cyanex 923 and ionic liquids,“ *Dalton Transactions*, pp. 1379-1387, 2015.
- [19] J. J. H. Davis, „Ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate as a solvent for extraction of lead in environmental water samples with detection by graphite furnace atomic absorption spectrometry,“ *Microchimica Acta*, pp. 95-100, 2004.

- [20] M. Klaic, *Heavy metal extraction from aqueous solutions using ionic liquids immobilized in polyvinyl alcohol-alginate- and polypropylene beads*, Wien: Masterarbeit, 2016.
- [21] P. Pirkwieser, *Schwermetallextraktion mithilfe von in Hohlfasern immobilisierten auf Aliquat® 336 und Cyphos® IL 101 basierenden ionischen Flüssigkeiten*, Wien: Masterarbeit Uni Wien, 2015.
- [22] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie, Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*, Heidelberg, Berlin: Spektrum, Akademischer Verlag, 2001.
- [23] M. Otto, *Analytische Chemie*, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [24] J. Böcker, *Spektroskopie*, Würzburg: Vogel Buchverlag, 1997.
- [25] B. Welz und M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*, Weinheim: WILEY-VCH, 1997.
- [26] I. PerkinElmer, "www.perkinelmer.com," 2014. [Online]. Available: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_FIMS-100-400.pdf. [Accessed 1 März 2017].
- [27] J. Bauch und R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik, Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*, Dresden: Springer, 2017.
- [28] S. Corporation, "shimadzu.com," 2003. [Online]. Available: <https://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/toc/toc-v-series.pdf>. [Accessed 13 März 2018].
- [29] P. Pirkwieser, J. López-López, W. Kandioller, B. Keppler, C. Moreno und F. Jirsa, „3-Hydroxy-2-Naphthoate-Based Task-Specific Ionic Liquids for an Efficient Extraction of Heavy Metals,“ *Frontiers in Chemistry*, pp. Artikel 172 1-11, 30 April 2018.
- [30] S. Platzer, M. Kar, R. Leyma, S. Chib, A. Roller, F. Jirsa, R. Krachler, D. MacFarlane, W. Kandioller und B. Keppler, „Task-specific thioglycolate ionic liquids for heavy metal extraction: Synthesis, extraction efficacies and recycling properties,“ *Journal of Hazardous Materials*, pp. 241-248, 26 Oktober 2017.
- [31] M. Fuerhacker, T. M. Haile, A. Stojanovic und B. Keppler, „Application of ionic liquids for the removal of heavy metals from wastewater and activated sludge,“ *Water Science & Technology*, Nr. doi: 10.2166/wst.2012.907, pp. 1765-1773, 2012.
- [32] S. Platzer, R. Leyma, S. Wolske, W. Kandioller, E. Heid, C. Schröder, M. K. R. Schagerl, F. Jirsa und B. Keppler, „Thioglycolate-based task-specific ionic liquids: Metal extractionabilities vs acute algal toxicity,“ *Journal of Hazardous Materials*, pp. 113-119, 27 Dezember 2016.
- [33] A. Stojanovic, D. Kogelnig, L. Fischer, S. Hann, G. markus, M. Groessl, R. Krachler und B. Keppler, „Phosphonium and Ammonium Ionic Liquids with Aromatic Anions: Synthesis, Properties, and Platinum Extraction,“ *Aust. J. Chem - Commonwealth Scientific and Industrial*, pp. 511-524, 2010.
- [34] D. Kogelnig, A. Stojanovic, F. Jirsa, W. Körner, R. Krachler und B. Keppler, „Transport and separation of iron(III) from nickel(II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride,“ *Separation and Purification Technology*, pp. 56-60, 1 Dezember 2009.
- [35] Y. Zhang, D. Kogeling, C. Morgenbesser, A. J. F. Stojanovic, I. Lichtscheidl-Schultz, R. Krachler, Y. Li und B. Keppler, „Preparation and characterization of immobilized [A336][MTBA] in PVA–alginate gel beads as novel solid-phase extractants for an efficient recovery of Hg (II) from aqueous solutions,“ *Journal of Hazardous Materials*, 12 Mai 2011.

- [36] S. Platzer, O. Sap, L. Raphlin, G. J. F. Wallner, W. Kandioller, R. Krachler, Keppler und Bernhard, „Extraction of natural radionuclides from aqueous solutions by novel maltolate-based task-specific ionic liquids,“ *J Radioanal Nucl Chem - Springer*, 27 November 2014.
- [37] D. Kogelnig, A. Regelsberger, A. Stojanovic, F. Jirsa, R. Krachler und B. Keppler, „A polymer inclusion membrane based on the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and PVC for solid–liquid extraction of Zn(II) from hydrochloric acid solution,“ *Monatsh Chem*, pp. 769-772, 10 Juni 2011.
- [38] I. Thornton, *Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions*, Ottawa: ICME, 1995.
- [39] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente*, Stuttgart Leipzig: S. Hirzel, 1999.
- [40] A. L. Lehnunger, D. L. Nelson und M. M. Cox, *Prinzipien der Biochemie*, Heidelberg Berlin Oxford: Spektrum Akademischer Verlag, 1994, p. 63.
- [41] M. Maase, „Industrial Application of Ionic Liquids,“ in *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Auflage Hrsg., Weinheim, WILEY-VCH, 2008.
- [42] J. Hoinkis, *Chemie für Ingenieure*, Weinheim: WILEY-VCH, 2016.
- [43] E. Keller, „slideplayer.org,“ 2013. [Online]. Available: <http://slideplayer.org/slide/670067/>. [Zugriff am 25.05.2018].
- [44] K. Fent, *Ökotoxikologie: Umweltchemie-Toxikologie-Ökologie*, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2013.

6. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

ABBILDUNG 1: SCHWERMETALLE UND DIE PHYSIOLOGISCHE REAKTION ALS FUNKTION DER DOSIS VGL. [44]	5
ABBILDUNG 2: ANORDNUNG BEI DER ATOMABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE VGL. [23]	16
ABBILDUNG 3: FUNKTIONSSKIZZE GRAPHITROHROFEN [25]	17
ABBILDUNG 4: GRAFITROHR QUERBEHEIZT [43]	18
ABBILDUNG 5: TEMPERATURVERLAUF DER ATOMISIERUNG GRAPHITROHROFEN	18
ABBILDUNG 6: SKIZZE CV-AAS VGL. [26]	19
ABBILDUNG 7: SKIZZE TXRF-GERÄT [27]	21
ABBILDUNG 8: SKIZZE TOC-MESSUNG [42]	23
ABBILDUNG 9: [N ₁₈₈₈][HNA]	25
ABBILDUNG 10: [P ₁₈₈₈][HNA]	25
ABBILDUNG 11: [P ₆₆₆₁₄][HNA]	26
ABBILDUNG 12: [P ₁₈₈₈][ANT]	26
ABBILDUNG 13: [P ₁₈₈₈][TS]	27
ABBILDUNG 14: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N ₁₈₈₈][HNA] UND [P ₁₈₈₈][HNA] FÜR RUTHENIUM	32
ABBILDUNG 15: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA], [P ₆₆₆₁₄][HNA], [P ₁₈₈₈][ANT] UND [P ₁₈₈₈][TS] FÜR PLATIN	33
ABBILDUNG 16: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA] FÜR QUECKSILBER	35
ABBILDUNG 17: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA], [P ₁₈₈₈][ANT] [P ₁₈₈₈][TS] FÜR BLEI	37
ABBILDUNG 18: LEACHING WÄHREND DER RUTHENIUMEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA]	39
ABBILDUNG 19: LEACHING WÄHREND DER PLATINEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA]	40
ABBILDUNG 20: LEACHING WÄHREND DER PLATINEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS [P ₁₈₈₈][ANT] [P ₁₈₈₈][TS]	40
ABBILDUNG 21: LEACHING WÄHREND DER QUECKSILBEREXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS VON [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA]	42

ABBILDUNG 22: LEACHING WÄHREND DER BLEIEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS $[N_{1888}][HNA]$ $[P_{1888}][HNA]$ $[P_{66614}][HNA]$	43
ABBILDUNG 23: LEACHING WÄHREND DER BLEIEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILS $[P_{1888}][ANT]$ $[P_{1888}][TS]$	44
ABBILDUNG 24: NMR VON $[N_{1888}][HNA]$	59
ABBILDUNG 25: NMR VON $[P_{1888}][HNA]$	60
ABBILDUNG 26: NMR VON $[P_{66614}][HNA]$	61

7. TABELLENVERZEICHNIS

TABELLE 1: KOHLENSTOFFFAKTOR IN %	30
TABELLE 2: VERGLEICH EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N ₁₈₈₈][HNA] UND [P ₁₈₈₈][HNA] FÜR RUTHENIUM	32
TABELLE 3: EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA], [P ₆₆₆₁₄][HNA], [P ₁₈₈₈][ANT] UND [P ₁₈₈₈][TS] FÜR PLATIN	34
TABELLE 4: EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA] FÜR QUECKSILBER	36
TABELLE 5: EXTRAKTIONSEFFIZIENZ VON [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA], [P ₁₈₈₈][ANT] [P ₁₈₈₈][TS] FÜR BLEI	38
TABELLE 6: LEACHING WÄHREND DER RUTHENIUMEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA]	39
TABELLE 7: LEACHING WÄHREND DER PLATINEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA]	41
TABELLE 8: LEACHING WÄHREND DER PLATINEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs [P ₁₈₈₈][ANT] [P ₁₈₈₈][TS]	41
TABELLE 9: LEACHING WÄHREND DER QUECKSILBEREXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs VON [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA],	42
TABELLE 10: LEACHING WÄHREND DER BLEIEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA] [P ₁₈₈₈][HNA] [P ₆₆₆₁₄][HNA]	44
TABELLE 11: LEACHING WÄHREND DER BLEIEXTRAKTION IN % DER EINGESETZTEN ILs [P ₁₈₈₈][ANT] [P ₁₈₈₈][TS]	45
TABELLE 12: EXTRAKTIONSERGEBNISSE RUTHENIUMEXTRAKTION MIT DEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA]	62
TABELLE 13: EXTRAKTIONSERGEBNISSE PLATINEXTRAKTION MIT DEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA], [P ₆₆₆₁₄][HNA], [P ₁₈₈₈][ANT] UND [P ₁₈₈₈][TS]	62
TABELLE 14: EXTRAKTIONSERGEBNISSE QUECKSILBEREXTRAKTION MIT DEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA], [P ₆₆₆₁₄][HNA]	63
TABELLE 15: EXTRAKTIONSERGEBNISSE BLEIEXTRAKTION MIT DEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA], [P ₆₆₆₁₄][HNA], [P ₁₈₈₈][ANT] UND [P ₁₈₈₈][TS]	63
TABELLE 16: MESSERGEBNISSE DOC RUTHENIUMEXTRAKTION MIT DEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA]	64
TABELLE 17: MESSERGEBNISSE DOC PLATINEXTRAKTION [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA], [P ₆₆₆₁₄][HNA]	64
TABELLE 18: MESSERGEBNISSE DOC PLATINEXTRAKTION [P ₁₈₈₈][ANT] UND [P ₁₈₈₈][TS]	64
TABELLE 19: MESSERGEBNISSE DOC QUECKSILBEREXTRAKTION MIT DEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA], [P ₆₆₆₁₄][HNA]	65
TABELLE 20: MESSERGEBNISSE DOC BLEIEXTRAKTION MIT DEN ILs [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA], [P ₆₆₆₁₄][HNA]	65
TABELLE 21: MESSERGEBNISSE DOC BLEIEXTRAKTION MIT DEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN [P ₁₈₈₈][ANT], [P ₁₈₈₈][TS] ..	65

ZUSAMMENFASSUNG

Der anthropogene Eintrag von Schwermetallen in Gewässern stellt ein großes Umweltproblem dar. Ionische Flüssigkeiten, das sind Salze, die unter 100°C flüssig sind, stellen eine gute Möglichkeit dar, die Schwermetalle aus den wässrigen Lösungen zu extrahieren. Um Metalle aus wässrigen Lösungen zu entfernen, werden sog. „task specific ionic liquids“ (TSILs), verwendet, bei denen „aufgabenspezifische“ funktionelle Gruppen an Anionen und/oder Kationen kovalent gebunden sind. Dadurch erreicht man eine hohe Affinität der Salze gegenüber den ausgewählten Schwermetallen. Damit ist es möglich ionische Flüssigkeiten speziell nach gewünschten Eigenschaften und Anwendungen herzustellen.

Ein wichtiger Faktor dabei ist die Umweltverträglichkeit. Einer der Punkte, der darüber Auskunft gibt, ist das Leaching, das ist der Verlust der ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Phase. Die Tatsache, dass ein Teil der ionischen Flüssigkeit in die wässrige Phase übergeht ist der Grund, warum die Anwendbarkeit von TSILs bislang eingeschränkt war.

In der vorliegenden Arbeit wurden fünf neu synthetisierte ionische Flüssigkeiten auf ihr Extraktionsvermögen hinsichtlich fünf verschiedener Schwermetalle sowie das Leaching getestet.

Die verwendeten Flüssigkeiten sind Methyltrioctylammonium-3-hydroxy-2-naphtoat ($[N_{1888}][HNA]$), Methyltrioctylphosphonium-3-hydroxy-2-naphtoat ($[P_{1888}][HNA]$), Trihexyltetradecylphosphonium-3-hydroxy-2-naphtoat ($[P_{66614}][HNA]$), Methyltrioctylphosphoniumanthanilat ($[P_{1888}][ANT]$) und Methyltrioctylphosphoniumthiosalicilat ($[P_{1888}][TS]$). Extraktionsversuche wurden mit folgenden fünf Schwermetallionen durchgeführt: Ni(II), Ru(III), Pt(IV), Hg(II), Pb(II). Nach einem Screening auf die Effizienz der Extraktion wurde ein Zeitversuch durchgeführt bei dem sechs Stunden lang stündlich, und anschließend nach 24 Stunden gemessen wurde. Zusätzlich wurde die Änderung des pH-Wertes aufgezeichnet. Die Messung der Extraktionseffizienz erfolgte in der wässrigen Phase mittels TXRF, CV-AAS und GF-AAS. Mittels eines TOC-Analysers wurde das Leaching mit dem erhaltenen DOC-Wert bestimmt. So konnte der Verlust der ILs in die wässrige Phase während dem Zeitversuch dokumentiert werden.

Markant sind die Ergebnisse von $[N_{1888}][HNA]$ welches sehr gute Extraktionswerte (99%) hinsichtlich Ruthenium nach nur 2h bei einem sehr geringen Leaching von 0,2% zeigt. Auch konnten 95% vom Platin nach nur 5 Stunden extrahiert werden, bei einem Leaching von 0,3% extrahiert werden.

[P₆₆₆₁₄][HNA], die ionische Flüssigkeit die auf Cyphos® 101IL basiert, hatte zusammenfassend die geringsten Leachingwerte was sich auf die hydrophoben Eigenschaften der langen Kohlenwasserstoffketten zurückführen lässt.

[N₁₈₈₈][HNA] und [P₁₈₈₈][HNA] zeigten ein sehr gutes Extraktionsvermögen hinsichtlich aller fünf untersuchten Metalle. [P₁₈₈₈][ANT] und [P₁₈₈₈][TS] konnten Nickel, Platin und Blei sehr gut extrahieren (zwischen 84% und 99%). Die Leachingwerte waren aber relativ hoch für [P₁₈₈₈][ANT], knapp 6% bei Platin-, 12% bei der Bleiextraktion.

Die Änderungen im pH-Wert, oft schon ein Anstieg in der ersten Stunde von den eingestellten 3,5 auf 5-6 ansteigt, lassen, zumindest teilweise, auf einen Ionenaustausch als Extraktionsmechanismus schließen.

Abschließend kann man sagen, dass die erhaltenen hohen Extraktionseffizienzen bei gleichzeitigem sehr geringen Leaching die Tauglichkeit der Verwendung der ionischen Flüssigkeiten zur Schwermetallextraktion unterstreichen.

ABSTRACT

The anthropogenic input of heavy metals in the aquatic environment is a major problem. Ionic liquids are salts with melting points below 100°C and might be suitable extractants for metal ions in aqueous phases. So called “task specific ionic liquids” (TSILs) are used where functional groups are added at the anion or cation so that the affinity to certain metals is increased.

One of the most interesting points is the environmental compatibility of the ionic liquids. An important parameter for this is the leaching, which gives information about the loss of the organic phase into the aqueous solution during extraction.

In this study five newly synthesized ionic liquids were tested to determine the extraction efficiency towards five heavy metals.

The following ionic liquids were used: methyltrioctylammonium-3-hydroxy-2-naphthoate ([N₁₈₈₈][HNA]), methyltrioctylphosphonium-3-hydroxy-2-naphthoate ([P₁₈₈₈][HNA]), trihexyltetradecylphosphonium-3-hydroxy-2-naphthoate ([P₆₆₆₁₄][HNA]), methyltrioctylphosphoniumanthanolate ([P₁₈₈₈][ANT]) and methyltrioctylphosphoniumthiosalicylate ([P₁₈₈₈][TS]). Nickel(II), ruthenium(III), platinum(IV), mercury(II) and lead(II) were extracted from aqueous solutions. The measurements were done every hour for six hours and then after 24 hours and the change of pH values was observed additionally.

Quantitative analysis was achieved by total x-ray fluorescence spectroscopy (TXRF), graphite furnace (GF-AAS) and cold vapor atomic absorption spectroscopy (CV-AAS).

Leaching was measured after the extraction as total of dissolved organic carbon in the solution (DOC) by means of a TOC-analyzer.

Ruthenium was very well extracted from [N₁₈₈₈][HNA], up to 99% after two hours with a low leaching of 0,2%. It also has a high affinity to platinum, achieving an extraction efficiency of 95% after five hours with a leaching of only 0,3%.

The ionic liquid based on Cyphos® IL 101 [P₆₆₆₁₄][HNA] shows a low leaching which might be caused by the hydrophobicity of the long alkyl chains.

The ionic liquids [P₁₈₈₈][ANT] and [P₁₈₈₈][TS] are suited for the extraction of nickel, platinum and lead, with extraction efficiencies from 85 up to 99%. But the ionic liquid based on thiosalicylate has a quite high leaching, with values up to 12%.

The exact extraction mechanisms are not known, but an increase in pH values in all cases may suggest ion exchange as the main extraction mechanism.

The obtained results show that ionic liquids are very useful tools in the liquid/liquid extraction of heavy metals from aqueous solutions.

ANHANG

Ergebnisse NMR

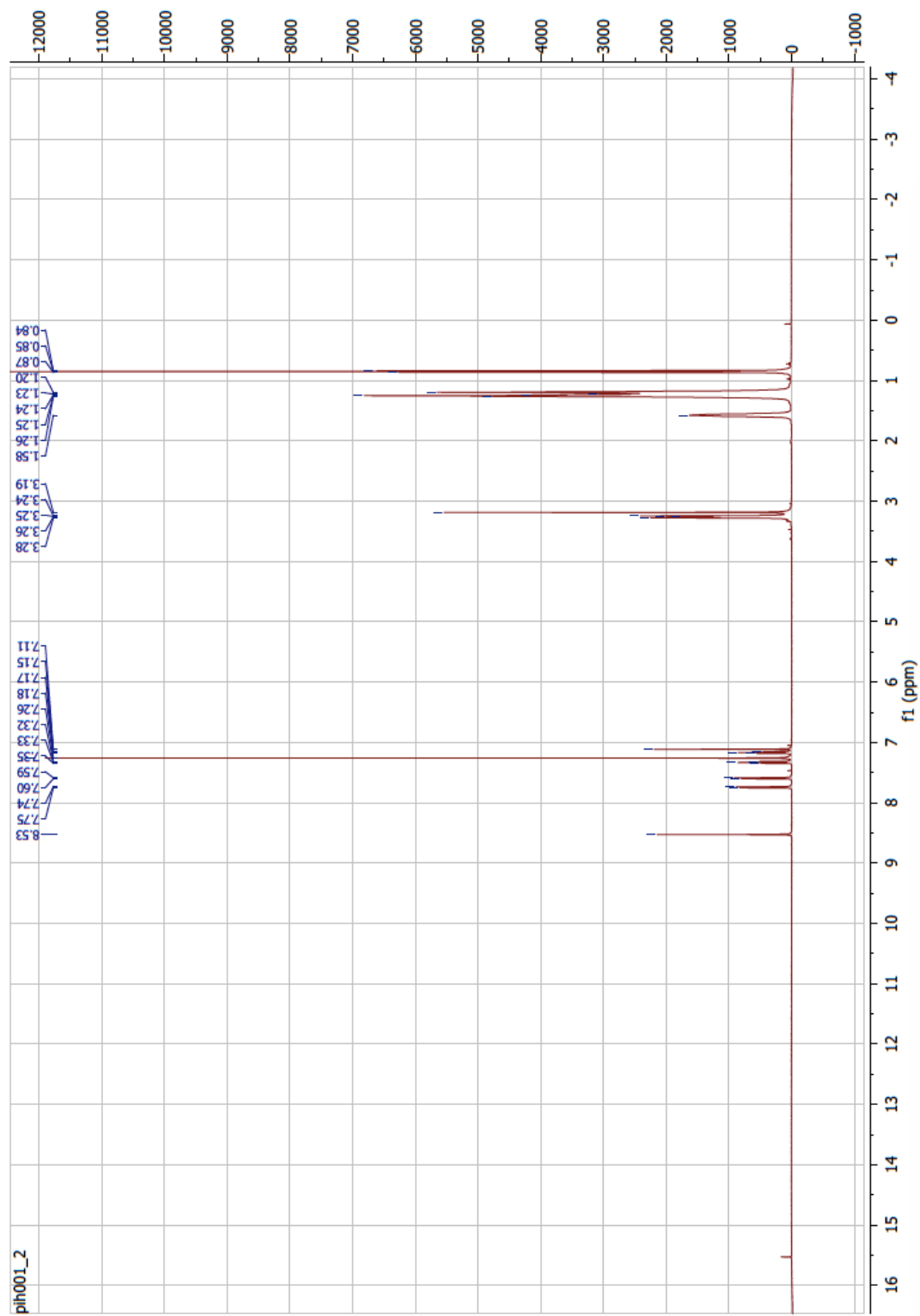


ABBILDUNG 24: NMR VON $[\text{N}_{1888}][\text{HNA}]$

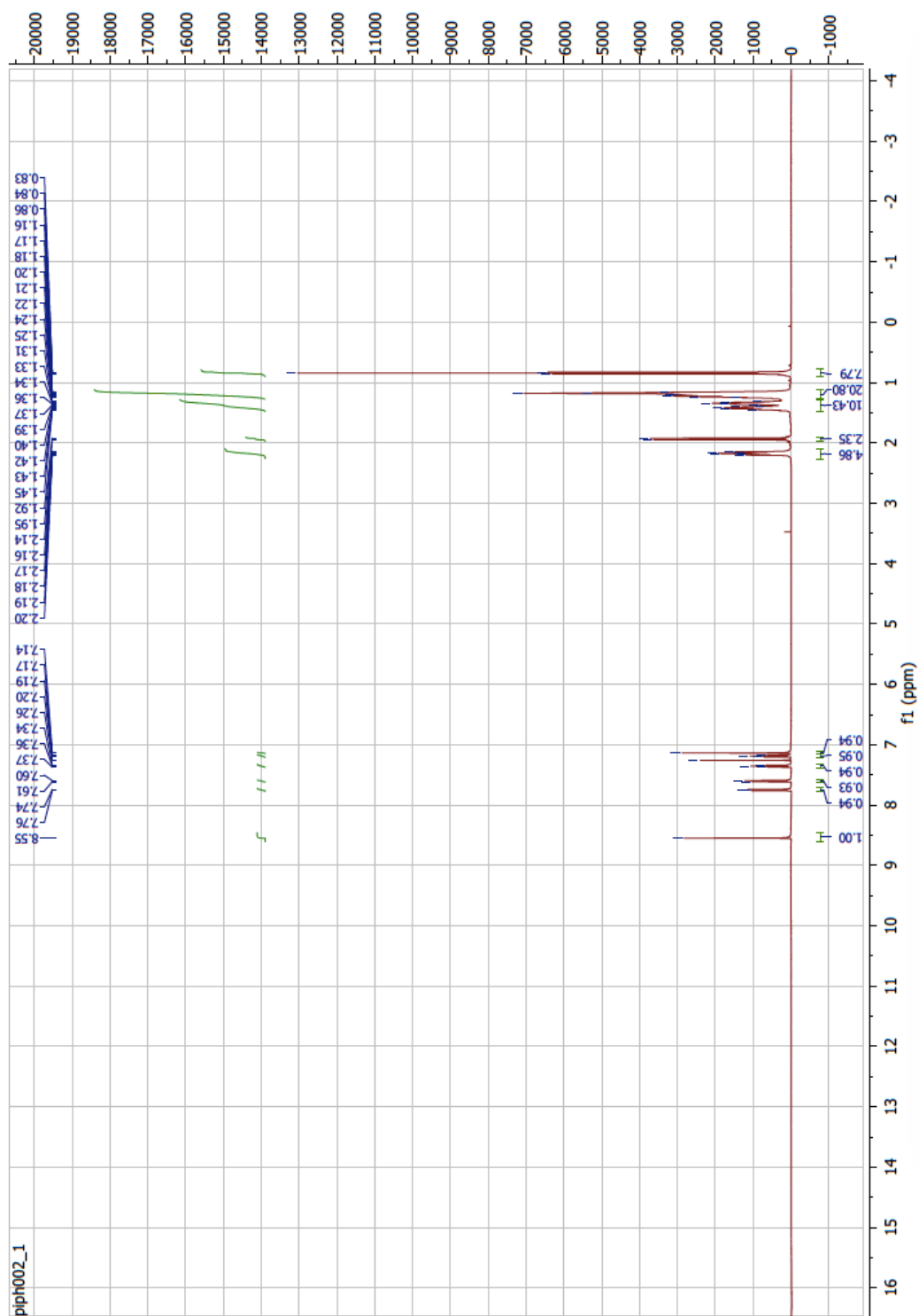


ABBILDUNG 25: NMR VON $[P_{1888}][HNA]$

SpinWorks 4:

file: M:\chem001\1\fid exp: <zg30>
transmitter freq.: 500.103088 MHz
time domain size: 65536 points
width: 10330.58 Hz = 20.6569 ppm = 0.157632 Hz/pt
number of scans: 16

freq. of 0 ppm: 500.100000 MHz
processed size: 65536 complex points
LB: 0.000 GF: 0.0000
Hz/cm: 174.329 ppm/cm: 0.34859

CH₂Cl₂

CHCl₃

8.80 (8.20) 5.5 1.2 0.8

SS 13.7 (5.34)(15.15)

PPM 8.4 8.0 7.6 7.2 6.8 6.4 6.0 5.6 5.2 4.8 4.4 4.0 3.6 3.2 2.8 2.4 2.0 1.6 1.2 0.8

61

MESSERGEBNISSE

Messergebnisse der Extraktionen

Ru		[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]	
(h)	Konz. MW (µg/l)	STAW	Konz. MW (µg/l)	STAW	
1	7,23	1,46	9,68	0,09	
2	4,81	0,41	3,90	0,13	
3	3,26	0,24	<LOD	-	
4	<LOD	-	<LOD	-	

TABELLE 12: EXTRAKTIONSERGEBNISSE Rutheniumextraktion mit den IIs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA]

Pt	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]		[P ₁₈₈₈][ANT]		[P ₁₈₈₈][TS]	
(h)	Konz. MW (mg/l)	STAW	Konz. MW (mg/l)	STAW	Konz. MW (mg/l)	STAW	Konz. MW (mg/l)	STAW	Konz. MW (mg/l)	STAW
1	0,13	0,01	0,18	0,02	0,10	0,10	0,13	0,04	0,09	0,03
2	0,05	0,00	0,06	0,01	0,05	0,01	0,02	0,01	0,05	0,02
3	0,05	0,01	0,05	0,02	0,03	0,01	<LOD	-	0,04	0,02
4	0,04	0,00	<LOD	-	0,02	0,01	<LOD	-	<LOD	-
5	0,05	0,02	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
6	0,06	0,03	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-	<LOD	-
24	<LOD	-	<LOD	-	-	-	<LOD	-	<LOD	-

TABELLE 13: EXTRAKTIONSERGEBNISSE Platinextraktion mit den IIs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA], [P₆₆₆₁₄][HNA], [P₁₈₈₈][ANT] UND [P₁₈₈₈][TS]

Hg	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
(h)	Konz MW (mg/l)	STAW	Konz MW (mg/l)	STAW	Konz. MW (mg/l)	STAW
1	280,33	8,07	203,33	18,65	78,00	32,51
2	194,67	20,99	79,89	3,54	123,88	30,13
3	162,30	32,18	47,36	0,91	159,53	1,76
4	135,67	24,34	47,34	4,37	148,07	4,15
5	103,90	14,67	46,41	2,25	124,73	4,41
6	82,45	6,30	41,16	2,49	108,17	6,67
24	31,40	5,43	24,22	1,68		

TABELLE 14: EXTRAKTIONSERGEBNISSE Quecksilberextraktion mit den ILs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA], [P₆₆₆₁₄][HNA]

Pb	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]		[P ₁₈₈₈][ANT]		[P ₁₈₈₈][TS]	
(h)	Konz MW (mg/l)	STAW	Konz. MW (mg/l)	STAW	Konz MW (mg/l)	STAW	Konz. MW (mg/l)	STAW	Konz. MW (mg/l)	STAW
1	0,74	0,05	0,94	0,03	0,99	0,10	0,02	0,01	0,42	0,08
2	0,52	0,04	0,77	0,05	0,73	0,12	<LOD	-	0,20	0,03
3	0,45	0,05	0,69	0,06	0,68	0,42	<LOD	-	0,13	0,07
4	0,42	0,06	0,52	0,04	0,47	0,07	<LOD	-	0,11	0,03
5	0,25	0,07	0,51	0,05	0,43	0,34	<LOD	-	0,10	0,03
6	0,18	0,02	0,41	0,02	0,49	0,12	<LOD	-	0,06	0,02
24	0,04	0,01	0,06	0,002	0,08	0,04	<LOD	-	0,06	0,02

TABELLE 15: EXTRAKTIONSERGEBNISSE Bleiextraktion mit den ILs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA], [P₆₆₆₁₄][HNA], [P₁₈₈₈][ANT] UND [P₁₈₈₈][TS]

Messergebnisse DOC

Ru	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]	
(h)	Leaching MW (mg/l)	STAW	Leaching MW (mg/l)	STAW
1	19	1,5	14	1,0
2	24	1,8	24	0,1
3	29	1,1	28	1,9
4	30	0,9	33	0,9
5	32	1,3	35	1,2
6	33	0,9	30	6,0
24	37	0,7	35	1,3

TABELLE 16: MESSERGEBNISSE DOC Rutheniumextraktion mit den ILs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA]

Pt	[N ₁₈₈₈][HNA]		[P ₁₈₈₈][HNA]		[P ₆₆₆₁₄][HNA]	
(h)	Leaching MW (mg/l)	STAW	Leaching MW (mg/l)	STAW	Leaching MW (mg/l)	STAW
1	18	3,6	20	1,6	15	4,4
2	24	3,2	32	1,6	26	2,1
3	30	1,9	40	1,8	30	3,8
4	28	2,1	39	1,4	35	3,7
5	31	2,0	44	1,0	44	24,4
6	31	2,6	46	2,5	24	20,8
24	42	1,4	48	2,6	45	1,1

TABELLE 17: MESSERGEBNISSE DOC Platinextraktion [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA], [P₆₆₆₁₄][HNA]

Pt	[P ₁₈₈₈][ANT]		[P ₁₈₈₈][TS]	
(h)	Leaching MW (mg/l)	STAW	Leaching MW (mg/l)	STAW
1	763	36,1	17	5,4
2	813	33,2	15	1,5
3	839	31,0	18	1,7
4	-	-	-	-

TABELLE 18: MESSERGEBNISSE DOC Platinextraktion [P₁₈₈₈][ANT] UND [P₁₈₈₈][TS]

Hg	[N₁₈₈₈][HNA]		[P₁₈₈₈][HNA]		[P₆₆₆₁₄][HNA]	
(h)	Leaching MW (mg/l)	STAW	Leaching MW (mg/l)	STAW	Leaching MW (mg/l)	STAW
1	84	10,50	73	1,1	62	8,0
2	104	2,3	94	5,2	63	6,2
3	122	7,9	127	6,8	67	0,6
4	131	2,3	117	7,9	69	1,3
5	137	6,3	122	14,2	70	1,7
6	131	11,8	127	9,8	69	0,5
24	133	1,7	146	3,8		

TABELLE 19: MESSERGEBNISSE DOC Quecksilberextraktion mit den IIs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA], [P₆₆₆₁₄][HNA]

Pb	[N₁₈₈₈][HNA]		[P₁₈₈₈][HNA]		[P₆₆₆₁₄][HNA]	
(h)	Leaching (mg/l)	STAW	Leaching (mg/l)	STAW	Leaching (mg/l)	STAW
1	32	5,8	40	6,9	11	0,9
2	52	4,3	61	6,7	21	1,8
3	65	10,6	71	11,7	29	4,4
4	68	9,2	84	6,0	36	2,9
5	72	11,6	80	4,2	44	11,1
6	83	7,5	82	1,3	47	6,4
24	101	10,5	122	10,1	66	40,7

TABELLE 20: MESSERGEBNISSE DOC Bleiextraktion mit den IIs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA], [P₆₆₆₁₄][HNA]

Pb	[P₁₈₈₈][ANT]		[P₁₈₈₈][TS]	
(h)	Leaching MW (mg/l)	STAW	Leaching MW (mg/l)	STAW
1	1660	23,8	32	6,3
2	1705	47,3	53	53
3	1706	36,5	83	33,2
4	-	-	70	7,8
5	-	-	83	17,3
6	-	-	120	31,2
24	1780	66,2	679	46,5

TABELLE 21: MESSERGEBNISSE DOC Bleiextraktion mit den ionischen Flüssigkeiten [P₁₈₈₈][ANT], [P₁₈₈₈][TS]