



MASTERARBEIT | MASTER'S THESIS

Titel | Title

Extraktionseigenschaften und Toxizität der ionischen Flüssigkeit
Di-[trioctyl-(8-phenyloctyl)-phosphonium] pamoat in natürlicher Matrix

verfasst von | submitted by

Felix Löffler BSc

angestrebter akademischer Grad | in partial fulfilment of the requirements for the degree of

Master of Science (MSc)

Wien | Vienna, 2026

Studienkennzahl lt. Studienblatt |
Degree programme code as it appears on the
student record sheet:

UA 066 862

Studienrichtung lt. Studienblatt | Degree
programme as it appears on the student
record sheet:

Masterstudium Chemie

Betreut von | Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa Privatdoz.

Danksagung

Ich möchte meinem Betreuer, Franz Jirsa danken, dass er mich stets fachlich und zwischenmenschlich unterstützt hat. Ohne seine Expertise, seine Geduld und seine konstruktive Kritik wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Zudem möchte ich mich für das freundliche und offene Arbeitsumfeld bedanken – es war mir eine Ehre meinen Master in seiner Forschungsgruppe abschließen zu dürfen.

Ein großer Dank gilt auch Andreas Gradwohl, welcher mich bei der Versuchsplanung und allen Arbeiten tatkräftig unterstützt hat. Sein Rat und die vielen bereichernden Gespräche - auch außerhalb des Laboralltags - haben mich während der gesamten Masterarbeit bestärkt.

Des Weiteren will ich meinen Kommilitonen, allen voran Tobias Danzl danken. Das freundschaftliche Verhältnis, die gegenseitige Motivation und der angeregte Austausch waren mir mental immer eine große Stütze.

Mein Dank gilt auch Leon Koppandi, der sich stets darum bemüht hat, dass ich immer alles im Labor hatte, was ich benötigte. Dadurch hat er mir die Laborarbeit erheblich erleichtert.

Zum Abschluss danke ich noch meiner Familie, welche mir mein Studium ermöglicht hat und mich auf meinem akademischen Weg stets bestärkt hat. Für euren stetigen Zuspruch und eure bedingungslose Unterstützung danke ich euch von Herzen.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Ionische Flüssigkeiten	1
1.1.1	„Task specific ILs“ (TSILs)	2
1.1.2	Metallextraktionen mit IIs	2
1.1.3	IL und Umwelt	4
1.2	Schwermetalle	6
1.2.1	Chrom – ^{24}Cr	6
1.2.2	Cobalt – ^{27}Co	7
1.2.3	Nickel – ^{28}Ni	8
1.2.4	Kupfer – ^{29}Cu	8
1.2.5	Zink – ^{30}Zn	9
1.2.6	Arsen – ^{33}As	10
1.2.7	Silber – ^{47}Ag	10
1.2.8	Cadmium – ^{48}Cd	11
1.2.9	Quecksilber – ^{80}Hg	12
1.2.10	Blei – ^{82}Pb	13
1.3	Ökotoxikologische Versuchsreihe	13
1.4	Ziel der Arbeit	15
2	MATERIAL UND METHODEN	16
2.1	Reagenzien	16
2.1.1	Chemikalien zur Synthese von $[\text{TOPP}]_2[\text{PAM}]$	16
2.1.2	Standards	16
2.1.3	Matrixmodifizier	17
2.1.4	Künstliches Donauwasser (ADW)	17
2.1.5	Hg-Analytik	17
2.1.6	Geräte	18
2.1.7	Systeme	19
2.2	Analysemethoden	19
2.2.1	Atomabsorptionsspektrometrie	19
2.2.2	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie	21
2.2.3	Ionenchromatographie	22

2.2.4	Flow-Injection-Mercury-System (FIMS).....	22
2.2.5	TOC und DOC.....	23
2.3	Künstliches Donauwasser (ADW)	24
2.4	<i>Neocaridina davidi</i>	26
2.5	Ermittlung der akuten Toxizität von [TOPP]₂[PAM]	28
2.6	Experimenteller Ablauf.....	29
2.6.1	Synthesevorschrift von [TOPP] ₂ [PAM].....	29
2.6.2	Probenvorbereitung	32
2.7	Ergebnisberechnung	33
2.7.1	Berechnung der Metallstabilität in Lösung	33
2.7.2	Berechnung der Extraktionseffizienz.....	33
2.7.3	Berechnung des Leachings	34
3	ERGEBNISSE	35
3.1	Synthese von [TOPP]₂[PAM]	35
3.2	Elementspezifische Extraktionsversuche bei 20°C	35
3.2.1	Cadmium	37
3.2.2	Arsen (III, V).....	37
3.3	Elementspezifische Extraktionsversuche bei 50°C	38
3.3.1	Kupfer.....	39
3.3.2	Quecksilber	40
3.3.3	Blei	41
3.4	Elementspezifische Extraktionsversuche bei 20°C und 50°C	41
3.4.1	Cobalt.....	41
3.4.2	Nickel.....	42
3.4.3	Zink.....	44
3.5	Zeit -und temperaturlaufgelöste Extraktionsversuche	45
3.5.1	Chrom.....	45
3.5.2	Silber	46
3.5.3	Quecksilber	50
3.6	Ökotoxikologische Versuchsreihe	53

4	DISKUSSION	54
4.1	20 °C-Extraktionsreihe	54
4.2	50 °C-Extraktionsreihe	55
4.3	Zeitabhängige Extraktionsreihe:	56
4.3.1	Silber	56
4.3.2	Quecksilber	56
4.3.3	Chrom.....	57
4.4	Toxizität	57
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	59
6	ABSTRACT	60
7	LITERATURVERZEICHNIS	61

1 Einleitung

Seit Beginn der Industrialisierung und Urbanisierung im 18. Jahrhundert wurden immer mehr Schwermetalle durch den Menschen in die Umwelt freigesetzt. Auch wenn der Peak der industriellen Umweltverschmutzung schon in den 1970ern überschritten wurde, bleiben die Emissionen, vor allem auch in so genannten Entwicklungsländern, auf einem hohen Niveau. Menschliche Aktivitäten führen direkt durch Abwassersysteme, den Einsatz von Düngemittel, Bergbau, Abgasen, industriellen und städtischen Abfällen zu einer Anreicherung von Elementen und Chemikalien in der Umwelt.^{1, 2}

Deswegen ist es vielerorts notwendig, giftige Substanzen wie Schwermetalle, zum Beispiel aus besonders belasteten Trinkwässern zu entfernen, um ökotoxikologische und humantoxikologische Risiken ausschließen zu können. Herkömmliche Methoden der Metallextraktion haben dabei ihre Limitationen, weswegen Ionische Flüssigkeiten (auch ILs „ionic liquids“) eine vielversprechende Alternative darstellen.^{1, 2}

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Die erste publizierte Entdeckung von ionischen Flüssigkeiten kam von Paul Walden, welcher für seine Forschung nach Salzen gesucht hat, welche bei Temperaturen flüssig sind, zu denen seine Apparaturen noch funktionieren. Er entdeckte dabei $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, welches einen Schmelzpunkt von 12 °C hat.³ Erst 40 Jahre später hat die Gruppe von Hurley und Weir an einer Galvanisationsflüssigkeit geforscht und so 1-Ethylpyridiniumbromid-Aluminiumchlorid ($[\text{C}_2\text{py}]\text{Br AlCl}_3$) in einer 2:1 Mischung entdeckt. Sie haben jedoch schnell bemerkt, dass das vorgegebene Verhältnis genau stimmen muss, um den Schmelzpunkt der IL bei Raumtemperatur zu halten, was ein großes Problem darstellte und neuen Raum zur Forschung bot. In den 1980er Jahren hat sich das Feld langsam verbreitert und mehrere Forschungsgruppen begannen an ILs zu forschen, wodurch sich die IL-Forschung langsam zu einem eigenständigen Forschungsfeld entwickelt hat. Einen richtigen Boom hat die Erforschung der ILs erst ab den 2000er Jahren erlebt, welcher bis heute jedoch ungebrochen ist.^{3, 4, 5}

Im Allgemeinen sind ionische Flüssigkeiten als Salze definiert, welche einen Schmelzpunkt von unter 100 °C besitzen.⁵ Dies unterscheidet sie von herkömmlichen Salzen mit Schmelzpunkten von meist mehreren hundert Grad Celsius. Die Schmelzpunktminderung wird vor allem durch zwei verschiedene Faktoren erreicht.

Einerseits ein Größenunterschied zwischen dem Kation und dem Anion, wobei typischerweise ein großes Kation an ein kleines Anion gebunden ist und andererseits eine Asymmetrie in der Ladung einer der Ionen. Insgesamt sind ungefähr 10^{18} verschiedene Kombinationen vorstellbar, was viel Raum für weitere Forschung bietet. Erreicht wird die Minderung des Schmelzpunktes durch das Behindern der Bildung einer gleichmäßigen Kristallstruktur. Da sich die Kristallstruktur nicht formieren kann, bleibt die IL somit flüssig. ^{3,4,6}

1.1.1 „Task specific ILs“ (TSILs)

TSILs sind ionische Flüssigkeiten, welche durch funktionale Gruppen verändert und designt werden, um ganz bestimmte, auf den individuellen Einsatz angepasste Eigenschaften zu erlangen. ⁷

Durch die Vielzahl an Modifikationen wurden TSILs so in den letzten Jahren schon für diverse Einsatzbereiche wie die Lösung von Gasen, organische Synthese, Kohlenstoffdioxid Fixierung, Katalyse und Metallextraktionen modifiziert. ⁷

Um die metallextrahierenden Eigenschaften von IL zu verbessern, wurden immer wieder metallkoordinierende Gruppen direkt in das Anion oder Kation der IL eingebracht. Somit ist der extrahierende Teil der IL ein integraler Part der Struktur der IL und kann lediglich über Ionen-Austausch-Reaktionen in die aquatische Phase übergehen. Auch wenn beide, sowohl Kation als auch Anion, funktionalisiert werden können, wird aufgrund des Synthesaufbaus zumeist das Kation modifiziert. Dies liegt daran, dass die meisten ILs im letzten Schritt über eine Quarternisierungsreaktion zwischen einem Alkylhalid und einem Nucleophil (tertiäre Amine, Phosphine) generiert werden und Alkylhalide einfach zu funktionalisieren sind. ⁷

1.1.2 Metallextraktionen mit IIs

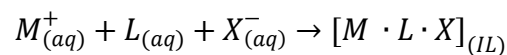
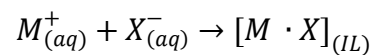
Der ionische Charakter der IIs ermöglicht eine Anwendung bei der Extraktion von Metall-Ionen aus wässrigen Lösungen. Zuerst werden dabei durch die II geladene Metallkomplexe solvatisiert. Anschließend können Komponentenionen in die wässrige Phase transferiert werden. Dies führt zu, in molekularen organischen Phasen unmöglichen, Extraktionsmechanismen. ⁷

Ein wichtiger Faktor ist dabei die Elektroneutralität, da die Nettoladung der wässrigen und der II-Phase sich nicht ändern können. Insgesamt ist zwischen drei

übergeordneten Extraktionsmechanismen zu unterscheiden. Die neutrale Extraktion, Ionenaustausch und die neutrale Koextraktion. ⁷

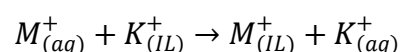
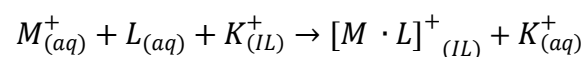
1.1.2.1 Neutrale Extraktion

In der neutralen Extraktion formt das Metall einen neutralen Koordinationskomplex mit vorhandenen Liganden und kann dann als ungeladenes Teilchen in die IL-Phase wandern. In den folgenden Gleichungen steht M^+ für ein Metallkation, X^- steht für ein Anion, L steht für einen neutralen Liganden, K^+ ist ein Kation der IL und A^- ist ein Anion der IL. ⁷



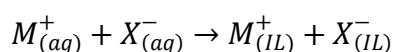
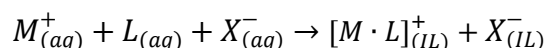
1.1.2.2 Ionenaustausch-Mechanismus

Der Ionenaustausch-Mechanismus basiert darauf, dass ein Kation der IL in die aquatische Phase wandert, während gleichzeitig ein Metallion in die IL wandert. Dies ist ein kritischer Prozess für den Einsatz der ILs, da es zum Zerfall der IL und zu einer Kontamination der aquatischen Phase führt. Um dem entgegenzuwirken werden deswegen teilweise stark hydrophobe Kationen mit langen aliphatischen Ketten verwendet. Die Modifikation mit langen aliphatischen Seitenketten kann jedoch mit hohen Viskositäten und hoher Toxizität einhergehen. ⁷



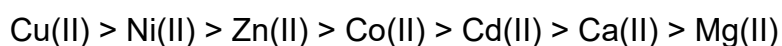
1.1.2.3 Neutrale Koextraktion

Die neutrale Koextraktion unterscheidet sich von der neutralen Extraktion, indem hier kein Transfer eines einzelnen neutralen Koordinationskomplexes stattfindet, sondern vielmehr ein gleichzeitiger Transfer eines geladenen Metallkomplexes und einer oder mehrerer unkoordinierten Gegenionen zu der IL. So wird ebenfalls die Elektroneutralität in beiden Phasen sichergestellt. ⁷



1.1.2.4 Huminstoffe und IL-Extraktion

Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels ILs aus wässriger Phase müssen viele Parameter mit einbezogen werden, welche einen Einfluss auf die Extraktionseffizienz haben können. Während der Einfluss der Ionenkonzentration und der Einfluss von pH-Wert thermodynamisch abgeschätzt werden können, ist die Bedeutung von in der Matrix vorhandenen Komplexbildnern auf die Extraktion nur schwer abschätzbar. Obwohl die Forschung für einzelne Metalle in Bezug auf bestimmte Komplexbildner schon ein wiederkehrendes Verhalten zeigen konnte, sind die zugrunde liegenden Mechanismen nicht vollständig geklärt.⁸ Dies gilt insbesondere für natürliche Komplexbildner wie Fulvosäuren und Huminsäuren (Huminstoffe), welche einen Großteil der gelösten organischen Materie in natürlichen Oberflächengewässern ausmachen.⁹ Sie werden aus den Abbauprodukten von Biomasse gebildet und sind aufgrund der Vielzahl an enthaltenen funktionellen Gruppen innerhalb des Makromoleküls exzellente Komplexbildner. Grob folgt die Affinität der Huminstoffe für die verschiedenen Metalle dabei der Irving-Williams-Reihe: ¹⁰



1.1.3 IL und Umwelt

Aufgrund des, zumeist sehr niedrigen Dampfdrucks haben sich Ionic Liquids als umweltfreundliche Lösungsmittel einen Namen gemacht. Durch die Vielzahl an

verschiedenen ILs hat sich jedoch über die letzten Jahre immer wieder gezeigt, dass diese Annahme eines niedrigen Dampfdrucks nicht als allgemein gültig zu sehen ist.⁸

Vielmehr müssen auch weitere Eigenschaften wie die hohe thermale Stabilität, die Toxizität, die Wiederverwendbarkeit und die biologische Abbaubarkeit in Betracht gezogen werden.¹¹

Diese sind jedoch je Verbindung unterschiedlich und müssen individuell evaluiert werden. Des Weiteren müssen in die Beurteilung der Umweltauswirkungen auch die Synthese-Edukte, die Synthesebedingungen und die späteren Abbauprodukte nach Gebrauch mit einbezogen werden.¹²

Die weitere Forschung konzentriert sich demnach stark in Richtung der Syntheseoptimierung, um „grünere“ Synthesewege für TSILs zu finden.¹³

1.1.3.1 Toxizität Ionischer Flüssigkeiten

Die Toxizität der Ionic Liquid steht in direktem Zusammenhang mit der Natur des Kations, der Länge der Alkylseitenketten und der Art des Anions.¹⁴

Bis dato wurde angenommen, dass die Toxizität einer IL größtenteils von der Natur des Kations bestimmt wird. Je länger die Alkylketten des Kations sind, desto toxischer sei die Verbindung.¹⁵

Neuere Forschung zeigt jedoch, dass durch eine Modifikation des Anions ebenfalls eine Änderung der Toxizität erzielt werden kann.⁸ Insbesondere Pirkwieser *et al.* konnten mit der Forschung an auf 3-Hydroxy-2-naphtoat basierenden Ionic Liquids zeigen, dass eine Modifikation in Richtung von weniger toxischen, funktionellen Anionen auch zu einer geringeren Toxizität der Ionic Liquid führt.¹⁶ Auch Gradwohl *et al.* konnten diese These mit ihrer Forschung an der Toxizität der IL [TOPP]₂[PAM] gegenüber Algen untermauern, welche sowohl ein hydrophobes Kation als auch ein funktionelles, nicht toxisches Anion trägt. Die hohe Hydrophobizität führt zudem zu einem geringeren Leaching und kann dadurch bei einer industriellen Anwendung auch zu einem geringeren Eintrag in die Umwelt führen.¹⁷

1.2 Schwermetalle

Bei Schwermetallen handelt es sich um eine Gruppe von Metallen und Halbmetallen, welche durch ihre hohe atomare Masse und die hohe Dichte charakterisiert werden. Eine der gebräuchlichsten Definitionen, ab welcher ein Metall zu den Schwermetallen zählt, ist eine Dichte von $> 5 \text{ g/cm}^3$.¹⁸ Einige der Schwermetalle sind essentiell in biologischen Prozessen. Die meisten davon sind in der 4. Periode zu finden. Viele Schwermetalle haben jedoch auch einen negativen Einfluss auf Biosysteme und wirken toxisch auf die Umwelt.¹⁹

Schwermetalle sammeln sich in der Umwelt an. Als Hauptgrund dafür sind anthropogene Einflüsse zu nennen, da Schwermetalle wichtige Rohstoffe in der Industrie darstellen. Neben dem Bergbau und der metallverarbeitenden Industrie gelangen die Metalle durch Abfalllagerstätten, landwirtschaftliche Emissionen, verkehrsbedingte Emissionen und urbanen Oberflächenabfluss in die Umwelt. Ein untergeordneter Anteil wird auch natürlich freigesetzt. Schwermetalle gelten als gefährliche Umwelttoxine, da sie persistent sind und nicht abgebaut werden können.^{20, 21}

1.2.1 Chrom – ^{24}Cr

Das Element ist ein silberweiß glänzendes Metall, welches der sechsten Nebengruppe der Elemente angehört und eine Ordnungszahl von 24 hat. Chrom hat eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^54s^1$ und eine maximale Oxidationszahl von +6, wobei die stabilste Oxidationszahl von Chrom +3 ist. Chromate gelten daher als starke Oxidationsmittel.²²

Der Schmelzpunkt von metallischem Chrom liegt bei 1903°C und der Siedepunkt bei 2640°C , womit das Metall als hochschmelzend und hochsiedend gilt.²²

Chrom hat eine Häufigkeit von $10^{-2} \%$ in der Erdrinde und gewonnen wird es hauptsächlich aus Chromeisenstein (Chromit) FeCr_2O_4 und seltener aus Rotbleierz (Krokoit) PbCrO_4 . Das Metall gilt als wichtigstes Legierungselement für hitzebeständige und rostfreie Stähle.²²

Chrom ist stark toxisch für aquatische Lebewesen. Vor allem die 6-wertige Form des Chroms, welche in natürlichen Oberflächengewässern auch die vorherrschende ist, zeigt sowohl akut toxische, als auch chronisch toxische Effekte auf

Wasserorganismen. In vitro Versuche legen nahe, dass bereits bei geringer Konzentration (5 µg/L) akute Effekte auf die Fertilisation von *Salmo gairdneri* auftreten. Die von der Europäischen Kommission festgelegte PNEC („Predictable No Effect Concentration“) liegt bei 2,06 µg/L. ^{23, 24, 25}

1.2.2 Cobalt – $_{27}\text{Co}$

Bei dem Element handelt es sich um ein glänzendes, stahlgraues Metall der Nebengruppe mit einer Ordnungszahl von 27 und einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^7 4s^2$. Die maximale Oxidationszahl von Cobalt ist +5, wobei das Metall in Salzen zumeist als Co^{2+} vorkommt und in Komplexverbindungen ist die Oxidationszahl +3 die beständigste. Der Schmelzpunkt von Cobalt liegt bei 1539 °C und der Siedepunkt bei 3070 °C. Cobalt ist ein ferromagnetisches Metall, welches weniger reaktiv als Eisen ist. ²²

In der Erdkruste kommt Cobalt mit einem Anteil von $3 \cdot 10^{-3} \%$ in sulfidischen Erzen mit Kupfer und Nickel vergesellschaftet vor. Häufige Mineralien sind Carrolit CuCo_2S_4 , Linneit Co_3S_4 , Cobaltglanz CoAsS und Speiscobalt $(\text{Co},\text{Ni})\text{As}_3$. ²²

Industriell wird Cobalt überwiegend zur Erzeugung von Magnetlegierungen, hochtemperaturbeständigen Legierungen und hochfesten Legierungen verwendet. Des Weiteren finden Cobalt-Oxide in der Glas- und Keramikindustrie als Färbemittel (Blaufärbung) Anwendung und LiCoO_2 wird als Elektrode in Li-Ionen-Akkus eingesetzt. Cobalt ist ein essentielles Element und ist als Co(III) in Vitamin B_{12} enthalten. ²²

Auch wenn Cobalt in natürlichen Gewässern selten vorkommt, kann es lokal zu erhöhten Konzentrationen kommen. Der Eintrag von Cobalt in Oberflächengewässer erfolgt, wie bei den meisten Schwermetallen, durch Abwässer aus der Industrie und Grubenwasser aus dem Bergbau. Ökotoxikologisch ist Cobalt nur unzureichend erforscht. Stubblefield *et al.* haben für Süßwasserorganismen eine HC („Hazard Concentration“) 5,50 % von 1,80 µg/L errechnet. Dieser Wert gibt den Median einer Konzentration an, ab der 5 % der untersuchten Arten gefährdet sein könnten. ²⁶

1.2.3 Nickel – $_{28}\text{Ni}$

Nickel ist ein ferromagnetisches Metall mit einer Ordnungszahl von 28 und einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Das Element ist als Reinstoff silberweiß und zäh dehnbar. Der Schmelzpunkt liegt bei $1452\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der Siedepunkt bei $2730\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die höchste Oxidationszahl von Nickel ist +4, wobei die Oxidationsstufe +2 die stabilste darstellt. ²²

Nickel kommt in der Erdkruste anteilig mit $10^{-2}\text{ }\%$ vor. Die wichtigsten Erze sind Garnierit $(\text{Ni,Mg})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, Pentlandit $(\text{Fe,Ni})\text{S}$, Weißnickelkies NiAs_2 , Rotnickelkies NiAs und Millerit NiS . ²⁷

Aufgrund seiner hohen Korrosionsbeständigkeit wird Nickel mehrheitlich in Legierungen verwendet. Es erhöht zudem die Zähigkeit und die Härte von Legierungen. Nickel wird in Reinform zur galvanischen Vernickelung und in Hydrierungskatalysatoren verwendet. Als niedrig legiertes Nickel findet es Anwendung in Thermoelementen, Zündkerzen und im Apparatebau. ²²

Auch wenn die Toxizität von Nickel in Süßwasserökosystemen stark von der chemischen Beschaffenheit des Gewässers abhängt, gilt es als sehr toxisch. Laut Peters *et al.* liegt der HC 5 für eine breite Range an Spezies und Gewässertypen bei $1,6 - 36\text{ }\mu\text{g}$ bioverfügbarem Ni/L . ²⁸

1.2.4 Kupfer – $_{29}\text{Cu}$

Es handelt sich bei Kupfer um ein Element der 11. Nebengruppe, welches die Ordnungszahl 29 hat. Das Element zählt wie Gold und Silber zu den Münzmetallen und kommt in der Natur gediegen vor, was es zu einem der ersten Metalle machte, welches Menschen bekannt war. Das Metall ist hellrot und zäh dehnbar und besitzt relativ hohe Schmelz -und Siedepunkte mit $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ respektive $2595\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es tritt aufgrund des einfach besetzten s-Orbitals in der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ in der Oxidationsstufe +1 auf, hat jedoch zumeist eine Oxidationszahl von +2 und manchmal +3. Die höchste Oxidationsstufe ist +4, welche jedoch seltener vorkommt. ²²

Als wichtige Mineralien sind Chalkosin Cu_2S , Bornit Cu_5FeS_4 , Chalkopyrit CuFeS_2 , Cuprit Cu_2O , Covellin CuS , Azurit $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ und Malachit $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ zu nennen. Für die kommerzielle Darstellung bildet Chalkopyrit das wichtigste Erz dar. ²²

Kupfer ist für Menschen das dritt wichtigste Spurenelement und die tolerable höchste Zufuhrmenge (tolerable upper intake level, UL) liegt bei 10 mg pro Tag. Im Kontrast dazu, gilt Kupfer als eines der toxischsten Metalle für Wasserorganismen.^{29, 30}

Verwendung findet Kupfer durch seine hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit und seine hohe Korrosionsbeständigkeit in vielen Bereichen, wie zum Beispiel des Schiffbaus, der Elektroindustrie, in chemischen Apparaturen und in wichtigen Legierungen wie Messing, Bronze und Monel.²²

1.2.5 Zink – $_{30}\text{Zn}$

Zink ist ein Element der 12. Nebengruppe und hat die Ordnungszahl 30 mit einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$. Aufgrund der Elektronenkonfiguration tritt das Element, wie alle Elemente der 12. Gruppe hauptsächlich in der Oxidationsstufe +2 auf. Die Oxidationsstufe +1 ist ebenfalls möglich, jedoch deutlich seltener. Eine Oxidationszahl von +3 ist aufgrund der abgeschlossenen 3d-Unterschale nicht erreichbar. In seiner elementaren Form ist Zink ein bläulich weißes Metall mit einem Schmelzpunkt von 419 °C und einem Siedepunkt von 908 °C.²²

Die wichtigsten Mineralien zur Zinkgewinnung sind Zinkspat ZnCO_3 und Zinksulfid ZnS , welches als hexagonales Wurtzit und kubische Zinkblende vorkommt.²²

Zink ist für den Menschen essenziell und gilt nach Eisen als das wichtigste Spurenelement. Laut der Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V. liegt die empfohlene Zinkzufuhr für den erwachsenen Mann bei ca. 11 bis 16 mg pro Tag.³¹ In nicht kontaminierten Oberflächengewässern kommt Zink in einer Konzentration von ca. 3 – 12 µg/L vor.³² Der PNEC („Predictable No Effect Concentration“) für gelöstes Zink wurde in einem EU-Risk Assessment Report (2008) bestimmt. Unter Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit liegt der PNEC für typische europäische Oberflächengewässer bei ca. 7,8 µg/L.³³

Zink wird als Blech für Trockenbatterien, Dächer und Dachrinnen verwendet. Als Zinkstaub findet das Metall Anwendung in der Metallurgie als Reduktionsmittel. Zink wird auch als korrosionsbeständige Beschichtung und als Legierungsbestandteil in z.B. Messing (Cu-Zn-Legierung) und Zn-Al-Legierungen verwendet.²²

1.2.6 Arsen – $_{33}\text{As}$

Arsen ist ein Element der 15. Gruppe und hat die Ordnungszahl 33. Mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}5s^25p^3$ hat es als häufigste Oxidationsstufen -3, +3 und +5. Thermodynamisch ist metallisches oder graues Arsen die stabilste Modifikation. Graues Arsen ist spröde, metallisch glänzend und grau. Der Schmelzpunkt von Arsen (graues As unter Luftausschluss bei 27 bar) liegt bei 817 °C und bei 616 °C sublimiert graues Arsen unter Normaldruck. ²²

Arsen ist eines der wenigen Elemente, die auch elementar vorkommen. Häufiger sind jedoch Arsenide wie Arsenikakies FeAs_2 , Arsenkies FeAsS , Arsennickelkies NiAsS und Glanzcobalt CoAsS . Als Sulfid ist Arsen in der Natur auch in positiver Oxidationsstufe zu finden. Zu diesen gehören Auripigment As_2S_3 und Realgar As_4S_4 . ²²

Arsen ist in der Umwelt weit verbreitet. Dies liegt vor allem an der Persistenz und dem akkumulativen Verhalten des Metalloids. Die Toxizität von Arsen in Bezug auf aquatische Lebewesen ist stark abhängig von der vorliegenden Form und Konzentration. Man unterscheidet zwischen organischem und anorganischem Arsen, wobei die anorganische Form in der aquatischen Umwelt die dominante darstellt. Allgemein gilt, dass trivalente Arsenverbindungen toxischer sind als pentavalente Arsenverbindungen. Durch Biotransformation in aquatischen Lebewesen kann Arsen jedoch eine große Varianz an Verbindungen mit unterschiedlichen Toxizitäten ausbilden. ³⁴

1.2.7 Silber – $_{47}\text{Ag}$

Es handelt sich bei Silber um ein Element der 11. Gruppe, welches eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ hat. Silber hat die Ordnungszahl 47 und ist ein weiß glänzendes, weiches Metall. Da das s-Orbital nur einfach besetzt ist, ist die häufigste Oxidationsstufe +1, wobei die höchste erreichbare Oxidationsstufe +4 ist. Silber schmilzt bei 961 °C und der Siedepunkt liegt bei 2212 °C. ²²

Da gediegenes Silber größtenteils abgebaut ist, wird Silber überwiegend als Nebenprodukt der Kupfer- und Bleiherstellung aus Erzen wie Kupferkies und Bleiglanz gewonnen. Als wichtige Mineralien sind Pyrargyrit Ag_3SbS_3 , Argentit Ag_2S und Proustit Ag_3AsS_3 zu nennen. ²²

Silber ist sehr chemikalienbeständig und hat eine bakterizide Wirkung. Das Element wird aufgrund der Tatsache, dass es die höchste elektrische und thermische Leitfähigkeit aller Metalle besitzt, überwiegend in der Elektronik verwendet. Es gilt zudem als Münzmetall.²²

Silber ist in seiner ionischen Form sehr toxisch für aquatische Lebewesen. Auch größere aquatische Lebewesen wie Fische zeigen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Silberionen. Die hohe Toxizität basiert dabei hauptsächlich auf der Hinderung des Organismus, eine konstante Konzentration an Natrium- und Chloridionen im Blutplasma aufrecht zu erhalten. So liegt die Toxizität von Silberionen (Ag^+) in Süßwasser für Fische bei einem LC_{50} (96h) von 5-70 $\mu\text{g/L}$.³⁵ In natürlichen Gewässern hängt die Bioverfügbarkeit großteils von der Anwesenheit von Komplexbildnern ab, da nur freie Silberionen an reaktive Stellen im Organismus binden und so eine toxische Wirkung auslösen können.³⁶

1.2.8 Cadmium – $_{48}\text{Cd}$

Cadmium gehört mit Zink und Quecksilber zur 12. Gruppe der Elemente und hat die Ordnungszahl 48. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, weswegen das Metall lediglich eine Oxidationszahl von +2 haben kann. Der Schmelzpunkt von Cadmium ist mit 321 °C niedrig und der Siedepunkt liegt bei 767 °C. Elementar handelt es sich bei Cadmium um ein silberweißes Metall, welches im Vergleich mit Zink deutlich duktiler und edler ist. Cadmium gilt als stark toxisch und kann bei Aufnahme löslicher Cadmiumverbindungen chronische Erkrankungen hervorrufen.²²

Da Cadmium in den meisten Zinkerzen in Anteilen von 0,2 – 0,4 % vorkommt, gilt es als Nebenprodukt der technischen Zinkgewinnung. Mineralisches Cadmium spielt bei der Herstellung keine Rolle.²²

Aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit wird Cadmium als Schutzschicht gegen Seewasser und Alkalien verwendet. Da Cadmium nach Metallen wie Gadolinium und Samarium den höchsten Neutronenabsorptionsquerschnitt hat, wird es für Steuerstäbe in Kernreaktoren eingesetzt.²²

Cadmium ist ein biologisch gesehen nicht essentielles Metall, welches in der Umwelt in geringen Konzentrationen vorkommt. Wie andere Metalle auch, ist Cadmium nicht abbaubar und persistent in der Umwelt. In nicht verschmutzten Oberflächengewässern

kommt Cadmium in einer Konzentration von ca. 0,002-0,015 µg/L vor. In industriell belasteten Gewässern kann sich dieser Wert auf ca. 2-3 µg/L erhöhen.³⁷ In Abhängigkeit der getesteten Spezies beträgt der LC₅₀ für Cd 0,02-11,1 mg/L, wodurch Cadmium als hochtoxisch für aquatische Organismen einzustufen ist.³⁸

1.2.9 Quecksilber – ⁸⁰Hg

Quecksilber ist ein in der Längenzahl 80. Es ist ein Element der 12. Gruppe und tritt aufgrund der Elektronenkonfiguration von [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s² nur in den Oxidationsstufen +2 und +1 auf. Das Metall ist das einzige, welches bei Raumtemperatur flüssig ist. Der Schmelzpunkt liegt bei -39 °C und der Siedepunkt liegt bei 357 °C. Mit einem Sättigungsdampfdruck von 0,0016 mbar (bei 20 °C) ist Quecksilber sehr flüchtig. Die entstehenden Quecksilberdämpfe sind für Menschen hochtoxisch und können chronische Vergiftungen und irreversible Schäden am zentralen Nervensystem verursachen.²²

Für die Gewinnung von Quecksilber wird überwiegend das Mineral Zinnober HgS verwendet. Das Metall kommt auch gediegen in Zinnoberlagerstätten vor.²²

Die Verwendung von Quecksilber ist sehr vielfältig. Neben wissenschaftlichen Apparaturen wie Barometern und Thermometern wird das Metall für Kathoden, Quecksilberdampflampen und als Extraktionsmittel für die Goldgewinnung eingesetzt. Als Silberamalgam wird es in der Zahnmedizin verwendet.²²

In der Umwelt existiert Quecksilber in vielen verschiedenen Formen. Neben elementarem Quecksilber kann es auch als anorganisches und organisches Quecksilber auftreten. Welche Spezies dominant ist wird durch abiotische und biotische Faktoren bestimmt. So wird atomares Quecksilber in der Atmosphäre über photochemische Reaktionen in andere Regionen transferiert und reagiert zu anorganischem Quecksilber. Diese können durch Niederschläge in aquatische Systeme eingetragen werden. Dort reagiert anorganisches Quecksilber durch Reduktion, Oxidation und mikrobiologische Prozesse, wie Methylierung und Demethylierung, zu organischem Quecksilber. Die Konzentration an Quecksilber in Gewässern (Süß und Salzwasser) wird auf ca. 1,32-3600 ng/L geschätzt.³⁹ Besonders toxisch für Organismen ist dabei die Form des Methylquecksilbers. Die Aufnahme von Methylquecksilber kann zu einer ganzen Reihe an toxischen Effekten führen. Neben biochemischen und physiologischen Effekten werden auch Lebenserwartung,

Reproduktion und Entwicklung gestört sowie Oxidativer Stress, Neurotoxizität und Genotoxizität induziert. ³⁹

1.2.10 Blei – $_{82}\text{Pb}$

Das Element mit der Ordnungszahl 82 hat eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ und kann die Oxidationsstufen +2 und +4 einnehmen, wobei die Oxidationszahl +2 deutlich häufiger auftritt. ²²

Blei wird nahezu ausschließlich aus Galenit PbS durch Röstreduktion gewonnen. Weitere, natürlich vorkommende, Bleimineralien sind Krokoit PbCrO_4 , Stolzit PbWO_4 , Wulfenit PbMoO_4 , Cerussit PbCO_3 und Anglesit PbSO_4 . Alle natürlichen Verbindungen haben die bevorzugte Oxidationszahl +2. ²²

Verwendung findet das für Menschen und Wasserorganismen hochgiftige Metall in Akkumulatoren, in Angelgewichten, in Geschossen wie Flintenschrot und für die Herstellung von Bleirohren.²² In den letzten Jahrzehnten ist ein höherer Eintrag von Blei in die Umwelt durch die wachsende marine Freizeitindustrie zu verzeichnen. Das Metall kann in aquatischen Vertebraten durch übermäßige ROS (Reactive Oxygen Species) Produktion oxidativen Stress verursachen. Dies induziert Schäden an Synapsen und Fehlfunktionen von Neurotransmittern. Des Weiteren gilt Blei als ein Immunotoxin, da es in Fischen die Immunantwort beeinträchtigt. Blei ist bereits in geringen Konzentrationen für aquatische Lebewesen hoch toxisch, da es bioakkumuliert. ⁴⁰

1.3 Ökotoxikologische Versuchsreihe

Ziel der Ökotoxikologie ist es, Auswirkungen von potenziell toxischen Stoffen auf Ökosysteme im Allgemeinen als wie auf Organismen und ihre Struktur und Funktion zu untersuchen. Um dies einheitlich durchführen zu können wurden standardisierte ökotoxikologische Versuchsreihen etabliert. Diese ermöglichen es grundlegende Informationen über die Toxizität von Substanzen unter moderatem experimentellem Aufwand zu gewinnen.⁴¹

Wichtig ist dabei eine Einteilung der Toxizitäten in verschiedene trophische Ebenen, da sich viele Stoffe in Organismen niederer trophischer Ebenen einlagern und dadurch

in Spezies höherer trophischer Ebenen akkumulieren können. Um artenübergreifend das ökotoxikologische Risiko, welches von einzelnen Substanzen ausgeht, korrekt abschätzen zu können, müssen möglichst viele unterschiedliche Daten kombiniert werden.⁴² Zwei wichtige Werte sind der LC₅₀ und der EC₅₀ welche die letale Konzentration und die Effektkonzentration auf 50% der untersuchten Individuen darstellen.⁴²

Der LC₅₀ ist dabei meist der erste Schritt, um die akute Toxizität einer Chemikalie zu bestimmen.⁴³ Erste ökotoxikologische Versuchsreihen werden oft mit Krebstieren (*Crustaceae*) durchgeführt, da diese einen schnell und empfindlich auf viele Toxine reagieren. Ein weit verbreiteter Modellorganismus ist die Garnelenart *Neocaridina davidi*.⁴⁴

Ein weiterer wichtiger Wert ist der NOAEL („no-observable adverse effect level“), also jene Konzentration bis zu der noch keine toxischen Effekte auf den jeweiligen Organismus festgestellt werden konnten.⁴⁵ Da die Einzelwerte (LC₅₀, EC₅₀,...) noch nicht für eine umfassende Beurteilung ausreichen, werden sie in einem Summenparameter wie dem PNEC (predicted no-effect concentration) über verschiedene „assessment factors“ zusammengefasst. Die Faktoren dienen der Gewichtung der einzelnen Werte. Der PNEC gibt eine erwartete Konzentration an, bei der noch keine negativen Effekte auf Organismen auftreten und wird oft für Grenzwerte herangezogen.⁴⁶

1.4 Ziel der Arbeit

Die Arbeit soll neue Erkenntnisse in Bezug auf die Extraktionseigenschaften und potentielle Einsatzmöglichkeiten der Ionischen Flüssigkeit Di-[trioctyl-(8-phenyloctyl)-phosphonium] pamoat in einer natürlichen Matrix bringen. Dabei sollen diverse, für Wasserorganismen toxische, Schwermetallionen in umweltrelevanten Konzentrationen aus einer der Natur nachempfundenen Matrix extrahiert werden. Die zu untersuchenden Ionen sind: Chrom, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Arsen, Silber, Cadmium, Quecksilber und Blei.

Zuerst soll die IL nach der Syntheseforschrift von Gradwohl *et al.* (2024) synthetisiert werden. Im Anschluss muss, um eine chemisch konstante, einem typischen mitteleuropäischen Oberflächengewässers entsprechende Matrix zu erhalten, künstliches Donauwasser (ADW („Artificial Danube Water“)) hergestellt werden. In diesem Extraktionsmedium soll dann die Metallstabilität in Lösung bei verschiedenen Temperaturpunkten bestimmt werden. Dann soll mit Hilfe von Extraktionsversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen und Extraktionszeiten Daten über die Extraktionseffizienz erhoben werden. Bei vielversprechenden Extraktionseffizienzen aus ersten Versuchen sollen zudem zeitlich aufgelöste Extraktionen bei verschiedenen Temperaturpunkten durchgeführt werden.⁴⁷

Um auch den Anteil der IL, welcher während den Extraktionsversuchen in Lösung geht – das so genannte Leaching – untersuchen zu können, soll der DOC („Dissolved Organic Carbon“) Anteil bestimmt und somit das Leaching berechnet werden. Dies erlaubt einen Einblick in die Toxizität, welche durch einen Extraktionsversuch freigesetzt wird.

Zusätzlich soll die akute Toxizität über 24 h der IL [TOPP]₂[PAM] in Bezug auf Wasserorganismen anhand des Versuchsorganismus *N. davidi* in natürlicher Matrix erforscht und anhand einer Dosis-Wirkungs-Kurve rechnerisch ermittelt werden. So kann ein Zusammenhang zwischen der in Extraktionsversuchen gelösten IL und den in der ökotoxikologischen Studie beobachteten Toxizitäten hergestellt werden.

2 Material und Methoden

2.1 Reagenzien

2.1.1 Chemikalien zur Synthese von [TOPP]₂[PAM]

- Aktivkohle (mesh 20-60; Granulat; unbehandelt) (Sigma-Aldrich)
- Celite®535 (AlfaAesar)
- Dichlormethan in Analysequalität 99,8 % (VWR)
- KOH pulverförmig ≥ 85 % (Sigma-Aldrich)
- Methanol in HPLC-Qualität 99,8 % (VWR)
- Pamoasäure ≥ 97 % (Sigma-Aldrich)
- 8-Phenyloctan-1-ol 97 % (abcr)
- Thionylchlorid ≥ 99 % (Sigma-Aldrich)
- Trioctylphosphin ≥ 98 % (Apollo Scientific)
- Dimethylsulfoxid 99,80 % (Eurisotop)

2.1.2 Standards

- Chromstandardlösung für AAS 1000 ± 4 mg/L Cr(VI) in 2 %iger HNO₃ (Fluka Analytical)
- Cobaltstandardlösung für AAS 997 ± 4 mg/L Co in 2 %iger HNO₃ (Fluka Analytical)
- Nickelstandardlösung für AAS 999 ± 4 mg/L Ni in 2 %iger HNO₃ (Fluka Analytical)
- Kupferstandardlösung für AAS 1000 ± 4 mg/L Cu in 2 %iger HNO₃ (Fluka Analytical)
- Zinkstandardlösung 1000 mg/L ZnNO₃ in 0,5 M HNO₃ (Sigma-Aldrich)
- Arsenstandardlösung für AAS 999 ± 4 mg/L As(III) in 2 %iger HNO₃ (Sigma-Aldrich)
- Arsenstandardlösung für ICP 995 ± 3 mg/L As(V) in 2 %iger HNO₃ (Sigma-Aldrich)
- Silberstandardlösung für AAS 1000 mg/L in 2 %iger HNO₃ (AVS Titrimorm)
- Cadmiumstandardlösung für AAS 1000 ± 4 mg/L Cd in 2 %iger HNO₃ (Sigma-Aldrich)

- Quecksilberstandardlösung für AAS 1000 ± 4 mg/L Hg in 12 %iger HNO_3 (Fluka Analytical)
- Bleistandardlösung für AAS 1000 mg/L Pb in HNO_3 (Sigma-Aldrich)

Sämtliche Verdünnungen der Standardlösungen erfolgten mit Hilfe von 2 %iger HNO_3 , hergestellt aus Salpetersäure PrimarPlus-Trace analysis grade > 68 % (Fisher Scientific).

2.1.3 Matrixmodifier

Für die Metallanalytik von Zn, Co, Cr:

- Magnesium matrix modifier für GAAS $c(\text{Mg}) = 10,0 \pm 0,2$ g/L ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 17 %iger HNO_3 (Merck)

Für die Metallanalytik von Ag, As, Cu, Ni:

- Palladium matrix modifier für GAAS $c(\text{Pd}) = 10,0 \pm 0,2$ g/L ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 15 %iger HNO_3 (Merck)

2.1.4 Künstliches Donauwasser (ADW)

- Huminc acid sodium salt technical grade (Sigma-Aldrich)
- Calciumcarbonat ACS reagent $\geq 99,0$ % (Sigma-Aldrich)
- Natriumhydrogencarbonat zur Analyse (Merck)
- Magnesiumsulfat ≥ 98 % (Sigma-Aldrich)
- Kaliumhydrogencarbonat $\geq 99,0$ % (Fluka Analytical)
- Magnesiumcarbonat (Sigma-Aldrich)
- Calciumchlorid Dihydrat 99 – 103 % (Fluka Analytical)
- Magnesiumnitrat Hexahydrat Metallspurenanalyse 99,999 % (Acros Organics)
- Deionisiertes Wasser

2.1.5 Hg-Analytik

- Salpetersäure PrimarPlus-Trace analysis grade > 68 % (Fisher Scientific)
- Natriumborhydrid for analysis (Merck)

- Salzsäure-PrimarPlus-Trace analysis grade 37 % (Fisher Scientific)
- Deionisiertes Wasser

2.1.6 Geräte

Graphitrohr-AAS:

- PerkinElmer PinAAcle 900Z Atomabsorptionsspektrometer

Flammen-AAS:

- PerkinElmer AAnalyst 200 Atomabsorptionsspektrometer

FIMS:

- PerkinElmer FIMS 400 Mercury Analysis System mit S10 Autosampler

TOC/DOC-Messung:

- Shimadzu TOC-L (Total Organic Carbon Analyzer) mit ASI-L (Auto Sampler)

Ionenchromatographie:

- Metrohm 930 Compact IC Flex
- Metrosep A Supp 5 Säule

Allgemein:

- Mettler AT200 Analysewaage
- Schott Instruments pH/ISE/conductivity/D.O. meter ProLab 2000
- WTW pH-Glaselektrode SenTix® 91
- Mettler Toledo Leitfähigkeitsmessgerät FiveGo F3 IP67
- Leitfähigkeitselektrode LE Cond Electrode LE703-IP67
- Ultraschallbecken Bandelin Sonorex RK 102 Transistor

- Merck Millipore Milli-Q® Advantage A10 Water Purification System
- Sartorius stedim arium® pro UV
- Metrohm 930 Compact IC Flex mit 919 IC Autosampler plus
- IKA® RH basic 2 Magnetrührer mit Heizung
- IKA® - Werke Eurostar power control-visc
- KNF Laboport® N86 Mini-Membran-Vakuumpumpe
- Vibramax 100 orbital shaker
- WTW Wärmeschrank TS 606/2
- Ehret Wärmeschrank TK/L 4250
- Element Lumina™ Hohlkathodenlampen
- Microwave Synthesizer (Biotage, Schweden)

2.1.7 Systeme

- Microsoft® Word für Microsoft 365 MSO (Version 2601)
- Microsoft® Excel® für Microsoft 365 MSO (Version 2601 Build)
- Microsoft® PowerPoint® für Microsoft 365 MSO (Version 2601)
- ChemDraw
- WinLab32 (PerkinElmer)
- SigmaPlot (Version 15.0)

2.2 Analysemethoden

2.2.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist eine Methode, die auf der selektiven Absorption von Licht durch freie Metall-Atome beruht. Dabei wird die Probe mittels Atomisator (z.B.: in Form einer Flamme) in eine freie Atomwolke überführt. Die Anregung erfolgt mittels Lichtstrahl im UV/VIS-Bereich, welcher Elektronen in einen angeregten Zustand überführt. Als Lichtquelle wird in der AAS zumeist eine Hohlkathodenlampe (HKL) verwendet, bei welcher Licht des Kathodenmaterials emittiert wird. Die Kathode besteht aus dem gleichen Element wie der Analyt. Die Lichtquelle ist somit elementspezifisch. Die elektrodenlose Entladungslampe (EDL) ist die häufigste Alternative für HKLs. Bei der EDL erfolgt die Anregung durch kapazitiv

gekoppelte Radio- oder Mikrowellen. Der Lichtstrahl wird mittels Sekundärelektronenvervielfacher und Monochromator von störender Strahlung bereinigt. Die Messung erfolgt mittels Detektor, welcher die transmittierte Lichtintensität misst und die Absorption anhand der Differenz zum eingestrahlten Licht berechnet. Über das Lambert Beer'sche Gesetz (siehe Formel 1) ist eine Proportionalität zwischen der Absorbanz des Lichtstrahls und der Elementkonzentration gegeben.^{48,49,50}

Formel 1: Lambert Beer'sches Gesetz

$$A = e * c * d$$

$$c = \frac{A}{e * d}$$

A...Absorbanz

ϵ ...Extinktionskoeffizient

d...Dicke

c...Elementkonzentration

Die ADW-Proben wurden ohne Probenvorbereitung mittels Flammen-AAS gemessen. Für die Bestimmung der Konzentrationen wurden Standard-Kalibrierkurven für die einzelnen Metalle (Mg, Na, K, Ca) bestimmt. Kalibrierkurve wurden vier Standards und ein Blankwert verwendet. Für die Standardkonzentrationen siehe Tabelle 1. Die aus den Messungen errechneten 5-Punkt-Kalibrationskurven hatten einen Korrelationskoeffizienten von über 0,9999.

Tabelle 1: Metall-Standardkonzentrationen der mittels Flammen-AAS gemessenen Kalibrierkurven

Metalle	1. Standard	2. Standard	3. Standard	4. Standard
Ca	25 mg/L	12,5 mg/L	6,25 mg/L	3,125 mg/L
K	5 mg/L	2,5 mg/L	1,25 mg/L	0,625 mg/L
Mg	1 mg/L	0,5 mg/L	0,25 mg/L	0,125 mg/L
Na	2 mg/L	1 mg/L	0,5 mg/L	0,25 mg/L

2.2.2 Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie

Die Graphitrohr AAS ist eine Analysemethode, welche ihren Hauptanwendungsbereich in der quantitativen Bestimmung von Metallen im Spurenbereich hat. Das Prinzip der Messung ist ident mit dem Messprinzip der Flammen-AAS. Die technische Besonderheit liegt bei dieser Methode im Graphitrohr (siehe Abbildung 1). Dieses liegt in einem Metallblock eingebettet, welcher an eine Spannungsquelle angeschlossen ist. Die Heizung basiert so auf Grundlage einer Widerstandsheizung und das Graphitrohr kann bis zu 3000 K erreichen. Für die Messung wird die Probe direkt in den Graphitrohrföfen eingebracht, dort über ein Temperaturprogramm getrocknet. Anschließend werden störende Matrixbestandteile, wie organischen Verbindungen, verbrannt und schlussendlich wird der Analyt atomisiert. ^{48, 50}

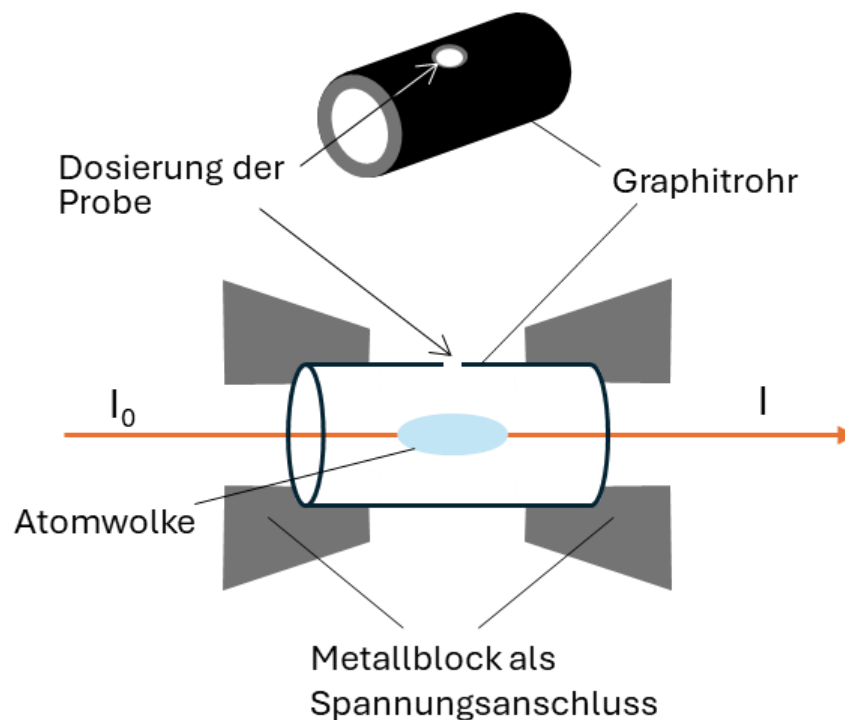


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines Graphitrohrföfens (nachempfunden nach Otto - „Analytische Chemie“) ⁴⁸

Durch die, im Vergleich zur Flammen-AAS, höhere Verweilzeit des Plasmas im Strahlengang, ist bei der Graphitrohr-AAS eine Messung mit sehr geringen Nachweisgrenzen im Spurenbereich möglich. Das Graphitrohr-AAS „PinAAcle 900Z Atomabsorptionsspektrometer“ wurde verwendet um die Spurenelemente Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd und Pb zu analysieren. Um die Konzentrationen der Analyte bestimmen zu können wurden Standardlösungen mittels 2 %iger HNO_3 hergestellt. Die

daraus erhaltenen Kalibrierkurven hatten einen Korrelationskoeffizienten von $>0,9995$. Je 20 μL Probenvolumen wurden in das Graphitrohr eingebracht und je dreimal gemessen. Der über die Software „WinLab32 (PerkinElmer)“ errechnete Wert bildet einen Mittelwert der drei Einzelmesswerte ab. Für die Metalle Zn, Co, Cr, Ag, As, Cu, Ni wurde zudem, wie vom Hersteller empfohlen, je 5 μL Matrixmodifier zugefügt.

2.2.3 Ionenchromatographie

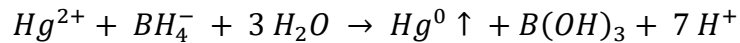
Bei der Ionenchromatographie werden durch Injektion der wässrigen Probe in eine Säule mit Austauschermaterialien die einzelnen Ionen voneinander getrennt. Um universell alle anorganischen Ionen detektieren zu können wird ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet. Aufgrund der Proportionalität von Ionen in wässrigen Lösungen und der Leitfähigkeit wird somit mittels Konduktometrie die Konzentration der zuvor getrennten Ionen bestimmt. Um die Konzentrationen von Chlorid, Nitrat und Sulfat zu bestimmen wurde das Gerät Metrohm 930 Compact IC Flex in Verbindung mit einer Metrosep A Supp 5 Säule verwendet. Es wurden 20 μL Aliquote der 0,45 μm -filtrierten Probe auf die Säule aufgebracht und als Laufmittel wurde eine Lösung aus 3,2 mM Na_2CO_3 und 1,0 mM NaHCO_3 verwendet. Zusätzlich wurde die Leitfähigkeit des Laufmittels mittels 0,1 M H_3PO_4 herabgesetzt. Die Analyse wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,7 mL/min bei 25,0 °C durchgeführt. Aus drei Einzelmessungen wurde anhand der Leitfähigkeit über eine Standardkalibrierung die jeweilige Konzentration bestimmt.⁴⁸

2.2.4 Flow-Injection-Mercury-System (FIMS)

Die FIMS gilt als sehr effektive Methode, um Quecksilber zu analysieren. Die Methode beruht auf der Generierung von freien Wasserstoffradikalen, so genanntem naszierendem Wasserstoff, welcher bei der Reaktion von Natriumborhydrid mit HCl entsteht. Naszierender Wasserstoff ermöglicht eine Atomisierung verschiedener Metalle wie zum Beispiel As, Ge, Bi, Sn. Für die meisten Metalle muss dabei Wärme zugeführt werden, um molekulare Bindungen zu brechen und sie in freien Atomwolken für die Analyse zu halten. Als eine Spezialform der Methode ist die Quecksilberatomisierung zu nennen, da Quecksilber aufgrund des sehr hohen Dampfdrucks mit Natriumborhydrid reduziert werden kann und als Kaltdampf

analysiert werden kann. Natriumborhydrid reagiert dabei mit allen organischen und anorganischen Quecksilberspezies zu Hg^0 .^{48, 51}

Formel 2: Reduktion von Hg^{2+} zu elementarem Hg^0



Um Quecksilber zu analysieren, wurde ein FIMS verwendet. Dabei wurde die Probe in einer Kammer mit Natriumborhydrid-Lösung versetzt und durch eine semipermeable Membran konnte das gasförmige Hg^0 mittels Argonstrom in eine Quarz-Absorptions-Zelle geleitet werden und dort bei 254 nm analysiert werden. Für die Analyse wurden 3 %iges HCl als Transportlösung, eine Natriumborhydrid-Lösung (1 g $NaBH_4$ + 0,5 mL NaOH (50 % (w/w)) in 0,5 L H_2O) und als inertes Carrier-Gas, Argon verwendet. Für die Kalibrierung wurden mithilfe eines 1000 mg/L Hg-Standards und 2 %iger HNO_3 Kalibrierlösungen mit den Konzentrationen 1,25 µg/L, 2,5 µg/L, 5 µg/L, 10 µg/L und 20 µg/L hergestellt und mit Kaliumpermanganat versetzt, um sie in Lösung zu stabilisieren. Als Blank wurde 2 %ige HNO_3 verwendet. Die aus den Messungen errechneten Kalibrierkurven hatten einen Korrelationskoeffizienten von über 0,9995. Gemessene Proben wurden zuvor in einem 1:1-Verhältnis mit konzentrierter HNO_3 aufgeschlossen, um sämtliche organische Rückstände zu entfernen. Von den erhaltenen Werten wurde auf die eigentliche Konzentration an Hg in der Probe zurückgerechnet.⁵¹

2.2.5 TOC und DOC

Der gesamte Kohlenstoffgehalt (TC) unterteilt sich in den totalen anorganischen Kohlenstoff (TIC) und den totalen organischen Kohlenstoff (TOC). Der TOC wird durch Filtration in partikulären organischen Kohlenstoff (POC) und gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) getrennt, welche wichtige Parameter in der Umwelt-Wasseranalytik darstellen. Die Methode wird verwendet, um den Huminstoffgehalt im ADW zu bestimmen, aber auch um in Extraktionsversuchen das Leaching der IL in die wässrige Phase bestimmen zu können. Um den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) aus wässrigen Medien bestimmen zu können, werden je 10 mL der Probe in ein Glasvial gefüllt und in den Autosampler transferiert. Im Gerät wird die Probe zuerst mit HCl angesäuert, um anorganische Carbonate zu CO_2 reagieren zu lassen. Anschließend

wird die Probe in einem Ofen bei 720 °C erhitzt und über einen Platinkatalysator wird jeglicher, noch in der Probe vorhandener, Kohlenstoff zu CO₂ oxidiert. Mittels NDIR-Detektor („Non-Dispersive-Infrared-Detector“) wird die CO₂-Menge bestimmt.⁵²

2.3 Künstliches Donauwasser (ADW)

In einer 5 L Schottflasche wurden 2,7 L Reinstwasser gefüllt und es wurde für 10 min CO₂ über einen Ausströmstein durchgeblasen. Anschließend wurden 540 mg CaCO₃ und 114 mg MgCO₃ in je 10 mL H₂O zugegeben und es wurde für 2 h CO₂ durchgeblasen, um die Carbonate in Lösung zu bringen. Danach wurden 15 mg Huminstoffe in 24 mL H₂O und je 12 mL der drei Stammlösungen (siehe Tabelle 2) zugegeben. Nachdem mit 220 mL Reinstwasser auf 3 L aufgefüllt wurde, wurde über Nacht (ca. 16 h) Raumluft durchgeblasen.⁵³

Tabelle 2: Zusammensetzungen der Stammlösungen zur ADW-Herstellung

STAMMLÖSUNG	SALZEINWAAGE	VOLUMEN
1	10,58 g MgSO ₄ 258,5 mg Mg(NO ₃) ₂	500 mL
2	3,887 g CaCl ₂	500 mL
3	4,453 g NaHCO ₃ 896 mg KHCO ₃	500 mL

Zusätzlich zur vollständigen analytischen Charakterisierung mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie und Ionenchromatographie wurde zudem der Ionenbilanzfehler berechnet. Er gibt das Verhältnis der positiven zu den negativen Ladungen in der Lösung an und muss theoretisch bei 0 % liegen. Für die Analyse des ADW wurde ein üblicher akzeptabler Ionenbilanzfehler von ± 5 % festgelegt.⁵⁴ Die Berechnung des Ionenbilanzfehlers erfolgte nach Formel 3. Die durchschnittliche Zusammensetzung des ADW sind der Tabelle 3 zu entnehmen.^{53, 55}

Tabelle 3: Durchschnittliche Ist-Zusammensetzung von ADW inklusive STABW (n=12; Kationen: n=1)

Allgemeine Parameter		Kationen		Anionen	
pH	8,7 ± 0,1	Na	10,0 mg/L	Chlorid	14,4 ± 0,7 mg/L
Leitfähigkeit	489 ± 17µS/cm	Mg	17,9 mg/L	Nitrat	0,95 ± 0,11 mg/L
DOC	2,5 ± 0,5 mg/L	K	3,3 mg/L	Sulfat	33,8 ± 1,1 mg/L
TOC	3,3 ± 0,6 mg/L	Ca	73,7 mg/L	Hydrogencarbonat	278,8 ± 14,9mg/L

Formel 3: Berechnung des Ionenbilanzfehlers

$$\text{Ionenbilanzfehler (\%)} = \frac{\sum \text{Kationen} - |\sum \text{Anionen}|}{\sum \text{Kationen} + |\sum \text{Anionen}|} * 100$$

Für die Ermittlung der Hydrogencarbonatkonzentration wurde das Säurebindungsvermögen bestimmt. Hierfür wurden 100 mL des gefilterten ADW mit 0,1 M Salzsäure potentiometrisch titriert, bis drei pH-Werte von unter pH = 4 erreicht wurden. Um den Äquivalenzpunkt zu bestimmen wurden die Werte graphisch, wie in Abbildung 2 ersichtlich, dargestellt und über die Gran-Funktion wurde der Umschlagspunkt über die Formel 4 berechnet. Das Säurebindungsvermögen wurde mittels Formel 5 berechnet.

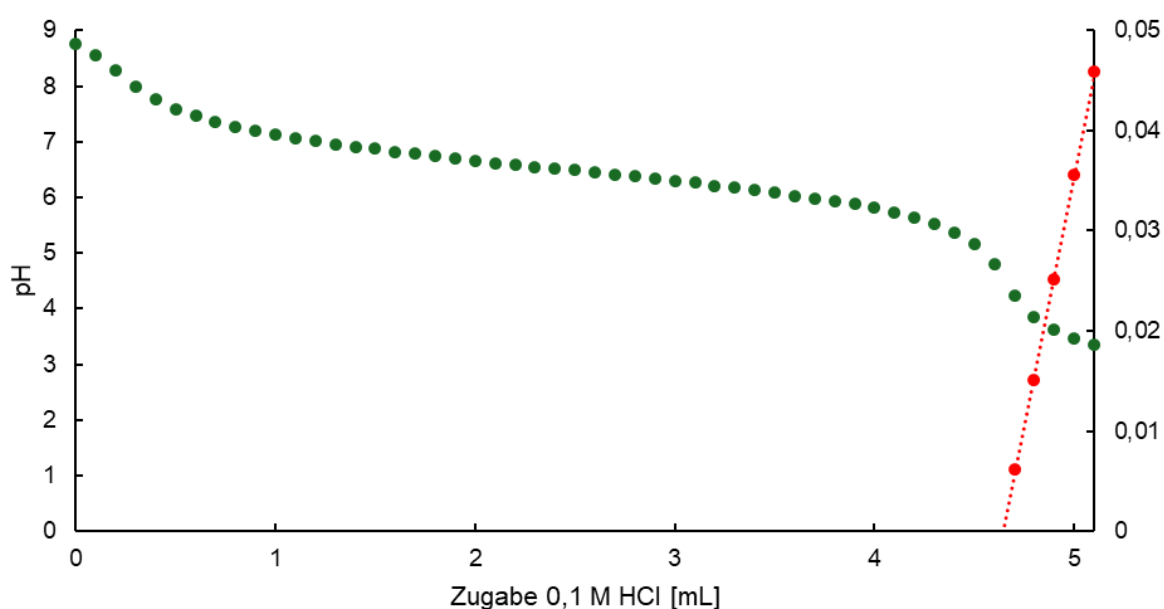


Abbildung 2: Hydrogencarbonat-Titration zur Bestimmung des Säurebindungsvermögens; pH-Wert grün dargestellt, Gran-Funktion in Rot dargestellt

Formel 4: Berechnung der Gran-Funktion

$$\text{Gran} - \text{Funktion} = (V_{\text{Probe}} + V_{\text{HCl}}) * 10^{-pH}$$

V_{Probe} ...Probenvolumen (mL)

V_{HCl} ...Volumen 0,1 M HCl (mL)

Formel 5: Berechnung des Säurebindungsvermögens

$$\text{Säurebindungsvermögen} = \frac{100 * V_{\text{extrapoliert}}}{V_{\text{Probe}}}$$

V_{Probe} ...Probenvolumen (mL)

$V_{\text{extrapoliert}}$...Extrapolierter Verbrauch an 0,1 M HCl (mL)

Über den Schnittpunkt der dargestellten Gran-Funktion (unterbrochene rote Linie) mit der x-Achse ist der HCl-Verbrauch am Äquivalenzpunkt ablesbar. Näherungsweise wird die Hydrogencarbonat-Konzentration damit bestimmt, da Hydrogencarbonat die vorliegende Spezies bei einem pH-Wert von 8,7 ist.

2.4 *Neocaridina davidi*

Die Spezies *N. davidi* ist eine Süßwassergarnelen-Art, welche zur Familie der Atyidae gehört. Die Art hat ihren Ursprung in Taiwan, wobei sie auch in weiteren asiatischen Inland-Gewässern vorkommt. Das erste Mal wurde die Art von Bouvier im Jahr 1904 wissenschaftlich beschrieben. Wie in Abbildung 3 ersichtlich ist *N. davidi* oder oft auch als „Red Cherry Shrimp“ bekannt, eine kleine Spezies mit einer maximalen Körperlänge von 3 – 4 cm. Synonym zu *Neocaridina davidi* wurde auch *Neocaridina denticulata sinensis* und *Neocaridina heteropoda* verwendet. ^{56, 57}



Abbildung 3: In Versuchen verwendete Spezies der Art *N. davidi* (links lebendig, rechts tot)

In den letzten Jahrzehnten gewann die Spezies aufgrund der vielseitigen Farbgebung, wie zum Beispiel rot, gelb, blau und schwarz, in der Aquaristik immer mehr an Bedeutung. Trotz der ökonomischen Bedeutung ist nur wenig über die Reproduktion und das Wachstum dieses Organismus bekannt. ⁵⁸

Obwohl *N. davidi* ursprünglich aus tropischen Süßwasser-Gewässern kommt, hat sich die Art durch Freilassung in natürliche Gewässer bereits invasiv bis nach Nord-Polen ausgebreitet, wo sie durch thermische Verschmutzung, wie durch Fabriksabwässer und Kraftwerks-abwässer, bestehen kann. Auch in deutschen Gewässern wurde die Art bereits nachgewiesen. Die Auswirkungen dieser alienaten Spezies auf die vorherrschenden Ökosysteme in den Regionen ist noch nicht abschätzbar, da es in diesen Ökosystemen bis dato keine heimischen Garnelenpopulationen gab. ^{56,59}

Zur toxikologischen Einschätzung neuartiger Substanzen in Bezug auf aquatische Lebewesen eignet sich der Organismus gut, da er einfache Haltungsbedingungen ohne weitere kompromittierende Parameter erlaubt. Zudem ist der Organismus unter den Krebstieren bekannt für eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Toxinen, wodurch er sich gut als Modellorganismus eignet. ⁴⁴

2.5 Ermittlung der akuten Toxizität von [TOPP]₂[PAM]

Für die LC₅₀-Bestimmung wurden zu Beginn 30 L ADW hergestellt. Pro Versuchsreihe wurden 4-6 Mesokosmen verwendet, wovon immer ein Mesokosmos als Referenz geführt wurde. Bei den Mesokosmen handelt es sich, wie in Abbildung 4 ersichtlich, um Acrylglaszylinder mit 35 cm Höhe und einem Radius von 7,5 cm, welche mit jeweils 4 L ADW beziehungsweise ADW-[TOPP]₂[PAM]-Leachate befüllt wurden. Um den Stress der Versuchstiere zu minimieren, wurde in jeden Mesokosmos ein Kieselstein als Rückzugsmöglichkeit eingebracht und zur Sauerstoffversorgung wurde Raumluft über einen Ausströmstein eingeblasen. Insgesamt wurden 11 Einzelversuche in 3 Versuchsreihen durchgeführt.

Zur Herstellung des Leachates wurden je 500 mg [TOPP]₂[PAM] in eine 1 L Laborglasflasche eingewogen und mit ADW aufgefüllt. Mit Hilfe eines Ultraschallbads wurde die IL in Anlehnung an die ISO-Norm 14442 für eine Stunde beschallt und dadurch in Lösung gebracht.⁶⁰

Das Leachate, welches bis zu 50 mg [TOPP]₂[PAM]/L hatte wurde dann mit ADW auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt und direkt in die Mesokosmen gefüllt. Der TOC-Wert wurde gemessen, um den tatsächlichen IL-Gehalt zu ermitteln. Als Versuchsorganismus wurden je 10 Individuen der Art *N. davidi* verwendet, welche alle eine ähnliche Größe aufwiesen und bei Versuchs-Start in die Mesokosmen überführt wurden. Am Anfang und am Ende des Versuchs (nach 24 h) wurden die lebenden Individuen gezählt. Um die Toxizität graphisch darzustellen, wurde eine sigmoidale Fit-Funktion mit drei Parametern verwendet. Insgesamt besteht die Kurve aus 12 gemessenen Datenpunkten mit Nominalkonzentrationen von 1,8 mg/L bis 45,0 mg/L [TOPP]₂[PAM] in Lösung und einer fiktiven Nominalkonzentration von 1000 mg/L, bei der angenommen wurde, dass alle Versuchstiere tot sind, um eine bessere Darstellung zu ermöglichen.

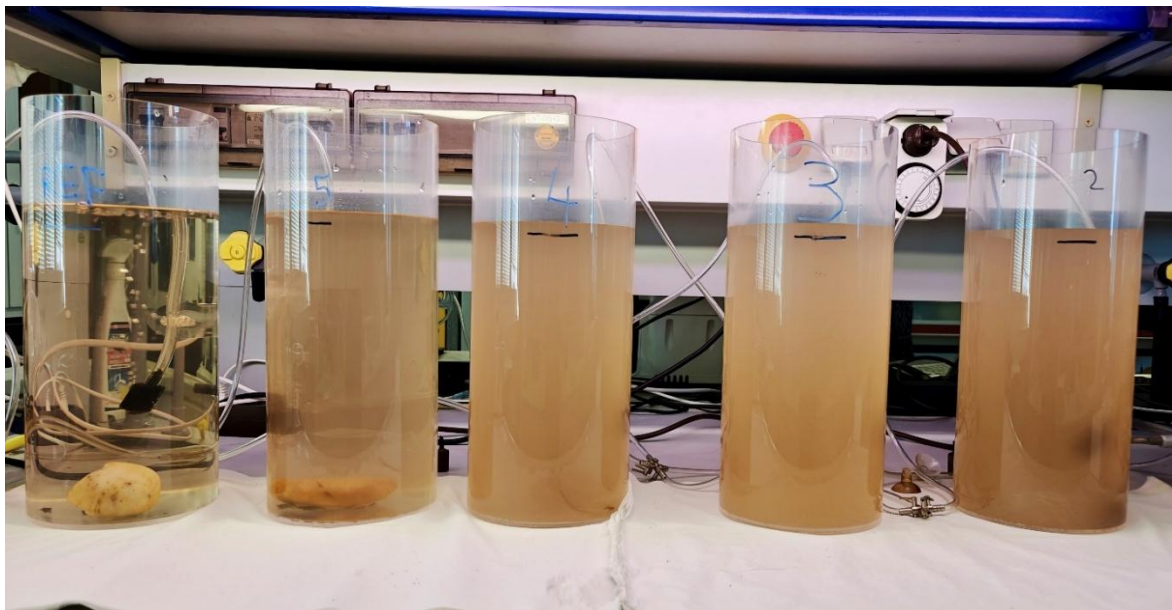


Abbildung 4: Versuchsaufbau zur Bestimmung der akuten Toxizität (24 h) der Ionic Liquid [TOPP]₂[PAM] anhand des Versuchorganismus *N. davidi* in der Matrix ADW (n = 10)

2.6 Experimenteller Ablauf

2.6.1 Synthesevorschrift von [TOPP]₂[PAM]

Die Synthese wurde wie von Gradwohl *et al.* beschrieben, durchgeführt: ⁴⁷

2.6.1.1 1-Chloro-8-phenyloctan

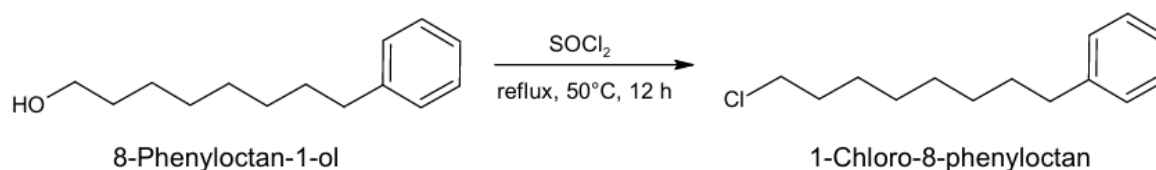


Abbildung 5: Reaktionsgleichung zur Synthese von 1-Chloro-8-phenyloctan ausgehend von 8-Phenyloctan-1-ol

8-Phenyloctan-1-ol (10 g, 1 Äq.) wurde in einen Rundkolben transferiert und bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 17,3 g (3 Äq.) Thionylchlorid hinzugefügt und die Lösung wurde für 12 h bei 50 °C gerührt. Das Produkt wurde zur Aufreinigung vakuumdestilliert (P = 0,2 mbar, T = 150 °C) und unter Argon gelagert.

Ausbeute: 97 %; farblose Flüssigkeit

2.6.1.2 Trioctyl-(8-phenyloctyl)-phosphoniumchlorid, [TOPP]Cl

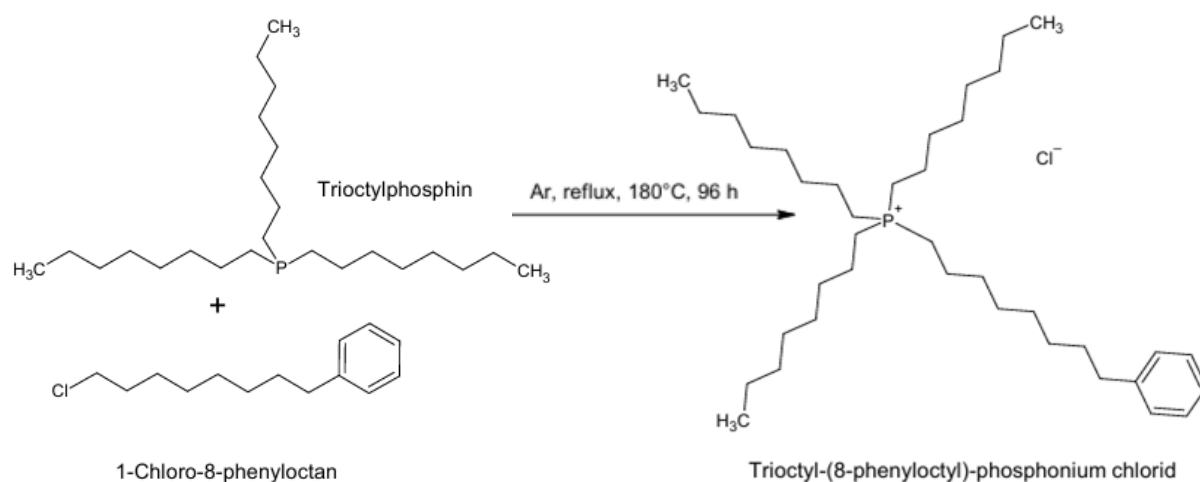


Abbildung 6: Reaktionsgleichung zur Synthese von [TOPP]Cl ausgehend von Trioctylphosphin

Es wurden 5g (1 Äq.) Trioctylphosphin in einen Rundkolben transferiert und unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. 1-Chloro-8-phenyloctan (4,56 g, 1,5 Äq.) wurden zugefügt und die Lösung wurde für 96 h bei 180 °C gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurde das Rohprodukt für 6 h vakuumdestilliert (P = 0,2 mbar, T = 180 °C).

Ausbeute: 99 %; dunkelorange viskose Flüssigkeit

2.6.1.3 Di-[trioctyl-(8-phenyloctyl)-phosphonium]pamoat, [TOPP]₂[PAM]

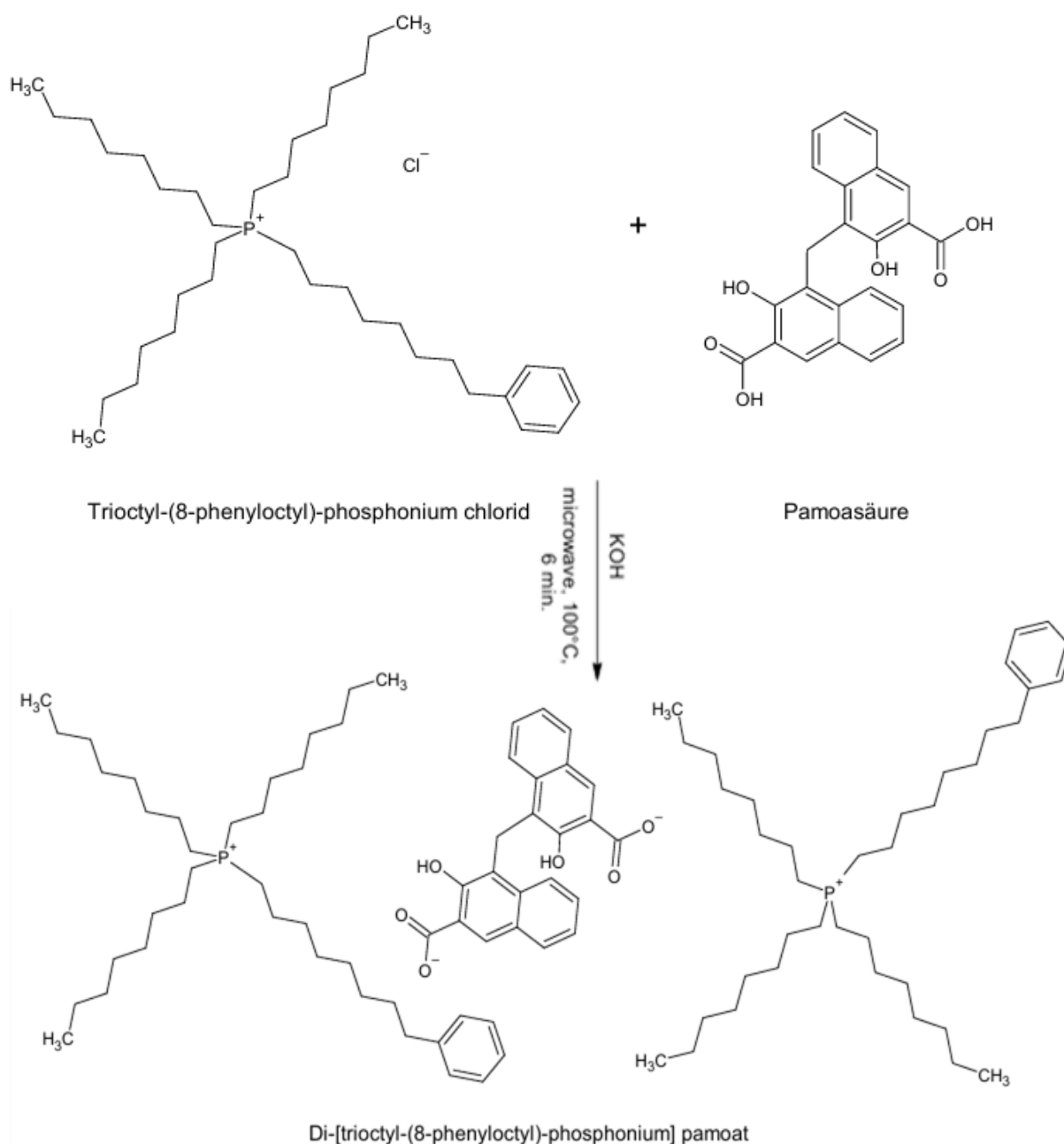


Abbildung 7: Reaktionsgleichung zur Synthese von [TOPP]₂[PAM] ausgehend von [TOPP]Cl

Pamoasäure (1,142 g, 1,0 Äq.) wurde in eine 20 mL Mikrowellen-Laborflasche gefüllt und in Methanol gelöst. Dann wurden 0,5 g (3 Äq.) Kaliumhydroxid in etwas Methanol gelöst und tropfenweise zur Pamoasäurelösung unter Rühren zugefügt. Nach 30 min Rühren wurde Trioctyl-(8-phenyloctyl)-phosphoniumchlorid (3,5 g, 2 Äq.), gelöst in Methanol, hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 6 min bei 100 °C im „Microwave Synthesizer (Biotage, Schweden)“ erhitzt. Das Methanol wurde unter

Vakuum entfernt und das Produkt wurde in Dichlormethan gelöst und über Celite®535 gefiltert. Das Di-[trioctyl-(8-phenyloctyl)-phosphonium]pamoat wurde im Vakuum für 72 h bei 50 °C erhitzt, um Lösungsmittelrückstände zu entfernen.

Ausbeute: 92 %; dunkelbraune, hochviskose Flüssigkeit

2.6.2 Probenvorbereitung

Alle Versuche wurden im Triplikat angefertigt und für jedes Extraktionstriplikat wurde ein Referenztriplikat mitgemessen. Für jeden Extraktionsversuch wurden zu Beginn 100 ± 10 mg [TOPP]₂[PAM] in 50 mL PP-Zentrifugenröhrchen eingewogen und bei 40 °C mit 5000 rpm für 15 min zentrifugiert, um die IL im Konus zu sammeln und so eine konstant große Oberfläche zu gewährleisten. Im Anschluss wurden je 20 mL der ADW-Feedsolution zugegeben und die Lösungen der Extraktionstriplikate wurden mit der Spike-Solution gespiked. Dann wurden die PP-Zentrifugenröhrchen für die jeweils vorgesehene Zeit (0,5 bis 24 h) mittels Rüttler bei 250 rpm bei der jeweiligen Temperatur (8 °C, 20 °C oder 50 °C) geschüttelt. Um die Temperaturen konstant zu halten, wurden Wärmeschränke (20 °C und 50 °C) beziehungsweise ein Kühlraum (8 °C) verwendet.

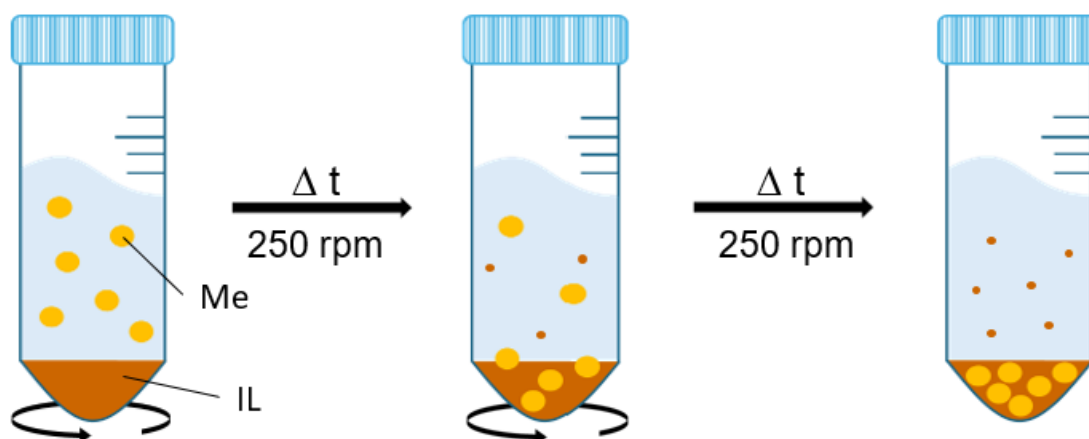


Abbildung 8: Schematische Abbildung der Extraktionsversuche; Me=Metallion (gelb), IL=Ionic Liquid (braun)

Nach Ablauf der Extraktionszeit wurden 10 mL der Probe mittels 0,45 µm Spritzenaufsatzfilter in ein Glas-Vial filtriert und mittels „Total Organic Carbon Analyzer“ analysiert. Weitere 10 mL der Probe wurden mittels 0,45 µm Spritzenaufsatzfilter filtriert und mit 0,01 Volumenäquivalent konzentrierter HNO₃ angesäuert, um die

gelösten Metallionen auch während der Messung in Lösung zu halten. Im Anschluss wurden die Proben mittels Graphitrohr-AAS analysiert, um den jeweiligen Metallionengehalt zu bestimmen.

2.7 Ergebnisberechnung

2.7.1 Berechnung der Metallstabilität in Lösung

Die Stabilität der Metallionen in wässriger Lösung ist abhängig von der Matrix, dem respektiven Metallion und physikalischen Parametern wie pH-Wert und der Temperatur. Um eventuell ausgefallene Metallionen bei Extraktionsversuchen nicht in der Kalkulation der Extraktionseffizienz zu inkludieren, wird die Referenz daher ohne IL nach der Extraktionsdauer gemessen. Die Metallstabilität wird, wie in Formel 6 ersichtlich, berechnet.

Formel 6: Berechnung der Stabilität (%)

$$\text{Stabilität (\%)} = \frac{c_{\text{Referenz}}}{c_{\text{theoretisch}}} * 100$$

c_{Referenz} ...Konzentration nach Extraktionszeit ohne IL (µg/L)

$c_{\text{theoretisch}}$...Theoretische Konzentration nach Extraktionszeit ohne IL (µg/L)

2.7.2 Berechnung der Extraktionseffizienz

Um die Extraktionseffizienz zu ermitteln, wird die Analytenkonzentration vor der Extraktion mit der Analytenkonzentration nach der Extraktion, wie in Formel 7 ersichtlich, verglichen.

Formel 7: Berechnung der Extraktionseffizienz (%)

$$\text{Extraktionskoeffizienz (\%)} = \frac{c_{\text{Probe}} - c_{\text{Referenz}}}{c_{\text{Referenz}}} * 100$$

c_{Referenz} ...Konzentration nach Extraktion ohne IL (µg/L)

c_{Probe} ...Konzentration nach Extraktionszeit mit IL (µg/L)

2.7.3 Berechnung des Leachings

Für die Berechnung des Leachings wird zuerst der Kohlenstofffaktor der IL ermittelt. Siehe dafür Formel 8. Dies ist ein notwendiger Schritt, da das IL-Molekül nicht vollständig aus Kohlenstoffatomen besteht. Der Kohlenstofffaktor errechnet sich aus dem Molmassenanteil der IL, welcher aus Kohlenstoffatomen besteht, in Relation zur gesamten Molmasse der IL. Das Leaching wird über den Kehrwert des Kohlenstofffaktors, siehe Formel 9, ermittelt.

Formel 8: Berechnung des Kohlenstofffaktors c_F (%)

$$c_F = \frac{M_{C \text{ in IL}}}{M_{IL}} = \frac{1189,09 \text{ g/mol}}{1506,30 \text{ g/mol}}$$
$$c_F = 0,7894 \triangleq 78,94 \%$$

$M_{C \text{ in IL}}$...Anteil der IL-Molmasse, welcher auf C fällt (g/mol)

M_{IL} ...Molmasse der IL (g/mol)

c_F ...Kohlenstofffaktor (%)

Formel 9: Berechnung des reziproken Kohlenstofffaktors c_{IL}

$$c_{IL} = \frac{1}{0,7894} = 1,267$$

c_{IL} ...Reziproker Kohlenstofffaktor

Das Leaching wird wie folgt aus den DOC-Werten der Proben berechnet.

Formel 10: Berechnung des Leachings (%)

$$DOC_L (\%) = \frac{(DOC - DOC_0) * V_{Probe} * c_{IL} * 100}{m_{IL}}$$

DOC_L (%)...Leaching (%)

DOC ...Gelöster organischer Kohlenstoff der Probe (mg/L)

DOC_0 ... Gelöster organischer Kohlenstoff der Referenz (mg/L)

V_{Probe} ...Volumen der Probe (L)

c_{IL} ...Reziproker Kohlenstofffaktor

m_{IL} ...Masse der IL (mg)

3 Ergebnisse

3.1 Synthese von [TOPP]₂[PAM]

Die Ionic Liquid [TOPP]₂[PAM] wurde mit exzellenter Ausbeute (91,5 %) synthetisiert. Zur Charakterisierung wurde ein ¹H-NMR Spektrum aufgenommen. Das Spektrum zeigte eine ausreichende Reinheit der Verbindung.

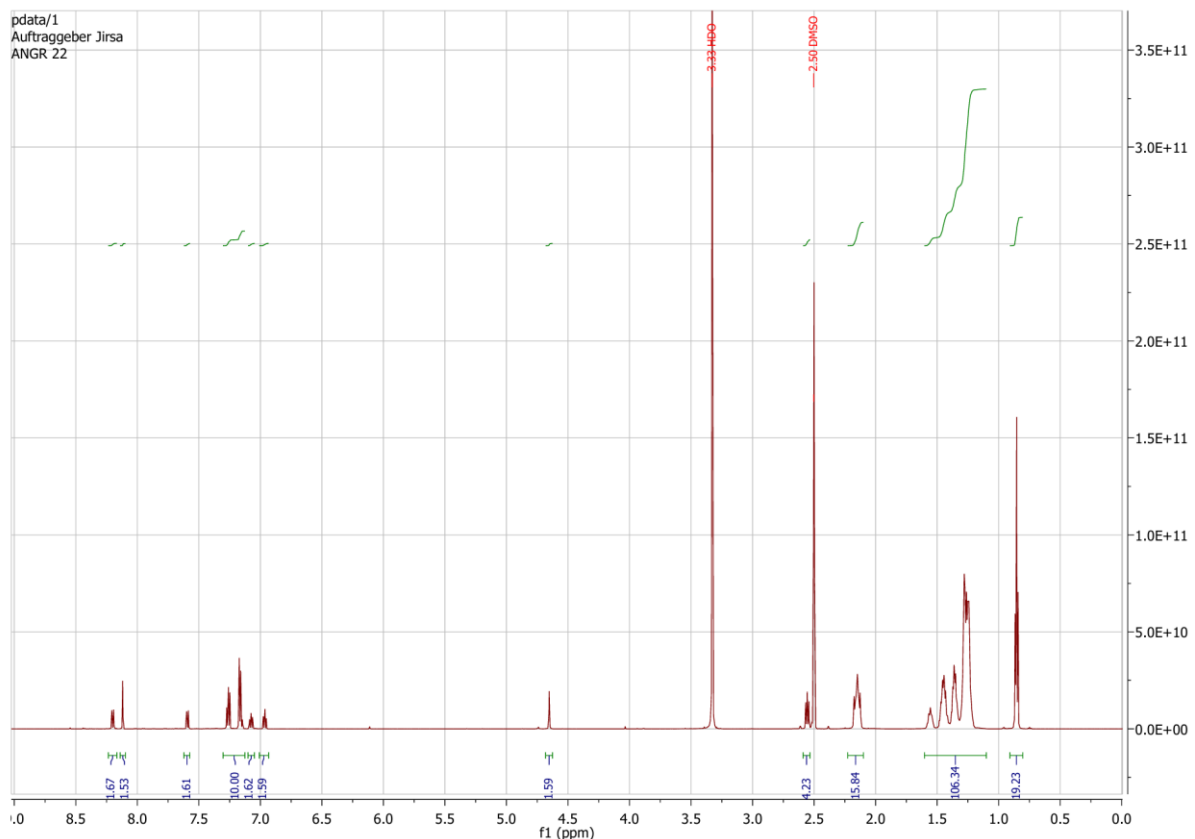


Abbildung 9: ¹H-NMR Spektrum der synthetisierten IL [TOPP]₂[PAM]

3.2 Elementspezifische Extraktionsversuche bei 20°C

Im Zuge der Arbeit wurden 10 verschiedene Metalle auf ihre Extrahierbarkeit durch die IL [TOPP]₂[PAM] untersucht. Die Extraktionsversuche wurden in künstlichem Donauwasser bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen durchgeführt. Begonnen wurden die Extraktionen bei 20°C, oder 50°C und nach Auswertung erster Ergebnisse wurde die Extraktionseffizienz bei den Metallen, welche eine gute Extraktionseffizienz aufwiesen, zudem bei 50°C beziehungsweise 8°C gemessen.

Die in Extraktionsversuchen mit den Metallen Arsen, Cadmium, Silber, Cobalt, Chrom, Nickel und Zink bei 20°C ermittelten Werte für Stabilität und Extraktionseffizienz sind in der Grafik (Abbildung 10) dargestellt. Die Übersicht zeigt, dass die Extraktionseffizienz der IL stark vom Metall abhängt. Gleichzeitig bleibt die Stabilität der untersuchten Metalle auf einem hohen Niveau (>70 %). Mit der Ausnahme von Zink, welches eine reduzierte Stabilität aufweist.

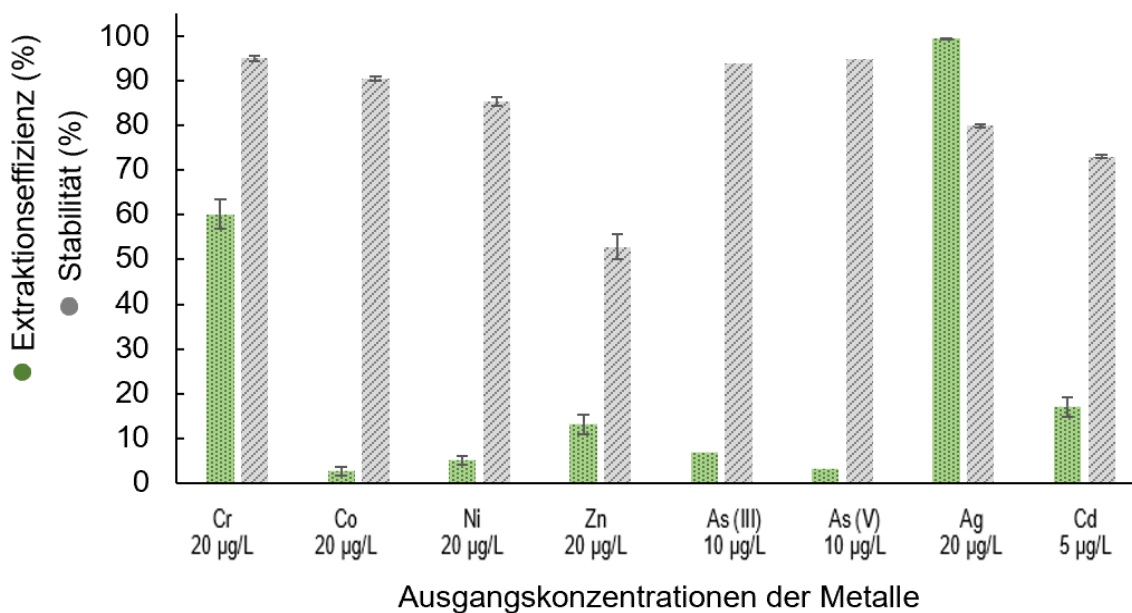


Abbildung 10: Vergleich der mittleren Extraktionseffizienzen von [TOPP]₂[PAM] und der mittleren Metallstabilitäten für Cr, Co, Ni, Zn, As (III), As (V), Ag und Cd bei 20 °C über 24 h in ADW.

Tabelle 4: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz (EE) und Stabilität inklusive STABW der Metall-Extraktionen bei 20 °C; Ausgangskonzentration (c_0) und Anzahl der Messungen (n)

Metall	n	c_0 (µg/L)	Stabilität (%) ± STABW	EE (%) ± STABW
Cr	3	20	95,00 ± 0,62	59,97 ± 3,31
Co	3	20	90,43 ± 0,55	2,51 ± 1,00
Ni	3	20	85,30 ± 0,99	5,12 ± 0,96
Zn	3	20	52,75 ± 2,88	13,11 ± 2,22
As (III)	1	10	93,85	6,81
As (V)	1	10	94,86	3,19
Ag	3	20	79,90 ± 0,33	99,45 ± 0,07
Cd	3	5	73,02 ± 0,27	17,00 ± 2,13

3.2.1 Cadmium

Die Cadmiumextraktion ergab eine Extraktionseffizienz von 17,00 % bei einer Stabilität von 73,02 %. Das Leaching lag dabei bei 0,041 %.

Tabelle 5: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz (EE), Stabilität und Leaching inklusive STABW der Cd-Extraktionen bei 20 °C; Ausgangskonzentration (c_0), Endkonzentration (c_1) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 (µg/L)	c_1 (µg/L) ± STABW	Stabilität (%) ± STABW	EE (%) ± STABW	Leaching (%) ± STABW
Cd (20 °C)	3	5	3,03 ± 0,08	73,02 ± 0,27	17,00 ± 2,13	0,041 ± 0,005

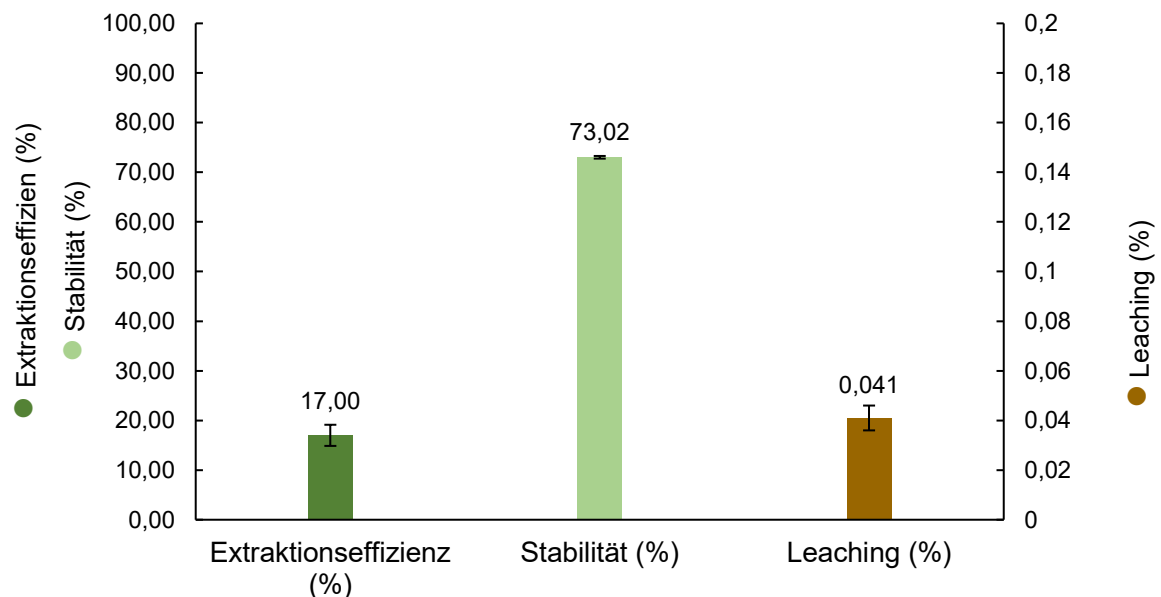


Abbildung 11: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz und Stabilität (linke Achse), mittleres prozentuelles Leaching (rechte Achse) der Cd-ADW-Feedlösungen (5 µg/L) nach 24 h-Extraktion bei 20 °C inklusive Standardabweichung (n=3)

3.2.2 Arsen (III, V)

Arsen blieb über den Versuchszeitraum von 24 h stabil aber konnte sowohl in der Konfiguration +3, als auch in der Konfiguration +5 mit der neuartigen Ionic Liquid [TOPP]₂[PAM] nicht extrahiert werden.

Tabelle 6: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz (EE) und Stabilität der As(III, V)-Extraktionen bei 20 °C; Ausgangskonzentration (c_0), Endkonzentration (c_1) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 (µg/L)	c_1 (µg/L)	Stabilität (%)	EE (%)
As III (20 °C)	1	10	8,84	93,85	6,81
As V (20 °C)	1	10	9,18	94,86	3,19

3.3 Elementspezifische Extraktionsversuche bei 50°C

Nach den Erkenntnissen aus den 20°C Extraktionsversuchen wurde beschlossen, bei 50°C zu messen, um eine höhere Extraktionseffizienz zu erreichen. Daher wurden die Metalle Chrom, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber, Quecksilber und Blei bei ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen in ADW mittels $[TOPP]_2[PAM]$ extrahiert. Eine Zusammenfassung aller Extraktionseffizienzen und Stabilitäten der Metalle ist der Abbildung 12 zu entnehmen. Man erkennt darin deutlich, wie auch schon bei den 20 °C-Versuchen, dass die Extraktionseffizienzen stark von den Metallspezies abhängen. Im Vergleich zu den Versuchen bei 20 °C zeigen sich jedoch höhere Extraktionseffizienzen bei niedrigeren Stabilitäten.

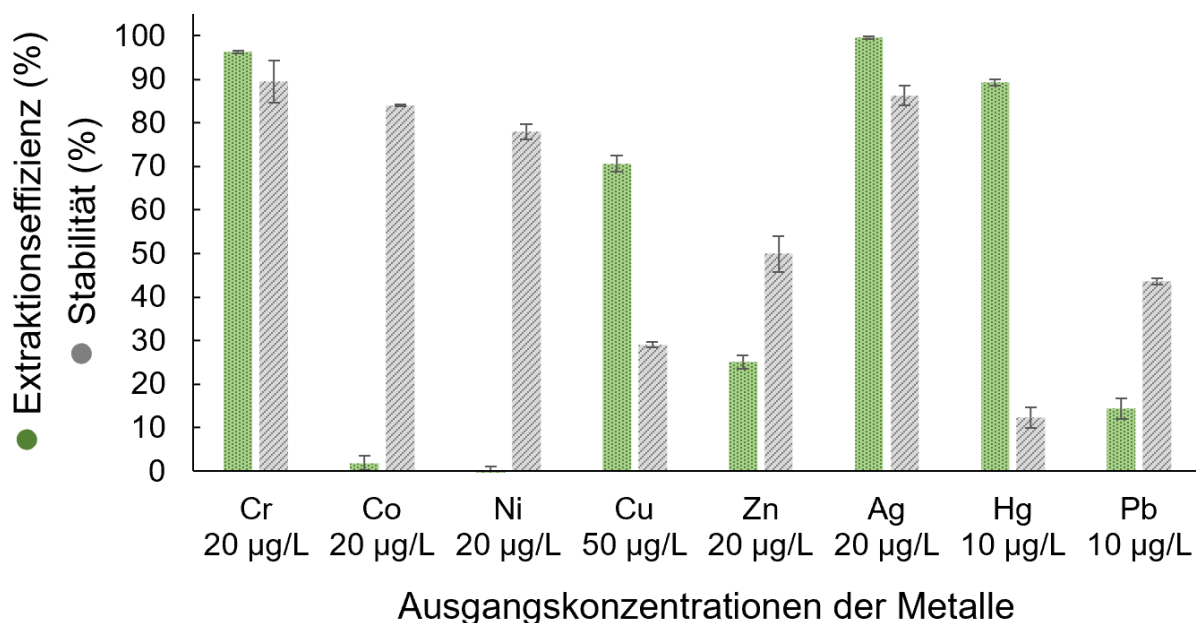


Abbildung 12: Vergleich mittlerer Extraktionseffizienzen von $[TOPP]_2[PAM]$ und mittlerer Metallstabilitäten für Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Hg, Pb bei 50 °C über 24 h in ADW.

Tabelle 7: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz (EE) und Stabilität inklusive STABW der Metall-Extraktionen bei 50 °C; Ausgangskonzentration (c_0) und Anzahl der Messungen (n)

Metall	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	Stabilität (%) $\pm$ STABW	EE (%) $\pm$ STABW
Cr	3	20	89,47 $\pm$ 4,90	96,23 $\pm$ 0,32
Co	3	20	84,03 $\pm$ 0,14	1,86 $\pm$ 1,64
Ni	3	20	77,95 $\pm$ 1,73	-
Cu	3	50	29,03 $\pm$ 0,59	70,67 $\pm$ 1,90
Zn	3	20	49,90 $\pm$ 4,07	25,03 $\pm$ 1,49
Ag	3	20	86,30 $\pm$ 2,21	99,58 $\pm$ 0,31
Hg	3	10	12,24 $\pm$ 2,39	89,29 $\pm$ 0,68
Pb	3	10	43,59 $\pm$ 0,63	14,35 $\pm$ 2,31

3.3.1 Kupfer

Der Grafik (Abbildung 13) ist zu entnehmen, dass Kupfer zwar mit einer Extraktionseffizienz von 70,67 % und einem Leaching von 0,042 % gut extrahiert werden konnte, die Stabilität mit nur 29,03 % jedoch gering war.

Tabelle 8: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz (EE), Stabilität und Leaching inklusive STABW der Cu-Extraktionen bei 50 °C; Ausgangskonzentration (c_0), Endkonzentration (c_1) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	c_1 ($\mu\text{g/L}$) $\pm$ STABW	Stabilität (%) $\pm$ STABW	EE (%) $\pm$ STABW	Leaching (%) $\pm$ STABW
Cu (50 °C)	3	50	4,26 $\pm$ 0,28	29,03 $\pm$ 0,59	70,67 $\pm$ 1,90	0,042 $\pm$ 0,004

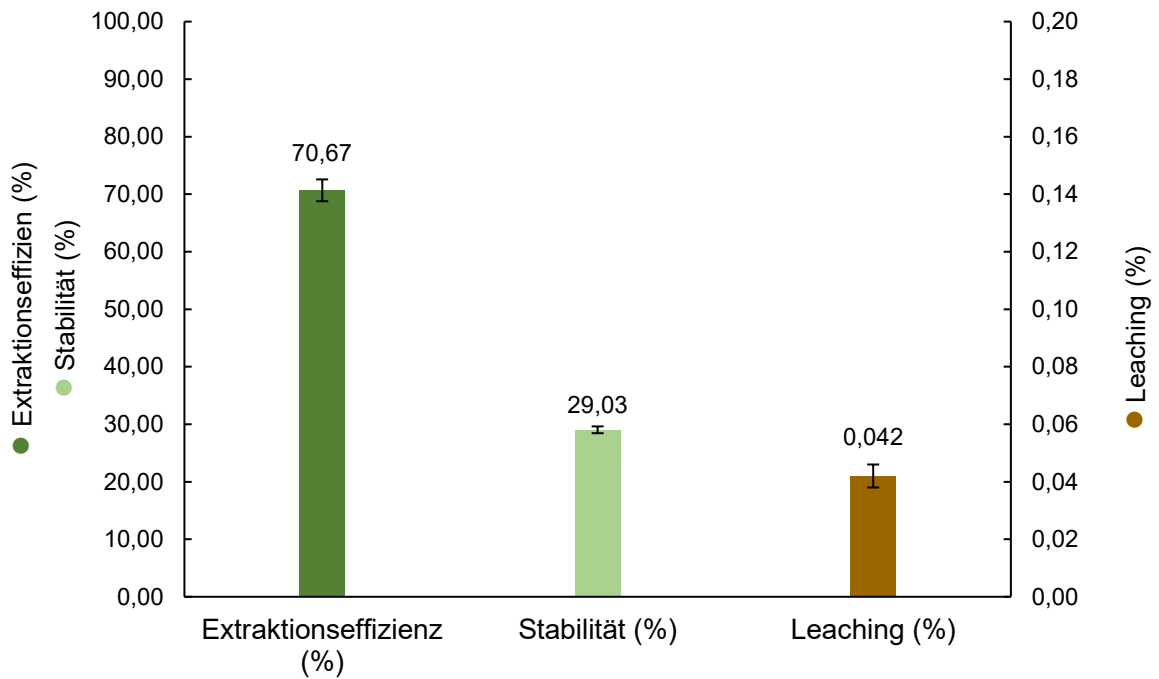


Abbildung 13: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz und Stabilität (linke Achse), mittleres prozentuelles Leaching (rechte Achse) der Cu-ADW-Feedlösungen (50 µg/L) nach 24 h-Extraktion bei 50 °C inklusive Standardabweichung (n=3)

3.3.2 Quecksilber

Quecksilber konnte, wie in Grafik ersichtlich, mit 89,29 % sehr gut extrahiert werden. Die Stabilität war mit 12,24 % jedoch eher gering.

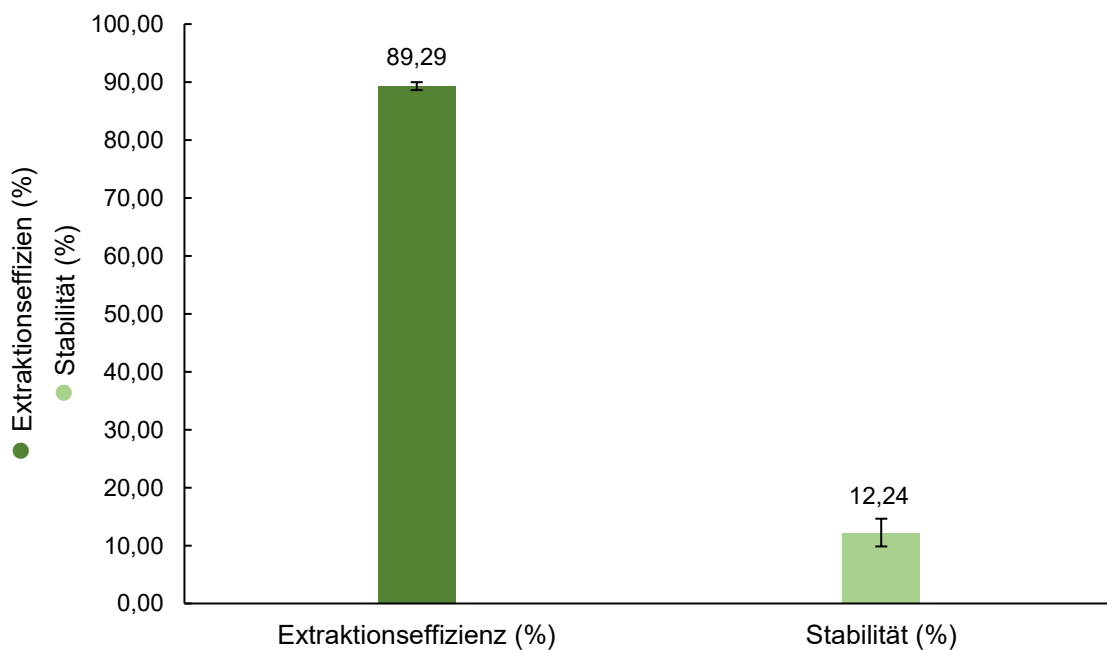


Abbildung 14: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz und Stabilität der Hg-ADW-Feedlösungen (10 µg/L) nach 24 h-Extraktion bei 50 °C inklusive Standardabweichung (n=3)

3.3.3 Blei

Die Grafik des Blei-Extraktionsversuches zeigt, dass Blei weder stabil in Lösung ist, noch gut extrahiert werden konnte. Das Leaching blieb mit 0,01 % ebenfalls sehr gering.

Tabelle 9: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz (EE), Stabilität und Leaching inklusive STABW der Pb-Extraktionen bei 50 °C; Ausgangskonzentration (c_0), Endkonzentration (c_1) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 (µg/L)	c_1 (µg/L) ± STABW	Stabilität (%) ± STABW	EE (%) ± STABW	Leaching (%) ± STABW
Pb (50 °C)	3	10	3,73 ± 0,10	43,59 ± 0,63	14,35 ± 2,31	0,010 ± 0,001

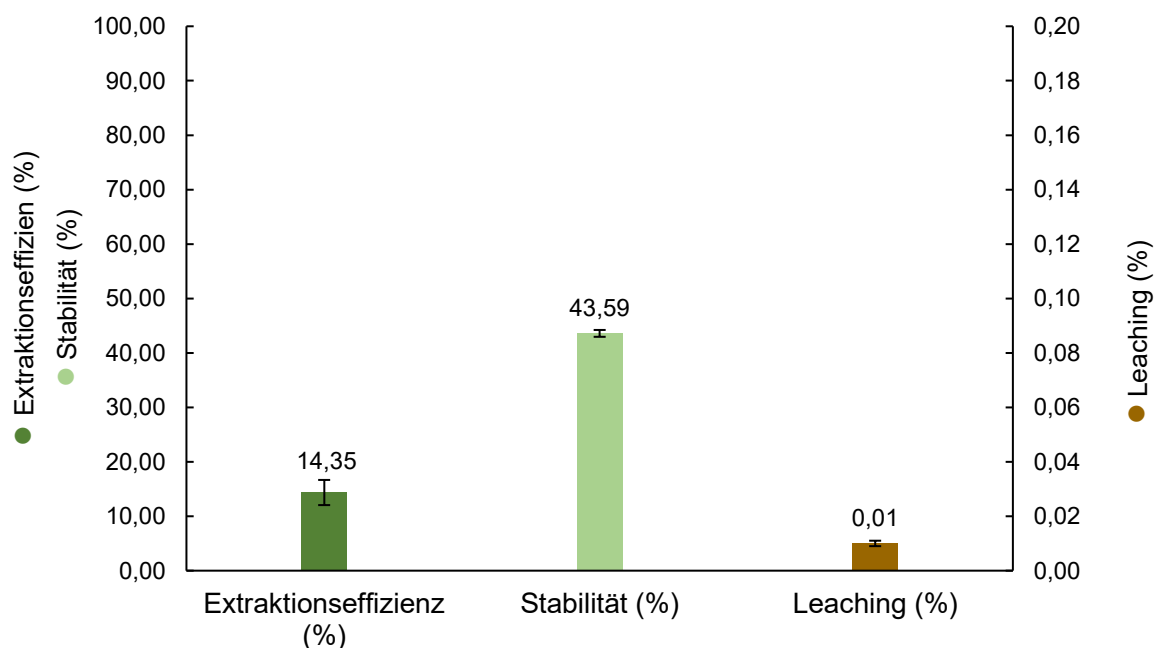


Abbildung 15: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz und Stabilität (linke Achse), mittleres prozentuelles Leaching (rechte Achse) der Pb-ADW-Feedlösungen (10 µg/L) nach 24 h-Extraktion bei 50 °C inklusive Standardabweichung (n=3)

3.4 Elementspezifische Extraktionsversuche bei 20°C und 50°C

3.4.1 Cobalt

Das Element Cobalt konnte in ADW bei 20°C mit einer Extraktionseffizienz von 2,51 % extrahiert werden. Die Stabilität betrug nach 24 Stunden noch 90,43 % und aus der

DOC-Messung ergab sich ein berechnetes Leaching von 0,056 %, was im Vergleich mit allen Extraktionsversuchen bei 20 °C über 24 Stunden der höchste beobachtete Wert war. Im Vergleich mit der Extraktion bei 50 °C kann man erkennen, dass die Stabilität abnimmt, sich die Extraktionseffizienz jedoch mit 1,86 % nicht signifikant unterscheidet. Das Leaching ist bei 50 °C erwartungsgemäß mit 0,078 % höher als bei 20 °C mit 0,056 %.

Tabelle 10: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz (EE), Stabilität und Leaching inklusive STABW der Co-Extraktionen bei 20 °C & 50 °C; Ausgangskonzentration (c_0), Endkonzentration (c_1) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 (µg/L)	c_1 (µg/L) ± STABW	Stabilität (%) ± STABW	EE (%) ± STABW	Leaching (%) ± STABW
Co (20 °C)	3	20	17,63 ± 0,18	90,43 ± 0,55	2,51 ± 1,00	0,056 ± 0,005
Co (50 °C)	3	20	16,49 ± 0,28	84,03 ± 0,14	1,86 ± 1,64	0,078 ± 0,004

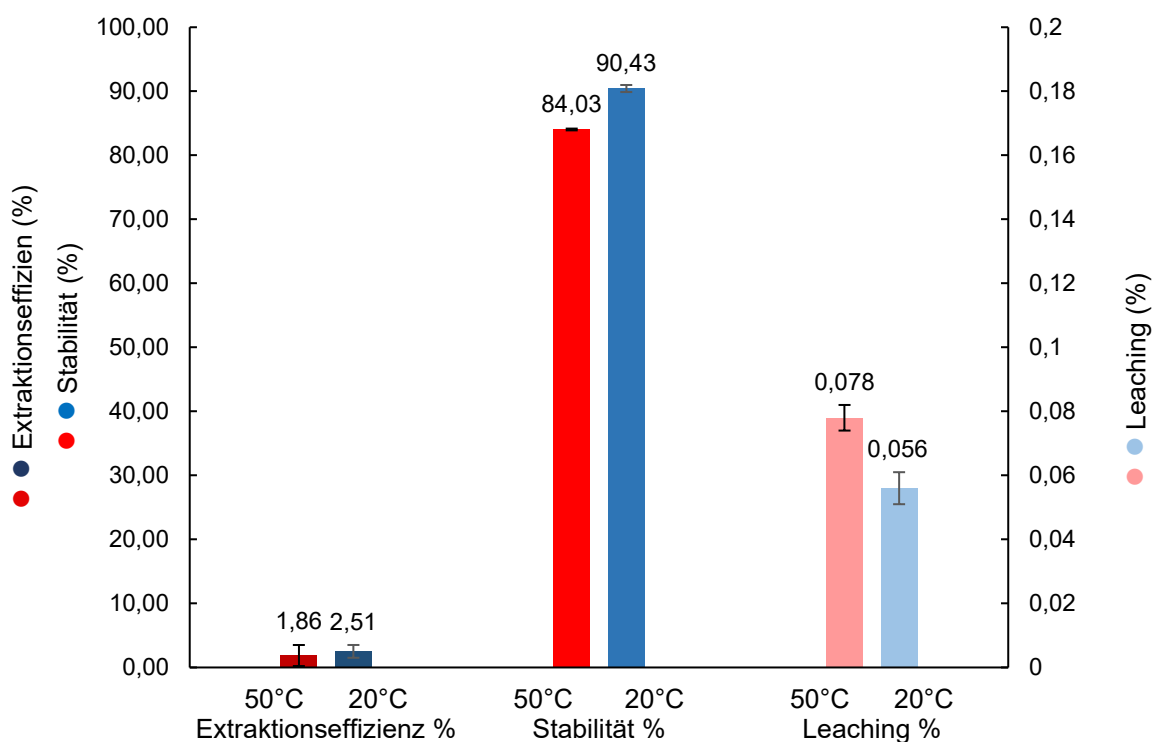


Abbildung 16: Gegenüberstellung der mittleren prozentuellen Extraktionseffizienz und Stabilität (linke Achse), mittleres prozentuelles Leaching (rechte Achse) der Co-ADW-Feedlösungen (20 µg/L) nach 24 h-Extraktion bei 20 °C und 50 °C inklusive Standardabweichung (n=3)

3.4.2 Nickel

Der Nickelextraktionsversuch zeigte eine geringe Extraktionseffizienz von 5,12 % bei 20 °C und < 0 % bei 50 °C. Das Metall konnte somit nicht extrahiert werden. Die

Stabilität war, wie in Abbildung 17 ersichtlich, vergleichsweise hoch mit 77,95 % bei 50 °C und 85,30 % bei 20 °C. Die errechneten Leachingwerte entsprachen den weiteren Versuchen und zeigten höhere Werte bei höherer Temperatur. Bei 20 °C wurde ein Leachingwert von 0,027 % und bei 50 °C ein Leachingwert von 0,057 % ermittelt.

Tabelle 11: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz (EE), Stabilität und Leaching inklusive STABW der Ni-Extraktionen bei 20 °C & 50 °C; Ausgangskonzentration (c_0), Endkonzentration (c_1) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 (µg/L)	c_1 (µg/L) ± STABW	Stabilität (%) ± STABW	EE (%) ± STABW	Leaching (%) ± STABW
Ni (20 °C)	3	20	16,19 ± 0,16	85,30 ± 0,99	5,12 ± 0,96	0,027 ± 0,001
Ni (50 °C)	3	20	15,70 ± 0,27	77,95 ± 0,29	< 0	0,057 ± 0,003

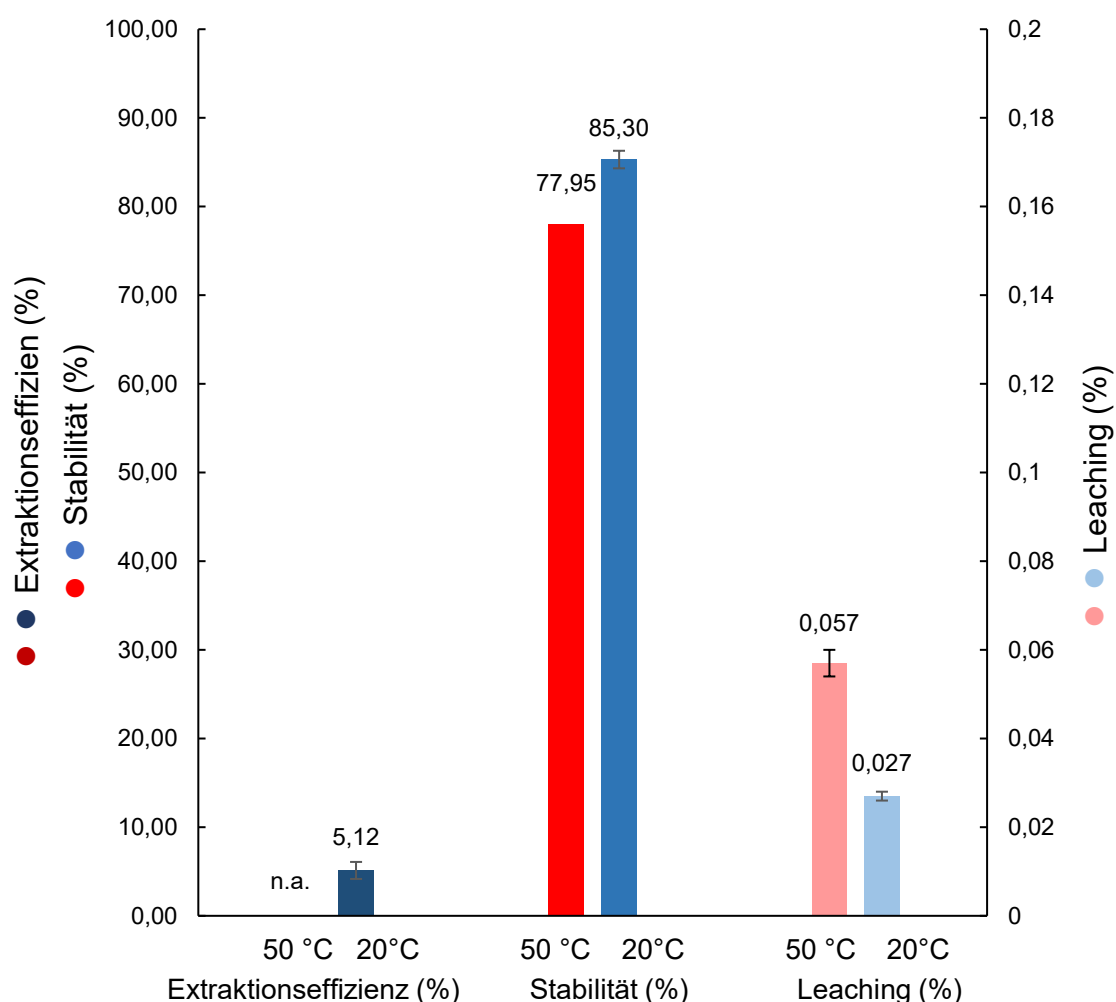


Abbildung 17: Gegenüberstellung der mittleren prozentuellen Extraktionseffizienz und Stabilität (linke Achse), mittleres prozentuelles Leaching (rechte Achse) der Ni-ADW-Feedlösungen (20 µg/L) nach 24 h-Extraktion bei 20°C und 50 °C inklusive Standardabweichung (n=3)

3.4.3 Zink

Zink war mit ca. 50 % Stabilität bei beiden Temperaturen nicht stabil in der Matrix ADW. Die Extraktionseffizienzen zeigten, wie in Abbildung 18 zu sehen, mit 25,03 % (50 °C) und 13,11 % (20 °C) vergleichsweise niedrige Werte. Das Leaching war im Vergleich mit den anderen Metallextraktionsversuchen hoch, wobei bei der Zinkextraktion ebenfalls ein höheres Leaching bei 50 °C als bei 20 °C zu bemerken war.

Tabelle 12: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz EE, Stabilität und Leaching inklusive STABW der Zn-Extraktionen bei 20 °C & 50 °C; Ausgangskonzentration (c_0), Endkonzentration (c_1) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	c_1 ($\mu\text{g/L}$) $\pm$ STABW	Stabilität (%) $\pm$ STABW	EE (%) $\pm$ STABW	Leaching (%) $\pm$ STABW
Zn (20 °C)	3	20	9,17 $\pm$ 0,23	52,75 $\pm$ 2,88	13,11 $\pm$ 2,22	0,053 $\pm$ 0,007
Zn (50 °C)	3	20	7,48 $\pm$ 0,15	49,90 $\pm$ 4,07	25,03 $\pm$ 1,49	0,101 $\pm$ 0,003

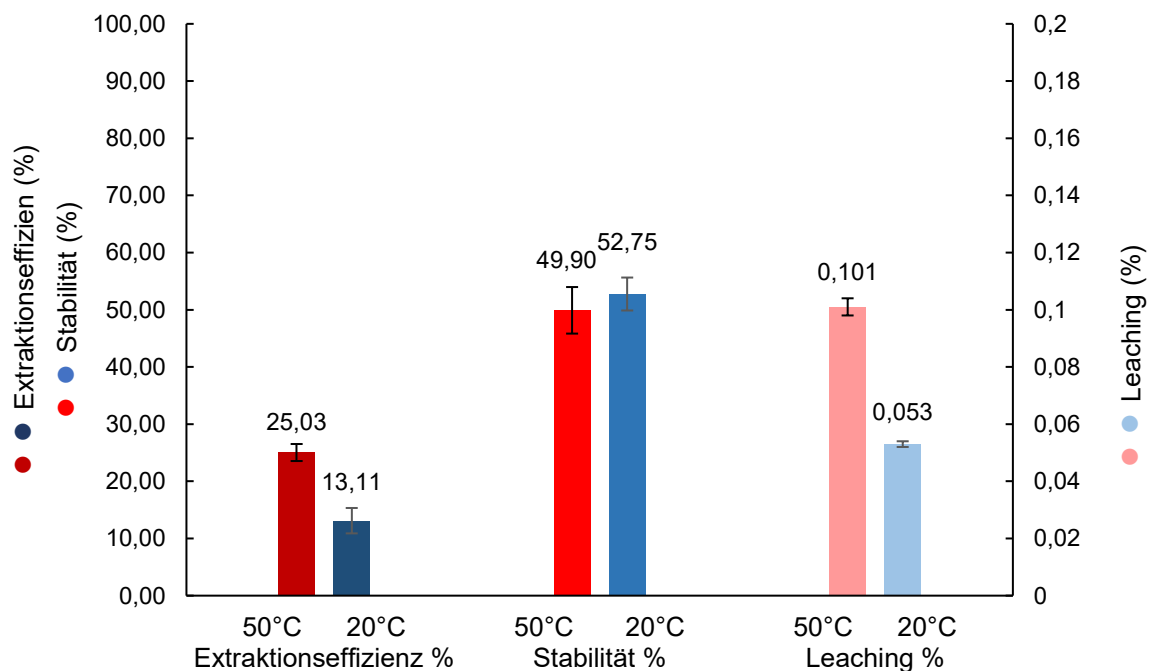


Abbildung 18: Gegenüberstellung der mittleren Extraktionseffizienz und Stabilität (%) (linke Achse), mittleres Leaching (%) (rechte Achse) der Zn-ADW-Feedlösungen (20 $\mu\text{g/L}$) nach 24 h-Extraktion bei 20 °C und 50 °C inklusive Standardabweichung (n=3)

3.5 Zeit -und temperaturlaufgelöste Extraktionsversuche

3.5.1 Chrom

3.5.1.1 Extraktionseffizienz und Leaching

Abbildung 19 zeigt die Extraktion von Chrom in der Form von Cr (VI) bei zwei verschiedenen Temperaturen. Es lässt sich erkennen, dass die Extraktionseffizienz von Chrom sowohl über den zeitlichen Verlauf als auch mit steigender Temperatur zunimmt. Nach 24 Stunden konnte eine Extraktionseffizienz von $69,97 \pm 3,31 \%$ bei 20°C und eine Extraktionseffizienz von $96,23 \pm 0,32 \%$ bei 50°C ermittelt werden. Die Stabilität von Chrom lag bei $95,00 \pm 0,62 \%$ in Lösung bei 20°C und nimmt mit steigender Temperatur ab, bleibt aber auf einem hohen Niveau. Bei 50°C lag die Stabilität von Chrom bei $89,47 \pm 4,90 \%$.

Tabelle 13: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz inklusive Standardabweichung der Cr-Extraktionen bei 20°C & 50°C nach versch. Zeitpunkten; Ausgangskonzentration (c_0) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	Extraktionseffizienz (%) $\pm$ STABW				
			1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
Cr (20°C)	3	20	$30,31 \pm 1,69$	$33,29 \pm 2,09$	$42,51 \pm 4,60$	$51,40 \pm 1,89$	$59,97 \pm 3,31$
Cr (50°C)	3	20	$49,82 \pm 1,51$	$61,76 \pm 0,44$	$77,83 \pm 2,15$	$79,58 \pm 1,06$	$96,23 \pm 0,32$

Tabelle 14: Mittlere Konzentration ($\mu\text{g/L}$) inklusive Standardabweichung der Cr-Extraktionen bei 20°C & 50°C nach versch. Zeitpunkten; Ausgangskonzentration (c_0), Endkonzentration (c_1) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	c_1 ($\mu\text{g/L}$) $\pm$ STABW				
			1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
Cr (20°C)	3	20	$13,98 \pm 0,34$	$12,98 \pm 0,41$	$11,17 \pm 0,89$	$9,40 \pm 0,37$	$7,61 \pm 0,63$
Cr (50°C)	3	20	$9,15 \pm 0,28$	$7,05 \pm 0,08$	$4,09 \pm 0,40$	$3,77 \pm 0,20$	$0,68 \pm 0,06$

Tabelle 15: Mittleres prozentuelles Leaching inklusive Standardabweichung der Cr-Extraktionen bei 20 & 50 °C nach versch. Zeitpunkten; Ausgangskonzentration (c_0) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	Leaching (%) $\pm$ STABW				
			1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
Cr (20 °C)	3	20	0,008 $\pm$ 0,006	0,017 $\pm$ 0,001	0,022 $\pm$ 0,001	0,022 $\pm$ 0,001	0,030 $\pm$ 0,002
Cr (50 °C)	3	20	0,027 $\pm$ 0,002	0,032 $\pm$ 0,003	0,033 $\pm$ 0,009	0,035 $\pm$ 0,007	0,069 $\pm$ 0,017

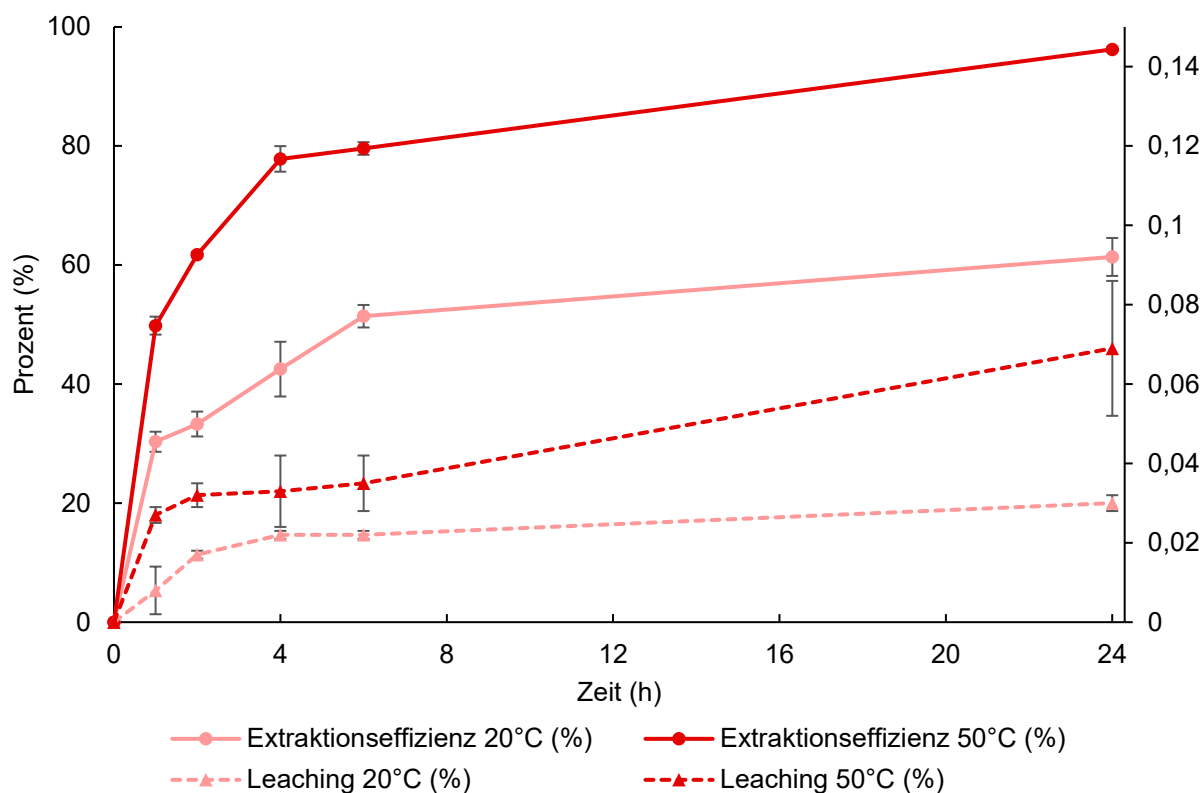


Abbildung 19: Mittlere ($\pm$ STAW) Extraktionseffizienzen und Leaching (%) zeitaufgelöst von 20 mL Cr (VI)-ADW-Feedlösungen (20 $\mu\text{g/L}$) bei 20 °C und 50 °C (n = 3)

3.5.2 Silber

3.5.2.1 Extraktionseffizienzen

In folgender Abbildung 20 sind die Extraktionseffizienzen von Silber bei drei verschiedenen Temperaturen zeitabhängig dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Extraktionseffizienz mit höherer Temperatur steigt. Bei 50 °C konnte bereits nach

einer halben Stunde Extraktionszeit eine Extraktionseffizienz von $55,65 \pm 1,30 \%$ erreicht werden. Hier zeigt sich auch die größte Differenz zu den Versuchen bei 20°C und bei 8°C . Nach 24 h näherten sich die Extraktionseffizienzen bei den drei verschiedenen Extraktionstemperaturen mit $96,99 \pm 0,12 \%$ (8°C), $99,45 \pm 0,07 \%$ (20°C) und $99,58 \pm 0,31 \%$ (50°C) den 100% an.

Tabelle 16: Mittlere Endkonzentration inklusive Standardabweichung der Ag-Extraktionen bei 8°C , 20°C & 50°C nach versch. Zeitpunkten; Ausgangskonzentration (c_0) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	c_1 ($\mu\text{g/L}$) $\pm$ STABW					
			0,5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
Ag (8°C)	3	20	$12,14 \pm 0,14$	$10,85 \pm 0,69$	$8,75 \pm 0,70$	$6,46 \pm 0,66$	$3,11 \pm 0,21$	$0,48 \pm 0,02$
Ag (20°C)	3	20	$15,36 \pm 0,34$	$10,50 \pm 0,93$	$7,54 \pm 0,21$	$3,83 \pm 0,73$	$2,21 \pm 0,12$	$0,09 \pm 0,01$
Ag (50°C)	3	20	$7,79 \pm 0,23$	$4,57 \pm 0,20$	$1,28 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,05$	$0,32 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,05$

Tabelle 17: Mittlere prozentuelle Extraktionseffizienz inklusive Standardabweichung der Ag-Extraktionen bei 8°C , 20°C & 50°C nach versch. Zeitpunkten; Ausgangskonzentration (c_0) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	Extraktionseffizienz (%) $\pm$ STABW					
			0,5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
Ag (8°C)	3	20	$14,65 \pm 1,01$	$27,22 \pm 4,61$	$45,77 \pm 4,32$	$57,66 \pm 4,33$	$82,79 \pm 1,19$	$96,99 \pm 0,12$
Ag (20°C)	3	20	$13,29 \pm 1,91$	$32,15 \pm 6,03$	$55,36 \pm 1,24$	$78,16 \pm 4,16$	$87,15 \pm 0,71$	$99,45 \pm 0,07$
Ag (50°C)	3	20	$55,65 \pm 1,30$	$72,16 \pm 1,20$	$91,85 \pm 0,09$	$96,99 \pm 0,35$	$97,94 \pm 0,31$	$99,58 \pm 0,31$

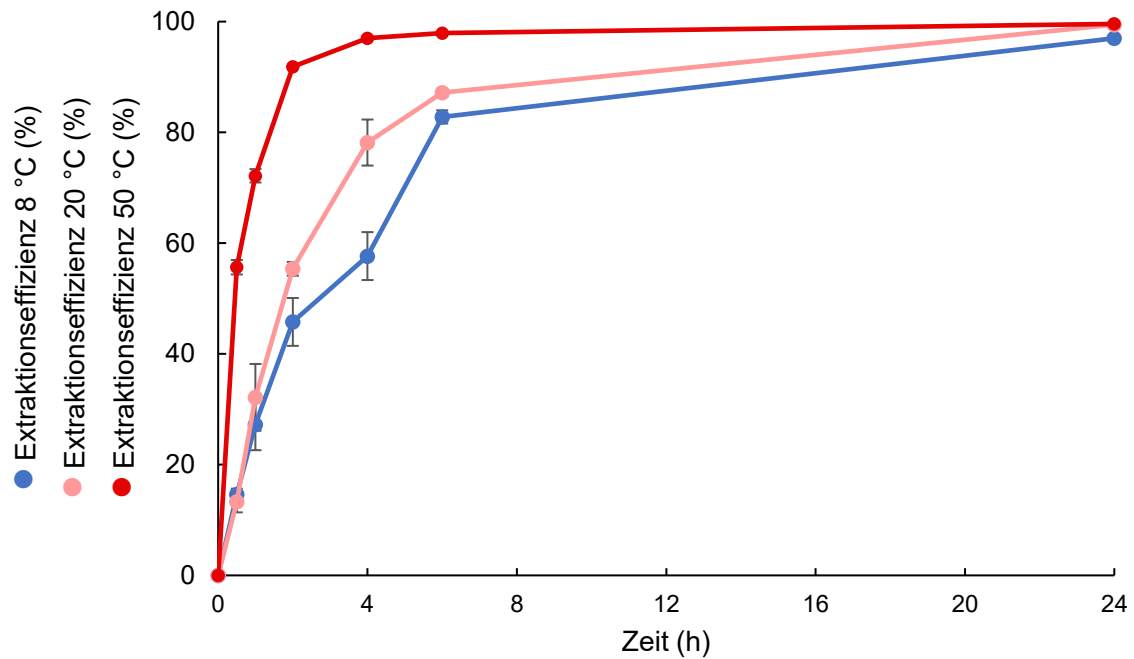


Abbildung 20: Mittlere ($\pm$ STAW) Extraktionseffizienzen (%) zeitaufgelöst von 20 mL Ag-ADW-Feedlösungen (20 $\mu\text{g/L}$) bei 8 °C, 20 °C und 50 °C ($n = 3$)

3.5.2.2 Leaching

Die mittleren Leachingwerte ($\% \pm$ STAW) der IL $[\text{TOPP}]_2[\text{PAM}]$ für die zeitaufgelösten Silberextraktionsversuche sind in Abbildung 21 dargestellt. Anhand der Abbildung ist gut zu erkennen, wie das Leaching über die Zeit zunimmt. Ebenfalls klar erkennbar ist, dass das Leaching mit steigender Temperatur zunimmt. Interessant ist die Beobachtung, dass das Leaching innerhalb der ersten vier Stunden am stärksten ansteigt und der Unterschied der Leachingwerte nach 4 Stunden zu den Leachingwerten nach 24 Stunden nicht groß ist. Am deutlichsten war dies bei der Versuchsreihe von 8 °C, bei der das Leaching innerhalb der ersten 4 Stunden auf $0,007 \pm 0,002 \%$ stieg und nach weiteren 20 Stunden nur auf einen Prozentwert von $0,013 \pm 0,002 \%$ anstieg.

Tabelle 18: Mittleres prozentuelles Leaching inklusive Standardabweichung der Ag-Extraktionen bei 8, 20 & 50 °C nach versch. Zeitpunkten; Ausgangskonzentration (c_0) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	Leaching (%) $\pm$ STABW					
			0,5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
Ag (8 °C)	3	20	0,002 $\pm$ 0,002	0,000 $\pm$ 0,003	0,007 $\pm$ 0,002	0,007 $\pm$ 0,002	0,010 $\pm$ 0,002	0,013 $\pm$ 0,000
Ag (20 °C)	3	20	0,008 $\pm$ 0,002	0,008 $\pm$ 0,001	0,012 $\pm$ 0,002	0,021 $\pm$ 0,002	0,018 $\pm$ 0,001	0,033 $\pm$ 0,001
Ag (50 °C)	3	20	0,003 $\pm$ 0,000	0,020 $\pm$ 0,001	0,033 $\pm$ 0,003	0,042 $\pm$ 0,004	0,043 $\pm$ 0,003	0,052 $\pm$ 0,001

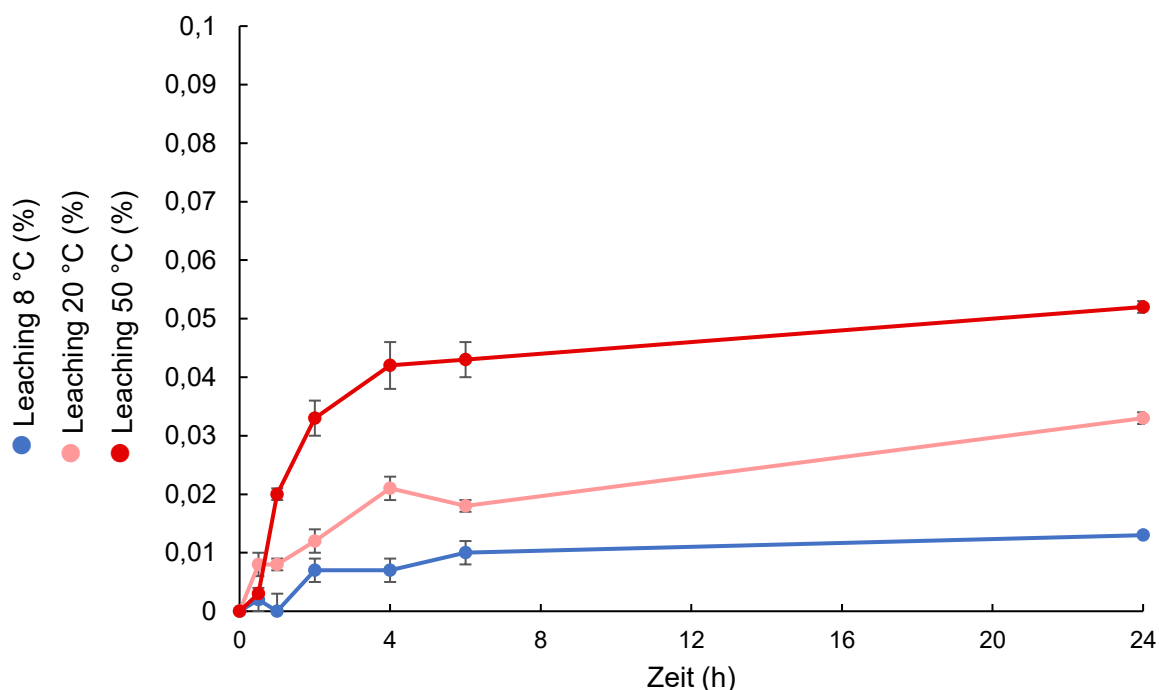


Abbildung 21: Mittleres ($\pm$ STAW) Leaching (%) zeitaufgelöst von 20 mL Ag-ADW-Feedlösungen (20 $\mu\text{g/L}$) bei 8 °C, 20 °C und 50 °C (n = 3)

3.5.2.3 Stabilität

Wie in Abbildung 22 ersichtlich, ist die Stabilität von Silber in ADW über 24 h sehr hoch. Es gibt ein lokales Minimum innerhalb der ersten 4 h. Im Vergleich zeigt sich keine große Differenz zwischen den unterschiedlichen Temperaturen. Die Stabilität nach 24 h bei 8 °C und bei 20 °C ist mit $80,37 \pm 0,42 \%$ und $79,90 \pm 0,33 \%$ ident und auch die Stabilität bei 50 °C unterscheidet sich mit $86,30 \pm 2,21 \%$ nicht stark.

Tabelle 19: Mittlere prozentuelle Stabilität inklusive Standardabweichung der Ag-Extraktionen bei 8, 20 & 50 °C nach versch. Zeitpunkten; Ausgangskonzentration (c_0) und Anzahl der Messungen (n)

Proben-ID	n	c_0 ($\mu\text{g/L}$)	Stabilität (%) $\pm$ STABW					
			0,5 h	1 h	2 h	4 h	6 h	24 h
Ag (8 °C)	3	20	71,12 $\pm$ 2,52	74,57 $\pm$ 1,65	80,70 $\pm$ 2,02	76,32 $\pm$ 2,15	90,27 $\pm$ 2,07	80,37 $\pm$ 0,42
Ag (20 °C)	3	20	88,55 $\pm$ 0,76	77,37 $\pm$ 1,30	84,43 $\pm$ 0,85	87,63 $\pm$ 0,54	85,93 $\pm$ 0,09	79,90 $\pm$ 0,33
Ag (50 °C)	3	20	87,85 $\pm$ 0,74	82,12 $\pm$ 2,02	78,73 $\pm$ 1,86	78,20 $\pm$ 0,61	77,75 $\pm$ 1,70	86,30 $\pm$ 2,21

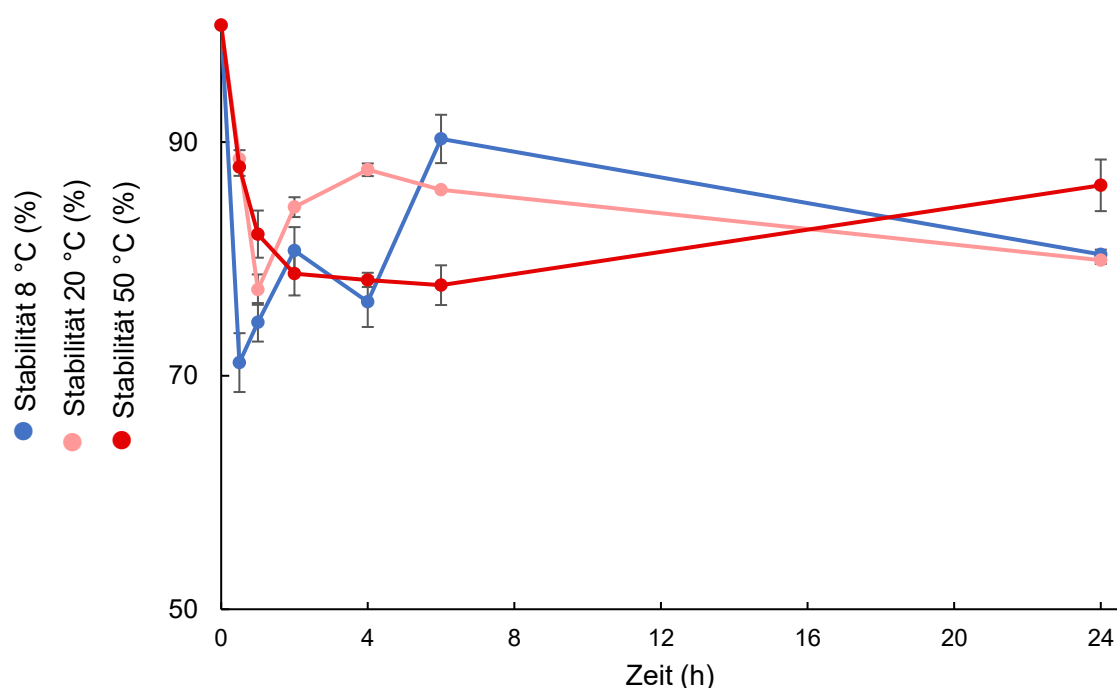


Abbildung 22: Mittlere ($\pm$ STAW) Stabilität (%) zeitaufgelöst von 20 mL Ag-ADW-Feedlösungen (20 $\mu\text{g/L}$) bei 8 °C, 20 °C und 50 °C (n = 3)

3.5.3 Quecksilber

Anhand der zeitaufgelösten Extraktionseffizienzkurve von Quecksilber kann man erkennen, dass die Extraktionseffizienz innerhalb der ersten 6 h am stärksten steigt und nach 24 h bei $89,29 \pm 0,68$ % liegt. Im Vergleich dazu kann man in Abbildung 23 erkennen, dass die Stabilität von Quecksilber in der Matrix ADW innerhalb der ersten Stunde den größten Rückgang (auf $58,13 \pm 1,23$ %) verzeichnet. Nach 24 h lag die Stabilität von Hg in Lösung noch bei $12,24 \pm 2,39$ %.

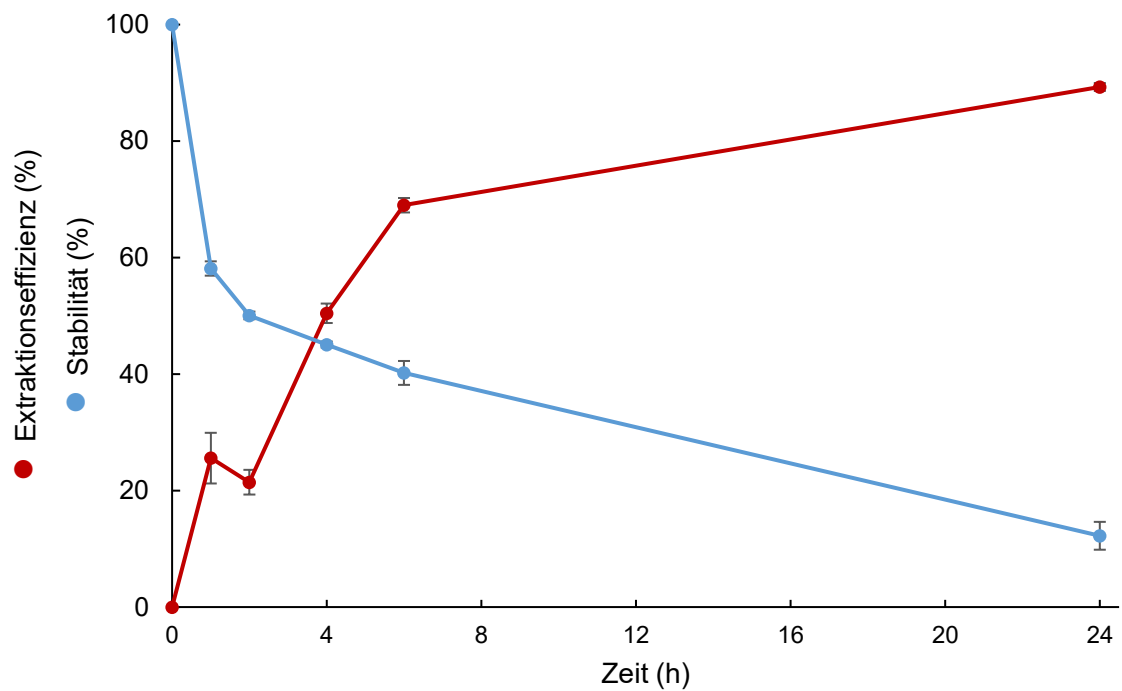


Abbildung 23: Mittlere ($\pm$ STAW) Stabilität und Extraktionseffizienz (%) zeitaufgelöst von 20 mL Hg-ADW-Feedlösungen (20 $\mu\text{g/L}$) bei 50 °C ($n = 3$)

Die grafische Darstellung der Extraktionseffizienz im Vergleich zum Leaching (Abbildung 24) verdeutlicht, dass die Extraktionseffizienz und das Leaching korrelieren. Insgesamt ist zu bemerken, dass das Leaching mit der Zeit zunimmt. Nach 6 h betrug das Leaching $0,055 \pm 0,003$ % und ist somit mit dem Leaching anderer Metallextraktionen vergleichbar.

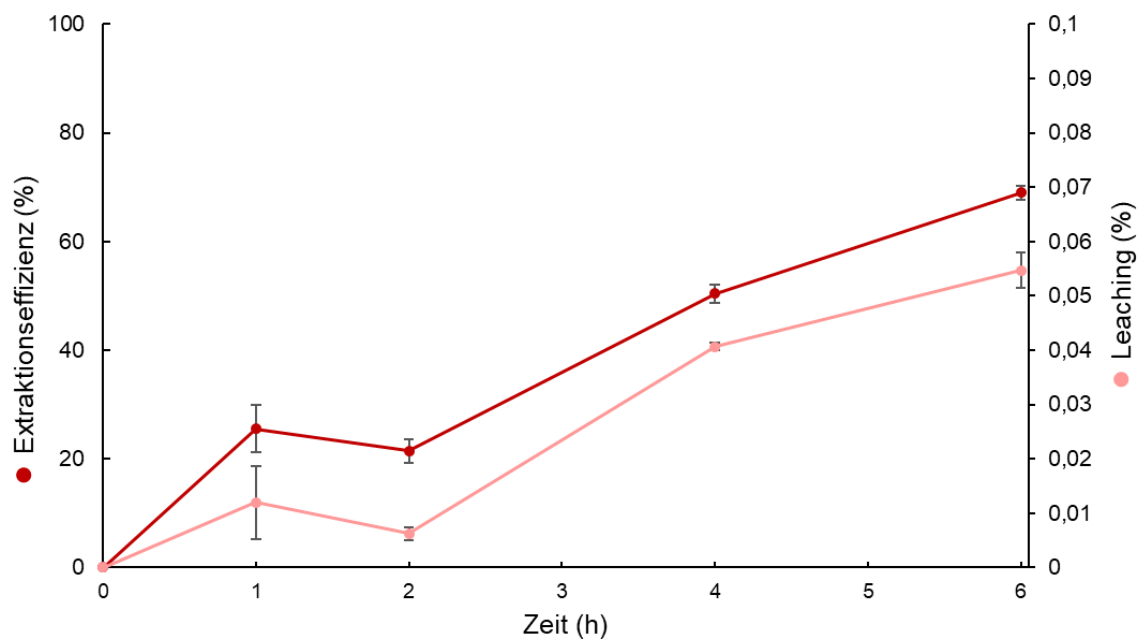


Abbildung 24: Mittlere ($\pm$ STAW) prozentuelle Extraktionseffizienz (linke Achse)(rot) und mittleres prozentuelles Leaching (rechte Achse)(rosa) zeitaufgelöst von 20 mL Hg-ADW-Feedlösungen (10 μ g/L) bei 50 °C (n = 3)

3.6 Ökotoxikologische Versuchsreihe

Die Versuchsreihe ging über 24 h und die erhaltenen Datensätze wurden anhand von Sigma Plot veranschaulicht und ausgewertet. Die erhaltene Kurve hat ein R^2 von 0,927.

Aus der erstellten Fitkurve wurde der LC_{50} -Wert für die akute Toxizität über 24 h von $[TOPP]_2[PAM]$ auf den Organismus *N. davidi* berechnet. Der erhaltene LC_{50} -Wert liegt, wie in Abbildung 25 ersichtlich, bei 18,0 mg/L.

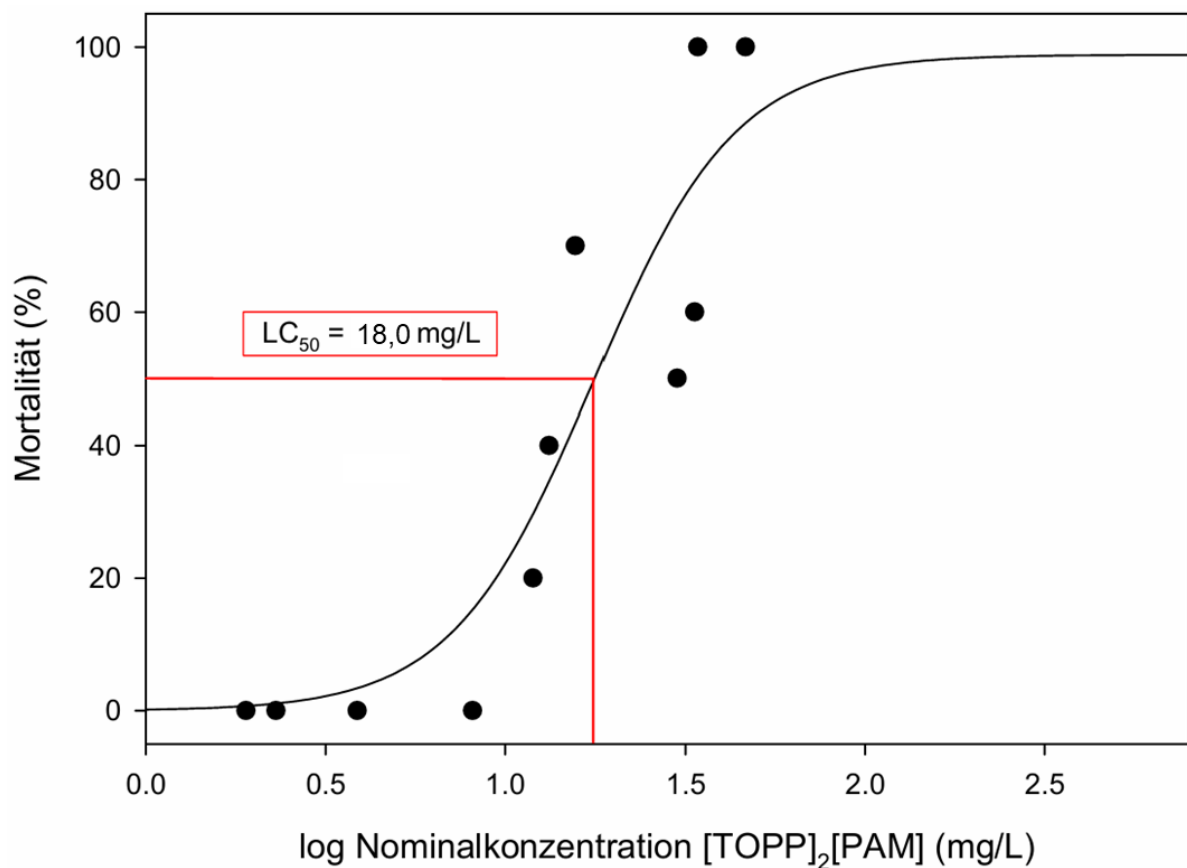


Abbildung 25: Dosis-Wirkungskurve von $[TOPP]_2[PAM]$ über eine Zeit von 24 h bezogen auf *N. davidi* in ADW mittels sigmoidaler Funktion mit 3 Parametern ($n = 12$)

4 Diskussion

Die IL Di-[trioctyl-(8-phenyloctyl)-phosphonium] pamoat wurde erfolgreich mit guter Ausbeute und Reinheit synthetisiert.

4.1 20 °C-Extraktionsreihe

Bei einer Extraktionstemperatur von 20 °C zeigen die Ergebnisse, dass es große Unterschiede bei den Extraktionseffizienzen der einzelnen Metalle gibt. Während Metalle wie Cobalt, Nickel, Zink, Arsen und Cadmium geringe Extraktionseffizienzen von $< 50 \%$ aufwiesen, zeigten die Metalle Chrom und Silber gute und sehr gute Extraktionseffizienzen von $59,97 \pm 3,31 \%$ und $99,45 \pm 0,07 \%$ nach 24 Stunden Extraktionszeit.

Verglichen mit der Forschung von Sonja Platzer *et al.* (2017) an Thioglycolat-basierten ILs zeigt sich, dass die Metalle Cobalt, Nickel, Zink und Cadmium mit der neuartigen IL [TOPP]₂[PAM] weniger effizient extrahiert werden konnten. Besonders gute Extraktionseffizienzen zeigten sich jedoch bei der Silberextraktion, bei welcher über 99 % extrahiert wurden. Mit einer Extraktionseffizienz von $2,51 \pm 1,00 \%$ wurde Cobalt am schlechtesten extrahiert. ^{61, 62}

Die vergleichsweise geringen Extraktionseffizienzen von Cobalt, Nickel, Zink und Cadmium könnten auf die Spezies der in ADW vorliegenden Ionen zurückzuführen sein. Diese Metalle liegen größtenteils als neutrale Carbonate vor, welche stark hydratisiert sind und die Extrahierbarkeit einschränken. Silber liegt hingegen ionisch oder als Silberchlorid vor. Das ist schwach hydratisiert und somit besser zugänglich für eine Extraktion. ¹⁰

Mit Ausnahme von Zink (Stabilität = $52,75 \pm 2,88 \%$), war die Stabilität bei den Metallen Chrom, Cobalt, Nickel, Arsen (III, V), Silber und Cadmium mit $> 70 \%$ nach 24 h bei 20 °C sehr hoch.

Es war zu beobachten, dass die Stabilität bei allen Metallen über die Extraktionsdauer abnimmt. Als möglicher Grund dafür sind unter anderem die Huminstoffe im Extraktionsmedium zu nennen. Huminstoffe sind starke natürliche Komplexbildner, welche die freien Ionen binden und einen Niederschlag formen können. Die Ionen werden dadurch auch unzugänglich für eine Extraktion mittels IL. Wie auch schon Gradwohl *et al.* (2023) zeigten, ist die Extraktionseffizienz stark von den zu extrahierenden Ionen und der Form, in der diese vorliegen, abhängig. So kann die

Anwesenheit von Sulfaten, Carbonaten und Chloriden die Extraktion durch die Bildung von Metallkomplexen stark beeinflussen. Bei den niedrigen Konzentrationen an Chlorid (ca. 15 mg/L) und Sulfat (ca. 30 mg/L) in ADW ist eine starke Verbesserung oder Verschlechterung der Extraktionseffizienz durch Komplexbildung der Ionen jedoch nicht anzunehmen. In salinen Medien, wie Meerwasser ist ein stärkerer Einfluss erwartbar. So konnten die Ergebnisse von Pirkwieser *et al.* (2018) zeigen, dass Meerwasser-ähnliche Konzentrationen an NaCl in der Feed-Solution die Extraktionseffizienzen von $[P_{66614}][HNA]$ bei Silber und Cadmium erhöhen. Zurückzuführen ist das auf die Favorisierung des Anionen-Transfer-Mechanismus durch die dominant vorliegenden ionischen Spezies $CdCl_3^-$, $AgCl_2^-$ und $AgCl_3^-$. Dieses Verhalten konnte in den durchgeführten Versuchen aufgrund der ADW-Zusammensetzung jedoch nicht beobachtet werden. Die Unterschiedlichen Extraktionseffizienzen der einzelnen Metallionen bietet Potential für weitere Forschung hinsichtlich einer Trennung verschiedener Metalle in Lösung mittels selektiver Extraktion.^{6, 63}

4.2 50 °C-Extraktionsreihe

Die Metalle Chrom, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Silber, Quecksilber und Blei wurden bei 50 °C mit der IL $[TOPP]_2[PAM]$ extrahiert. Wie bei den vorhergehenden Versuchen bei 20 °C zeigten sich auch hier Unterschiede in den Extraktionseffizienzen und den Stabilitäten der Ionen in Lösung. So konnten Cobalt und Nickel mit $1,86 \pm 1,64$ % und < 0 % gar nicht extrahiert werden, wobei Chrom, Silber und Quecksilber mit einer Extraktionseffizienz von > 80 % sehr gut extrahiert werden konnten.

Während allen Extraktionsversuchen zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von Parametern wie Temperatur und Zeit. Mit zunehmender Extraktionsdauer und Extraktionstemperatur stieg sowohl die Effizienz als auch das Leaching. Das Verhalten wurde schon in diversen Publikationen beobachtet. Als möglichen Grund für die bessere Extraktionseffizienz bei erhöhter Temperatur ist die geringere Viskosität und somit auch die erhöhte Extraktionsoberfläche zu nennen. Dies würde auch das erhöhte Leaching bei erhöhter Temperatur erklären, da bei größerer Oberfläche auch mehr IL in Lösung gehen kann.

Es wurde auch beobachtet, dass die Extraktionseffizienz in den ersten 4 h stärker als in den Stunden 8-24 ansteigt. Besonders die Versuche der Silberextraktion bei 50 °C

zeigten, dass die Extraktion bereits nach zwei Stunden eine Extraktionseffizienz von $91,85 \pm 0,09$ % hat und dann nur langsam weiter ansteigt und sich über die insgesamt 24 h den 100 % annähert. Versuche von Gradwohl *et al.* konnten unterschiedliche maximale Beladungskapazitäten für verschiedene Metalle ermitteln. Bei den sehr geringen zu extrahierenden Konzentrationen ist jedoch davon auszugehen, dass der mit der Zeit geringer werdende Anstieg der Extraktionseffizienz an der deutlich geringer werdenden Ionendichte in der Feedlösung und nicht an einem Sättigungseffekt liegt.⁴⁷

4.3 Zeitabhängige Extraktionsreihe:

4.3.1 Silber

Die Silber Extraktionsversuche zeigten sehr gute Extraktionseffizienzen bereits nach geringer Extraktionszeit von 30 min bis 1 h. Im Vergleich der Extraktionsversuche von Pirkwieser *et al.* kann man sehen, dass die Extraktionseffizienzen für $[P_{66614}][HNA]$ ähnlich (> 90 % nach 2 h) sind. Vergleichbare Ionic Liquids, wie $[P_{1888}][HNA]$ und $[N_{1888}][HNA]$, zeigten laut Pirkwieser *et al.* deutlich schlechtere Silber-Extraktionseigenschaften als $[TOPP]_2[PAM]$.⁶³

Der von Hugger (2025) bestimmte LC_{50} -Wert von ionischen Silberpartikeln auf den Organismus *N. davidi* liegt bei $4,3 \mu\text{g/L}$. Bereits nach einer Extraktionszeit von vier Stunden bei 20°C oder sechs Stunden bei 8°C konnte dieser Wert ausgehend von $20 \mu\text{g/L}$ Silber in Lösung unterschritten werden. Diese vielversprechenden Ergebnisse innerhalb der sehr kurzen Extraktionszeiten zeigen, dass ein Einsatz in der Wasseraufbereitung durchaus denkbar ist. Weitere Forschung hinsichtlich der Extraktion von toxischen Metallen aus natürlichen Gewässern sollte durchgeführt werden, um ein genaueres Verständnis über die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhalten.⁶⁴

4.3.2 Quecksilber

Wie auch schon bei den Silber-Extraktionsversuchen, zeigte sich auch bei Quecksilber eine starke Zeitabhängigkeit. Die Stabilität bei den Quecksilberextraktionen war gering. Nach der ersten Stunde waren nur mehr ca. 58 % stabil in Lösung und nach

24 h nur noch ca. 12 %. Bei den Quecksilber-Extraktionen war eine starke Korrelation des Leachings mit der Extraktionseffizienz erkennbar, was auf einen Ionenaustauschmechanismus hindeutet. Diese These ist jedoch nur schwer aufgrund der durchgeführten Versuche belegbar, da ein bei destilliertem Wasser einhergehender pH-Wert Unterschied in einem Carbonat gepufferten Medium wie ADW nicht messbar ist. Weitere Forschung in diese Richtung wird benötigt, um den Extraktionsmechanismus zu bestimmen. Nach 24 h Extraktionszeit bei 50 °C konnten $89,29 \pm 0,68$ % extrahiert werden.

Die Hg-Konzentration konnte ausgehend von 10 µg/L deutlich minimiert werden und lag nach den 24 h Extraktionszeit bei insgesamt nur noch $0,13 \pm 0,01$ µg/L. Somit liegt die Hg-Konzentration nach erfolgter Extraktion unterhalb des PNEC (Predicted No Effect Concentration), welcher entlang der Artenempfindlichkeitsverteilung laut Rodrigues *et al.* zwischen 0,636 und 3,18 µg Hg/L liegt.⁶⁵

4.3.3 Chrom

Die Chrom-Extraktions-Experimente zeigten eine sehr hohe Stabilität der Ionen in Lösung. Sowohl bei 20 °C als auch bei 50 °C lag die Stabilität bei ca. 90 % nach 24 h Extraktionszeit. Bei höherer Temperatur konnte Chrom deutlich besser extrahiert werden. Nach 24 h lag die EE bei 20 °C bei ca. 60 % und bei 50 °C bei ca. 96 %. Mit der Steigerung der EE stieg auch das Leaching stark an. Wie auch schon bei den Quecksilber Extraktionen, zeigen die Ergebnisse eine Korrelation des Leachings mit der Extraktionseffizienz, was auf einen Ionenaustauschmechanismus hindeutet.

Nach 24 h waren bei der 50 °C-Extraktion nur noch $0,68 \pm 0,06$ µg Cr/L in der Feedlösung. Der PNEC von 2,06 µg/L konnte bei den 50 °C-Versuchen somit bereits nach 24 h unterschritten werden.²⁵

4.4 Toxizität

Laut GHS werden Substanzen, welche für die aquatische Umwelt akut gefährlich sind in 3 verschiedene Kategorien eingeteilt. Für Lebewesen der Crustaceae ist die Einteilung in der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle 20: Toxizitätseinordnung laut GHS

Kategorie Akut 1	$EC_{50} \leq 1 \text{ mg/L}$
Kategorie Akut 2	$EC_{50} > 1 \text{ aber } \leq 10 \text{ mg/L}$
Kategorie Akut 3	$EC_{50} > 10 \text{ aber } \leq 100 \text{ mg/L}$

Der aus den Mesokosmen-Versuchen errechnete LC_{50} -Wert liegt bei 18,0 mg/L. Damit ist die Ionic Liquid [TOPP]₂[PAM] ein Umwelttoxin der Kategorie Akut 3. ⁶⁶

Bei den gemessenen Höchstkonzentrationen von $0,101 \pm 0,003 \text{ \% Leaching}$ (ca. 10 mg/L) wurden bei den durchgeführten ökotoxikologischen Versuchen bereits negative Beeinträchtigungen der Versuchstiere beobachtet. Positiv ist jedoch zu erwähnen, dass die bei den Extraktionsversuchen in Lösung gegangene IL (Leaching) stets sehr gering war und bei allen Versuchen deutlich unter dem LC_{50} lag.

Aufgrund der hohen Extraktionseffizienzen für bestimmte Metalle wie Kupfer, Quecksilber, Silber und Chrom und dem sehr geringen Leaching, gepaart mit der vergleichsweise geringen Toxizität und der kurzen benötigten Extraktionszeit, hat die IL [TOPP]₂[PAM] Potential für einen Einsatz zur Reinigung von akuten Schwermetallbelastungen in natürlichen Oberflächengewässern. Weitere Forschung wird benötigt, um weitere Informationen über die Abbaubarkeit der IL und die zugrundeliegenden Extraktionsmechanismen zu erhalten.

5 Zusammenfassung

Auch wenn der Peak der industriellen Umweltverschmutzung bereits in den 1970er Jahren überschritten wurde, stellt sie weiterhin eine große Gefahr für Flora und Fauna dar. Einen wesentlichen Beitrag daran haben Schwermetalle, welche vor allem durch Bergbau und Aufbereitungsprozesse in Gewässer und Umwelt gelangen, wo sie insbesondere Wasserorganismen belasten. Verdeutlicht wird das anhaltende Risiko auf Oberflächengewässer durch Umweltkatastrophen wie in Baia Mare (2000) oder Ungarn (2010). Als nachhaltige Alternative zu konventionellen Verfahren der Wasseraufbereitung rücken Ionische Flüssigkeiten zunehmend in Fokus.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die Extraktionseigenschaften der neuartigen IL [TOPP]₂[PAM] gegenüber der Schwermetalle Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Hg und Pb in umweltrelevanten Konzentrationen untersucht. Als Extraktionsmedium wurde eine naturnahe, einem typischen mitteleuropäischen Oberflächengewässer entsprechende, Matrix verwendet. Zuerst wurde die Stabilität der einzelnen Metalle in der Matrix untersucht. Anschließend wurden mit Hilfe von Extraktionsversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen und Extraktionszeiten Daten über die Extraktionseffizienz erhoben. Begonnen wurde dabei bei 20 °C. Um weitere Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit der Extraktionseffizienz zu erlangen, wurden einige Metalle zudem bei 50 °C und 8 °C extrahiert. Anhand der Versuche zeigte sich, dass die Metalle Chrom, Quecksilber und Silber mit einer Extraktionseffizienz von ≥89 % innerhalb von 24h besonders gut zu extrahieren waren. Um das Extraktionsverhalten genauer erforschen zu können, wurden die Metalle in zeitaufgelösten Versuchen extrahiert.

Da ILs eine Gefahr für die Umwelt darstellen können, wurde zudem das Leaching, also jener Anteil der IL, welcher bei den Extraktionsversuchen in Lösung geht, untersucht. Es zeigte sich, dass die neuartige IL nur zu einem sehr geringen Anteil in Lösung geht. Um zu veranschaulichen, wie toxisch sich die gelöste Menge an IL auf Wasserorganismen auswirkt, wurde eine ökotoxikologische Versuchsreihe anhand des Organismus *N. davidi* durchgeführt. Für diesen Organismus konnte ein LC₅₀ von 18,0 mg/L bestimmt werden. Die IL [TOPP]₂[PAM] gilt demnach in Bezug auf die Art *N. davidi* als ein Umwelttoxin der Kategorie Akut 3. Aufgrund der für IL's geringen Toxizität und des geringen Leachings bietet die IL [TOPP]₂[PAM] somit vielversprechende Möglichkeiten zur Aufbereitung von Oberflächengewässern.

6 Abstract

Even though the peak of industrial pollution was already exceeded in the 1970s, it continues to pose a major threat to flora and fauna. A significant contribution to this comes from heavy metals, which enter water bodies and the environment primarily through mining and processing activities, where they particularly burden aquatic organisms. The ongoing risk to surface waters is repeatedly highlighted by environmental disasters such as those in Baia Mare (2000) or Hungary (2010). Ionic liquids are increasingly coming into focus as a sustainable alternative to conventional water treatment methods.

Therefore the aim of this study was to investigate the extraction behavior of the novel ionic liquid [TOPP]₂[PAM] toward the heavy metals Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Hg and Pb under environmentally relevant conditions. A matrix, representative of a typical European surface water was used as the extraction medium. At first, the stability of the individual metal-ions in the matrix was examined. Subsequently, data on the extraction efficacy were collected through extraction experiments at different temperatures and after different extraction times. As starting point for the experiments, 20 °C and 24h were used. To gain further insights into the temperature dependence of the extraction efficacy, some metals were additionally extracted at 50 °C and 8 °C. The experiments showed that the metals chromium, mercury and silver could be extracted with an extraction efficacy of ≥89 % within 24h. To investigate the extraction behavior in greater detail, the metals were extracted in time resolved experiments.

As ILs themselves could pose a risk to the environment, the leaching was investigated. The experiments revealed that only a very small proportion of the ionic liquid dissolves. To illustrate toxic effects of the IL on aquatic organisms, a series of ecotoxicological experiments was conducted using the organism *N. davidi*. As result, a LC₅₀-value of 18.0 mg/L was determined for this organism. The IL [TOPP]₂[PAM] is therefore classified as an “Acute Category 3” environmental toxin regarding the species *N. davidi*. Due to the low toxicity and the low amount of IL-leaching, [TOPP]₂[PAM] offers promising possibilities for the treatment of surface waters.

7 Literaturverzeichnis

- 1 Zgłobicki, W., “Special Issue on Heavy Metals in the Environment—Causes and Consequences.”, Appl. Sci. 12 (2022): 835.
- 2 Wu, X., *et al.*, “A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment”, Environ Sci Pollut Res 23 (2016): 8244–8259.
- 3 Walden, P., „Über die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze.“, Bull Acad Imper Sci (St. Petersburg) 8 (1914): 405–422.
- 4 Hurley, F., H., Weir, T., P., “Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts.”, J Electrochem Soc 98 (1951): 203–206.
- 5 Welton, T., “Ionic liquids: a brief history”, Biophysical Reviews 10 (2018): 691–706.
- 6 Gradwohl, A., *et al.*, “Extraction of rare earth elements from aqueous solutions using the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium 3-hydroxy-2-naphthoate”, RSC advances, Vol.13 (36) (2023): 24899-2498.
- 7 Janssen, C., H., C., *et al.*, “Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application”, International Reviews in Physical Chemistry, 34 (2015): 4, 591-622.
- 8 Jirsa, F., López-López, J., A., “Ionic Liquids for Metal Extraction from Aqueous Matrices”, The Royal Society of Chemistry, Chemistry in the Environment Series No. 11, “Ionic Liquids for Environmental Issues” (2024): 213-233.
- 9 Schäfer, T., *et al.*, “Origin and mobility of fulvic acids in the Gorleben aquifer system: implications from isotopic data and carbon/sulfur XANES”, Organic Geochemistry 36 (2005): 567–582.
- 10 Sigg, L., Stumm, W., “Aquatische Chemie – Einführung in die Chemie natürlicher Gewässer”, vdf (6. Auflage) (2016)
- 11 Soylak, M., Jagirani, M., S., “Ionic Liquids for Analysis of Heavy Metals in Waters”, The Royal Society of Chemistry, Chemistry in the Environment Series No. 11, “Ionic Liquids for Environmental Issues” (2024): 144-171.
- 12 Zhang, Y., *et al.*, “Life Cycle Assessment of an Ionic Liquid versus Molecular Solvents and Their Applications”, American Chemical Society, Environmental science & technology Vol.42 (5) (2008): 1724-1730.

- 13 De Jesus, S., S., Filho, R., M., "Are ionic liquids eco-friendly?", Elsevier Ltd: Renewable & sustainable energy reviews (Oxford) Vol.157 (2022): 112039.
- 14 Chen, B., *et al.*, "Impacts of four ionic liquids exposure on a marine diatom *Phaeodactylum tricornutum* at physiological and biochemical levels", Elsevier B.V, The Science of the total environment Vol.665 (2019): 492-501.
- 15 Latała, A., *et al.*, "Toxicity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids towards algae. *Chlorella vulgaris*, *Oocystis submarina* (green algae) and *Cyclotella meneghiniana*, *Skeletonema marinoi* (diatoms)", Royal Soc Chemistry, Green Chemistry Vol.11 (2009): 580–588.
- 16 Pirkwieser, P., *et al.*, "Heavy Metak Extraction under Environmentally Relevant Conditions Using 3-Hydroxy-2-Naphtoate-Based Ionic Liquids: Extraction Capabilities vs. Acute Algal Toxicity", Applied Sciences Vol. 10 (2020): 3157.
- 17 Gradwohl, A., *et al.*, "Comparative algal toxicity assessment of a novel hydrophobic ionic liquid used in metal extraction processes", Environmental chemistry and ecotoxicology Vol. 8 (2026): 577-589.
- 18 Duffus, J., H., ""Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report)", De Gruyter, Pure and applied chemistry Vol.74 (5) (2002): 793-807.
- 19 Koller, M., Saleh, H., M., "Introductory Chapter: Introducing Heavy Metals", IntechOpen (2018) DOI: 10.5772/intechopen.74783.
- 20 Masindi, V., Muedi, K., L., "Environmental Contamination by Heavy Metals", IntechOpen (2018) DOI: 10.5772/intechopen.76082.
- 21 Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R., "Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans", Elsevier Ltd, Heliyon Vol.6 (9) (2020): e04691.
- 22 Riedel, E., Janiak, C., „Anorganische Chemie“ Berlin, München, Boston: DE GRUYTER (9.Auflage) (2015).
- 23 Velma, V., *et al.*, "Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review", De Gruyter, Reviews on environmental health Vol. 24 (2) (2009): 129-146.
- 24 Billard, R., Roubaud, P., "The effect of metals and cyanide on fertilization in rainbow trout (*Salmo gairdneri*)", Water Res 19 (2) (1985): 209-214.

- 25 JRC Technical Report – “Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive”, Joint Research Centre, European Commission (2018).
- 26 Stubblefield, W., A., *et al.*, “Acute and Chronic Toxicity of Cobalt to Freshwater Organisms: Using a Species Sensitivity Distribution Approach to Establish International Water Quality Standards”, *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 39(4) (2020): 799-811.
- 27 Schröcke, H., Weiner, K.-L., „Mineralogie: Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage“, Berlin, New York: De Gruyter (1981). <https://doi-org.uaccess.univie.ac.at/10.1515/9783110836868>
- 28 Peters, A., *et al.*, “Updating the Chronic Freshwater Ecotoxicity Database and Biotic Ligand Model for Nickel for Regulatory Applications in Europe”, *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 42 (3) (2023): 566–580.
- 29 Institute of Medicine (US): Standing Committee on the Scientific Evaluation of “Dietary Reference Intakes and its Panel on Folate, Other B Vitamins, and Choline. Dietary Reference Intakes for Thiamin, Riboflavin, Niacin, Vitamin B6, Folate, Vitamin B12, Pantothenic Acid, Biotin, and Choline”, Washington (DC): National Academies Press (US) (1998). PMID: 23193625.
- 30 Wachs, B., „Limnotoxizität und Ökobewertung der Schwermetalle sowie entsprechende Qualitätsziele zum Schutz aquatischer Ökosysteme. In Entwicklung von Zielvorstellungen des Gewässerschutzes aus Sicht der aquatischen Ökologie“, R.Oldenbourg Verlag GmbH (1995): 425–486.
- 31 <https://www.dge.de/wissenschaft/referenzwerte/zink/> , Abrufdatum 17.05.2025
- 32 Falfushynska, H., Lewicka, K., Rychter, P., “Unveiling the Hydrochemical and Ecotoxicological Insights of Copper and Zinc: Impacts, Mechanisms, and Effective Remediation Approaches”, *Limnol. Rev.* (24) (2024): 406–436.
- 33 JRC Technical Report, “European Union Risk Assessment Report – Zinc Metal”, Joint Research Centre, European Commission, CAS: 7440-66-6 EINECS No: 231-175-3 (2008).
- 34 Byeon, E., *et al.*, “Toxicity mechanisms of arsenic compounds in aquatic organisms”, *Aquatic Toxicology* Vol. 237 (2021): 105901.

- 35 Hogstrand, C., Wood, C., M., "Toward a better understanding of the bioavailability, physiology, and toxicity of silver in fish: Implications for water quality criteria", Hoboken: Wiley Periodicals Inc, Environmental toxicology and chemistry Vol.17 (4) (1998): 547-561.
- 36 Ratte, H., T., "Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review", Environmental toxicology and chemistry Vol.18 (1) (1999): 89-108.
- 37 Lee, J.-W., *et al.*, "Review of Cadmium Bioaccumulation in Fish Exposed to Cadmium", MDPI, Toxics (Basel) Vol.13 (1), (2024): 7.
- 38 Canton J., H., Slooff, W., "Toxicity and accumulation studies of cadmium (Cd^{2+}) with freshwater organisms of different trophic levels", Ecotoxicology and Environmental Safety Vol. 6 (1) (1982): 113-128.
- 39 Jeong, H., *et al.*, "Toxicity of methylmercury in aquatic organisms and interaction with environmental factors and coexisting pollutants: A review", Science of The Total Environment Vol. 943 (2024): 173574.
- 40 Lee, J.-W., *et al.*, "Toxic effects of lead exposure on bioaccumulation, oxidative stress, neurotoxicity, and immune responses in fish: A review", Environmental Toxicology and Pharmacology Vol. 68 (2019): 101-108.
- 41 Vighi, M., Villa, S., "Ecotoxicology: The Challenges for the 21st Century", MDPI, Toxics (Basel) Vol.1 (1) (2012): 18-35.
- 42 Cannon, R., E., Geist, J., Werner, I., "Effect-Based Tools for Monitoring and Predicting the Ecotoxicological Effects of Chemicals in the Aquatic Environment", MDPI, Sensors (Basel) Vol.12 (9) (2012): 12741-12771.
- 43 Pillai, K., S., "Classifying chemicals into toxicity categories based on LC50 values- Pros and cons", Journal of Environmental Biology Vol.44 (5) (2023).
- 44 Siregar, P., *et al.*, "Exploiting the Freshwater Shrimp *Neocaridina denticulata* as Aquatic Invertebrate Model to Evaluate Nontargeted Pesticide Induced Toxicity by Investigating Physiologic and Biochemical Parameters", MDPI Antioxidants (Basel) Vol.10 (3) (2021): 391.
- 45 Government of Canada, "Use of assessment factors in ecological risk assessment for deriving predicted no-effect concentrations", Fact sheet series: Topics in risk

- assessment of substances under the Canadian Environmental Protection Act (CEPA) (1999).
- 46 Steber, J., "Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces: The Ecotoxicity of Cleaning Product Ingredients", Elsevier Science B.V. (2007): 721-746. <https://doi.org/10.1016/B978-044451664-0/50022-X>.
 - 47 Gradwohl, A., *et al.*, "Di-[trioctyl-(8-phenyloctyl)-phosphonium] pamoate: synthesis and characterization of a novel, highly hydrophobic ionic liquid for the extraction of scandium, thorium and uranium", *Frontiers in chemistry* Vol. 12 (2024): 1502232.
 - 48 Otto, M., „Analytische Chemie“, Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (5. Auflage) (2019).
 - 49 Schlemmer, G., Radziuk, B., "Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry - A Laboratory Guide" Birkhäuser (1999).
 - 50 Soffiantini, V., A., "Analytical Chemistry: Principles and Practice", Boston: De Gruyter (2021). <https://doi-org.uaccess.univie.ac.at/10.1515/9783110721201>
 - 51 Sanz-Medel, A., Pereiro, R., "Atomic absorption spectrometry : an introduction", New York [New York] (222 East 46th Street, New York, NY 10017) : Momentum Press (Second edition) (2014).
 - 52 TOC-L Series - Features: Shimadzu (Österreich) https://www.shimadzu.at/products/total-organic-carbon-analysis/toc-analysis/toc-l-series/features.html#anchor_0, Abrufdatum 01.02.2026.
 - 53 Eiser, M., "Silver Nanoparticles in the Aquatic Environment-Assessing Uptake and Accumulation in the Aquatic Macrophyte *Myriophyllum spicatum* under Environmentally Relevant Conditions", Masterarbeit, Universität Wien (2023).
 - 54 Kölle, W., "Wasseranalysen – richtig beurteilt: Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 4. Auflage (2017).
 - 55 Hölting, B., Coldewey, W., G., "Hydrogeologie : Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie", Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag (8. Auflage) (2013). DOI 10.1007/978-3-8274-2354-2

- 56 Suen, C., Gillett-Kaufman, J., L., "Cherry Shrimp *Neocaridina davidi* (Bouvier 1904) (Crustacea: Decapoda: Atyidae)", The University of Florida George A. Smathers Libraries EDIS (Gainesville, Fla.) (2021).
- 57 Pantaleão, J., A., F., *et al.*, "Post-hatching development of the ornamental 'RedCherry Shrimp' *Neocaridina davidi* (Bouvier, 1904)(Crustacea, Caridea, Atyidae) under laboratorialconditions", *Aquaculture Research* (Vol. 48) (2017): 553-569. <https://doi-org.uaccess.univie.ac.at/10.1111/are.12903>
- 58 Tropea, C., Stumpf, L., López-Greco, L., S., "Effect of Temperature on Biochemical Composition, Growth and Reproduction of the Ornamental Red Cherry Shrimp *Neocaridina heteropoda heteropoda* (Decapoda, Caridea)", *PLoS ONE* (Vol.10) (3) (2015): e0119468.
- 59 Klotz, W., *et al.*, "Two Asian fresh water shrimp species found in a thermally polluted stream system in North Rhine-Westphalia, Germany", *Regional Euro-Asian Biological Invasions Centre-Reabic, Aquatic invasions Vol.8* (3) (2013): 333-339.
- 60 ISO 14442 "Water quality – Guidelines for algal growth inhibition tests with poorly soluble materials, volatile compounds, metals and waste water" (2006).
- 61 Platzer, S., *et al.*, "Task-specific thioglycolate ionic liquids for heavy metal extraction: Synthesis, extraction efficacies and recycling properties", *Journal of hazardous materials Vol.324* (2017): 241-249.
- 62 Platzer, S., *et al.*, "Thioglycolate-based task-specific ionic liquids: Metal extraction abilities vs acute algal toxicity", *Journal of hazardous materials Vol.340* (2017): 113-119.
- 63 Pirkwieser, P., *et al.*, "Novel 3-Hydroxy-2-Naphthoate-Based Task-Specific Ionic Liquids for an Efficient Extraction of Heavy Metals", *Frontiers in chemistry, Vol.6* (2018): 172.
- 64 Hugger, P., T., "Unterschiede im Löslichkeitsverhalten und in der akuten Toxizität von ionischem Silber und Silbernanopartikeln gegenüber der Süßwassergarnele *Neocaridina davidi*: ein Mesokosmenversuch", *Masterarbeit, Universität Wien* (2025).

- 65 Rodriguez, A., *et al.*, “Mercury Toxicity to Freshwater Organisms: Extrapolation Using Species Sensitivity Distribution”, *Bull Environ Contam Toxicol* 91 (2013):191–196.
- 66 United Nations, “Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)”, 10. überarb. Aufl., New York (2023).