

**Elektrochemische Speziation und Charakterisierung
von
Gewässersinhaltsstoffen**

Dissertation

**zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg**

vorgelegt von

Frank Miller

aus Hamburg

Hamburg 2005

1. Gutachter : Prof. Dr. A. Knöchel

2. Gutachter : Prof. Dr. D. Rehder

Tag der letzten mündlichen Prüfung : 04.05.2005

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom August 1997 bis März 2005 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. A.Knöchel danke ich für die Bereitstellung des Themas und die freundliche Unterstützung der Arbeit.

Ich möchte mich bei den Mitgliedern des Arbeitskreises für die technische, fachliche und moralische Unterstützung danken:

Frau Dr. Birgit Runge für die produktive Zusammenarbeit und aufmunternde Anteilnahme als „Labornachbarin“ und die Unterstützung bei Fehlerbehebungen während der TRFA-Messungen.

Herrn Dipl. Chem. Dirk Eifler für die fruchtbaren Diskussionen und Anregungen sowie für die Bereitstellung der Oder-Huminstoffe.

Herrn Dr. Thomas Kinzel für die fachliche Diskussion über die Mulde, sowie Unterstützung bei den TRFA und ICP-MS-Messungen.

Herrn Dipl. Chem. Joachim Feuerborn für die ständige Hilfsbereitschaft und interessanten Diskussionen.

Herrn Dr. Wilhelm Herdering für anregende Diskussionen und für die Bereitstellung der synthetischen Modellsubstanzen.

Herrn Dipl. Chem. Nicolas Grunwald für die Bereitstellung der synthetischen Modellsubstanzen.

Herrn Dr. P. K. Pranzas für die Einführung in die „Problematik der Huminstoffe“ und die Unterstützung während der Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Michael Steiger für die effektive und kollegiale Zusammenarbeit während meiner Assistentenzeit im Freien Praktikum der anorganischen Chemie sowie für den reibungslosne „Laboralltag“ mit seiner Arbeitsgruppe bedanken.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. J.A.C. Broekaert möchte ich ebenfalls für das harmonische Miteinander danken:

Frau Dipl. Chem. Birgit Peschel danke ich für die stetige Aufmunterung sowie für die Hilfe bei der Auswertung der ICP-MS-Messungen.

Herrn Dipl. Chem. York Zimmermann gilt mein Dank für die fachlichen Diskussionen über elektrochemische Arbeitsmethoden und die stetige Unterstützung.

Herrn Dr. Nicolas H. Bings danke ich für die Hilfe bei der Durchführung der ICP-OES-Messungen.

Frau T. Krugmann danke für die Durchführung der Ionenchromatographie, Frau M. Heffter die Durchführung UV-VIS-Spektroskopie.

Herrn Prof. Dr. J. I. Kim, Herrn Dr. Walter vom Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe danke ich für die für die einführenden LIBD-/LIBS-Untersuchungen während meines Besuchs des INE im Oktober 2001.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester, die mich mit Rat und Tat in jeder Lebenslage unterstützt und motiviert haben.

Kurzzusammenfassung

Für die Mobilität und den Transport von umweltrelevanten Substanzen ist ihre Speziation entscheidend. Die Bedeutung und Komplexität derartiger Untersuchungen wurde in dieser Arbeit an zwei unterschiedlichen Beispielen, zum einen an anorganischen Inhaltsstoffen der Oberflächengewässer, zum anderen an denen in Grubenwässern untersucht.

An Huminstoffen wurde ihr Komplexierungsvermögen gegenüber Cu^{2+} , Pb^{2+} und Cd^{2+} mittels Direct Current Tast Anodic Stripping Voltammetry (DCTASV) bzw. ionenselektiver Potentiometrie (ISE, nur Cu^{2+}) durch Bestimmung der Komplexkapazität und der Stabilitätskonstante studiert. Zwei der drei eingesetzten theoretischen Modellansätze (das einfache Massenwirkungsgesetz, das Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung) waren zur Transformierung der zunächst erhaltenen konditionalen Komplexstabilitätskonstanten in thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten geeignet. Alle Bestimmungen wurden zu Vergleichs- und Validierungszwecken auch mit EDTA durchgeführt.

Das eingesetzte Metal Ion Charge Neutralisation Modell führte zu Komplexstabilitätskonstanten, die um 10 Größenordnungen zu niedrig lagen.

Die Untersuchungen zeigten, dass erwartungsgemäß Chelateffekte bei der Komplexierung eine Rolle spielen. Komplexkapazität und die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante besitzen für die Beurteilung des Komplexierungsvermögens der Huminstoffe gleichrangige Bedeutung. Die Komplexkapazität hängt dabei von der Gesamtsäurekapazität ab.

In Grubenwässern wurden erstmalig die in Sedimentationsbecken auftretenden Auslaugungs- und Verwitterungsprodukte der Erze strukturanalytisch charakterisiert und dabei die herausragende Rolle von Eisen, Arsen und Schwefel aufgezeigt.

Das durch seine intensive rote Färbung aufgefallene „Rotes Wasser“ wurde mit Hilfe eines abgestimmten Instrumentariums unterschiedlicher Analysemethoden elementaranalytisch (ICP-MS, ICP-OES bzw. C-,H-,N-Analyse), ionenchromatographisch und strukturanalytisch (UV-VIS, UF) charakterisiert und typische Produkte der Pyritoxidation und nachfolgender Auslaugungs- und Mineralisationsprozesse nachgewiesen. Die intensive Rotfärbung ließ sich auf Kolloide mit einem hohen Anteil an dem Eisenmineral Goethit zurückführen.

Mineralische Eisenarsenate tragen ebenfalls zum Transport und letztlich zur Fixierung von Arsen in Sedimenten des Muldesystems bei.

Damit konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Huminstoffe und kolloidale Eisenoxid-Hydrate einen herausragenden Einfluss auf die Mobilität und den Transport von Schwermetallionen sowohl in Grubenwässern als auch in Oberflächenwässern besitzen.

Abstract

Speciation is crucial for mobility and transport of environmentally relevant substances. The importance and complexity of such systems was studied by means of two different examples. The first one concerns investigations of inorganic substances of natural surface waters, the second one investigations of underground waters from closed mining activities.

Determining the complexing capacity and stability constants the complexing ability of humic substances with Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} was studied with the help of direct current fast anodic stripping voltammetry (DCTASV) and ionselective potentiometry (ISE, only Cu^{2+}).

Two of three applied theoretical models (Model at the basis of the law of mass and action, Continuous distributionmodel at the basis of gauss distribution) were able to transform correctly the conditional complexing stability constants into thermodynamic ones.

The applied metal ion charge neutralisation model led to stability constants, which were 10 magnitudes low.

The investigations indicated, that as expected chelat effects play a major role in complexation processes of humic substances. Complexing capacity and thermodynamic complexing stability constant are of equal importance for the assessment of the complexing ability. Thereby the complexing capacity depends on the proton exchange capacity.

For the first time in underground waters of mines the products of leaching and weathering processes were characterised in a structural analytical way. The major role of iron, arsenic and sulfur was seen.

The striking red water "Rotes Wasser" was characterised with the help of diverse adjusted analytical methods. For element analysis were ICP-MS, ICP-OES and C-, H-, N-analysis applied. Anion analysis was implemented by ion chromatography. Structural analysis was carried out by UV-VIS and UF. Typical products of pyritoxidation followed by products due to leaching were found. Therefore the red colour was caused by colloids with a high amount of the ironmineral goethit.

Moreover mineralic ironarsenates contribute to transport and final fixation processes in sediments in the aquatic system of river Mulde.

Generally it was shown in this work, that humic substances and colloids of ironoxyhydrates influence the mobility and transport of heavy metal ions both in underground waters of mining operations and in natural surface waters.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG.....	1
2. ALLGEMEINER TEIL.....	3
2.1. Definitionen und Begriffe	3
2.2. Bildung von Huminstoffen	4
2.3. Eigenschaften von Huminstoffen	5
2.3.1. Struktur	6
2.3.2. Säure-Base Eigenschaften	8
2.3.3. Komplexierungseigenschaften , Komplexkapazität und konditionale Stabilitätskonstante	10
2.4. Bindungsmodelle.....	13
2.4.1. Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes	13
2.4.1.1. Zusammenhang zwischen konditionaler und thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten am Beispiel EDTA.....	14
2.4.1.1.1. Berücksichtigung der Protonierungsgleichgewichte und des pH- Werts	16
2.4.1.1.2. Berücksichtigung von Konkurrenzkomplexbildnern	19
2.4.1.1.3. Einfluß der Ionenstärke.....	21
2.4.2. Discrete-Ligand-Modell.....	22
Skatchart Verfahren	23
2.4.3. Continuous-Distribution-Modell	24
Metallkomplexierung	27
2.4.4. Metal Ion Charge Neutralisation Modell (MICN).....	30
2.4.4.1. Voraussetzungen des MICN-Modells.....	30
2.4.4.2. Validierung des Modells	33
2.5. Isolierung von ROS-Materialien aus aquatischen Systemen	33
2.5.1. XAD-8-Verfahren	34
2.5.2. Ultrafiltration	35
2.6. Synthetische Modellsubstanzen (Strategie und Herstellung).....	36
2.6.1. Bildungsmechanismen für Huminstoffmodelle.....	37
2.7. Speziation von gelösten Metallionen in Gegenwart von Komplexbildnern	40
2.8. Elektrochemische Methoden	41
2.8.1. Vorgänge an der Elektrodenfläche	42
2.8.2. Ionenselektive Potentiometrie	45
2.8.2.1. Grundlagen	45
2.8.2.2. Messanordnung	49
2.8.3. Voltammetrische Methoden	49
2.8.3.1. Allgemeine Grundlagen	51
2.8.3.2. Cyclische Voltammetrie (CV).....	52

2.8.3.3.	Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV)	53
2.8.3.4.	Gleichstrompolarographie (DCP).....	55
2.8.3.5.	Normalpuls-Voltammetrie (NPV).....	56
2.8.3.6.	Differenzpuls-Voltammetrie (DPV).....	57
2.8.3.7.	Square-Wave-Voltammetrie (SWV).....	58
2.8.3.8.	Wechselstrom-Voltammetrie (ACV).....	60
2.8.3.9.	Stripping-Voltammetrie	61
2.8.3.10.	Instrumentation	63
2.8.3.10.1.	Arbeitselektroden.....	65
2.8.3.10.1.1.	Quecksilberelektroden	65
2.8.3.10.1.2.	Metallische Festelektroden	67
2.8.3.10.1.3.	Kohlenstoffelektroden	67
2.8.3.10.1.4.	Mikroelektroden	68
2.8.3.10.2.	Lösungsmittel und Leitelektrolyte.....	68
2.8.3.11.	Speziationsuntersuchungen mit Hilfe voltammetrischer Methoden ..	69
2.8.3.11.1.	Speziation von Arsen	69
2.8.3.11.2.	Speziation von Eisen.....	70
2.8.3.11.3.	Speziation von Uran.....	71
2.9.	Das Muldesystem.....	72
2.9.1.	Das Freiburger Grubenrevier und das Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“	73
2.9.2.	Schadstoffproblematik	75
3.	UNTERSUCHUNGEN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN SPEZIATION UND CHARAKTERISIERUNG VON GEWÄSSERINHALTSSTOFFEN.....	77
3.1.	Untersuchung von Huminstoffen	77
3.1.1.	Bereitstellung der Untersuchungsmaterialien	78
3.1.1.1.	Isolierung der natürlichen Huminstoffe.....	78
3.1.1.1.1.	XAD-8-Verfahren	78
3.1.1.1.2.	Ultrafiltration	79
3.1.1.2.	Herstellung von Modellsubstanzen.....	82
3.1.1.2.1.	Vergleich von Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Carboxylat- Gehalten.....	84
3.1.1.2.2.	Vergleich von Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Stickstoff- Gehalten.....	85
3.1.1.2.3.	Vergleich von Modellsubstanzen aus der Schwefelreihe.....	86
3.1.2.	Charakterisierung des Komplexierungsverhaltens von Huminstoffen gegenüber Schwermetallionen	88
3.1.2.1.	Vorversuche zur Bestimmung der Abhängigkeit der Konzentration freier Schwermetallionen von experimentellen Parametern	88
3.1.2.1.1.	Voruntersuchungen zur Eignung der inversen Voltammetrie für die Bestimmung der freien Kupferionen und Überprüfung der Trennschärfe	88
3.1.2.1.1.1.	Elektrochemische Aktivität von EDTA.....	89
3.1.2.1.1.1.1.	Elektrochemische Aktivität von HOFA	91
3.1.2.1.1.1.2.	Elektrochemische Aktivität von HS22.....	92
3.1.2.1.1.1.3.	Abhängigkeit der elektrochemischen Aktivität vom pH-Wert.. Abhängigkeit des Analysensignals vom pH-Werts einer Kupfernitratlösung	92 93

	Abhängigkeit des Analysensignals einer Kupfernitratlösung vom pH-Wert bei Zusatz von Huminstoff.....	94
3.1.2.1.1.1.4.	Fazit der Voruntersuchungen und Überprüfung der Trennschärfe.....	95
3.1.2.1.2.	Optimierung der Messparameter für die inverse Voltammetrie	96
3.1.2.1.2.1.	Einfluss des Stickstoffdrucks	96
3.1.2.1.2.2.	Einfluss d. Anreicherungsspannung auf das Analysensignal.....	97
3.1.2.1.2.2.1.	Abhängigkeit des Titrationskurvenverlaufs von der Anreicherungsspannung.....	98
	Titration einer Kupfernitratlösung mit EDTA :	99
	Titration einer Kupfernitratlösung mit HOFA :	101
	Titration einer Kupfernitratlösung mit HS22 :	102
	Fazit aus den Experimenten für die Wahl der Anreicherungsspannung	104
3.1.2.1.2.3.	Adsorptionserscheinungen an der Quecksilberelektrode : ...	105
3.1.2.1.2.4.	Variation der Rührergeschwindigkeit.....	106
3.1.2.1.2.5.	Einfluss des pH-Werts auf Peakhöhe, Peakfläche und Peakpannung.....	106
3.1.2.1.2.6.	Einfluss der Komplexierungszeit auf das Analysensignal der unkomplexierten Kupferionen	108
3.1.2.1.2.7.	Vermeidung von tensametrischen Störungen.....	108
3.1.2.1.2.8.	Fazit	109
3.1.2.1.2.9.	Effekt der Ionenstärke auf das Analysensignal	110
3.1.2.1.2.10.	Einfluss des pH Werts den Kurvenverlauf.....	111
3.1.2.1.2.11.	Abhängigkeit des Titrationsverlaufs von der Kupfernitratkonzentration	114
3.1.2.1.3.	Fazit aus der Optimierung der Messparameter.....	117
3.1.2.2.	Festlegung des Arbeitsbereichs und Kalibrierung.....	119
3.1.2.2.1.	Kalibrierfunktion für Kupferionen.....	119
3.1.2.2.2.	Kalibrierfunktion für Bleiionen.....	122
3.1.2.2.3.	Kalibrierfunktion für Cadmiumionen	123
	Kalibration für pH 6,71	123
	Kalibration für pH 5,1	125
3.1.2.2.4.	Fazit der Kalibrierungen	126
3.1.2.3.	Potentiometrische Verfolgung der Konzentration an freien Kupferionen mittels ionenselektiver Elektrode (ISE).....	126
3.1.2.3.1.	Aufnahme der Kalibrierfunktion	127
3.1.2.3.2.	Vergleich ISE mit DCTASV	128
	Titrationen mit Huminstoffen	129
3.1.2.4.	Titrationen zur Bestimmung der Komplexkapazitäten und Komplexstabilitätskonstanten.....	130
3.1.2.4.1.	Titrationen mit EDTA.....	131
3.1.2.4.1.1.	Titrationen mit EDTA bei pH 5,1	131
3.1.2.4.1.2.	Variation der Ionenstärke und des pH-Werts.....	132
	Titrationen von Kupfernitratlösungen.....	132
	Titrationen von Bleinitratlösungen	133
	Titrationen von Cadmiumnitratlösungen.....	134
3.1.2.4.1.3.	Fazit der Titrationen mit EDTA	134
3.1.2.4.2.	Titrationen mit einem Huminsäureextrakt aus Braunkohle	135
3.1.2.4.2.1.	Titrationen bei pH 5,1 und Ionenstärke 0,0001	135
3.1.2.4.2.2.	Variation von Ionenstärke und pH-Wert.....	136

	Titrationen für Kupfer	136
	Titrationen der Bleisalzlösungen	137
	Titrationen der Cadmiumsalzlösungen	138
3.1.2.4.3.	Titrationen N-haltiger Huminstoffmodelle	139
3.1.2.4.4.	Titrationen S-haltiger Huminstoffmodelle	140
3.1.2.4.5.	Titrationen der Huminstoffmodelle mit unterschiedlichen Carboxylatgehalten	142
3.1.2.4.6.	Titrationen natürlicher Huminstoffe	143
	Fazit des Vergleichs von DCTASV und ISE	145
3.1.3.	Charakterisierung des Säure-Base-Verhaltens	145
3.1.3.1.	Titrationen von EDTA	146
3.1.3.2.	Titrationen N-haltiger Huminstoffmodelle	148
3.1.3.3.	Titrationen S-haltiger Huminstoffmodelle	151
3.1.3.4.	Titrationen von Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Gehalten an Carboxylatgruppen	153
3.1.3.5.	Titrationen natürlicher Huminstoffe	155
3.1.3.6.	Fazit der Auswertungen der Säure-Base-Titrationen	158
3.1.4.	Rechnerische Auswertung der Titrationen	161
3.1.4.1.	Komplekxkapazitäten	163
3.1.4.2.	Bestimmung thermodynamischer Komplekxstabilitätskonstanten mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes	168
3.1.4.2.1.	Berechnung konditionaler Komplekxstabilitätskonstanten mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes	168
3.1.4.2.1.1.	Berücksichtigung der Protonierung der nicht komplexierten Anteile an Komplekxbildner durch Berechnung der α -Werte	174
3.1.4.2.1.2.	Berücksichtigung der Konkurrenzkomplekxbildung durch Berechnung der β -Werte	176
3.1.4.2.2.	Überführung konditionaler Komplekxstabilitätskonstanten in thermodynamische Komplekxstabilitätskonstanten im MWG-Modell	177
3.1.4.3.	Bestimmung thermodynamischer Komplekxstabilitätskonstanten mit Hilfe des kontinuierlichen Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung	182
3.1.4.3.1.	Berechnungsweg	182
3.1.4.3.2.	Validierung des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung	183
3.1.4.3.3.	Auswertung der experimentellen Titrationen	188
3.1.4.3.4.	Überführung konditionaler Komplekxstabilitätskonstanten in thermodynamische Komplekxstabilitätskonstanten	195
3.1.4.4.	Bestimmung der Pufferschwerpunkte mit Hilfe des kontinuierlichen Distributionsmodells auf Basis der Bimodalen Gaussverteilung	202
3.1.4.4.1.	Rechnerische Validierung des Modells auf Basis der Bimodalen Gaussverteilung	204
3.1.4.4.2.	Auswertung der experimentellen Daten aus den Säure-Base- Titrationen	207
3.1.4.5.	Bestimmung thermodynamischer Komplekxstabilitätskonstanten mit Hilfe des Metal Ion Charge Neutralisation (MICN) Modells	209
3.1.4.5.1.	Berechnung konditionaler Komplekxstabilitätskonstanten mit Hilfe des MICN-Modells	209
3.1.4.5.2.	Überführung konditionaler Komplekxstabilitätskonstanten in thermodynamische Komplekxstabilitätskonstanten im MICN-Modell	216

3.2. Untersuchungen von Proben aus dem Muldesystem.....	223
3.2.1. Bestimmung der Oxidationsstufen von Eisen, Arsen und Uran in der gelösten Phase	224
3.2.1.1. Speziation von Eisen mittels Solochrom RS-Verfahren	224
3.2.1.1.1. Kalibration und Vorversuche	225
3.2.1.1.2. Ergebnisse	226
3.2.1.2. Speziation von As(III)/As(V) , Cu ₃ As ₂ -Verfahren	228
3.2.1.2.1. Vorversuche und Kalibrierung	228
3.2.1.2.2. Ergebnisse	229
3.2.1.3. Speziation von U(IV)/U(VI)	231
3.2.1.3.1. Ergebnisse	232
3.2.2. Charakterisierung des Roten Wassers	233
3.2.2.1. C,H,N,S- Analyse	233
3.2.2.2. Gesamtgehalte an Schwermetallionen und Anionen	233
3.2.2.3. Untersuchungen zur Farbigkeit des Roten Wassers	234
Fazit	243
3.2.2.4. Untersuchungen zum Nachweis von Kolloiden und deren größenabhängiger Elementzusammensetzung	244
3.2.2.4.1. Bestimmung der Trockenmasse des in den Filterkutschen zurückgehaltenen Materials	245
3.2.2.4.2. Bestimmung des Sulfatgehalts des Filtrats	246
3.2.2.4.3. Schwermetallanalysen	246
4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	254
4.1. Charakterisierung des Bindungsvermögens von Huminstoffen gegenüber Schwermetallionen.....	254
4.1.1. Auswahl der Analysenverfahren zur Verfolgung der freien Schwermetallionenkonzentration	254
4.1.2. Validierung der Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität und thermodynamischer Komplexstabilitätskonstante	256
4.1.2.1. Validierung des Verfahrens zur Bestimmung der Komplexkapazität	257
4.1.2.2. Validierung des Verfahrens zur Bestimmung der Pufferschwerpunkte bzw. Äquivalenzpunkte aus Säure-Base-Titrationsexperimenten ...	258
4.1.2.3. Validierung der Verfahren zur Bestimmung thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten	259
4.1.2.4. Anwendung der Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität und der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten auf Huminstoffe	264
4.1.2.4.1. Auswirkungen der Variation der experimentellen Bedingungen bei der Bestimmung der Komplexkapazität	264
4.1.2.4.2. Auswirkungen der Variation der experimentellen Bedingungen bei der Bestimmung thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten	266
4.1.3. Ergebnisse aus den Untersuchungen der Huminstoffe	268
4.1.3.1. Vergleich der Komplexkapazitäten	268
4.1.3.2. Vergleich der Ergebnisse aus den Säure-Base-Titrationen	273
4.1.3.2.1. Vergleich der Gesamtsäurekapazitäten	273
4.1.3.2.2. Einfluss der Gesamtsäurekapazität auf die Komplexkapazität	275
4.1.3.2.3. Vergleich der Äquivalenzpunkte	276

4.1.3.2.4.	Vergleich der Pufferschwerpunkte.....	277
4.1.3.3.	Vergleich der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten ..	280
4.1.4.	Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der Huminstoffe.....	283
4.2.	Untersuchungen von Proben aus dem Muldesystem.....	286
4.2.1.	Charakterisierung von Auslaugungs- und Verwitterungsprodukten in Grubenwässern.....	286
4.3.	Ausblick.....	292
5.	EXPERIMENTELLER TEIL.....	294
5.1.	Laborgeräte und verwendete Materialien	294
5.2.	Messgeräte	295
5.3.	Arbeitsvorschriften.....	296
5.3.1.	XAD-8-Verfahren	296
5.3.2.	Ultrafiltration zur Isolierung der natürlichen Huminstoffe	297
5.3.3.	Durchführung der Bestimmung der Konzentration freier Schwermetallionen mittels DCTASV bzw. ISE	297
5.3.4.	Durchführung der Säure-Base-Titrationen	299
5.3.5.	Speziation von Fe(II)/Fe(III), Solochrom RS-Verfahren	299
5.3.6.	Speziation von As(III)/As(V), Cu ₃ As ₂ -Verfahren	300
5.3.7.	Speziation von U(IV)/U(VI), Chloranilsäure-Verfahren	300
5.3.8.	Ansatz der synthetischen Referenzlösungen für das Rote Wasser	301
5.3.9.	Ultrafiltration des Roten Wassers	301
5.3.10.	ICP-MS-Messungen	302
5.3.11.	ICP-OES-Messungen	303
5.3.12.	TRFA-Messungen	303
5.4.	Gefahrenhinweise für verwendete Chemikalien	305
6.	ZUSAMMENFASSUNG	311
7.	LITERATUR	316

1. Einführung und Problemstellung

Für das Mobilitäts- und Transportverhalten sowie für die Reaktivität der Schwermetalle sind die Bindungsformen, in denen sie in die Umwelt bzw. in aquatische Systeme gelangen, bestimmend.

Unter diesem Aspekt ist die Charakterisierung des Komplexierungsvermögens von Schwermetallen durch Huminstoffe von herausragender Bedeutung, denn Huminstoffe sind ein zentraler Bestandteil der Umwelt. [1] Sie stellen einen wichtigen Teil des Bodens dar und bilden die Hauptkomponente des gelösten organischen Kohlenstoffs in fast allen Oberflächengewässern. Wegen ihrer hervorragenden Adsorptions- und Komplexierungseigenschaften werden sie auch als Hämoglobin des Bodens und aquatischer Systeme bezeichnet. [1] Zur Abschätzung der Toxizität von gelösten Schwermetall-Huminstoffverbindungen in aquatischen Systemen ist es notwendig, Kenntnisse über die Stabilität dieser Verbindungen zu besitzen. Die Huminstoffe, oder refraktäre organische Säuren, bilden mit Metallionen Komplexverbindungen. Dadurch kann die Toxizität herabgesetzt, aber auch die Mobilität vergrößert werden, so dass sie an andere Orte transportiert und dort gegebenenfalls durch Komplexdissoziation freigesetzt werden und schädlich wirken können [2].

Für die Beschreibung der Reaktion von Protonen mit Huminstoffen sind die Gesamtsäurekapazität, die Äquivalenzpunkte für wichtige funktionelle Gruppen und die Pufferschwerpunkte maßgeblich. Die Reaktivität von Metallkationen wird durch die Komplexkapazität und durch die Komplexstabilitätskonstante beschrieben. Dabei ist zu beachten, dass Protonen und Metallkationen in direkter Konkurrenz um die Bindungsplätze im Huminstoff stehen.

Auf diesem Gebiet gibt es sehr viele Untersuchungen, die meist aus praktischen Gründen unter verschiedenartigen experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden. Deshalb ist häufig ein direkter Vergleich der oben beschriebenen Größen zur Charakterisierung des Komplexierungsvermögens nicht möglich. Außerdem wurden die Experimente häufig bei in der Umwelt nicht zu findenden hohen Konzentrationen an Huminstoff durchgeführt.

In dieser Arbeit sollen Wege gefunden werden, das Komplexierungsvermögen bei in der Natur üblichen Größenordnungen der Huminstoff- und Metallkonzentration zu charakterisieren.

Eine weitere Aufgabe besteht darin, die bei bestimmten experimentellen Bedingungen bestimmten konditionalen Komplexstabilitätskonstanten in von experimentellen Bedingungen unabhängige thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten zu transformieren. Dabei gilt es, plausible und

praktikable theoretische Modellannahmen anzuwenden, die der Realität ausreichend gerecht werden.

Die für die Speziationsuntersuchungen anzuwendenden Analysemethoden müssen einwandfrei zwischen freien, unkomplexierten und komplexgebundenen Metallionen unterscheiden und zu diesem Zweck optimiert werden.

Ein weiterer Aspekt, der in dieser Arbeit beleuchtet werden soll, ist der Einfluss der Zusammensetzung der Huminstoffe auf den Wert der Komplexbkapazität bzw. thermodynamischen Komplexierungskonstanten. Gleichzeitig soll geprüft werden, ob die zu diesem Zweck eingesetzten, eigens in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Modellsubstanzen zunächst als „Übungsmaterial“ und später als Referenzsubstanzen geeignet sind, denn bei wiederholter Probennahme und anschließender Isolierung werden keine identischen Materialien gewonnen. Es erscheint daher bei einigen Fragestellungen sinnvoll, synthetische Modellsubstanzen einzusetzen. "Huminstoffmodelle" können reproduzierbar hergestellt und für bestimmte Fragestellungen "maßgeschneidert" werden. Auf diese Weise sind die Elementzusammensetzung, die Einführung von bestimmten Funktionalitäten und die Spurengehalte z.B. von Schwermetallen steuerbar.

Die Untersuchungen sind zunächst mit Kupfer durchzuführen, weil Cu^{2+} bei der Erforschung refraktärer, organischer Materie allgemein als "Leitton" angesehen wird.[3]

Die Herkunft der Halb- und Schwermetallionen, die in die Umwelt eingebracht werden, hat einen sehr großen Einfluß auf ihre in den Oberflächengewässern vorliegende physikalisch-chemische Form und damit auch auf ihre Veränderung durch biologische oder chemische Prozesse während des Transports und der anschließenden Ablagerung im Sediment. [4] [5] Beispielsweise ist die Sanierung durch die Entwicklung geeigneter Schadstoffbarrieren von antropogen verursachten bzw. natürlichen Schadstoffquellen ohne genaue Kenntnis der Zusammensetzung bzw. der vorliegenden Metallspezies nicht möglich. Im Rahmen des vom BMBF geförderten Vorhabens „Naturnahe Schadstoffrückhaltung im Muldesystem“ sind dazu die Oxidationsstufen der Elemente Eisen, Arsen und Uran in ausgewählten Wasserproben des Muldesystems zu bestimmen.

Stellvertretend für hoch belastete Grubenwässer soll eine aus der Grube „Himmelfahrt“ genommene Wasserprobe näher untersucht werden. Dieses hoch mineralisierte Grubenwasser weist einige unerwarte Eigenschaften auf, die mit einem geeigneten Verbund diverser Analysemethoden, der in dieser Arbeit zu entwickeln ist, aufgeklärt werden sollen.

2. Allgemeiner Teil

Huminstoffe sind Zwischenprodukte bei der Mineralisation von abgestorbenem Tier- und Pflanzenmaterial. Sie sind seit Anfang des 19. Jahrhunderts bekannt. [2] Berzelius nannte sie "Fulvo-Säuren. Sie und reichern sich im Boden und in Gewässern an und beeinflussen dort die Stoffkreisläufe. Durch ihre große spezifische Oberfläche fungieren sie als Speicher für Nährstoffe, Mineralien und diverse Elementspuren. [1] In Fließgewässern wirken sie als Transportmedium.

Im Boden schaffen sie, u.a. durch ihre große Wasserspeicherfähigkeit die Voraussetzung für ein reichhaltiges Bodenleben und Pflanzenwachstum. In stehenden Gewässern wird das Milieu bei höheren Konzentrationen, z.B. in Moorwasserseen, eher lebensfeindlich beeinflusst. Gewässer sind durch sie im Allgemeinen sauer mit pH-Werten zwischen 3 und 4 und besitzen erhöhte Pufferkapazität. [2]

2.1. Definitionen und Begriffe

Huminstoffe werden als „refraktär“ bezeichnet, weil ihre Umwandlungsgeschwindigkeit kleiner als ihre Abbaugeschwindigkeit im Ökosystem ist. Dadurch besitzen sie in einem gegebenen System eine entsprechend große Verweil- oder Lebensdauer. [6] Daher werden die Huminstoffe in aquatischen Systemen in neuerer Zeit auch als *Refraktäre Organische Säuren* (ROS) bezeichnet. ROS-Materialien besitzen folgende Eigenschaften: [3]

- (Natürlicher Ursprung)
- Biogen
- Struktur: heterogen, organisch
- Höhermolekular, polymer
- Polydispers
- Polyfunktional
- Refraktär
- Farbe : gelb, braun

Nach der früher üblichen Isolierungsprozedur, der Extraktion mit Natronlauge, unterscheidet man drei Hauptfraktionen : [1]

- Fulvinsäuren : Sie sind in Wasser und mineralischen Säuren löslich .
- Huminsäuren : Sie sind löslich in Wasser und unlöslich in mineralischen Säuren .
- Humine : Sie sind auch in Natronlauge nicht löslich.

2.2. Bildung von Huminstoffen

Der als Humifizierung bezeichnete Bildungsprozeß von Huminstoffen ist ein Zwischenschritt bei der endgültigen Mineralisation abgestorbener, organischer Materie. [1] [2] Trotzdem reichern sich die Huminstoffe im Boden an, da die Abbaugeschwindigkeit kleiner als die Bildungsgeschwindigkeit ist. Dies verdeutlicht schematisch das in Abbildung 1 aufgeführte Schema für die Zustandsmöglichkeiten organischer Materie im System Boden. Dabei wird nur annähernd das komplizierte Wirkgefüge wiedergegeben.[1]

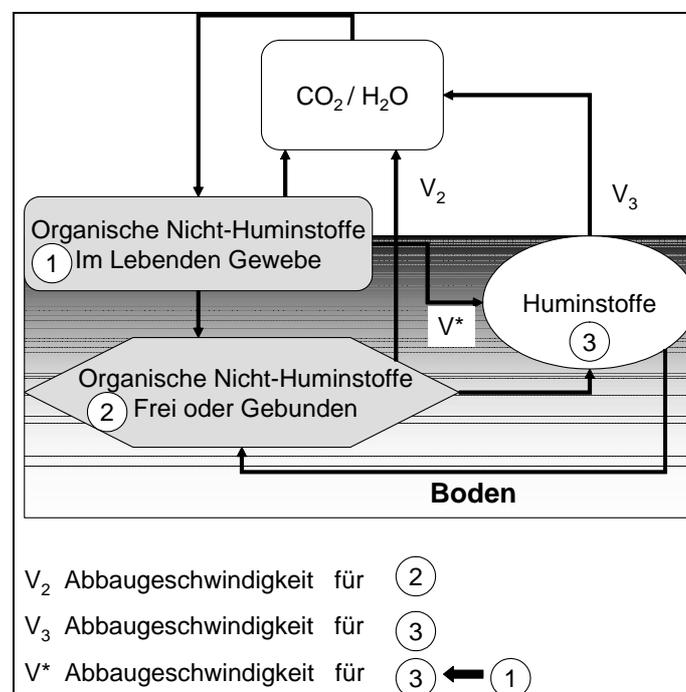


Abbildung 1 : Zustandsmöglichkeiten organischer Materie im System Boden [1]

Freier oder gebundener Kohlenstoff wird im Boden entweder zu CO_2 oder zu den "stabilisierten" Huminstoffen abgebaut. In der Regel ist $V_2 > V_3$. Mit V^* ist die Entstehung der Huminstoffe z.B. durch Wurzelausscheidungen beschrieben. Die Fließgleichgewichte führen zu einer Akkumulation der Huminstoffe.

Im wesentlichen sind zwei Humifizierungsprozesse zu unterscheiden. Der eine ist die sogenannte biologische Humifizierung. Diese wird vornehmlich vom Edaphon, der Lebensgemeinschaft im Boden, durchgeführt. Sie verläuft ziemlich rasch und weitgehend bei pH-Werten um den Neutralpunkt. [1] Voraussetzung ist ein Eiweißüberschuß gegenüber löslichen phenolischen Verbindungen, da nur dann das Edaphon gut gedeihen kann.

Der zweite Weg ist die abiologische Humifizierung [7]. Das Edaphon ist hier nur durch die Bildung der Ausgangsstoffe beteiligt. Sie verläuft langsamer als die biologische Humifizierung und hat überall dort eine Bedeutung, wo durch Wirkung von Bodenpilzen aus Pflanzenmaterial reaktionsfähige, niedermolekulare Verbindungen entstehen, die eine hohe Konzentration an organischen Radikalen aufweisen. Dies ist z.B. bei der Bildung der Hochmoore der Fall. Die biologische Aktivität ist durch niedrigen pH-Wert, anaerobe Verhältnisse, Nährstoffmangel (u.a. niedrigen Stickstoffgehalt der organischen Ausgangsstoffe) und wahrscheinlich auch durch die Anwesenheit von biologischen Hemmstoffen stark eingeschränkt. Bei dieser Art der Humifizierung werden hauptsächlich die im Vergleich zu den Huminsäuren niedermolekularen Fulvinsäuren gebildet.

2.3. *Eigenschaften von Huminstoffen*

Die Eigenschaften von Huminstoffen hängen stark von den Verhältnissen bei ihrer Bildung ab. Die Art der Ausgangsstoffe beeinflusst die Zusammensetzung erheblich. Auch das Klima (Temperatur, Niederschlagsmenge, Jahreszeit, Klimazone) führt zu einer erheblichen Variabilität der Eigenschaften. [8] Einige Strukturbestandteile sind z.B. Elektronenleiter, einige besitzen ein mäßiges Reduktionsvermögen und einige schwach saure Eigenschaften. Aus diesem Grunde können nur schwer allgemeine Aussagen getroffen werden. Die für einen Stoff charakteristischen Eigenschaften gelten meist nur für diesen und können nur beschränkt auf andere Stoffe oder Fragestellungen übertragen werden. Trotzdem lassen sich einige allgemeine Feststellungen treffen. [1]

2.3.1. Struktur

Huminstoffe haben eine makromolekulare Struktur, wobei sich die einzelnen Bausteine nicht exakt gleichen, sondern aus einem weiten Spektrum unterschiedlicher Verbindungen, wie Zucker, Cellulosebruchstücke, Aminosäuren, Peptide, Lignine usw. zusammensetzen. Einen Eindruck der Struktur von Huminstoffen soll Abbildung 2 vermitteln [3]

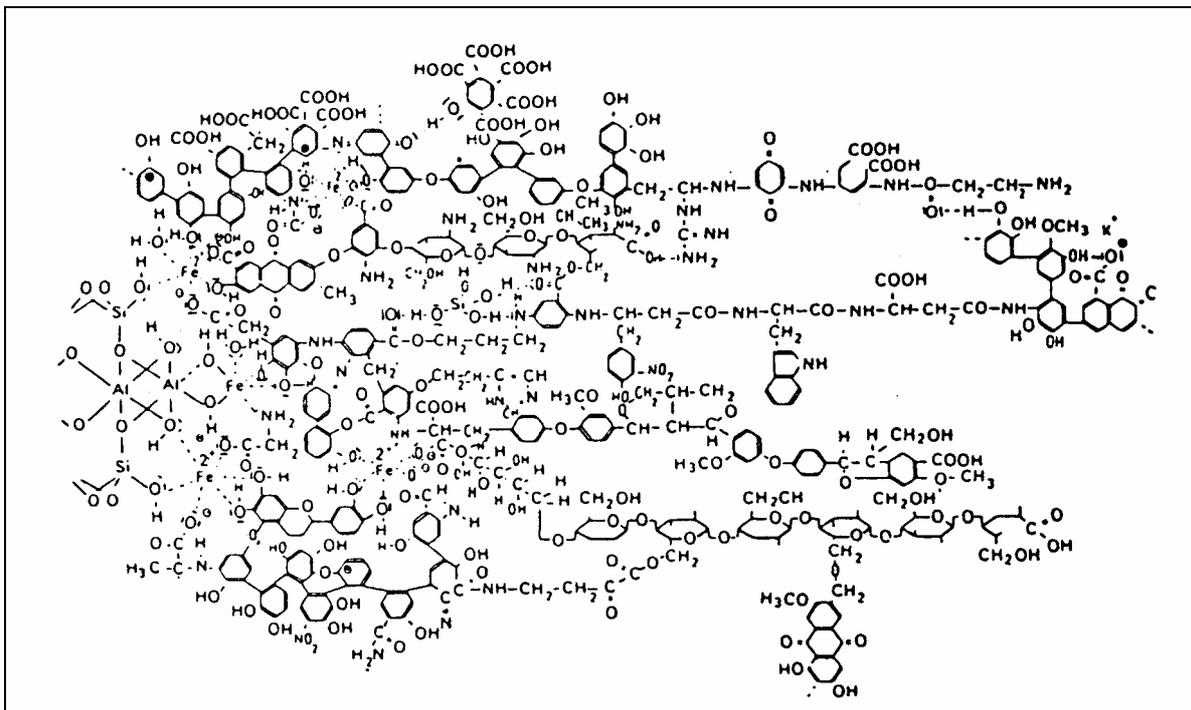


Abbildung 2 : Strukturausschnitt aus einem hypothetischen Huminstoffmolekül [3]

In Huminstoffen ist eine große Anzahl von verschiedenen Funktionalitäten enthalten. Der recht hohe aromatische Anteil mit seinen ausgedehnten konjugierten Elektronensystemen ist für die intensive gelb/braune Färbung verantwortlich. Die aromatischen und aliphatischen Bereiche sind über Ether- Amino- Amid- Sulfid-, Disulfidbrücken miteinander verknüpft. Eine Übersicht über die wichtigsten Funktionalitäten, über ihre Herkunft und Auswirkung auf die Eigenschaften der Huminstoffe gibt Tabelle 1:

Tabelle 1 : Wichtigste funktionelle Gruppen und ihre Herkunft in Huminstoffen [9]

Funktionelle Gruppe	wichtigste Ausgangsstoffe	Wirkung
-OH Hydroxyl (Phenol)	Phenole, Lignin	Säure
-OH Hydroxyl (Aliphatisch)	Alkohole, Coniferylalkohol (Stoffwechselprodukte)	Komplexbildung
-COOH Carboxyl	Carbonsäure, Aminosäuren, (meist Oxidationsprodukte von Kohlenhydraten und ähnlichen Verbindungen)	Komplexbildung, Säure
>C=O Carbonyl (oft Chinon)	Oxidation von Phenolen	Komplexbildung
R-O-R Ether	Kohlenhydrate, Lignine	Komplexbildung
-OCH ₃ Methoxyl	Lignine	Komplexbildung
-NH ₂ Amino	Aminosäuren, Aminozucker, Proteine	Komplexbildung, Base
Heterocyclischer Stickstoff	Heterocyclen, Melanine	Komplexbildung, Base

Außerdem gibt es geringere Gehalte an Schwefel (0-1 %), der z.B. aus Cystein stammen kann. Seine Hauptwirkung ist die Komplexbildung.

Trotz der Vielzahl an Ausgangsstoffen bewegen sich die Elementgehalte in recht engen Grenzen. Tabelle 2 zeigt den Gehalt der Hauptkomponenten und deren Schwankungsbreiten.[1]

Tabelle 2: Durchschnittliche Bereiche für die elementare Zusammensetzung für Huminstoffe

	Mittlerer Wert [Gewichts%]	Schwankungsbreite [%]
C-Gehalt	54	± 10
O-Gehalt	33	± 8
H-Gehalt	4,5	± 3
N-Gehalt	2,7	± 95

Die Molmassen der Huminstoffe bewegen sich zwischen 1000 und 500 000. [1] Realistische Werte liegen etwa zwischen 1000 und 10 000. Dabei ist zu beachten, dass die Teilchenmassen auch von der Konzentration abhängen. Huminstoffe kommen unter normalen Bedingungen nicht in echten Lösungen, sondern kolloidal gelöst vor, wobei die Kolloide aus einzelnen durch intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehaltenen Huminstoffmolekülen bestehen. Mit zunehmender Huminstoffkonzentration nimmt die mittlere Teilchenmasse zu, was die Molekulargewichtsverteilung beeinflusst. Protonen- und Metallionenkonzentration

wirken sich ebenfalls aus. Bei niedrigen pH-Werten wird die Aggregation durch Bildung von Wasserstoffbrücken vergrößert. Eine Vergrößerung der Teilchen erfolgt bei höheren Metallionenkonzentrationen, indem verschiedene Huminstoffteilchen über verbrückende Komplexstrukturen miteinander verbunden werden.[1] [2] [10]

2.3.2. Säure-Base Eigenschaften

Aufgrund ihrer phenolischen und carboxylischen OH-Gruppen sind die Fulvin- und Huminsäuren, wie ihr Name schon sagt, schwache Säuren. Aus hydrochemischer Sicht kommt den ROS in aquatischen Systemen eine wichtige Pufferfunktion zu. [7] Die Säure-Base-Eigenschaften lassen sich durch folgende Parameter genauer beschreiben: [11]

- Säurekapazität :

Abbildung 3 zeigt die Titrationskurve einer ROS-Lösung, die am Anfang der Titration auf pH 3 eingestellt wurde, mit Natronlauge. Der Kurvenverlauf veranschaulicht das Verhalten der ROS-Materialien. Die bei der Titration von pH = 3 bis pH = 11,5 verbrauchten Basenäquivalente bezeichnet man als Säurekapazität.

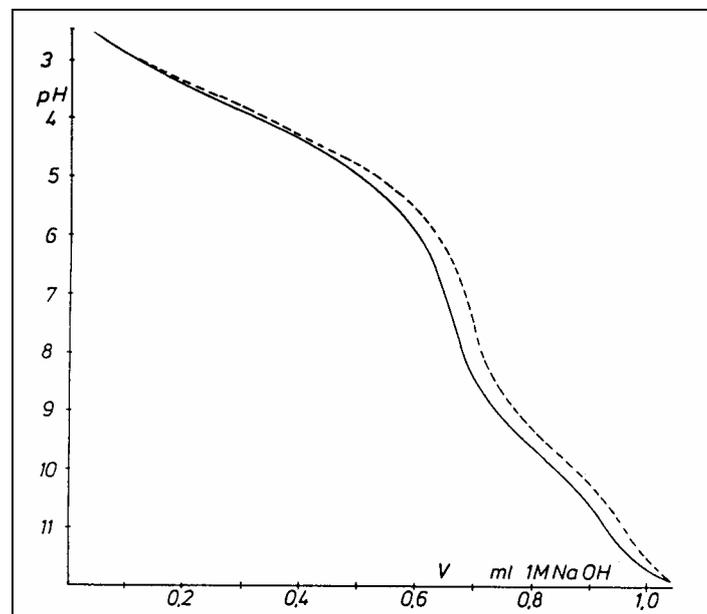


Abbildung 3 : Titrationskurve einer Huminsäure [11]

Wie Abbildung 3 zeigt, besitzen ROS-Materialien keinen eindeutigen Umschlagspunkt, sondern puffern die Basenzugabe, sodass sich bei der Titration der pH-Wert nur wenig ändert. Zu erkennen ist aber auch, dass die Puffereigenschaft nicht gleichmäßig über den ganzen pH-Wertebereich konstant verläuft, entsprechend dem Verhalten der phenolischen und carboxylischen OH-Gruppen. Die Bereiche für die maximale Pufferwirkung liegen in der Nähe der pKs-Werte der in der Verbindung enthaltenen Säurefunktionen.

- Histereseeffekt [11]:

In Abbildung 3 sieht man auch, dass bei der Rücktitration (gestrichelte Linie) mit Säure die Titrationsfunktion einen etwas anderen Verlauf nimmt. Dieser Hystereseeffekt ist darauf zurückzuführen, dass die refraktäre, organische Säure bei pH-Wertänderung denaturiert, d.h. sich in der Struktur verändert. Damit verbunden ist eine Änderung der Zugänglichkeit der an der Reaktion beteiligten Säurefunktionen und ggf. deren Reaktionsverhalten.

- Pufferwirkung:

Differenziert man die Titrationskurve und trägt den Kehrwert der Steigung dV/dpH gegen den pH-Wert auf, erhält man Abbildung 4. dV/dpH heißt *Pufferwirkung*. [11]

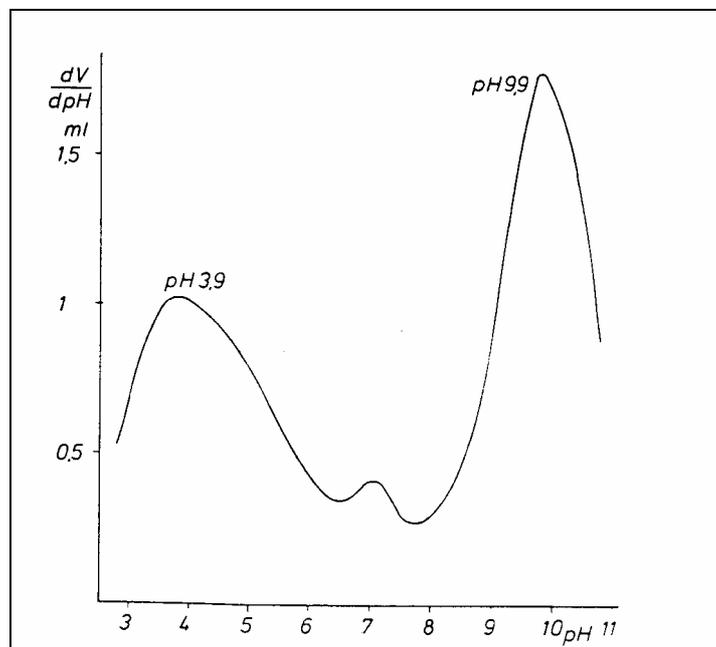


Abbildung 4 : Reziproke Auftragung der differenzierten Titrationskurve, Verlauf der Pufferwirkung [11]

- Pufferschwerpunkte:

Die Maxima der Pufferwirkung nennt man Pufferschwerpunkte.

- Pufferkapazität:

Betrachtet man die *Konzentration* an Lauge, dann heißt dc/dpH *Pufferkapazität* (Abbildung 5).

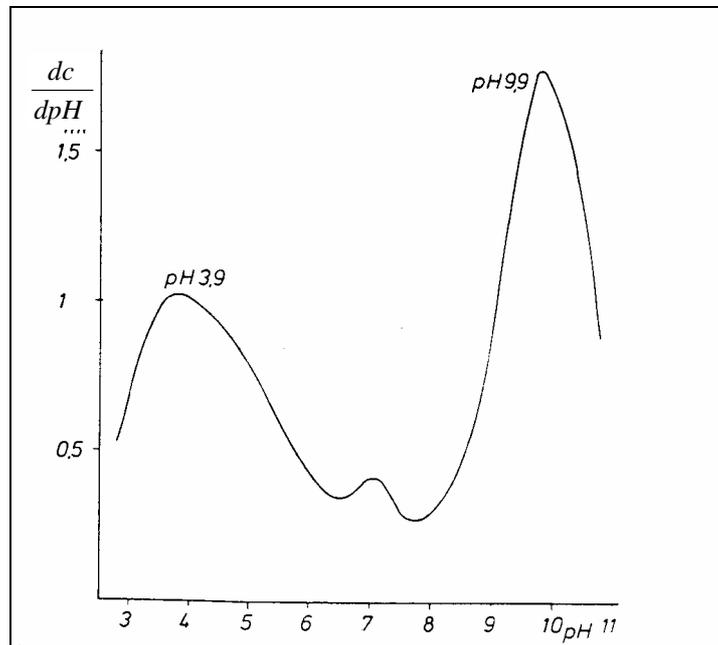


Abbildung 5: Reziproke Auftragung der differenzierten Titrationskurve, Verlauf der Pufferkapazität [11]

- (Gesamt-) Säurekapazität:

Die Fläche unter der Titrationskurve entspricht der (Gesamt-) Säurekapazität.

2.3.3. Komplexierungseigenschaften , Komplexkapazität und konditionale Stabilitätskonstante

ROS-Materialien haben auf Löslichkeit, Bioverfügbarkeit und den Transport von Metallionen in der Umwelt großen Einfluß. Vor allem die Löslichkeit von Eisen- und Aluminiumionen, von essentiellen Ionen, z.B. des Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Cu, Zn sowie potentiell toxischen Schwermetallionen, z.B.: Hg, Cd, Pb, As, kann durch Komplexierung beträchtlich erhöht werden. Huminstoffe sind also bei der Mineralverwitterung und bei der Mobilisierung von Metallionen von zentraler Bedeutung. Auch die Versorgung der Pflanzen mit Mikronährstoffen und die ökologische Wirksamkeit von potentiell toxischen Schwermetallionen steht mit der Fähigkeit der ROS-Substanzen zur Komplexbildung in enger Beziehung. [2] Die Komplexbildung erfolgt durch alle funktionellen Gruppen mit Donorcharakter, d.h., Carboxyl-, Carbonyl-, phenolische Hydroxyl-, Methoxy-, Amino-, Imino- und Sulfhydrylgruppen. Dabei entstehen häufig sehr stabile Chelatkomplexe. [12] [8]

In Böden liegen Schwermetallionen vorwiegend in anionischen Chelatkomplexen vor. [12]

Dadurch kann die Löslichkeit vor allem bei pH-Werten oberhalb 5-6 gegenüber den rein anorganischen Verbindungen beträchtlich erhöht werden. Dies veranschaulicht Abbildung 5, in der der Einfluss der Huminstoffe auf die Löslichkeit von Kupfer- bzw. Zinkionen in Abhängigkeit des pH-Werts dargestellt ist.

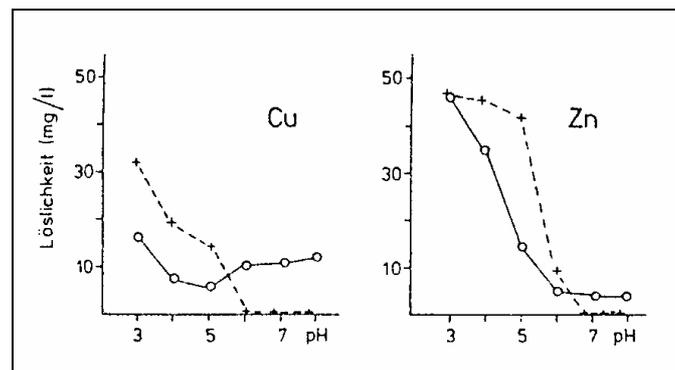
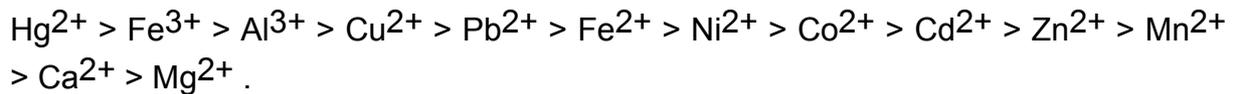


Abbildung 6 : Einfluß von Huminstoffen und pH-Wert auf die Löslichkeit von Kupfer und Zink in einem belasteten Sandboden (Cu : 115 mg/kg ; Zn : 123 mg/kg) [2]

Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Löslichkeit in Abwesenheit, die durchgezogene Linie den bei Anwesenheit von Huminstoffen. Oberhalb pH 6 wird die Löslichkeit erhöht. Unterhalb pH 6, im sauren Bereich, wird hingegen die Löslichkeit schlechter, weil die in der Regel negativ geladenen Komplexe an positiv geladene Eisen- und Aluminiumoxidhydrate adsorbiert werden. [13] Auch die Aggregation der Kolloidteilchen nimmt bei niedrigeren pH-Werten zu, was ebenfalls die Löslichkeit erniedrigt. Die Löslichkeit der Huminstoff-Komplexe hängt in starkem Maße vom Molverhältnis Komplexbildner/Metallionen ab. Bei einem hohen Überschuss an ROS können stabile Komplexe hoher Löslichkeit mit einem Molverhältnis von 2 : 1 für zweiwertige Kationen und 3 : 1 für dreiwertige Kationen gebildet werden. Mit zunehmendem Metallionenangebot werden erst Komplexe mit einem Molverhältnis von 1 : 1 und schließlich unlösliche Komplexe mit einem Molverhältnis < 1 gebildet. Es werden aber auch gemischte Komplexe mit Hydroxid- oder Hydratliganden gebildet. Der pH-Wert beeinflusst das Molverhältnis. Es steigt mit steigendem pH-Wert, weil die Löslichkeit der ROS bei steigendem pH-Wert ebenfalls ansteigt. Bei pH 7 oder höheren Werten liegen die meisten Schwermetallionen im Boden zu fast 100% komplexiert in der Bodenlösung vor. In aquatischen Systemen haben naturgemäß die Hydratkomplexe eine größere Bedeutung. [12]

Als Folge ist die Ermittlung der Stabilitätskonstanten für die gebildeten Komplexe pH-abhängig. Außerdem liegt ein heterogenes Stoffgemisch vor und die Zahl und Art der beteiligten funktionellen Gruppen ist unbekannt. Daher gibt man die

Stabilitätskonstante meist für einen hypothetischen 1 : 1 Komplex der Zusammensetzung ML an.[14],[15] Die in der Literatur zu findenden Werte sind stark von den Untersuchungsbedingungen und Auswerteverfahren abhängig. Man spricht daher von konditionalen Komplexstabilitätskonstanten. Sie sind nur schwer untereinander vergleichbar. Im allgemeinen nimmt aber die Stabilität der Komplexe in folgender Reihe ab : [2]



Trotz der geringen Vergleichbarkeit seien einige Werte in Tabelle 3 angegeben.[1]

Tabelle 3 : Konditionale Komplexstabilitätskonstanten für einige Schwermetallionen

logK-Werte für konditionale Komplexstabilitätskonstanten				
Metallion	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
Huminsäuren	8,65	8,35	6,25	5,72
Fulvinsäuren	4,0	4,0	-	3,6

Die Werte steigen mit größer werdendem pH-Wert an und nehmen mit steigender Elektrolytkonzentration (Salzgehalt) ab. Die Komplexstabilitäten der ROS liegen im allgemeinen deutlich unter denen entsprechender EDTA- und DTPA -Komplexe.

- Komplexkapazität:

Eine weitere Größe, mit der das Komplexverhalten charakterisiert werden kann, ist die Komplexkapazität. Man versteht darunter die molare Menge der Gesamtheit aller metallbindenden Donorfunktionen (Bindungsplätze) eines komplexbildenden Stoffes unter Annahme von 1 : 1 Komplexen: [2]

$$\frac{\text{Stoffmenge der komplexierten Metallionen}}{\text{Masseneinheit des komplexbildenden Stoffes}} = KK \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right] \quad (1)$$

Auch hier sind die bei einer Untersuchung erhaltenen Werte von den experimentellen Bedingungen, insbesondere dem pH-Wert, abhängig. Damit ist auch hier eine Vergleichbarkeit der experimentellen Werte nur begrenzt möglich. Als Bezugsmetallionen für die Bestimmung wird in den meisten Fällen Kupfer(II) verwendet. [16] Es bildet mit den meisten Liganden relativ stabile Koordinationsverbindungen. Die Bestimmung erfolgt durch Titration einer vorgelegten Kupferionenlösung bekannter Konzentration mit einer Huminstofflösung.

Zur Detektion werden neben photometrischen Verfahren auch elektrochemische Analysemethoden eingesetzt. [17]

2.4. Bindungsmodelle

Um die Bindung von Schwermetallionen und konkurrierenden Protonen an Huminstoffe zu beschreiben, bedarf es gewisser Modellannahmen. Damit gelangt man zu verschiedenen Bindungsmodellen.

2.4.1. Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes [18]

Das Gleichgewicht zwischen Metallionen und den funktionellen Gruppen eines Huminstoffs lässt sich mit folgender Reaktion beschreiben:



Für sie gilt der Massenwirkungsgesetz-Ansatz:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3)$$

mit:

$$C_M = [M] + [ML] \quad (4)$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad (5)$$

[ML], [M] und [L] : Konzentrationen der gebildeten Metallkomplexe, der freien Metallionen bzw. der freien funktionellen Gruppen des Huminstoffs

C_M , C_L : Gesamtkonzentrationen an Metallionen bzw. an funktionellen Gruppen

K : Stabilitätskonstante

Wenn C_L bekannt ist und $[M]$ durch geeignete Methoden bestimmt werden kann, lässt sich K durch Kombination der Gleichungen 3 bis 5 berechnen.

Diese einfache Betrachtungsweise gilt aber nur für einheitliche Liganden L und deren Metallkomplexe ML . Zum Beispiel gilt sie für EDTA oder für Metallionen (Hg^{2+}), die selektiv an nur eine Art von funktionellen Gruppen des Huminstoffs (Sulfidgruppen) binden. In allgemeineren Fällen ist von einer sehr komplexen Mischung der unterschiedlichsten Donatoren auszugehen.

Man erhält deshalb auf diese Weise nur eine summarische Stabilitätsfunktion bzw. „Durchschnittskonstante“ vom Typ :

$$K = \frac{\sum [ML_i]}{[M] \sum [L_i]} \quad (6)$$

Nicht berücksichtigt bleiben neben der Polyfunktionalität das physikalische Verhalten als inhomogene Polyelektrolyte bzw. Kolloide, ablaufende inter- und intramolekulare Aggregations- und Umwandlungsprozesse sowie die Sorption an Festkörperoberflächen. Variable dieser Art sind nur schwer erfassbar und werden daher nur bedingt in thermodynamische Stabilitätsbetrachtungen von Metall-Huminstoffwechselwirkungen aufgenommen.

Die Protonierung der Liganden und die Konkurrenzkomplexbildung durch andere in Lösung befindliche Liganden können jedoch relativ einfach berücksichtigt werden, was im folgenden am Beispiel EDTA gezeigt werden soll.

2.4.1.1. Zusammenhang zwischen konditionaler und thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten am Beispiel EDTA[18]

EDTA ist ein 6-zähliger Ligand und bildet bevorzugt 1 : 1 -Komplexe.

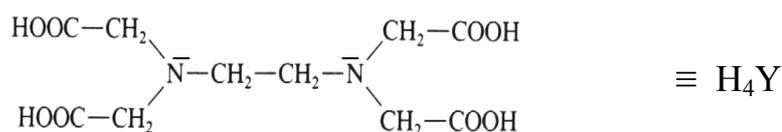


Abbildung 7: EDTA-Molekül

Als allgemeine Komplexbildungsreaktion bezeichnet man die Reaktion in der Form:



Tabelle 4 zeigt einige Werte für so erhaltene Komplexstabilitätskonstanten. Die Werte gelten nur für die oben genannte Komplexierungsreaktion und bei einer Ionenstärke 0,1.

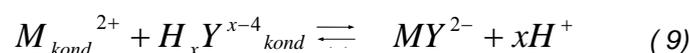
Tabelle 4 : Komplexstabilitätskonstanten für EDTA [19]

Kation	K_{MY}	$\log K_{MY}$	Kation	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	$2,1 \cdot 10^7$	7,32	Cu^{2+}	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
Mg^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	8,69	Zn^{2+}	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,7	Cd^{2+}	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,46
Sr^{2+}	$4,9 \cdot 10^8$	8,63	Gg^{2+}	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,80
Ba^{2+}	$5,8 \cdot 10^7$	7,76	Pb^{2+}	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
Mn^{2+}	$6,2 \cdot 10^{13}$	13,79	Al^{3+}	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,13
Fe^{2+}	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,33	Fe^{3+}	$1 \cdot 10^{25}$	25,1
Co^{2+}	$2,0 \cdot 10^{16}$	16,31	V^{3+}	$8 \cdot 10^{25}$	25,9
Ni^{2+}	$4,2 \cdot 10^{18}$	18,62	Th^{4+}	$2 \cdot 10^{23}$	23,2

Die genannte Komplexierungsreaktion 7 liegt allerdings in einer realen Lösung nicht vor, weil:

- die beteiligten Reaktionsspezies z.T. protoniert sind,
- andere Komplexbildner als Konkurrenten auftreten, die die tatsächlichen Metallionenkonzentration beeinflussen.

Deshalb werden *konditionale* oder *effektive* Reaktionsspezies definiert, die alle tatsächlich beteiligten Reaktionsspezies berücksichtigen. Die Komplexierungsreaktion lässt sich dann allgemein durch folgende Gleichung beschreiben:



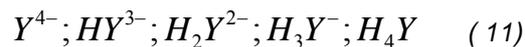
Für sie gilt der Massenwirkungsgesetz-Ansatz:

$$K_{\text{eff}} = \frac{[MY^{2-}][H^+]^x}{[M^{2+}_{\text{kond}}][H_xY^{x-4}_{\text{kond}}]} \quad (10)$$

Die Konstante K_{eff} gilt nur für genau definierte Reaktionsbedingungen. Ihr Wert unterscheidet sich oft beträchtlich von der in Gleichung 8 definierten Konstanten K_{MY} .

2.4.1.1.1. Berücksichtigung der Protonierungsgleichgewichte und des pH-Werts

EDTA unterliegt pH-abhängigen Protonierungsgleichgewichten mit unterschiedlichen Mengen komplexierenden Agens Y^{4-} . Die protonierten Spezies sind :



Die Protonierungsgleichgewichte und die dazugehörigen Dissoziationskonstanten lauten :



Berücksichtigung der Protonierung des nicht komplexierten EDTA-Anteils

Die Summe der Einzelspezieskonzentrationen an unkomplexierter EDTA im Komplexeleichgewicht kann man zusammenfassen gemäß:

$$[EDTA_{kond}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] \quad (20)$$

Die einzelnen Reaktionsspezies i sind als Molenbrüche gegeben durch:

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{[EDTA_{kond}]} \quad (21)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_3Y^{-}]}{[EDTA_{kond}]} \quad (22)$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[EDTA_{kond}]} \quad (23)$$

$$\alpha_3 = \frac{[HY^{3-}]}{[EDTA_{kond}]} \quad (24)$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[EDTA_{kond}]} \quad (25)$$

bzw. allgemein: $\alpha_i = \frac{[i]}{[EDTA_{kond}]}$ (26) mit: $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 1$ (27)

Die Konzentrationen der Einzelspezies kann man durch die entsprechend umgeformten Massenwirkungsausdrücke der Dissoziationskonstanten ersetzen. Man erhält dann die jeweiligen α -Werte in einer Form, aus der sich für einen bestimmten pH-Wert der Anteil der jeweiligen Einzelspezies des nicht komplexierten EDTA berechnen lässt. Es gilt:

Für H_4Y :
$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} \quad (28)$$

Für H_3Y :
$$\alpha_1 = \frac{K_1[H^+]^3}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} \quad (29)$$

$$\text{Für } H_2Y^{2-}: \alpha_2 = \frac{K_2 K_1 [H^+]^2}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (30)$$

$$\text{Für } HY^{3-}: \alpha_3 = \frac{K_3 K_2 K_1 [H^+]}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (31)$$

$$\text{Für } Y^{4-}: \alpha_4 = \frac{K_4 K_3 K_2 K_1}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (32)$$

Gleichung 27 kann nach $[Y^{4-}]$ aufgelöst und in den Massenwirkungsausdruck für K_{MY} nach Gleichung 8 eingesetzt werden:

$$K_{MY} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \alpha_4 [EDTA_{kond}]} \quad (33)$$

α_4 kann man in die Konstante einbeziehen und eine neue Konstante K'_{MY} definieren:

$$\alpha_4 K_{MY} \equiv K'_{MY} \quad (34) \quad \text{mit:} \quad K'_{MY} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] [EDTA_{kond}]} \quad (35)$$

K_{MY} ist die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante, die von den experimentellen Bedingungen unabhängig ist. K'_{MY} ist eine konditionale Konstante, in der durch α_4 in Gleichung 34 nur die im Komplexgleichgewicht vorliegende Konzentration des nicht komplexierten EDTA korrigiert worden ist. Die Anzahl der durch die Komplexierungsreaktion verdrängten Protonen wird im nächsten Schritt berücksichtigt.

Berücksichtigung der während der Komplexierungsreaktion verdrängten Protonen

Die Zahl der verdrängten Protonen kann berechnet werden, indem man die Anteile der einzelnen protonierten Spezies addiert und mit der jeweiligen Protonenzahl der Spezies multipliziert. Für sie gilt:

$$x = 4\alpha_0 + 3\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3 \quad (36)$$

x ist die Summe der Protonen der nicht komplexierten EDTA-Spezies.

Die Konzentration der freigesetzten Protonen sei $[H^+]^x$. Damit gilt:

$$K'_{MY} [H^+]^x \equiv K'' \quad (37) \quad \text{und} \quad K''_{MY} = \frac{[MY^{2-}][H^+]^x}{[M^{2+}][EDTA_{kond}]} \quad (38)$$

Die konditionale Konstante K''_{MY} berücksichtigt die vorliegenden Protonierungsgleichgewichte und ihre pH-Abhängigkeit vollständig.

2.4.1.1.2. Berücksichtigung von Konkurrenzkomplexbildnern

Wenn noch andere Komplexbildner anwesend sind, was bei Komplextitrationen häufig vorkommt, wirken diese als Konkurrenten gegenüber EDTA, d.h. die tatsächlich vorliegende Konzentration freier Metallionen wird verändert. Diesen Effekt berücksichtigt man, indem analog den α -Werten der Protonierungsreaktion (Molenbrüche der nicht komplexierten, unterschiedlich protonierten EDTA-Spezies) β -Werte für die unterschiedlichen Metallkomplexierungen (Molenbrüche der nicht an EDTA gebundenen, aber teilweise von Konkurrenzkomplexbildnern komplexierten Metallionenspezies) eingeführt werden:

$[M^{2+}_{kond}]$ sei die Summe der nicht an EDTA gebundenen Metallspezies:

$$[M^{2+}_{kond}] = [M^{2+}] + [MA_n] + [MB_m] \quad (39)$$

$[MA_n]$ und $[MB_m]$ seien die Konzentrationen der Komplexe, die von den Konkurrenzkomplexbildnern A und B gebildet werden.

Die Molbrüche und die dazugehörigen Dissoziationskonstanten der nicht an EDTA gebundenen Metallionenspezies sind:

$$\beta_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}_{kond}]} \quad (40) \quad \beta_M = \text{Molbruch der freien Metallionen}$$

$$\beta_A = \frac{[MA_n]}{[M^{2+}]_{kond}} \quad \text{mit} \quad K_A = \frac{[M^{2+}][A]^n}{[MA_n]} \quad (41)$$

$$\beta_B = \frac{[MB_m]}{[M^{2+}]_{kond}} \quad \text{mit} \quad K_B = \frac{[M^{2+}][B]^m}{[MB_m]} \quad (42)$$

In Gleichung 39 für $[M]_{kond}$ kann man die entsprechend umgeformten Ausdrücke der Gleichungen 41 und 42 für die Komplexkonstanten der Konkurrenzbildner einsetzen und erhält:

$$[M^{2+}]_{kond} = [M^{2+}] + \frac{[A]^n [M^{2+}]}{K_A} + \frac{[B]^m [M^{2+}]}{K_B} \quad (43)$$

Einsetzen in die Definitionsgleichung für β_M (Gleichung 40) liefert:

$$\beta_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}]_{kond}} = \frac{1}{1 + \frac{[A]^n}{K_A} + \frac{[B]^m}{K_B}} \quad (44)$$

$[M^{2+}]$ kann nun in $[M]_{kond}$ gemäß Gleichung 45 umgerechnet werden :

$$\beta_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}]_{kond}} \Rightarrow [M^{2+}] = \beta_M [M^{2+}]_{kond} \quad (45)$$

Diese Beziehung wird in Gleichung 38 des Massenwirkungsausdrucks für K''_{MY} eingesetzt und man erhält Gleichung 46:

$$K''_{MY} = \frac{[MY^{2-}][H^+]^x}{\beta_M [M^{2+}]_{kond} [EDTA_{kond}]} \quad (46)$$

Durch Umformen von Gleichung 46 kann man wieder eine neue Konstante K_{eff} definieren:

$$K_{eff} \equiv \beta_M K_{MY}'' \quad (47)$$

K_{eff} ist eine konditionale Komplexstabilitätskonstante, in der alle tatsächlich beteiligten Reaktionsspezies berücksichtigt sind.

Alle eingeführten Korrekturen können auch in einem Schritt formuliert werden.

$$K_{eff} = K_{MY} \alpha_4 [H^+]^x \beta_M \quad (48)$$

Die so hergeleitete Gleichung 48 stellt eine Beziehung der konditionalen Konstante K_{eff} zu der von experimentellen Bedingungen unabhängigen Komplexstabilitätskonstanten K_{MY} dar. Sie kann direkt auf die Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten der Huminstoffe angewandt werden, wenn man das Säure-Base-Verhalten für den zu untersuchenden Huminstoff experimentell charakterisiert, d.h., die Pufferschwerpunkte bestimmt und den pH-Wert, bei dem die Komplexierungs-experimente durchgeführt werden, berücksichtigt. Die Berücksichtigung der Konkurrenzkomplexbildung erfolgt durch die Berechnung des β_M -Werts, indem man die vorhandenen Konkurrenzkomplexbildner und deren thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten einbezieht und ihre Konzentration bestimmt.

In einzelnen wird zunächst durch Titrationsexperimente mit Schwermetallionen über eine Bilanzierung der verschiedenen Reaktionsspezies eine konditionale Komplexstabilitätskonstante K_{eff} bei genau definierten experimentellen Bedingungen bestimmt. Mit Gleichung 48 kann dann bei Kenntnis der Pufferschwerpunkte, des pH-Werts, der Art und Konzentration der Konkurrenzkomplexbildner und deren thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten K_A , K_B die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante K_{MY} des zu untersuchenden Huminstoffs ermittelt werden.

2.4.1.1.3. Einfluß der Ionenstärke

Ein weiterer Faktor, der den Wert der konditionalen Konstante K_{eff} beeinflusst, ist die Ionenstärke I . Für thermodynamische Betrachtungen werden nicht die Konzentrationen, sondern die Aktivitäten der einzelnen Spezies benötigt (ideale Verhältnisse bei unendlicher Verdünnung).

Diesen Einfluß kann man quantifizieren, indem man die Konstante K_{eff} bei verschiedenen Ionenstärken bestimmt und auf die gewünschte Ionenstärke extrapoliert.

Die Ionenstärke wird mit folgender Formel berechnet:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) \quad (49)$$

c_i : Molkonzentration der einzelnen Ionen

z_i : Ladungszahl des entsprechenden Ions

Der Effekt der Ionenstärke fällt nur bei sehr salzhaltigen Lösungen und hohen Metallionenkonzentrationen ins Gewicht und ist bei den in dieser Arbeit vorliegenden Konzentrationen vernachlässigbar.

2.4.2. Discrete-Ligand-Model [21]

EDTA besitzt nur gleichartig auf Kationen wirkende Donoren (Bindungsplätze). Im Gegensatz dazu findet man bei Huminstoffen eine große Anzahl verschiedener auf Kationen wirkender Donoren (Bindungsplätze) Diese Polyfunktionalität der Huminstoffe muss durch die Berechnung von mehreren Stabilitätskonstanten angenähert werden. Man geht von einer begrenzten Anzahl funktioneller Gruppen L_i des Huminstoffs aus, die sich gemäß:



wie eine stabile Mischung von Liganden verhalten und sich unabhängig voneinander mit Metallionen in 1:1-Stöchiometrie bis zur Gleichgewichtseinstellung umsetzen. Durch Gleichung 50 und den jeweiligen Massenwirkungsansatz kann die Wechselwirkung der Liganden mit Metallionen durch ihre jeweilige Stabilitätskonstante K_i bestimmt werden.

Skatchart Verfahren

Eine klassische Vorgehensweise zur Auswertung derartiger Komplexbildungsgleichgewichte ist das Skatchard-Verfahren. [20]

Das Molverhältnis zwischen gebundenen Metallionen und der Ligandenkonzentration lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$v = \frac{n K_i [M^{2+}]}{1 + K_i [M^{2+}]} \quad (51)$$

- v : Molares Verhältnis gebundene Metallionen / Liganden
- $[M]$: Molare Konzentration der freien Metallionen,
- K_i : Komplexstabilitätskonstante
- n : Zahl äquivalenter Liganden

Durch Umformung erhält man:

$$\frac{v}{[M^{2+}]} = n K_i - v K_i \quad (52)$$

Trägt man $v/[M^{2+}]$ gegen v auf, kann durch abschnittsweise durchgeführte lineare Regression aus der Steigung der Regressionsgeraden die jeweilige Stabilitätskonstante K_i abgelesen werden. Die Zahl der Abschnitte entspricht der Zahl der unabhängigen Ligandenarten.

Abbildung 8 veranschaulicht die Vorgehensweise am Beispiel einer Huminstofflösung, die mit einer Kupfernitratlösung titriert wurde.

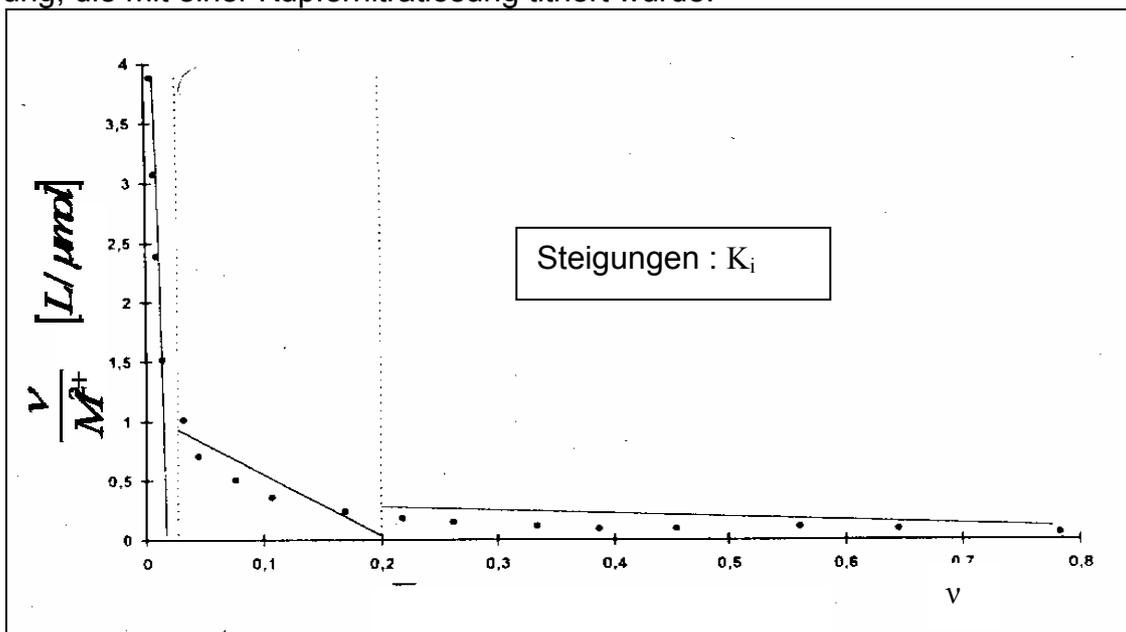


Abbildung 8: Abschnittsweise lineare Regression der Titrations von Kupfernitratlösung mit einer Huminstofflösung (Skatchart-Plots) [20]

Verbesserungen an diesem Modell gelingen durch Berücksichtigung der Einflüsse der Huminstoffmoleküle als Mikropartikelphase und deren elektrostatische Oberflächenkomplexierung bzw. durch Miterfassung dieser Eigenschaften als Polyelektrolyte. [21] [22]

Das Verfahren wird der Natur der Huminstoffe nur unzureichend gerecht. In Huminstoffen sind nicht nur einige wenige Ligandenarten enthalten, sondern ein komplexes Ligandengemisch, das zwar aus relativ wenigen funktionellen Gruppen besteht, jedoch werden diese durch ihre chemische Umgebung auf unterschiedlichste Weise beeinflusst. Dadurch werden die eigentlich diskreten Komplexierungseigenschaften über einen weiten Bereich verschmiert. Außerdem ist die Wahl der Abschnitte, in denen die lineare Regression durchgeführt wird, relativ willkürlich.

Modelle, in denen von einer hohen Anzahl sehr ähnlicher Liganden ausgegangen wird, beschreiben die beobachteten Komplexierungseigenschaften besser.

2.4.3. Continuous-Distribution-Model

Dies gelingt bei dem Continuous Distribution Model dadurch, dass man die Verteilung der diversen Stabilitätskonstanten mit Hilfe von Verteilungsfunktionen beschreibt. [23] [24] Im einfachsten Fall nimmt man eine Gaussverteilung der Stabilitätskonstanten an und geht von folgenden Modellannahmen aus [25]:

- Jede funktionelle Gruppe gibt bei Komplexierung nur ein Proton ab (Phenol-OH ; -COOH)
- Es werden 1:1-Komplexe gebildet, wobei mehrere funktionelle Gruppen bei der Komplexierung beteiligt sein können (Betrachtung der *Bindungsplätze* ohne die genaue Zusammensetzung zu kennen : „Ligand“).
- Die Komplexierung findet unter Verdrängung der Protonen der beteiligten funktionellen Gruppen statt. Jeder einzelne Ligand besitzt eine eigene Stabilitätskonstante.
- Die Gesamtheit aller Stabilitätskonstanten der Liganden ist normal verteilt. Die Häufigkeitsverteilung lässt sich mit einer Gaussfunktion beschreiben .

Es gilt dann für die Beschreibung der Verteilung der Stabilitätskonstanten die Beziehung:

$$\frac{C_i}{C_L} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\mu - \log K_i}{\sigma} \right)^2} d \log K_i \quad (53)$$

K_i = Komplexstabilitätskonstante des Liganden i

C_i = Gesamtkonzentration des Liganden i

C_L = Gesamtkonzentration aller Ligandentypen

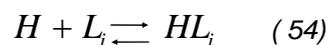
μ = Mittelwert der Komplexstabilitätskonstanten

σ = Standardabweichung vom Mittelwert

Mit diesem Modell kann sowohl die Protonierung als auch die Komplexierung von Schwermetallionen und die damit verbundene Verdrängung von Protonen in Huminstoffen beschrieben werden.

Stabilitätskonstanten für die Protonierung von Huminstoffen:

Die Protonierungsreaktion lässt sich beschreiben durch:



Für die aus Gleichung 54 abgeleiteten Stabilitätskonstanten K_{a_i} gilt.

$$K_{a_i} = \frac{[HL_i]}{[H][L_i]} \quad (55)$$

Der relative Anteil einer einzelnen protonierten Bindungsplatzart (Ligand) L_i an der Gesamtkonzentration dieser einzelnen Bindungsplatzart ist durch eine Bildungsfunktion v_{a_i} gegeben: [25]

$$v_{a_i} = \frac{[HL_i]}{C_i} = \frac{K_{a_i} [H]}{1 + K_{a_i} [H]} \quad (56)$$

Der relative Anteil aller protonierten Bindungsplatzarten (Liganden) von der Gesamtkonzentration der Bindungsplatzarten wird durch die Summe aller einzelnen Bildungsfunktionen \bar{v}_{a_i} beschrieben:

$$\bar{v}_a = \frac{\sum [HL_i]}{\sum C_i} = \frac{\sum v_{a_i} C_i}{\sum C_i} = \sum_i \frac{K_{a_i} [H]}{1 + K_{a_i} [H]} \frac{C_i}{C_L} \quad (57)$$

Bei den Huminstoffen sind hauptsächlich phenolische und Carboxyl-Gruppen für die Protonierung und die Komplexbildungsreaktionen von Bedeutung, d.h., es gibt zwei unterschiedliche Bildungsfunktionen v_c und v_p . Beide müssen bei der Summenbildung nach dem relativen Anteil der Phenol- und Carboxygruppenkonzentration gewichtet werden:

$$\bar{v}_a = \theta v_c + (1 - \theta) \bar{v}_p \quad (58)$$

wobei: v_c die Bildungsfunktion der Carboxylgruppen,
 v_p die Bildungsfunktion der phenolischen Gruppen
 $\theta = C_c/C_L$ der Anteil der Carboxylgruppen und
 $1-\theta = C_p/C_L$ der Anteil der phenolischen Gruppen ist.

Setzt man Gleichung 53 in Gleichung 57 ein und führt die oben beschriebene Gewichtung nach den Anteilen der phenolischen bzw. Carboxylgruppen durch, erhält man schließlich eine bimodale Verteilungsfunktion der Form [25]:

$$\bar{v}_a = \frac{\theta}{\sigma_c \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[H] 10^{\log K_a}}{1 + [H] 10^{\log K_a}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\mu_c - \log K_a}{\sigma_c} \right)^2} d \log K_a + \frac{(1-\theta)}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[H] 10^{\log K_a}}{1 + [H] 10^{\log K_a}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\mu_p - \log K_a}{\sigma_p} \right)^2} d \log K_a \quad (59)$$

μ_c bzw. μ_p : Mittelwerte der Protonierungskonstanten für die phenolischen bzw. Carboxylgruppen

σ_c bzw. σ_p : Standardabweichung von den Mittelwerten μ_c bzw. μ_p

θ : Anteil der Carboxylgruppen an den Gesamtbindungsplätzen

Durch nichtlineare Regression experimenteller Daten werden die Parameter μ_c , μ_p , σ_c , σ_p und θ bestimmt. Dabei bestimmt die Minimierung der Fehlerquadrate (Residual Sum of Squares, RSS) das Ende des Regressionsprozesses

$$RSS = \sum_1^n \frac{(\bar{v}_{a_{calc}} - \bar{v}_{a_{exp}})^2}{\bar{v}_{a_{exp}}} \quad (60)$$

n = Anzahl der Datenpaare

$\bar{v}_{a_{\text{exp}}}$ = aus experimentellen Titrationsdaten berechnete Werte der Bildungsfunktion.

$\bar{v}_{a_{\text{exp}}}$ lässt sich aus den Titrationsdaten für jeden Titrationspunkt mit Hilfe folgender Gleichung ermitteln:

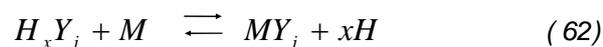
$$\bar{v}_{a_{\text{exp}}} = \frac{\sum [HL_i]}{C_L} = \frac{C_L - [L_i]}{C_L} = \frac{(C_L - [H^+]) - (C_b - [OH^-])}{C_L} \quad (61)$$

C_b = Konzentration an verbrauchter Natronlauge

Der pH-Wert (bzw. die Protonenkonzentration) wird für jeden Titrationspunkt gemessen. Die Hydroxidionenkonzentration ist über das Ionenprodukt des Wassers berechenbar. Der Laugenverbrauch ist ebenfalls für jeden Titrationspunkt bekannt. Es lässt sich deshalb mit Gleichung 61 der Wert der experimentellen Verteilungsfunktion $\bar{v}_{a_{\text{exp}}}$ für jeden Titrationspunkt bestimmen. Mit den resultierenden Wertepaaren ($x = \text{pH-Wert}$; $y = \bar{v}_{a_{\text{exp}}}$) kann dann unter Anwendung der Gleichung 59 die oben beschriebene nichtlineare Regression durchgeführt werden.

Metallkomplexierung

Die Metallkomplexierung wird in ähnlicher Weise wie die Protonierung behandelt. Man betrachtet die Komplexbildungsreaktion von Schwermetallionen mit den Bindungsplätzen als Verdrängungsreaktion von Protonen (Die Ladungen werden wegen der besseren Übersichtlichkeit bei den folgenden Gleichungen weggelassen):



Y_j = Bindungsplatz, bestehend aus mehreren protonierbaren Liganden L_i (funktionellen Gruppen)

Aus Gleichung 62 lässt sich die konditionale Komplexstabilitätskonstante K_j ableiten:

$$K_j = \frac{[MY_j][H]^x}{[H_x Y_j][M]} \quad (63)$$

Analog der Protonierung kann für die Metallkomplexierung für jede einzelne Bindungsplatzart die Bildungsfunktion v_{k_j} definiert werden :

$$v_{k_j} = \frac{[MY_j]}{C_j} = \frac{K_j [M] [Y_j]}{[Y_j] + \sum [H_x Y_j] + K_j [M] [Y_j]} \quad (64)$$

v_{k_j} = Komplexierter Anteil an der Gesamtkonzentration der Bindungsplätze für jede einzelne Bindungsplatzart.

x = Anzahl der verdrängten Protonen bei der Bildung eines 1:1-Komplexes mit dem Bindungsplatz Y_j

C_j = Konzentration der einzelnen Bindungsplatzart

Die Bildungsfunktion für die Protonierung aller Bindungsplatzarten für die Schwermetallionen hat die Form:

$$v_{a_j} = \frac{1}{X} \frac{\sum_1^X [H_x Y_j]}{[Y_j] + \sum_1^X [H_x Y_j]} = \frac{\sum_1^X x [H_x Y_j]}{C_j^H} \quad (65)$$

X = maximale Protonenzahl, die vom Metall verdrängt werden kann

C_j^H = Konzentration an protonierbaren Liganden der Bindungsplätze Y_j .

Nach Einsetzen von Gleichung 65 in Gleichung 64 definiert man die allgemeinere Bildungsfunktion \bar{v}_c für alle Bindungsplatzarten der Schwermetallionen:

$$\bar{v}_k = \frac{\sum [MY_j]}{\sum C_j} = \frac{\sum v_{c_j} C_j}{\sum C_j} = \sum \frac{K_j [M]}{(1 - \bar{v}_{a_{\text{exp}}})^X + K_j [M]} \frac{C_j}{C_Y} \quad (66)$$

C_j/C_Y = Häufigkeits-(Gauss)-Funktion

C_Y = Gesamtkonzentration aller Bindungsplätze

\bar{v}_k = Komplexierter Anteil an der Gesamtkonzentration über die Summe aller Bindungsplatzarten.

Die Werte für die Bildungsfunktion \bar{v}_k können experimentell über folgende Beziehung bestimmt werden :

$$\bar{v}_k = \frac{C_M - [M]}{C_Y} \quad (67)$$

C_M = Gesamtkonzentration an Metallionen

Durch nichtlineare Regression werden die Parameter μ (Mittelwert der Komplexstabilitätskonstanten), σ (Standardabweichung der Komplexstabilitätskonstanten) und X (Anzahl der bei der Komplexbildungsreaktion verdrängten Protonen) bestimmt.

Vorgehensweise für die Bestimmung einer pH-Abhängigkeit berücksichtigenden Komplexstabilitätskonstanten

Der Prozess zur Bestimmung der Stabilitätskonstantenverteilung unter Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit sieht demnach folgendermaßen aus :

- Säure-Base-Titration, um gemäß Gleichung 61 den Wert der Verteilungsfunktion $\bar{v}_{a_{\text{exp}}}$ für den pH-Wert zu berechnen, bei dem die Komplexbildungsexperimente durchgeführt werden. $\bar{v}_{a_{\text{exp}}}$ wird in Gleichung 66 eingesetzt.
- Titration von Metallsalzvorgaben mit Huminstofflösungen bei gegebenen pH-Werten.
- Berechnung von \bar{v}_k gemäß Gleichung 67 für jeden Titrationspunkt unter Bildung der Wertepaare (x = Konz. freier Metallionen; y = Wert der Bildungsfunktion \bar{v}_k)
- Berechnung von μ , σ und X durch nichtlineare Regression über alle Wertepaare unter Anwendung von Gleichung 66.

Das Modell berücksichtigt die Heterogenität der Bindungsplätze und dass die Metallkomplexbildung mit Protonierungsprozessen verknüpft ist. Es ist aber erst mit der Verfügbarkeit von leistungsfähigen Computern mit entsprechender Software (z.B. MATHEMATICA [109]) praktikabel geworden. Dabei löst MATHEMATICA die Verteilungsfunktionen (Integralfunktionen) durch einen iterativen Rechenprozess.[26]. Das Modell kann natürlich auch mit anderen Verteilungsfunktionen, z.B. der Poisson Verteilung [23], angewendet werden. Es bleibt aber insgesamt komplex und in seiner praktischen Handhabung kompliziert.

2.4.4. Metal Ion Charge Neutralisation Model (MICN)

Das Continuous Distribution Modell ist in seiner Anwendbarkeit in der analytischen Praxis sehr stark eingeschränkt, zumal ähnlich wie für den Massenwirkungsgesetz-Ansatz für die durchzuführenden nichtlinearen Regressionsrechnungen relativ viele Titrationspunkte vermessen werden müssen.

Das Metal Ion Charge Neutralisation Modell (MICN) [27] benötigt weniger Datenpunkte und ist in dieser Hinsicht für die analytische Praxis besser geeignet.

2.4.4.1. Voraussetzungen des MICN-Modells

Bei der Komplexierung besetzt das Metallion M^{z+} genau so viele Protonenbindungsplätze, wie es geladen ist. Diese Protonenbindungsplätze werden im folgenden als **ein** Bindungsplatz für Metallionen betrachtet. [27]

Die Komplexierungsreaktion lautet dann:



Für diese Reaktion gilt die konditionale Komplexstabilitätskonstante K_M :

$$K_M = \frac{[MHA_{(z)}]}{[M^{z+}]_{free} [HA_{(z)}]_{free}} \quad (69)$$

Die Konzentration an freien Metallionen $[M_{free}]$ wird mit geeigneten Analysemethoden experimentell bestimmt und mit den Konzentrationen der anderen Reaktionspartner in Beziehung gebracht.

Die Konzentration an komplexierten Schwermetallionen entspricht der Differenz aus Gesammetallionenkonzentration $[M_{total}]$ und der Konzentration freier an freien Metallionen $[M_{free}]$:

$$[MHA_{(z)}] = [M^{z+}]_{total} - [M^{z+}]_{free} \quad (70)$$

Die Konzentration an freiem Huminstoff ist die Differenz aus Gesamtkonzentration an Huminstoff $[HA_{(z)total}]$ und der Konzentration an gebundenem Huminstoff $[MHA_{(z)}]$:

$$[HA_{(z)free}] = [HA_{(z)total}] - [MHA_{(z)}] \quad (71)$$

Durch die Einführung einer Beladungskapazität (Loading Capacity LC), die mit der Gesamtsäurekapazität verknüpft ist, wird die resultierende Komplexkonstante K_M von den experimentellen Bedingungen (pH-Wert) unabhängig.

Die Beladungskapazität LC wird definiert als:

$$LC = \frac{[MHA_{(z)max}]}{[HA_{(z)total}]} \quad \text{oder} \quad LC = \frac{z[M^{z+}]^*}{(PEC)[HA] \frac{g}{L}} \quad (72)$$

$[M^{z+}]^*$ = Metallkonzentration bei maximaler Komplexbildung (bei Gleichgewichtseinstellung). Sie ist abhängig von pH, Ionenstärke, Metallionenladung, Art des Huminstoffs.

$[HA] \frac{g}{L}$ = Massenkonzentration des Huminstoffs in g/L

PEC = Gesamtsäurekapazität (Proton Exchange Capacity)

z = Ladungszahl des Metallions

LC = Beladungskapazität des Huminstoffs für Schwermetallionen

Die molare Gesamtkonzentration des Huminstoffs $[HA_{(z)total}]$ ergibt sich aus:

$$[HA_{(z)total}] = \frac{[HA] \frac{g}{L} \cdot PEC}{z} \quad (73)$$

Wenn LC bekannt ist, lässt sich die freie Huminstoffkonzentration $[HA_{(z)free}]$ berechnen gemäß:

$$[HA_{(z)free}] = [HA_{(z)total}] \cdot LC - [MHA_{(z)}] \quad (74)$$

Setzt man Gleichung 74 in Gleichung 69 ein, erhält man für die konditionale Komplexstabilitätskonstante K_M :

$$K_M = \frac{[MHA_{(z)}]}{[M^{z+}_{free}] \cdot ([HA_{(z)total}] \cdot LC - [MHA_{(z)}])} \quad (75)$$

Dieser Ausdruck wird umgeformt gemäß:

$$[M^{z+}] = LC \cdot \frac{[M^{z+}_{free}] [HA_{(z)total}]}{[MHA_{(z)}]} - \frac{1}{K_M} \quad (76)$$

Nach Einführung von : $F = \frac{[M^{z+}_{free}] [HA_{(z)total}]}{[MHA_{(z)}]}$ kann Gleichung 75 weiter vereinfacht werden zu:

$$[M^{z+}_{free}] = LC \cdot F - \frac{1}{K_M} \quad (77)$$

F lässt sich nach Gleichung 75 aus experimentellen Daten der Titrations der Schwermetallvorlagen mit Huminstofflösungen berechnen. Trägt man F gegen $[M_{free}]$ auf, erhält man Abbildung 9.

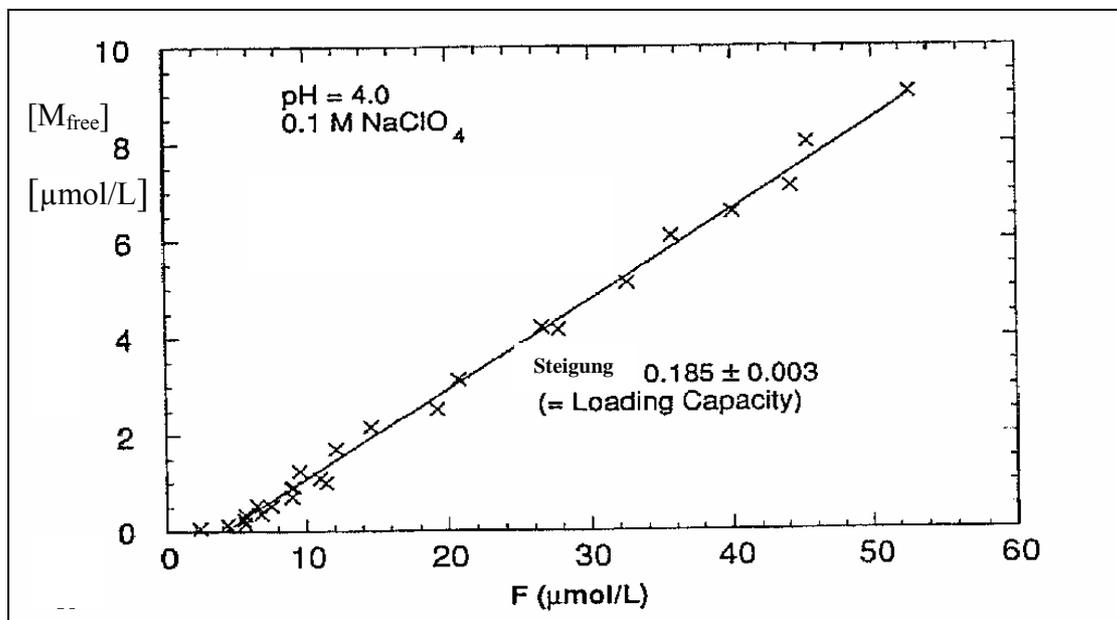


Abbildung 9 : Auftragung von F gegen $[M_{free}]$ bei Titration einer Schwermetallsalzlösung mit Huminstofflösung. Speziation durch Ultrafiltration [27]

Gemäß Gleichung 77 entspricht der Achsenabschnitt $1/K_M$ dem Kehrwert der Komplexstabilitätskonstanten K_M . Aus der Steigung erhält man die Beladungskapazität LC.

2.4.4.2. Validierung des Modells

Ein Nachteil dieses Ansatzes ist seine geringe Durchschaubarkeit. Die damit erhaltenen Ergebnisse bedürfen daher unbedingt der Validierung. Hierzu bringt man $[HA_{(z)free}]$ in Gleichung 69 auf die andere Seite und logarithmiert:

$$\log \frac{[MHA_{(z)}]}{[M^{z+}_{free}]} = \log [HA_{(z)free}] + \log K_M \quad (78)$$

Das Modell ist gültig, wenn in der Auftragung $\log [HA_{(z)free}]$ gegen $\log \frac{[MHA_{(z)}]}{[M^{z+}_{free}]}$ die resultierende Steigung gleich Eins ist.

Das MICN-Modell kommt mit sehr wenig theoretischem Hintergrund aus und erfordert nur wenig Vorinformationen über den zu untersuchenden Huminstoff. Dadurch ist das Modell breit anwendbar. Bei Schwierigkeiten mit der Auswertung von Titrationsdaten fehlen aber zusätzliche Aussagen, die Abweichungen vom Modell erklären können. [27]

2.5. Isolierung von ROS-Materialien aus aquatischen Systemen

Für die Isolierung von ROS -Materialien bestehen verschiedene Möglichkeiten. Aus Böden können sie mit 0,2 molarer Natronlauge extrahiert werden. Es entstehen die löslichen Natriumsalze. Durch Zusatz von Säure werden die Huminsäuren bei pH 2 ausgefällt. Die Fulvinsäuren bleiben auch im Säuren in Lösung. Früher wurde einfach die Lösung eingedampft. Heute kommen schonendere Verfahren, wie eine Entfernung der Natriumionen durch Kationenaustausch und anschließende Gefriertrocknung, zum Einsatz. Als Rückstand verbleiben die Humine und andere unlösliche Bestandteile des Bodens, z.B. der Feinkornanteil. Vorteile dieses Verfahrens sind der geringe präparative und zeitliche Aufwand sowie die großen Ausbeuten. Nachteile bestehen in der Mitextrahierung von sauren Nicht-Huminstoffen und der Denaturierung der Huminstoffe bei langer Einwirkung von Natronlauge.

Auch eine Extraktion mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln wurde durchgeführt. Variiert man ihre Polarität, kann bei stufenweisem Einsatz eine gewisse Fraktionierung erreicht werden. Ein gravierender Nachteil besteht aber

darin, dass das Lösungsmittel nur sehr schwer oder gar nicht wieder von der gewonnenen Fraktion abgetrennt werden kann. Außerdem können auch hier Nicht-Huminstoffe mit extrahiert werden.

2.5.1. XAD-8-Verfahren

ROS-Materialien sind in Gewässern meist nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Deshalb müssen Verfahren angewandt werden, die einen hohen Anreicherungsfaktor besitzen.

Die Sorption mit anschließender Desorption an verschiedene Phasen wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Quarzsand oder synthetische Harze erfüllt diese Anforderung. Besonders die Anreicherung an synthetische Polystyrolharze mit eingebauten Acrylsäureestern (XAD-2) [28] oder an das ähnliche, etwas polarere Polyacrylsäureester-Harz (XAD-8) [29] hat weite Verbreitung gefunden. Die Vorgehensweise bei diesem Verfahren beschreibt Abbildung 10 :

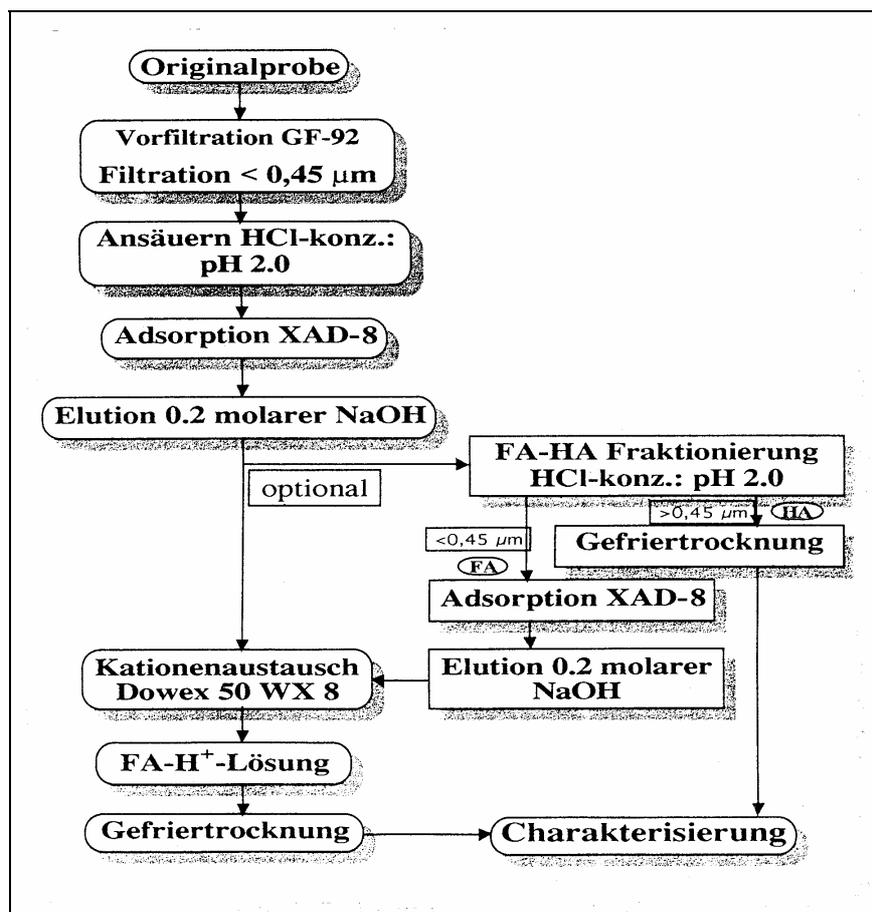


Abbildung 10 : XAD-8-Verfahren

Nach Vorfiltration und Ansäuern mit Salzsäure wird die Huminstofflösung über die XAD-8-Kolonne geschickt. Der Huminstoff adsorbiert an das Harz und wird anschließend mit Natronlauge wieder eluiert. Diese Lösung kann entweder zur Ersetzung der Natriumionen durch Protonen über eine Kationentauschersäule geschickt werden oder es kann die Fraktionierung in Humin- und Fulvinsäuren erfolgen. Zur Fraktionierung säuert man das basische XAD-8-Eluat mit Salzsäure auf pH 2 an. Dabei fallen die Huminsäuren aus. Diese werden abfiltriert und gefriergetrocknet. Die saure Fulvinsäurelösung wird wieder über die XAD-8-Säule geschickt und mit Natronlauge die adsorbierten Fulvinsäuren eluiert. Anschließend schickt man zur Entfernung der Natriumionen die Lösung über eine Kationenaustauschersäule und gefriertrocknet zum Schluss die erhaltene Lösung. Die Vorteile liegen in der sehr guten Reproduzierbarkeit und den hohen Ausbeuten (etwa 70%). [11] Ein Nachteil ist, dass durch die heftigen pH-Wertwechsel und den Einsatz des Kationentauscher Informationen über die Bindungszustände, z.B. von Metallionen, verlorengehen, da sie bei dieser Isolierungsprozedur fast vollständig aus dem Huminstoff entfernt werden. Auch Denaturierungsprozesse, z.B. durch Hydrolyse, sind nicht ganz auszuschließen.

2.5.2. Ultrafiltration

Ein ebenfalls weit verbreitetes Verfahren zur Anreicherung von Huminstoffen ist die Tangentialfluss-Ultrafiltration. Huminstoffe aus Wasserproben können damit besonders schonend angereichert werden [30].

Die Probe wird tangential unter Druck über eine Membran gepumpt, um Verstopfungen der Membran zu verhindern. Das Retentat zirkuliert zwischen der Filtrationszelle und dem Vorratsgefäß, so dass sehr große Probenmengen bearbeitet werden können.

Die Porengröße der Membran bestimmt die Art der anzureichernden Substanz, es sind Membranen mit Porengrößen im Mikrometer- bis Nanometerbereich erhältlich. Getrennt wird nach Porengröße.

Üblicherweise wird die Fraktion zwischen 45 μm und 1000 Dalton isoliert.

Große Moleküle dringen durch die Membranporen, wenn die Anreicherung weit fortgeschritten ist [31]. Deshalb kann Membranfiltration Proben nicht beliebig stark anreichern.

Die Ultrafiltration kann auch zur Fraktionierung eingesetzt werden. Man filtriert die Wasserproben durch eine Kolonne von hintereinandergeschalteten Filtern mit kleiner werdenden Porengrößen (100 μm -0,1 μm) und erhält so eine Aussage über die Teilchengrößenverteilung. Durch anschließenden Ionenaustausch können die

Fraktionen salzfrei gemacht werden. Dabei muß berücksichtigt werden, dass die Teilchengrößen in einem dynamischen Gleichgewicht stehen, das von verschiedenen Faktoren wie Konzentration und pH-Wert abhängt. Deshalb dürfen die erhobenen Daten nicht überbewertet werden.

Abschließend sei noch einmal betont, dass jedes Isolierungsverfahren nur einen Ausschnitt aus den im ökologischen System tatsächlich vorhandenen Huminstoffen liefert. Dies sollte bei jeder Betrachtung berücksichtigt werden.

2.6. Synthetische Modellsubstanzen (Strategie und Herstellung)

Als Bezugsgrößen für die natürlichen ROS-Materialien sind synthetische Modellsubstanzen von zunehmender Bedeutung. Sie können in beliebiger Menge reproduzierbar hergestellt werden, während bei den natürlichen ROS-Substanzen die Menge durch den Maßstab der Probennahme begrenzt ist. Darüber hinaus ändern sich bei den natürlichen Stoffen die Bedingungen der Genese und Alterung ständig, so dass bei verschiedenen Probennahmen am gleichen Ort und zur gleichen Jahreszeit keine Proben mit identischen Eigenschaften gewonnen werden. [32] Deshalb eignen sich Modellsubstanzen besonders zur Kalibrierung und Etablierung neuer Analysemethoden. Neben der Verwendung als "Übungsmaterial" ist auch von Vorteil, dass die Zusammensetzung genau gesteuert werden kann. Durch Einsatz bestimmter Ausgangsstoffe kann z.B die Elementarzusammensetzung und der Gehalt an Elementspuren genau festgelegt werden. Für bestimmte Fragestellungen kann man dadurch die Modellsubstanzen "maßschneidern". Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von metallfreien Substanzen sowie die Synthese von mit einer definierten Menge an Metallionen dotierten Substanzen. Mit ihnen gelingt es zu klären, inwieweit das Bindungsverhalten der Metallionen unter anderem davon abhängt, ob diese bei der Genese von Huminstoffen anwesend sind. Diese Versuche können auch mit anderen umweltrelevanten Stoffen wie Xenobiotika [33] durchgeführt werden. Bei solchen Ansätzen muß immer beachtet werden, dass die Modellsubstanzen immer nur einen Teil der Eigenschaften der natürlichen ROS-Materialien wiedergeben. Deshalb ist es unabdingbar, beim Einsatz der synthetischen Stoffe als Modellsysteme eine Synthesestrategie zu verfolgen. Abbildung 11 verdeutlicht diesen Punkt. Ziel dieser in unserer Arbeitsgruppe entwickelten, an klassischen Bildungstheorien orientierten Synthesestrategie ist es, die Elementarzusammensetzung der Modellsubstanzen systematisch zu variieren. [34]

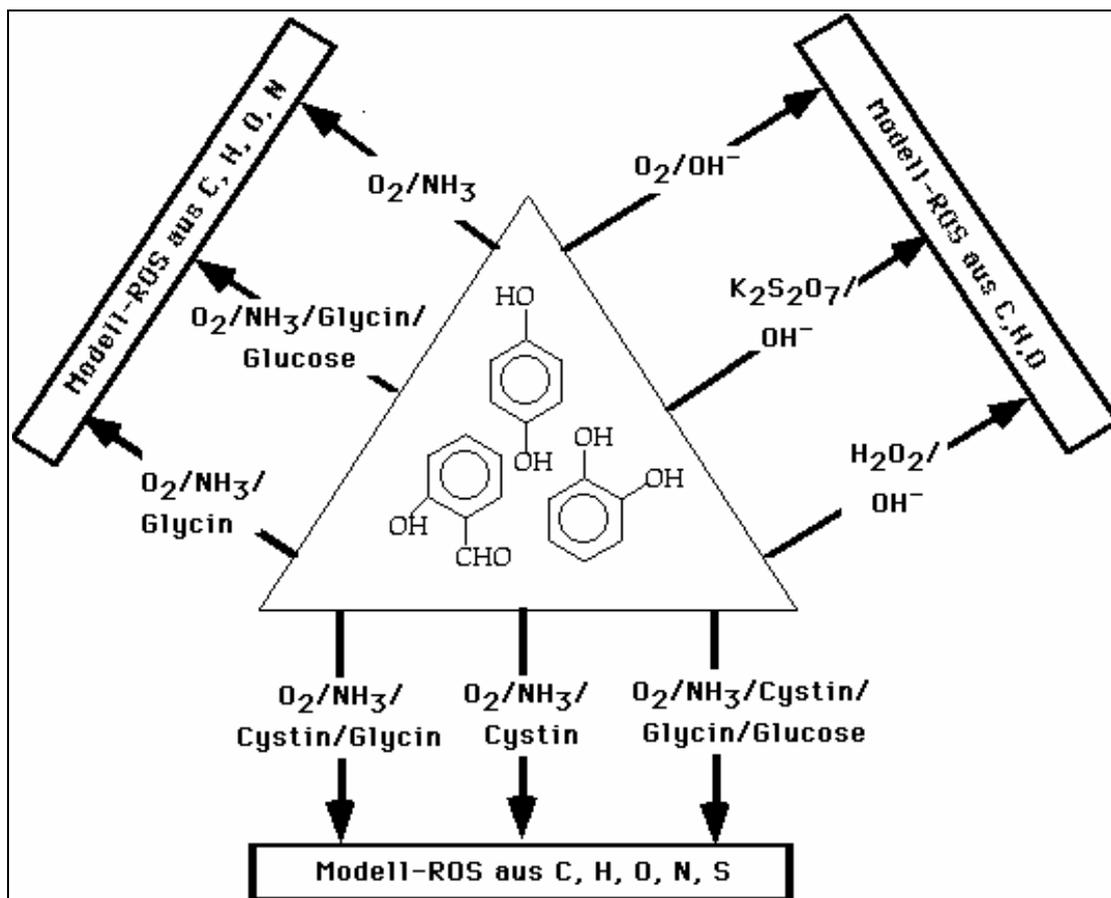


Abbildung 11 : Synthesestrategie für Modellsubstanzen für ROS

Schlüsselreaktion ist die Oxidation von Phenolen, insbesondere Hydrochinon. Salicylaldehyd, Brenzkatechin u.a. werden im basischen, wässrigen Medium mit Luftsauerstoff oder Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder Kaliumperoxodisulfat umgesetzt. [35] Die Einführung von Heteroatomen wie Stickstoff und Schwefel wird durch den Zusatz von geeigneten Aminosäuren bei der Synthese realisiert. Die Reaktionszeiten variieren von 3 Stunden (Kaliumperoxodisulfat) bis zu 10 Tagen (Luftsauerstoff). Durch die Reaktionszeit kann vor allem der Gehalt an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (besonders der Carboxylgruppen) gesteuert werden

2.6.1. Bildungsmechanismen für Huminstoffmodelle

JAMES, SNELL und WEISSBERGER [36] formulierten das klassische Modell der Huminstoffmodellsynthese. Es beschreibt die Bildung der Huminstoffe aus Hydrochinon. Als einleitender Schritt wird seine Oxidation zum p-Benzochinon

angenommen, wobei zusätzlich Wasserstoffperoxid entsteht. Im nächsten Schritt wird formal Wasser zum 2-Hydroxy-hydrochinon addiert.

In einer Redoxreaktion mit p-Benzochinon wird das 2-Hydroxy-hydrochinon zum 2-Hydroxy-p-benzochinon oxidiert, welches als Schlüsselsubstanz der Polymerisierung angesehen wird.

Abbildung 11 zeigt die Reaktionsfolge.

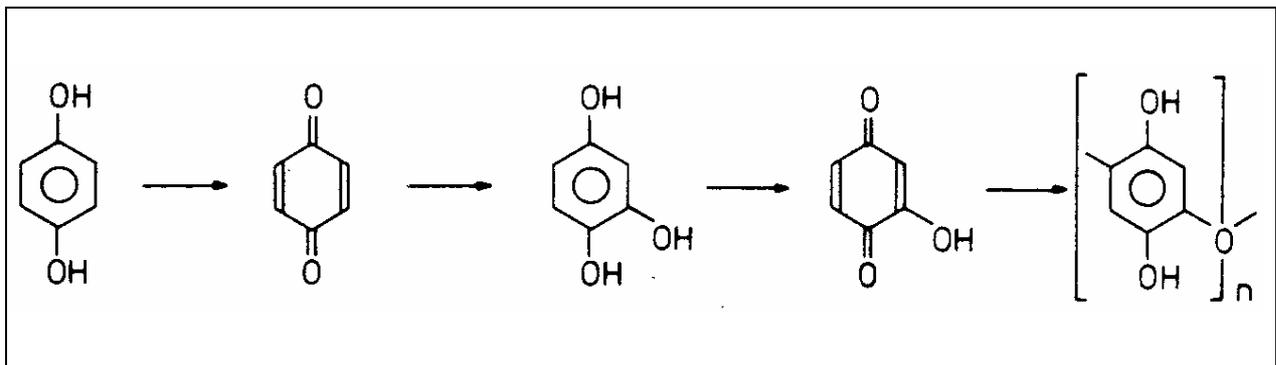


Abbildung 12: Huminstoffmodellssynthese aus Hydrochinon über Hydroxy-p-benzochinon.

Ziechmann [1] bezweifelt die Rolle des p-Benzochinon als Zwischenprodukt, da „Modellversuche unter Verwendung von O_2 , die vom p-Benzochinon ausgehen, unter den üblichen Bedingungen stets zu abweichenden Verbindungen, aber keinen den Hydrochinon-Huminstoffmodellen vergleichbaren Substanzen führten“.

NACH ZIECHMANN spielen Radikalreaktionen, die in diesem Modell nicht berücksichtigt sind, schon in der einleitenden Phase der Synthese eine wichtige Rolle („Radikalphase“).

Untersuchungen von FLAIG [37] unterstützen dagegen das Modell von JAMES, SNELL und WEISSBERGER [36]. Er konnte p-Benzochinon und 2-Hydroxy-p-benzochinon als Zwischenstufe bei der Synthese von Huminstoffmodellen in alkalischer Lösung nachweisen [38]. 2-Hydroxy-p-benzochinon ist in alkalischer Lösung so reaktiv, dass es nur in verdünnter Lösung durch UV-Spektroskopie zu beobachten ist [39].

Die Hydroxylierung mit Wasserstoffperoxid erfolgt schon im schwach alkalischen Bereich bei pH 9.

Bei pH-Werten über 10 kann p-Benzochinon (V) auch in Abwesenheit von Peroxid zu Hydroxy-p-benzochinon (VI) reagieren, indem es OH^- -Ionen addiert [39]. In einer Redoxreaktion mit p-Benzochinon (V) reagiert das entstehende 2-Hydroxyhydrochinon (VII) zu Hydroxy-p-benzochinon (VI) (Abbildung 12).

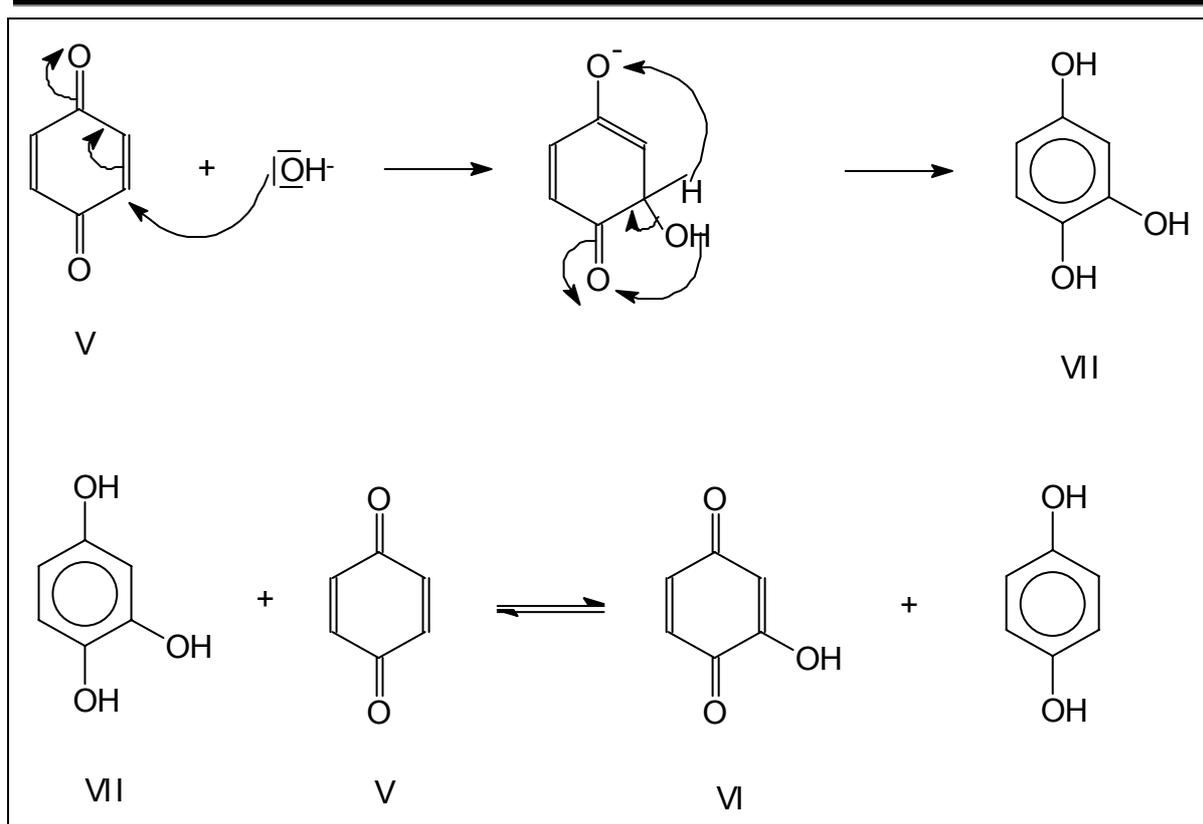


Abbildung 13: Bildung von Hydroxy-p-benzochinon aus p-Benzochinon in alkalischem Milieu

In unserem Arbeitskreis durchgeführte Synthesen zeigen, dass sich Huminstoffmodelle aus Hydrochinon und p-Benzochinon in ihren IR-Spektren [40] sowie in der Elementzusammensetzung sehr ähneln und kaum zu unterscheiden sind [41], was die FLAIG'sche These stützt.

NACH ERDTMAN und GRANATH [42] verlaufen Folgereaktionen von 2-Hydroxy-p-benzochinon (VI) sehr schnell. Das reaktive 2-Hydroxy-p-benzochinon dimerisiert in alkalischer Lösung.

Nach ERDTMAN ist die Bildung von sauerstoffverbrückten Polymeren unwahrscheinlich, da derartige Bindungen in alkalischem Milieu unter Abspaltung von Hydrochinon hydrolysieren [43] [44]. Durch C-C-Verknüpfungen verbundene aromatische Ringe bilden demnach das Grundgerüst von Huminstoffmodellen auf Hydrochinon-Basis und möglicherweise auch von natürlichen Huminstoffen.

Durch aliphatische Bereiche, die durch oxidative Öffnung von aromatischen Ringen gebildet werden, kann die Abfolge von aromatischen Ringen unterbrochen werden, wobei auch die beobachteten Carbonsäuregruppen gebildet werden [45].

Para-Chinone, nicht aber ortho-Chinone, werden in alkalischer Lösung direkt gespalten [46]. Der Spaltung der ortho-Chinone geht eine Umlagerung in die para-Chinone voraus. Anschließend wird zwischen zwei benachbarten Carbonylgruppen

gespalten. Die beiden endständigen Kohlenstoffatome werden dabei zu Carboxylgruppen oxidiert, von denen häufig eine decarboxyliert [45] (Abbildung 13).

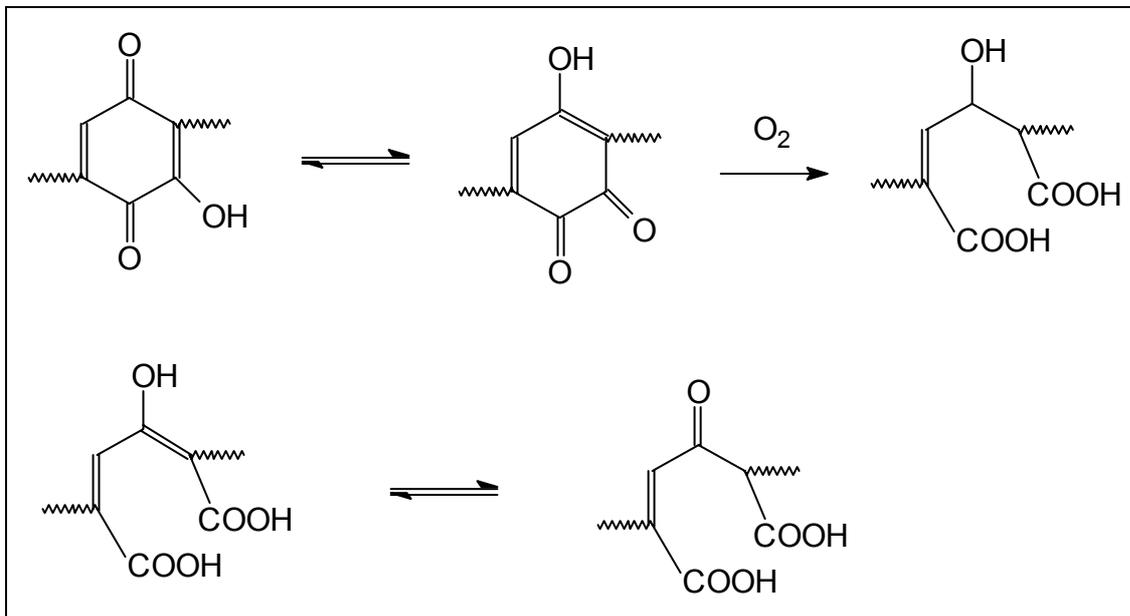


Abbildung 14: Oxidative Ringspaltung und Bildung von Carboxylgruppen in der Huminstoffmodell-synthese.

Die natürliche Huminstoffbildung und Huminstoffmodell-synthesen mit Hydrochinon oder p-Benzochinon verlaufen demnach wahrscheinlich über gemeinsame Zwischenprodukte [39] und es ist von daher gerechtfertigt, sowohl Hydrochinon als auch p-Benzochinon zur Synthese von Huminstoffmodellen einzusetzen.

2.7. Speziation von gelösten Metallionen in Gegenwart von Komplexbildnern

Unter Speziation von Ionen versteht man im einfachsten Fall die Bestimmung ihrer Verbindungsform, d.h., die Bestimmung der Oxidationsstufe und des Bindungszustands [47]. Voraussetzung für eine Speziation ist, dass das angewandte Analysenverfahren die nachzuweisenden Bindungsformen selektiv erfasst, ohne massiv in bestehende Gleichgewichte einzugreifen. Bei Studien der Komplexierungsgleichgewichte, z.B. von Metallionen mit Huminstoffen, ist es daher notwendig, dass die eingesetzten Verfahren zwischen den *freien, gelösten* und den *vom Huminstoff komplexierten* Metallionen unterscheiden.

Prinzipiell kommen hierfür 2 Gruppen von Analysenverfahren in Frage [48], bei denen die Diskriminierung im Verlauf der Probenvorbereitung, bzw. durch selektive Analysenmethoden erfolgt.

Die erste Gruppe, in der vorallem chromatographische Methoden vertreten sind, verlangt die Kombination mit einer leistungsstarken, möglichst online koppelbaren Bestimmungsmethode, die unspezifisch sein kann.

Die zweite Gruppe kommt mit einer minimalen Probenvorbereitung aus. Zu ihr gehören vor allem elektrochemische Methoden.

Oftmals teilt man die Methoden auch nach Klassen ein, die sich am Bindungszustand der Metallionen orientieren [48].

Klasse I : Detektion der freien Metallkationen.

Klasse II : Detektion der labil komplexierten Metallspezies (schließt Klasse I meist ein).

Klasse III : Detektion der fest komplexierten Metallkationen.

Methoden der Klasse I eignen sich am Besten als Vergleichsmethoden. Sie eignen sich gut zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten, da man sich bei der Umrechnung der konditionalen Stabilitätskonstanten in thermodynamische Stabilitätskonstanten nur mit den Eigenschaften der Lösung, in der die Versuche durchgeführt werden, befassen muss.

Methoden der Klasse II sind problematisch, weil während des Mess- bzw. Abtrennungsvorgangs nicht nur die freien Metallionen, sondern auch ein meist unbekannter Teil labil komplexierter Metallionen erfasst werden.

Für die Methoden der Klasse III benötigt man meist relativ konzentrierte Lösungen. Dies bereitet bei der Untersuchung von Huminstoffen oftmals Schwierigkeiten, da diese im Allgemeinen nur in kleinen Mengen zur Verfügung stehen.

2.8. Elektrochemische Methoden

Wegen des geringen apparativen Aufwands sind elektrochemische Methoden für die Detektion der freien, unkomplexierten Metallionen besonders geeignet. Die voltammetrischen Methoden bieten eine große Variabilität bei der Wahl der Metalle und hinsichtlich des Arbeitsbereichs. Diese Methoden gehören der Klasse II an. In

Kombination mit der ionenselektiven Potentiometrie kann die Abweichung durch die gleichzeitige Detektion labiler Metallionenspezies vermieden werden.

2.8.1. Vorgänge an der Elektrodenfläche

In einer Lösung mit hineinragender Elektrode bildet sich als Folge der Potentialdifferenz zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolytlösung eine elektrochemische Doppelschicht aus. Abbildung 15 zeigt die Verhältnisse beispielhaft an einer Metallelektrode (z.B. Silber), die in eine wässrige Salzlösung (z.B. AgNO_3) eintaucht:

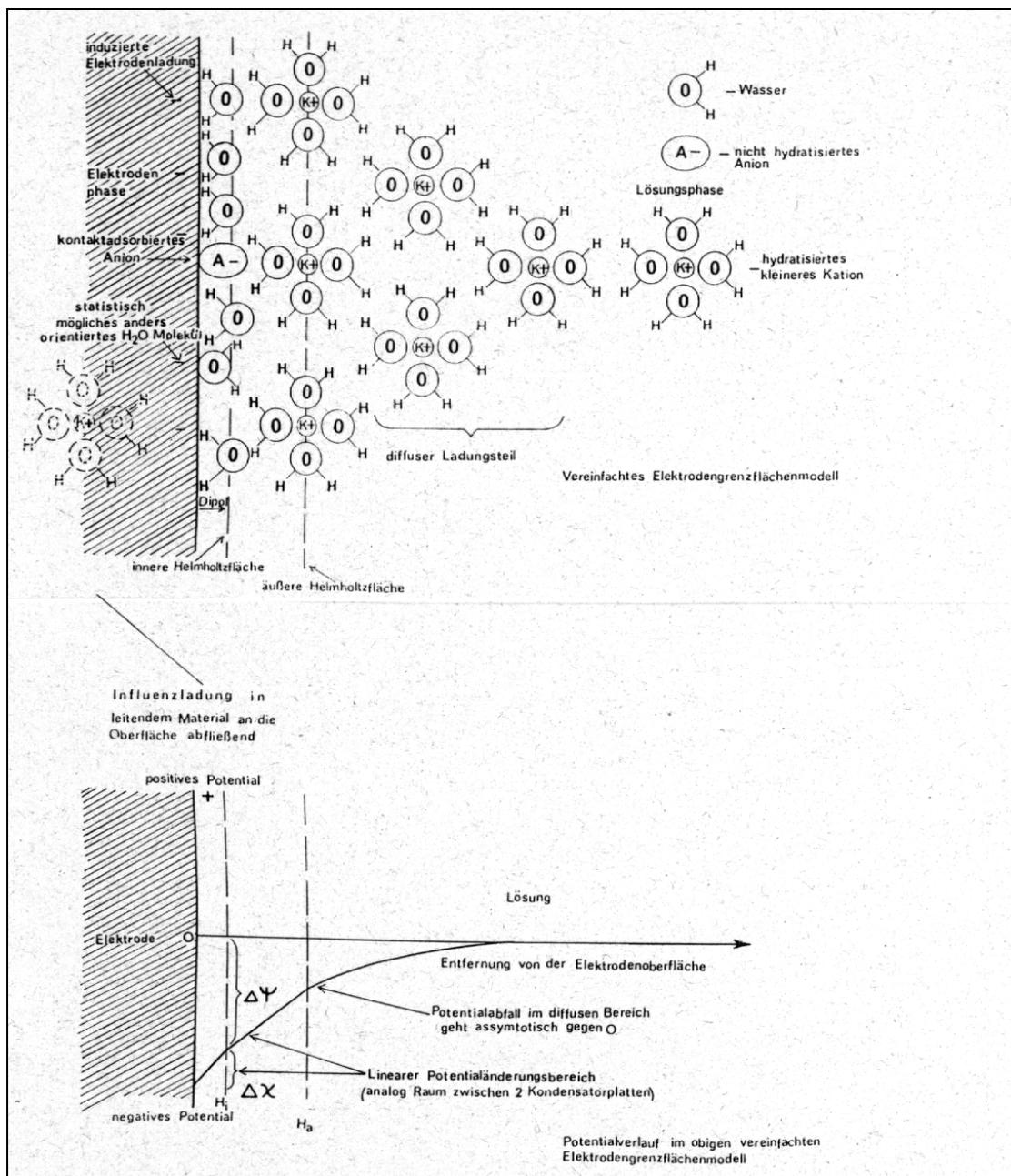


Abbildung 15: Vereinfachtes Grenzflächenmodell für Elektrodenvorgänge [49]

Die Innere Helmholtzschicht wird hauptsächlich von einer Lage aus Solvensmolekülen gebildet. In ihr richten sich die Wasser-Dipole entsprechend der Potentialdifferenz zwischen Elektrodenoberfläche und Lösung aus, damit jedes Wassermolekül im Zustand kleinster Energie vorliegt. Durch diese nach außen gerichtete negative Ladung wird eine positive Ladung induziert. Es entsteht die äußere Helmholtzschicht, die von hydratisierten Kationen gebildet wird. Diese (positive) Ladung erstreckt sich noch einige Moleküllagen weiter in die Lösung hinein (diffuser Ladungsanteil, Gouy-Chapman-Schicht) [49].

Der diffuse Ladungsteil hat praktische Bedeutung für die Messung. Die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung an der Elektrodenoberfläche, die durch Rühren der Lösung verursacht wird, kann einen Effekt auf die Potentialmessung haben. Die Helmholtzschicht ist relativ stabil gegenüber Strömungen, nicht aber die Gouy-Chapman-Schicht. In stark verdünnten Lösungen ist die Gouy-Chapman-Schicht ausgedehnter. Daher wird ein Teil der positiven Ladung mit der Strömung fortgerissen. Es findet also ein Ladungstransport statt, d.h., es entsteht ein elektrischer Strom. Nach dem Ohmschen Gesetz wird dadurch ein Spannungsabfall erzeugt. Die Spannungsdifferenz nennt man auch elektrokinetisches oder Zeta-Potential. Das Zeta Potential kann also die Messung stören. Deshalb ist es sehr wichtig, dass der Rühreffekt minimiert wird, indem die Kalibrierung und die eigentliche Messung bei gleicher Rührgeschwindigkeit und Zellengeometrie durchgeführt wird. Abbildung 16 illustriert die Entstehung des Zeta-Potentials.

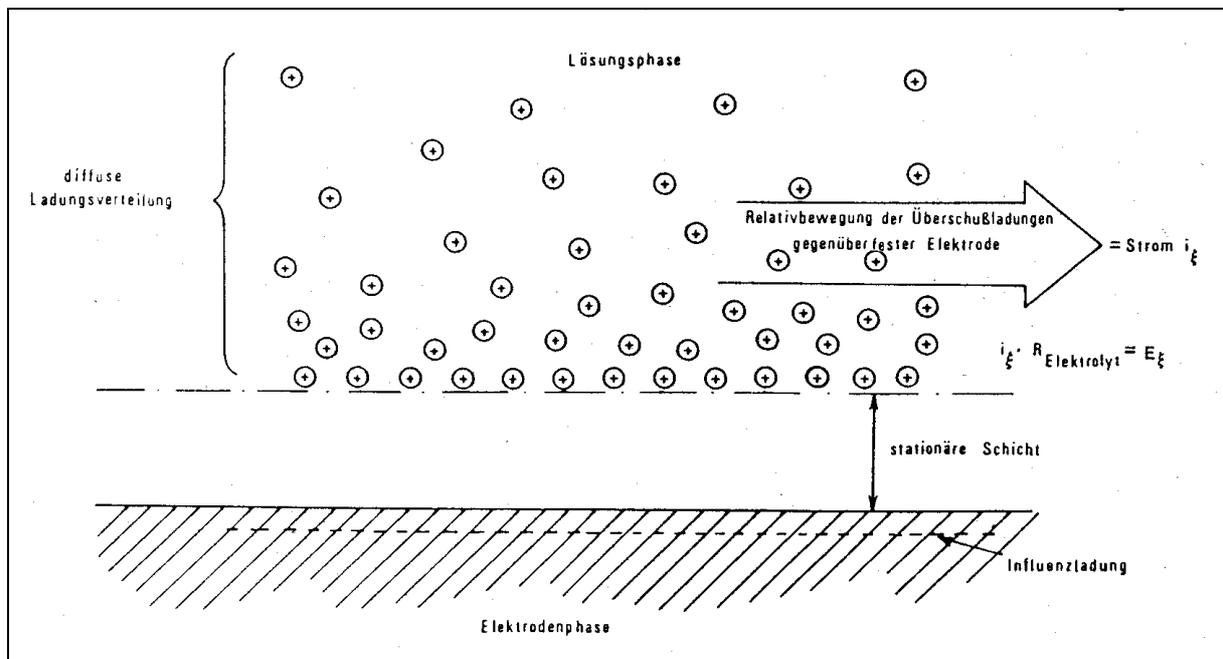


Abbildung 16 : Entstehung des Zeta-Potentials [49]

Bisher wurden nur die Vorgänge, die die Ladungstrennung an der Phasengrenze Elektrolit/Elektrode und deren nachfolgende Effekte erklären, ausgeführt. Man muß aber auch den Übergang einer Ionensorte aus der Lösungsphase in die Elektrodenphase und den umgekehrten Fall in Betracht ziehen. Beides entspricht einem Ladungsdurchtritt durch die elektrische Doppelschicht. Man spricht in diesem Fall von einer ideal polarisierbaren Elektrode. Das Elektrodenpotential ist vom stattfindenden Ladungsaustausch abhängig. Als Beispiel ist hier die Quecksilbertropfelektrode bei der Polarographie zu nennen. Das andere Extrem ist die vollständig unpolarisierbare Elektrode, bei der auch bei großem Ladungsaustausch die Elektrodenpotential nicht beeinflusst wird. Bezugselektroden (Kalomel- oder Silber/Silberchloridelektroden) sind weitgehend unpolarisierbare Elektroden. Abbildung 17 zeigt die Ersatzschaltbilder für polarisierbare Elektroden und unpolarisierbare Elektroden.

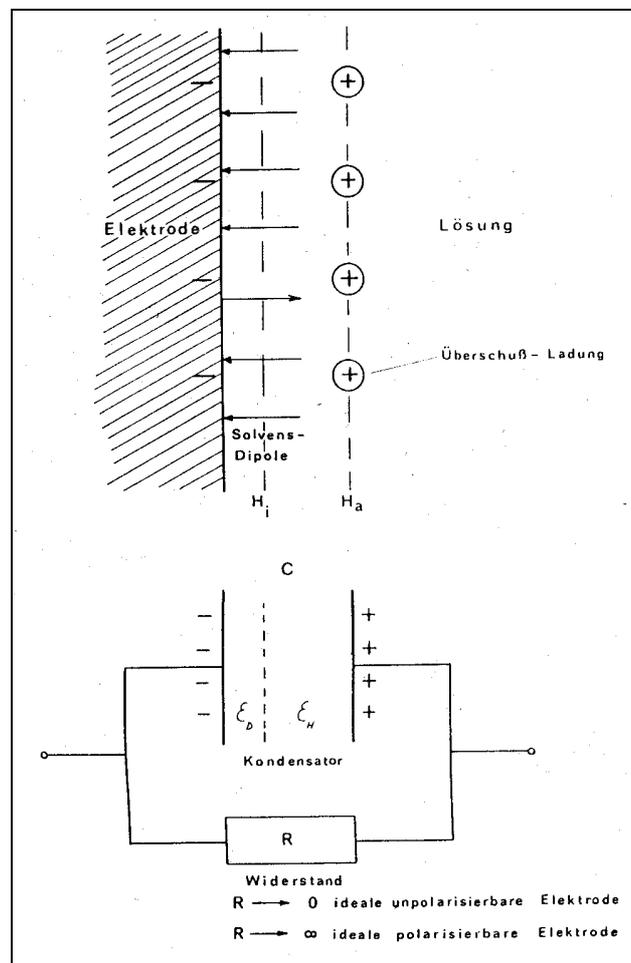


Abbildung 17: Elektrodengrenzflächen Modell und das zugehörige elektronische Ersatzschaltbild [49]

Die elektrochemische Doppelschicht verhält sich elektronisch wie ein Kondensator und ein dazu parallel geschalteter Widerstand.

2.8.2. Ionenselektive Potentiometrie

Bei der Potentiometrie wird eine von der Konzentration des Analyten abhängige Potentialdifferenz zwischen Referenz- und Arbeitselektrode gemessen. Wenn diese nur von der Konzentration einer einzigen Ionensorte abhängt, was durch Auswahl geeigneter Materialien und Konstruktion der Arbeitselektrode erreicht werden kann, bezeichnet man das potentiometrische Verfahren als ionenselektiv.

2.8.2.1. Grundlagen

Von potentiometrischen Messungen spricht man, wenn die Potentialeinstellung an den Grenzflächen der Elektroden spontan und freiwillig bis zur Gleichgewichtseinstellung abläuft und die resultierende Spannungsänderung stromlos gemessen wird. Es werden folgende Elektrodentypen unterschieden [49] :

- *Elektroden 1. Art* : Nur ein chemisches Gleichgewicht bestimmt das Elektrodenpotential (Silberdraht in einer AgCl-Lösung, $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$) Es gilt die Nernst Gleichung :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (79)$$

z = Ladungszahl des zu bestimmenden Metallions

E_0 = Standardpotential des zu bestimmenden Metallions

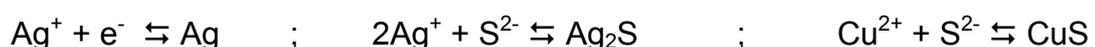
F = Faradaykonstante

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur in Kelvin

a = Aktivität

- *Elektroden 2. Art* : 2 chemische Gleichgewichte bestimmen das Potential (Ag/AgCl Elektrode, $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ und $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$). Das Elektrodenpotential hängt von der Konzentration der Chloridionen ab.
- *Elektroden 3. Art* : 3 chemische Gleichgewichte beeinflussen das Elektrodenpotential. Beispiel: Ag/Ag₂S mit Beimengungen von CuS :



Für die Löslichkeitsprodukte von Kupfersulfid und Silbersulfid gilt:

$$K_{L(\text{CuS})} = a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{S}^{2-}} \quad (80)$$

$$K_{L(\text{Ag}_2\text{S})} = a_{\text{Ag}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}} \quad (81)$$

Formt man Gleichung 81 nach $a_{\text{S}^{2-}}$ um und setzt in Gleichung 80 ein, erhält man für die Silberionenaktivität :

$$a_{\text{Ag}^+} = \sqrt{\frac{K_{L(\text{Ag}_2\text{S})} \cdot a_{\text{Cu}^{2+}}}{K_{L(\text{CuS})}}} \quad (82)$$

Setzt man Gleichung 81 in Gleichung 79 ein und fasst alle Konstanten in eine Konstante E' zusammen, erhält man :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (83)$$

Das Elektrodenpotential hängt nur von der Cu^{2+} -Konzentration ab.

Elektroden zweiter und dritter Art reagieren selektiv auf eine Art von Ionen oder ionischen Verbindungen und heißen deshalb ionenselektive Elektroden (ISE). Ionenselektive Elektroden sind oftmals Membranelektroden. Bei ihnen sind vor das eigentliche Elektrodensystem ionenselektive Membranen geschaltet, die die Elektrode selektiv auf eine Ionensorte ansprechen lassen. Eine derartige ionenselektive Membran muß folgende Eigenschaften besitzen:

- Aus schwerlöslichem Material bestehen,
- Elektrisch leitfähig sein. Im Allgemeinen ist der Ladungstransport durch Ionenwanderung ausreichend.
- Mit dem Analyten selektiv reagieren aufgrund einer selektiven Bindung bzw. eines selektiven Transports der Analytionen durch eine Membran, z.B. durch:
 - Ionenaustausch,
 - Kristallisation,
 - Komplexierung.

Im Allgemeinen unterscheidet man folgende Typen von Membranelektroden :

Kristalline Membranelektroden

- Einkristallelektroden : z.B. LaF_3 für F^-
- Polykristalline oder Mischkristallelektroden: Ag_2S für S^{2-} und Ag^+

Nichtkristalline Membranelektroden

- Glasmembranelektroden, z.B. Silikatgläser für H^+ und Na^+
- Flüssigmembranelektroden, z.B. fl. Ionenaustauschmembranen für Ca^{2+} bzw. neutrale Carrier für K^+
- Immobilisierte Flüssigkeiten in einem festen Polymergerüst, z.B. Komplexbildner in PVC-Matrix für Ca^{2+} und NO_3^-

Nach Nickolski und Eisermann [50] [51] lassen sich Querempfindlichkeiten (eine Mitanzeige von in der Lösung enthaltenen Störionen) mit einer Ergänzung der Nernst-Gleichung erfassen:

$$E = E_0 + \left(\frac{2,303RT}{z_i F} \right) \log \left(a_i + k_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right) \quad (84)$$

a_i = Aktivität des zu bestimmenden Ions

a_j = Aktivität des Störions

k_{ij} = Selektivitätskoeffizient Mession-Störion

z_i = Ladungszahl des Messions

z_j = Ladungszahl des Störions

Die Güte einer ionenselektiven Elektrode läßt sich durch den Selektivitätskoeffizienten (Selektivitätskonstante) beschreiben :

$$k_{ij} = \frac{a_{i,Lsg} a_{j,El}}{a_{i,El} a_{j,Lsg}} \quad (85)$$

Die Selektivitätskonstante gilt streng genommen nur für ionenselektive Elektroden mit fester Ionenaustausch-Membran. Die Formel hat sich aber nach Lewenstam und Hulanicki [52] innerhalb beschriebener Grenzen als universell einsetzbar erwiesen. Die Selektivitätskonstante der verwendeten ionenselektiven Elektrode muss einen kleinen Zahlenwert besitzen. Es gilt für Mession und Störion :

$k_{ij} < 1$ ISE ist empfindlicher für Meßion i

$k_{ij} > 1$ ISE ist empfindlicher für Störion j

Die ionenselektive Potentiometrie bietet folgende Vorteile :

- Sehr großer Arbeitsbereich über viele Größenordnungen
- Messung der Aktivität ;
- Ungestörte Gleichgewichtseinstellung
- Relativ geringer apparativer Aufwand

Die Nachteile der Methode sind :

- Querempfindlichkeiten (bei CuS/Ag₂S : Cl⁻ stört); „Vergiftung“ möglich.
- Nachweisempfindlichkeit oft kleiner als die üblichen Konzentrationen in nicht verschmutzten Gewässern.
- Potentialeinstellung braucht eine gewisse Zeit.

Abbildung 18 zeigt die Anwendungsbreite der Methode, erhebt aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

H H ⁺ ◁△																	He				
Li Li ⁺ ▷	Be Be ²⁺ +F ⁻ ▷															B BF ₃ ▷	C CO ₂ ▽	N NH ₃ ▽ NH ₄ ⁺ △ NO ₃ ⁻ △	O OH ⁻ ◁ △	F F ⁻ ▷	Ne
Na Na ⁺ ◁ △	Mg Mg ²⁺ △															Al Al ³⁺ +F ⁻ ▷	Si	P PO ₄ ³⁻ ▷ HPO ₄ ²⁻ ▷	S S ²⁻ ▷ SO ₄ ²⁻ ▷	Cl Cl ⁻ ▷ ClO ₄ ⁻ △	Ar
K K ⁺ △	Ca Ca ²⁺ △	Sc	Ti	V VO ³⁺ ▷	Cr CrO ₄ ²⁻ △	Mn Mn ²⁺ MnO ₄ ⁻ △	Fe Fe ²⁺ Fe ³⁺ △	Co Co(CNS) ₂ ²⁻ △	Ni Ni ²⁺ △	Cu Cu ²⁺ ▷	Zn Zn ²⁺ △	Ga Ga ³⁺ +F ⁻ ▷	Ge	As AsO ₄ ³⁻ + Ag ⁺ ▷	Se SeO ₃ ²⁻ ▷	Br Br ⁻ ▷	Kr				
Rb Rb ⁺ △	Sr Sr ²⁺ △	Y Y ³⁺ +F ⁻ ▷	Zr Zr ⁴⁺ ▷	Nb	Mo Mo ⁶⁺ ▷	Tc	Ru	Rh	Pd PdCl ₂ △	Ag Ag ⁺ bes. selek. ▷	Cd Cd ²⁺ ▷	In	Sn Sn ²⁺ △	Sb SbO ⁺ △ SbCl ₆ ⁻ △	Te Te ²⁺ ▷ Pb ²⁺ ▷	I I ⁻ ▷	Xe				
Cs Cs ⁺ △	Ba Ba ²⁺ △	La La ³⁺ ▷	Hf	Ta TaF ₆ ⁻ △	W WO ₄ ²⁻ + Pb ²⁺ ▷	Re ReO ₄ ⁻ △	Os	Ir	Pt	Au Au ³⁺ △ Au(CN) ₄ ⁻ △	Hg Hg ²⁺ △	Tl Tl ⁺ △ Tl ³⁺ △	Pb Pb ²⁺ ▷	Bi BiI ₃ △	Po	At	Rn				
		Ac AcO ₂ ²⁻ △			U UO ₂ ²⁺ △																

◁ Glasmembran-Elektrode
△ Polymerelektrode
▷ kristalline Membran-Elektrode
▽ Gasmembran-Elektrode

Abbildung 18 : Übersicht über die mittels ionenselektiver Elektroden bestimmbaren Elemente [49]

Daneben sind auch Anionen wie CO₃²⁻, CN⁻, SCN⁻, (CO)₂²⁻, anionische Detergentien und polare organische Verbindungen wie Harnstoff, Aminosäuren sowie Penicillin

bestimmbar. Daraus ergibt sich eine weite Verbreitung über unterschiedlichste Anwendungsgebiete, die von der großtechnischen Prozeßüberwachung über die klinische Anwendung in Körperflüssigkeiten bis zur forensischen Analytik reichen.

2.8.2.2. Messanordnung

Da keine direkte Messung des Potentials zwischen Messelektrodenoberfläche und Elektrolyt (Analyt) möglich ist, wird bei der Potentiometrie die Spannung stromlos zwischen einer Messelektrode (Arbeitselektrode oder Indikatorelektrode) und Referenzelektrode gemessen. Der Aufbau ist in Abbildung 19 skizziert. [139]

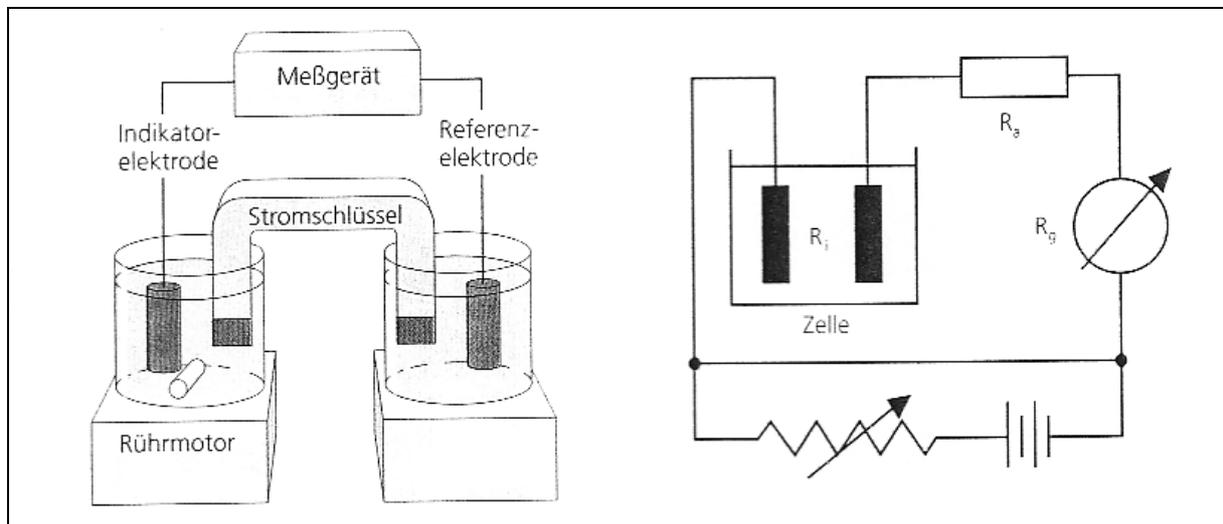


Abbildung 19 : Messanordnung bei der ionenselektiven Potentiometrie und zugehöriges elektronisches Schaltbild [139]

Bei modernen ionenselektiven Elektroden sind Arbeitselektrode und Referenzelektrode oftmals in einer Einstab-Messkette vereinigt, wodurch die praktische Anwendung erheblich vereinfacht wird.

2.8.3. Voltammetrische Methoden

Die voltammetrischen Methoden sind eine Teilmenge der elektrochemischen Methoden, bei denen durch eine zwischen zwei oder mehreren Elektroden angelegte Spannung (Anregungssignal) Grenzflächenprozesse an den Elektroden ausgelöst werden, die durch Strommessungen (Antwortsignal) verfolgbar sind. Die Elektrodenreaktionen laufen also nicht freiwillig ab und beinhalten Informationen über

die beteiligten Ladungsträger, die im Allgemeinen in Form von Strom-Spannungskurven dargestellt werden. Der Ausdruck "Voltammetrie" stellt eine Verkürzung von "Volt-Ampere-Metrie", der Spannungs-Stromstärke-Messung dar. [53] Wenn die Messungen an sich kontinuierlich oder periodisch erneuernden Elektrodenoberflächen durchgeführt werden, spricht man von Polarographie. Die Anregungssignale sind jedoch identisch mit denen anderer voltammetrischer Techniken, so dass keine separate Behandlung dieses Gebietes nötig erscheint.

Eine Speziationsanalyse lässt sich durch Unterscheidung von elektrochemisch stabilen und instabilen Verbindungen (Komplexen) durchführen. Deshalb finden voltammetrische Methoden in der Umweltanalytik, bei der Bestimmung von toxischen Schwermetallspuren in biologischen Materialien, in der medizinischen Diagnostik sowie in der Trinkwasser- und Reinststoffanalytik breite Anwendung [54] [55] [56] [57]. Die große Zahl der verschiedenen voltammetrischen Methoden und ihre oft nicht einheitliche Bezeichnung schafft bisweilen Verwirrung [58], deshalb ist in Abbildung 20 eine Übersicht über die wichtigsten Varianten gegeben.

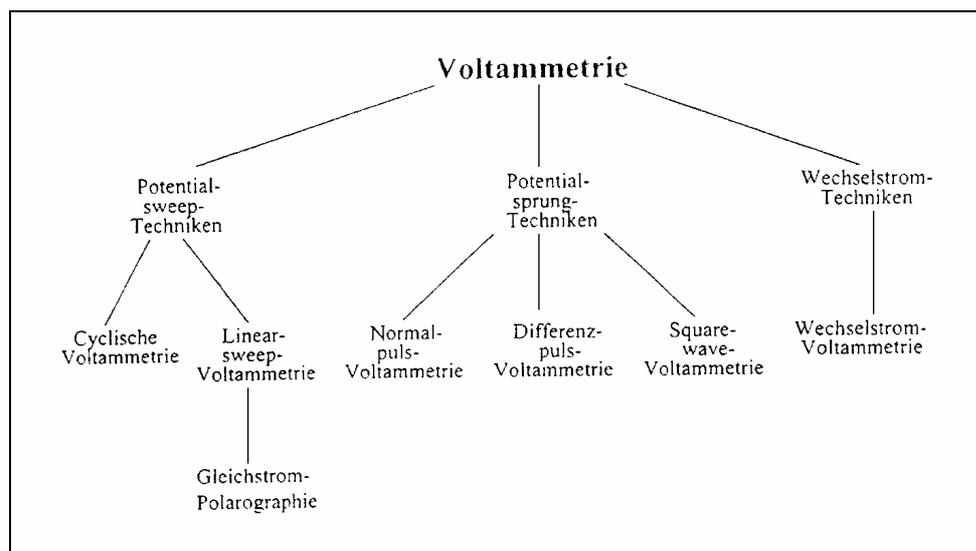


Abbildung 20: Übersicht über wichtige voltammetrische Analysenmethoden [54]

Allen voltammetrischen Analysenmethoden liegen die gleichen elektrochemischen Zusammenhänge zugrunde.

2.8.3.1. Allgemeine Grundlagen

An der Arbeitselektrode findet zwischen der Elektrode und dem Analyten ein Austausch von Ladungen statt. Der Vorgang $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ wird als Durchtrittsreaktion (Charge Transfer Reaction) bezeichnet und findet an der Phasengrenze der Elektrode statt. Die Lösungsschicht in der Nähe der Oberfläche der Elektrode ist nach Nernst die Diffusionsschicht δ . In ihr liegt der Analyt in einer von der Probenlösung und dem Verlauf der Durchtrittsreaktion abhängigen Konzentration vor. Der Transport erfolgt nur durch Diffusion. Abbildung 21 zeigt den Konzentrationsverlauf des Analyten in der Diffusionsschicht.

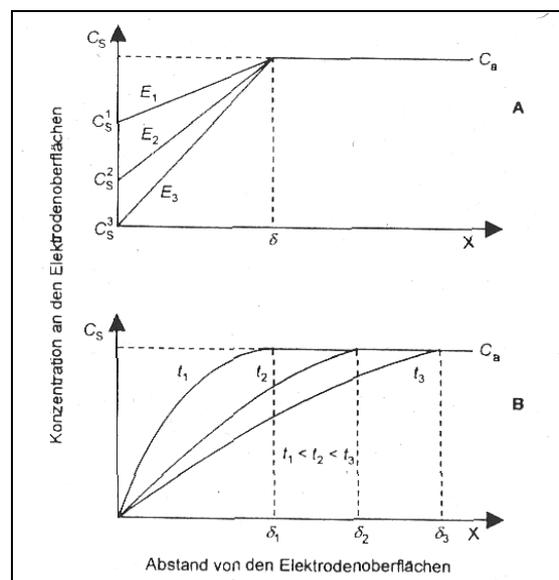


Abbildung 21: Konzentrationsabfall des Analyten in der Nernstschen Diffusionsschicht [59]

Die obere Graphik A beschreibt die Konzentrationsabnahme bei Variation der angelegten Spannung im Falle des stationären Zustands. Dieser stellt sich ein, wenn die Lösung bewegt wird. Teil B beschreibt den nicht stationären Zustand, wenn die Lösung nicht bewegt wird und infolge der stattfindenden Elektrodenreaktion die Diffusionsschicht immer mehr an Analyt „verarmt“ und breiter wird. C_A ist die Konzentration in der Lösung und C_S die Konzentration des Analyten an der Elektrodenoberfläche. [59]

Grundlage der voltammetrischen Methoden ist das Faradaysche Gesetz:

$$I = z F \left(\frac{dn}{dt} \right) \quad (86)$$

Die Stromstärke I als Maß für die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion hängt dabei von der Konzentration c ab gemäß :

$$I = z F A k_{ER} c \quad (87)$$

z : Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F : Faraday-Konstante, n : Stoffmenge des Analyten, t : Zeit, A : Elektrodenoberfläche, k_{ER} : Geschwindigkeitskonstante der Elektrodenreaktion.

Als elektrochemisch reversibel bezeichnet man Reaktionen, bei denen der Elektronenübergang (Durchtrittsreaktion) zwischen Analyt und Elektrodenmaterial viel schneller abläuft als die anderen, an der Reaktion beteiligten Prozesse. Die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion ist von dem Redox-Verhalten (Standardpotential) des Analyten abhängig gemäß:

$$k_{red} = k^0 \exp\left[-\frac{\alpha n F}{R T} (E - E_0)\right] \quad k_{ox} = k^0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} (E - E_0)\right] \quad (88)$$

Bei den signalerzeugenden Elektrodenreaktionen handelt es sich um Grenzflächenprozesse. In Gleichung (88) tritt mit der Faraday-Konstanten ein numerisch sehr großer Proportionalitätsfaktor auf. Damit genügen nur wenige elektroaktive, d.h. oxidierbare bzw. reduzierbare Analytspezies an der Elektrodenoberfläche, um ein auswertbares Stromsignal als Maß für die Analytkonzentration zu erzeugen. Ohne verfahrensintegrierte Anreicherungsprozesse ist mit voltammetrischen Methoden ein dynamischer Bereich von etwa 6 Größenordnungen (10^{-8} mol/L bis 10^{-2} mol/L) zu erreichen.

Die einzelnen voltammetrischen Methoden unterscheiden sich in der Form des Anregungssignals, genauer gesagt, der Potential-Zeit-Funktion.

2.8.3.2. Cyclische Voltammetrie (CV)

Bei der cyclischen Voltammetrie wird an die elektrochemische Zelle als Anregungssignal ein Potential in Dreiecksform angelegt. Die Spannung steigt linear bis zu einem Maximumwert an. Dann sinkt sie linear wieder auf den Anfangswert. In der Strom-Spannungs-Kurve erhält man peakförmige Signale. Aus der Anzahl, der Potentiallage und der Form der Stromsignale lassen sich wichtige Parameter zur Charakterisierung des Analyten wie Potentialbereich des Analytsignals, Anzahl der

im Redoxprozeß ausgetauschten Elektronen, die chemische Reversibilität und Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion ableiten.

Die cyclische Voltammetrie eignet sich zur Schnellcharakterisierung des Redoxverhaltens des zu untersuchenden Stoffes in einem weiten Potentialbereich. Sie wird deshalb auch als "elektrochemische Spektroskopie" bezeichnet.

Sie wird vorallem in der qualitativen Analyse von Redoxsystemen, die sich sowohl in einer Lösung als auch immobilisiert am Elektrodenmaterial befinden, eingesetzt. [60] In Abbildung 22 b hat der Analyt nur ein "Peakpotential". Es können aber auch mehrere solcher Minima und Maxima in der Kurve auftreten.

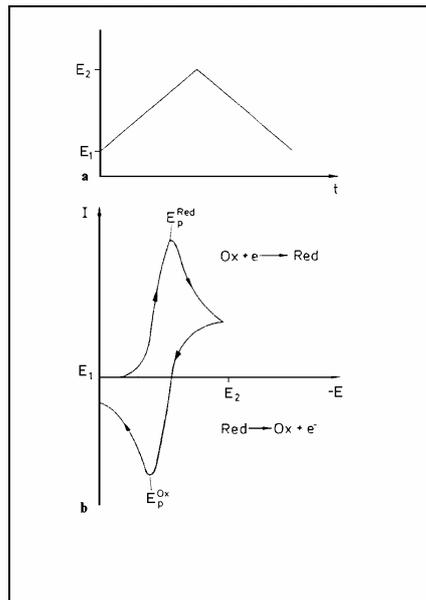


Abbildung 22 : Cyclische Voltammetrie : **a** : Anregungssignal ; **b** : Messkurve (schematisch)

2.8.3.3. Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV)

Die Linear-Sweep-Voltammetrie kann als "halbes CV-Experiment betrachtet werden, wie Abbildung 23 zeigt. Der resultierende Analysenstrom hat ein typisches Peakmaximum.

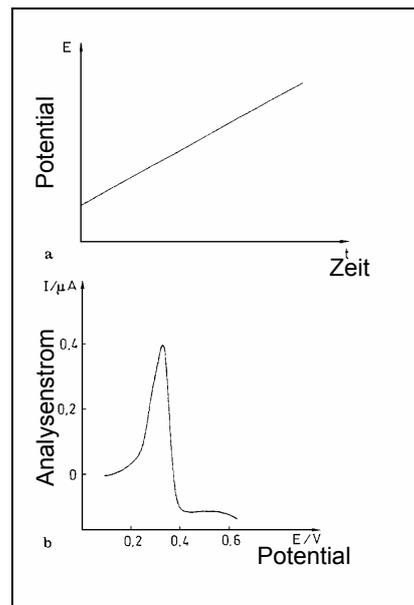


Abbildung 23 : Linear-Sweep-Voltammetrie : **a** : Anregungssignal ; **b** : Messkurve einer 0,1 millimolaren Pb(II)-Lösung an einer Hangig Mercury Drop Electrode (HMDE)

Ein linearer Potentialvorschub von 10-1000 mV/s dient als Anregungssignal. Die Peakhöhe des Analysensignals ist proportional der Konzentration c des Analyten
Es gilt die Randles-Sevcik-Gleichung:

$$I_p = 0,4463 z F A \left(\frac{zF}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} c \quad (89)$$

R : allgemeine Gaskonstante, T : Temperatur, v : Potentialvorschubgeschwindigkeit,
 D : Diffusionskoeffizient der reagierenden Spezies

Von Nachteil ist der relativ hohe Kapazitätsstrom I_c , der durch die vom Potential abhängigen Veränderungen der Struktur und Zusammensetzung der elektrochemischen Doppelschicht, welche sich an der Phasengrenze Elektrodenmaterial/Lösung ausbildet, verursacht wird. [61] Man bezeichnet den Kapazitätsstrom I_c auch als Doppelschichtladestrom oder nichtfaradayschen Strom. Die Höhe dieses Stromes hängt u.a. von der potentialabhängigen Doppelschichtkapazität der Grenzfläche, der Lage des Potentialmessbereichs relativ zum Nullladungspotential der Elektrodengrenzfläche, dem Widerstand der Lösung sowie linear von der Potentialvorschubgeschwindigkeit und der Elektrodenoberfläche ab. Da I_c bei der Messung mit erfaßt wird und zum konzentrationsunabhängigen Grundstrom beiträgt, kann bei niedrigen Analytkonzentrationen von etwa 10^{-5} mol/L der analytisch interessante Faraday-Strom I in der gleichen Größenordnung liegen.

Das Peaksignal verschwindet dann im Untergrund mit entsprechenden Konsequenzen für die Nachweisgrenze.

Trotz der hohen Nachweisgrenze und der schlechten Peakauftrennung durch sich überlagernde Redoxprozesse wurde die Technik in der Vergangenheit häufig eingesetzt, weil sich eine lineare Potentialänderung leicht durch relativ einfache Analogtechnik realisieren ließ. Durch die preiswert gewordene Digitaltechnik sind heute auch kompliziertere Anregungssignale möglich. Eine solche Weiterentwicklung ist die Staircase-Voltammetrie. Bei ihr wird anstelle einer linearen eine treppenförmige Potentialänderung mit kleinen Amplituden (1-5 mV) benutzt.

2.8.3.4. Gleichstrompolarographie (DCP)

Bei der Gleichstrompolarographie (DCP) wird eine Quecksilbertropfelektrode (DME, Dropping Mercury Electrode) mit ihrer definierten, gut reproduzierbaren Elektrodenoberfläche verwendet. Wegen der limitierten Nachweisstärke, etwa 10^{-5} mol/L, und des anwachsenden Kapazitätsstroms während des Tropfenwachstums wurde sie durch verbesserte Analysemethoden ersetzt.

Eine wesentliche Verbesserung stellt die Gleichstrom-Tast-Polarographie dar. Ein großer Teil des störenden Kapazitätsstroms wird dadurch eliminiert, dass man nur in einem kurzen Zeitraum (ca. 15-40 ms), gegen Ende des Tropfenlebens die Strommessung durchführt, da am Ende des Tropfenlebens die Wachstumsgeschwindigkeit des Quecksilbertropfens geringer wird und damit auch der Kapazitätsstrom. Abbildung 24 zeigt das Anregungssignal und das resultierende sigmoide Analysensignal dieser Analysetechnik.

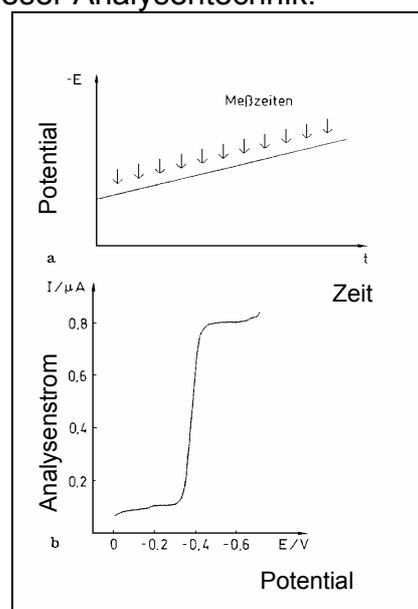


Abbildung 24 : Gleichstrom-Tast-Polarographie : a : Anregungssignal ; b : Messkurve einer 0,1 millimolaren Pb(II)-Lösung an einer Static Mercury Drop Electrode (SMDE)

Bei Anwendung einer statischen Quecksilbertropfenelektrode (SMDE, Static Mercury Drop Electrode) bleibt die Tropfenoberfläche während der gesamten Messung konstant, der Kapazitätsstrom wird weiter minimiert, weil er im Messzeitraum exponentiell und der interessierende Faraday-Strom mit $t^{-1/2}$ abnimmt. Dadurch wird das Nachweisvermögen um eine Größenordnung verbessert.

Eine weitere Verringerung des Kapazitätsstroms bringt der Einsatz der Staircase-Anregung. Durch Digitaltechnik ist die nötige Synchronisation mit dem Strommesszyclus erreicht. Die Analytkonzentration ist in einem weiten Konzentrationsbereich (bis ca. 10^{-2} mol/L) der Stufenhöhe direkt proportional.

2.8.3.5. Normalpuls-Voltammetrie (NPV)

Bei der Normalpuls-Voltammetrie besteht das Anregungssignal aus gleichmäßig aufeinander folgenden Spannungspulsen mit stetig ansteigender Potentialsprunghöhe. Das Anfangspotential E_0 wählt man so, dass es in einem Potential liegt, bei dem keine Elektrodenreaktion der zu untersuchenden Lösung stattfindet. Die Pulszeit wird möglichst kurz gewählt (ca. 50 ms). Die resultierende Strom-Spannungskurve hat sigmoidale Form, wie in Abbildung 25 dargestellt ist.

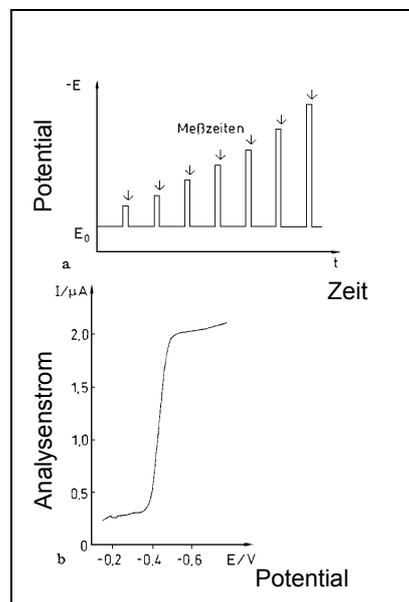


Abbildung 25 : Normalpuls-Voltammetrie : **a** : Anregungssignal ; **b** : Messkuve einer 0,1 millimolaren Pb(II)-Lösung an einer Static Mercury Drop Electrode (SMDE)

Die Stufenhöhe ist auch hier aufgrund des diffusionskontrollierten Grenzstroms (reversible Elektrodenreaktion) der Konzentration des Analyten proportional. Die Zeit (1-4 s) zwischen den Pulsen wird so gewählt, dass sich die bei E_0 herrschenden ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse in der Nähe der Elektrode einstellen. Es

wird dadurch im Vergleich zu Tast-Strom-Messungen ein um den Faktor 5-6 höherer Grenzstrom mit entsprechender Verbesserung der Nachweisgrenzen ($5 \cdot 10^{-7}$ mol/L) erreicht. [61]

2.8.3.6. Differenzpuls-Voltammetrie (DPV)

Bei der Differenzpuls-Voltammetrie besteht das Anregungssignal aus einer treppenförmigen, in einigen Fällen auch linearen, Potential-Zeit-Funktion, der periodisch Pulse konstanter Größe überlagert werden. Zusätzlich erfolgt noch eine Differenzbildung der einzelnen Ströme, die kurz vor und am Ende des überlagerten Pulses gemessen werden. In der Strom-Spannungskurve resultiert daraus ein peakförmiges Meßsignal wie Abb. 26 zeigt.

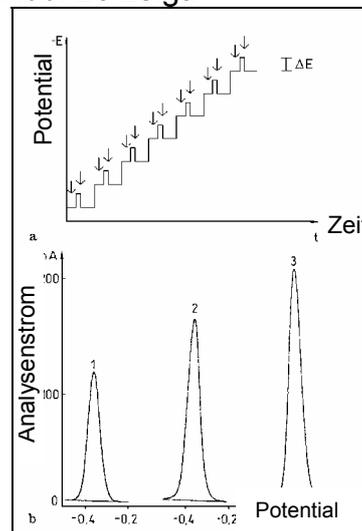


Abbildung 26 : Differenzpuls-Voltammetrie : **a** : Anregungssignal ; **b** : Messkurven von Pb(II) an einer Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) : Pb(II)-Konzentrationen : 1) $0,5 \mu\text{mol/L}$, 2) $0,75 \mu\text{mol/L}$, 3) $1 \mu\text{mol/L}$

Typische Meßparameter liegen bei 10-100 mV für die Pulshöhe ΔE , etwa 50 mV für die Pulsweite t_p , 0,5-5 s für die Pulsabstände und 1-10 mV/s für die Spannungsvorschubgeschwindigkeit.

Die Peakstromstärke I_p hängt wieder linear von der Analytkonzentration ab :

$$I_p = nFAc \left(\frac{D}{\pi t_p} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{(1-\sigma)}{(1+\sigma)} \right\} \quad \text{mit } \sigma = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT} \right) \text{ für reversible Systeme} \quad (90)$$

Das Peakpotential E_p liegt für kleine ΔE nahe am für viele anorganische Stoffe tabellierten polarographischen Halbstufenpotential $E_{1/2}$:

$$E_p = E_{\frac{1}{2}} - \frac{\Delta E}{2} \quad (91)$$

In der Routineanalytik verwendet man oft einen ΔE -Wert von 50 mV. Er stellt einen Kompromiß zwischen maximalem Peakstrom und einer ausreichenden Peakauflösung dar, denn nach Gl (90) steigt I_p mit wachsendem ΔE . Allerdings wächst auch die Signalbreite.

Die Nachweisgrenzen liegen mit etwa 10^{-7} mol/L niedriger als für die Normalpuls-Voltammetrie (NPV), da durch die Subtraktion der kapazitive Stromanteil noch einmal reduziert wird. Wegen der geringen Potentialabhängigkeit der Doppelschichtkapazität in dem kleinen Potentialbereich von ΔE ist außerdem der kapazitive Grundstrom vor und nach der Messung weitgehend konstant.

Aufgrund dieser Vorteile ist die Differenzpuls-Voltammetrie gegenwärtig die am meisten angewandte voltammetrische Methode. Berücksichtigt werden sollte jedoch, dass bei irreversiblen Reaktionen der Peakstrom erheblich geringer ausfällt als Gl. (90) angibt. Solche langsameren Reaktionen, wie sie in der analytischen Praxis oft vorkommen, verursachen zudem breitere Signalpeaks. Da die DPV- als auch die NPV-Experimente in einer erheblich kürzeren Zeitskala ablaufen als die Linear-Sweep-Experimente, sind die DPV und die NPV auch wesentlich empfindlicher gegenüber kinetischen Effekten an den Elektroden.

2.8.3.7. Square-Wave-Voltammetrie (SWV)

Bei der Square-Wave Voltammetrie stellt das Anregungssignal eine Rechteckspannung dar, die einer treppenförmigen Potential-Zeit-Funktion überlagert wird. Jeweils am Ende eines Vorwärts- bzw. Rückwärtspulses eines Square-Wave-Zyklus werden kurzzeitig die Stromstärken gemessen und voneinander subtrahiert. Die Stromdifferenz liefert im Strom-Spannungsdiagramm in Abhängigkeit vom Treppenpotential ein peakförmiges Analysensignal, wie Abbildung 27 zeigt.

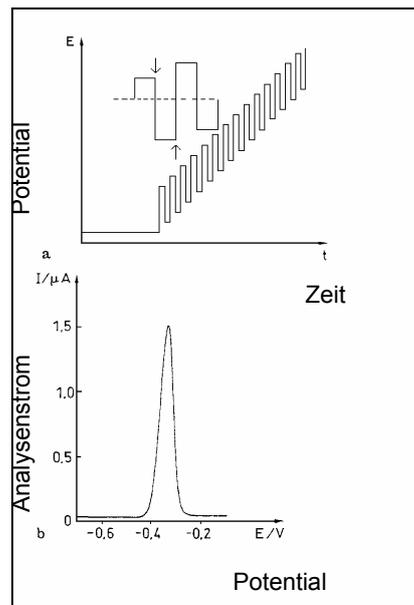


Abbildung 27 : Square-Wave-Voltammetrie : **a** : Anregungssignal ; **b** : Messkurve einer 10 μ molaren Pb(II)-Lösung an einer Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)

Die Höhe des Analysenpeaks ist ein Maß für die Konzentration des Analyten. Die meisten experimentellen Parameter werden oft ähnlich der Differenzpuls-Voltammetrie (DPV) gewählt. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit ist jedoch aufgrund der Square-Wave-Frequenzen im Bereich von 1-100 Hz höher. Die Nachweisgrenzen liegen mit 10^{-7} mol/L in der gleichen Größenordnung wie bei der DPV.

Der wesentliche Vorteil der Methode liegt in der erheblich höheren Geschwindigkeit der Messung, da die Oberflächen z.B. von Festelektroden nur sehr kurz der Analysenreaktion ausgesetzt sind, so dass stattfindende Interferenzprozesse und damit verbundene Veränderungen der Elektrodenoberfläche weniger stören. Dies wirkt sich nicht so sehr auf den Probendurchsatz aus, es ermöglicht aber für bestimmte Problemstellungen eine hinreichend schnelle Voltammetrie, z.B. für die Aufnahme von Strom-Potential-Zeit-Profilen bei der Fließinjektionsanalyse oder der HPLC. Außerdem kann eine kinetische Diskriminierung gegenüber irreversiblen Störreaktionen wie der Sauerstoffreduktion erreicht werden. Für spezielle methodische Entwicklungen läßt sich auch die separate Messung der Oxidations- und Reduktionsströme ausnutzen. [60] Da die Square-Wave-Voltammetrie heute in den meisten kommerziell erhältlichen Gerätesystemen integriert ist, findet die Methode eine immer häufigere Anwendung.

2.8.3.8. Wechselstrom-Voltammetrie (ACV)

Bei der Wechselstrom-Voltammetrie (ACV) [60] dient eine sich linear ändernde Gleichstromspannung, der eine sinusförmige Wechselspannung kleiner Amplitude überlagert wird, als Anregungssignal. Die Frequenzen liegen i.a. bei 10-1000 Hz und die Peak-zu-Peak-Amplituden ΔE_{ac} zwischen 4-20 mV.

Für beide Redox-Zustände des Analyten stellen sich entsprechend der angelegten Gleichspannung an den Elektroden mittlere Grenzflächenkonzentrationen ein, welche dem Störsignal kleiner Amplitude ausgesetzt werden. Der daraus resultierende Strom enthält Gleich- und Wechselstromanteile. Abbildung 28 zeigt Anregungs- und resultierendes Analysensignal.

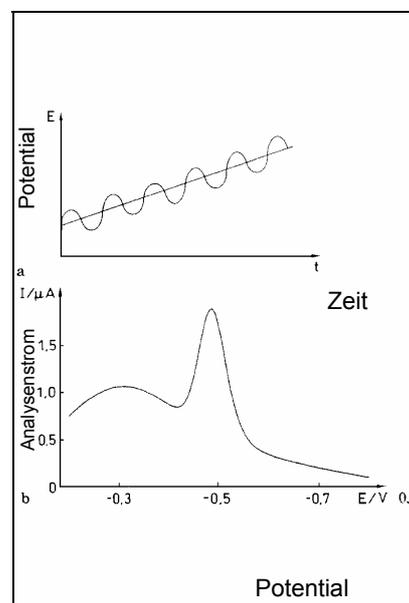


Abbildung 28 : Wechselstrom-Voltammetrie : **a** : Anregungssignal ; **b** : Messkurve von einer 0,1 millimolaren Cd(II)-Lösung an einer Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)

Als Funktion der angelegten Gleichspannung wird entweder der gesamte Wechselstrom oder besser die Wechselstromkomponenten bei bestimmten Phasenverschiebungen des Störsignals registriert. Die Methode heißt dann phasenselektive Wechselstrom-Voltammetrie, dabei wird das unterschiedliche Verhalten von ohmschen und kapazitiven Widerständen im Wechselstromkreis ausgenutzt. Dadurch wird eine Trennung von faradayschen und kapazitiven Strömen möglich und Nachweisgrenzen von ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L für reversible Redoxsysteme erreicht. Der Peakstrom hängt für reversible Systeme und kleinen Wechselspannungsamplituden linear von der Analytkonzentration ab :

$$I_p = cn^2 F^2 A(2\pi f D)^{\frac{1}{2}} \frac{\Delta E_{ac}}{4RT} \quad (92)$$

Ist die Analytreaktion durch einen langsamen Elektronentransfer gekennzeichnet, können die ACV-Signale wesentlich unter den mit Gl. (92) abgeschätzten Werten liegen. Dadurch werden aber auch die irreversiblen Interferenzprozesse, wie die Sauerstoffreduktion, unterdrückt. Bei besonders schnell reagierenden Analytspezies ist es oft günstig, den Wechselstrom bei der doppelten Anregungsfrequenz zu messen. Durch die sogenannte Oberwellenvoltammetrie (Messung der zweiten Harmonischen) können in einigen Fällen eine bessere Kapazitätsstromseparation und damit niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden. [62]

2.8.3.9. Stripping-Voltammetrie

Bei der Stripping-Voltammetrie wird der Analyt an der Elektrode angereichert und anschließend während der eigentlichen Messung wieder elektrochemisch aufgelöst ("stripping").

Die verschiedenen Techniken der Stripping-Voltammetrie unterscheiden sich in der Natur des Anreicherungs- bzw. Auflösungs Vorgangs.

Die anodische Stripping-Voltammetrie (ASV) eignet sich gut zur Spurenbestimmung von Schwermetallionen. Der Analyt wird zur Anreicherung bei einem konstanten Arbeitspotential aus einer gerührten Lösung an der Elektrode über einen bestimmten Zeitraum (10-1800 s, je nach Konzentration) reduziert. Da dies meist an einer Quecksilberelektrode geschieht, bildet sich das entsprechende Amalgam und der Analyt reichert sich an der Elektrodenoberfläche an. Anschließend wird der Rührer abgeschaltet und nach einer kurzen Beruhigungsphase das Potential in positive Richtung bei Anwendung der Linear-Sweep-, Differenzpuls- oder Square-Wave-Voltammetrie geändert. Abbildung 29 zeigt beispielhaft das Anregungssignal und das resultierende Analysensignal für die Difference Pulse Anodic Stripping Voltammetrie (DPASV). [63]

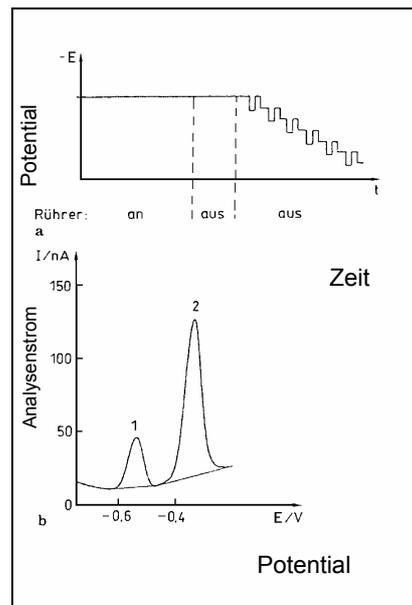


Abbildung 29 : Anodische Stripping-Voltammetrie : a : Anregungssignal mit DPV-Detektion ; b : Messkurve einer Lösung mit 1) 10 nmol/L Cd(II) und 2) 30 nmol/L Pb(II)

Durch das *in situ* Zweischrittverfahren werden extrem niedrige Nachweisgrenzen (bis zu 10^{-12} mol/L) möglich. Bei der Oxidation und Auflösung des Metalls erhält man ein peakförmiges Signal.

Die Peakhöhe hängt von der Konzentration des angereicherten Metalls ab. Die angereicherte Metallkonzentration wiederum ist bei adäquater Wahl der experimentellen Parameter wie Elektrodenfläche, Anreicherungszeit und Rührereffekt usw. proportional der ursprünglichen Analytkonzentration in der Messlösung.

Mit der ASV-Technik lassen sich praktisch alle amalgambildenden Metalle, z.B. Bi, Cd, Cu, Pb, Tl, oder Zn gut bestimmen.[60] [64] [65]

In neuerer Zeit wurden Stripping-Verfahren entwickelt, die auf einer Anreicherung auf der Elektrodenoberfläche durch Adsorption des Analyten beruhen (AdsV). Auf diese Weise können auch Ionen erfaßt werden, die aufgrund ungünstiger chemisch irreversibler Elektrodenreaktion mit der ASV nicht messbar sind, z.B. Al, Co, Cr, Fe, La, Mo, Ni, Pt, Ti, U und V. [63] [66] Bei dieser adsorptiven Stripping-Voltammetrie (AdsV) werden die Analytspezies i.a. bei konstantem Elektrodenpotential als Chelatkomplexe, die sich nach Zugabe entsprechender grenzflächenaktiver Liganden bilden, angereichert. Die Quantifizierung der Analytkomplexe erfolgt über die Messung der elektrochemischen Reduktion mittels Linear Sweep Voltammetrie (LSV), Difference Pulse Voltammetrie (DPV) oder Square Wave Voltammetrie (SWV) bei negativen Potentialvorschub. Katalytische Prozesse können während der Messung zu erheblichen Signalverstärkungen führen, z.B. bei der Bestimmung von

Co [68] oder Pt. [67] Auch mit der ASV bestimmbare Elemente können unter Umständen besser erfaßt werden, z.B. Cu, Sb oder Sn. Dies liegt hauptsächlich daran, dass die Anreicherung in Form einer Monoschicht und nicht als Verteilung im Elektrodenmaterial stattfindet. Dadurch können erheblich größere Anreicherungsfaktoren erzielt werden. Es wird aber auch der dynamische Bereich auf etwa zwei Größenordnungen eingeschränkt, weil höhere Analytkonzentrationen bewirken, dass die Anreicherung im konzentrationsunabhängigen Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme stattfindet. Durch sorgfältiges Anpassen aller experimentellen Parameter an die Problemstellung läßt dieses aber umgehen.

In komplexeren Matrices können organische, grenzflächenaktive Begleitkomponenten aufgrund von Konkurrenzeffekten schon in geringsten Konzentrationen stören.

Die AdSV wird vor allem in der organischen Elektroanalytik bei der Untersuchung von biochemisch interessanten Verbindungen und Pharmaka eingesetzt. [68] [69]

Die Bestimmung von Metallkomplexen wird in der Literatur manchmal auch als kathodische Stripping-Voltammetrie (CSV) bezeichnet, weil das Messsignal durch die vorgeschaltete Reduktion erst entstehen kann. Bei der konventionellen CSV findet die Anreicherung durch eine Oxidation unter Bildung eines unlöslichen Films auf der Elektrode statt. Die anschließende Bestimmung erfolgt reduktiv. Die Methode wird hauptsächlich für Analytspezies angewendet, die mit Quecksilber unlösliche Salze bilden, z.B. Halogenide, Pseudohalogenide und Thiole. [70]

Die in dieser Arbeit verwendeten Analysenmethoden zur Speziation von Arsen, Eisen, und Uran in Wasserproben des Muldesystems gehören zur CSV.

2.8.3.10. Instrumentation

Den typischen Aufbau der heute gebräuchlichen Geräte beschreibt Abbildung 30.

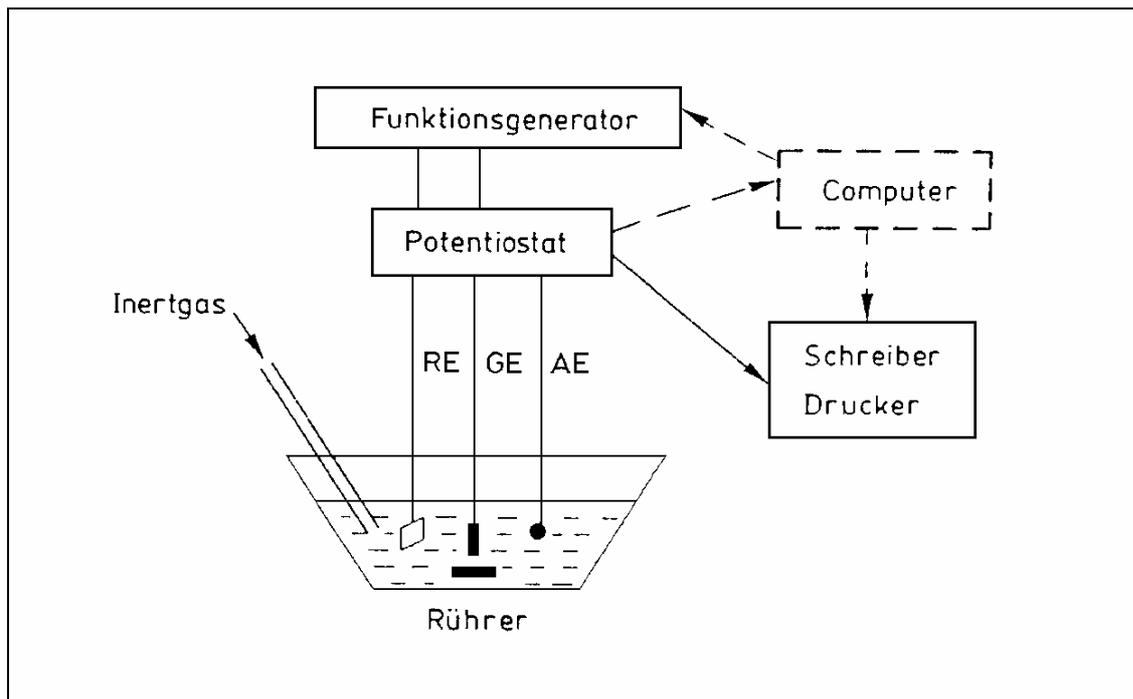


Abbildung 30 : Prinzip einer voltammetrischen Meßanordnung (3-Elektrodenteknik)

Durch die Einführung der Mikroelektronik hat sich die Geräteausstattung für elektrochemische Analysemethoden verändert und verbessert. Zum Standard gehören heute computergestützte Messsysteme, die dem Analytiker ein ganzes Spektrum an verschiedenen Analysemethoden zur Verfügung stellen. Ein auf Digitaltechnik beruhender Funktionsgenerator erzeugt verschiedenartige Spannungsfunktionen, wie sie für die verschiedenen voltammetrischen Anwendungen typisch sind. Für die Qualität des Messsystems entscheidend ist der Potentiostat, der die Spannungskontrolle zwischen Referenz- und Arbeitselektrode gewährleistet. Außerdem mißt er den entstehenden Strom, der dann über einen Stromspannungswandler in ein Spannungssignal umgesetzt und verstärkt wird. Der Potentiostat beruht noch auf Analogtechnik. Durchgesetzt hat sich die 3-Elektrodenteknik. In die Messlösung tauchen die Referenzelektrode (in wässr. Lösung Kalomel- oder Ag/AgCl-Elektrode), die Arbeitselektrode und die großflächige Gegenelektrode. Bei dieser Anordnung wird die als Potentialbezugspunkt dienende Referenzelektrode nicht vom Strom durchflossen und damit Polarisierungseffekte ausgeschlossen. An der Gegenelektrode (meist aus relativ inerten Materialien wie Pt oder Glaskohlenstoff) laufen die der Messreaktion entgegengesetzten Redoxprozesse unter einer nur kleinen Überspannung ab. Die Arbeitselektrode kann verschieden aufgebaut sein .

Die kommerziell erhältlichen Kompaktgeräte werden im Allgemeinen über Personalcomputer gesteuert. Die Systeme unterscheiden sich in der Software, der Anzahl integrierter voltammetrischer Methoden und variierbarer experimenteller

Parameter (Wartezeiten, Strom-Messzeiten, Vorpolarisationspotentialen usw.) sowie in den Auswertemöglichkeiten und der elektronischen Datenverarbeitung.

2.8.3.10.1. Arbeitselektroden

Der wichtigste und kritischste Teil der voltammetrischen Meßanordnung ist die Arbeitselektrode. Weil an der Grenzfläche Lösung/Elektrode die signalbildenden Prozesse ablaufen, kommt der Struktur und Stabilität dieser Grenzfläche entscheidende Bedeutung zu. Das Material, die geometrische Form und die Oberflächenbehandlung sowie die Wartung haben einen dominierenden Einfluß auf die Bestimmbarkeit des Analyten hinsichtlich der Selektivität, Empfindlichkeit, Nachweisstärke und Reproduzierbarkeit. Die Abbildung 31 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Elektrodenmaterialien :

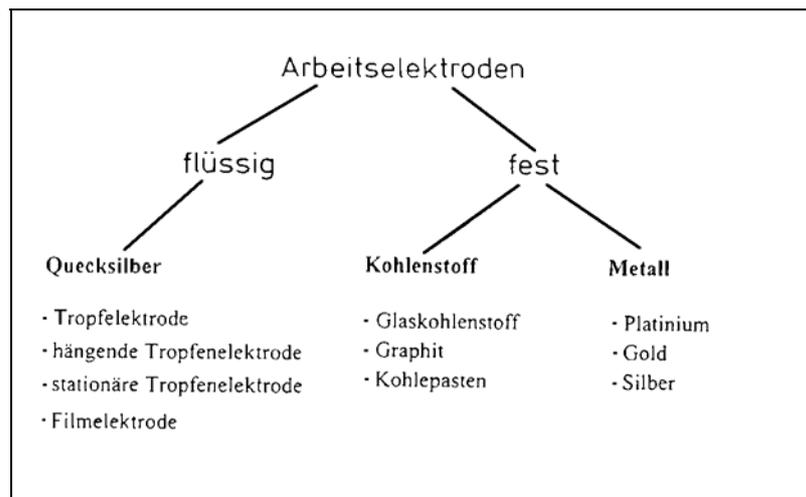


Abbildung 31 : Voltammetrisch wichtige Elektrodenmaterialien

2.8.3.10.1.1. Quecksilberelektroden

Quecksilberelektroden werden besonders in der Routineanalytik von Schwermetallen eingesetzt. Vorteilhaft wirken sich eine definierte, homogene Elektrodenoberfläche, die sich leicht reproduzieren läßt, sowie die hohe Wasserstoffüberspannung aus. Deshalb existiert ein relativ großer Potentialbereich, in dem gearbeitet werden kann. Er liegt bei ca. 0,1 V bis etwa -1,8 V gegen die gesättigte Kalomelektrode gemessen. Nachteile bestehen im begrenzenden Potentialbereich für Oxidationsreaktionen, in der mechanischen Instabilität des Quecksilbertropfens und im Umgang mit einem potentiell toxischen Stoff. Jedoch ist heute bei der kompakten

und abgeschlossenen Bauweise der Elektroden sowie der ganzen Messanordnung der gefahrlose Umgang unter Beachtung der üblichen Arbeitsvorschriften kein Problem. Es gibt verschiedene Arten von Quecksilberelektroden.

Die klassische Quecksilbertropfelektrode (DME), bei der ständig Quecksilber aus einer Glaskapillare tropft, ist noch weit verbreitet. Sie läßt sich ohne großen Aufwand herstellen. Vorteilhaft ist ihre sich ständig erneuernde Oberfläche. Dadurch ist ihr Einsatz besonders in jenen Fällen günstig, in denen die Elektrode nach einiger Zeit durch Interferenzstoffe (grenzflächenaktive Matrixkomponenten, unlösliche Produkte aus Nebenreaktionen) bedeckt wird. Der Einsatz in der Spurenanalytik wird aber eingeschränkt durch die sich während der Messung ändernde Tropfenoberfläche und der begrenzende Lebensdauer des Tropfens. Deshalb entwickelte man die hängende Quecksilbertropfenelektrode (HMDE) und dann die statische Quecksilbertropfenelektrode (SMDE). Sie kombiniert die Merkmale der DME und der HMDE, indem durch ein elektronisch steuerbares Ventil der Austritt einer bestimmten Quecksilbermenge kontrolliert erfolgt und während der Messung die Elektrodenoberfläche konstant bleibt. Nach jedem Messpunkt wird der Tropfen abgeschlagen und danach wieder neu gebildet, um Interferenz- und Memoryeffekte zu vermeiden.

Bei der Stripping-Voltammetrie wird die Quecksilberfilmelektrode (Mercury Film Electrode, MFE) verwendet. Man stellt diese Elektrode durch elektrochemische Abscheidung eines dünnen Quecksilberfilms auf einem elektrisch leitenden Substrat wie Glaskohlenstoff, Platin, Gold oder Iridium her. Die Erzeugung dieses Films kann in situ während der Messung durch Zugabe von Hg^{2+} zur Meßlösung oder vorher in einer separaten Zelle erfolgen. Im allgemeinen ist die MFE der HMDE bei der Stripping-Voltammetrie überlegen, weil sie eine bessere mechanische Stabilität, schärfer ausgebildete Stripping-Peaks und niedrigere Nachweisgrenzen bietet. Im Routineeinsatz kann jedoch bei der HMDE die Oberfläche viel schneller und einfacher erneuert werden. Bei Kohlenstoffelektroden kommt es z.B. sehr auf die Vorbehandlung der Elektroden und auf eine auf die Problemstellung angepaßte Abscheidungsprozedur an, weil häufig eher diverse kleine Quecksilbertröpfchen als ein homogener Quecksilberfilm auf der Oberfläche erzeugt wird. Bei der Goldelektrode kann die Amalgambildung unerwünschte elektrochemische Eigenschaften verursachen und die Reproduzierbarkeit verringern. Trotzdem kann bei entsprechender Handhabung der Einsatz der MFE im extremen Spurenbereich ($> 10^{-10}$ mol/L) sinnvoll sein.

2.8.3.10.1.2. Metallische Festelektroden

Metallische Festelektroden bestehen meist aus Gold oder Platin und werden vorwiegend zur Messung von Oxidationsreaktionen eingesetzt. Die Edelmetalle sind für diesen Zweck ausreichend inert. Der praktische Einsatz wird jedoch durch Wasserstoff- bzw. Sauerstoffbildung, die Entstehung von Oxidschichten oder andere Oberflächeneffekte eingeschränkt. Die Elektrodenoberfläche muß daher regelmäßig, oft sogar zwischen den Messzyklen, behandelt werden, um reproduzierbare Verhältnisse zu gewährleisten. Die Entfernung von fest anhaftenden Anlagerungen erreicht man am besten durch Polieren. Daran schließen sich noch chemische und elektrochemische Reinigungsprozeduren an, die für die analytischen Meßbedingungen (Lösungsmittelzusammensetzung, Potentialbereich usw.) ständig zu verbessern sind. [71] Deshalb sind Festelektroden häufig Scheibenelektroden mit chemisch inertem Isoliermaterial wie PEEK oder Kel-F als Zylindermantel. Weil für die Handhabung der Elektrode sehr viel Erfahrung und experimentelles Geschick gehört, sind Festelektroden in der Routineanalytik noch nicht sehr verbreitet.

2.8.3.10.1.3. Kohlenstoffelektroden

Als Material für Kohlenstoffelektroden dienen hauptsächlich Graphit, Kohlepasten oder Glaskohlenstoff. [72] [73] Die Glaskohlenstoffelektroden erschließen wegen ihres breiten Potentialbereichs (in wässr. Lösung von -1,5 V bis + 1,5 V gegen Kalomel) und wegen ihrer glatten Oberfläche vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Glaskohlenstoff ist das am meisten verwendete Elektrodenmaterial in elektrochemischen Durchflußzellen. Der Ablauf der Elektrodenprozesse wird durch die Oberflächenbehandlung so stark beeinflusst, dass die entsprechende Vorbehandlung oftmals über das Auftreten von Signalen und deren Form entscheidet.

Kohlepastelektroden bestehen aus Graphitpulver und einem organischen Bindemittel wie Nujol. Sie besitzen einen sehr niedrigen Grundstrom, werden in wässriger Lösung in einem Potentialbereich von -0,8 V bis +1,0 V, gegen die Kalomelelektrode gemessen, verwendet. Bei dieser Art von Elektrode können auch Modifizierer wie z.B. Chelatbildner zugesetzt werden, die die Elektrode für bestimmte Analytspesies selektiver zu machen. [74]

Man spricht dann von modifizierten Elektroden. Bei ihnen werden die Oberflächen so modifiziert, dass eine Selektivitätserhöhung und/oder niedrigere Nachweisgrenzen durch eine chemische Voranreicherung an der Elektrode oder eine Elektrokatalyse der voltametrischen Bestimmungsreaktion erreicht werden. [75] Auch die

Lebensdauer der Arbeitselektrode lässt sich auf diese Weise verlängern. Die Modifizierungstechniken sind vielfältig. Sie reichen von der Anbringung von Membranen mit physikalischer Siebwirkung oder Ionentauschereigenschaften vor die Elektrode bis hin zu unterschiedlichen Verfahren zur Immobilisierung des Modifiers an der Grenzfläche durch Adsorption, chemische Bindung zu Oberflächengruppen des Oberflächematerials, Einschluß in Gel- oder Polymerschichten oder chemische Vernetzung der Moleküle. An diesen polymermodifizierten Elektroden lassen sich z.B. Metallionen chemisch anreichern. [76] Die chemische Anreicherung lässt sich auch durch an der Elektrodenoberfläche immobilisierte biologische Komponenten realisieren. [77] Heute sind sie in der Routineanalytik kaum vertreten.

2.8.3.10.1.4. Mikroelektroden

Klassische Mikroelektroden besitzen eine Oberfläche im mm^2 -Bereich. Der Stofftransport erfolgt bei diesen näherungsweise planaren Elektroden durch lineare Diffusion. Die elektroanalytische Messung mit wesentlich kleineren Elektroden gewinnt aber zunehmend an Bedeutung. [78] [79] Bei ihnen liegt mindestens eine räumliche Dimension im Mikrometerbereich oder darunter. Es gibt inzwischen unterschiedliche Elektrodendesigns : Scheiben-, Band-, Ring-, oder Hg-Tropfenelektroden. Bei ihnen ist der Stofftransport durch das zusätzliche Auftreten von nicht-linearer (sphärischer) Diffusion erhöht. Die Mikroelektroden erschließen der analytischen Voltammetrie eine Reihe interessanter Möglichkeiten wie die Vermeidung des Rührens in der Anreicherungsphase bei der anodischen Stipping-Voltammetrie bzw. die Messung mit extrem kleinen Probenvolumina oder in Lösungen sehr geringer Leitfähigkeit. Außerdem kann das Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund stark veringertes Kapazitätsstromanteile verbessert werden. Auch die Möglichkeit von *in vivo* Messungen steht offen. Gleiches gilt für elektrochemische Durchflußdetektoren. Gegen einen breiteren analytischen Einsatz sprechen zur Zeit noch Probleme bei der Messung der extrem kleinen Ströme im Pikoampere-Bereich und darunter, die aufwendige Herstellung und die mechanische Reinigung.

2.8.3.10.2. Lösungsmittel und Leitelektrolyte

Das in der Elektrochemie am häufigsten verwendete Lösungsmittel ist Wasser. Aber auch andere polare Solventien wie Methanol, Ethanol, Acetonitril, DMF, oder DMSO können für die analytische Bestimmung von anorganischen Komplexen bzw. metallorganischen Verbindungen eingesetzt werden. Vor Messungen im

Potentialbereich $E < -50$ mV (gegen die Kalomelektrode) muß der in Lösung vorhandene Sauerstoff durch Spülen mit Stickstoff oder Argon entfernt werden.

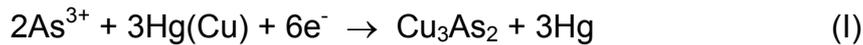
Um eine ausreichende Leitfähigkeit der Lösung zu gewährleisten, wird häufig ein Elektrolyt zugesetzt. Er sollte in einer Konzentration von 0,1 mol/L, mindestens aber in einem 100-1000-fachen Überschuß gegenüber dem Analyten vorliegen. Dadurch werden Migrationseffekte und eine Änderung der elektrochemischen Doppelschicht während der Messung minimiert. Man verwendet hauptsächlich anorganische Säuren und Salze wie Chloride, Nitrate, Sulfate, Perchlorate bzw. Puffergemische. Bei der Wahl des Elektrolyten muß auf Störeinflüsse geachtet werden. Der Elektrolyt kann z.B. durch chemische Reaktion (Komplexbildung) stören, durch elektrochemische Zersetzungsreaktion den messbaren Potentialbereich einschränken oder durch spezifische Adsorptionseffekte (z.B. Halogenide) [80] in die Elektrodenreaktion eingreifen. Die Nachweisgrenze wird in der Spurenanalytik häufig durch die Reinheit des Leitelektrolyten begrenzt.

2.8.3.11. Speziationsuntersuchungen mit Hilfe voltammetrischer Methoden

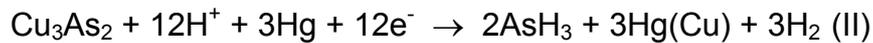
Für das Reaktionsverhalten von Schwermetallionen in wässriger Phase ist die Oxidationsstufe von besonderer Bedeutung. Voltammetrische Methoden eignen sich dafür besonders, da das Anreicherungspotential, bei dem die zu untersuchende Spezies an der Arbeitselektrode abgeschieden wird, vom Oxidationszustand abhängt. Auch das Komplexierungsvermögen wird durch den Oxidationszustand beeinflusst. Deshalb wird häufig bei voltammetrischen Bestimmung ein Komplexbildner eingesetzt, der selektiv mit einer Oxidationsstufe des Analyten reagiert. Der gebildete Komplex kann anschließend mit einem entsprechend gewählten Abscheidopotential an der Elektrode angereichert und danach elektrochemisch vermessen werden.

2.8.3.11.1. Speziation von Arsen

Zur Speziation von Arsen wird selektiv die Oxidationsstufe +III von Arsen bestimmt. Arsen(III) wird dabei als intermetallische Verbindung mit Kupfer am Quecksilbertropfen abgeschieden [53] [81], da Arsen in Quecksilber sehr schwer löslich ist. Der Anreicherungs Vorgang läuft nach folgender Reaktion ab :



Nach der Anreicherung werden die Strom-Spannungskurven in kathodischer Richtung aufgenommen (CSV : Cathodic Stripping Voltammetry). Dabei wird das als Cu_3As_2 abgeschiedene Arsen bis zur Oxidationsstufe -3 reduziert :



Das Peakpotential liegt bei etwa 0,78 mV. Die Kalibrierkurven sind in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ linear. Bei höheren Konzentrationen lassen sich wegen der vollständigen Bedeckung der Elektrodenoberfläche keine linearen Kalibrierkurven mehr erhalten. Durch Verkürzung der Anreicherungszeiten ist aber eventuell eine Erweiterung des Arbeitsbereichs möglich. Bei sehr hohen As^{5+} -Überschüssen kann dieses bei der Aufnahme der Strom-Spannungskurven stören.

Zur Bestimmung von As^{5+} wird dieses mit Na_2SO_3 zu As^{3+} reduziert und über den Gesamtarsengehalt als Differenz zum As^{3+} -Gehalt bestimmt.

Eine andere empfindliche voltammetrische Methode ist die Bestimmung von As^{3+} mit Hilfe einer rotierenden Goldelektrode. Dabei wird Arsen[III] im Anreicherungsschritt als Arsenfilm abgeschieden. Anschließend wird es anodisch wieder aufgelöst (DPASV : Difference Pulse Anodic Stripping Voltammetry) [82]. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Auflösestrom (Peakhöhe) und der As^{3+} -Konzentration. As^{5+} ist bei diesen Bedingungen elektroinaktiv. Durch Reduktion von As^{5+} mit Na_2SO_3 oder SO_2 kann wiederum der Gesamtgehalt bestimmt und durch Differenzbildung auf die Anteile der Arsenspezies geschlossen werden.

Prinzipiell ist auch eine direkte Bestimmung von As^{5+} auf elektrochemischen Wege in schwefelsauren Milieu in Gegenwart von Mannitol möglich. Die oxidierende Wirkung der Schwefelsäure verändert aber das ursprüngliche $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ -Gleichgewicht in unbekannter Weise. [83]

2.8.3.11.2. Speziation von Eisen

Eine Möglichkeit zur Unterscheidung der Oxidationstufen +II und +III des Eisen ist die adsorptionvoltammetrische Bestimmung mit Solochromviolett RS, da nur Fe^{3+} mit dem Reagenz einen Komplex bildet, der an der Quecksilbertropfenelektrode angereichert werden kann. [84] Der pH-Wert sollte bei etwa 4,6 liegen. Da die zu

untersuchenden Grubenwässer genau in diesem pH-Bereich liegen, kann im günstigsten Fall sogar auf einen Puffer verzichtet werden. Im allgemeinen wird ein Anreicherungspotential von -300 mV verwendet. Nach der Anreicherung wird eine Strom-Spannungskurve in kathodischer Richtung aufgenommen (CSV : *Cathodic Stripping Voltammetry*). Die Kurven werden am Besten im *Difference-Pulse-Mode* aufgenommen. Das Peakpotential liegt bei etwa -0,45 V. Durch Variation der Anreicherungszeit kann das Verfahren auch an die in Grubengewässern enthaltenen hohen Eisenkonzentrationen angepaßt werden.

Zur Erhöhung der Genauigkeit der Analyse wird im Allgemeinen eine Standardaddition durchgeführt. Um Fe^{2+} zu bestimmen, wird nach der Fe^{3+} -Bestimmung durch die Analysenlösung ein Luftstrom geleitet und Fe^{2+} zu oxidiert. Differenzbildung liefert dann die Gehalte an Fe^{2+} und Fe^{3+} .

Eisen[III] kann auch als Komplex mit Catechol (Brenzkatechin) an der stationären Quecksilberelektrode abgeschieden werden. Hierbei ist aber die Komplexbildung mit den unterschiedlichen Oxidationsstufen nicht sehr selektiv. Außerdem muß für die Bestimmung der pH-Wert auf 7 geändert werden, was unter Umständen das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis verändert. Die Methode ist damit für die Untersuchung von Grubenwässern ungeeignet.

2.8.3.11.3. Speziation von Uran

Bei der Bestimmung der Oxidationsstufen Uran(IV) und Uran(VI) wird letzteres als UO_2^{2+} durch eine adsorptiv-stripping Methode an der hängenden, stationären Quecksilberelektrode mit 2,5-Dichlor-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon (Chloranilsäure) als Komplexbildner selektiv bestimmt. [85] Uran(VI) wird dabei adsorptiv angereichert und im kathodischen Bestimmungsschritt zu U(V) reduziert.

Optimale Versuchsbedingungen liegen bei einem Anreicherungspotential von 90 mV bei Anreicherungszeiten von 60 bis 240 Sekunden. Der Arbeitsbereich reicht von 30 $\mu\text{g/L}$ bis etwa 4 $\mu\text{g/L}$ U(VI). Bei einem pH-Wert von 2,4 liegt die Peakspannung im kathodischen Abreicherungs-schritt bei etwa -70 mV. Die Startspannung im Scanschritt beträgt 50 mV, die Endspannung -200 mV. Mit dem Verfahren können auch höhere Gehalte von etwa 40 $\mu\text{g/L}$ bis 500 $\mu\text{g/L}$ bestimmt werden, wenn man auf den Anreicherungs-schritt verzichtet und direkt den kathodischen Scanschritt durchführt.

Führt man die Bestimmung mit der tropfenden, stationären Elektrode (DPP, Difference Pulse Polarography) durch, erweitert sich der Arbeitsbereich auf bis zu 1,5 mg/L. Hohe Eisenkonzentrationen stören nicht. Es kann bis zu einem molaren Verhältnis von $\text{Fe}/[\text{U}] = 1000$ gearbeitet werden.

Es können auch andere Komplexbildner zur adsorptionsvoltammetrischen Bestimmung eingesetzt werden. Kupferron (N-Nitrosophenylhydroxylamin) und Oxin (8-Hydroxychinolin) sind hier zu nennen [86]. Sie sind jedoch empfindlicher gegenüber organischen und anorganischen Stoffen als Chloranilsäure.

Für die Bestimmung von U(IV) ist kein elektrochemisches Verfahren bekannt. Eine Speziierung ist aber über eine Differenzbildung möglich, indem erst der U(VI)-Gehalt (Standardaddition) in einer sauerstofffreien Probelösung ermittelt und anschließend die Probelösung mit Luftsauerstoff oxidiert und die Gesamturanmenge bestimmt wird.

2.9. Das Muldesystem

Die Mulde und ihre Nebenflüsse entwässern ein Gebiet von ca. 7500 km², darunter die Metall- und Bergbauprovinz des Erzgebirges sowie die starkbesiedelten Industrieregionen um Chemnitz, Zwickau und Bitterfeld [87] [88]. Im Einzugsgebiet der Mulde wurde seit dem 12. Jahrhundert bis in die Gegenwart mit wechselnder Intensität Bergbau betrieben. Die Freiburger und Zwickauer Mulde und ihre Nebenflüsse gelten als bedeutende Schadstoffeinträger in die Elbe. Dabei ist die Belastung dieser Gewässer mit Halb- und Schwermetallen und Arsen besonders hoch. [89] Abbildung 43 zeigt einen Überblick über die Erzgänge und Bergbaureviere des Sächsischen Erzgebirges.

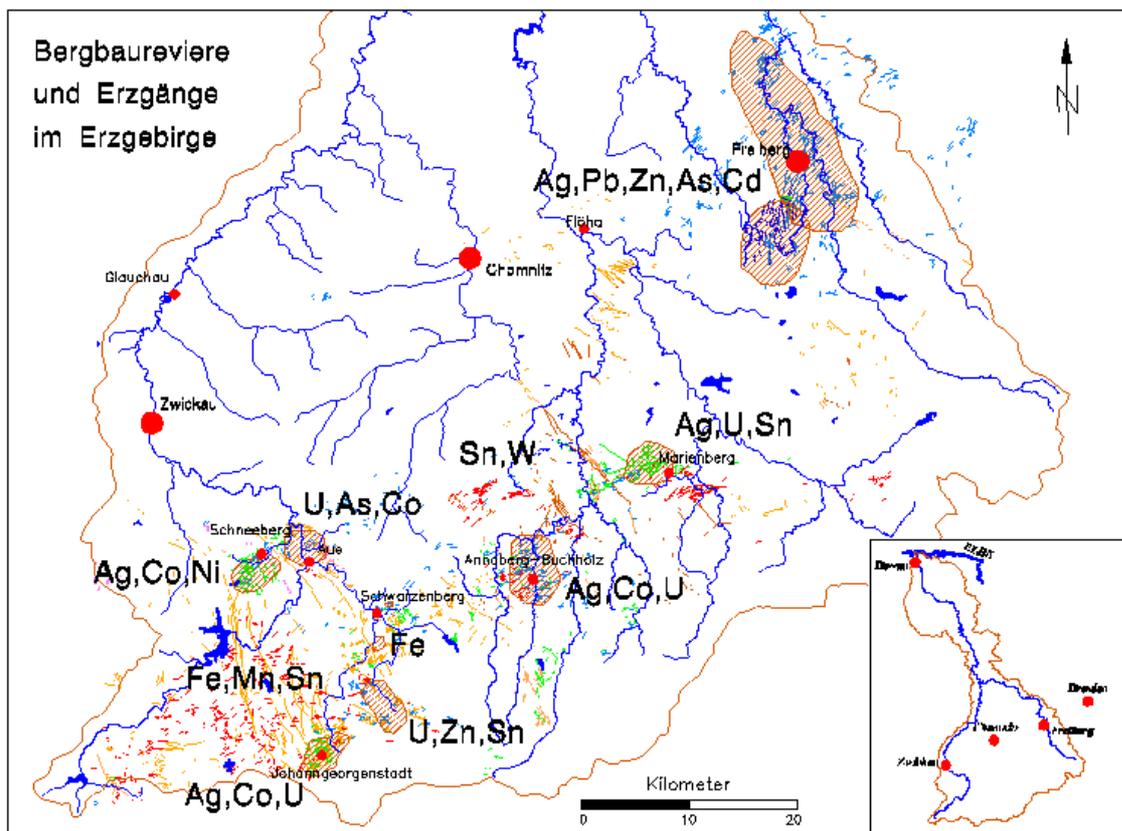


Abbildung 32: Unterschiedliche Erzlagerstätten im Einzugsgebiet der Mulde. P. Beuge

2.9.1. Das Freiburger Grubenrevier und das Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“

Das Freiburger Bergbaurevier umfasst Ausschachtungen von etwa 5 Mio. m³ bei einer Tiefe (Teufe) von ca. 800 m. Nach Einstellung des Bergbaus 1969 erfolgte die Flutung und erreichte 1971 das Niveau des Rothschnöberger Stollens in 240 m Tiefe, über den die Hauptmenge des Grubenwassers in die Triebisch abfließt. Durch das Überlaufen der Gruben erfolgte in den ersten Jahren ein Extremschub an Metallausträgen, die seitdem über viele Jahre asymptotisch abfallen und sich auf einem relativ hohen „Gleichgewichtsniveau“ einpendeln werden, das Jahrzehnte nahezu konstant bleiben wird [90]. In Abbildung 33 sind ein modellhafter Querschnitt durch einen Teil des gefluteten Freiburger Grubensystems und die Strömungssituation zu sehen.

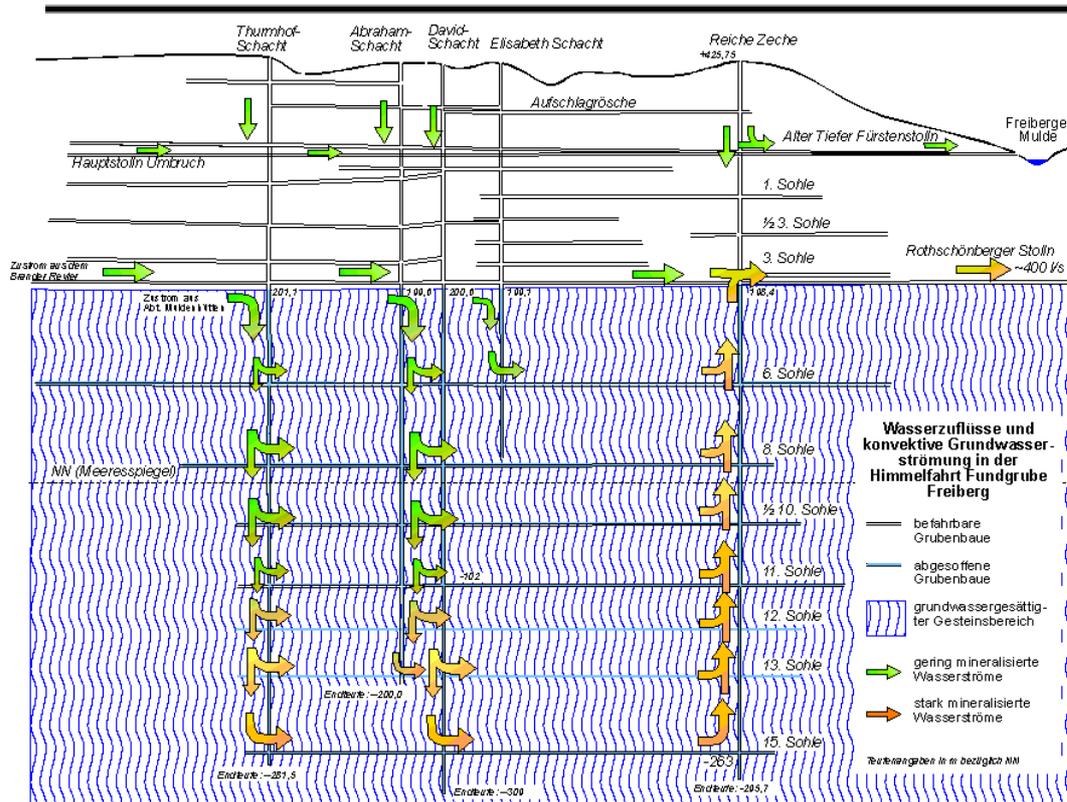


Abbildung 33: Schematischer Querschnitt durch einen Teil des gefluteten Freiburger Grubensystems (Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“) [91]

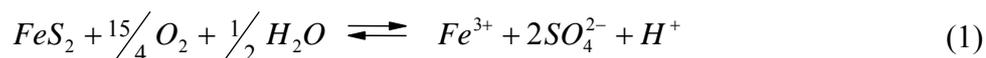
Das Lehr- und Besucherbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“ ist Teil des Freiburger Grubenreviers. Die Blütezeit dieses Grubensystems begann 1828 mit einem großen Silberfund. Es folgten umfangreiche Erweiterungen, neue Schächte wurden angelegt wie z.B. der „Reiche Zeche Schacht“, der den heutigen Hauptschacht des Lehrbergwerks darstellt. Fallende Silberpreise führten Ende des 19. Jahrhunderts zur Stilllegung weiter Teile des Systems, doch schon Anfang des 20. Jahrhunderts wurde beschlossen, einige Stollen für die wissenschaftliche Nutzung zu erhalten. Nach Einstellung des Bergbaus 1969 blieb der TU Bergakademie Freiberg das einzigartige Lehrbergwerk zu Forschungs- und Bildungszwecken erhalten [92]. Zu dem Lehrbergwerk gehören auch die Silbergruben „Reiche Zeche“ und „Alte Elisabeth“, die heute über Seilfahrtschächte und gesicherte Grubengänge zu erreichen sind.

Während des Augusthochwassers 2002 wurde die Anlage durch Einbruch des Münzbaches geflutet und ist seitdem nicht mehr zugänglich.

2.9.2. Schadstoffproblematik

Durch Schächte und Stollen werden unterirdische Erzlagerstätten erschlossen und die natürliche Oxidationszone bis in große Tiefen ausgedehnt. Die natürliche Grundwasserfließrichtung wird umgekehrt. Die Grubenwässer entstehen dann durch vertikal versickernde Niederschläge und horizontal eintretendes Grundwasser [89]. Nach Flutung der Grube (meist aus wirtschaftlichen Gründen durch Einstellen der Pumparbeiten) fließen die Grubenwässer auf dem tiefsten Stollenniveau ab und gelangen z.T. in Entfernungen von mehreren Kilometern durch ein oder mehrere Austrittslöcher (Mundlöcher) an die Oberfläche [91]. Diese Minenwässer enthalten große Mengen an Schadelementen, sowohl in gelöster Form, als auch partikelgebunden als Schwebstoff oder Sediment.

Ein wesentlicher Verwitterungs- und Lösungsprozeß, der auch in großer Tiefe in den Stollensystemen abläuft, solange genug Sauerstoff und Wasser vorhanden ist, ist die *Pyritverwitterung* oder Pyritoxidation. Sie lässt sich vereinfacht wiedergeben durch,



ist aber in Wirklichkeit wesentlich komplexer [93]. Der Sulfatsauerstoff stammt möglicherweise überwiegend aus Wassermolekülen und nicht aus dem im Wasser gelösten Sauerstoff [94]. Insgesamt finden bei der Pyritverwitterung 15 Elektronenübergänge statt [95].

In den unterirdischen Stollensystemen des Zwickauer und des Freiburger Grubenreviers, die reich an Eisen- und Manganmineralien und an schwermetall- und arsenhaltigen Gestein sind, hat dieser Prozess fatale Folgen, denn neben der Entstehung von sulfathaltigen Eisen(III)mineralien kommt es auch zur pH-Wert-Absenkung des Wassers (teilweise bis in den Bereich pH 2-3 und kleiner). Die sauren Stollen- und Sickerwässer führen zusammen mit den veränderten Redoxverhältnissen zur Auswaschung von weiterem Eisen und Mangan, sowie anderen im Gestein vorkommenden Schwermetallenionen und (z.B. Ag, Pb, Sn, Co, Ni, Zn, Cd, und U) und Arsen [96]. Als natürlicher Prozess schließt sich in Gegenwart von Luftsauerstoff bei der Verdünnung der Minenwässer, z.B. durch Grundwasser oder Oberflächenwässer, eine pH-Werterhöhung und die Fällung von Eisen(III) und Mangan(IV) als Oxidhydrate und sulfathaltige Produkte an. Dabei werden während der Fällung große Mengen an zuvor ausgewaschen Schadelementen adsorbiert und mitgefällt. Die Fällung kann in offenen Grubenbauten untertage erfolgen, dabei scheiden sich im Laufe von Jahren bis Jahrhunderten große Krusten, Sinterterrassen oder Tropfsteine ab. Oft erfolgt die Fällung beim Austritt der Minenwässer aus den

Mundlöchern. Auch können Fällungsprodukte aus den Gruben selbst über die Strömung des Grubenwassers mitgerissen werden.

Abbildung 34 zeigt eine solche Situation.



Abbildung 34: Mundloch (Rothschönberger Stollen) [89]

Nicht alle Schadelemente werden dabei quantitativ gefällt. Größere Mengen bestimmter Ionen liegen von vornherein gelöst vor. Andere werden im Fließsystem der Mulde wieder remobilisiert. Daher kann aus der Kenntnis der Oxidationsstufe beurteilt werden, welches Gefährdungspotential vorliegt und in welchem Stadium sich der Oxidationsprozeß der Schadelemente befindet.

Unterschiedliche Oxidationsstufen sind insbesondere bei den redoxabhängigen Metallionen von Eisen, Arsen und Uran zu erwarten. Bei der Bestimmung ihrer Oxidationsstufen muß gewährleistet sein, dass die Redoxgleichgewichte in den zu vermessenden Proben bei der Probenvorbereitung nicht verändert werden.

3. Untersuchungen zur elektrochemischen Speziation und Charakterisierung von Gewässerinhaltsstoffen

Zur Abschätzung der Toxizität von gelösten Schwermetall-Huminstoffverbindungen in aquatischen Systemen ist es von zentraler Bedeutung, die Stabilität dieser Verbindungen zu kennen. Ziel dieser Arbeit ist es, Verfahren zur möglichst praktikablen Beschreibung und Charakterisierung des Komplexierungsvermögens der Huminstoffe zu entwickeln und zu vergleichen. Dazu ist die selektive Verfolgung der freien Schwermetallionenkonzentration nötig. Diese wird in dieser Arbeit mit elektrochemischen Methoden durchgeführt. Unter Anwendung verschiedener theoretischer Modellannahmen ist die Komplexkapazität und die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante zu bestimmen.

Die Toxizität von Schwermetallen in aquatischen Systemen hängt auch von der Oxidationsstufe ab, in der sie in der wässrigen Phase vorliegen. Zur Beurteilung der Schadstoffsituation des Muldesystems sollen entsprechende Speziationsuntersuchungen in ausgewählten Probenwässern durchgeführt werden. Auch hier bieten sich elektrochemische Verfahren an, die für diesen Zweck optimiert und angepasst werden müssen.

3.1. Untersuchung von Huminstoffen

Die zur Charakterisierung des Komplexierungsverhaltens von Huminstoffen gegenüber Schwermetallionen eingesetzten Analysenverfahren müssen eine Unterscheidung zwischen unkomplexierten und komplexierten Metallionen erlauben. Hierzu bieten sich wegen des vergleichsweise geringen apparativen Aufwands insbesondere elektrochemische Verfahren an. Mit ihrer Hilfe soll geklärt werden, inwieweit das Komplexierungsverhalten von der Zusammensetzung der Huminstoffe abhängt. Zur Charakterisierung müssen die Komplexkapazität und Komplexstabilitätskonstante bestimmt werden. Die Komplexstabilitätskonstanten sind aber von den jeweiligen experimentellen Bedingungen abhängig und deshalb schwer vergleichbar. Es müssen daher Wege zur Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten gefunden werden, die sie von den experimentellen Bedingungen unabhängig machen.

3.1.1. Bereitstellung der Untersuchungsmaterialien

Die Isolierung der natürlichen Huminstoffe aus der Umwelt ist aufwendig. Daher steht im Allgemeinen nur relativ wenig Substanz für Untersuchungen zur Verfügung. Es ist deshalb sinnvoll, synthetische Modellsubstanzen als Übungsmaterial und zur Kalibrierung der eingesetzten Analysenverfahren hinzuzuziehen. Durch ihren Einsatz kann dann auch geprüft werden, welche Struktureigenschaften und Funktionalitäten sich auf das Komplezierungsvermögen besonders auswirken.

3.1.1.1. Isolierung der natürlichen Huminstoffe

Für die Isolierung natürlicher Huminstoffe aus aquatischen Systemen wurden die zwei am weitesten verbreiteten Verfahren angewandt. Die gewonnenen Huminstoffe wurden mittels Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert.

3.1.1.1.1. XAD-8-Verfahren

Das XAD-8-Verfahren wurde zur Isolierung von Humin- und Fulvinsäuren aus 100 Liter Wasser eines Braunwassersees eines Schwarzwälder Hochmoores (Hohlohsee, Schwarzwald; 933 m ü. NN. 29.07.97) eingesetzt.

Die literaturbekannte Vorgehensweise ist in Abschnitt 2, Abbildung 10 dargestellt.

Wie Tabelle 5 beschreibt, nahmen die pH-Werte bei jedem Filtrationsschritt geringfügig zu, während die E_H -Werte sanken. Dies deutet darauf hin, dass ein gewisser Teil des ROS-Materials schon bei den Filtrationen abgetrennt wurde.

Tabelle 5 : pH- und E_H - Werte bei den Filtrationsschritten :

	pH-Wert	E_H -Wert [mV]
Originalprobe	4,05	+ 107
Glasfaserfiltration	4,2	+ 91
0,45 μ m-Membranfilter	4,23	+ 37

Insgesamt erhielt man aus 100 Liter Seewasser 2,161 g Fulvinsäurefraktion (HOFA) und 0,77 g Huminsäurefraktion (HOHA).

Ausbeuteabschätzung :

Der DOC-Gehalt des Seewassers betrug bei der Probennahme 22 mg/L . Die erhaltenen C-Gehalte bei der Elementaranalyse beliefen sich für die Huminsäurefraktion auf 48,53 Massen-% und für die Fulvinsäurefraktion auf 36,93 Massen-%. Aus diesen Daten und den Auswaagen für die beiden Fraktionen ließ sich die Ausbeute zu

$$\left(\frac{0,4853 \cdot 770 \text{mg} + 0,3693 \cdot 2161 \text{mg}}{100 \text{L}} \right) \cdot 100 = 53,26\% \text{ abschätzen.}$$

$$22 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

3.1.1.1.2. Ultrafiltration

Bei der Ultrafiltration wurden die Proben nach einer Grobfiltration durch Papierfaltenfilter *tangential* unter Druck über eine Membran mit 0,45 µm Durchlassweite gepumpt, wobei das Retentat zwischen der Filtrationszelle und dem Vorratsgefäß zirkulierte [97]. Der Vorgang wurde mit einer Membran, die nur 1000kD große Moleküle durchlässt, wiederholt. Auf diese Weise wurden drei studierbare Huminstofffraktionen (500mL) aus 120 L Flusswasser der Oder erhalten. In Tabelle 6 sind die Probenbezeichnungen und die erreichte Huminstoffkonzentration (Dissolved Organic Carbon, DOC) mit den Ergebnissen der Elementaranalyse für alle untersuchten natürlichen Huminstoffe angegeben.

Tabelle 6: Elementaranalyse der untersuchten natürlichen Huminstoffe

Huminstoff	DOC [mg/L]	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]	O-Gehalt [%]	S-Gehalt [%]
Fulvinsäure (HOFA)	Feststoff	36,93	3,14	0,55	59,38	< NG (0,05]
Huminsäure (Aldrich)	Feststoff	39,9	4,4	0,8	37,1	0,8
Huminsäure (Roth)	Feststoff	53,2	4,6	1,3	31,4	6,2
Fulvinsäure (OR 05KR)	280	12,45	2,64	0,90	33,60	6,17
Fulvinsäure (OR 15 BD)	215	16,73	3,29	1,24	39,76	6,08
Fulvinsäure (OR 19 GL)	195	11,67	2,65	0,98	37,73	6,60

Die Kohlenstoffgehalte schwanken von 11 bis 53 %. Am höchsten sind sie bei den natürlichen Huminstoffen Roth und Aldrich, die durch alkalische Extraktion aus Braunkohle gewonnen worden sind. Die niedrigsten Kohlenstoffgehalte findet man bei den Huminstoffen, die durch Ultrafiltration gewonnen wurden. Der Sauerstoffgehalt schwankt bei den Huminsäuren um 35 %. Bei der Fulvinsäure HOFA liegt er mit 59 % höher. Bei den Huminstoffen aus der Oder und bei der Huminsäure Roth sind die Schwefelgehalte relativ hoch. Die Wasserstoffgehalte schwanken um 3 %, die Stickstoffgehalte um 1 %. Alle Elementgehalte befinden sich im natürlichen Schwankungsbereich. [1] [3]

Die Abbildungen 35 – 37 zeigen die IR-Spektren der untersuchten natürlichen Huminstoffe.

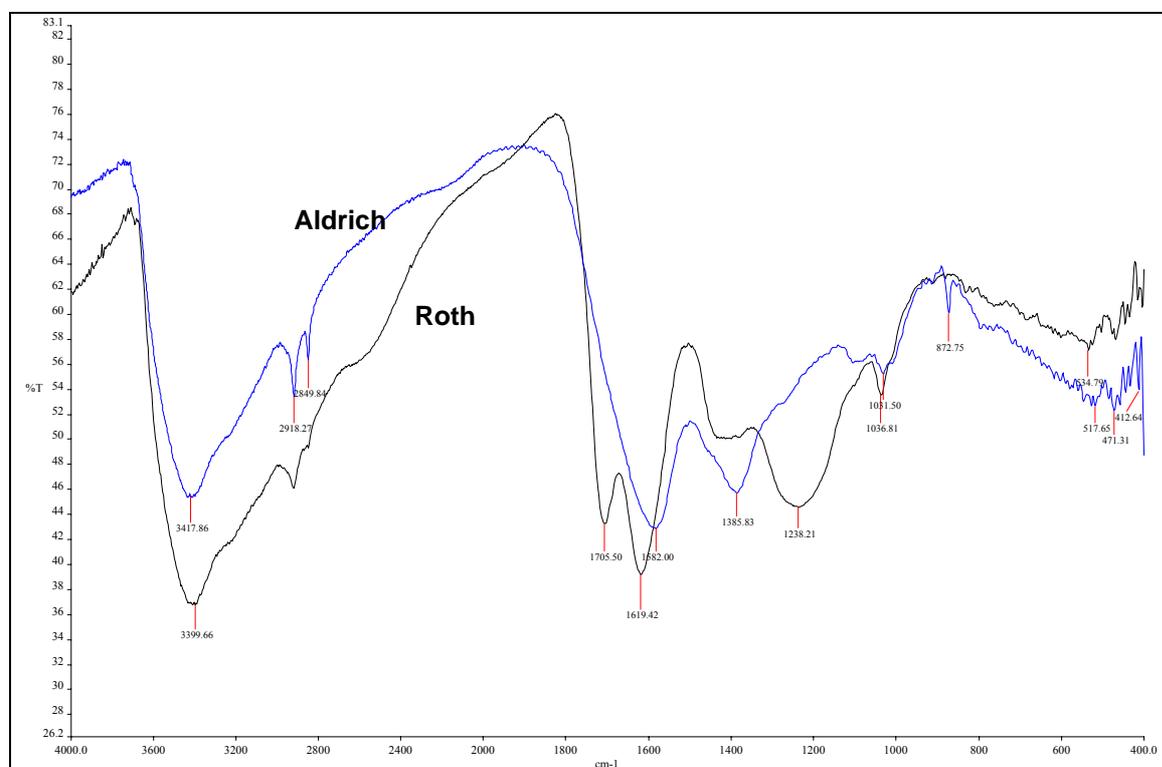


Abbildung 35 : IR-Spektren der Huminstoffe Aldrich und Roth [97]

Der Huminstoff Aldrich unterscheidet sich etwas von den anderen natürlichen Huminstoffen. Die C=O-Valenzschwingungen der Carbonylgruppen sind unscharf. Es tritt nur ein Peak bei 1580 cm^{-1} auf, d. h. Carbonylgruppen liegen zum großen Teil als Natriumsalz vor. (Carboxylat-Peak).

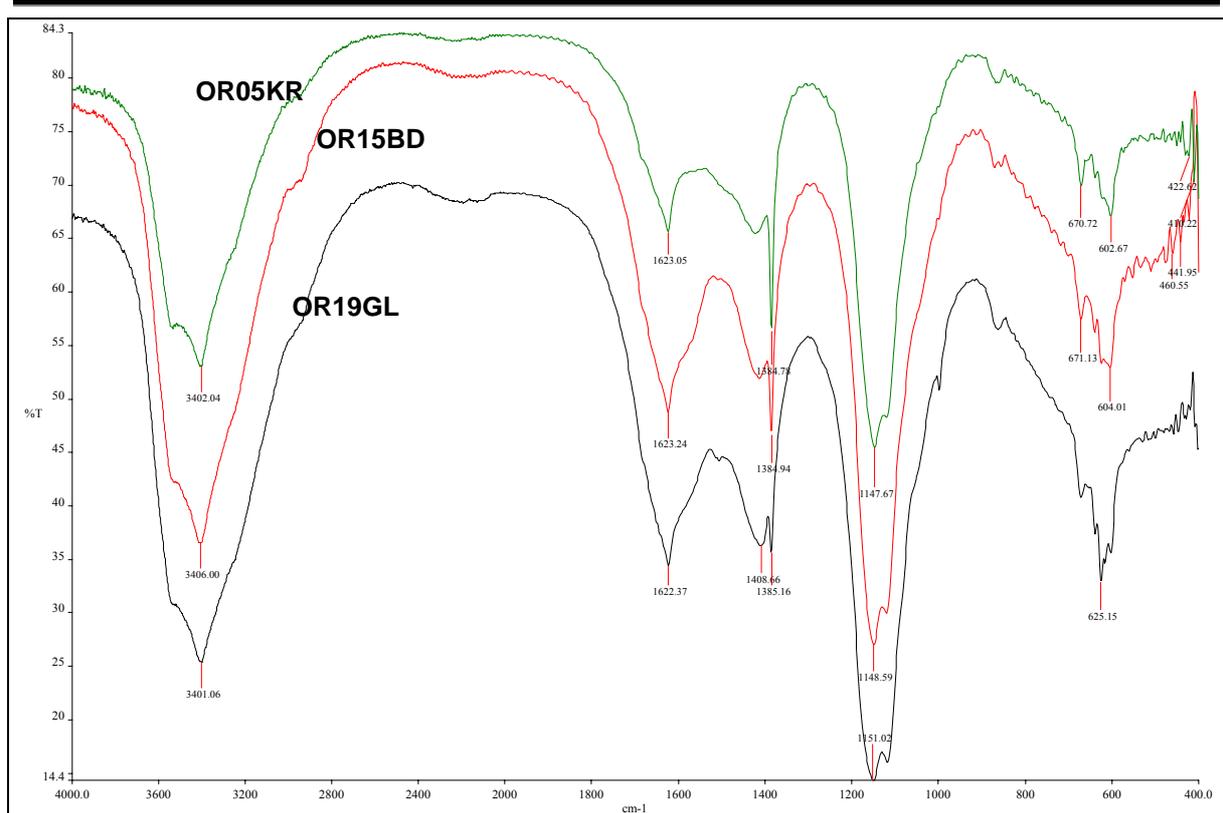


Abbildung 36: IR-Spektren der Oder-Huminstoffe [97]

Die aus der Oder durch Ultrafiltration gewonnenen Huminstoffe unterscheiden sich von den anderen Huminstoffen. Es tritt nur der Peak der C=O-Valenzschwingung der Chinone auf. Bei 1408 cm^{-1} und 1385 cm^{-1} sieht man Peaks der S-O-Valenzschwingungen des kovalenten Sulfats ($\text{R-O-SO}_2\text{-OR}$) und Sulfonats ($\text{R-O-SO}_2\text{-R}$). Weiterhin treten Banden bei 1150 cm^{-1} (S-O-Valenzschwingung, RSO_3^-) und 1100 cm^{-1} (S-O-Valenzschwingung, Sulfat) auf. Bei 625 cm^{-1} erkennt man außerdem eine Valenzbande, die der Sulfonsäure ($\text{R-SO}_3\text{H}$) zugeordnet wird.

Die Unterschiede sind möglicherweise auf die unterschiedlichen Isolierungsmethoden zurückzuführen. Bei der Ultrafiltration werden alle Stoffe ab einer bestimmten Größe abgetrennt. Partikel aus anderen Materialien z.B. Tonminerale oder Kolloide (Eisenoxid-hydrate [151], Eisen-Hydroxid-Sulfate [98]) oder Proteine (aus Mikroorganismen) werden mit zu der Huminstofffraktion gezählt.

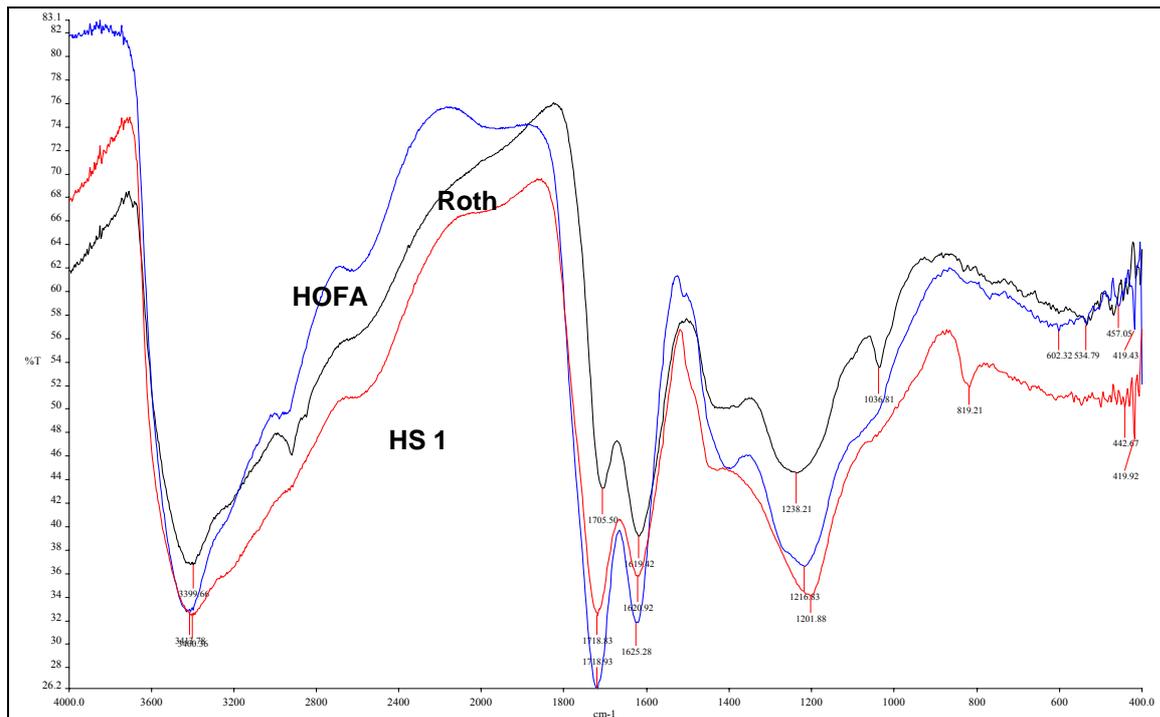


Abbildung 37: IR-Spektren von HS Roth, HOFA und HS 1 im Vergleich [97]

Der Vergleich der IR-Spektren des natürlichen Huminstoffs Roth (Huminsäure durch alkalische Extraktion aus Braunkohle) und der Fulvinsäure HOFA (Fulvinsäure durch XAD 8-Verfahren gewonnen) mit der synthetischen Huminsäure HS 1 zeigt, dass die Spektren sehr ähnlich sind und damit die Modelle wenig von den natürlichen Huminstoffen unterscheiden.

3.1.1.2. Herstellung von Modellsubstanzen

Es wurden verschiedene Modellsubstanzen für Huminstoffe synthetisiert, bei denen durch Variation der Glycinzugabe der Stickstoffgehalt, durch Variation der Cysteinzugabe der Schwefelgehalt und durch Variation der Reaktionsdauer der Carboxylgruppengehalt gesteuert wurde. Tabelle 7 zeigt die bestimmten C-, H-, N-, O-, S-Gehalte.

Tabelle 7: Elementaranalyse der synthetischen Modellsubstanzen

Huminstoff	C-Gehalt [%]	H-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]	O-Gehalt [%]	S-Gehalt [%]
Carboxyl-Reihe					
Fulvinsäure (FS1)	51,41	3,60	<NG (0,05)	42,50	<NG (0,05)
Fulvinsäure (FS7)	48,81	3,80	<NG (0,05)	40,90	<NG (0,05)
Huminsäure (HS1B)	50,10	3,60	<NG (0,05)	44,90	<NG (0,05)
Huminsäure (HS8)	52,00	3,80	<NG (0,05)	43,3	<NG (0,05)
Huminsäure (HS11)	56,60	3,80	<NG (0,05)	37,10	<NG (0,05)
Huminsäure (HS12)	57,70	4,20	<NG (0,05)	36,80	<NG (0,05)
Huminsäure (BASF)	50,1	4,1	<NG (0,05)	44,6	<NG (0,05)
Stickstoff-Reihe					
Huminsäure(HS28)	57,59	3,49	1,03	40,27	<NG (0,05)
Fulvinsäure(FS27)	53,12	3,52	0,85	43,29	<NG (0,05)
Huminsäure(HS25)	56,88	3,41	2,11	39,31	<NG (0,05)
Fulvinsäure (FS26)	51,61	3,62	0,85	41,77	<NG (0,05)
Huminsäure(HS22)	54,91	3,37	7,10	35,34	<NG (0,05)
Schwefel-Reihe					
Huminsäure(HS20)	55,48	3,31	1,18	36,52	1,85
Huminsäure (HS6)	48,81	3,01	3,77	34,64	6,65

Die Steuerung des Carboxylgruppengehalts wurde durch Säure-Base-Titration überprüft. Die Carboxylatgehalte wurden von 2,7 mmol/g bis 6,39 mmol/g für die Huminstoffe und von 2,94 mmol/g bis 4,97 mmol/g für die Fulvinsäuren variiert (siehe Tabelle 21 in Kap. 3.1.3.2.6.3.).

3.1.1.2.1. Vergleich von Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Carboxylat-Gehalten

Abbildung 38 zeigt die IR-Spektren von drei Huminsäuremodellen, die an der Luft mit 1 Tag (HS 11), 6 Tagen (HS 8) und 56 Tagen (HS 1) Reaktionsdauer synthetisiert wurden.

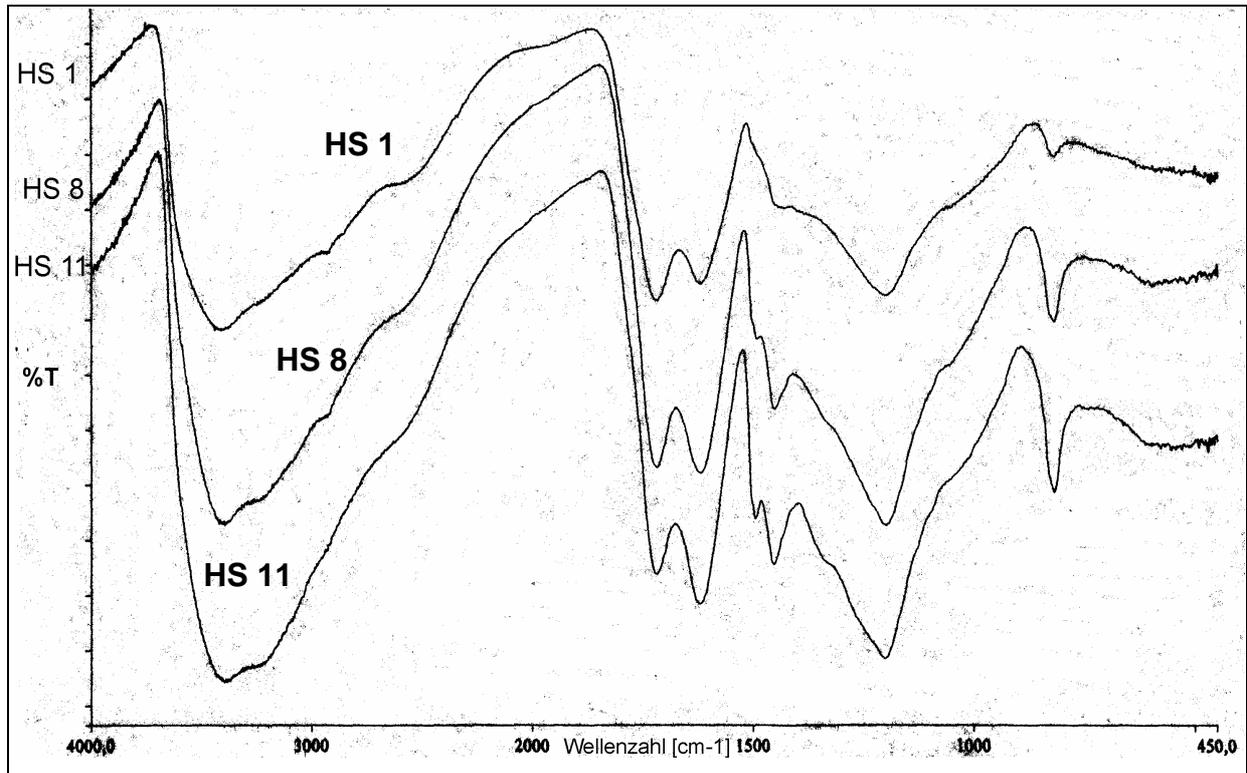


Abbildung 38: IR-Spektren von Huminsäuremodellen nach verschieden langer Reaktionsdauer an der Luft. [40]

Die IR-Spektren sind einander sehr ähnlich. Sie zeigen charakteristische Banden um 3400, 1720 und 1620, 1495, 1452, 1202, 820 cm^{-1} .

Typisch ist die intensive, bis 2300 cm^{-1} reichende, verbreiterte OH-Valenzbande bei 3400 cm^{-1} , die der O-H-Valenzschwingung der phenolischen OH-Gruppen und Carboxylgruppen sowie Wasserstoffbrücken zuzuordnen ist. Die Carbonylbande (Valenzschwingung) der Carbonsäure bei 1720 cm^{-1} wird bei langen Reaktionszeiten im Verhältnis zur C=O-Valenzschwingung des Chinons bei 1620 cm^{-1} intensiver. Diese Carbonylbande der chinoiden Gruppen findet man bei relativ niedriger Wellenzahl verglichen mit der des p-Benzochinon (1650 cm^{-1}). Die Wellenzahl der Carbonylstreckschwingung von Chinonen kann aber abhängig vom Substitutionsmuster bis 1610 cm^{-1} absinken, insbesondere bei α,β -ungesättigten Ketonen. Bei zweifach substituierten Chinonen mit Allyl-, Carbonsäure- und

Hydroxylgruppen treten nach BERGER et al. besonders niedrige Wellenzahlen für die C=O–Valenzschwingung im Chinon auf [99].

Die Zuordnung der Bande bei 820 cm^{-1} ist nicht sicher. Allerdings ist es keine Bande freien p-Benzochinons. Sie wird nach langen Reaktionszeiten deutlich schwächer.

Aus Banden um 800 cm^{-1} lassen sich grundsätzlich bei aromatischen Verbindungen Rückschlüsse auf das Substitutionsmuster ziehen. [100]

3.1.1.2.2. Vergleich von Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Stickstoff-Gehalten

In Abbildung 39 sind die IR-Spektren von Modellsubstanzen, bei denen der Stickstoffgehalt variiert wurde, dargestellt.

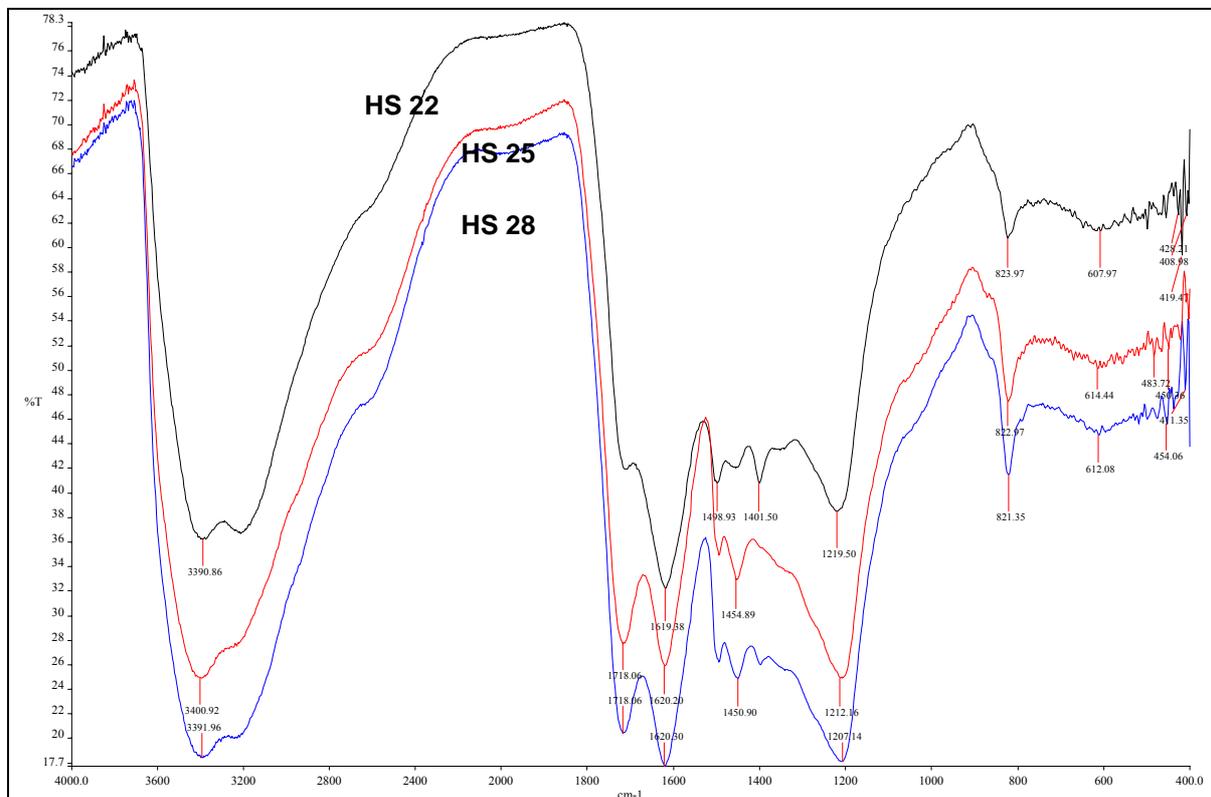


Abbildung 39: IR-Spektren der N-Reihe, Nennung mit ansteigenden N-Gehalt : HS 28 < HS 25 < HS 2 [97]

Die Intensität der N-H-Valenzschwingung bei 3200 cm^{-1} steigt mit dem Stickstoffgehalt an. Sie wird von einer Schulter bei HS 28 zu einem Peak bei HS 22. Die bei der Synthese ansteigende Zugabe an L-Glycin lässt sich damit auch in den IR-Spektren wiederfinden.

Der generelle Unterschied zwischen Fulvin- und Huminsäuren ist in Abbildung 40 beispielhaft gezeigt.

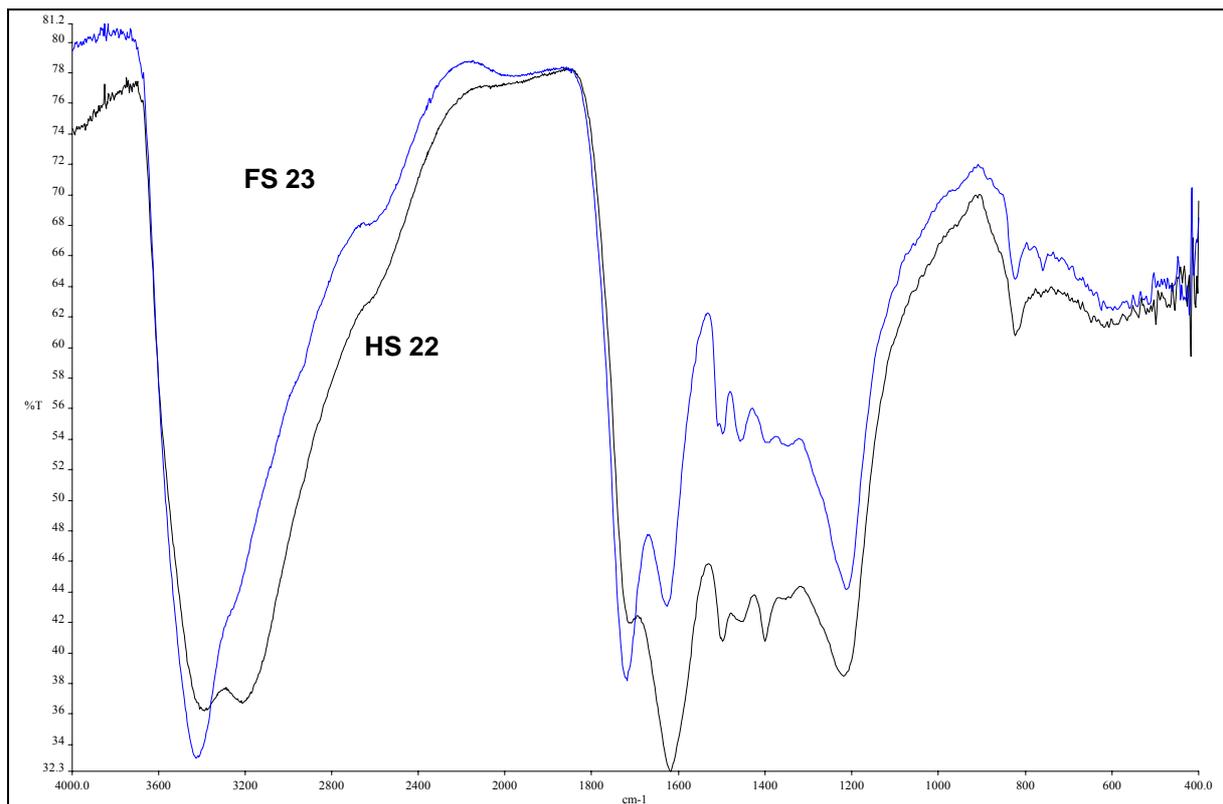


Abbildung 40: HS 22 und FS 23 im Vergleich [97]

Bei den Huminsäuren ist die C=O-Valenzschwingung für die gesättigten Säuren und Ketone bei 1720 cm^{-1} größer als die C=O-Bande für die Valenzschwingungen der Chinone bei etwa 1645 cm^{-1} . Die Intensitäten der N-H-Valenzschwingung korreliert auch hier mit dem N-Gehalt:

3.1.1.2.3. Vergleich von Modellsubstanzen aus der Schwefelreihe

In Abbildung 41 sind die IR-Spektren von Modellsubstanzen, bei denen der Schwefelgehalt variiert wurde, dargestellt.

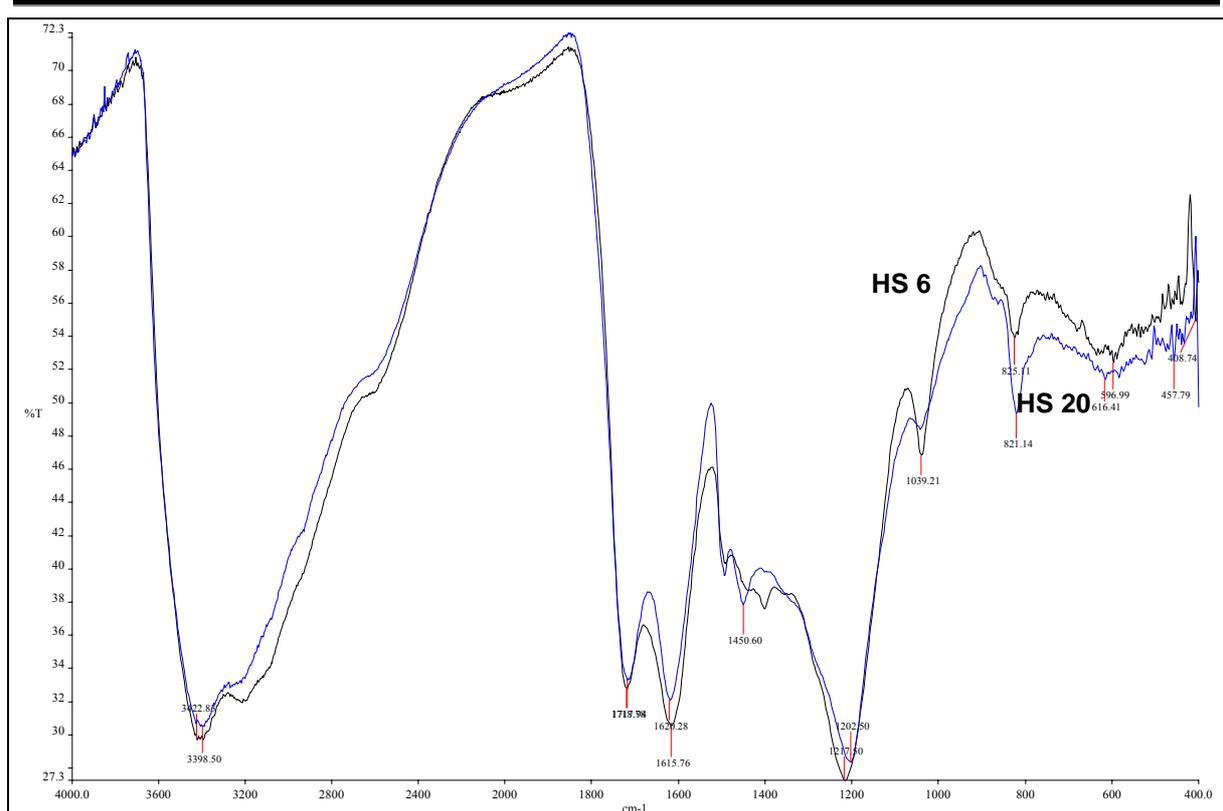


Abbildung 41: Ir-Spektren der S-Reihe, Nennung mit ansteigenden S-Gehalt : HS 20 < HS 6 [97]

Der Anstieg des Schwefelgehalts ist ebenfalls zu erkennen. Die Intensität der R-SO₃-H-Valenzschwingung (1038 cm⁻¹) korreliert mit dem S-Gehalt. Die S-H-Gruppe des eingesetzten L-Cystein wurde im Verlauf der Huminstoffsynthese zu Sulfonsäuregruppen oxidiert.

Generell wurde in den IR-Spektren beobachtet, dass sich die Ausgangssubstanzen Hydrochinon bzw. p-Benzochinon vollständig umgesetzt hatten. Das IR-Spektrum von Hydrochinon weist zwei intensive Banden um 800 cm⁻¹ auf (1,4-Disubstitution, zwei benachbarte H, nicht weiter zuzuordnen, weil im Fingerprintbereich). Im IR-Spektrum von p-Benzochinon tritt eine intensive Doppelbande zwischen 1000 und 900 cm⁻¹, die einer C-H-„out-of-plane“-Deformation zuzuordnen ist. Beide Banden traten in den IR-Spektren der Modellsubstanzen nicht mehr auf [101] [102], was darauf hinweist, dass die Ausgangsverbindungen vollständig umgesetzt wurden.

3.1.2. Charakterisierung des Komplexierungsverhaltens von Huminstoffen gegenüber Schwermetallionen

Für die Studien der Komplexierungsgleichgewichte zwischen Metallionen und Huminstoffen wurden die inverse Voltammetrie und die ionenselektive Potentiometrie eingesetzt, weil beide Verfahren *in situ*, d.h. ohne aufwendige chromatographische Auftrennung zwischen den *gelösten, freien* und *vom Huminstoff komplexierten* Metallionen unterscheiden können. Die Bindungsform der freien Schwermetallionen wird selektiv erfasst, ohne massiv in bestehende Gleichgewichte einzugreifen. Außerdem ermöglichen die genannten elektrochemischen Verfahren die Charakterisierung des Komplexierungsverhaltens bei geringen Konzentrationen an Schwermetallionen und Huminstoff, so dass man nahe an den natürlichen Verhältnissen aquatischer Systeme arbeiten kann.

3.1.2.1. Vorversuche zur Bestimmung der Abhängigkeit der Konzentration freier Schwermetallionen von experimentellen Parametern

Die Bestimmung der Konzentration der freien unkomplexierten Schwermetallionen mittels inverser voltammetrischer Methoden ist von den experimentellen Bedingungen abhängig, die in Vorversuchen abzuklären waren.

3.1.2.1.1. Voruntersuchungen zur Eignung der inversen Voltammetrie für die Bestimmung der freien Kupferionen und Überprüfung der Trennschärfe

Besonders kritisch war die „Trennschärfe“ (Unterscheidung von unkomplexierter und komplexierter Schwermetallionenspezies) der inversen Voltammetrie zu überprüfen. Dabei ist die Wahl der geeigneten Anreicherungsspannung von entscheidender Bedeutung. Bei welchem Potential sich die Schwermetallspezies zersetzen, lässt sich mit der Polarographie feststellen. Deshalb wurden Voruntersuchungen mittels Polarographie durchgeführt und die elektrochemische Aktivität der zu untersuchenden Spezies, d.h., bei welchem Potential die unkomplexierten Schwermetallionenspezies (ggf. auch die komplexierten Schwermetallionenspezies) elektrochemisch zersetzt werden, bestimmt.

Um das komplexe System richtig zu erfassen und die Vorgehensweise zu validieren, wurden die polarographischen Untersuchungen zunächst mit EDTA und Kupferionen, d. h. einem literaturbekanntem System, durchgeführt.

3.1.2.1.1.1. Elektrochemische Aktivität von EDTA

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Aktivität der Reaktionsspezies (freie Kupferionen und Cu^{2+} -EDTA-Komplex) wurden Polarogramme einer Kupfernitratlösung der Konzentration $7,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L aufgenommen, die mit einer EDTA-Lösung titriert wurde. Abbildung 42 zeigt das Polarogramm (Auftragung der angelegten Spannung gegen den resultierenden Analysenstrom) eines Messpunktes bei etwa 50% Umsatz.

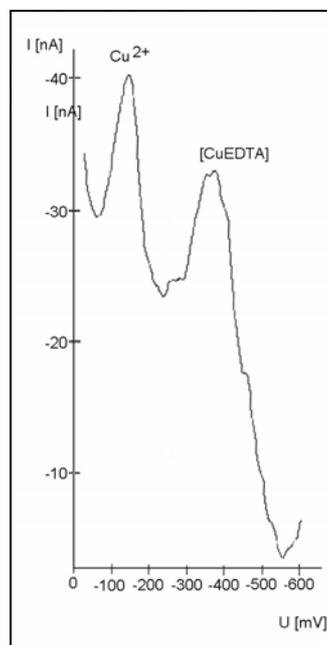


Abbildung 42 : Polarogramm einer Kupfernitratlösung während der Titration mit einer EDTA Lösung : $\text{Cu}^{2+} : 7,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L ; EDTA : $3,8 \cdot 10^{-6}$ mol/L

Man erkennt einen Strompeak bei einem Potential von $U = -100$ mV, der den unkomplexierten Kupferionen zuzuordnen ist. Bei $U = -350$ mV sieht man den Strompeak, der durch die elektrochemische Zersetzung des Kupferionen-EDTA-Komplexes entsteht. Beide Peaks sind klar durch ein Minimum bei $U = -200$ mV voneinander getrennt. Dies ist das geeignete Anreicherungspotential für die späteren Untersuchungen mit der inversen Voltammetrie. Diese Werte decken sich auch mit Literaturwerten (Anderegg u. Schwarzenbach). Setzt man die Anreicherungsspannung bei invers voltammetrischen Untersuchungen geringfügig negativer an, wird ein geringer Anteil der EDTA-Komplexe mit erfasst. [103]

In Bild 43 sind die Peakhöhen in Form der Analysenströme der unkomplexierten Kupferionen und der gebildeten EDTA-Komplexe für alle Titrationspunkte aufgetragen. Wegen der besseren Vergleichbarkeit sind die Peakströme auf ihre höchsten Werte normiert.

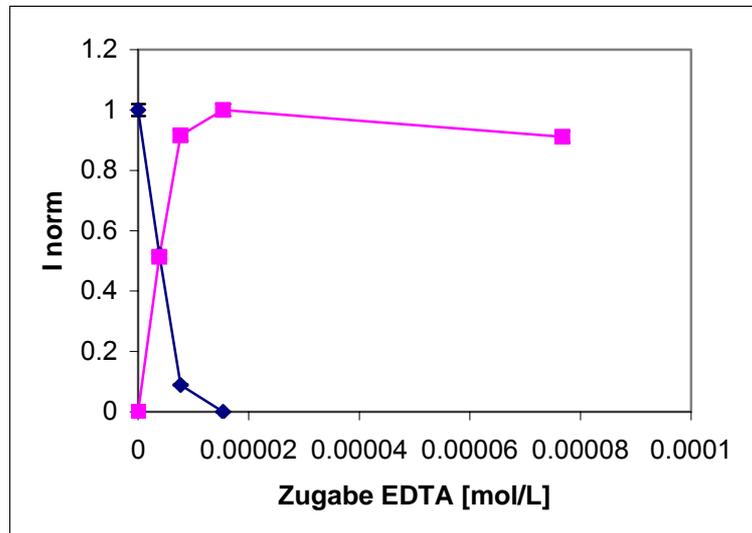


Abbildung 43 : Verlauf der Peakhöhen der Konzentration freier Kupferionen (schwarz) und des Cu^{2+} -EDTA-Komplexes (magenta), Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3$

Mit steigender EDTA-Konzentration wird der Kupferpeak kleiner und ein zweiter dem $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ -Komplex zuzuordnender Peak entsteht und wird größer.

Durch Extrapolation des linearen Teils der normierten Titrationskurve (Konzentration freier Kupferionen) auf das Analysensignal Null lässt sich auf der Abzisse die Konzentration an EDTA ablesen, die für die quantitative Komplexierung der in der Vorlage enthaltenen Kupferionenkonzentration notwendig ist. Aus der bekannten Kupferionenkonzentration ($7,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$) und der bestimmten EDTA-Konzentration ($8,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$) für quantitative Komplexierung und der Molmasse für EDTA ($292,25 \text{ mol/g}$) errechnet sich die Komplexkapazität zu:

$$KK = \frac{7,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}{8,06 \cdot 10^{-6} \cdot 292,25 \text{ g/mol}} = 3,27 \text{ mmol/g}$$

Sie ist etwas geringer als der theoretisch berechnete Wert von $3,42 \text{ mmol/g}$, liegt aber innerhalb des linearen Regressionsfehlers von 5% .

3.1.2.1.1.1. Elektrochemische Aktivität von HOFA

Führt man das gleiche Experiment mit dem ROS-Material HS HOFA durch, erhält man die in Abbildung 44 zusammengefassten Polarogramme.

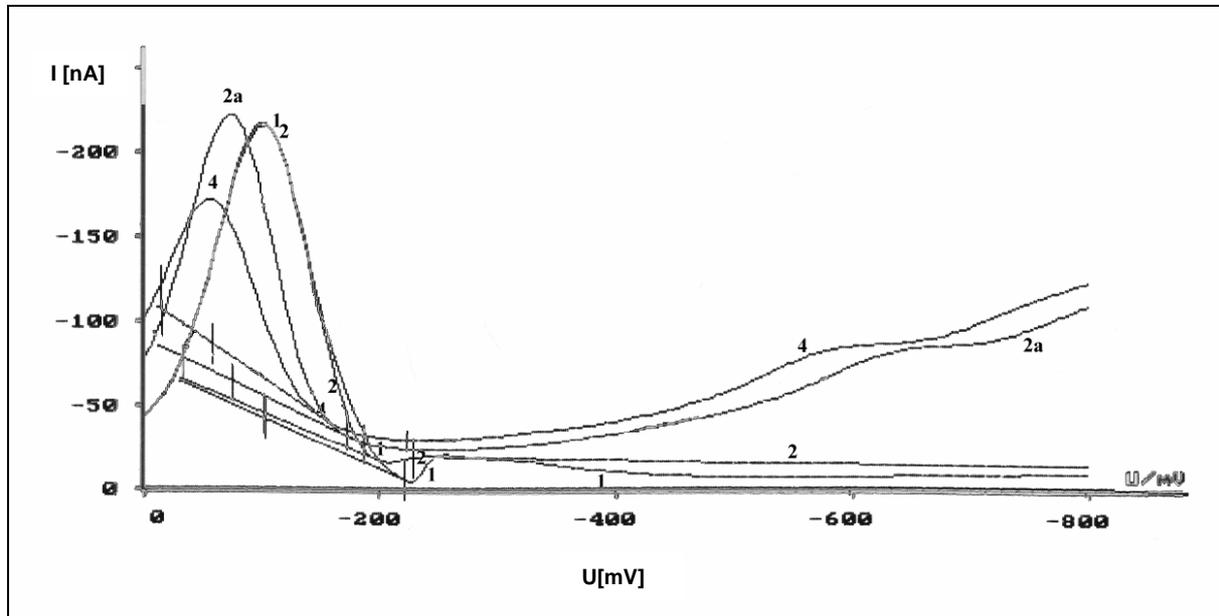


Abbildung 44 : Polarogramm einer Kupfernitratlösung während der Titration mit einer Huminstofflösung: 1 : Kupfernitrat-Konz.: $7,319 \cdot 10^{-5}$ mol/L, 2 : $5,313 \cdot 10^{-3}$ g/L HOFA, 2a: $1,02 \cdot 10^{-1}$ g/L HOFA, 4 : $2,819 \cdot 10^{-1}$ g/L HOFA

Es ist nur das Peaksignal für die unkomplexierten Kupferionen zu beobachten.

Ursache für das Fehlen eines zweiten Peaks, ist vermutlich die Heterogenität des ROS-Materials. Die elektrochemisch instabilen Komplexverbindungen werden über einen weiten Potentialbereich umgesetzt und machen sich nur in einem leichten Anstieg der Basislinie bemerkbar.

Der Kupferpeak verschiebt sich von anfänglich -110 mV für die reine Kupfernitratlösung bis -96 mV bei hohem Huminstoffüberschuß. Da Huminstoffe oberflächenaktive Substanzen sind, beeinflusst HOFA vermutlich die elektrochemische Umsetzung (Durchtrittsreaktion) an der Elektrodenoberfläche geringfügig. Dieser Effekt ist aber für die eigentlichen Messungen nicht relevant.

3.1.2.1.1.2. Elektrochemische Aktivität von HS22

Das gleiche Experiment wurde mit der synthetischen Modellsubstanz HS 22, die einen hohen Stickstoffanteil (5 %) besitzt, wiederholt. In Abbildung 45 sind die resultierenden Polarogramme dargestellt.

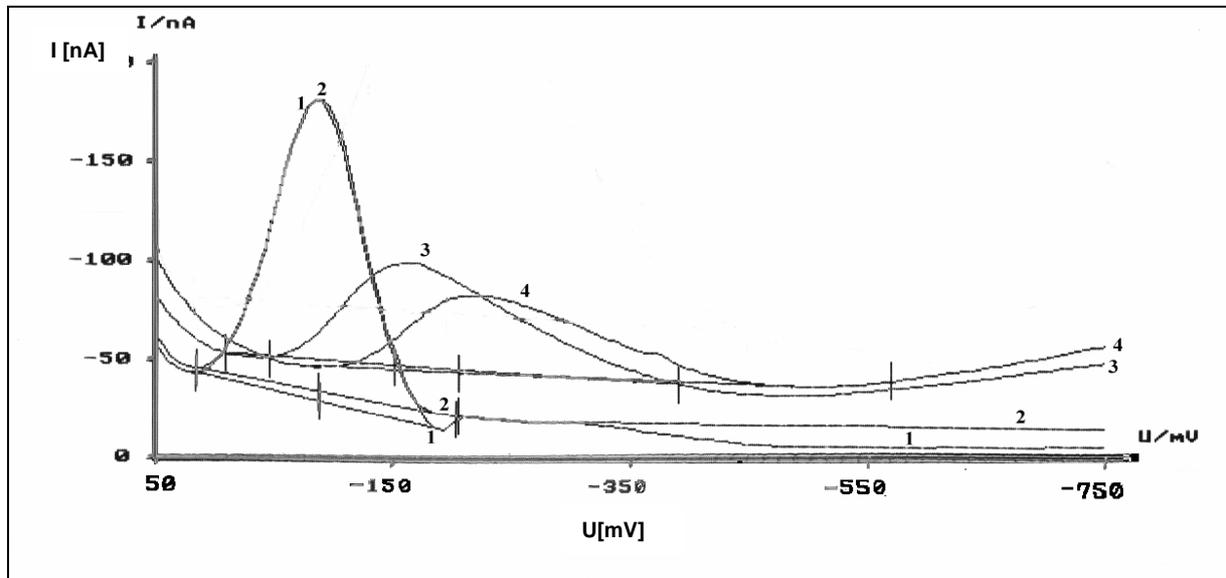


Abbildung 45 : : Polarogramm einer Kupfernitratlösung während der Titration mit einer Huminstofflösung: 1 : Kupfernitratkonz.: $7,319 \cdot 10^{-5}$ mol/L, 2 : $5,088 \cdot 10^{-3}$ g/L HS22, 3 : $1,088 \cdot 10^{-1}$ g/L HS22, 4 : $2,086 \cdot 10^{-1}$ g/L HS22

Das Peakmaximum verschiebt sich zu negativerem Potential (von -110 mV bis -250 mV). Der Einfluss der Modellsubstanz HS 22 auf die elektrochemische Reaktion an der Elektrodenoberfläche ist etwas größer als bei der Fulvinsäure HOFA. Die Peakspannungen verändern sich bei hohen Konzentrationen an HS 22 stärker. Bei den späteren Messungen mit inverser Voltammetrie ist darauf zu achten, dass die Anreicherungsspannung immer hinreichend negativ gewählt wird, damit während des gesamten Titrationsverlaufs alle unkomplexierten Kupferionen erfasst werden.

3.1.2.1.1.3. Abhängigkeit der elektrochemischen Aktivität vom pH-Wert

Der pH-Wert beeinflusst nicht nur die Komplexreaktion selbst, sondern auch die Größe und vor allem auch die Lage des Analysensignals der unkomplexierten Kupferionen, z.B. durch Bildung von Kupfer-Hydroxid-Komplexen in Lösung oder an der Elektrodenoberfläche. Deshalb wurde die Abhängigkeit der Peakgröße und -lage vom pH-Wert polarographisch untersucht. Dies wurde bei einer Lösung, die nur

Kupferionen enthält und bei einer Lösung in der auch Huminstoff anwesend ist, durchgeführt.

Abhängigkeit des Analysensignals vom pH-Wert einer Kupfernitratlösung

Abbildung 46 zeigt die Polarogramme einer Kupfernitratlösung der Konzentration $7,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L bei verschiedenen pH-Werten.

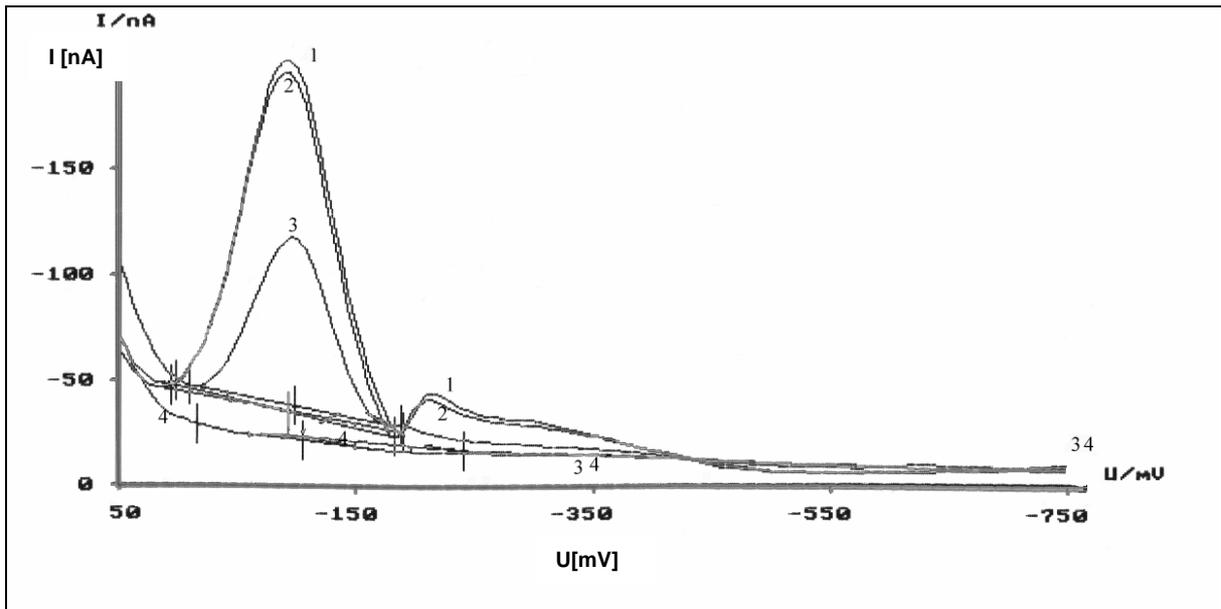


Abbildung 46 :Veränderung des Peaksignals mit dem pH-Wert, 1: Kupfernitrat- Konz : $7,319 \cdot 10^{-5}$ mol/L ; pH 3,2, 2 : pH 5,19, 3 : pH 6,74, 4 : pH 10,98

Trägt man die Peaksignale (maximaler Betrag des Analysenstroms) gegen den pH-Wert auf, erhält man Abbildung 47.

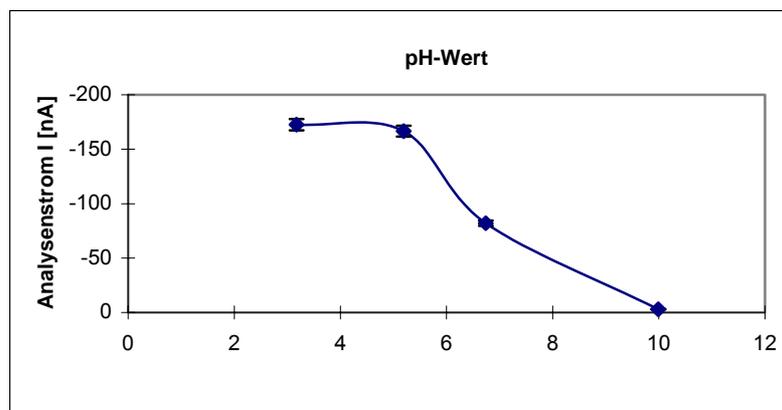


Abbildung 47 Abhängigkeit der Peakhöhe des Analysensignals vom pH-Wert, Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3$

Das Peaksignal der freien Kupferionen wird ab pH 6 mit steigendem pH-Wert kleiner. Dies ist vornehmlich auf Adsorptionserscheinungen von Kupferhydroxid an den Gefäßwänden zurückzuführen. Die elektrochemischen Untersuchungen sollten daher möglichst bei pH-Werten kleiner 6 durchgeführt werden.

Abhängigkeit des Analysensignals einer Kupfernitratlösung vom pH-Wert bei Zusatz von Huminstoff

Dasselbe Experiment wurde in Gegenwart der Fulvinsäure HOFA durchgeführt. Abbildung 48 zeigt die Veränderung des Peaksignals mit dem pH-Wert, Abbildung 49 die Abhängigkeit der Peakgröße vom pH-Wert.

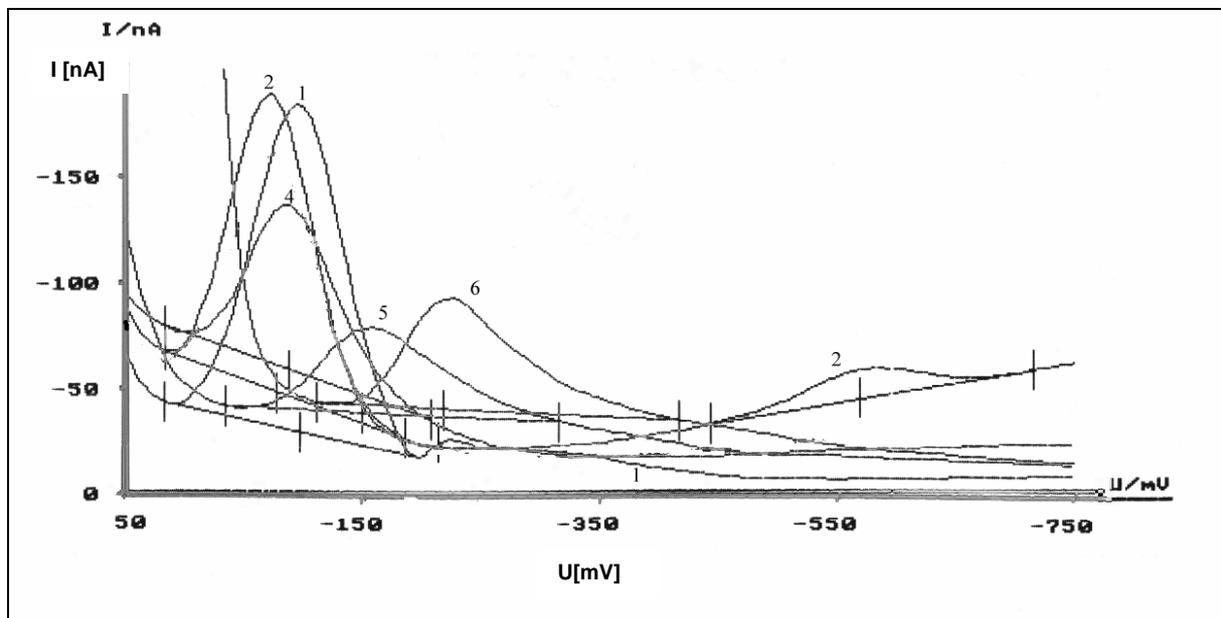


Abbildung 48 : Veränderung des Peaksignals mit dem pH-Wert, 1: Kupfernitratt-Konz. : $7,319 \cdot 10^{-5}$ mol/L ; pH 3,25, 2 : HOFA : $1,019 \cdot 10^{-1}$ g/L ; pH 3,2, 4 : pH 6,76, 5 : pH 9,23, 6 : pH 11,01

Mit steigendem pH-Wert werden die Beträge der Analysensignale durch zunehmende Komplexierung durch das ROS-Material und durch Kupferhydroxidbildung kleiner und die Peakpotentiale negativer. Gleichzeitig findet eine Peakverbreiterung statt, die vermutlich auf die Zunahme der Oberflächenaktivität des Huminstoffs und zunehmende Belegung der Elektrodenoberfläche durch Kupferhydroxid zurückzuführen ist.

In Abbildung 49 sind die Peaksignale aus Abbildung 48 gegen den pH-Wert aufgetragen.

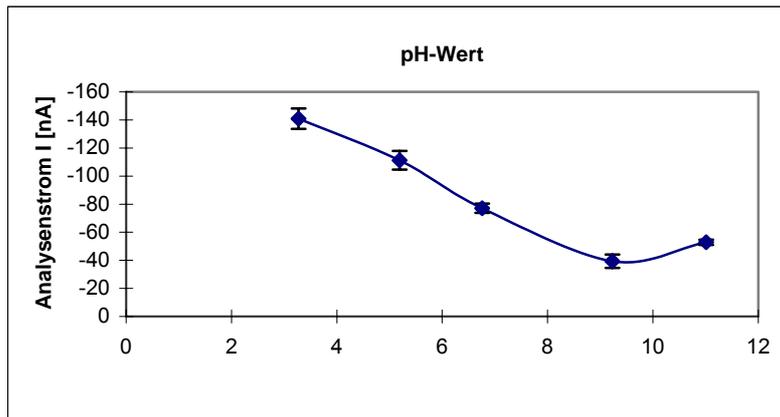


Abbildung 49 : Abhängigkeit der Peakhöhe des Analysensignals vom den pH-Wert
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3$

Die Abnahme der Peakhöhen verläuft bis zum pH-Wert 10 annähernd linear. Durch immer massivere Komplexierung von Kupferionen durch die Fulvinsäure HOFA werden die Bildung von Kupferhydroxid vermutlich zurückgedrängt und damit Adsorptionseffekte bei hohen pH-Werten abgemildert.

3.1.2.1.1.4. Fazit der Voruntersuchungen und Überprüfung der Trennschärfe

Bei den polarographischen Untersuchungen wird für die freien unkomplexierten Kupferionen ein definiertes Analysensignal erhalten, während die Miterfassung von komplexierter Kupferionenspezies sehr gering ist.

Die polarographischen Voruntersuchungen gestatten die Festlegung einer geeigneten Anreicherungsspannung. Sie liegt bei -300 mV. Bei ihr ist sichergestellt, dass bei den Titrationsexperimenten die gewählte Anreicherungsspannung für die voltammetrischen Untersuchungen nicht negativer als die Zersetzungsspannungen der komplexierten Kupferionenspezies bleibt.

Die polarographischen Voruntersuchungen beweisen die Eignung voltammetrischer Methoden für die Verfolgung der freien Metallionenkonzentration.

3.1.2.1.2. Optimierung der Messparameter für die inverse Voltammetrie

Bei der Bestimmung der Konzentration freier Kupferionen mittels inverser Voltammetrie ist der Stripping-Schritt (Abreicherung) entscheidend, da in ihm das auszuwertende Analysensignal entsteht. Um eine optimale Bestimmung der freien Kupferionenkonzentration zu erreichen, müssen zunächst die Einflüsse der experimentellen Bedingungen auf den Stripping-Schritt untersucht werden. Dazu wurde wegen ihrer guten Reproduzierbarkeit bzw. ihres hohen Nachweisvermögens die Difference Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) eingesetzt.

3.1.2.1.2.1. Einfluss des Stickstoffdrucks

Inverse Voltammetrien werden am hängenden Quecksilbertropfen durchgeführt. Die Größe der Quecksilbertropfens wird durch ein pneumatisch gesteuertes Ventil geregelt. Daher wirken sich Schwankungen des zur Steuerung des Ventils nötigen Stickstoffvordrucks unmittelbar auf die Größe des Quecksilbertropfens und damit auf das Analysensignal aus. Abbildung 50 veranschaulicht diesen Sachverhalt am Beispiel einer Kupfernitratlösung der Konzentration $7,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

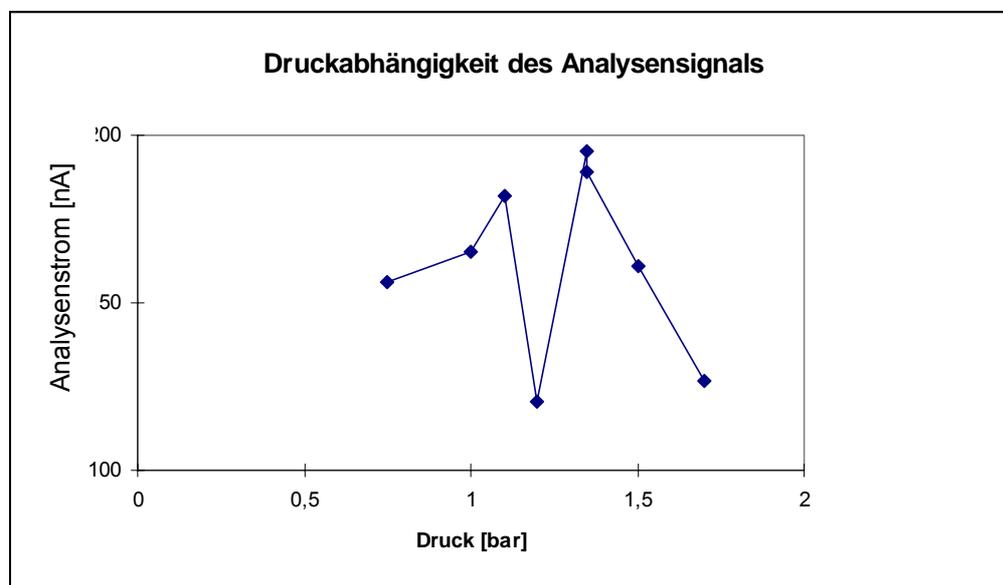


Abbildung 50 : Druckabhängigkeit des Analysensignals einer Kupfernitratlösung $7,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L

Man beobachtet ein Minimum des Analysentroms bei 1,2 bar. Die Schwankungsbreite des Analysenstroms beträgt über 20 %. D.h., relativ kleine

Schwankungen des Stickstoffvordrucks können nicht unerhebliche Schwankungen des Analysensignals verursachen.

Die Schwankungen des Stickstoffvordrucks wurden durch den Einbau eines weiteren, speziellen Membranventils verringert und der Druck zweistufig von 200 bar auf 2 bar und anschließend auf 1 bar reduziert. Die sich daraus ergebende Situation ist in Tabelle 8 anhand von neun Einzelmessungen einer reinen und einer mit EDTA versetzten Kupfernitratlösung dargestellt, wobei der Stickstoffvordruck und die resultierenden Analysensignale aufgenommen wurden. Die Vertrauensbereiche der t-Verteilung für das 95 %-Niveau wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Analysensignal bezogen (relative Vertrauensbereiche in %).

Tabelle 8: Vergleich der Analyseergebnisse ohne und mit Membranventil

Ohne Membranventil					
Cu(NO ₃) ₂ : 7.56 µmol/L			Cu(NO ₃) ₂ : 7.56 µmol/L ; EDTA 3.27 µmol/L		
Druck [bar]	VB	VB [%]	Druck [bar]	VB	VB [%]
0.77	0.056	7.2	0.79	0.052	6.6
Pmittel[nW]	VB	VB [%]	Pmittel[nW]	VB	VB [%]
15.9	0.78	4.9	9.9	0.47	4.8
Mit Membranventil					
Cu(NO ₃) ₂ : 7.56 µmol/L			Cu(NO ₃) ₂ : 7.56 µmol/L ; EDTA 3.27 µmol/L		
Druck [bar]	VB	VB [%]	Druck [bar]	VB	VB [%]
0.93	0.002	0.25	0.92	0.002	0.19
Pmittel[nW]	VB	VB [%]	Pmittel[nW]	VB	VB [%]
17.14	0.406	2.7	11.37	0.118	1.04

Zur Fehlerberechnung siehe [104], [105], [106], [107].

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde deutlich verbessert. Die relativen Vertrauensbereiche sinken von einigen Prozent auf unter 1 %.

3.1.2.1.2.2. Einfluss der Anreicherungs Spannung auf das Analysensignal

Um den Einfluß der Anreicherungs Spannung auf das Analysensignal zu bestimmen, wurde die Anreicherungs Spannung bei der mehrmaligen Vermessung einer Kupfernitratlösung der Konzentration $7,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L variiert.

Den Verlauf des Analysenstroms in Abhängigkeit von der gewählten Anreicherungs Spannung veranschaulicht Abbildung 51:

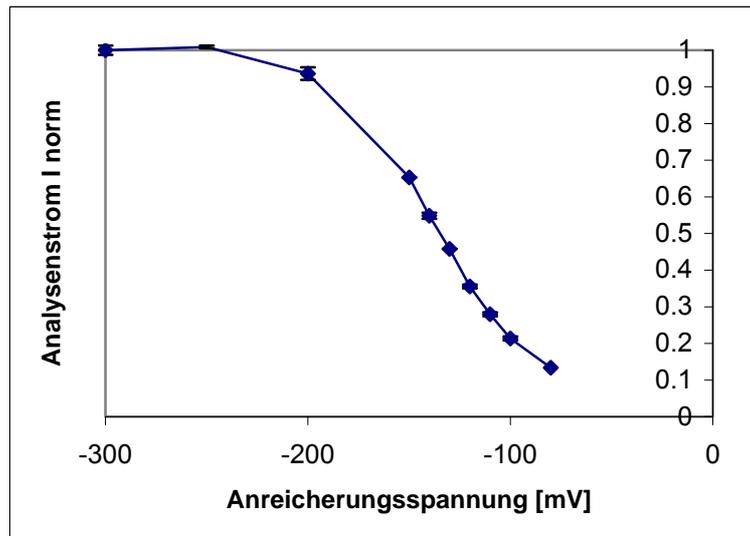


Abbildung 51 : Variation der Anreicherungs-spannung : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung $7,7 \cdot 10^{-7}$ mol/L Fehler: Vertrauensbereich (t -Verteilung, $P=95\%$, $f=3$)

Das Analysensignal nimmt ab einer Anreicherungs-spannung von -200 mV stark ab. Die optimale Anreicherungs-spannung muss so gewählt werden, dass die komplexierten, DPASV-instabilen Kupferspezies nicht miterfasst werden, aber das Analysensignal hinreichend groß bleibt, um genügend niedrige Nachweisgrenzen zu gewährleisten. Als Anreicherungs-spannung wurde daher ein Potential zwischen -300 mV und -200 mV gewählt.

3.1.2.1.2.2.1. **Abhängigkeit des Titrationskurvenverlaufs von der Anreicherungs-spannung**

Um eventuell auftretende Konzentrationseffekte während des Titrationsverlaufs zu erkennen, wurde jeder einzelne Titrationspunkt unter Variation der Anreicherungs-spannung mehrfach vermessen.

Hierfür wurde eine Kupfernitratlösung der Konzentration $7,7 \cdot 10^{-7}$ mol/L mit verschiedenen Komplexbildnern titriert, wobei man an jedem Titrationspunkt die Anreicherungs-spannung von -300 mV bis -80 mV variiert und jeweils im nachfolgenden Stripping-Schritt den Analysenstrom gemessen hat. Auf diese Weise erhielt man Titrationskurven für verschiedene Anreicherungs-spannungen. Die Untersuchungen wurden mit Lösungen von EDTA ($0,01$ mol/L), HOFA bzw. HS22 (je $0,5$ g/L] vorgenommen:

Titration einer Kupfernitratlösung mit EDTA :

In Abbildung 52 sind die Titrationsverläufe für EDTA bei verschiedenen Anreicherungsspannungen dargestellt.

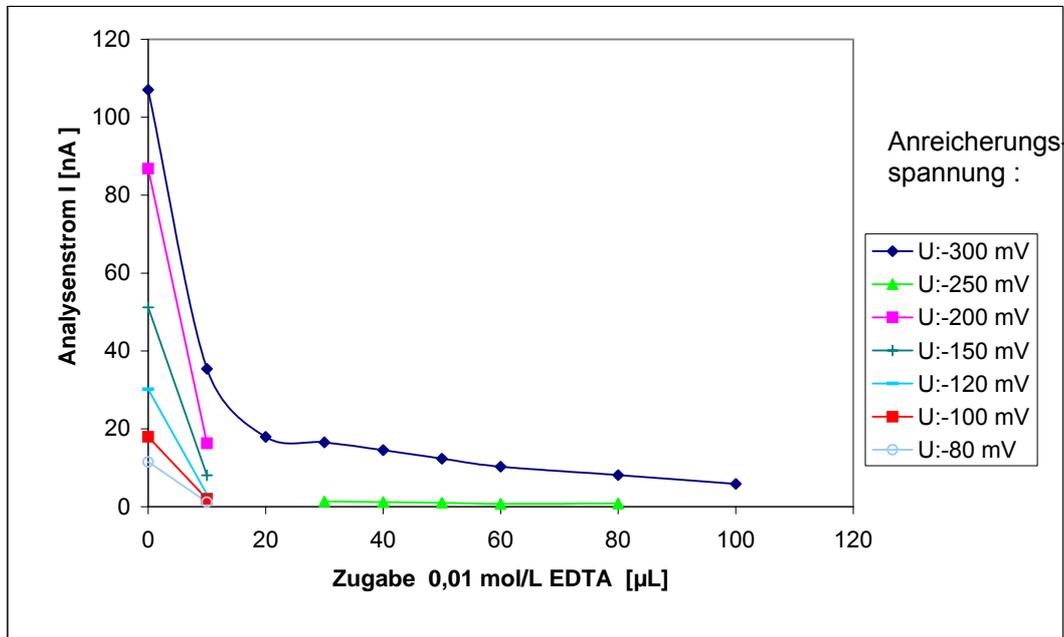


Abbildung 52 : Titration von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei verschiedenen Anreicherungsspannungen
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3$

Bei negativeren Anreicherungsspannungen als -200 mV wird bei EDTA-Überschuss noch ein Analysensignal gemessen, d.h., DPASV instabile Komplexe werden miterfasst.

Bei positiveren Anreicherungsspannungen als -200 mV verlaufen die Titrationskurven linear und es wird anscheinend nur der freie, nicht komplexierte Anteil der Kupferionen erfasst. Die Komplexdissoziation in der Grenzschicht nimmt also bei positiver werdender Anreicherungsspannung ab, was erwünscht ist. Allerdings nimmt mit positiv werdender Anreicherungsspannung das Analysensignal ab, was zu schlechteren Nachweisgrenzen führt.

Normiert man die erhaltenen Titrationskurven auf jeweils den höchsten Wert des Analysenstroms, wird der Unterschied bei der Miterfassung der komplexierten Kupferionen deutlicher, wie Abbildung 53 zeigt.

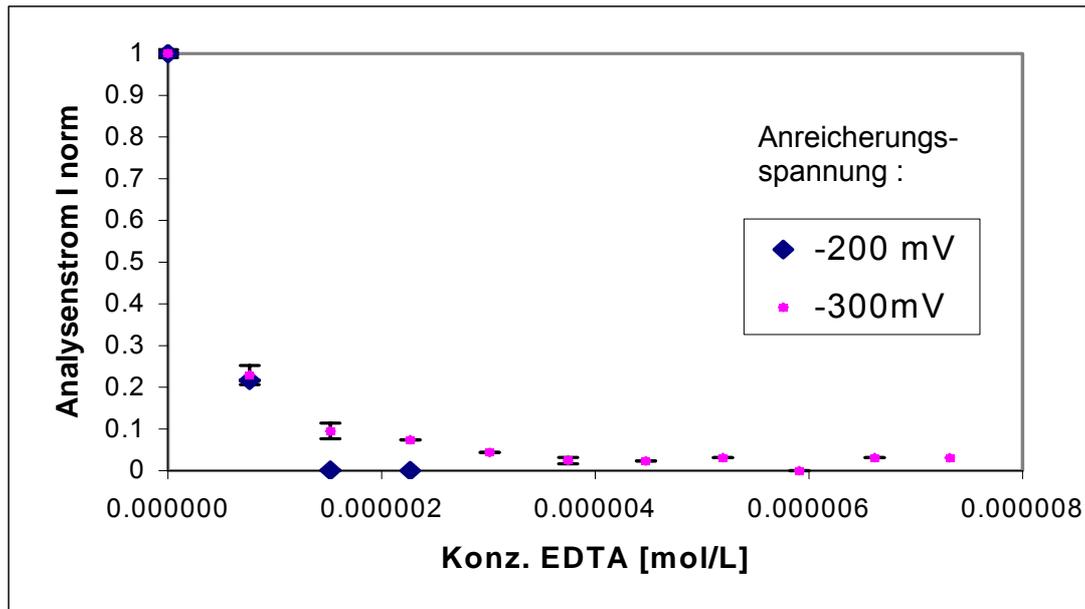


Abbildung 53 : Titration einer Kupfernitratlösung mit EDTA, Anreicherungsspannung -300 mV und -200 mV . Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurven wurde der Anfangswert beider Kurven gleich eins gesetzt und alle weiteren Werte des Analysenstroms entsprechend umgerechnet (normiert). Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Dass die optimale Anreicherungsspannung für die Erfassung der unkomplexierten Kupferionen mittels DPASV für EDTA bei -200 mV liegt, deckt sich mit dem Ergebnis aus den polarographischen Voruntersuchungen (siehe Kap.3.1.2.1.1.).

Den Verlauf der Peakspannungen der resultierenden Analysenpeaks des gleichen Experiments demonstriert Abbildung 54:

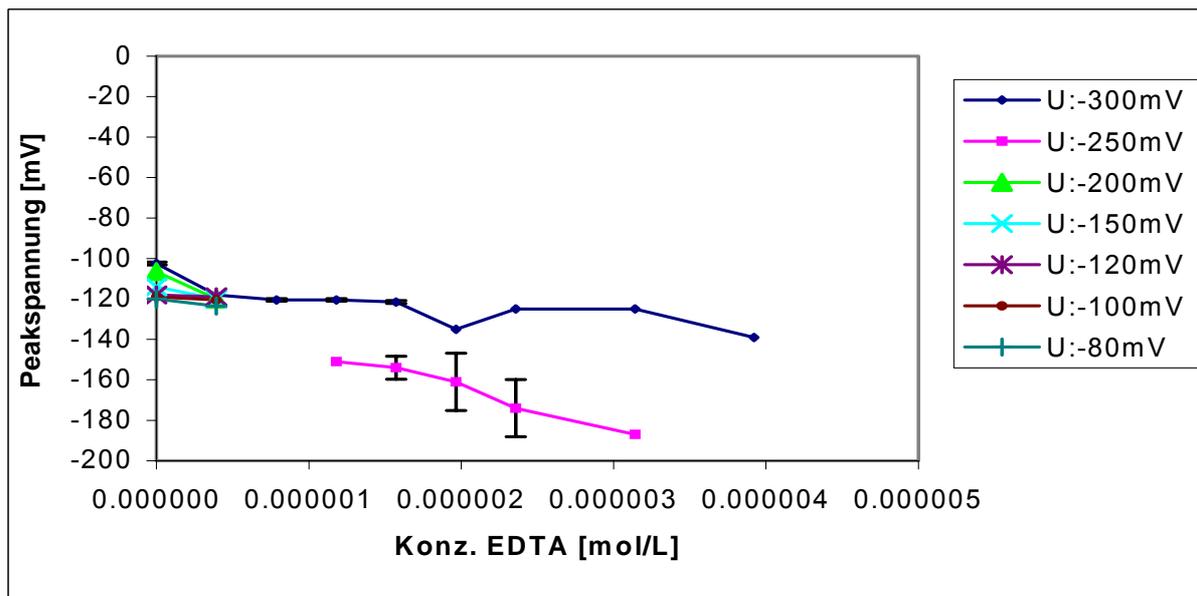


Abbildung 54: Verlauf der Peakspannungen der einzelnen Meßpunkte bei Variation der Anreicherungsspannung Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die Peakspannungen verändern sich während der Titration um weniger als 50 mV. Bei fortschreitender Titration (Konzentrationszunahme des Komplexbildners) werden sie negativer, bei positiver werdender Anreicherungsspannung ebenfalls.

Die Änderungen der Peakspannungen der Analysenpeaks sind aber während des gesamten Titrationsverlaufs gering. Es gibt also nur einen geringen Konzentrationseffekt auf das Analysensignal.

Titration einer Kupfernitratlösung mit HOFA :

Das gleiche Experiment wurde mit der natürlichen Fulvinsäure HOFA durchgeführt. In Abbildung 55 ist die Abhängigkeit der Titrationsverläufe für verschiedene Anreicherungsspannungen anhand des Analysenstroms dargestellt.

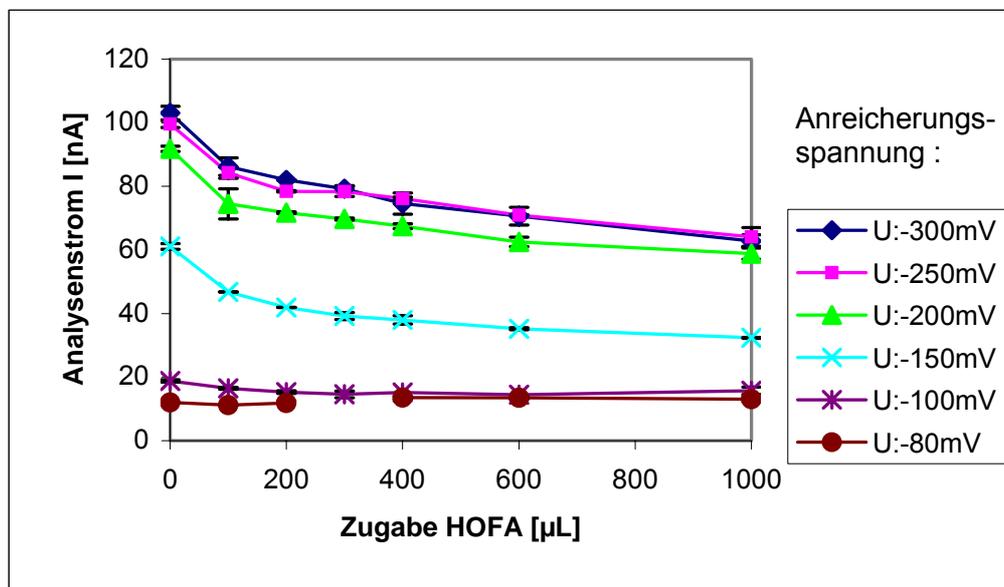


Abbildung 55: Titration einer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit HOFA bei verschiedenen Anreicherungsspannungen Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Das Analysensignal wird mit positiv werdender Anreicherungsspannung kleiner. Die Titrationskurven nehmen mit zunehmend positiver werdender Anreicherungsspannung einen immer flacheren Verlauf. Die Änderung des Analysensignals (Analysestrom) zwischen dem Wert am Anfang und am Ende der Titration wird entsprechend immer geringer. Bei -80 mV Anreicherungsspannung bleibt der Analysestrom nahezu konstant.

Werte negativer als -200 mV sind auch hier als optimal anzusehen, weil die Titrationskurven einen ausgeprägten Verlauf besitzen und die Miterfassung von durch HOFA komplexierten Kupferionen minimiert ist.

Den Verlauf der Peakspannungen bei demselben Experiment veranschaulicht Abbildung 56:

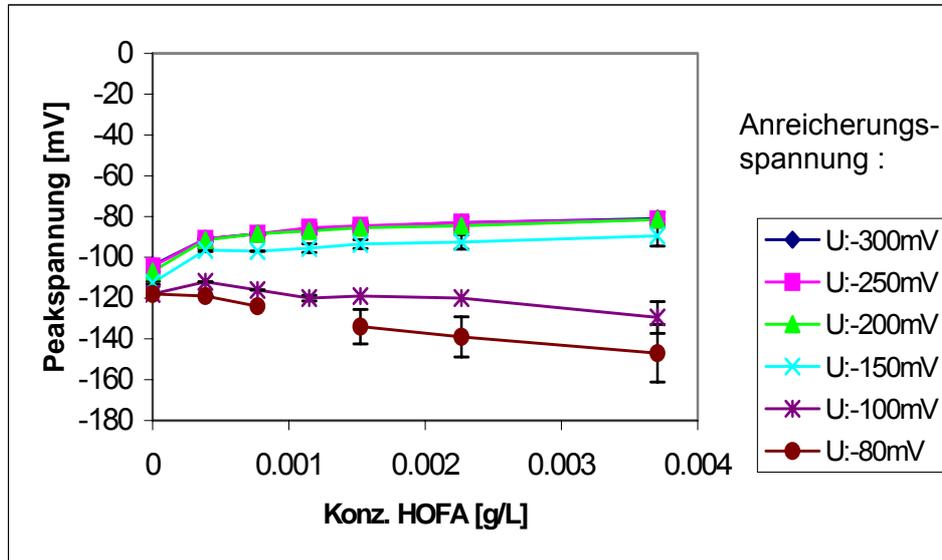


Abbildung 56 : Verlauf der Peakspannungen bei der Titration von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit HOFA und Variation der Anreicherungsspannung Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Der Verlauf der Peakspannung ist nicht eindeutig:

Bei einem Anreicherungspotential von -300 bis -150 mV werden die Peakspannungen positiver.

Ab -150 mV Anreicherungsspannung werden die Peakspannungen negativer, allerdings verändern sie sich im Verlauf der Titration bei Variation der Anreicherungsspannung nur um 60 mV. Deshalb stört dieser Effekt die eigentlichen Messungen nicht.

Titration einer Kupfernitratlösung mit HS22 :

Schließlich wurde das gleiche Experiment mit der künstlichen Modellsubstanz HS 22 durchgeführt. Abbildung 57 zeigt den Einfluß der Variation der Anreicherungsspannung auf die Titrationskurven:

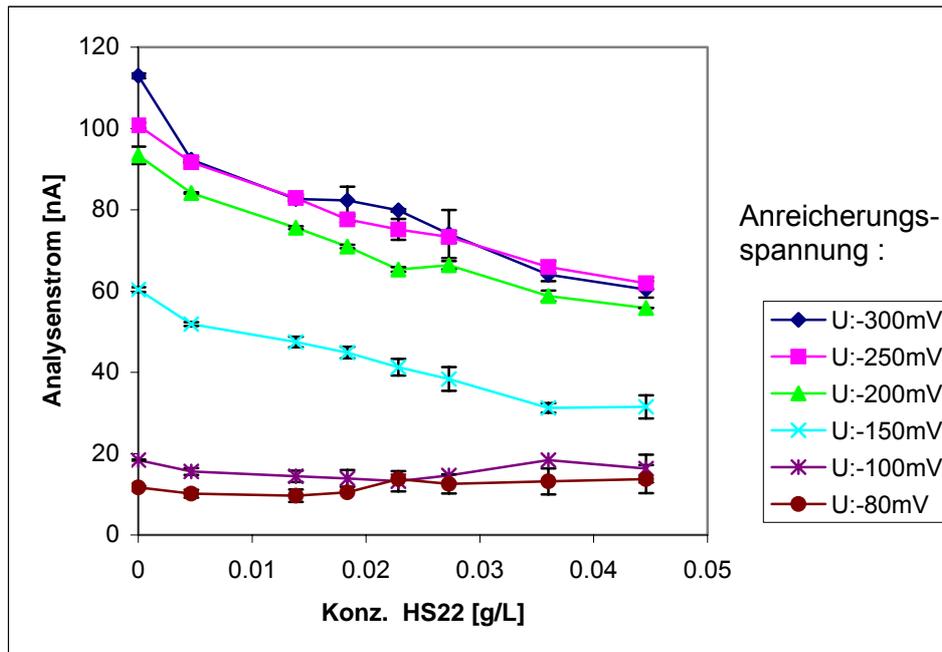


Abbildung 57 : Titration einer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit HS 22 bei verschiedenen Anreicherungsspannungen, Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Das Analysensignal wird mit positiv werdender Anreicherungsspannung kleiner. HS 22 verhält sich ähnlich wie HOFA. Bei Anreicherungsspannungen negativer als -200 mV verändert sich der Titrationsverlauf nur wenig. Mit zunehmend positiver werdender Anreicherungsspannung nehmen die Titrationskurven einen immer flacheren Verlauf. Die Änderung des Analysensignals (Analysenstrom) zwischen dem Wert am Anfang und am Ende der Titration wird entsprechend immer geringer. Bei einer Anreicherungsspannung von -80 mV wird bleibt der Analysenstrom nahezu konstant.

Der Wert von -200 mV (oder negativer) ist auch hier als optimal anzusehen, weil die Titrationskurven einen ausgeprägten Verlauf besitzen und die Erfassung von durch HS 22 komplexierten Kupferionen minimiert ist.

Bei der Betrachtung der Peakspannungen erhält man das in Abbildung 58 dargestellte Bild :

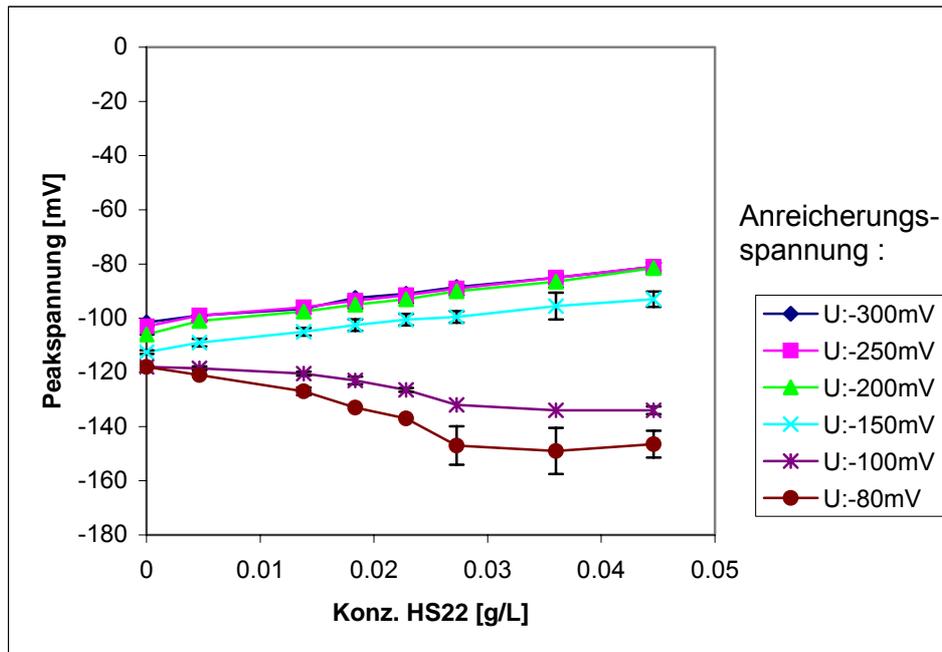


Abbildung 58 : Verlauf der Peakspannungen bei der Titration von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit HS 22 und bei Variation der Anreicherungsspannung, Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung; $P=95\%$, $f=3$)

Auch hier zeigt sich kein einheitliches Verhalten. Bei einer Anreicherungsspannung von -300 bis -150 mV werden die Peakspannungen mit zunehmender Konzentration an Komplexbildner positiver.

Ab -150 mV werden die Peakspannungen mit zunehmender Konzentration an Komplexbildner negativer.

Die Peakspannungen variieren bei den Experimenten aber nur um 60 mV. Deshalb stört dieser Effekt die eigentlichen Messungen nicht.

Fazit aus den Experimenten für die Wahl der Anreicherungsspannung

Aus den Titrationsexperimenten von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit EDTA, HOFA und HS 22 unter Konzentrationsverfolgung mittels DPASV ergibt sich, dass die Anreicherungsspannung nicht positiver als -200 mV sein darf, um ein hinreichend großes Analysensignal zu erhalten. Bei -300 mV wird bei EDTA ein geringer Anteil des komplexierten Kupferionenanteils miterfasst. Bei den Titrationsexperimenten mit Huminstoffen ist bei Anreicherungsspannungen negativer als -200 mV kein großer Unterschied zu erkennen. Deshalb erscheinen Anreicherungsspannungen von -300 bis -200 mV geeignet, wenn man die Ergebnisse der polarographischen Voruntersuchungen mit berücksichtigt.

3.1.2.1.2.3. Adsorptionserscheinungen an der Quecksilberelektrode :

Die Variation der Anreicherungszeit gibt Hinweise darauf, ob Adsorptionserscheinungen am Quecksilbertropfen bei Anwesenheit von Huminstoffen eine Rolle spielen. Besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Anreicherungszeit und Analysenstrom, findet keine Adsorption an der Arbeitselektrode statt.

Zur Prüfung dieses Sachverhalts wurde eine Kupfernitratlösung (Konzentration $7,673 \cdot 10^{-6}$ mol/L) vorgelegt und die Anreicherungszeit von 0 bis 150 s variiert. Nach der jeweiligen Messung des Analysenstroms wurde die Fulvinsäurelösung HOFA bzw. die Huminsäurelösung HS22 (Konzentration beider Lösungen: 0,34 g/L) hinzugegeben, bis etwa die Hälfte der Kupferionen komplexiert war und dabei die Anreicherungszeit variiert. In Abbildung 59 ist die Abhängigkeit des Analysenstroms von der Anreicherungszeit in Gegenwart der Fulvinsäure HOFA zu sehen.

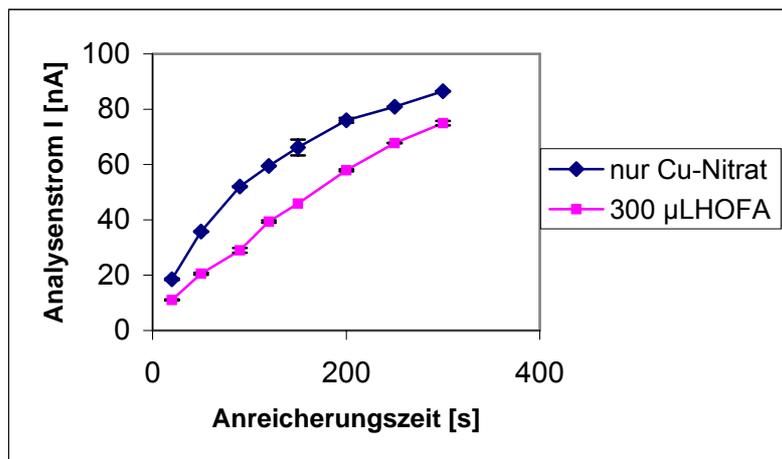


Abbildung 59 : Abhängigkeit des Analysenstroms von der Anreicherungszeit
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Beide Kurven verlaufen annähernd parallel. Das eingesetzte ROS-Material führt im untersuchten Konzentrationsbereich (bis 0,05 g/L) zu keiner Adsorption an der Elektrode. Die Krümmung der beiden Kurven ist auf die schlechte Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber zurückzuführen.

3.1.2.1.2.4. Variation der Rührergeschwindigkeit

Zur Abklärung eines möglichen Einflusses der Rührergeschwindigkeit wurde diese von 500 bis 3000 U/min variiert. Ab einer Rührergeschwindigkeit von 1500 U/min wurde kein Einfluss mehr festgestellt. Im Folgenden wurde daher mit einer Rührergeschwindigkeit von 2000 U/min gearbeitet, um einen ausreichenden Stofftransport zur Elektrode zu gewährleisten.

3.1.2.1.2.5. Einfluss des pH-Werts auf Peakhöhe, Peakfläche und Peakpannung

Um den Einfluß des pH-Werts auf die Peakhöhe bzw. die Peakfläche bei den DPASV-Messungen auszuloten, wurde eine Kupfernitratlösung der Konzentration $1,57 \cdot 10^{-7}$ mol/L vorgelegt und der pH-Wert variiert. Bild 60 und 61 zeigen den Einfluss des pH-Werts auf die Größe des resultierenden Analysensignals. In Bild 60 wird das peakförmige Analysensignal nach der Höhe (Analysenstrom) ausgewertet, in Abbildung 61 nach der Peakfläche (Analysenleistung).

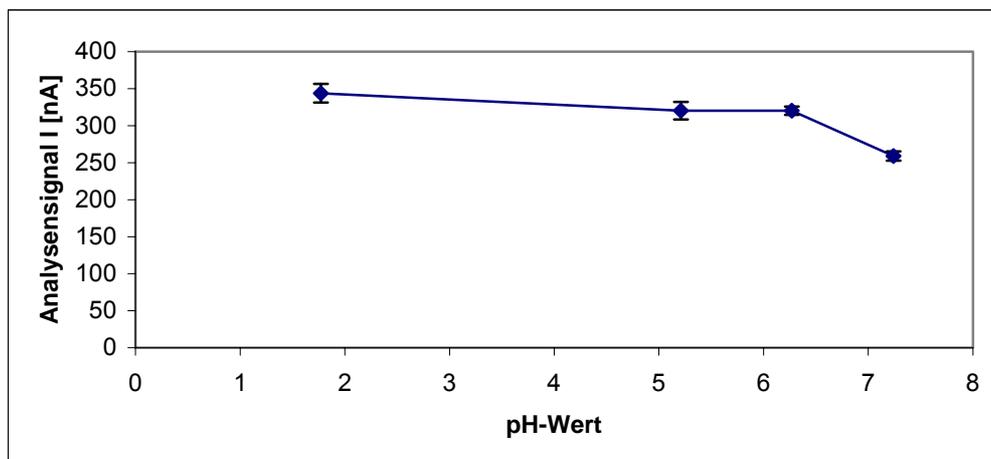


Abbildung 60: Einfluß des pH-Werts auf das Analysensignal (Peakhöhe)

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

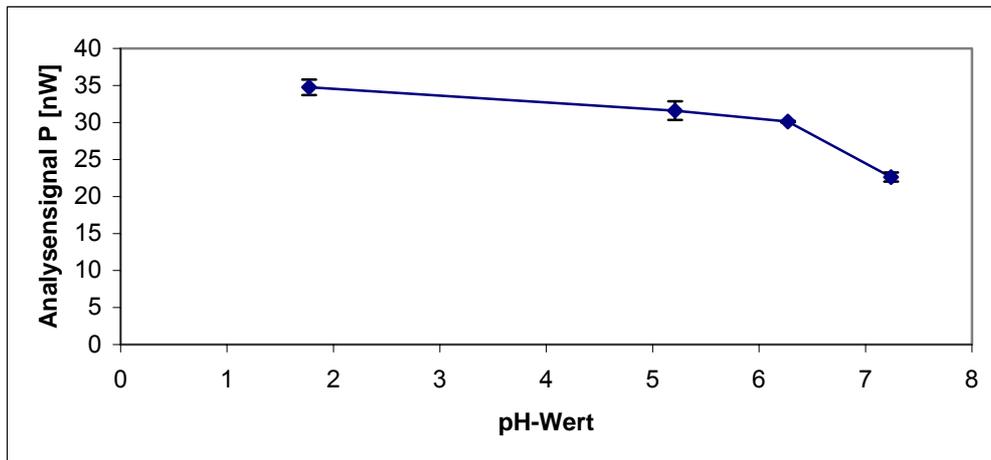


Abbildung 61: Einfluß des pH-Werts auf das Analysensignal (Peakfläche)

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die Analysensignale werden mit ansteigendem pH-Wert kleiner, da durch Kupferhydroxidbildung immer weniger freie Kupferionen in der Lösung vorliegen. Dieser Sachverhalt läßt sich auch aus dem Verlauf der Peakspannungen ablesen, wie Abbildung 62 zeigt.

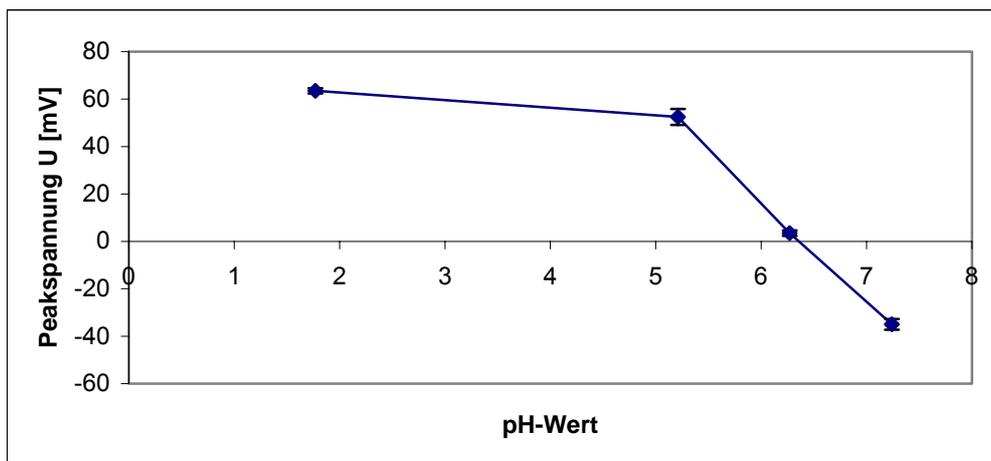


Abbildung 62: Einfluß des pH-Werts auf die resultierende Peakspannung

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Mit zunehmendem pH-Wert werden die Peakspannungen negativer, weil die Bindung der freien Kupferionen durch Hydroxidionen zunimmt. Alle Untersuchungen müssen daher bei einem niedrigerem pH-Wert als 7 durchgeführt werden.

3.1.2.1.2.6. Einfluss der Komplexierungszeit auf das Analysensignal der unkomplexierten Kupferionen

Zum Studium des Einflusses der Komplexierungszeit auf das Analysensignal der unkomplexierten Kupferionen wurde eine Mischung aus 15 mL Wasser 0,5 mL molarer Kaliumnitratlösung, 8 mL 0,3 molarer Phosphatpuffer und 100 μ L eines Kupfernitratsstandards der Konzentration 100 mg/L vorgelegt und zu dieser soviel Huminstofflösung (HS-BASF: 1g/L) addiert, bis die Hälfte der Kupferionen komplexiert war. Nach der jeweiligen Zugabe des Huminstoffs wurden nach Verstreichen unterschiedlicher Zeiträume (Reaktionszeit) die Lösungen vermessen. Abbildung 63 zeigt das Ergebnis.

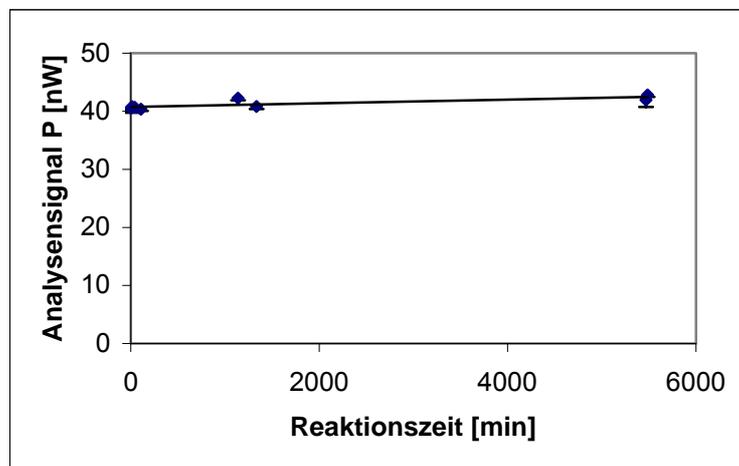


Abbildung 63: Abhängigkeit der Peakfläche von der Reaktionszeit vor dem Anreicherungsschritt
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Das Analysensignal bleibt bei Variation der Reaktionszeit unverändert. Die Komplexierungsreaktion befindet sich also schon nach sehr kurzer Zeit im Gleichgewicht. Die Modells substanz HS BASF verhält sich ähnlich. Deshalb wurden die DPASV-Messungen bei den eigentlichen Titrationsversuchen 5 min nach der jeweiligen Huminstoffzugabe durchgeführt.

3.1.2.1.2.7. Vermeidung von tensametrischen Störungen

Die Verfolgung der Konzentration freier Kupferionen in Gegenwart von Komplexbildnern mittels DPASV ist anfällig für Komplexdissoziationen im Anreicherungsschritt, da aufgrund des großen Potentialgradienten in der elektrochemischen Grenzschicht komplex gebundene Metallionen aus dem Komplex

herausgezogen und am Quecksilbertropfen reduziert werden können. Der Anteil an komplex gebundenen Metallionen wird dadurch unterschätzt.

Von noch größerem Nachteil ist, dass bei der DPASV im Sweep-Schritt (Abreicherung und gleichzeitige Analysenstromregistrierung) der linear gefahrenen Spannungsrampe ein gepulster Wechselstrom überlagert wird und dadurch tensametrische Peaks auftreten können, die in keiner Beziehung mit der Konzentration an Kupferionen stehen. Im Fall der Anwesenheit von ROS werden die relativ großen Makromoleküle in der elektrochemischen Grenzschicht polarisiert und von ihnen Störsignale („Ladeströme“) erzeugt. Diese tensametrischen Peaks können nur sehr schwer oder gar nicht von den eigentlichen Analysensignalen unterschieden werden.

Da die ROS-Materialien eine polydisperse Struktur besitzen, werden die regulären Peaksignale durch tensametrische Effekte zusätzlich verbreitert und konnten nicht voneinander getrennt werden.

Zur Vermeidung dieser Effekte wurde daher bei den Untersuchungen mit ROS-Materialien auf die Direct Current Tast Anodic Stripping Voltammetry (DCTASV) übergegangen. Bei dieser Analysenmethode wird im Sweep-Schritt nur mit einer linear ansteigenden Potentialrampe ohne überlagerten Wechselstrom gearbeitet. Auf die verbesserte Nachweisempfindlichkeit und Reproduzierbarkeit durch die Wechselstromtechnik musste leider verzichtet werden.

3.1.2.1.2.8. Fazit

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Parameteroptimierung für die Verfolgung der Konzentration freier Kupferionen in Anwesenheit von ROS zusammengefasst.

Tabelle 9: Experimentelle Parameter bei den voltammetrischen Untersuchungen

Sweep: Ustart –Uend(vs. Ag/AgCl)	-300 – 250 mV
Anreicherungspotential (vs. Ag/AgCl)	-300 mV
Ionenstärke	0,13
pH-Wert	6,74
Konzentration Kupferionenvorlage	$1,45 \cdot 10^{-5}$ mol/L
Pufferkonzentration (PhoshatPuffer)	$1,44 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Mit diesen Einstellungen wurde bei den folgenden Untersuchungen mittels DCTASV gearbeitet.

3.1.2.1.2.9. Effekt der Ionenstärke auf das Analysensignal

Die Ionenstärke kann ebenfalls einen Effekt auf Peakhöhe, Peakfläche und Peakspannung des Analysensignals haben. Deshalb wurde durch Zugabe unterschiedlicher Mengen des Leitsalzes Kaliumnitrat die Ionenstärke variiert. Das Verhalten der Peakhöhe, Peakfläche und Peakspannung des Analysensignals wird in den Abbildungen 64 bis 66 wiedergegeben.

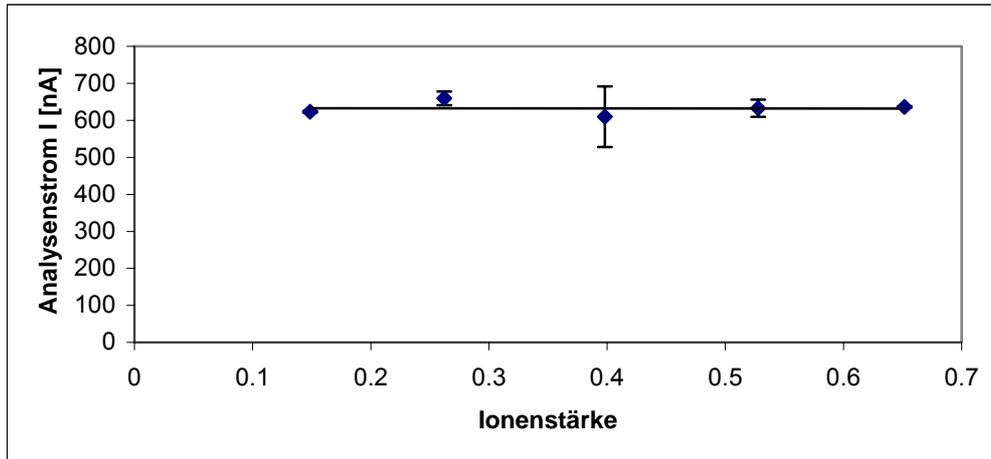


Abbildung 64: Abhängigkeit der Peakhöhe von der Ionenstärke, Cu-Konz. : $1,57 \cdot 10^{-7}$ mol/L
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

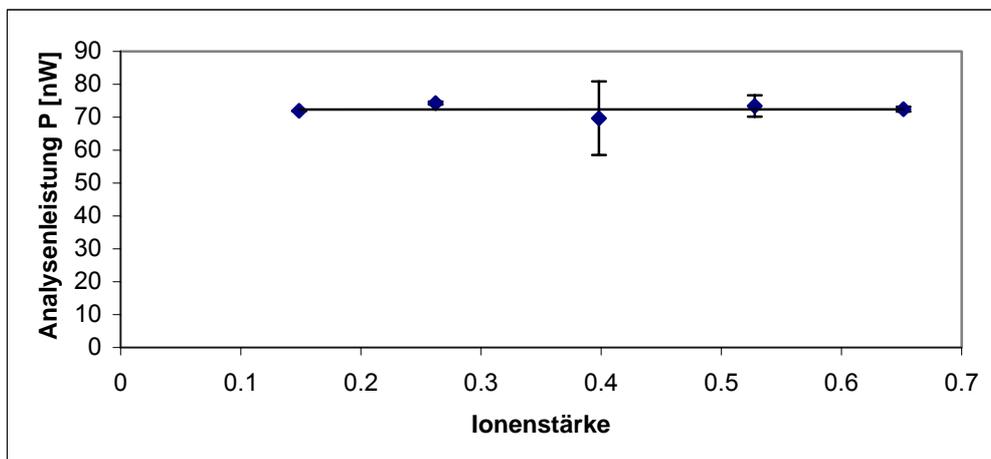


Abbildung 65: Abhängigkeit der Peakfläche von der Ionenstärke, Cu-Konz. : $1,57 \cdot 10^{-7}$ mol/L
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

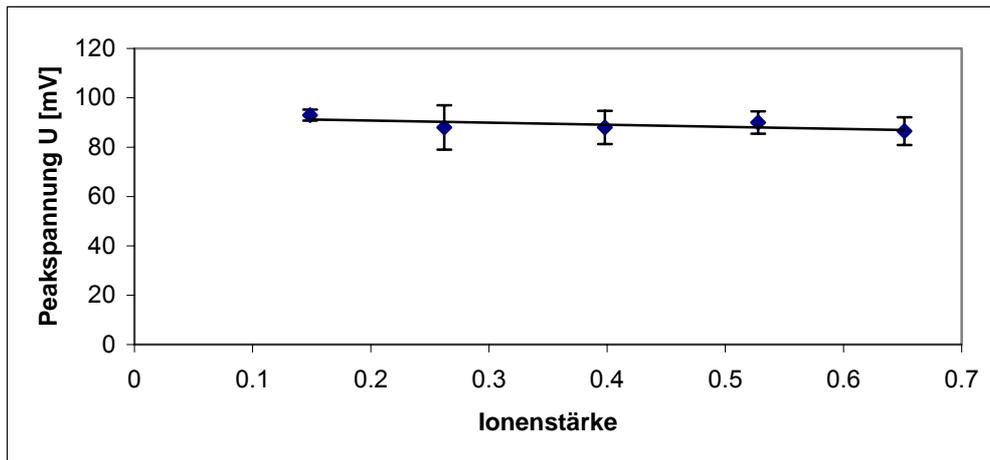


Abbildung 66: Abhängigkeit der Peakspannung von der Ionenstärke, Cu-Konz. : $1,57 \cdot 10^{-7}$ mol/L
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die Variation der Ionenstärke hat keinen nennenswerten Einfluss auf das Analysensignal.

3.1.2.1.2.10. Einfluss des pH Werts den Kurvenverlauf

Bei polyfunktionalen Systemen, wie den Huminstoffen, hängt das Komplexierungsvermögen vom Protonierungsgrad ab. Um das Ausmaß der Abhängigkeit des Komplexierungsvermögens vom pH-Wert festzustellen, wurden Kupfernitratlösungen beispielhaft mit den synthetischen Modellsubstanzen HSBASF titriert.

Die Abbildungen 67 bis 69 beschreiben die Ergebnisse.

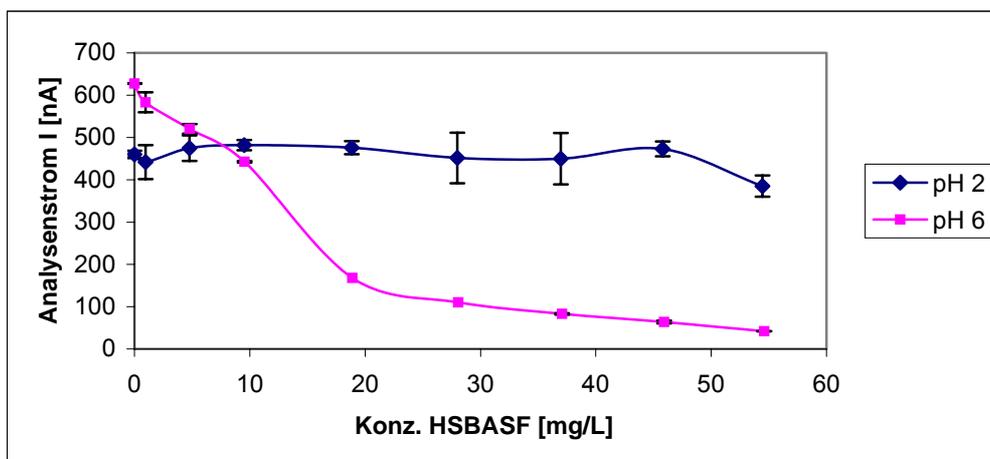


Abbildung 67: pH-Abhängigkeit des Analysenstroms (Peakhöhe) bei der Titration einer Kupfernitratlösung ($1,45 \cdot 10^{-5}$ mol/L) mit dem Huminstoff HSBASF

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

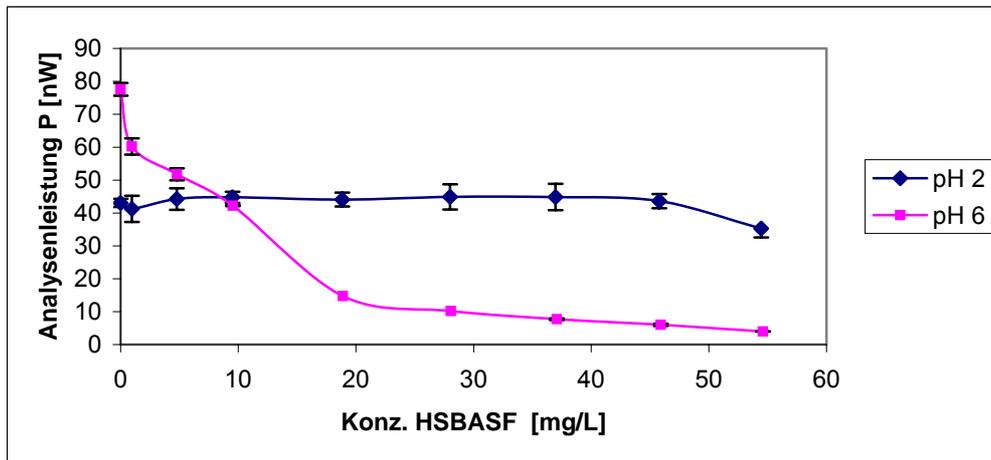


Abbildung 68: pH-Abhängigkeit der Analysenleistung (Peakfläche) bei der Titration einer Kupfernitratlösung ($1,45 \cdot 10^{-5}$ mol/L) mit dem Huminstoff HSBASF

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Bei pH 2 bleibt das Analysensignal mit fortschreitendem Titrationsverlauf mit HSBASF konstant. Es findet keine Komplexierung statt, weil der größte Teil der Bindungsstellen protoniert vorliegt.

Bei pH 6 wird das Analysensignal mit fortschreitendem Titrationsverlauf kleiner, d.h. es findet zunehmende Komplexierung statt.

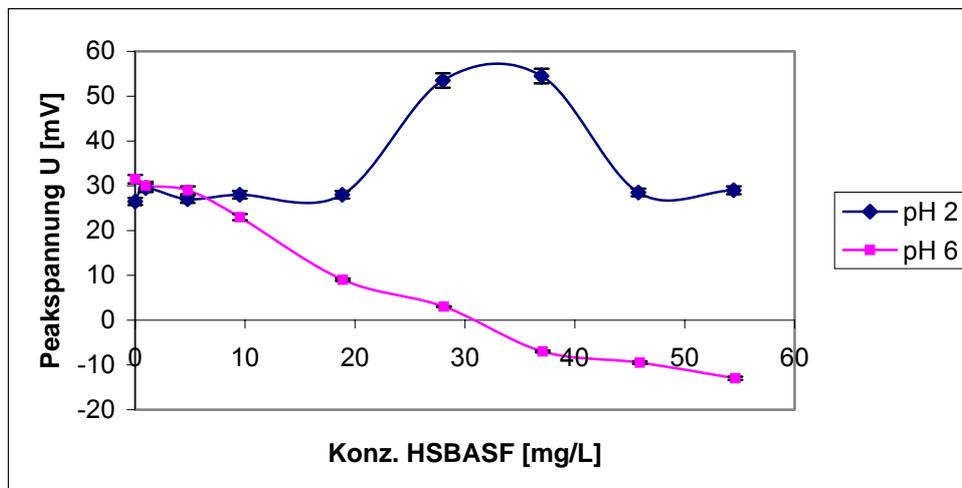


Abbildung 69 : pH-Abhängigkeit der Peakspannung bei der Titration einer Kupfernitratlösung ($1,45 \cdot 10^{-5}$ mol/L) mit dem Huminstoff HSBASF

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die Peakspannungen nehmen während der Titration mit HSBASF bei pH 2 keinen eindeutigen Verlauf. Sie sind zufälligen Schwankungen unterworfen. Bei pH 6 werden die Peakspannungen mit fortschreitendem Titrationsverlauf negativer. Die Vergleichssubstanz HSBASF scheint die Durchtrittsreaktion durch Adsorptionseffekte geringfügig zu behindern.

Das gleiche Experiment wurde auch mit der Modellsubstanz HS 22 durchgeführt. Die Abbildungen 70 bis 72 stellen die Ergebnisse dar.

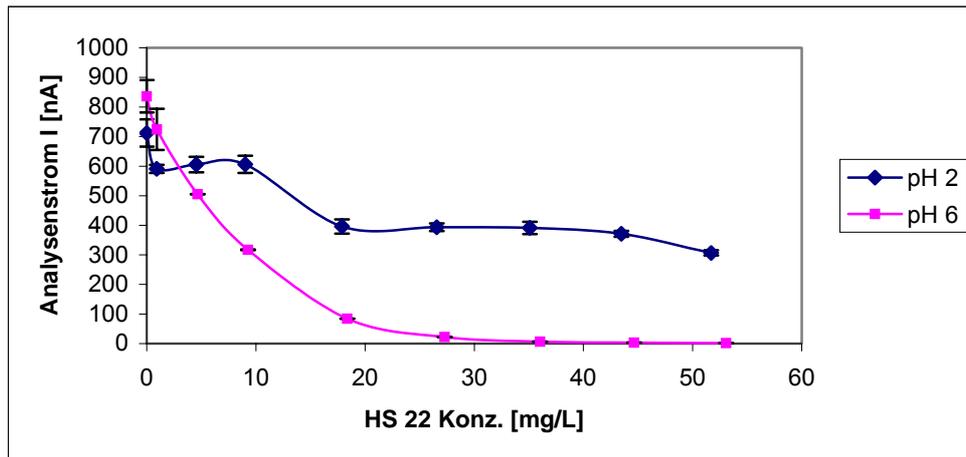


Abbildung 70: pH-Abhängigkeit des Analysenstroms (Peakhöhe) bei der Titration einer Kupfernitratlösung ($1,45 \cdot 10^{-5}$ mol/L) mit dem Huminstoff HS 22

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

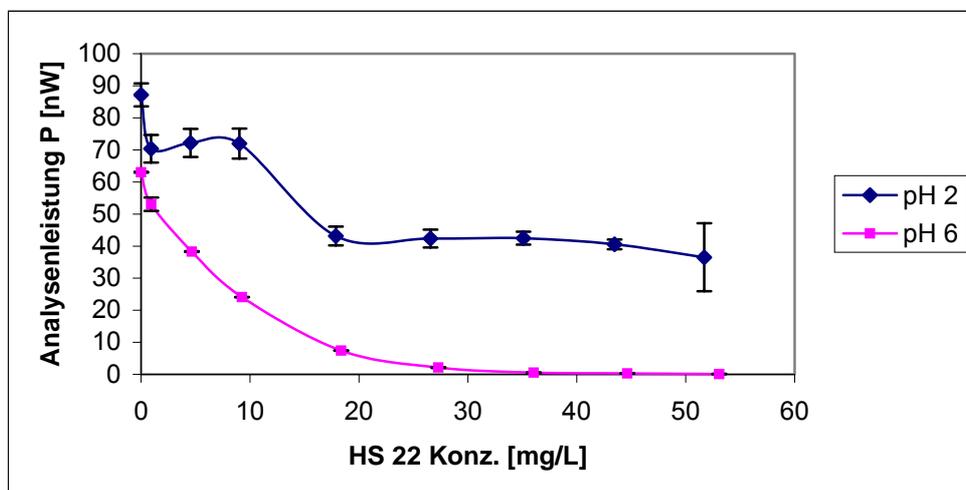


Abbildung 71: pH-Abhängigkeit der Analysenleistung (Peakfläche) bei der Titration einer Kupfernitratlösung ($1,45 \cdot 10^{-5}$ mol/L) mit dem Huminstoff HS 22

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Bei pH 2 nimmt das Analysensignal mit fortschreitendem Titrationsverlauf mit HS 22 nur wenig ab. Es findet nur eine geringe Komplexierung statt, weil der größte Teil der Bindungsstellen protoniert vorliegt.

Bei pH 6 wird das Analysensignal mit fortschreitendem Titrationsverlauf kleiner, d.h. es findet zunehmende Komplexierung statt.

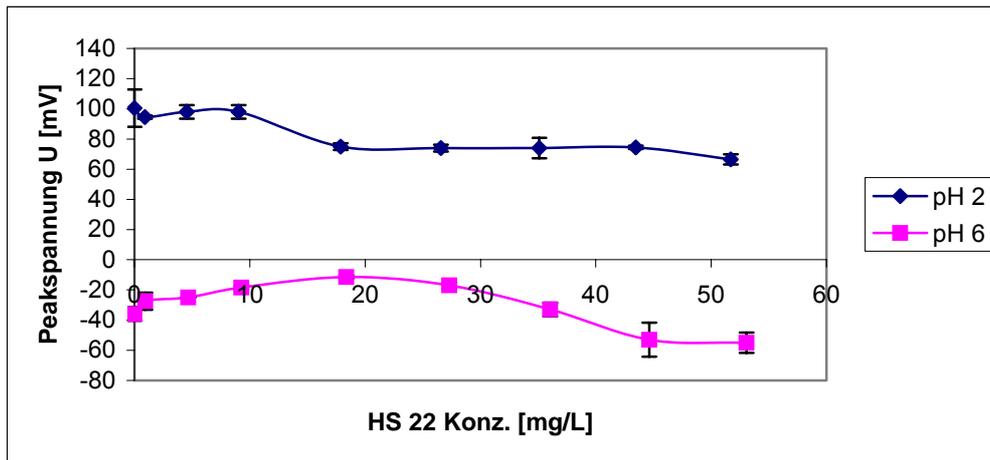


Abbildung 72: pH-Abhängigkeit der Peakspannung bei der Titration einer Kupfernitratlösung ($1,45 \cdot 10^{-5}$ mol/L) mit dem Huminstoff HS 22

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Bei pH 2 und pH 6 nehmen die Peakspannungen während der Titration mit HS 22 keinen eindeutigen Verlauf. Bei pH 6 sind die Peakspannungen negativer.

Fazit

Bei beiden Modellsubstanzen findet bei pH 2 praktisch keine Komplexierung der Kupferionen durch Huminstoff statt. Bei pH 6 werden die Kupferionen mit zunehmender Huminstoffkonzentration komplexiert. Beide Huminstoffe verhalten sich ähnlich.

Die Peaklage (Peakspannung) der Analysensignale der freien Kupferionen wird im Gegensatz zur Größe der Analysensignale durch die Natur des jeweilig vorliegenden Huminstoffs beeinflusst. Aufgrund des geringen Ausmaßes ist dieser Effekt für die quantitative Auswertung der Messung nicht relevant.

3.1.2.1.2.11. Abhängigkeit des Titrationsverlaufs von der Kupfernitratkonzentration

Die Gestalt der Titrationskurven wird durch die Wahl der Konzentration an Kupferionen in der Vorlage beeinflusst. Wählt man sie zu niedrig, wird die relativ hohe Nachweisgrenze der DCTASV tangiert. Ist die Kupferionenkonzentration zu hoch gewählt, kann am Anfang der Titration eine Überladung der Arbeitselektrode dazu führen, dass das Analysensignal für die Konzentration an freien Kupferionen zu niedrig ist. Am Ende der Titration kann die richtige Messung der

Kupferionenkonzentration infolge der relativ hohen Huminstoffkonzentration durch Adsorptionserscheinungen unmöglich werden.

Die optimalen Verhältnisse wurden durch Variation der Kupfernitratkonzentration in der Vorlage ermittelt, wobei das Konzentrationsverhältnis von Kupferionen und zugesetzter Huminstofflösung jeweils gleich war. Dabei musste die Anreicherungszeit t_{acc} gegebenenfalls angepasst werden, um eine Überladung des stationären Quecksilbertropfens zu vermeiden und eine ausreichende Nachweisstärke zu gewährleisten.

Da die Titrationskurven nicht direkt miteinander vergleichbar waren, wurden die Daten auf das Analysensignal der reinen, vorgelegten Kupferionenlösung normiert. Den Verlauf der Analysensignale für die Titrationsexperimente bei verschiedenen Konzentrationen beschreibt Abbildung 73.

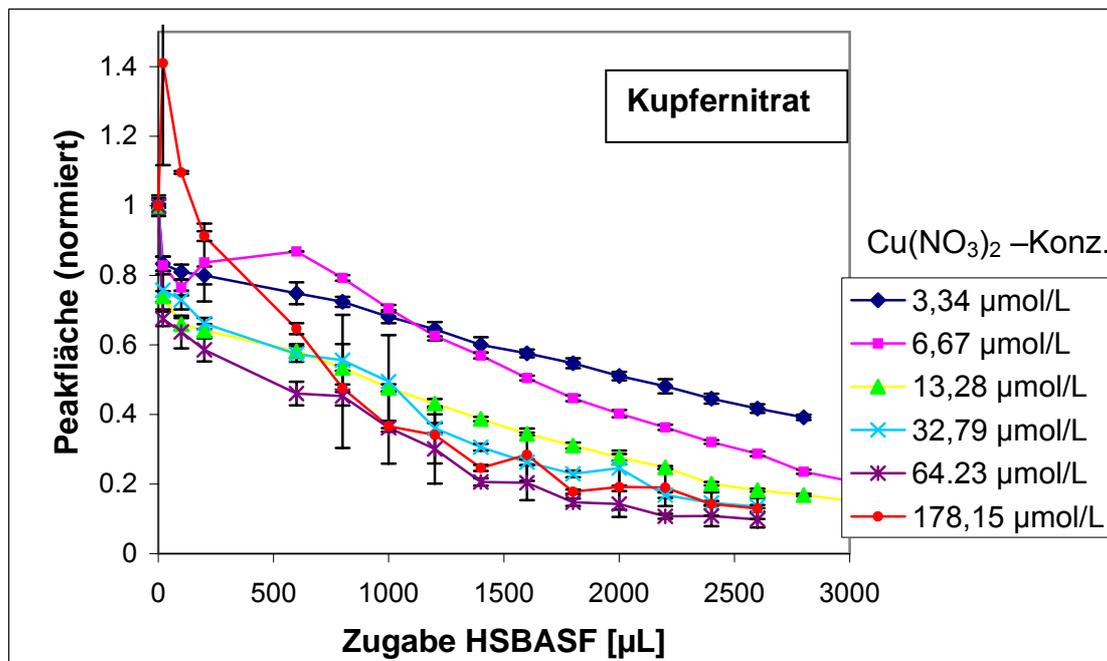


Abbildung 73: Abhängigkeit des Titrationsverlauf von der Konzentration der Vorlage

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung; $P=95\%$, $f=3$:

HS-Konz.: 0,247 g/L ; Cu^{2+} -Konz.: 3,34 µmol/L ; t_{acc} .: 90 s

HS-Konz.: 0,494 g/L ; Cu^{2+} -Konz.: 6,67 µmol/L ; t_{acc} .: 90 s

HS-Konz.: 0,988 g/L ; Cu^{2+} -Konz.: 13,28 µmol/L ; t_{acc} .: 22,5 s

HS-Konz.: 2,47 g/L ; Cu^{2+} -Konz.: 32,79 µmol/L ; t_{acc} .: 11,3 s

HS-Konz.: 4,94 g/L ; Cu^{2+} -Konz.: 64,23 µmol/L ; t_{acc} .: 11,3 s

HS-Konz.: 14,84 g/L ; Cu^{2+} -Konz.: 178,15 µmol/L ; t_{acc} .: 11,3 s

Bei Titrationsen mit niedrigeren Kupferionenkonzentrationen ist das Analysensignal höher und der Verlauf der Titrationskurven flacher. Bei solchen mit höheren Konzentrationen spielen vermutlich schon Adsorption und die beginnende Überladung des Quecksilbertropfens eine Rolle. Der steile Kurvenverlauf bei der höchsten Konzentration ($178,15 \mu\text{mol/L Cu}^{2+}$) ist auf starke Adsorption des Huminstoffs an der Arbeitselektrode bei fortschreitender Titration zurückzuführen.

Beim letzten Messpunkt der Titrationsexperimente, d.h. bei maximaler Huminstoffkonzentration, wurde die Anreicherungszeit variiert und jeweils vermessen. Abbildung 74 zeigt die Ergebnisse.

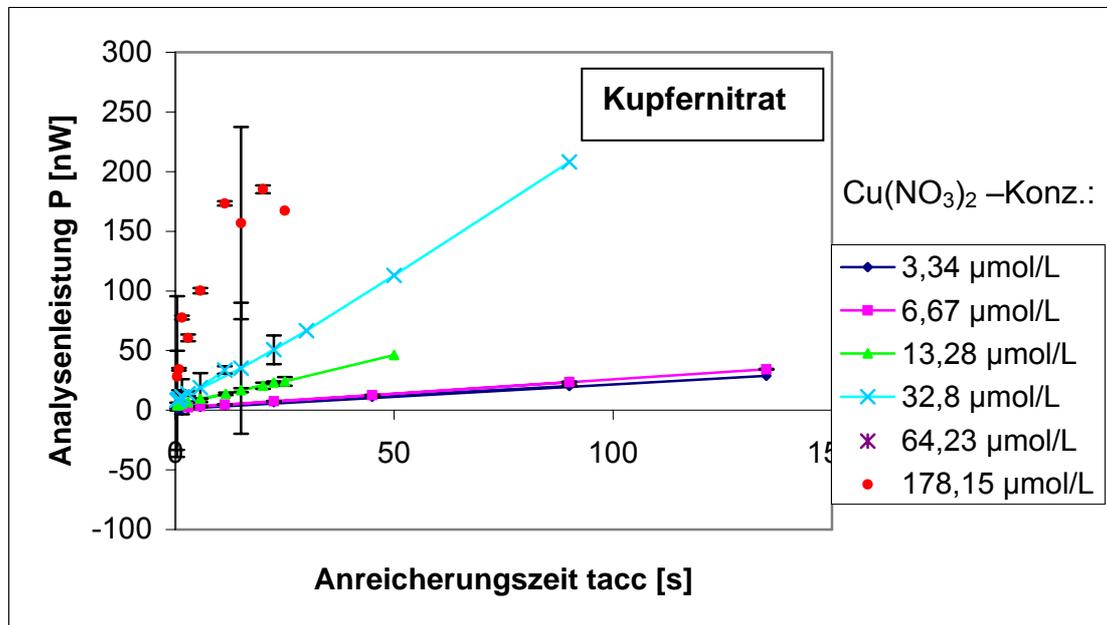


Abbildung 74: Änderung des Analysensignals bei Variation der Anreicherungszeit
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$:

HS-Konz.: $0,247 \text{ g/L}$; Cu^{2+} -Konz.: $3,34 \mu\text{mol/L}$; tacc.: 90 s

HS-Konz.: $0,494 \text{ g/L}$; Cu^{2+} -Konz.: $6,67 \mu\text{mol/L}$; tacc.: 90 s

HS-Konz.: $0,988 \text{ g/L}$; Cu^{2+} -Konz.: $13,28 \mu\text{mol/L}$; tacc.: $22,5 \text{ s}$

HS-Konz.: $2,47 \text{ g/L}$; Cu^{2+} -Konz.: $32,79 \mu\text{mol/L}$; tacc.: $11,3 \text{ s}$

HS-Konz.: $4,94 \text{ g/L}$; Cu^{2+} -Konz.: $64,23 \mu\text{mol/L}$; tacc.: $11,3 \text{ s}$

HS-Konz.: $14,84 \text{ g/L}$; Cu^{2+} -Konz.: $178,15 \mu\text{mol/L}$; tacc.: $11,3 \text{ s}$

Bei den ersten zwei Lösungen mit der höchsten Konzentration ist der Zusammenhang zwischen Anreicherungszeit und Analysensignal nicht mehr linear, d.h., Adsorption des Huminstoffs an der Elektrodenoberfläche stört die Messung.

Adsorption spielt bei einer Kupfernitratkonzentration kleiner $13,3 \mu\text{mol/L}$ in der Vorlage keine Rolle mehr. Bei Kupfernitratkonzentrationen kleiner als $3,4 \mu\text{mol/L}$ wird die Nachweisempfindlichkeit gegen Ende der Titrationsen zu gering.

3.1.2.1.3. Fazit aus der Optimierung der Messparameter

Aus den bisherigen Untersuchungen ergeben sich die in Tabelle 10 dargestellten, optimierten Parameter für die DCTASV:

Tabelle 10 : Optimierte Messparameter

Messparameter	Wert
Art der Elektrode	HMDE, Tropfengröße 4
Anregungssignal	DC
Amplitudenspannung $U_{\text{amplitude}}$	50 mV
Schrittzeit	0,30 s
Sweepspannung: U_{start} für Cu^{2+}	-300 mV
Sweepspannung: U_{end} für Cu^{2+}	200 mV
Sweepspannung: U_{start} für Pb^{2+}	-700 mV
Sweepspannung: U_{end} für Pb^{2+}	-100 mV
Sweepspannung: U_{start} für Cd^{2+}	-900 mV
Sweepspannung: U_{end} für Cd^{2+}	-350 mV
Messzeit	20,0 ms
Pulsdauer	40,0 ms
Schrittweite beim Sweep U_{schrift}	6 mV
Spannungsrampe	20 mV/s
Rührergeschwindigkeit	2000 U/min
Anreicherungsspannung U_{acc} für Cu^{2+}	-300 mV
Anreicherungsspannung U_{acc} für Pb^{2+}	-700 mV
Anreicherungsspannung U_{acc} für Cd^{2+}	-900 mV
Anreicherungszeit t_{acc} für Cu^{2+}	15 s
Anreicherungszeit t_{acc} für Pb^{2+}	150 s
Anreicherungszeit t_{acc} für Cd^{2+}	180 s

Die optimierten Parameter gelten für Kupfer-, Blei- bzw. Cadmiumionen. Zusätzlich mussten die Anreicherungszeit, die Anreicherungsspannung und die Start- und Endspannung im Sweep-Schritt angepasst werden.

Der bei den Titrations eingehaltende, optimierte Messzyklus ist in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Messzyklus :

1.	5 min Rühren unter Stickstoffeinleitung
2.	10 s Ruhephase
3.	Arbeitselektrode :HMDE-Mode
4.	Spannungsrampe : DC-Mode
5.	45 s Anreichern bei -300 mV unter Rühren
6.	10 s Ruhephase
7.	SWEEP Start : -300 mV ; Ende : +200 mV, Potentialvorschub : 20 mV/s
8.	Speicherung und Auswertung des Signals
9.	Wiederholung von Schritt 3. bis 8.
10.	Nächster Messpunkt : Lösung hinzugeben ; Rückkehr zu Schritt 1.

Der Messzyklus wurde bei Experimenten mit Kupfernitratt optimiert. Er wurde bei den Untersuchungen mit Cadmium- und Bleinitratlösungen ohne gravierende Änderungen übernommen. Zur quantitativen Auswertung und statistischen Absicherung der Messergebnisse fehlt noch die Kalibrierung der Analysenmethode.

3.1.2.2. Festlegung des Arbeitsbereichs und Kalibrierung

Die für die Bestimmung der Komplexkapazität und Komplexstabilitätskonstanten eingesetzte DCTASV ist eine Relativmethode. Sie musste daher kalibriert und der Konzentrations-Arbeitsbereich festgelegt werden. Dies geschah durch Aufnahme von Kalibrationsgeraden, die mit Kupfer-, Cadmium- und Bleinitratstandards nach der Aufstockungsmethode bestimmt wurden.

3.1.2.2.1. Kalibrierfunktion für Kupferionen

Abbildung 75 zeigt ein typisches Beispiel. Der pH-Wert wurde durch Zusatz eines Phosphatpuffers auf 6,6, bzw. durch Zusatz eines Acetatpuffers auf pH 5,1 eingestellt. Die Leitsalzkonzentration (KNO_3) betrug 75 mmol/L. Zur Kalibrierung wurde die Blindlösung mit einem Kupfernitrattstandard auf Konzentrationen von 10 $\mu\text{g/L}$ bis 140 $\mu\text{g/L}$ aufgestockt und jeweils das Analysensignal (Peakfläche) bestimmt. Abbildung 75 zeigt die Ergebnisse für pH 6,71.

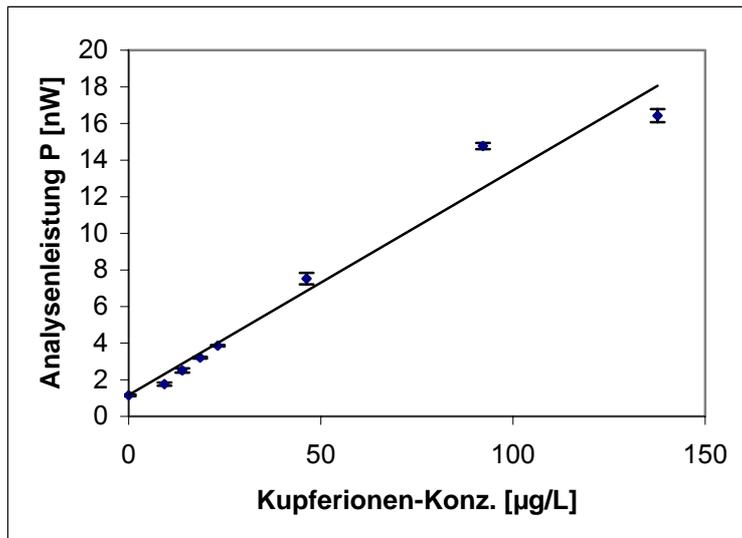


Abbildung 75: Typische Kalibrierfunktion einer Kupfernitratlösung für die DCTASV
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die dazugehörigen Verfahrenskenndaten nach DIN 32625 sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Verfahrenskenndaten der Kupferionenbestimmung bei pH 6,71 mittels DCTASV nach DIN 32625

Bezeichnung	Symbol	Wert	
Regression :	N=	7	
Achsenabschnitt	a=	0.32	
Steigung (Empfindlichkeit)	b=	0.16	
Wert der t-Verteilung unter Grenze	t1=	2.353	
Wert der t-Verteilung obere Grenze	t2=	3.182	
Schwellenwert zur Prüfung des Korrelationskoeffizienten	r=	4.07829806	
Spannweite	R=	3	
Referenzwert für CusumRegelkarte	k=	3	
Mittelwert X-Werte	Xmittel =	29.73	
Mittelwert Y-Werte	Ymittel =	4.97	
Reststandardabweichung :	SY.x =	0.07	
Verfahrensstandardabweichung :	Sxo =	0.42	
Summe d. Abweichungsquadrate :	Qx =	5636.06	
Kritischer Wert :	Yk1 =	0.48	
Kritischer Wert :	Yk2 =	11.30	
Nachweisgrenze :	Xn1 =	0.78	
Vertrauensbereich untere und obere Grenze:	<Xb>	0.45	0.57
Verfahrensvariationskoeffizient. :	Vxo =	1.41%	
Hilfsgröße :	Yp =	0.44	

Prüfgröße :	$X_p =$	2.75
Analysenergebnis :	$x =$	2.03 $\mu\text{g/L}$
Vertrauensbereich :	$VX(x) =$	1.39

Abbildung 76 beschreibt die Kalibration für pH 5,1, Tabelle 13 die zugehörigen Verfahrenskenndaten nach DIN 32625.

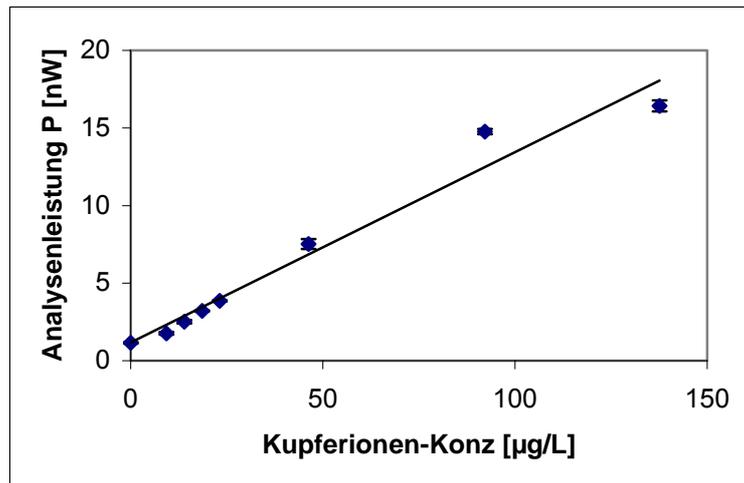


Abbildung 76: Typische Kalibrierfunktion einer Kupfernitratlösung für die DCTASV
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Tabelle 13: Verfahrenskenndaten der Kupferionenbestimmung bei pH 5,1 mittels DCTASV nach DIN 32625

Bezeichnung	Symbol	Wert
Regression :	$N=$	7
Achsenabschnitt	$a=$	0.34
Steigung (Empfindlichkeit)	$b=$	0.18
Wert der t-Verteilung unter Grenze	$t_1=$	2.353
Wert der t-Verteilung obere Grenze	$t_2=$	3.182
Schwellenwert zur Prüfung des Korrelationskoeffizienten	$r=$	0,98
Spannweite	$R=$	3
Referenzwert für CusumRegelkarte	$k=$	3
Mittelwert X-Werte	$X_{\text{mittel}} =$	30.71
Mittelwert Y-Werte	$Y_{\text{mittel}} =$	4.99
Reststandardabweichung :	$S_{Y.x} =$	0.08
Verfahrensstandardabweichung :	$S_{x_0} =$	0.45
Summe d. Abweichungsquadrate :	$Q_x =$	5702.06
Kritischer Wert :	$Y_{k1} =$	0.49
Kritischer Wert :	$Y_{k2} =$	11.32

Nachweisgrenze :	$X_{n1} =$	0.79	
Vertrauensbereich untere und obere Grenze:	$\langle X_b \rangle$	0.46	0.59
Verfahrensvariationskoeffizient. :	$V_{xo} =$	1.47%	
Hilfsgröße :	$Y_p =$	0.44	
Prüfgröße :	$X_p =$	2.78	
Analysenergebnis :	$x =$	2.11 $\mu\text{g/L}$	
Vertrauensbereich :	$VX(x) =$	1.41 %	

3.1.2.2.2. Kalibrierfunktion für Bleiionen

Bleiionen lassen sich mit der DCTASV nur bei einem pH-Wert unter 6 bestimmen, da bei höheren pH-Werten die Quecksilberoberfläche durch Bleihydroxidbildung blockiert wird.

Die Leitsalzkonzentration (KNO_3) betrug 75 mmol/L, die Anreicherungsspannung -700 mV. Abbildung 77 zeigt eine typische Kalibrierfunktion.

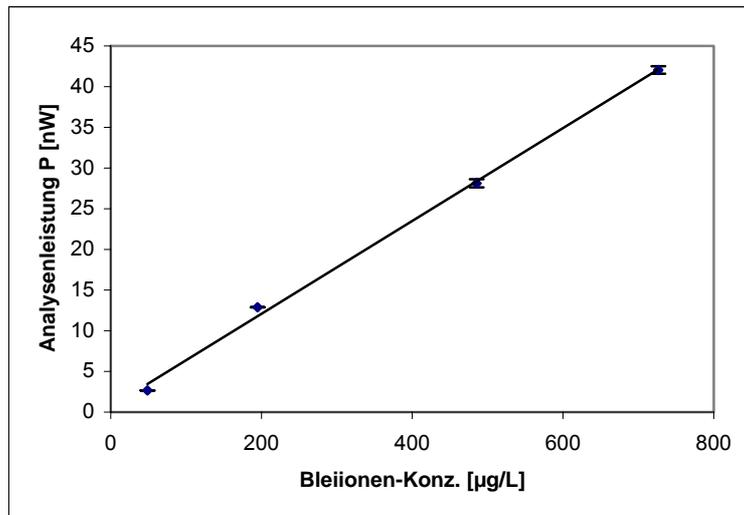


Abbildung 77: Typische Kalibrierfunktion einer Bleinitratlösung für die DCTASV
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die dazugehörigen Verfahrenskenndaten nach DIN 32625 sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Verfahrenskennndaten der Bleiionenbestimmung bei pH 5.1 mittels DCTASV nach DIN 32625

Bezeichnung	Symbol	Wert
Regression :	N=	4
Achsenabschnitt	a=	9,14
Steigung (Empfindlichkeit)	b=	0.78
Wert der t-Verteilung unter Grenze	t1=	2.353
Wert der t-Verteilung obere Grenze	t2=	3.182
Schwellenwert zur Prüfung des Korrelationskoeffizienten	r=	0,99
Spannweite	R=	3
Referenzwert für CusumRegelkarte	k=	3
Mittelwert X-Werte	Xmittel =	363,83
Mittelwert Y-Werte	Ymittel =	21,43
Reststandardabweichung :	SY.x =	0.97
Verfahrensstandardabweichung :	Sxo =	17,03
Summe d. Abweichungsquadrate :	Qx =	274101,57
Kritischer Wert :	Yk1 =	3,85
Kritischer Wert :	Yk2 =	13,85
Nachweisgrenze :	Xn1 =	41,38
Vertrauensbereich untere und obere Grenze:	<Xb>	23,58 30,2
Verfahrensvariationskoeffizient. :	Vxo =	4,68 %
Hilfsgröße :	Yp =	3,02
Prüfgröße :	Xp =	10,6
Analysenergebnis :	x =	11,56 µg/L
Vertrauensbereich :	VX(x) =	5,59

3.1.2.2.3. Kalibrierfunktion für Cadmiumionen

Die Kalibration wurde analog der Kalibration für Kupferionen durchgeführt. Die Anreicherungsspannung betrug -900 mV

Kalibration für pH 6,71

Die Leitsalzkonzentration (KNO₃) betrug 75 mmol/L. Der pH wurde mit Hilfe eines Phosphatpuffers auf 6,71 eingestellt. Abbildung 78 zeigt die bei pH 6,71 erhaltene Kalibrierfunktion.

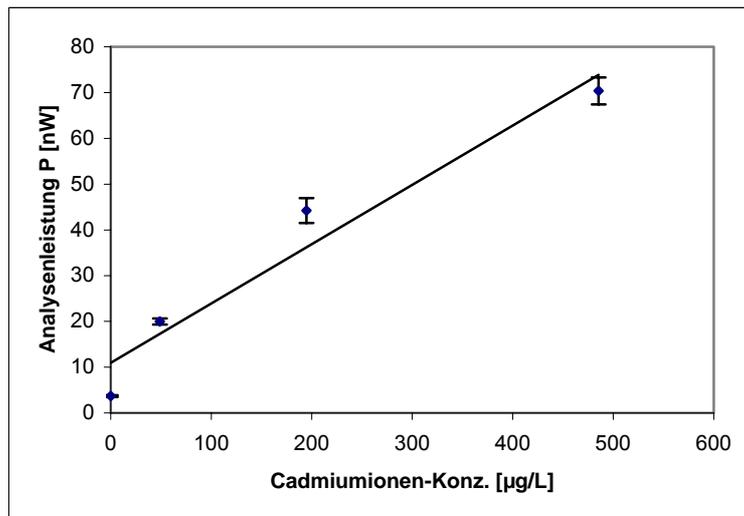


Abbildung 78: Typische Kalibrierfunktion einer Cadmiumnitratlösung für die DCTASV
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die dazugehörigen Verfahrenskenndaten nach DIN 32625 sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Verfahrenskenndaten der Cadmiumionenbestimmung bei pH 6.71 mittels DCTASV nach DIN 32625

Bezeichnung	Symbol	Wert	
Regression :	N=	4	
Achsenabschnitt	a=	10,94	
Steigung (Empfindlichkeit)	b=	0.13	
Wert der t-Verteilung unter Grenze	t1=	2.353	
Wert der t-Verteilung obere Grenze	t2=	3.182	
Schwellenwert zur Prüfung des Korrelationskoeffizienten	r=	0,97	
Spannweite	R=	3	
Referenzwert für CusumRegelkarte	k=	3	
Mittelwert X-Werte	Xmittel =	182,23	
Mittelwert Y-Werte	Ymittel =	34,56	
Reststandardabweichung :	SY.x =	8,27	
Verfahrensstandardabweichung :	Sxo =	63,86	
Summe d. Abweichungsquadrate :	Qx =	143113,86	
Kritischer Wert :	Yk1 =	3,47	
Kritischer Wert :	Yk2 =	14,62	
Nachweisgrenze :	Xn1 =	13,73	
Vertrauensbereich untere und obere Grenze:	<Xb>	7,73	9,9
Verfahrensvariationskoeffizient. :	Vxo =	3,51 %	

Hilfsgröße :	$Y_p =$	2,85
Prüfgröße :	$X_p =$	3,14
Analysenergebnis :	$x =$	8,4 $\mu\text{g/L}$
Vertrauensbereich :	$VX(x) =$	8,3

Kalibration für pH 5,1

Die Leitsalzkonzentration (KNO_3) betrug 75 mmol/L. Der pH-Wert wurde Hilfe eines Acetatpuffers auf 5,1 eingestellt. In Abbildung 79 ist die bei pH 5,1 erhaltene Kalibrierfunktion dargestellt.

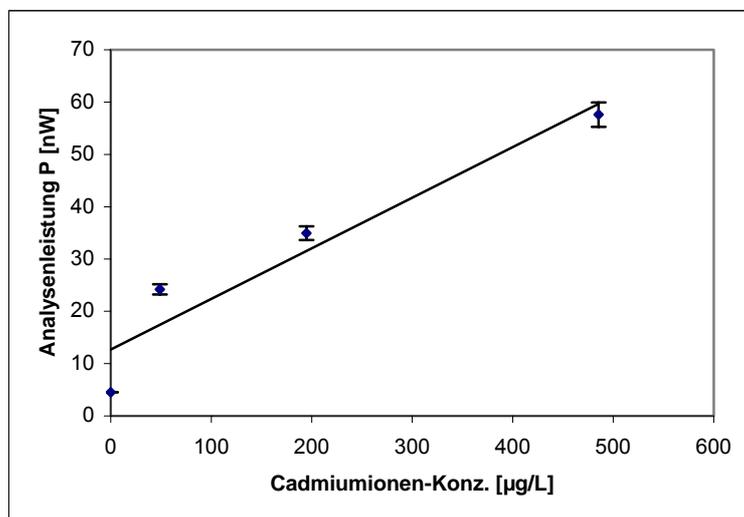


Abbildung 79: Typische Kalibrierfunktion einer Cadmiumnitratlösung für die DCTASV
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die dazugehörigen Verfahrenskennndaten nach DIN 32625 sind in Tabelle 16 aufgelistet.

Tabelle 16: Verfahrenskennndaten der Cadmiumionenbestimmung bei pH 5,1 mittels DCTASV nach DIN 32625

Bezeichnung	Symbol	Wert
Regression :	$N=$	4
Achsenabschnitt	$a=$	4
Steigung (Empfindlichkeit)	$b=$	12,68
Wert der t-Verteilung unter Grenze	$t_1=$	0,1
Wert der t-Verteilung obere Grenze	$t_2=$	2,353
Schwellenwert zur Prüfung des Korrelationskoeffizienten	$r=$	3,182
Spannweite	$R=$	0,96

Referenzwert für CusumRegelkarte	k=	3	
Mittelwert X-Werte	Xmittel =	3	
Mittelwert Y-Werte	Ymittel =	182,23	
Reststandardabweichung :	SY.x =	30,3	
Verfahrensstandardabweichung :	Sxo =	8,01	
Summe d. Abweichungsquadrate :	Qx =	82,81	
Kritischer Wert :	Yk1 =	143113,86	
Kritischer Wert :	Yk2 =	4,45	
Nachweisgrenze :	Xn1 =	13,82	
Vertrauensbereich untere und obere Grenze:	<Xb>	10,02	12,84
Verfahrensvariationskoeffizient. :	Vxo =	3,51 %	
Hilfsgröße :	Yp =	2,95	
Prüfgröße :	Xp =	4,02	
Analysenergebnis :	x =	13,09 µg/L	
Vertrauensbereich :	VX(x) =	23,7	

3.1.2.2.4. Fazit der Kalibrierungen

Die für die DCTASV aufgenommenen Kalibrierfunktionen zeigen alle einen linearen Verlauf.

Die Nachweisgrenze für Kupferionen beträgt 0,8 µg/L. Der Arbeitsbereich erstreckt sich für beide untersuchten pH-Werte (pH 6,61 und pH 5,1) bis 100 µg/L linear.

Die Nachweisgrenze für Bleiionen liegt bei 41 µg/L. Der Arbeitsbereich ist bis 800 µg/L linear. Die Kalibrierung konnte nur für pH 5,1 durchgeführt werden, da bei höheren pH-Werten Bleihydroxidbildung die Messungen störte.

Die Nachweisgrenze für Cadmiumionen beträgt 15 µg/L. Der Arbeitsbereich ist bis 200 µg/L für beide untersuchten pH-Werte ((pH 6,61 und pH 5,1) linear.

Nach Optimierung der experimentellen Parameter und Kalibrierung ist die DCTASV zur Konzentrationsverfolgung von unkomplexierten Schwermetallionen bei den Titrationen zur Bestimmung der Komplexkapazitäten und Komplexstabilitätskonstanten geeignet und einsatzfähig.

3.1.2.3. Potentiometrische Verfolgung der Konzentration an freien Kupferionen mittels ionenselektiver Elektrode (ISE)

Um das optimierte Verfahren zur Charakterisierung des Komplexbildungsvermögens mittels DCTASV zu validieren, wurde zusätzlich die Konzentration der freien

Kupferionen mit Hilfe der Potentiometrie mit kupferselektiver Elektrode bestimmt. Die Bestimmung erfolgte in derselben Messlösung wie die Messung mittels DCTASV.

3.1.2.3.1. Aufnahme der Kalibrierfunktion

Die Aufnahme der Kalibrierfunktion wurde analog der Kalibrierung bei der DCTASV vorgenommen. Der pH-Wert wurde durch Zusatz eines Phosphatpuffers auf 6,6, bzw. durch Zusatz eines Acetatpuffers auf pH 5,1 eingestellt. Die Leitsalzkonzentration (KNO_3) betrug 75 mmol/L. Zur Kalibrierung wurde die Blindlösung mittels eines Kupfernitratsstandards von 1 $\mu\text{g/L}$ bis 40 $\mu\text{g/L}$ aufgestockt und jeweils das Analsensignal (Potential der Arbeitselektrode gegen Ag/AgCl) registriert.

Abbildung 80 zeigt eine Kurvenschar von im Abstand von einigen Stunden aufgenommenen Kalibrierfunktionen.

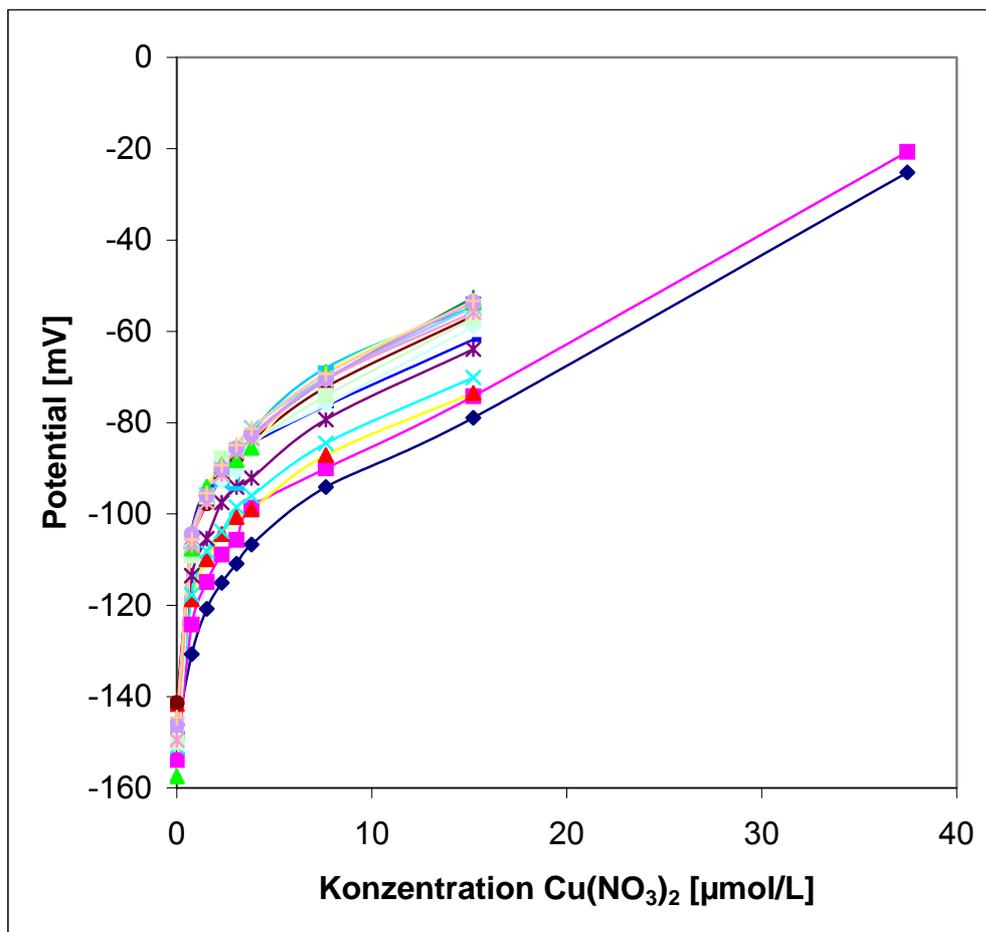


Abbildung 80: Kalibrierfunktionen für die ISE.

Die Verläufe der Kalibrierfunktionen zeigten eine deutliche zeitliche Änderung. Die Kalibration mußte daher mindestens einmal täglich durchgeführt werden. Die Nachweisgrenze errechnete sich nach DIN 32625 zu 2 µg/L.

3.1.2.3.2. Vergleich ISE mit DCTASV

Nach Umrechnung der mittels ISE bzw. DCTASV gemessenen Analysensignale in Kupferionenkonzentrationen wurden beide Ergebnisreihen miteinander verglichen und geprüft, ob die Daten sich statistisch signifikant unterscheiden oder zusammengefasst werden können. Abbildung 81 zeigt eine entsprechende Darstellung.

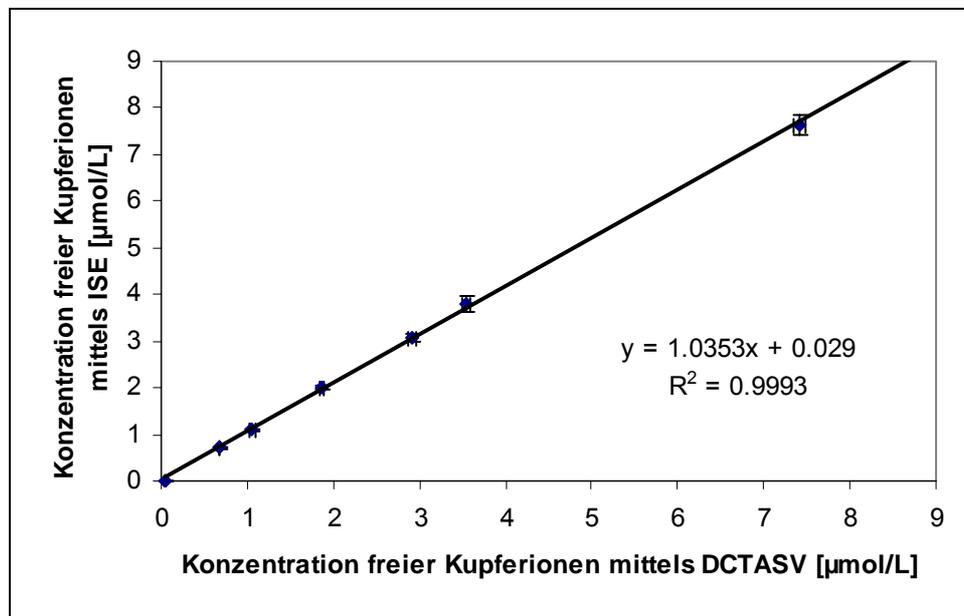


Abbildung 81: Korrelation der gefundenen Kupferionenkonzentration mittels DCTASV und ISE
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; P=95%, f=3

Die Steigung beträgt 1,035 und das Bestimmtheitsmaß für die Regressionsgerade 0,993. Beide Werte liegen sehr nahe bei eins, d.h. die Ergebnisse für beide Methoden liegen sehr dicht beieinander. F- und t-Test [105] zeigen, dass beide Methoden mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit statistisch nicht unterscheidbare Ergebnisse liefern.

Titrationen mit Huminstoffen

Ob die DCTASV und die ISE auch in Anwesenheit von Huminstoff ähnliche Ergebnisse liefern, wurde durch Titration einer Kupfernitratlösung der Konzentration $7.7 \cdot 10^{-6}$ mol/L mit einer Lösung der Modellsubstanz FS 23 überprüft. Abbildung 82 zeigt die mittels DCTASV und ISE erhaltenen Titrationskurven.

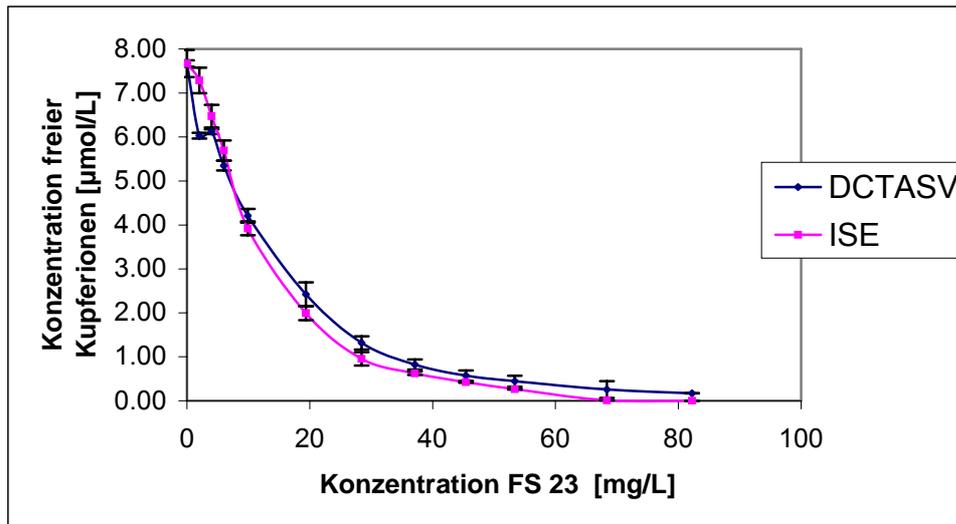


Abbildung 82: Titration einer Kupfernitratlösung mit der Modellsubstanz FS 23 unter Konzentrationsverfolgung mit ISE und DCTASV. Cu-Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die Titrationskurven liegen für beide Methoden sehr dicht beieinander. F- und t-Test [105] zeigen, dass beide Methoden statistisch mit 95 %iger Wahrscheinlichkeit nicht unterscheidbare Ergebnisse liefern.

In Abbildung 83 sind die mit beiden Methoden gefundenen Kupferionenkonzentrationen einander gegenübergestellt.

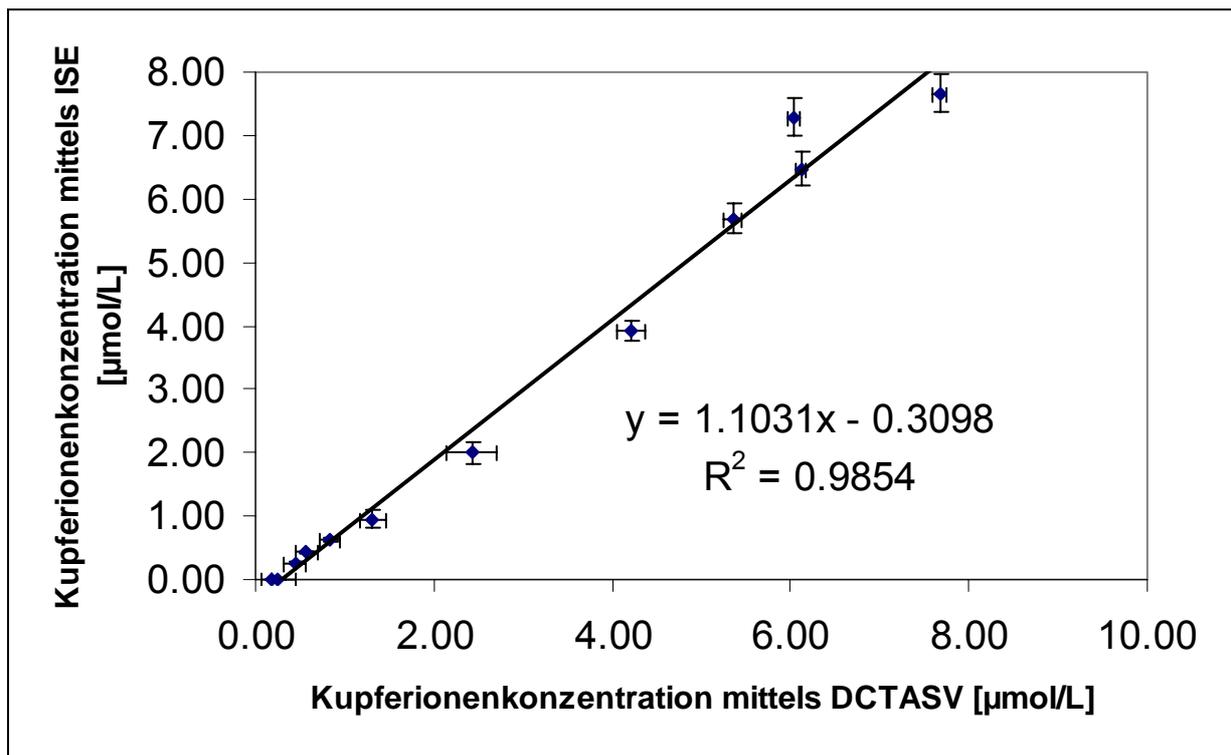


Abbildung 83: Auftragung von der mittels DCTASV und ISE gefundenen Kupferionenkonzentration während Titration einer Kupfernitratlösung mit FS 23

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Die Steigung beträgt 1,103 und das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgerade 0,985. Beide Werte liegen sehr nahe bei eins, d.h. beide Methoden liefern gleiche Ergebnisse. Auch t - und F -Test bestätigen, dass beide Methoden statistisch nicht unterscheidbare Ergebnisse liefern.

3.1.2.4. Titrations zur Bestimmung der Komplexkapazitäten und Komplexstabilitätskonstanten

Zur Bestimmung der Komplexkapazität und der Komplexstabilitätskonstanten wurden Schwermetallnitratlösungen der Konzentration $4,9 \cdot 10^{-4}$ g/L mit Lösungen von Huminstoff bzw. Modellsubstanzen unter Variation von pH-Wert und Ionenstärke titriert, um deren Effekt auf den Titrationsverlauf abzuklären. Der Einsatz von Modellsubstanzen diente dazu, abzuklären, welche Donatoren bzw. Funktionalitäten den Titrationsverlauf und damit das Komplexbildungsvermögen der Huminstoffe beeinflussen.

3.1.2.4.1. Titrations mit EDTA

Zunächst wurden Titrationskurven für Kupfer-, Blei- bzw. Cadmiumnitratlösungen mit EDTA durchgeführt und mittels DCTASV verfolgt, um zu überprüfen, ob man mit dem gewählten Ansatz die richtigen Werte für dieses literaturbekannte System erhält.

3.1.2.4.1.1. Titrations mit EDTA bei pH 5.1

Da die erhaltenen Titrationskurven für die verschiedenen Elemente nicht direkt miteinander vergleichbar waren, wurden sie normiert, indem man die resultierenden Analysensignale (Peakflächen) auf das jeweilige Analysensignal der Schwermetallnitratlösung in Abwesenheit von EDTA bezog.

Zur Normierung des Titrationsgrads wurde für jeden Titrationspunkt das Molverhältnis aus zugegebener EDTA-Menge und Anfangsmenge an Metallionen in der Vorlage angegeben.

Abbildung 84 zeigt die normierten Titrationsverläufe für die Kupfer-, Blei- und Cadmiumnitratvorlagen bei pH 5,1 der Ionenstärken 0,00001 (Süßwasser).

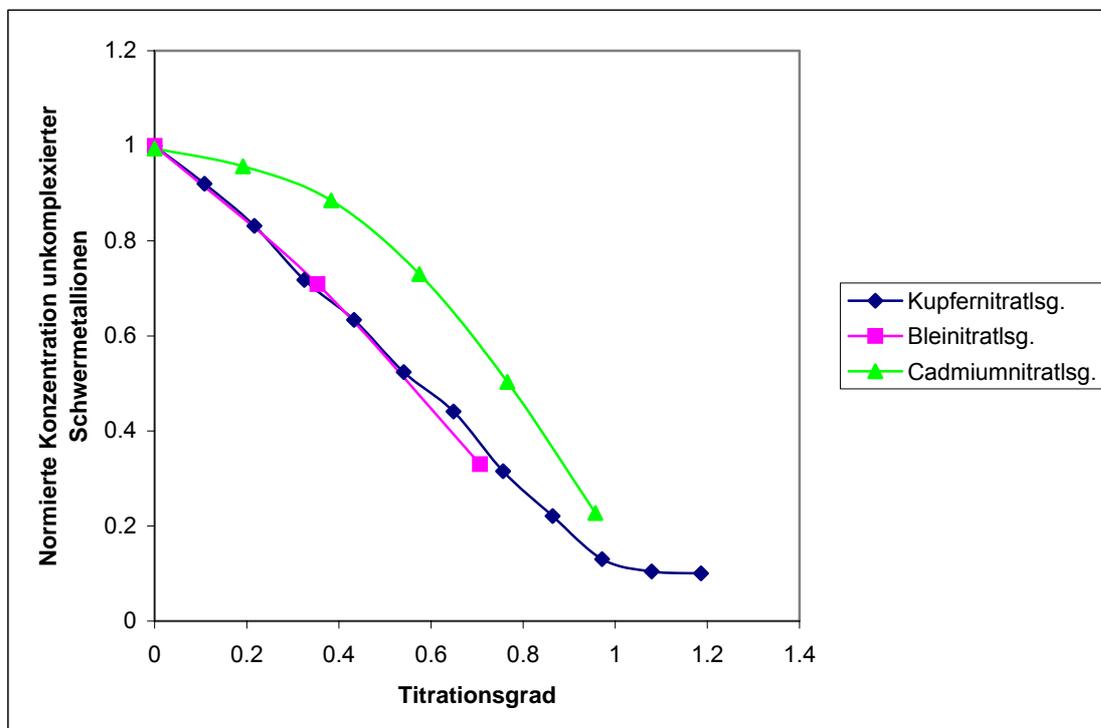


Abbildung 84: Vergleich normierter Titrationsverläufe (Ionenstärke $I=0,00001$, pH 5,1)

Die Titrationskurve für Cadmiumnitrat verläuft bei den höchsten Konzentrationen, d.h., EDTA komplexiert Cadmiumionen am schlechtesten. Die Titrationsverläufe für Kupfer- und Bleiionen sind ähnlich. Diese Beobachtungen decken sich mit dem Gang der literaturbekannten Komplexstabilitätskonstanten der untersuchten Schwermetalle:

Cadmium ($\log K=16,46$), Blei ($\log K=18,04$) und Kupfer ($\log K=18,8$). [18]

3.1.2.4.1.2. Variation der Ionenstärke und des pH-Werts

Gleichartige Titrationsen wurden bei pH 6,71 und 5,1, bei der Ionenstärke 0,1 (Brackwasser) bzw. (Salzwasser) 0,35 durchgeführt, um den Einfluss von Ionenstärke und pH-Wert abzuklären.

Die Abbildungen 85, 86 und 87 zeigen die Ergebnisse für die Kupfer-, Blei- und Cadmiumnitratlösungen. Die Abzisse und Ordinate sind in der gleichen Weise normiert wie in Abbildung 84.

Titrationen von Kupfernitratlösungen

Abbildung 85 zeigt die Titrationsen von Kupfernitratlösungen bei denen die Ionenstärke und der pH-Wert variiert wurde.

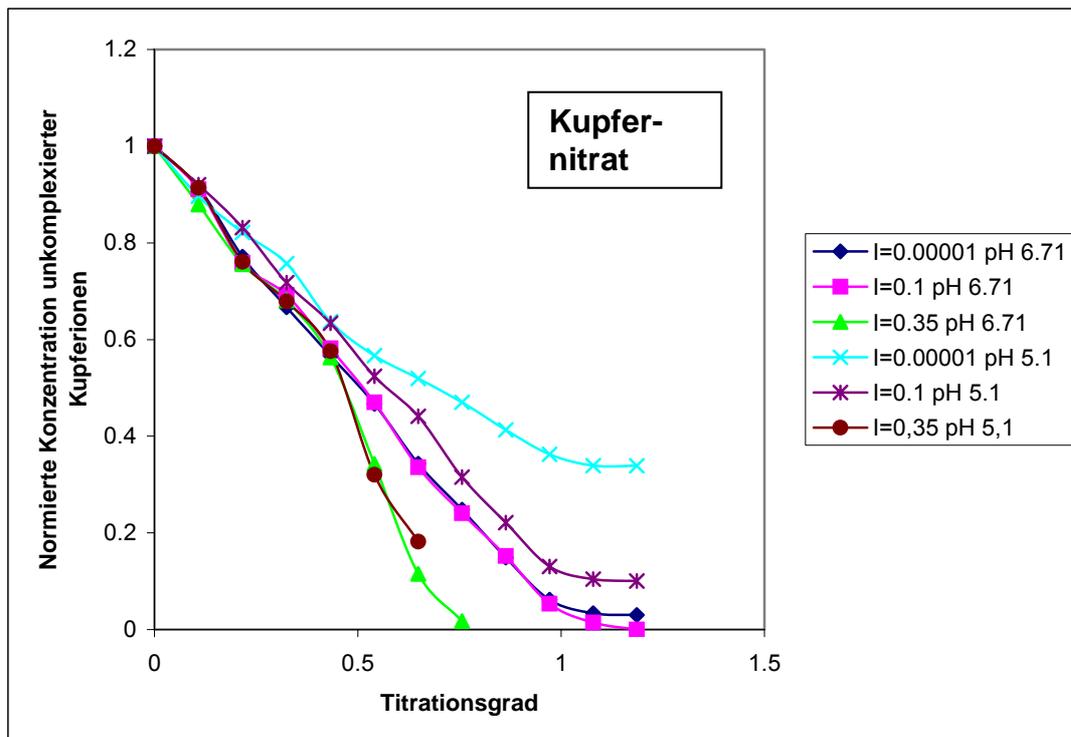


Abbildung 85: Verlauf der Titrationskurven von Kupfernitratlösungen bei Variation von Ionenstärke und pH-Wert

Erst am Ende der Titrationsen sieht man wegen der höheren EDTA-Konzentration Unterschiede. Die Komplexierung ist bei hohen Ionenstärken und hohem pH-Wert am besten. Außerdem wirkt sich am Ende der Titration bei hoher Ionenstärke, wenn die Konzentration freier Kupferionen niedrig ist, die Konkurrenzkomplexbildung aus und verkleinert die freie Kupferionenkonzentration zusätzlich.

Bei hohen pH-Werten komplexiert EDTA die freien Kupferionen besser, weil es weitgehend unprotoniert vorliegt.

Titrationen von Bleinitratlösungen

Abbildung 86 zeigt die Titrationsen von Bleinitratlösungen, bei denen die Ionenstärke und der pH-Wert variiert wurden.

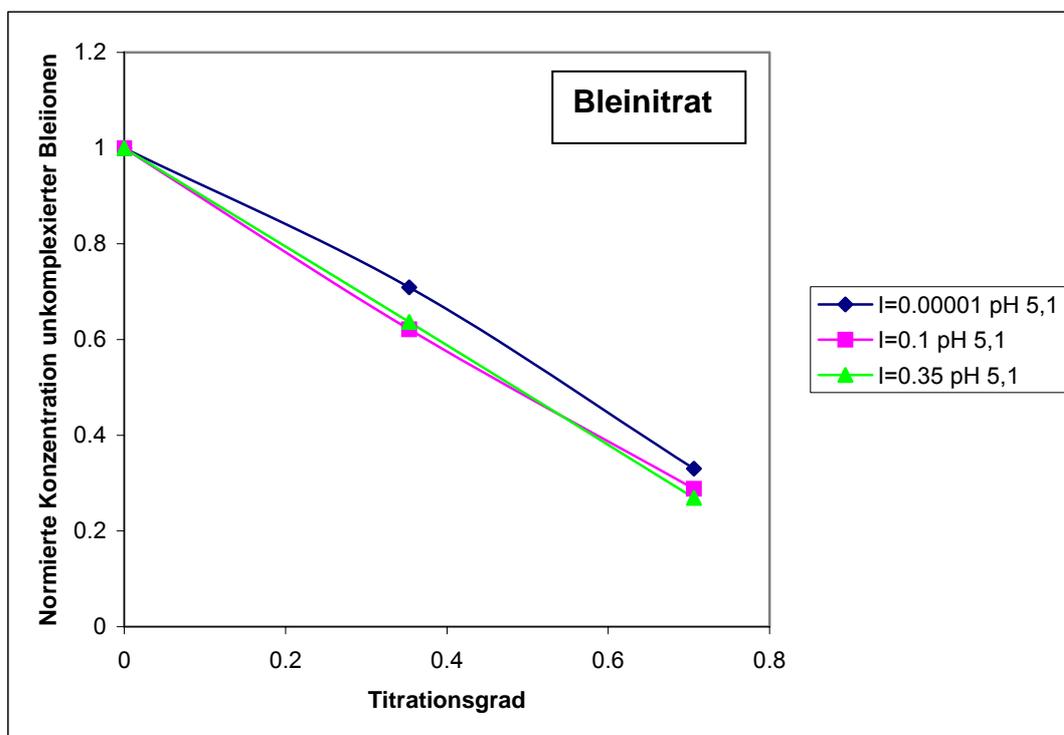


Abbildung 86: Verlauf der Titrationskurven von Bleinitratlösungen bei Variation von Ionenstärke und pH-Wert

Ein Einfluss der Ionenstärke durch Konkurrenzkomplexbildung ist nur schwach ausgeprägt. Alle Titrationskurven verlaufen sehr dicht zusammen. Bei niedrigster Ionenstärke verläuft die Titrationskurve bei höheren Konzentrationen, d.h., Bleiionen werden schlechter komplexiert.

Bei pH 6,71 konnten keine verwertbaren Messergebnisse gewonnen werden, weil durch Bleihydroxidbildung auf der Quecksilberoberfläche die Arbeitselektrode blockiert wurde. [53]

Titrationen von Cadmiumnitratlösungen

Abbildung 87 zeigt die Ergebnisse von Titrations von Cadmiumnitratlösungen, bei denen die Ionenstärke und der pH-Wert variiert wurde.

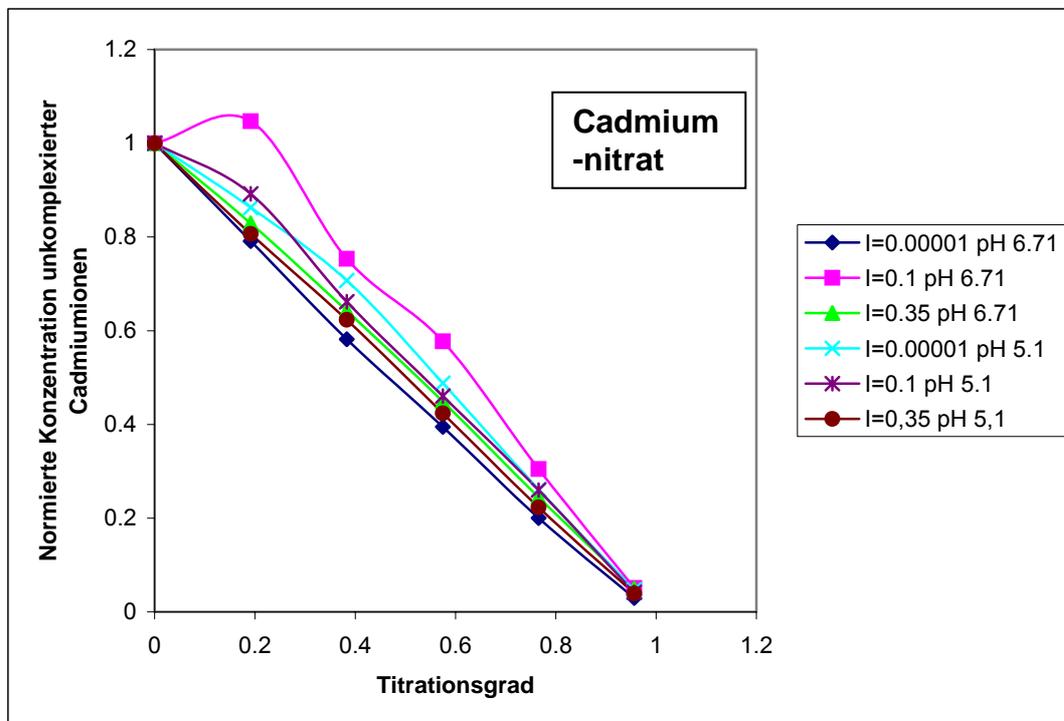


Abbildung 87: Verlauf der Titrations von Cadmiumnitratlösungen bei Variation von Ionenstärke und pH-Wert

Alle Kurven verlaufen dicht beieinander. Es ist kein Einfluss der Ionenstärke und des pH-Werts erkennbar. Cadmiumionen sind im Allgemeinen relativ schlecht zu komplexieren. Daher ist auch die Konkurrenzkomplexbildung geringer. Die pH-Effekte sind nicht eindeutig, weil einerseits eine pH-Wert-Erhöhung eine bessere Komplexbildung durch EDTA bewirkt, andererseits Cadmiumhydroxidbildung, die zur Blockierung der Arbeitselektrode führt, begünstigt wird.

3.1.2.4.1.3. Fazit der Titrations mit EDTA

Die Komplexkapazität von EDTA gegenüber den untersuchten Kationen wurde in Kap. 3.1.2.1.1.1. zu $3,27 \pm 0,25$ mmol/g bestimmt. Der theoretische Wert liegt bei 3,42 mmol/g. Aus der qualitativen Betrachtung der Titrationskurven folgt, dass die Stärke der Komplexbildung in der erwarteten Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ abnimmt. Dies korreliert mit den literaturbekannten Log-Werten der

thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten von EDTA gegenüber: Cu^{2+} (18,8), Pb^{2+} (18,04) und Cd^{2+} (16,46). [108]

3.1.2.4.2. Titrationsen mit einem Huminsäureextrakt aus Braunkohle

Analoge Titrationsen wurden mit einem Huminsäureextrakt aus Braunkohle (HS Aldrich) durchgeführt. Hierzu wurden Kupfer-, Blei- und Cadmiumnitratlösungen ($4,9 \cdot 10^{-4}$ g/L) vorgelegt und mit Huminstofflösung der Konzentration 300 mg/L in 50 μL -Schritten titriert. Die Konzentrationsabnahme der freien Schwermetallionen wurde mittels DCTASV verfolgt. Die Titrationskurven für die einzelnen Elemente wurden wegen der besseren Vergleichbarkeit, wie in Kapitel 3.1.2.4.1.1. beschrieben, normiert.

3.1.2.4.2.1. Titrationsen bei pH 5,1 und Ionenstärke 0,0001

In Abbildungen 88 ist der Verlauf der Titrationsen bei pH 5,1 und Ionenstärke 0,0001 (Süßwasser) dargestellt.

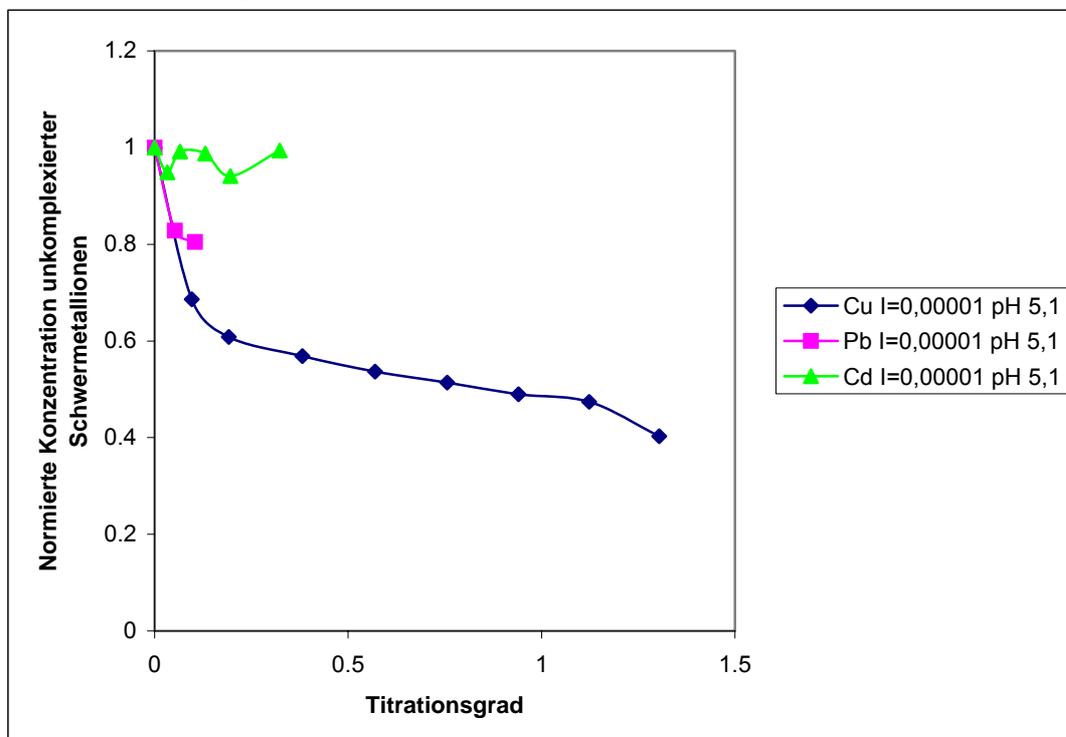


Abbildung 88: Normierte Titrationsverläufe verschiedener Schwermetallnitratlösungen bei pH 5,1 und der Ionenstärke $I=0,00001$

Die Konzentration der unkomplexierten Cadmiumionen sinkt während der Titration nur wenig ab oder ist willkürlichen Schwankungen unterworfen. Cadmium wird also erwartungsgemäß relativ schlecht komplexiert.

Der Verlauf der Titrationskurven für Kupfer- und Bleiionen ist ähnlich. Kupfer und Blei werden ähnlich gut komplexiert. Die unterschiedliche Länge der Titrationskurven wird durch die Normierung (Berechnung des Titrationsgrads) verursacht, da bei der Molmengenberechnung für die Bindungsplätze des Huminstoffs eine experimentell bestimmte Komplexkapazität (maximale Molmenge der komplexierte Schwermetallionen pro Gramm Huminstoff) eingesetzt wird. Die Komplexkapazitäten unterscheiden sich von Element zu Element und sind in Kapitel 3.1.4.1. Tabelle 24 angegeben.

3.1.2.4.2.2. Variation von Ionenstärke und pH-Wert

Gleichartige Titrations wurden bei pH 6,71 und 5,1 und der Ionenstärke 0,1 und 0,35 durchgeführt, um den Einfluss dieser Parameter abzuklären.

Die Abbildungen 89, 90 und 91 zeigen die Ergebnisse.

Titrationsverläufe für Kupfer

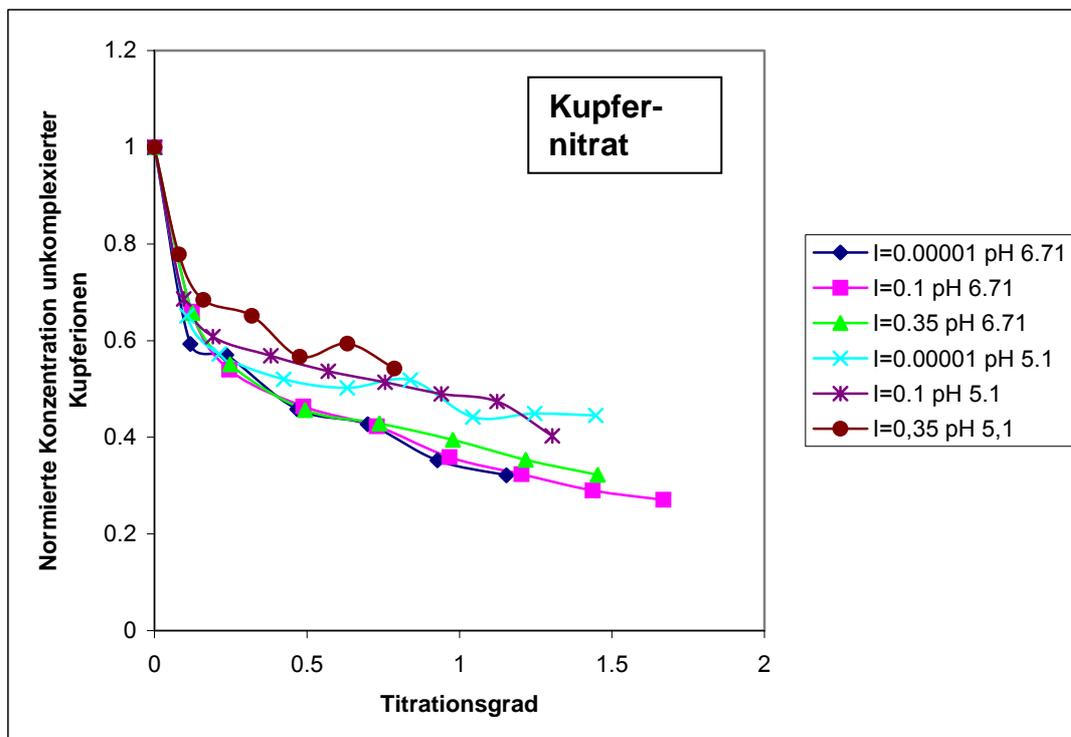


Abbildung 89: Verlauf der normierten Titrationskurven von Kupfernitratlösung bei variiertem Ionenstärke und variiertem pH-Wert

Die Konzentration der unkomplexierten Kupferionen sinkt während der Titration bei niedriger Ionenstärke und hohem pH-Wert am meisten ab, d.h. die Komplexbildung durch den Huminstoff der Fa. Aldrich (HS Aldrich) ist hier am größten.

Bei den phosphatgepufferten Lösungen (pH 6,71) liegen die Kurven sehr dicht beieinander. Bei den acetatgepufferten Lösungen ist der Einfluss der Ionenstärke etwas größer.

Bei hohen pH-Werten stehen mehr funktionelle Gruppen zur Komplexbildung zur Verfügung, weil ein größerer Anteil dieser Gruppen unprotoniert vorliegt. Bei niedrigerer Ionenstärke entfaltet sich das Huminstoff-Makromolekül stärker, weil in der umgebenen Lösung weniger Kationen vorliegen, die negative Ladungen der Carboxylat- und Phenolgruppen elektrostatisch kompensieren. In Folge dessen stoßen sich diese Ladungen ab und das Makromolekül entfaltet sich. Die Zugänglichkeit der zur Komplexbildung fähigen funktionalen Gruppen wird verbessert. Im Allgemeinen führen niedrige Ionenstärken und hohe pH-Werte zu einem größeren Komplexbildungsvermögen.

Titrationen der Bleisalzlösungen

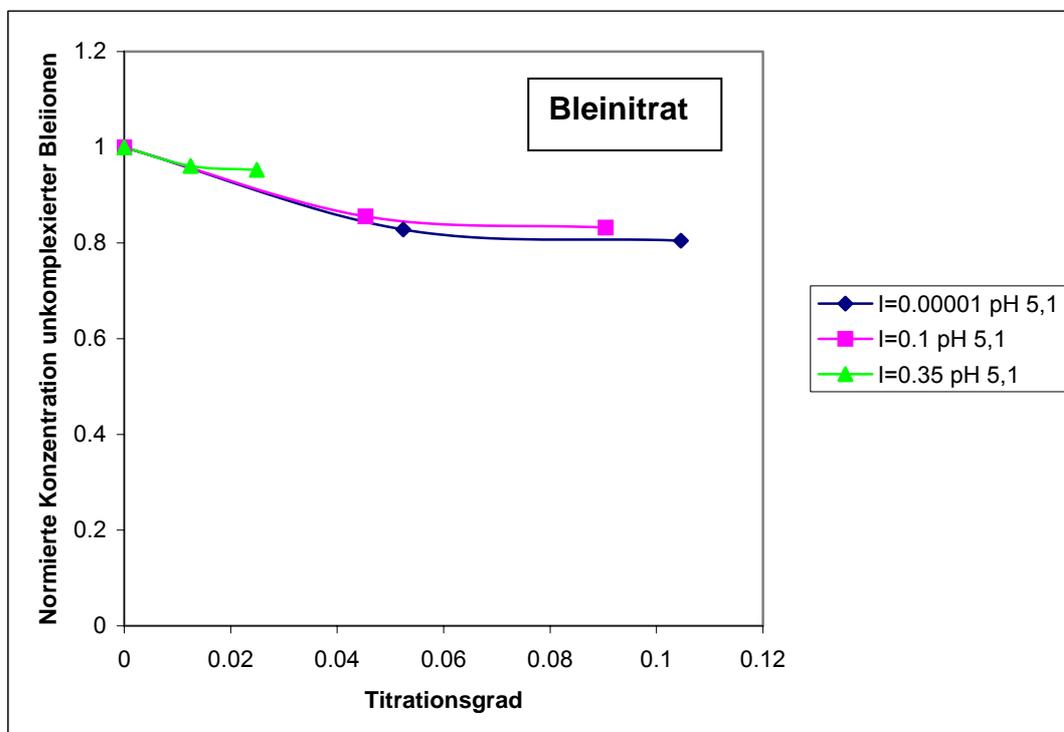


Abbildung 90: Verlauf der normierten Titrationskurven von Bleinitratlösung bei variierter Ionenstärke und variiertem pH-Wert

Die Titrationskurven liegen sehr dicht beieinander. Bei der niedrigsten Ionenstärke ist die Komplexierung am stärksten, weil durch Entfaltung der Huminstoffmoleküle die Zugänglichkeit der komplexierenden Gruppen verbessert wird. Bei pH 6,71 konnten wegen Bleihydroxidbildung keine verwertbaren Messergebnisse gewonnen werden.

Titrationen der Cadmiumsalzlösungen

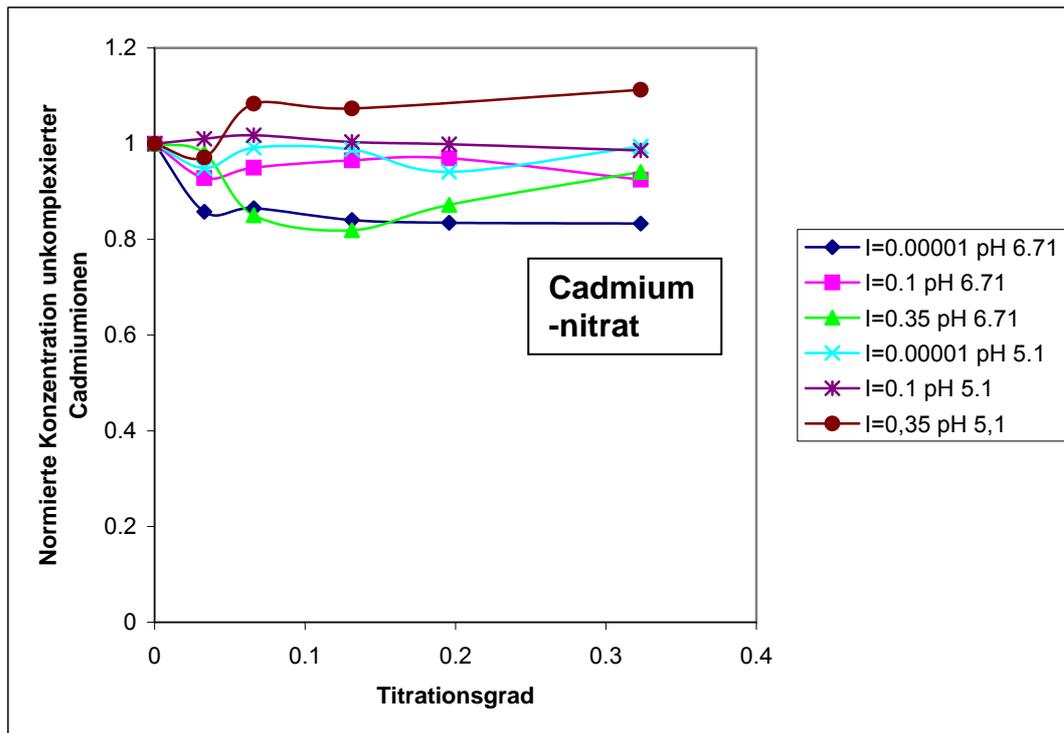


Abbildung 91: Verlauf der normierten Titrationskurven von Cadmiumnitratlösungen bei variierter Ionenstärke und variiertem pH-Wert

Die Konzentration der unkomplexierten Cadmiumionen bleibt während der Titration auf dem Anfangsniveau und ist nur willkürlichen Schwankungen unterworfen. Die Wechselwirkung der Huminsäure Aldrich mit Cadmiumionen ist sehr schlecht. Es findet praktisch keine Komplexierung statt. Ein Einfluss von Ionenstärke und pH-Wert ist in dem untersuchten Bereich nicht festzustellen.

Da für die Verfolgung der Konzentration freier Schwermetallionen mittels ISE als Vergleichsmethode nur eine kupferionenselektive Elektrode zur Verfügung stand, wurden die folgenden Untersuchungen nur mit Kupfernitratlösungen durchgeführt. Daher konnte auf die Normierung der Analysensignale verzichtet und direkt die Cu^{2+} -Molkonzentrationen der einzelnen Titrationspunkte direkt verglichen werden. Die

Titrationen wurden bei pH 6,71 und der Ionenstärke 0,0001 durchgeführt, weil bei diesen Bedingungen Kupferionen am besten von Huminstoffen komplexiert werden.

3.1.2.4.3. Titrationskurven N-haltiger Huminstoffmodelle

Ob der Stickstoffgehalt das Komplexierungsvermögen von Huminstoffen beeinflusst, wurde durch Titration von Kupfernitratlösungen mit verschiedenen synthetischen Modellsubstanzen, bei denen der Stickstoffgehalt variiert, untersucht. Abbildung 92 stellt die mittels DCTASV erhaltenen Titrationskurven, Abbildung 93 die mittels ISE erhaltenen Ergebnisse desselben Ansatzes dar.

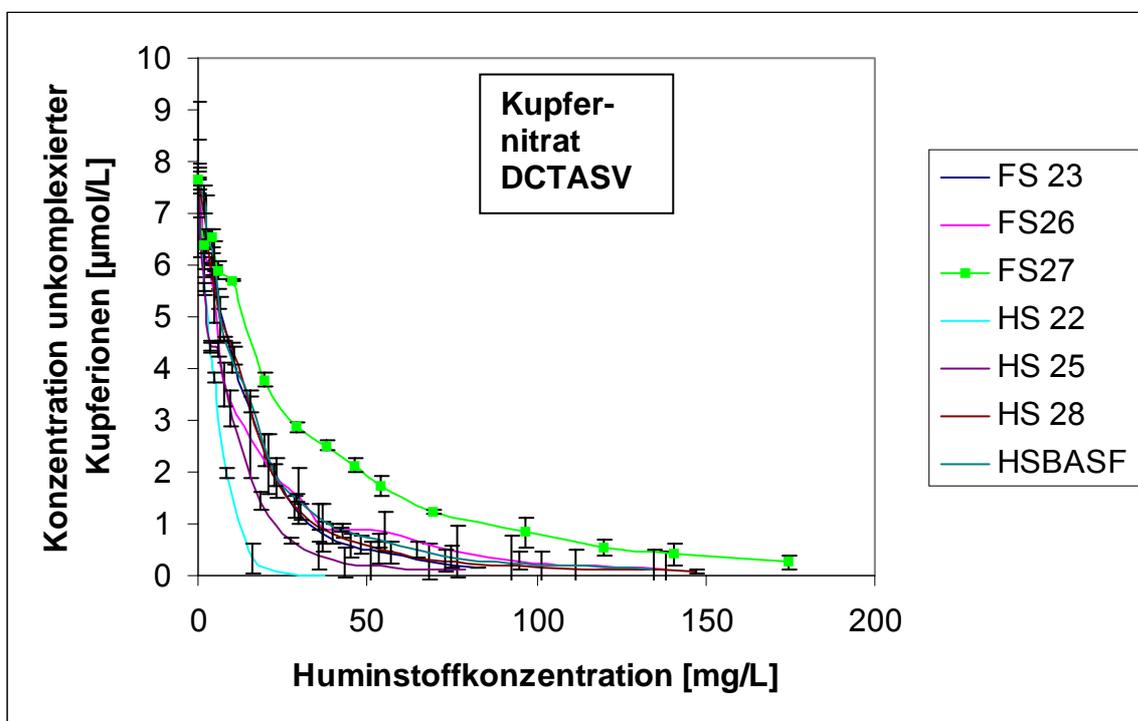


Abbildung 92: Titrations von Kupfernitratlösungen mit stickstoffhaltigen Huminstoffmodellen, Konzentrationsverfolgung mittels DCTASV, Cu^{2+} -Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$,

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Fulvinsäuren : FS 23 : 4,2 % N,

FS 26 : 0,85 % N,

FS 27 : 0,85 % N

Huminsäuren : HS 22 : 7,1 % N,

HS 25 : 2,11 % N,

HS 28 : 1,03 % N

HSBASF: 0 % N

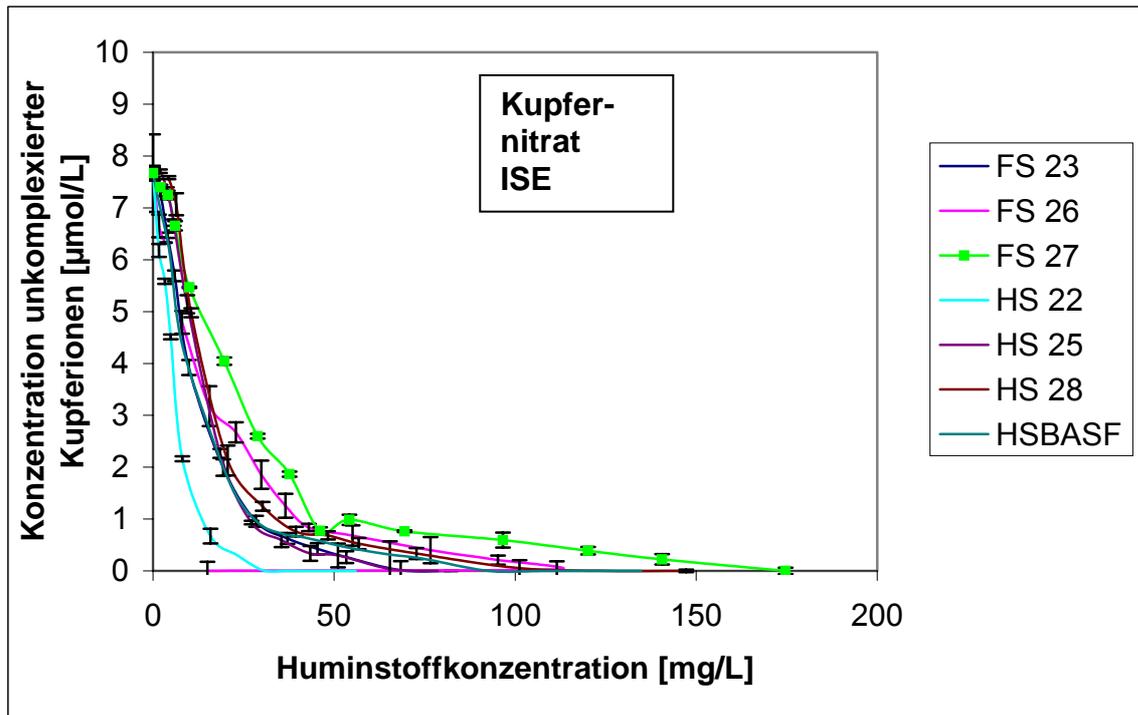


Abbildung 93: Titrations von Kupfernitratlösungen mit stickstoffhaltigen Huminstoffmodellen, Konzentrationsverfolgung mittels ISE, Cu^{2+} -Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$,

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Fulvinsäuren : FS 23 : 4,2 % N,

FS 26 : 0,85 % N,

FS 27 : 0,85 % N

Huminsäuren : HS 22 : 7,1 % N,

HS 25 : 2,11 % N,

HS 28 : 1,03 % N

HSBASF: 0 % N

Beide Methoden der Konzentrationsverfolgung der unkomplexierten Kupferionen kommen zu den gleichen Ergebnissen.

Die Titrationskurven der Fulvinsäuren verlaufen flacher als die der Huminsäuren, d.h. die Fulvinsäuren komplexieren schlechter als die Huminsäuren. Außerdem steigt die Komplexierung mit höherem N-Gehalt. Dies ist bei den Huminsäuren besonders ausgeprägt. Die Modellsubstanz HSBASF liegt im Vergleich zu den anderen Huminsäuren im mittleren Bereich, obwohl sie keinen Stickstoff enthält. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Substanz unter anderen Bedingungen hergestellt wurde, was zu einer etwas anderen chemischen Zusammensetzung führte. Das Komplexierungsvermögen wird auch durch andere Parameter, wie z.B. räumliche Struktur der Makromoleküle, den Sauerstoffgehalt usw. beeinflusst.

3.1.2.4.4. Titrationskurven S-haltiger Huminstoffmodelle

Der Einfluss des Schwefelgehalts von Huminstoffen auf das Komplexierungsvermögen wurde am Beispiel schwefelhaltiger Modellsubstanzen

studiert. Die Titrations wurden ähnlich wie bei der Untersuchung der stickstoffhaltigen Modellsubstanzen durchgeführt. In Abbildung 94 sind die mittels DCTASV, in Abbildung 95 die mittels die ISE gefundenen Ergebnisse zu sehen.

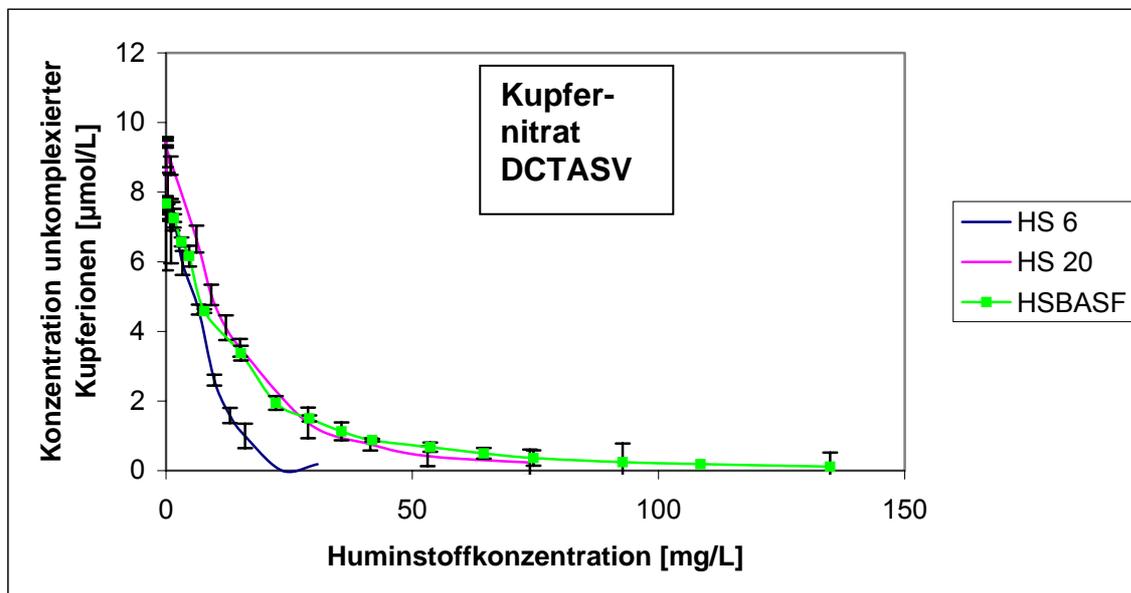


Abbildung 94 : Titrations von Kupfernitratlösungen mit schwefelhaltigen Huminstoffen, Konzentrationsverfolgung mittels DCTASV, Cu^{2+} -Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

HS 6 : 6,65 % S, HS 20: 1,85 % S, HSBASF: 0 % S

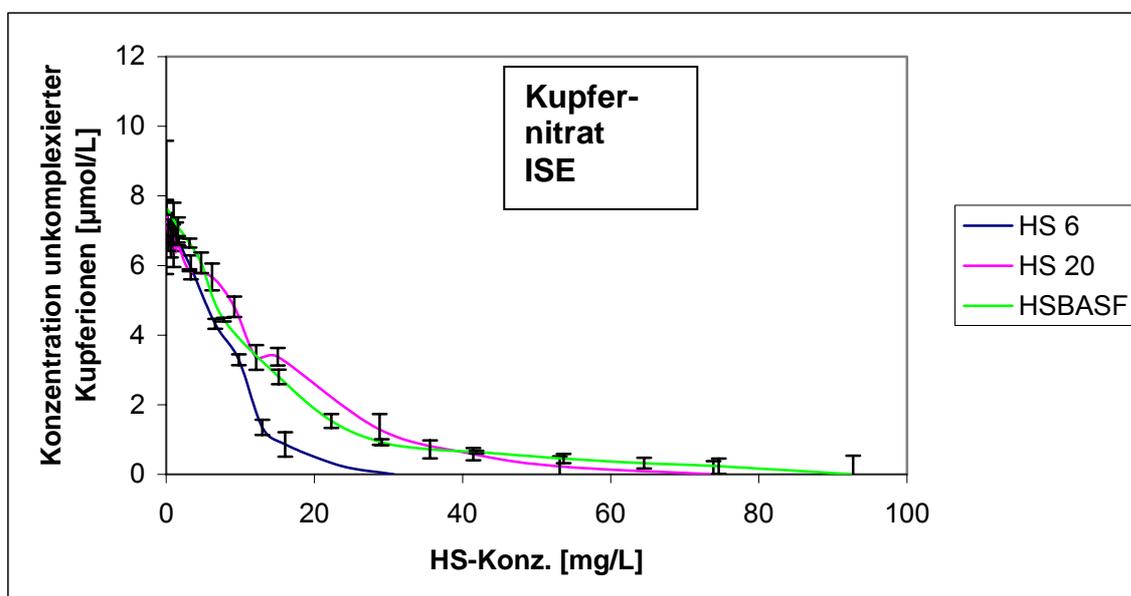


Abbildung 95: Titrations von Kupfernitratlösungen mit schwefelhaltigen Huminstoffen, Konzentrationsverfolgung mittels ISE, Cu^{2+} -Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

HS 6 : 6,65 % S, HS 20: 1,85 % S, HSBASF: 0 % S

Beide Methoden der Konzentrationsverfolgung der unkomplexierten Kupferionen führen zu den gleichen Ergebnissen.

Die Titrationskurven verlaufen mit steigendem Schwefelgehalt steiler. Dies bedeutet, dass das Komplexierungsvermögen in dieser Reihenfolge ansteigt.

3.1.2.4.5. Titrationskurven der Huminstoffmodelle mit unterschiedlichen Carboxylatgehalten

Um den Einfluss des Carboxylatgehalts von Huminstoffen auf das Komplexierungsvermögen abzuklären, wurden synthetische Modellsubstanzen unterschiedlichen Carboxylatgehalts untersucht. Abbildung 96 zeigt die Titrationskurven bei Reaktionsverfolgung mittels DCTASV, Abbildung 97 die bei Verfolgung mittels ISE.

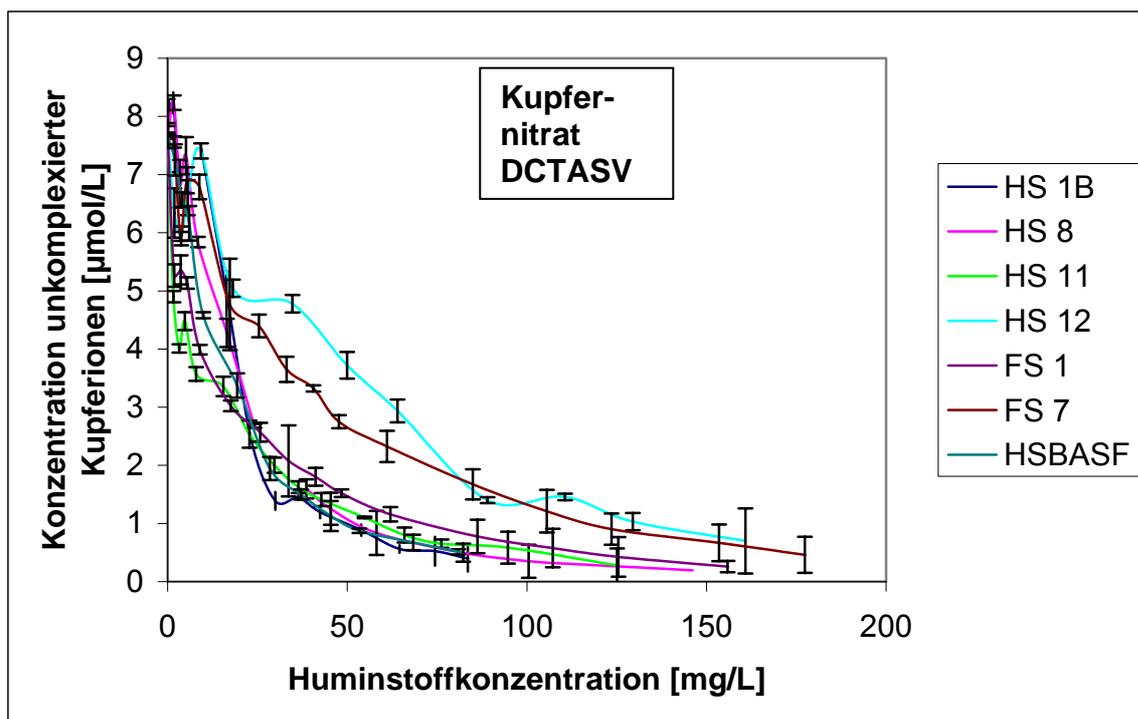


Abbildung 96: Titrations von Kupfernitratlösungen mit Huminstoff-Modellsubstanzen verschiedenen Carboxylatgehalts, Konzentrationsverfolgung mittels DCTASV, Cu^{2+} -Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Fulvinsäuren : FS 1 : $0,34 \text{ mmol/g COOH}$ FS 7 : $0,28 \text{ mmol/g COOH}$

Huminsäuren : HS 1B : $6,39 \text{ mmol/g COOH}$ HS 8 : $4,08 \text{ mmol/g COOH}$, HS 11 : $3,9 \text{ mmol/g}$
HS 12 : $2,7 \text{ mmol/g COOH}$ HSBASF $3,19 \text{ mmol/g COOH}$

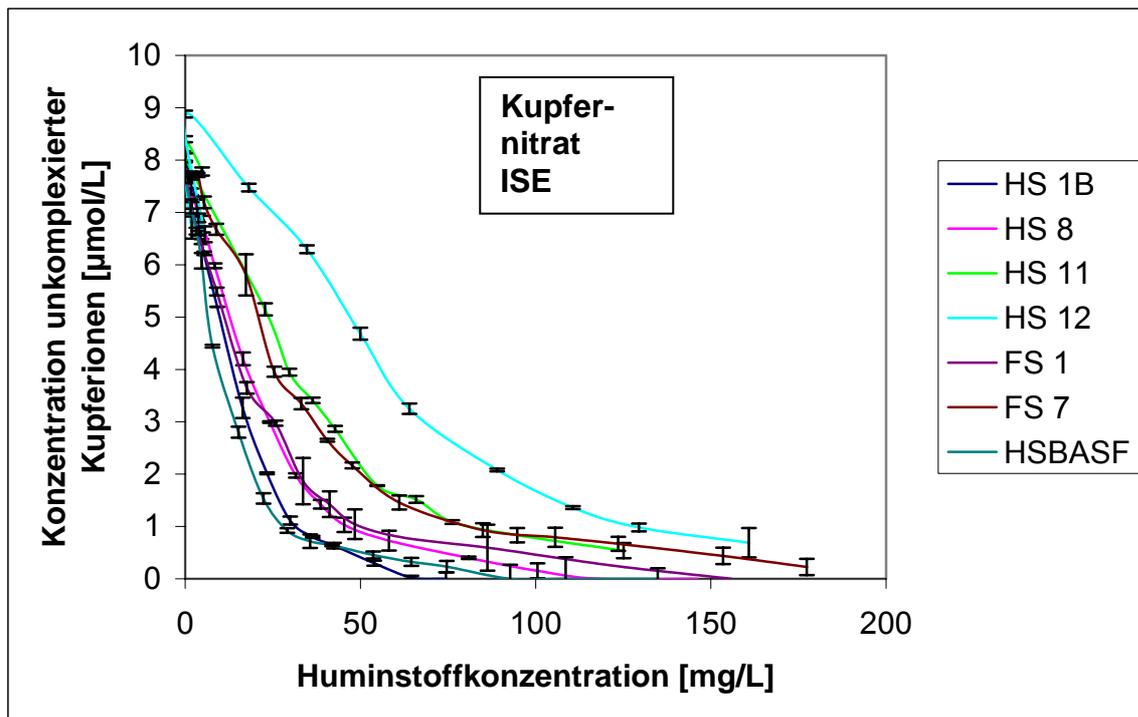


Abbildung 97: Titrations von Kupfernitratlösungen mit Huminstoff-Modellsubstanzen verschiedenen Carboxylatgehalts, Konzentrationsverfolgung mittels ISE, Cu^{2+} -Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$
Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Fulvinsäuren : FS 1 : $0,34 \text{ mmol/g COOH}$ FS 7 : $0,28 \text{ mmol/g COOH}$

Huminsäuren : HS 1B : $6,39 \text{ mmol/g COOH}$ HS 8 : $4,08 \text{ mmol/g COOH}$, HS 11 : $3,9 \text{ mmol/g}$
HS 12 : $2,7 \text{ mmol/g COOH}$ HSBASF $3,19 \text{ mmol/g COOH}$

Beide Methoden kommen zu ähnlichen Ergebnissen. Nur bei der Modellsubstanz HS 11 erhält man bei der ISE insgesamt höhere Ergebnisse als bei der DCTASV. HS 11 scheint schlechter zu komplexieren als nach dem Carboxylatgehalt zu erwarten wäre. Möglicherweise sind „Drifterscheinungen“ bei der Potentialmessung die Ursache.

Die Titrationskurven der Modellsbstanzten mit höherem Carboxylatgehalt verlaufen steiler. Höherere Carboxylatgehalte führen demnach zu einem besseren Komplexierungsvermögen.

3.1.2.4.6. Titrationskurven natürlicher Huminstoffe

In gleicher Weise wurden Huminstoffe untersucht, die durch Ultrafiltration aus der Oder (Bezeichnung: OR----) bzw. mit Hilfe des XAD-8-Verfahrens aus einem Hochmoorsee aus dem Schwarzwald (Bezeichnung: HOFA) bzw. durch alkalische Extraktion aus Braunkohle (Bezeichnung Aldrich bzw. Roth) gewonnen worden

waren. In Abbildung 98 sind die mittels DCTASV erhaltenen Titrationskurven, in Abbildung 99 die mittels ISE erhaltenen Daten dargestellt.

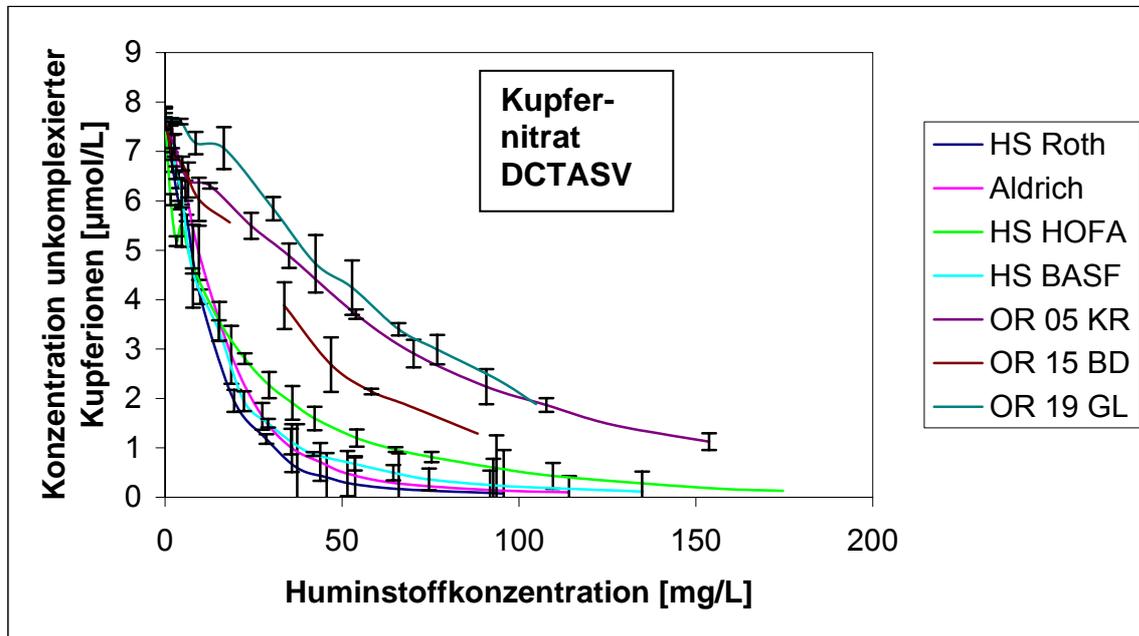


Abbildung 98: Titrations von Kupfernitratlösungen mit natürlichen, aus der Umwelt gewonnenen Huminstoffen. Konzentrationsverfolgung mittels DCTASV,

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Cu^{2+} -Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$

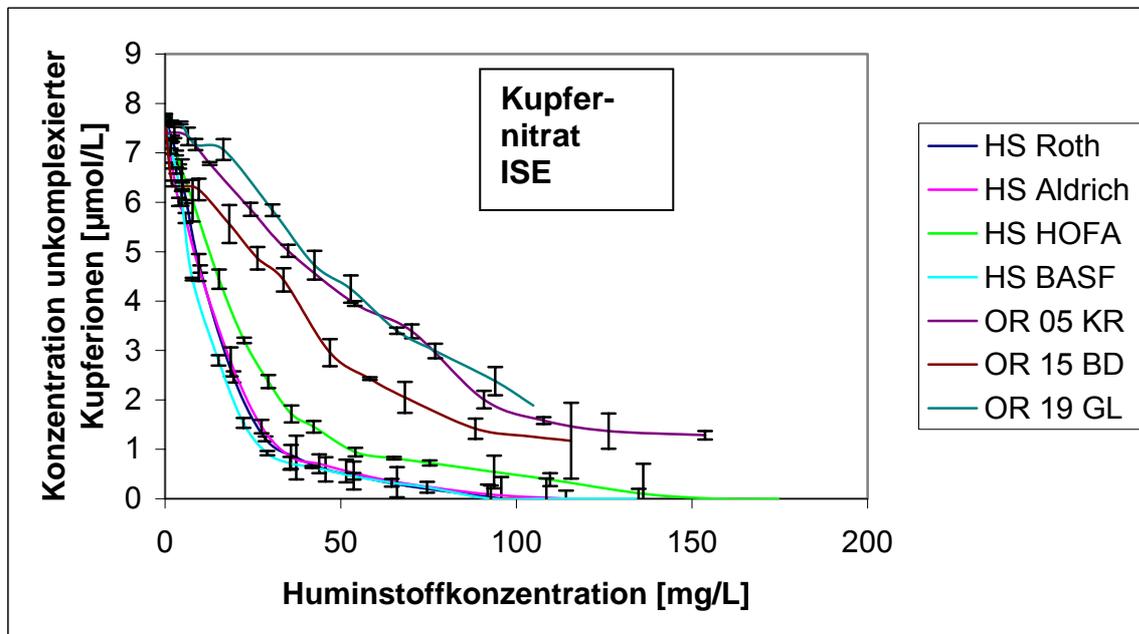


Abbildung 99: Titrations von Kupfernitratlösungen mit natürlichen, aus der Umwelt gewonnenen Huminstoffen. Konzentrationsverfolgung mittels ISE,

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; $P=95\%$, $f=3$

Cu^{2+} -Konz. : $7,67 \mu\text{mol/L}$

Die Verfolgung der Konzentration unkomplexierter Kupferionen mittels DCTASV führt zu den gleichen Ergebnissen wie die mittels ISE.

Die Titrationskurven der aus der Oder gewonnenen Huminstoffe besitzen den flachsten Verlauf. Diese Huminstoffe komplexieren daher am schlechtesten. Danach folgt die Modellsubstanz HSBASF. Die alkalischen Braunkohleextrakte komplexieren am Besten. Die Fulvinsäure HOFA liegt im mittleren Bereich.

Fazit des Vergleichs von DCTASV und ISE

Die DCTASV und die ISE sind gleichermaßen für die Konzentrationsverfolgung der unkomplexierten Kupferionen geeignet. Nur in einigen wenigen Fällen unterscheiden sich die Ergebnisse voneinander. Die DCTASV ist etwas anfälliger gegenüber Adsorptionerscheinungen an der Elektrodenoberfläche als die ISE, während bei dieser durch Potentialdrift und wegen der nichtlinearen Kalibrierfunktion bei niedrigen Konzentrationen systematische Fehler auftreten können. Beide Fehlerquellen können aber durch sorgfältige Kontrolle und Vergleichsmessungen ausgeschaltet werden.

3.1.3. Charakterisierung des Säure-Base-Verhaltens

Da Protonen und die im Wasser enthaltenen Schwermetallionen um die Bindungsplätze im Huminstoff konkurrieren, war es nötig, das Säure-Base-Verhalten dieser Stoffe genau zu charakterisieren, um es bei der späteren Berechnung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten mit berücksichtigen zu können. Hierzu wurden Lösungen der zu untersuchenden Huminstoffe von pH 3 bis pH 11,5 mit 0,1 molarer NaOH titriert.

Zur Kalibration der potentiometrischen Säure-Base-Titrationen mit 0,1 M NaOH wurde eine Zwei-Punkt-Kalibrierung durchgeführt. Wegen „Potentialdrift-erscheinungen“ des Messsystems mußte jeden Tag mindestens einmal nachkalibriert werden.

Die Messungen wurden unter Schutzgas (Argon) ausgeführt, um den Fehler, der sich aus dem Kohlensäure-Kohlendioxid-Gleichgewicht mit der Atmosphäre ergibt, zu vermeiden.

3.1.3.1. Titrationskurve von EDTA

Zunächst wurde, wie oben beschrieben, eine EDTA-Lösung. (Konzentration 4 g/L EDTA-di-Ammoniumsalz) titriert. In Abbildung 100 ist die resultierende Titrationskurve (Netto-Kurve) dargestellt.

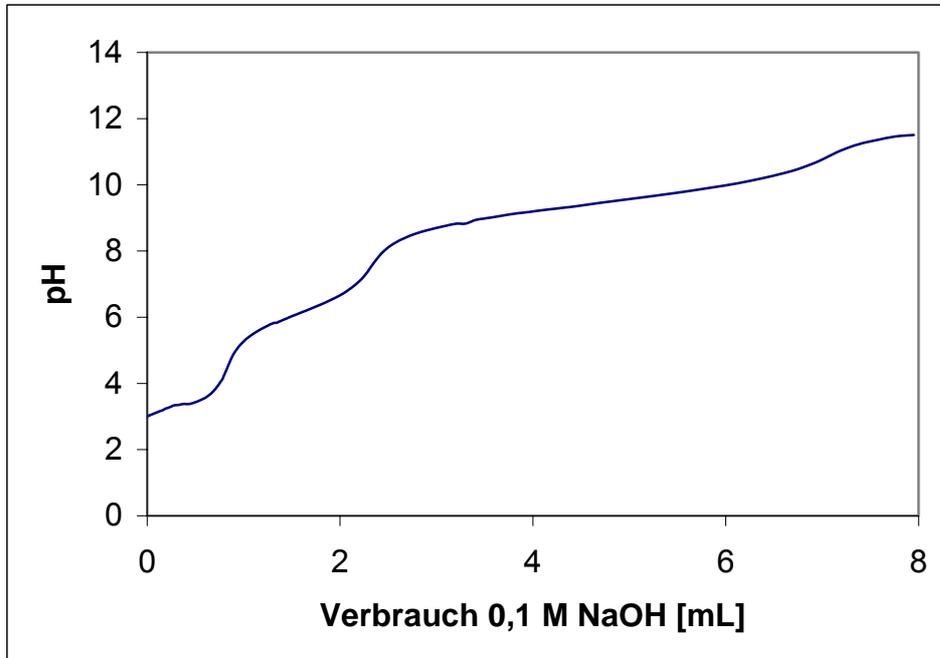


Abbildung 100: Titrationskurve von EDTA (di-Ammoniumsalz)

Zur Bestimmung der Pufferschwerpunkte wurde die Titrationskurve differenziert und der Kehrwert der resultierenden Steigung dV/dpH gegen den pH-Wert aufgetragen. In Abbildung 101 ist die erhaltene Kurve dargestellt.

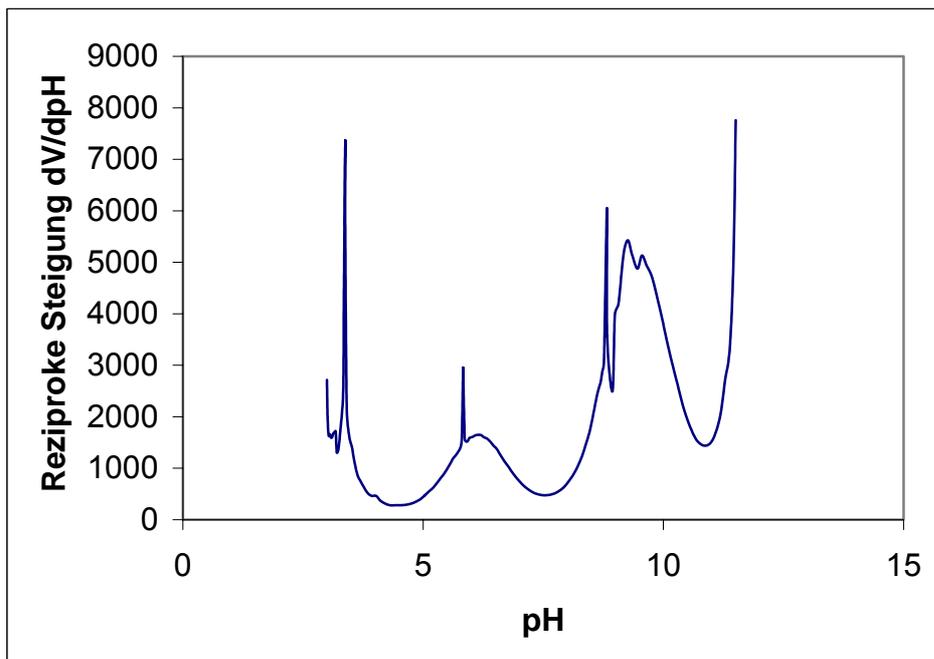


Abbildung 101: Bestimmung der Pufferschwerpunkte von EDTA durch Auftragung der reziproken Steigung der Titrationskurve gegen den pH-Wert

Die Puffermaxima entsprechen den pK_s -Werten der untersuchten Substanz. [11] Man erkennt drei Puffermaxima bei $pH\ 3,46 \pm 0,2$, bei $6,27 \pm 0,2$ und $pH\ 9,55 \pm 0,2$. Die pK_s -Werte aus der Literatur betragen: pK_{s1} : 1,99, pK_{s2} : 2,67, pK_{s3} : 6,16, pK_{s4} : 10,26 [18]. Vergleicht man die experimentellen Werte mit den Literaturdaten, fällt auf, dass die ersten beiden aus der Literatur bekannten pK_s -Werte von EDTA nicht bestimmt wurden. Dies ist plausibel, da erst ab $pH\ 3$ mit der Titration begonnen wurde. Das erste Puffermaximum kommt dadurch zustande, dass sich teilweise bei niedrigen pH -Werten ausgefallenes EDTA wieder gelöst hatte. (Die Lösung wurde knapp unter $pH\ 3$ trübe und wurde bei Titration mit $NaOH$ wieder klar.)

Der dritte und vierte Pufferschwerpunkt wurden im Rahmen der Messungengenauigkeit korrekt bestimmt. Bei dem letzten pK_s -Wert muss bedacht werden, dass Ammonium bei $pH\ 9,22$ deprotoniert wird.

Zur Bestimmung der Äquivalenzpunkte wurde der Verbrauch gegen die Steigung (Pufferwirkung) der Titrationskurve aufgetragen. An der Stelle, wo Maxima auftauchen, befinden sich die Äquivalenzpunkte. Abbildung 102 zeigt das Ergebnis.

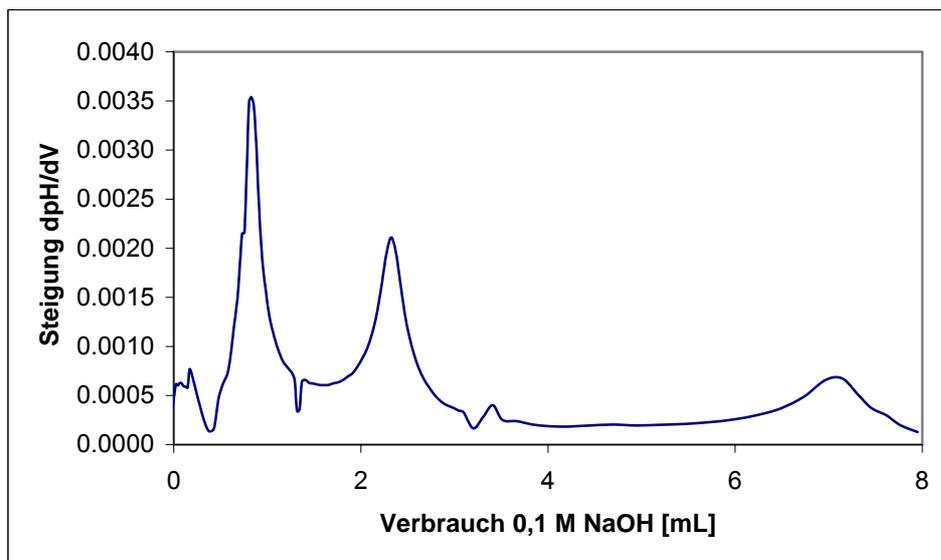


Abbildung 102: Bestimmung der Äquivalenzpunkte von EDTA durch Auftragung des Verbrauchs an 0,1 M $NaOH$ gegen die Steigung (Pufferwirkung)

Der erste Äquivalenzpunkt liegt bei $855\ \mu L$, der zweite bei $2324\ \mu L$ und der dritte bei $7144\ \mu L$. Der erste Äquivalenzpunkt ist auf den Protonenverbrauch bei Wiederauflösung des EDTA zurückzuführen. Der zweite wird durch Deprotonierung des dritten Protons verursacht und liegt bei dem richtigen Verbrauch für den Umsatz eines Protons pro EDTA-Molekül. Aus der Menge an verbrauchter Natronlauge und der Massenkonzentration von EDTA berechnet sich ein Umsatz von $3,26\ \text{mmol}$ Protonen pro Gramm EDTA. Der theoretische Wert beträgt $3,27\ \text{mmol/g}$. Der dritte

Äquivalenzpunkt entsteht durch Umsatz des letzten abstrahierbaren Protons der EDTA und durch Deprotonierung von Ammonium. Da pro EDTA-Molekül zwei Ammoniummoleküle in der Lösung vorliegen, werden also insgesamt drei Protonen umgesetzt. Der theoretische Wert für den Molumsatz Protonen pro Gramm EDTA beträgt 9,81 mmol/g, der experimentell bestimmte Wert 10,1. Damit wurde auch der dritte Äquivalenzpunkt korrekt bestimmt.

Das eingesetzte Verfahren ist damit zur Charakterisierung des Säure-Base-Verhaltens der Huminstoffe geeignet.

3.1.3.2. Titrationskurven N-haltiger Huminstoffmodelle

In ähnlicher Weise wie EDTA wurden die Huminstoffe titriert. In Abbildung 103 sind die Titrationsverläufe für die N-haltigen Huminstoff-Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten dargestellt.

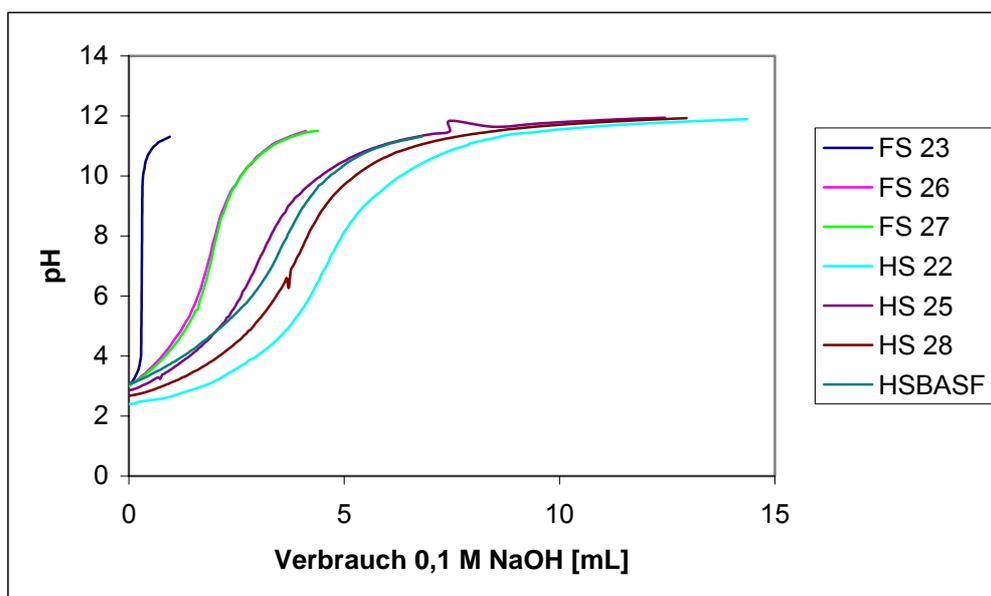


Abbildung 103: Säure-Base-Titration von stickstoffhaltigen Modellsubstanzen

Die Fulvinsäuren puffern schlechter als die Huminsäuren. Die Fulvinsäure mit dem höchsten Stickstoffgehalt (FS 23) besitzt den steilsten Titrationsverlauf und puffert damit am schlechtesten. Die Huminsäuren HS 25 und HS 28 liegen im mittleren Bereich. HS 22 besitzt das stärkste Pufferungsvermögen.

Zur Bestimmung der Pufferschwerpunkte wurden die Titrationskurven differenziert und der Kehrwert der resultierenden Steigung dV/dpH gegen den pH-Wert aufgetragen. In Abbildung 104 sind die erhaltenen Kurven dargestellt.

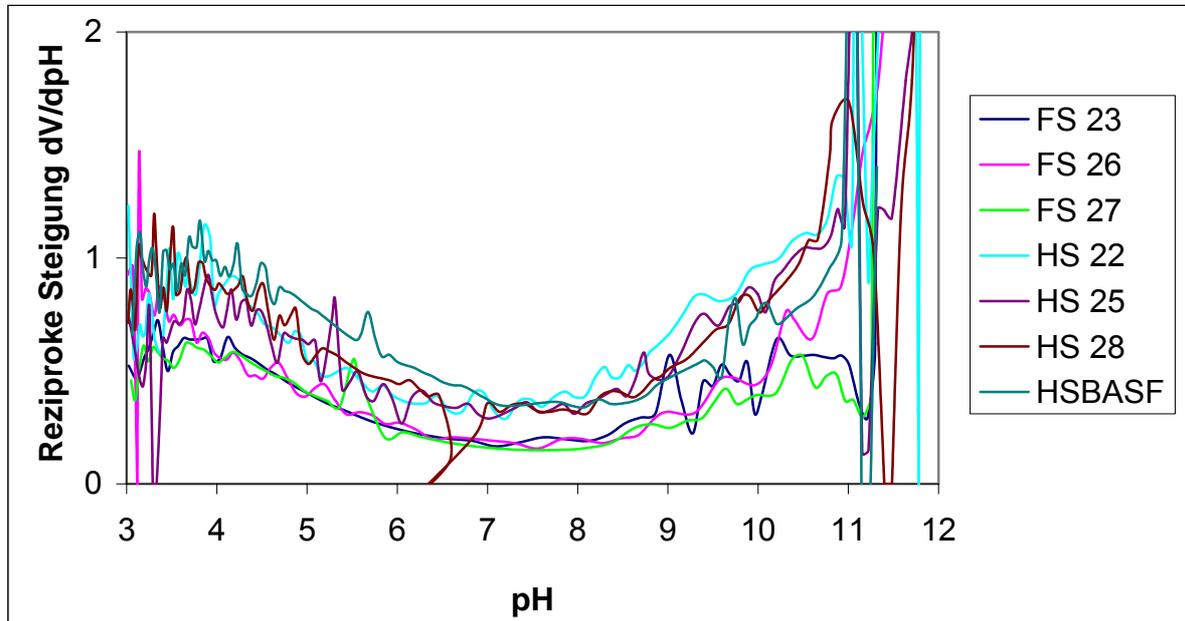


Abbildung 104: Bestimmung der Pufferschwerpunkte von N-haltigen Huminstoff-Modellen

Auch hier ist zu erkennen, dass die Fulvinsäuren (untere Kurven) eine schlechtere Pufferkapazität besitzen als die Huminsäuren.

Zur Bestimmung der Äquivalenzpunkte wurde der Verbrauch an NaOH gegen die Steigung (Pufferwirkung) der Titrationskurven aufgetragen. Abbildung 105 und 106 zeigen die Ergebnisse.

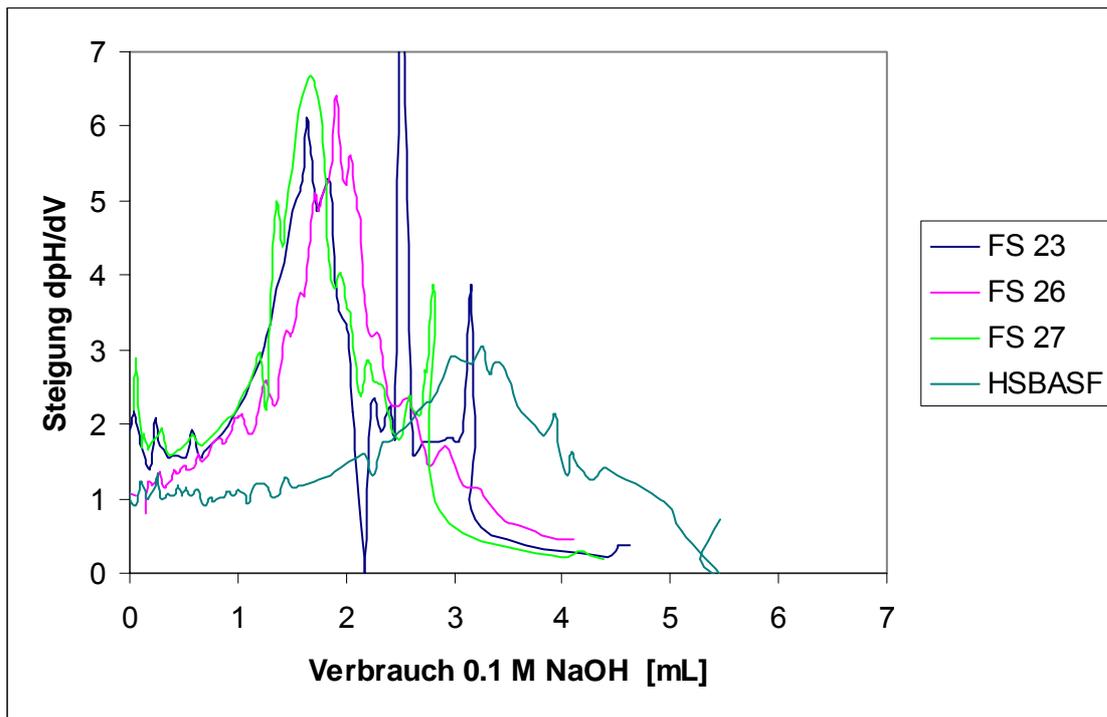


Abbildung 105: Bestimmung der Äquivalenzpunkte von N-haltigen Huminstof-Modellen (Fulvinsäuren)

Die Fulvinsäuren haben den ersten Äquivalenzpunkt (COOH-Gruppen) früher als die Vergleichssubstanz HSBASF. Der zweite Äquivalenzpunkt ist nur schwach ausgeprägt.

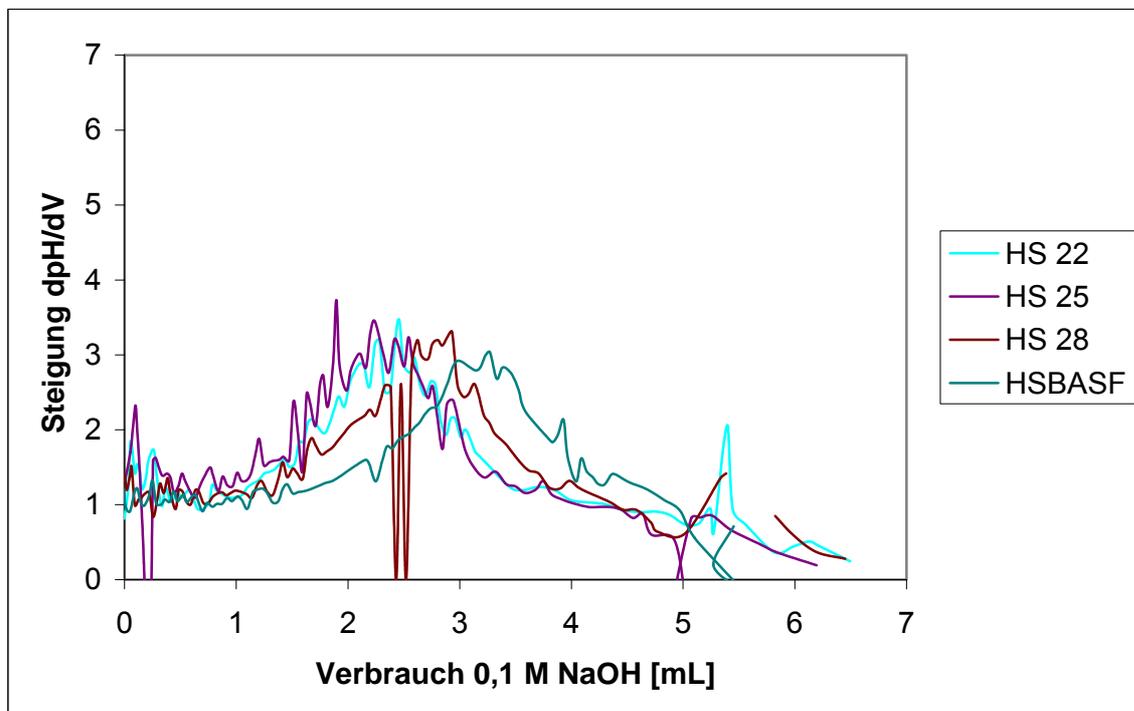


Abbildung 106: Bestimmung der Äquivalenzpunkte von N-haltigen Huminstof-Modellen (Huminsäuren)

Die Äquivalenzpunkte für die COOH-Gruppen liegen bei den stickstoffhaltigen Gruppen bei ähnlichen Verbräuchen wie bei der Vergleichssubstanz HSBASF. Die zweiten Äquivalenzpunkte sind nur schwach ausgeprägt. Die Variation des Stickstoffgehalts wirkt sich nur schwach auf das Säure-Base-Verhalten aus. Die Phenolgruppen deprotonieren im selben pH-Bereich wie Aminogruppen (pH 9).

3.1.3.3. Titrationskurven S-haltiger Huminstoffmodelle

Abbildung 107 beschreibt die Kurvenverläufe von Titrationsen, die in gleicher Weise mit Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Schwefelgehalten durchgeführt wurden.

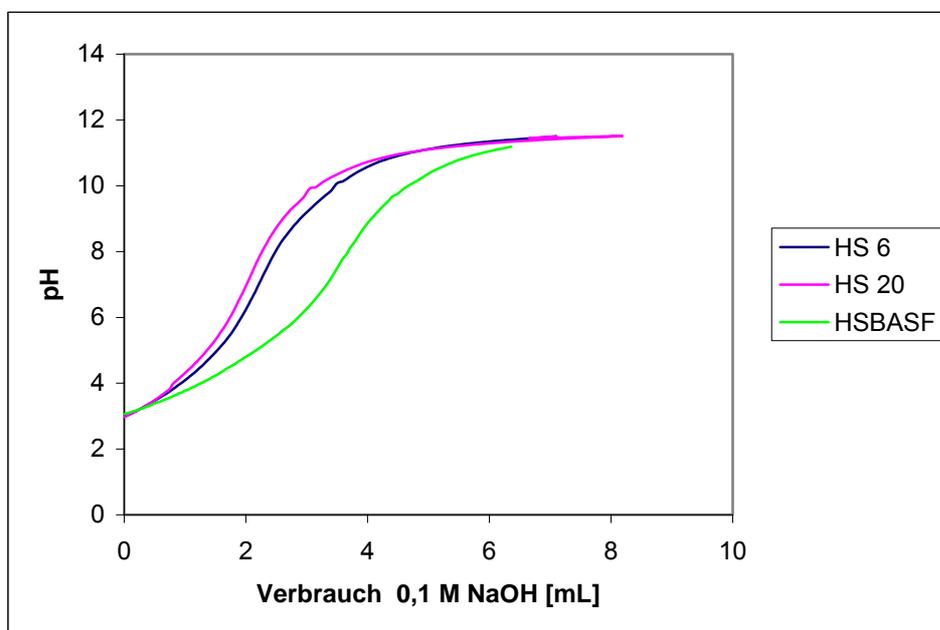


Abbildung 107: Säure-Base-Titration von schwefelhaltigen Modellsubstanzen

Die schwefelhaltigen Substanzen puffern besser als die keinen Schwefel enthaltende Vergleichssubstanz HSBASF.

Die Pufferschwerpunkte wurden durch Auftragung des Kehrwerts der Steigung der Titrationskurven gegen den pH-Wert bestimmt. In Abbildung 108 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

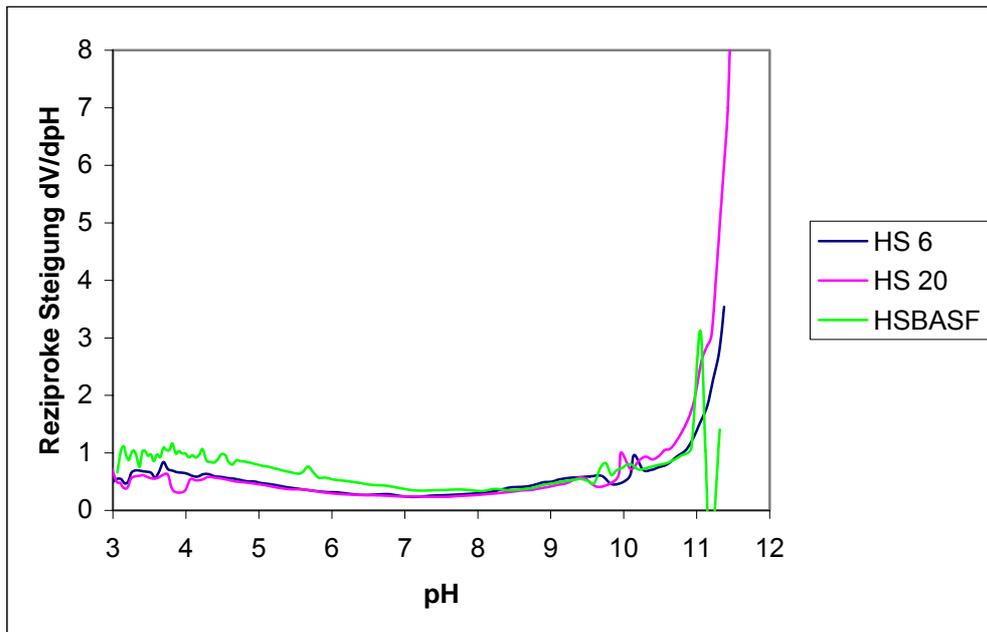


Abbildung 108: Bestimmung der Pufferschwerpunkte von S-haltigen Huminstoff-Modellen

Die schwefelhaltigen Modellsubstanzen verhalten sich sehr ähnlich und besitzen relativ schwach ausgebildete Pufferschwerpunkte.

Die Äquivalenzpunkte wurden in analoger Weise wie bei den vorherigen Modellsubstanzen bestimmt. In Abbildung 109 ist die Lage der Äquivalenzpunkte zu erkennen.

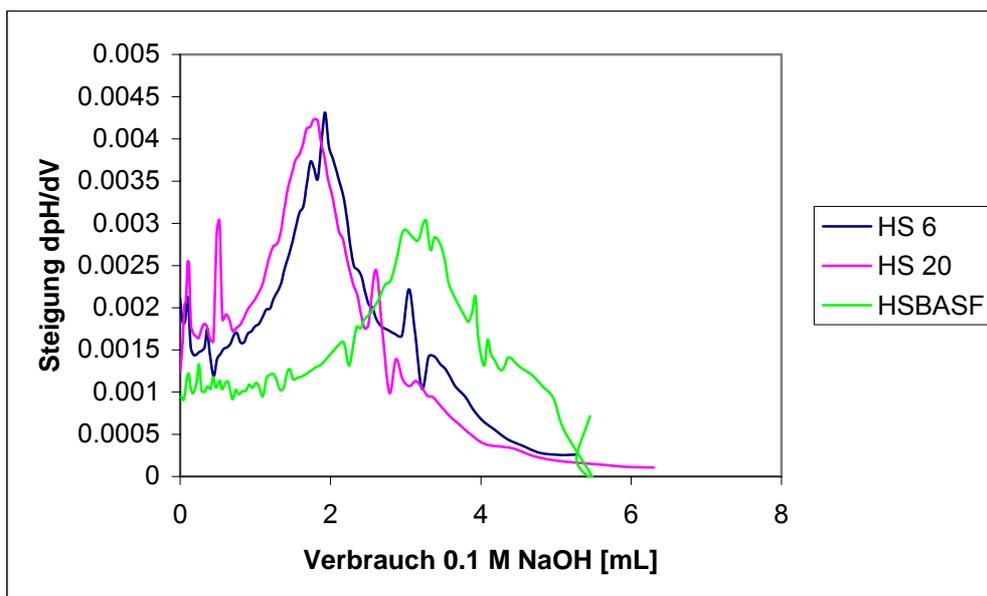


Abbildung 109: Bestimmung der Äquivalenzpunkte von S-haltigen Huminstoff-Modellen

Die Äquivalenzpunkte für die COOH-Gruppen liegen bei den schwefelhaltigen Gruppen bei geringeren Verbräuchen als bei der Vergleichssubstanz HSBASF. Die zweiten Äquivalenzpunkte sind nur schwach ausgeprägt. Die Variation des Schwefelgehalts wirkt sich nur schwach auf das Säure-Base-Verhalten aus.

3.1.3.4. Titrationskurven von Modellschubstanzen mit unterschiedlichen Gehalten an Carboxylatgruppen

Abbildung 110 gibt in analoger Weise die Kurvenverläufe der Säure-Base-Titrationsen von Modellschubstanzen mit unterschiedlichen Carboxylatgehalten wieder.

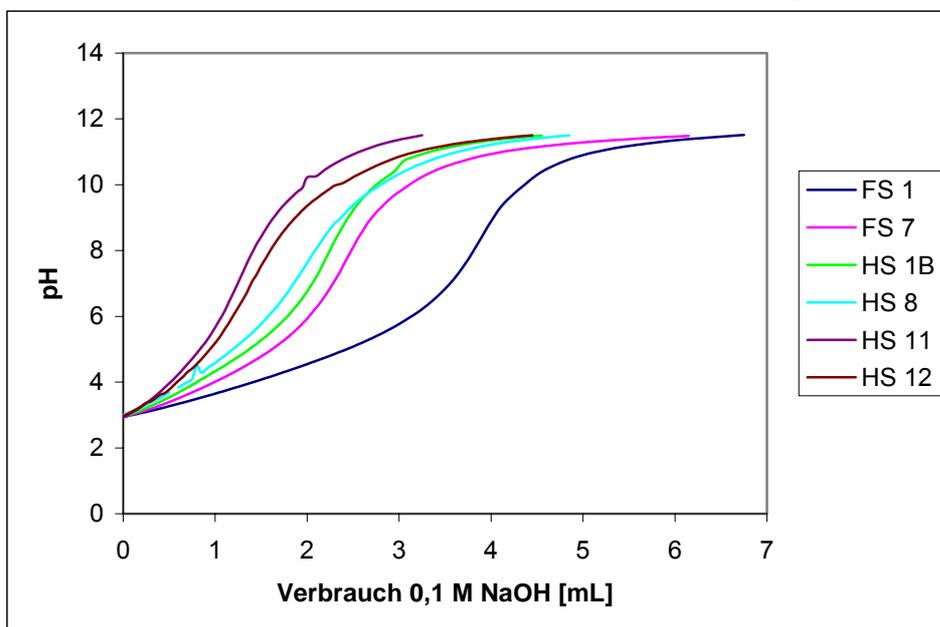


Abbildung 110: Titration von Huminstoff-Modellen mit unterschiedlichen COOH-Gehalten.

Die Fulvinsäuren puffern am besten. FS 1, d.h., die Substanz mit dem höchsten COOH-Gehalt, besitzt erwartungsgemäß das größte Pufferungsvermögen. Bei den Huminsäuren HS 1B und HS 8 sinkt entsprechend ihrem Carboxylatgehalt das Pufferungsvermögen. Bei den beiden Huminsäuren mit dem niedrigsten Carboxylatgehalt (HS 11 und HS 12) ist das Pufferungsverhalten sehr ähnlich.

Abbildung 111 beschreibt dies anhand der Pufferschwerpunkte.

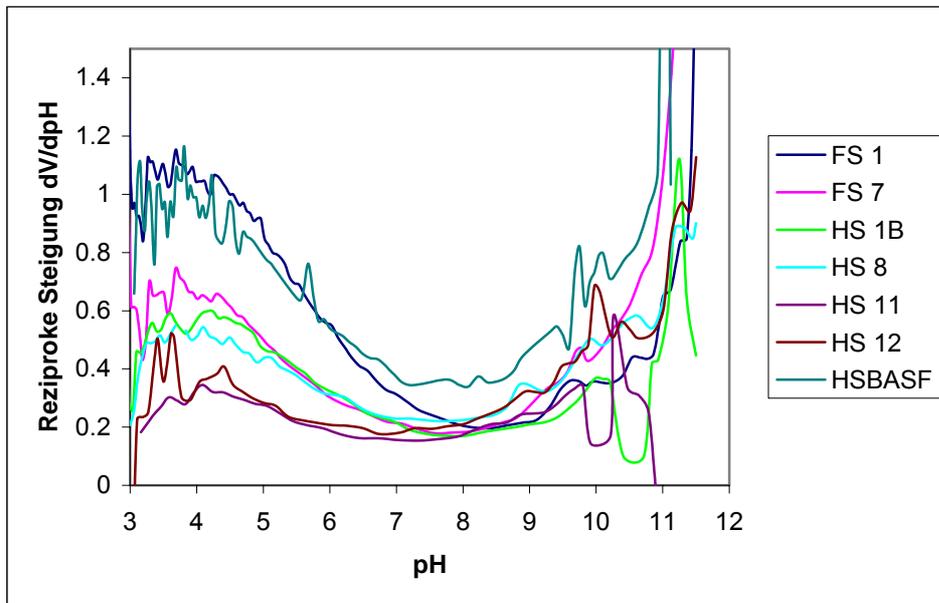


Abbildung 111: Bestimmung der Pufferschwerpunkte von Huminstoff-Modellen mit unterschiedlichen COOH-Gehalten

Auch hier zeigt sich, dass die Fulvinsäuren und Huminsäuren mit dem höchsten Carboxylatgehalt am stärksten puffern. Die Reihenfolge der Kurven entspricht den Erwartungen. Die Kurven unterscheiden sich am stärksten im Bereich pH 4, nämlich in dem Bereich, wo die Carboxylatgruppen puffern.

In Abbildung 112 sind die Äquivalenzpunkte dargestellt.

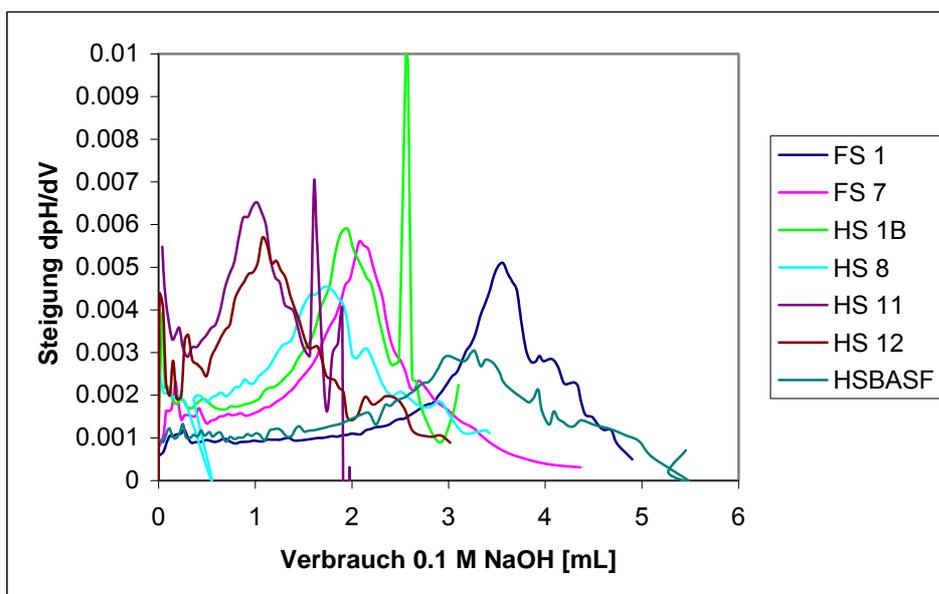


Abbildung 112: Bestimmung der Äquivalenzpunkte von Huminstoff-Modellen mit unterschiedlichen COOH-Gehalten

Die Lage der Äquivalenzpunkte ist erwartungsgemäß. Die Fulvinsäuren besitzen ihre Äquivalenzpunkte bei den höchsten Verbräuchen, dann folgen die Huminsäuren. Der zweite Äquivalenzpunkt (Phenol-Gruppen) ist auch in dieser Vergleichsgruppe nur schwach ausgeprägt.

Die Variation des Gehalts an Carboxylatgruppen hat den gravierendsten Einfluss auf das Säure-Base-Verhalten aller untersuchten Huminstoffmodelle. Je mehr Carboxylatgruppen vorhanden sind, umso ausgeprägter sind die Pufferschwerpunkte. Die Äquivalenzpunkte liegen dann bei entsprechend höheren NaOH-Verbräuchen.

3.1.3.5. Titrationskurven natürlicher Huminstoffe

In Abbildung 113 sind die Titrationskurven für die untersuchten natürlichen Huminstoffe zu sehen.

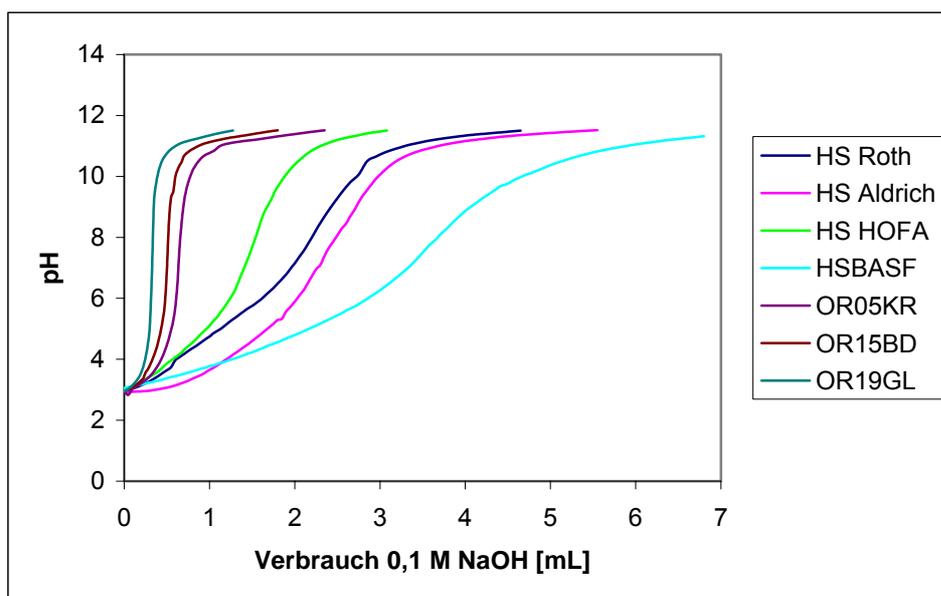


Abbildung 113: Säure-Base-Titration natürlicher Huminstoffe

Die zum Vergleich mit den natürlichen Huminstoffen eingesetzte Modellsubstanz HSBASF puffert am Besten. Danach folgen die alkalischen Braunkohleextrakte und die Fulvinsäure HOFA. Am schlechtesten puffern die durch Ultrafiltration gewonnenen Huminstoffe aus der Oder entsprechend ihren niedrigen Kohlenstoffgehalten von etwa 12 % (Vergleich Kap. 3.1.1.1.2. Tabelle 7), die darauf hinweisen, dass die Ultrafiltrate noch andere „Fremdstoffe“ wie Mineralien, Proteine enthalten.

Abbildung 114 beschreibt das Pufferungsverhalten anhand der Pufferschwerpunkte.

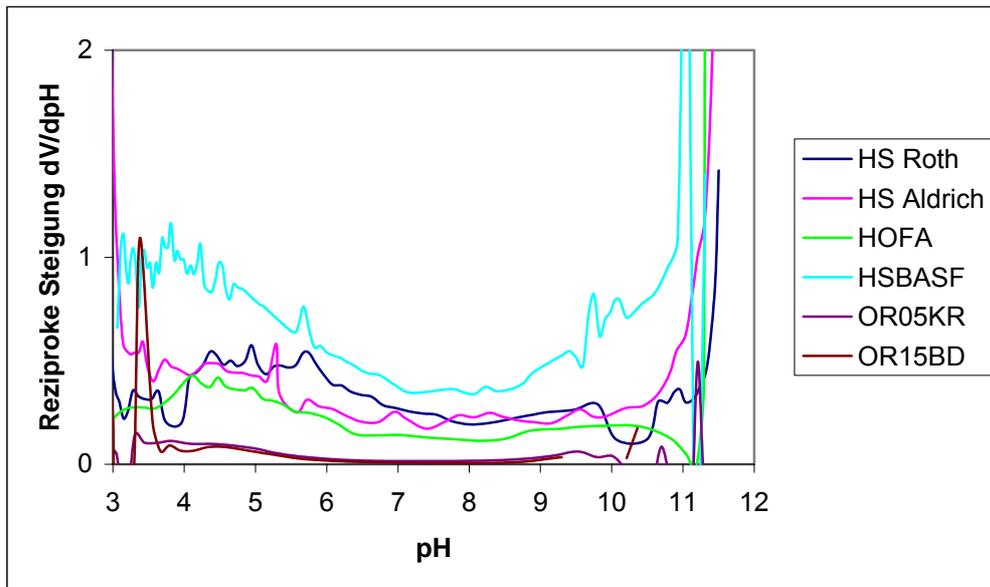


Abbildung 114: Bestimmung der Pufferschwerpunkte der natürlichen Huminstoffe

Die Vergleichsubstanz HSBASF besitzt die höchste Pufferkapazität. Dann folgen die Gruppe der alkalischen Braunkohleextrakte und zuletzt die aus der Oder isolierten Huminstoffe.

Wegen des stark unterschiedlichen Verhaltens der natürlichen Huminstoffe sind die Kurven für die Bestimmung der Äquivalenzpunkte in zwei Graphiken dargestellt. Abbildung 115 und 116 zeigen die Ergebnisse.

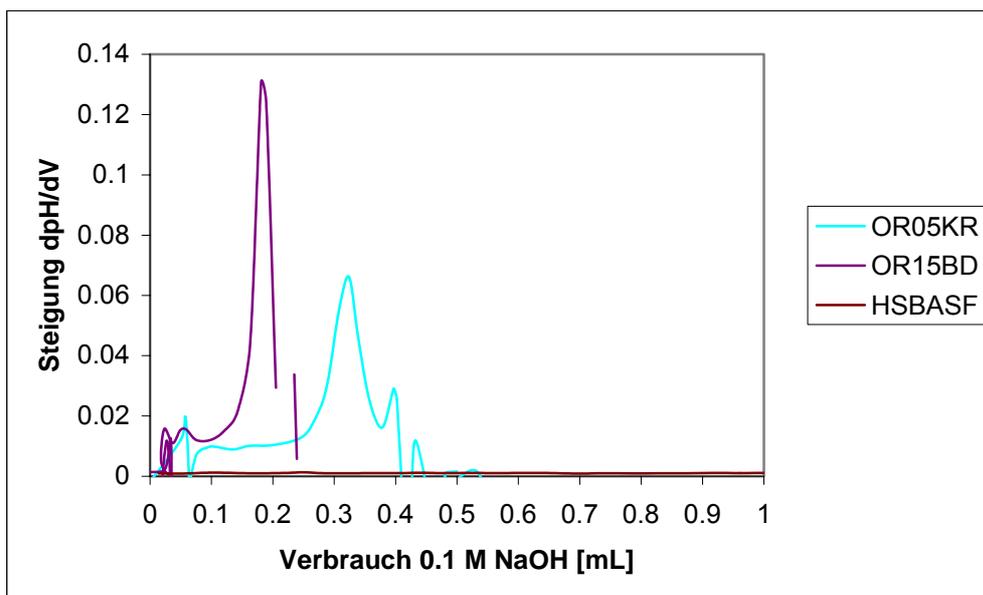


Abbildung 115: Bestimmung der Äquivalenzpunkte ausgewählter natürlicher Huminstoffe

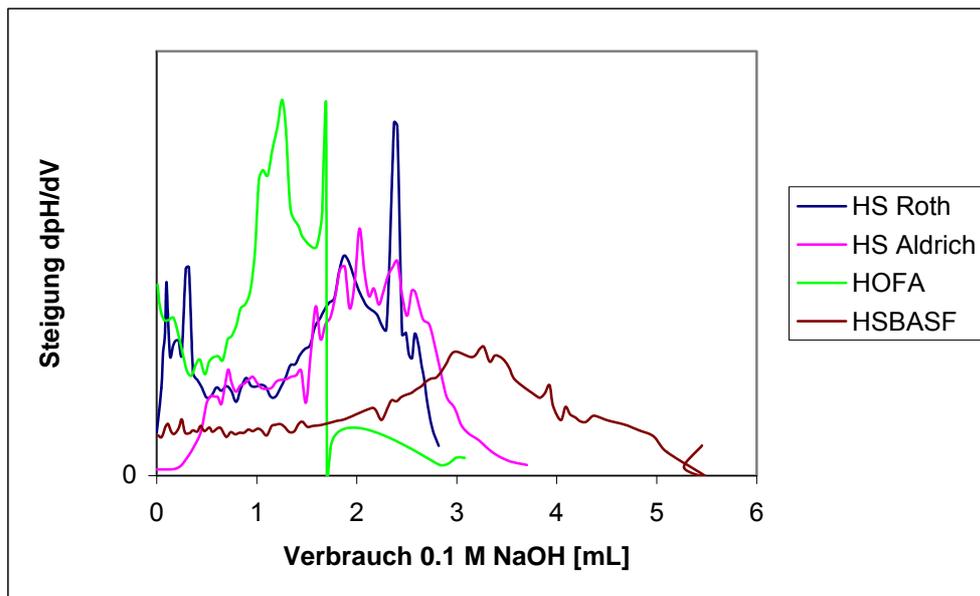


Abbildung 116: Bestimmung der Äquivalenzpunkte ausgewählter natürlicher Huminstoffe

Bei den Ultrafiltraten aus der Oder liegen beide Äquivalenzpunkte bei sehr geringen Verbräuchen, d.h. in diesen Huminstoffen sind weniger protonierbare funktionelle Gruppen enthalten. Der zweite Äquivalenzpunkt ist stärker ausgeprägt als bei den anderen Huminstoffen. Der erste Äquivalenzpunkt entspricht der Deprotonierung der Carboxylatgruppen. Der zweite Äquivalenzpunkt wird in der Regel der Deprotonierung der Phenolgruppen zugeschrieben. Außerdem deprotonieren in diesem Bereich auch andere Funktionalitäten, wie z.B. Aminogruppen.

Bei den durch Ultrafiltration gewonnenen Materialien wird durch „Fremdstoffe“, wie Proteine, Mineralien (z.B. Silikate) usw., das Pufferungsverhalten eingeschränkt.

Die Braunkohleextrakte besitzen ihre Äquivalenzpunkte bei niedrigeren Verbräuchen an NaOH, gefolgt von der Fulvinsäure HOFA und der Vergleichssubstanz HSBASF mit höchstem Verbrauch. Der Verlauf bei der Vergleichssubstanz HSBASF verläuft insgesamt am breitesten. Vermutlich werden die Protonierungseigenschaften der einzelnen Carboxylat- und phenolischen Gruppen durch die jeweilige unterschiedliche chemische Umgebung (Einfluss der Struktur und Nachbarfunktionalitäten) in besonderem Maße beeinflusst.

3.1.3.6. Fazit der Auswertungen der Säure-Base-Titrationsen

Tabelle 17 fasst die Ergebnisse der Säure-Base-Titrationsen zusammen.

Tabelle 17: Gesamtacidität, Puffer- und Äquivalenzpunkte

Huminstoff	Gesamtacidität	Pufferschwerpunkte			Äquivalenzpunkte		Gacc-COOH
N-Reihe	[mmol/g]	P1 [pH]	P2 [pH]	P3 [pH]	E1 [mmol/g]	E2 [mmol/g]	[mmol/g]
FS 23	8.47	3.8	10.6	-	3.13	3.90	5.33
FS 26	7.44	3.1	11	-	3.62		3.82
FS 27	8.68	3.9	10.6	-	3.30	5.42	5.38
HS 22	8.99	3.8	11	-	2.60	5.51	6.39
HS 25	6.05	4	10.8	-	2.44	5.07	3.61
HS 28	6.66	3.2	11	-	2.46	5.94	4.20
HSBASF	10,33	3.8	11	-	5,63	4.49	4.70
S-Reihe	[mmol/g]	P1 [pH]	P2 [pH]	P3 [pH]	E1 [mmol/g]	E2 [mmol/g]	[mmol/g]
HS 6	7.47	3.7	10.1	-	2.85	1.78	4.62
HS 20	8.73	3.7	10.1	-	2.69	1.70	6.04
COOH-Reihe	[mmol/g]	P1 [pH]	P2 [pH]	P3 [pH]	E1 [mmol/g]	E2 [mmol/g]	[mmol/g]
FS 1	6.52	3.9	-	-	4.94	0.55	1.58
FS 7	6.08	3.9	11.5	-	2.97	0.92	3.11
HS 1B	10.2	4.08	11.25	-	6.39	1.25	2.03
HS 8	9.8	7.19	8.2	11.3	4.08	1.79	2.40
HS 11	9.6	4.24	10.5	-	3.9	1.06	1.08
HS 12	6.4	4.41	10.23	11.3	2.7	2.03	2.77
Natürliche Huminstoffe	[mmol/g]	P1 [pH]	P2 [pH]	P3 [pH]	E [mmol/g]	E2 [mmol/g]	[mmol/g]
HS Roth	3.92	3.7	10,1	11.5	2.55	0.85	1.38
HS Aldrich	4.77	4.1	-	-	2.85	3.35	3.35
HOFA	6.11	4.2	10	-	2.38	-	3.73
OR05KR	0.15	5	11	-	0.01	0.09	0.14
OR15BD	0.09	3.5	9.5	-	0.08	0.03	0.01
OR19GL	-	4.6	10	-	-	-	-

Zur Bestimmung der Gesamtacidität der Huminstoffe wurde von den einzelnen Titrationskurven (Bruttokurven) der Protonenverbrauch des Lösungsmittels Wasser abgezogen. Um den Protonenverbrauch des Lösungsmittels Wasser zu ermitteln,

wurden 25 mL Wasser von pH 3 bis pH 5 titriert. Abbildung 117 zeigt eine typische Titrationskurve.

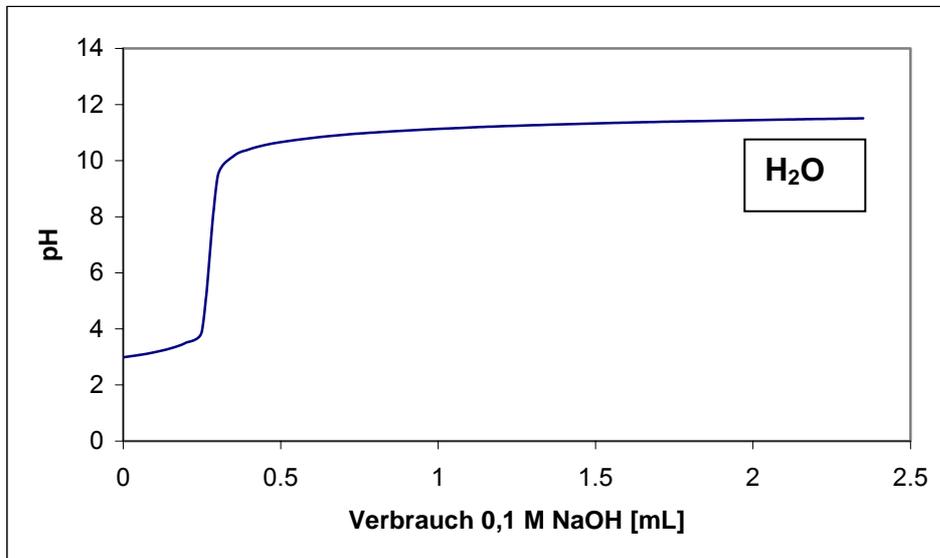


Abbildung 117: Titration von 25 mL Wasser von pH 3 bis pH 11,5

Der Protonenverbrauch von Wasser wurde von dem Verbrauch der Titrations der Huminstoffe für jeden pH Wert der einzelnen Messpunkte abgezogen, um Netto-Titrationskurven zu erhalten.

In Abbildung 118 sind die Titrationskurven von Wasser und einer Modells substanz (HS BASF) und die resultierende Differenzkurve exemplarisch wiedergegeben.

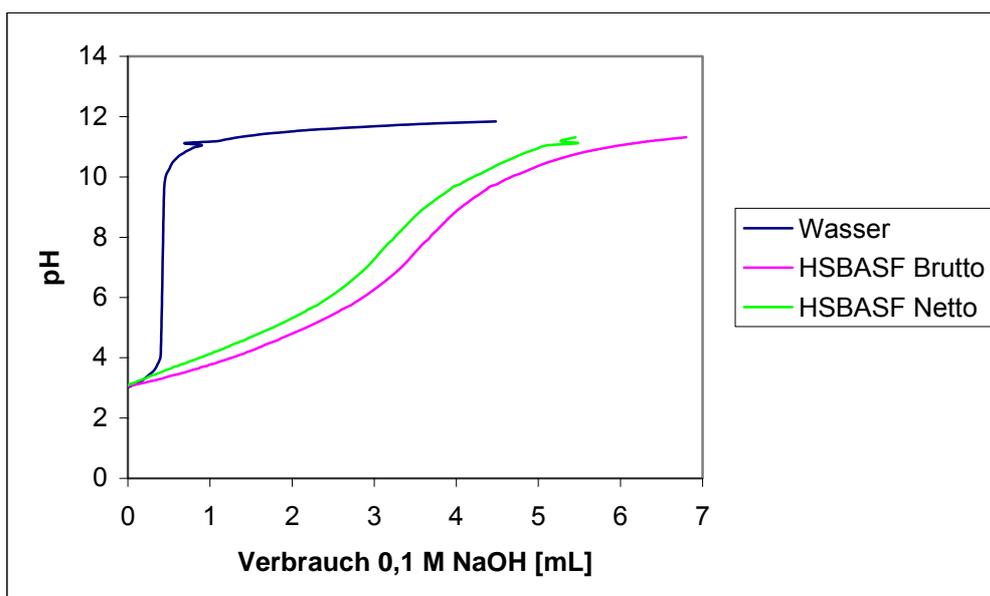


Abbildung 118: Titrationskurven von Wasser und HSBASF (Bruttokurven) und die Differenzkurve (Nettokurve)

Der sich aus den Nettokurven von pH 3 bis pH 11,5 ergebende Protonenverbrauch ist die Gesamtacidity.

Bei den Huminstoff-Modellen mit unterschiedlichen N-Gehalten korreliert die Gesamtsäurekapazität scheinbar mit dem Stickstoffgehalt. Steigende Stickstoffgehalte gehen mit steigender Gesamtsäurekapazität einher.

Bei den Huminstoff-Modellen mit unterschiedlichen S-Gehalten ist keine Korrelation zu erkennen.

Bei den Huminstoff-Modellen mit unterschiedlichen COOH-Gehalten korreliert die Gesamtacidity mit den COOH-Gehalten. Je höher die COOH-Gehalte, desto höher die Gesamtsäurekapazität.

Bei den natürlichen Huminstoffen unterscheiden sich die Gesamtacidityen nach der Herkunft der Proben. Die Oder-Huminstoffe besitzen die kleinste Gesamtsäurekapazität. Die Fulvinsäure HOFA hat die höchste Gesamtsäurekapazität. Die alkalischen Braunkohleextrakte liegen im mittleren Bereich.

Die Gesamtacidityen aller untersuchten Substanzen liegen in der literaturbekannten Spannbreite [1] [2] [3].

Die Deprotonierungsreaktion während der Titration verlief im alkalischen Bereich nur sehr langsam und die potentiometrische Erfassung war ebenfalls langsam. Dadurch wurden nicht alle Phenolgruppen erfasst.

Der Gehalt an Schwefel und Stickstoff hat nur einen sehr geringen Einfluss auf das Säure-Base-Verhalten. Wenn der Gehalt an Heterogruppen nicht sehr hoch ist (einige Prozent), dann lässt sich der Gehalt an Phenolgruppen daher durch Differenzbildung aus Gesamtacidity und Carboxylatgehalt bestimmen.

Die Pufferschwerpunkte liegen bei pH-Werten, die den pKs-Werten der Carboxylat- bzw. phenolischen Gruppen entsprechen.

3.1.4. Rechnerische Auswertung der Titrationskurven

Die Titrationskurven wurden in den bisherigen Abschnitten nur qualitativ betrachtet. Für die quantitative Auswertung wurden auf die erhobenen Daten die verschiedenen, in Kapitel 2.4. beschriebenen Bindungsmodelle unter Mitberücksichtigung der Daten, die bei den Säure-Base-Titrations gewonnen wurden, angewendet.

Auf dem Weg zur Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten wurden zunächst nur die konditionalen Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe der in Kapitel 2.4. beschriebenen Modellansätze ermittelt.

Diese sind noch von den experimentellen Bedingungen abhängig und müssen durch Faktoren, die die experimentellen Bedingungen (Protonierungsgleichgewicht, Konkurrenzkomplexbildung) berücksichtigen, korrigiert werden (vgl. Kapitel 2.4.1.).

Die Pufferschwerpunkte können nicht nur, wie in Kapitel 3.1.3.6. beschrieben, graphisch aus den Säure-Base Titrationsdaten, sondern auch rechnerisch mit Hilfe des Distributionsmodells auf Basis der bimodalen Gaussverteilung bestimmt werden.

In Abbildung 119 ist das generelle Vorgehen zur Ermittlung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten schematisch dargestellt. Außerdem zeigt das Schema, welche Daten mit welchen Methoden erhoben wurden und auf welche Weise die Daten in die Berechnungen einfließen.

Zur Validierung wurden alle Bestimmungsverfahren zunächst mit EDTA durchgeführt, weil die Säure-Base-Eigenschaften (Pufferschwerpunkte und Säurekapazität, die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für diverse Schwermetallionen literaturbekannt sind. [19]

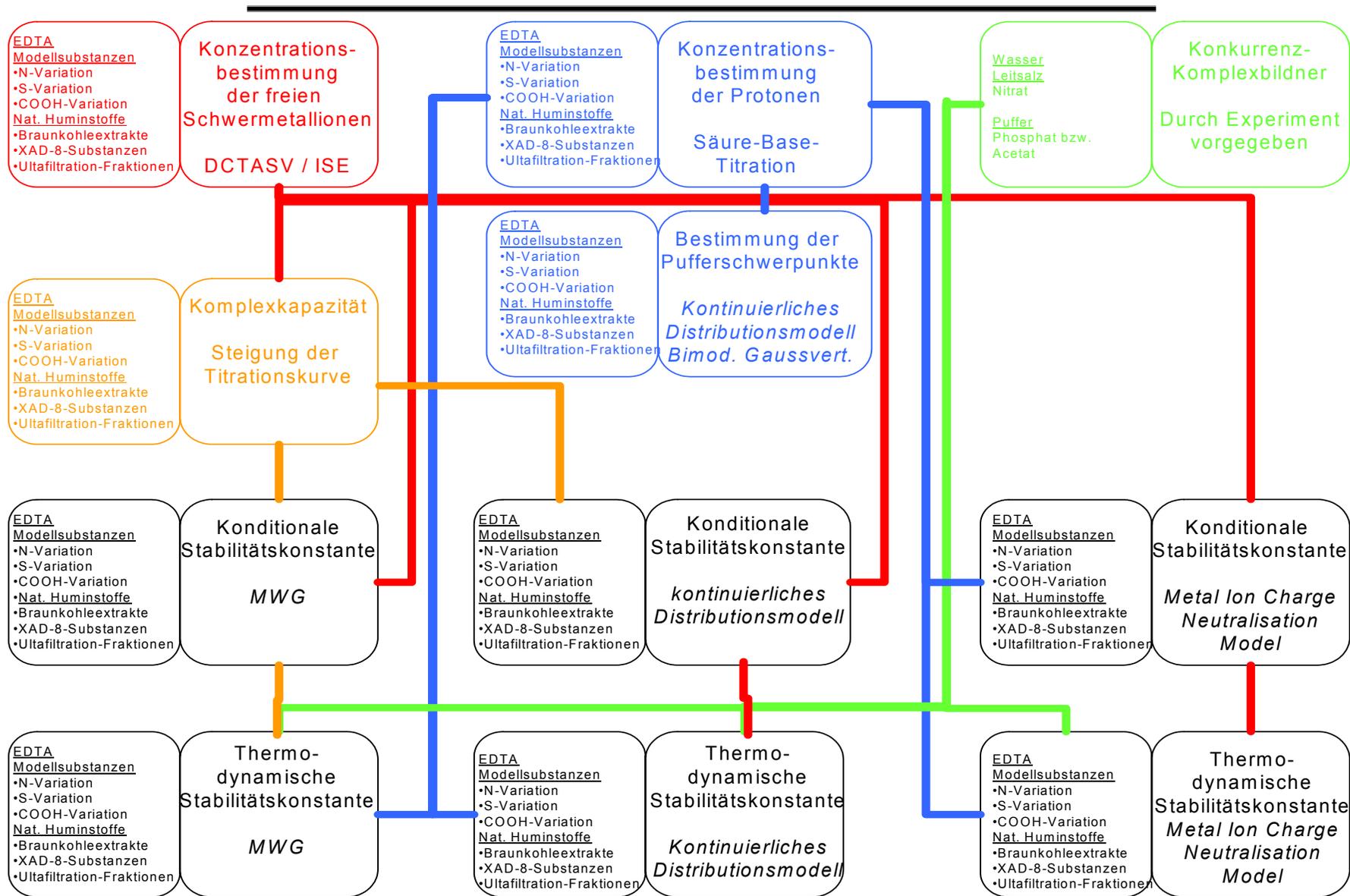


Abbildung 119: Generelles Vorgehen bei der Ermittlung der thermodynamischen Konstanten und schematischer Zusammenhang der benötigten Daten

3.1.4.1. Komplexkapazitäten

Unter Komplexkapazität versteht man die Molmenge an Metallionen, die von einem Gramm Komplexbildner gebunden wird. Da die Komplexkapazität der ROS-Materialien konzentrationsabhängig ist, wurden die experimentellen Bedingungen so gewählt, dass möglichst alle freien Bindungsstellen zugänglich sind, d.h. die Komplexkapazität maximal war. Dazu musste die Konzentration des Huminstoffs niedrig gehalten werden, weil dann die einzelnen Huminstoffmoleküle nur wenig gefaltet vorliegen.

Dies berücksichtigend wurde bei den in den vorigen Abschnitten beschriebenen Titrationen Kupfernitratlösungen ($7,62 \cdot 10^{-6}$ mol/L) vorgelegt und diese mit Huminstofflösungen der Konzentration 300 mg/L in 50 μ L-Schritten titriert. Die Konzentrationsabnahme der freien Kupferionen wurde mit der DCTASV und parallel dazu mit ISE verfolgt. Abbildung 120 zeigt als typisches Beispiel die Titration von Kupfernitrat mit der Huminsäure HS BASF.

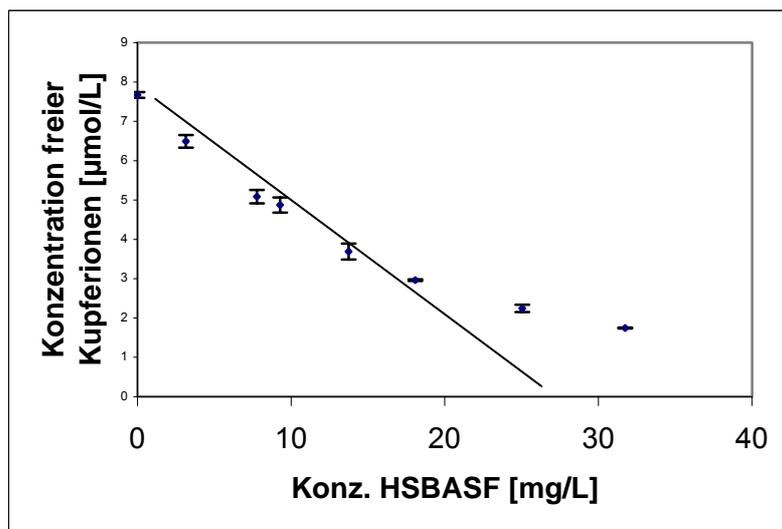


Abbildung 120 : Titrationskurve und lineare Regression mit Extrapolation auf die Kupferkonzentration 0 mol/L, Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung, $P=95\%$, $f=3$

Die Abnahme der Kupferionenkonzentration verläuft nur am Anfang der Titration linear. Der lineare Teil der Kurve wurde einer linearen Regression unterzogen und Steigung und Achsenabschnitt berechnet. Die Steigung stellt die Komplexkapazität dar. Bei korrekter Berechnung entspricht der Achsenabschnitt der Anfangskonzentration der als Vorlage verwendeten Schwermetallsalzlösungen.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse, die mittels DCTASV und parallel dazu mittels ISE für die Vergleichsubstanz EDTA erhalten wurden, aufgelistet.

Tabelle 18: Durch lineare Regression bestimmte Komplexkapazitäten (KK) für EDTA und die jeweiligen Achsenabschnitte (Anfangskonzentration der Schwermetallsalzlösungen)

Versuch	Durch lineare Regression zu berechnende Größen	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels DCTASV	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels ISE
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001			
EDTA, Cu ²⁺ : 3,82 µmol/L	Komplexkapazität [mmol/g]	2.93 ± 0.20	3.35 ± 0.20
	Anfangskonzentration [µmol/L]	3.83 ± 0.26	3.79 ± 0.24
EDTA, Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L	Komplexkapazität [mmol/g]	2.98 ± 0.16	2.71 ± 0.16
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.65 ± 0.46	7.47 ± 0.40
EDTA, Cu ²⁺ : 15,26 µmol/L	Komplexkapazität [mmol/g]	2.99 ± 0.19	1.56 ± 0.10
	Anfangskonzentration [µmol/L]	-	15.13 ± 1.03
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 5.1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001			
EDTA, Cu ²⁺ : 3,82 µmol/L	Komplexkapazität [mmol/g]	2.91 ± 0.16	3.24 ± 0.22
	Anfangskonzentration [µmol/L]	3.23 ± 0.92	3.81 ± 0.23
EDTA, Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L	Komplexkapazität [mmol/g]	2.66 ± 0.18	2.86 ± 0.15
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.66 ± 0.49	7.67 ± 0.41
EDTA, Cu ²⁺ : 15,26 µmol/L	Komplexkapazität [mmol/g]	2.45 ± 0.14	4.18 ± 0.25
	Anfangskonzentration [µmol/L]	15.06 ± 0.81	15.84 ± 0.93
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)			
EDTA I = 0,0001	Komplexkapazität [mmol/g]	3.23 ± 0.21	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.71 ± 0.44	n.g.
EDTA I = 0,1	Komplexkapazität [mmol/g]	3.05 ± 0.16	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.65 ± 0.44	n.g.
EDTA I = 0,35	Komplexkapazität [mmol/g]	3.05 ± 0.21	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.57 ± 0.40	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)			
EDTA I = 0,0001	Komplexkapazität [mmol/g]	2.27 ± 0.14	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.56 ± 0.52	n.g.
EDTA I = 0,1	Komplexkapazität [mmol/g]	2.65 ± 0.13	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.70 ± 0.51	n.g.
EDTA I = 0,35	Komplexkapazität [mmol/g]	3.16 ± 0.21	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.68 ± 0.46	n.g.
Variation der Ionenstärke: Pb ²⁺ :2,35 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)			
EDTA I = 0,0001	Komplexkapazität [mmol/g]	2.91 ± 0.18	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	2.38 ± 0.14	n.g.
EDTA I = 0,1	Komplexkapazität [mmol/g]	3.09 ± 0.19	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	2.33 ± 0.12	n.g.
EDTA I = 0,35	Komplexkapazität [mmol/g]	3.17 ± 0.18	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	2.34 ± 0.16	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ :4,45 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)			
EDTA I = 0,0001	Komplexkapazität [mmol/g]	3.24 ± 0.21	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.30 ± 0.26	n.g.
EDTA I = 0,1	Komplexkapazität [mmol/g]	2.50 ± 0.17	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.66 ± 0.31	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t- Verteilung für P=95 % f=3

Fortsetzung

Probe	Durch lineare Regression zu berechnende Größen	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels DCTASV	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels ISE
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ : 4,45 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)			
EDTA I = 0,1	Komplekxkapazität [mmol/g]	2.96 ± 0.16	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.45 ± 0.30	n.g.
EDTA I = 0,35	Komplekxkapazität [mmol/g]	3.06 ± 0.20	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.32 ± 0.22	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t- Verteilung für P=95 % f=3

Die bei den zur Validierung durchgeführten Titrationsexperimenten mit EDTA erhaltenen Komplekxkapazitäten sind statistisch bei Anwendung von t- und F-Test nicht von der literaturbekannten Komplekxkapazität von 3,06 mmol/g zu unterscheiden. Ionenstärke und pH-Wert haben in der untersuchten Variationsbreite keinen Einfluss. Das Bestimmungsverfahren liefert damit für EDTA richtige Werte.

In Tabelle 19 sind die Komplekxkapazitäten mit den dazugehörigen Achsenabschnitten für die übrigen untersuchten Substanzen angegeben

Tabelle 19: Durch lineare Regression bestimmte Komplekxkapazitäten (KK) der untersuchten Huminstoffe und die jeweiligen Achsenabschnitte (Anfangskonzentration der Schwermetallsalzlösungen)

Probe	Durch lineare Regression zu berechnende Größen	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels DCTASV	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels ISE
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)			
Aldrich I = 0,0001	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.67 ± 0.03	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	6.58 ± 0.39	n.g.
Aldrich I = 0,1	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.70 ± 0.04	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	6.72 ± 0.41	n.g.
Aldrich I = 0,35	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.70 ± 0.04	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	6.74 ± 0.38	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)			
Aldrich I = 0,0001	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.60 ± 0.04	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	6.66 ± 0.46	n.g.
Aldrich I = 0,1	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.54 ± 0.03	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	6.75 ± 0.36	n.g.
Aldrich I = 0,35	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.46 ± 0.03	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.02 ± 0.35	n.g.
Variation der Ionenstärke: Pb ²⁺ : 2,35 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)			
Aldrich I = 0,0001	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.09 ± 0.01	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	2.20 ± 0.14	n.g.
Aldrich I = 0,1	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.08 ± 0.00	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	2.23 ± 0.15	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t- Verteilung für P=95 % f=3

Fortsetzung

Probe	Durch lineare Regression zu berechnende Größen	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels DCTASV	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels ISE
Aldrich I = 0,35	Komplekkapazität [mmol/g]	0.02 ± 0.00	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	2.31 ± 0.14	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ :4,45 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)			
Aldrich I = 0,0001	Komplekkapazität [mmol/g]	0.14 ± 0.01	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.10 ± 0.26	n.g.
Aldrich I = 0,1	Komplekkapazität [mmol/g]	0.02 ± -	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.18 ± 0.23	n.g.
Aldrich I = 0,35	Komplekkapazität [mmol/g]	0.21 ± 0.01	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.31 ± 0.27	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ :4,45 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)			
Aldrich I = 0,0001	Komplekkapazität [mmol/g]	0.00 ± -	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.23 ± 0.23	n.g.
Aldrich I = 0,1	Komplekkapazität [mmol/g]	-	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.35 ± 0.24	n.g.
Aldrich I = 0,35	Komplekkapazität [mmol/g]	-	n.g.
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.28 ± 0.27	n.g.
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001			
HSBASF, Cu ²⁺ 15,26 µmol/L	Komplekkapazität [mmol/g]	0.36 ± 0.02	0.27 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	14.91 ± 0.88	15.58 ± 0.80
HSBASF, Cu ²⁺ 7,63 µmol/L	Komplekkapazität [mmol/g]	0.33 ± 0.02	0.34 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.70 ± 0.53	7.67 ± 0.40
HSBASF, Cu ²⁺ 3,82 µmol/L	Komplekkapazität [mmol/g]	0.27 ± 0.02	0.41 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	3.61 ± 0.25	4.00 ± 0.27
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001			
HSBASF, Cu ²⁺ 15,26 µmol/	Komplekkapazität [mmol/g]	0.27 ± 0.02	0.34 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	15.61 ± 1.06	15.57 ± 0.97
HSBASF, Cu ²⁺ 3,82 µmol/L	Komplekkapazität [mmol/g]	0.38 ± 0.02	0.35 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	3.57 ± 0.19	3.91 ± 0.23
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen N-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001			
FS 23 N : 1,08 %	Komplekkapazität [mmol/g]	0.34 ± 0.02	0.34 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.33 ± 0.45	7.79 ± 0.45
FS 26 N : 0,85 %	Komplekkapazität [mmol/g]	0.46 ± 0.03	0.41 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.38 ± 0.41	7.56 ± 0.49
FS 27 N : 0,85 %	Komplekkapazität [mmol/g]	0.26 ± 0.02	0.16 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.41 ± 0.42	7.72 ± 0.50
HS 22 N : 7,1 %	Komplekkapazität [mmol/g]	0.62 ± 0.03	0.78 ± 0.05
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.50 ± 0.46	7.32 ± 0.38
HS 25 N : 2,11 %	Komplekkapazität [mmol/g]	0.58 ± 0.03	0.17 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.18 ± 0.40	7.84 ± 0.42
HS 28 N : 1,03 %	Komplekkapazität [mmol/g]	0.16 ± 0.01	0.42 ± 0.03
	Anfangskonzentration [µmol/L]	8.40 ± 0.44	7.68 ± 0.43

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t- Verteilung für P=95 % f=3

Fortsetzung

Probe	Durch lineare Regression zu berechnende Größen	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels DCTASV	Werte aus Konz.-Verfolgung mittels ISE
	Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen S-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001		
HS 6 S : 6,65 %	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.31 ± 0.02	0.23 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.57 ± 0.52	7.63 ± 0.50
HS 20 S : 1,85 %	Komplekxkapazität [mmol/g]	1.34 ± 0.08	0.84 ± 0.04
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.76 ± 0.52	7.40 ± 0.49
	Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen COOH-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001		
FS 1, COOH: 4,94mmol/g	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.42 ± 0.03	0.27 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	6.99 ± 0.43	7.62 ± 0.39
FS 7, COOH: 2,97 mmol/g	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.44 ± 0.03	0.08 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	6.99 ± 0.34	7.77 ± 0.47
HS 1B, COOH: 6,39 mmol/g	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.28 ± 0.02	0.20 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	8.07 ± 0.53	7.89 ± 0.43
HS 8, COOH: 4,08 mmol/g	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.14 ± 0.01	0.21 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.88 ± 0.49	7.68 ± 0.48
HS 11, COOH: 3,9 mmol/g	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.13 ± 0.01	0.29 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	4.89 ± 0.33	12.27 ± 0.71
HS 12, COOH: 2,7 mmol/g	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.19 ± 0.01	0.16 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.18 ± 0.45	7.43 ± 0.52
	Titration mit Lösungen natürlicher Huminstoffe, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001		
HS Roth	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.27 ± 0.02	0.34 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.75 ± 0.49	7.52 ± 0.42
HS Aldrich	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.68 ± 0.02	0.75 ± 0.02
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.75 ± 0.49	7.53 ± 0.43
HOFA	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.47 ± 0.03	0.20 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.20 ± 0.43	7.60 ± 0.40
OR05KR	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.18 ± 0.01	0.04 ± 0.00
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.60 ± 0.44	7.55 ± 0.46
OR15BD	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.16 ± 0.01	0.12 ± 0.01
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.50 ± 0.48	7.14 ± 0.39
OR19GL	Komplekxkapazität [mmol/g]	0.18 ± 0.01	0.06 ± 0.00
	Anfangskonzentration [µmol/L]	7.15 ± 0.44	7.74 ± 0.42

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;
Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t- Verteilung für P=95 % f=3

Die erhaltenen Komplekxkapazitäten für die Huminstoffe schwanken zwischen 0,02 und 4,7 mmol/g. Damit liegen sie in der natürlichen Schwankungsbreite [1].

Bei der natürlichen Huminsäure Aldrich unterscheiden sich die für unterschiedliche Metallionen erhaltenen Komplekxkapazitäten erheblich. Für Kupferionen schwankt die Komplekxkapazität bei pH 6,71 um einen Wert 0,6 mmol/g. Bei pH 5,1 sinkt sie mit steigender Ionenstärke von 0,6 mmol/g auf 0,46 mmol/g. Für Bleiionen sinkt die Komplekxkapazität von 0,09 mmol/g bis 0,02 mmol/g ebenfalls mit steigender

Ionenstärke. Bei Cadmiumionen ist die Wechselwirkung mit dem Huminstoff HS Aldrich nur sehr schwach ausgeprägt. Die Bestimmung seiner Komplexkapazität ist mit einem sehr hohen Fehler behaftet.

Die Variation der Kupferionenkonzentration in den vorgelegten Lösungen bei Titration mit HSBASF beeinflusst die Komplexkapazität in keiner Weise.

Stickstoff- und Schwefelgehalt-Gehalt der Huminstoff-Modellsubstanzen haben keinen Einfluss auf die Komplexkapazität.

In der Reihe der Huminstoff-Modellsubstanzen, bei denen der COOH-Gehalt variiert wurde, nimmt die Komplexkapazität mit steigendem Carboxylatgehalt zu.

Bei den natürlichen Huminstoffen besitzen die durch Ultrafiltration gewonnenen Huminstoffe aus der Oder deutlich kleinere Komplexkapazitäten als die Huminstoffe, die alkalisch aus Braunkohle extrahiert bzw. mittels XAD-8-Verfahren aus einem Moorwassersee isoliert worden waren. Bei der Ultrafiltration sind auch „Nicht-Huminstoffe“ (Mineralien, Proteine usw.) in den isolierten Fraktionen enthalten. Dadurch wird der isolierte Huminstoff „verdünnt“ und die Komplexkapazitäten werden herabgesetzt.

3.1.4.2. Bestimmung thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes

Zur Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstante mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ist zunächst die Bestimmung der konditionalen Komplexstabilitätskonstante bei vorgegebenen experimentellen Bedingungen erforderlich.

3.1.4.2.1. Berechnung konditionaler Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes

Hierzu wurde eine Kupfernitratlösung der Konzentration $7,62 \cdot 10^{-6}$ mol/L vorgelegt und mit einer Huminstofflösung der Konzentration 300 mg/L in 50 μ L-Schritten titriert. Die Abnahme der freien Kupferionenkonzentration wurde mit ISE bzw. DCTASV verfolgt.

Mit den erhaltenen Messwertepaaren wurde eine nichtlineare Regression gemäß Gleichung 95 durchgeführt und die konditionale Stabilitätskonstante berechnet.

Die angewendete Regressionsfunktion wurde aus dem Massenwirkungsgesetz hergeleitet. Der Zusammenhang zwischen der konditionalen Konstanten K_{eff} und der thermodynamischen Konstanten K_{MY} ist durch die in Kapitel 2.4.1. hergeleitete Gleichung 48 gegeben:

$$K_{eff} = K_{MY} \alpha_H [H^+]^x \beta_M \quad (48)$$

Alle in Gleichung 48 genannten Korrekturfaktoren sind bei bekannten experimentellen Bedingungen exakt berechenbar. Die Korrektur der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten kann daher auch nach der nichtlinearen Regression erfolgen, wird also im eigentlichen Regressionschritt nicht berücksichtigt. Dadurch vereinfacht sich die Herleitung der Regressionsfunktion erheblich. Man geht von Gleichung 93 aus:

$$K_{eff} = \frac{[MY]}{[M^{2+}] \cdot [Y]} \quad (93)$$

[MY] : Konzentration der komplexierten Schwermetallionenspezies

[M²⁺] : Konzentration der freien Schwermetallionenspezies

[Y] : Konzentration des freien Komplexbildners (Bindungsstellen)

Anschließend wurden die in Gl. 93 stehenden Konzentrationen so umgeformt, dass sie sich durch bekannte oder experimentell bestimmbare Größen ausdrücken lassen:

$$K_{eff} = \frac{[A - a]}{[a] \cdot [B - A + a]} \quad (94)$$

B = Gesamtkonzentration der Bindungsstellen in der Lösung

A = Gesamtkupferionenkonzentration in der Lösung

a = Konzentration des freien Cu²⁺ in der Lösung

[B - A + a] = Konzentration der freien Bindungsstellen

[A - a] = Konzentration der ASV- stabil komplexierten Kupferionen

K_{eff} = Komplexstabilitätskonstante bei bestimmten pH-Wert, Pufferkonzentration und Leitsalzgehalt.

Gleichung 94 wurde nach a (unkomplexierte Kupferionen in der Lösung) aufgelöst, um die auf die Titrationsdaten angewandte Regressionsfunktion zu erhalten.

$$a = \left(\frac{\left(B - A + \frac{1}{K} \right)^2}{4} + \frac{A}{K} \right)^{0,5} - \frac{B - A + \frac{1}{K}}{2} \quad (95)$$

Abbildung 121 zeigt beispielhaft für HS 22 die aus der Titrationskurve berechnete Regressionsfunktion.

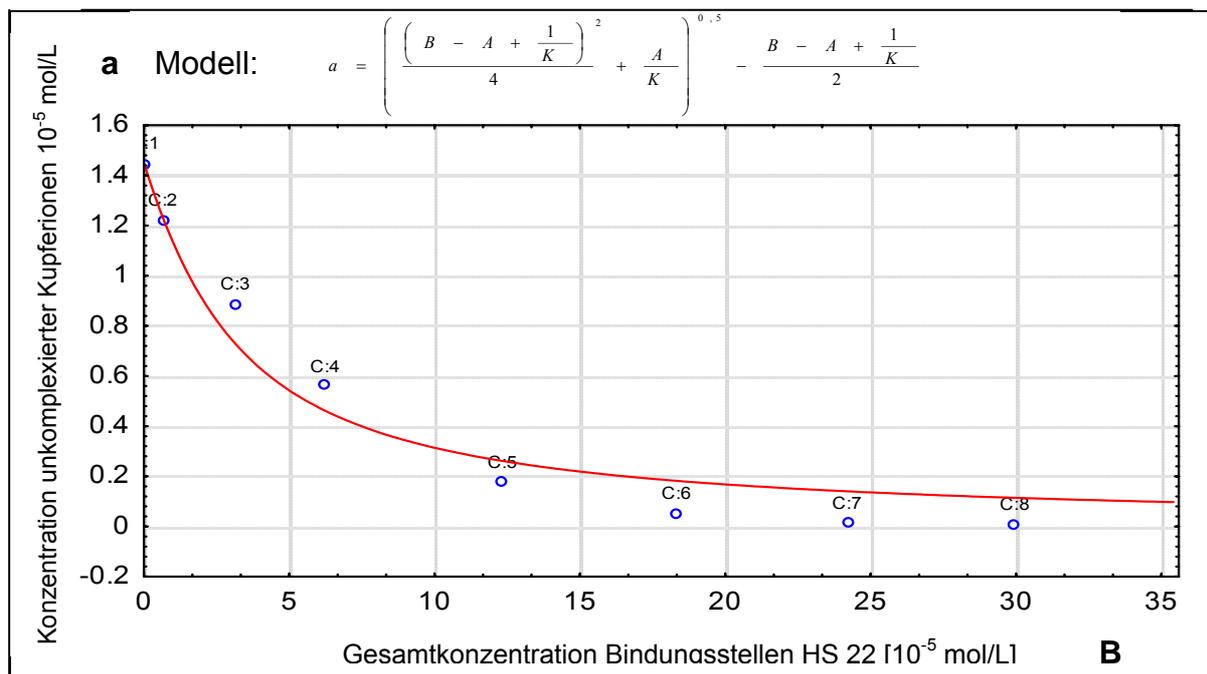


Abbildung 121 : Beispiel einer gemessenen Titrationskurve und der aus ihren Werten abgeleiteten nichtlinearen Regressionsfunktion

In Tabelle 20 sind die für die Vergleichssubstanz EDTA durch nichtlineare Regression erhaltenen Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitäten aufgeführt.

Tabelle 20: Konditionale Komplexstabilitätskonstanten für EDTA mittels DCTASV bzw. ISE

Versuch	Log kond. Stabilitätskonstante mittels DCTASV	Log kond. Stabilitätskonstante mittels ISE
	Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001	
EDTA, Cu ²⁺ : 3,82 µmol/L	7.31 ± 4.00	5.04 ± 2.52
EDTA, Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L	7.93 ± 3.64	8.33 ± 6.17
EDTA, Cu ²⁺ : 15,26 µmol/L	6.10 ± 4.23	-
	Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 5.1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001	
EDTA, Cu ²⁺ : 3,82 µmol/L	6.49 ± 3.53	6.64 ± 4.94
EDTA, Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L	6.13 ± 3.34	6.83 ± 4.21
EDTA, Cu ²⁺ : 15,26 µmol/L	5.34 ± 2.85	6.49 ± 4.58
	Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)	
EDTA, I = 0,0001	7.16 ± 6.48	n.g.
EDTA, I = 0,1	8.10 ± 8.08	n.g.
EDTA, I = 0,35	6,22 ± 4.00	n.g.
	Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)	
EDTA, I = 0,0001	6.37 ± 5.95	n.g.
EDTA, I = 0,1	7.52 ± 0.44	n.g.
EDTA, I = 0,35	6,04 ± 4.51	n.g.
	Variation der Ionenstärke: Pb ²⁺ : 2,35 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)	
EDTA, I = 0,0001	7.88 ± 8.51	n.g.
EDTA, I = 0,1	5.88 ± 3.83	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.18 ± 4,95	n.g.
	Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ : 4,45 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)	
EDTA, I = 0,0001	4.12 ± 4.02	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.23 ± 7.04	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.36 ± 7.35	n.g.
	Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ : 4,45 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)	
EDTA, I = 0,0001	6.24 ± 7.38	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.46 ± 7.68	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.43 ± 7.35	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f=14

Die mittels ISE bestimmten konditionalen Komplexstabilitätskonstanten für EDTA besitzen eine höhere Schwankungsbreite als die mittels DCTASV bestimmten. Die etwas schlechtere Reproduzierbarkeit bei den ISE-Messungen wurde durch Potentialdrifterscheinungen hervorgerufen, die durch Veränderung der Elektrodenoberfläche (z.B. Adsorption org. Molekülen, Aufquellen der Oberfläche) verursacht wurden. Bei pH 6,71 schwankten die Log-Werte der konditionalen

Konstanten für Kupferionen um $7,17 \pm 1,08$, bei pH 5,1 um $6,65 \pm 0,51$. Die konditionalen Konstanten waren bei pH 6,71 erwartungsgemäß höher als die Konstanten bei pH 5,1, da bei höheren pH-Werten mehr unprotonierte funktionelle Gruppen zur Verfügung stehen und weniger Protonen bei einer stattfindenden Komplexbildungsreaktion verdrängt werden müssen.

Für Bleiionen bewegten sich die konditionalen Komplexstabilitätskonstanten bei pH 5,1 um $6,64 \pm 1,07$. Bei pH 6,71 störte die Bildung von Bleihydroxid die ISE- bzw. DCTASV-Messungen.

Für Cadmiumionen streuten die die konditionalen Konstanten bei pH 6,71 um $5,57 \pm 1,26$, bei pH 5,1 um $6,37 \pm 1,18$. Eigentlich wurde bei höherem pH-Wert auch die höhere konditionale Komplexstabilitätskonstante erwartet. Die Messungen wurden aber durch Cadmiumhydroxidbildung auf der Arbeitselektrode gestört, was sich in einer höheren Schwankungsbreite und schlechterer Reproduzierbarkeit bemerkbar machte. Es war daher kein unmittelbarer Konzentrationseffekt bzw. bei den Titrationen, bei denen die Ionenstärke variiert wurde, kein messbarer Effekt derselben festzustellen.

In Tabelle 21 sind die für sämtliche untersuchten Huminstoffe durch nichtlineare Regression erhaltenen Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitäten aufgeführt.

Tabelle 21: Konditionale Komplexstabilitätskonstanten für die untersuchten Huminstoffe mittels DCTASV und ISE

Versuch	Log kond. Stabilitätskonstante mittels DCTASV	Log kond. Stabilitätskonstante mittels ISE
	Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} : 7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)	
Aldrich, I = 0,0001	6.10 \pm 0.99	n.g.
Aldrich, I = 0,1	5.87 \pm 0.46	n.g.
Aldrich, I = 0,35	5.85 \pm 0.54	n.g.
	Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} : 7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)	
Aldrich, I = 0,0001	5.59 \pm 0.45	n.g.
Aldrich, I = 0,1	5.63 \pm 0.41	n.g.
Aldrich, I = 0,35	5.63 \pm 1.57	n.g.
	Variation der Ionenstärke: Pb^{2+} : 2,35 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)	
Aldrich, I = 0,0001	6.50 \pm 12.57	n.g.
Aldrich, I = 0,1	6.20 \pm 6.15	n.g.
Aldrich, I = 0,35	5.09 \pm 4.58	n.g.
	Variation der Ionenstärke: Cd^{2+} : 4,45 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)	
AldrichP00001Cd	5.88 \pm 5.88	n.g.
AldrichP01Cd	11.22 \pm 13.89	n.g.
AldrichP035Cd	5.12 \pm 4.96	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f=14

Fortsetzung

Versuch	Log kond. Stabilitätskonstante mittels DCTASV	Log kond. Stabilitätskonstante mittels ISE
	Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001	
HSBASF, Cu ²⁺ , 3,82 µmol/L	6.55 ± 3.58	7.53 ± 3.51
HSBASF, Cu ²⁺ , 7,63 µmol/L	6.15 ± 3.27	6.12 ± 3.23
HSBASF, Cu ²⁺ , 15,26 µmol/L	6.05 ± 3.26	6.90 ± 3.84
	Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001	
HSBASF, Cu ²⁺ , 3,82 µmol/L	6.28 ± 3.49	6.76 ± 3.64
HSBASF, Cu ²⁺ , 7,63 µmol/L	5.90 ± 3.09	6.43 ± 3.39
HSBASF, Cu ²⁺ , 15,26 µmol/L	5.57 ± 2.79	6.34 ± 3.33
	Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen N-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat- Puffer) I = 0,0001	
FS 23, N : 1,08 %	6.23 ± 3.31	6.48 ± 3.42
FS 26, N : 0,85 %	5.97 ± 3.14	5.79 ± 3.32
FS 27, N : 0,85 %	5.72 ± 2.94	6.93 ± 3.92
HS 22, N : 7,1 %	6.84 ± 3.07	7.07 ± 3.71
HS 25, N : 2,11 %	6.21 ± 3.44	5.96 ± 3.04
HS 28, N : 1,03 %	5.96 ± 2.98	7.84 ± 2.87
	Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen S-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat- Puffer) I = 0,0001	
HSBASF, S : 0 %	6.14 ± 3.21	6.446 ± 3.42
HS 6, S : 6,65 %	5.97 ± 3.14	5.908 ± 3.08
HS 20, S : 1,85 %	5.30 ± 2.91	5.322 ± 2.76
	Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen COOH-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001	
FS 1, COOH: 4,94mmol/g	5.56 ± 2.82	5.98 ± 3.04
FS 7, COOH: 2,97 mmol/g	2.60 ± 1.30	7.76 ± 2.05
HS 1B, COOH: 6,39 mmol/g	5.95 ± 3.26	7.62 ± 2.84
HS 8, COOH: 4,08 mmol/g	7.29 ± 3.19	6.85 ± 3.74
HS 11, COOH: 3,9 mmol/g	-	-
HS 12, COOH: 2,7 mmol/g	5.416 ± 2.834	5.310 ± 2.816
	Titration mit Lösungen natürlicher Huminstoffe, Vorlage: Cu ²⁺ - Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001	
HS Roth	6.52 ± 3.48	6.37 ± 3.31
HS Aldrich	6.13 ± 3.19	6.36 ± 3.30
HOFA	-	-
OR05KR	5.32 ± 2.70	-
OR15BD	5.87 ± 3.06	5.77 ± 3.00
OR19GL	8.15 ± 3.45	5.25 ± 2.73

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g. : nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f=14

Bei den Ergebnissen für die Huminsäure aus Braunkohle (HS Aldrich) waren die mit beiden Methoden (DCTASV, ISE) erhaltenen Werte für Kupfer- und Bleiionen ähnlich groß. Die Log-Werte bei Bleiionen schwankten um 6, bei denen von Cadmium um 5. Bei ihnen gab es jedoch einen „Ausreißer“. Hier wurde durch Bildung von Cadmiumhydroxid an der Elektrodenoberfläche die Schwankungsbreite vergrößert bzw. die Reproduzierbarkeit extrem verschlechtert. Generell waren die Schwankungsbreiten bei Cadmiumionen höher als bei den anderen Elementionen. Dies lag daran, dass Cadmiumionen schlecht von der Huminsäure (HS Aldrich) komplexiert wurden und dadurch die durch die Huminstoffzugabe verursachte Änderung der unkomplexierten Cadmiumionenkonzentration im Vergleich zum eigentlichen Messfehler der verwendeten Analysemethoden relativ klein wurde.

Die Variation des Stickstoffgehalts bei den Huminstoffmodellen führte zu keinem klaren Trend.

Auch eine Erhöhung des Schwefelgehalts bei den Huminstoffmodellen hatte keinen Einfluss auf die konditionale Stabilitätskonstante.

Bei den Modellsubstanzen mit unterschiedlichen COOH-Gehalten war kein Zusammenhang zwischen COOH-Gehalt und konditionaler Komplexstabilitätskonstanten zu erkennen.

Die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten der natürlichen Huminstoffe schwankten um log 6. DCTASV und ISE kamen zu ähnlichen Ergebnissen. Bei dem Huminstoff OR05KR ist der mittels ISE gemessene Wert im Vergleich zu dem mittels DCTASV bestimmten fast doppelt so hoch. Vermutlich wurde durch Adsorptionseffekte die ionenselektive Elektrode teilweise blockiert, sodass zu niedrige freie Kupferionenkonzentrationen gemessen wurden, was dann eine höhere konditionale Komplexstabilitätskonstante nach sich zog.

3.1.4.2.1.1. Berücksichtigung der Protonierung der nicht komplexierten Anteile an Komplexbildner durch Berechnung der α -Werte

Bei der Komplexierung von Schwermetallionen an Huminstoffe ist zu berücksichtigen, dass Protonen mit den Metallionen um freie Bindungsplätze konkurrieren. Um dies zu berücksichtigen, wurde bei der Überführung der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten in die thermodynamischen Konstanten der Molbruch, der den Anteil unprotonierter Bindungsplätze an den unkomplexiert

vorliegenden Bindungsplätzen angibt, zunächst für die Vergleichssubstanz EDTA bestimmt (Kap. 2.4.1.1.1.). [18] Sie wurden gemäß:

$$\alpha_4 = \frac{K_4 K_3 K_2 K_1}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (32)$$

berechnet. K_1 bis K_4 sind die Dissoziationskonstanten der unterschiedlich protonierten unkomplexierten EDTA-Spezies. Die literaturbekannten pK_s -Werte von EDTA betragen: pK_{s1} : 1,99, pK_{s2} : 2,67, pK_{s3} : 6,16, pK_{s4} : 10,26 [18]. Aus ihnen lassen sich die Dissoziationskonstanten berechnen gemäß:

$$pK_s = 10^{-K} \text{ bzw. } K = -\log pK_s \quad (32a)$$

Für die Wasserstoffionenkonzentration in Gleichung 32 gibt man den experimentell vorliegenden pH-Wert ein. Man erhält für EDTA die in Tabelle 22 stehenden Log-Werte des Molenbruchs α .

Tabelle 22: Log α -Werte für EDTA

Probe	Log α für pH 6.71	Log α für pH 5.1
EDTA	3.658	6.258

Die Berechnungsformel für die Huminstoffe hat eine ähnliche Form. Es werden nur zwei Dissoziationskonstanten K_c und K_p , für die Carboxyl- bzw phenolischen Gruppen verwendet gemäß:

$$\alpha_2 = \frac{K_c K_p}{[H^+]^2 + K_c [H^+] + K_c K_p} \quad (32b)$$

Die Dissoziationskonstanten für die Huminstoffe wurden aus den mittels Säure-Base-Titrations erhaltenen Pufferschwerpunkten (Kap.3.1.3.) bestimmt und mit Hilfe der Gleichungen 32a und 32b berechnet. Tabelle 23 zeigt die erhaltenen Molbrüche α für die untersuchten Huminstoffe.

Tabelle 23: Log α -Werte der untersuchten Huminstoffe

Probe	Log α pH 5.1	Log α pH 6.71
N-Reihe		
FS 23	5.521	3.891
FS 26	5.904	4.290
FS 27	5.527	3.891
HS 22	5.921	4.291
HS 25	5.733	4.091
HS 28	5.905	4.290
HSBASF	5.921	4.291
S-Reihe		
HS 6	5.017	3.391
HS 20	5.017	3.391
COOH-Reihe		
FS 1	5.927	4.291
FS 7	6.427	4.791
HS 1B	6.190	4.541
HS 8	8.294	5.194
HS 11	5.456	3.792
HS 12	5.211	3.522
Natürliche Huminstoffe		
HS Roth	5.017	3.391
HS Aldrich	4.941	3.291
HOFA	4.952	3.292
OR05KR	6.154	4.298
OR15BD	4.411	2.791
OR19GL	5.019	3.294

Die Log α -Werte für den höheren pH-Wert sind niedriger, weil die Huminstoffe zunehmend deprotoniert vorliegen und weniger Protonen zu berücksichtigen sind.

3.1.4.2.1.2. Berücksichtigung der Konkurrenzkomplexbildung durch Berechnung der β -Werte

Die in Titrationslösungen vorhandenen Anionen wirken ebenfalls komplexierend und treten bei den Huminstofftitrationen als Konkurrenten um die Metallionen auf. Dies gilt für Nitrat (Leitsalz), Di-Hydrogenphosphat, Hydrogenphosphat (Phosphatpuffer) und Acetat (Acetatpuffer).

Ihr Einfluss auf die Komplexgleichgewichte zwischen Huminstoffen und Schwermetallionen wurde bei der Überführung der konditionalen Konstanten in die thermodynamischen Konstanten durch die Einführung des Molbruchs, der den Anteil der unkomplexierten Schwermetallionen an den nicht huminstoffgebundenen Schwermetallionen angibt, berücksichtigt. Sie wurden gemäß:

$$\beta_M = \frac{1}{1 + \frac{[A]^n}{K_A} + \frac{[B]^m}{K_B}} \quad (44)$$

berechnet, wobei [A] und [B] die Konzentration der Konkurrenzkomplexbildner A und B, n und m die entsprechenden stöchiometrischen Faktoren, K_A und K_B die literaturbekannten Komplexstabilitätskonstanten [108] sind (zur Theorie siehe Kapitel 2.4.1.1.2.).

Die β -Werte für die untersuchten Schwermetallionen und für die in Konkurrenz vorliegenden Anionen sind in Tabelle 24 aufgeführt.

Tabelle 24: Log β -Werte der untersuchten Schwermetallionen für die in Konkurrenz vorliegenden Anionen

Phosphat	Ionenstärke	Cu(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂
	0.000	0.126	0.130	0.128
	0.100	0.126	0.199	0.165
	0.350	0.126	0.342	0.250
Acetat	Ionenstärke	Cu(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂
	0.000	0.132	0.526	0.009
	0.100	0.132	0.555	0.057
	0.350	0.132	0.624	0.163

Die Erhöhung der Ionenstärke durch die Erhöhung der Leitsalzkonzentration (NaNO₃) führt bei Blei- und Cadmiumionen zu einem höheren Molbruch β . Bei Kupfer wirkt sich eine Erhöhung der Nitratkonzentration nicht aus, weil Nitrat unter den gewählten experimentellen Bedingungen keine Kupferionen komplexiert.[108]

Insgesamt sind die zur Überführung der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten in thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten notwendigen β -Werte zur Berücksichtigung der Konkurrenzkomplexbildung erheblich kleiner als die α -Werte zur Berücksichtigung der Protonierungsgleichgewichte.

3.1.4.2.2. Überführung konditionaler Komplexstabilitätskonstanten in thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten im MWG-Modell

Durch Einsetzen aller Korrekturfaktoren (α -Werte, Wasserstoffionenkonzentration und β -Werte) in Gleichung 48 werden die konditionalen Komplexstabilitätskonstanten zu von experimentellen Bedingungen unabhängigen thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten. Tabelle 25 zeigt die Ergebnisse für EDTA.

Tabelle 25: Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten von EDTA mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes

Versuch	Log thermodynamische Stabilitätskonstante mittels DCTASV	Log thermodynamische Stabilitätskonstante mittels ISE
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001		
EDTA, Cu ²⁺ : 3,82 µmol/L	17.80 ± 3.96	15.53 ± 2.52
EDTA, Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L	18.42 ± 3.64	18.83 ± 6.17
EDTA, Cu ²⁺ : 15,26 µmol/L	17.49 ± 4.23	-
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 5.1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001		
EDTA, Cu ²⁺ : 3,82 µmol/L	19.59 ± 3.51	19.74 ± 4.94
EDTA, Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L	19.23 ± 3.34	19.93 ± 4.21
EDTA, Cu ²⁺ : 15,26 µmol/L	18.44 ± 2.85	19.59 ± 3.58
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)		
EDTA, I = 0,0001	17.65 ± 6.48	n.g.
EDTA, I = 0,1	18.59 ± 8.04	n.g.
EDTA, I = 0,35	16.71 ± 13.999	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)		
EDTA, I = 0,0001	19.49 ± 5.95	n.g.
EDTA, I = 0,1	20.62 ± 7.44	n.g.
EDTA, I = 0,35	19.14 ± 14.51	n.g.
Variation der Ionenstärke: Pb ²⁺ : 2,35 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)		
EDTA, I = 0,0001	20.36 ± 8.51	n.g.
EDTA, I = 0,1	19.40 ± 13.83	n.g.
EDTA, I = 0,35	19.77 ± 9.89	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ : 4,45 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)		
EDTA, I = 0,0001	14.62 ± 2.01	n.g.
EDTA, I = 0,1	16.77 ± 3.52	n.g.
EDTA, I = 0,35	16.98 ± 3.68	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ : 4,45 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)		
EDTA, I = 0,0001	19.22 ± 3.69	n.g.
EDTA, I = 0,1	19.48 ± 3.85	n.g.
EDTA, I = 0,35	19.56 ± 3.68	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f=14

Bei den Titrationen mit EDTA war erwartungsgemäß kein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Kupferionen und dem pH-Wert zu erkennen. Auch die Variation der Ionenstärke (I = 0,0001 bis I = 0,35) hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die Log-Werte. Die Mittelwerte der thermodynamischen Stabilitätskonstanten schwankten innerhalb der Vertrauensbereiche um die Literaturwerte: 18,75 ± 1,47 für Kupfer (Lit.: 18,8). Für Blei gilt gleiches: 19,84 ± 0,5 (Lit.: 18,04). Bei Cadmium

bestand trotz der Korrekturrechnungen eine pH-Abhängigkeit. Die Log-Werte bewegten sich für pH 6,71 um $16,12 \pm 1,31$ und für pH 5,1 um $19,42 \pm 2,8$ (Lit.:16,46).[19] Die Messungen bei pH 5,1 wurden durch Cadmiumhydroxidbildung auf der Arbeitselektrode gestört, welches sich in nicht völlig sauerstofffreien Lösungen besonders leicht bildet. Dieser Effekt machte sich in einer höheren Schwankungsbreite und schlechteren Reproduzierbarkeit bemerkbar. Auch die Einführung der α - und β -Werte konnte diesen Effekt auf die thermodynamische Konstante nicht kompensieren .

In Tabelle 26 sind die Ergebnisse für die untersuchten Huminstoffe zusammengefasst.

Tabelle 26: Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes für die untersuchten Huminstoffe

Versuch	Log thermodynamische Stabilitätskonstante mittels DCTASV		Log thermodynamische Stabilitätskonstante mittels ISE	
	Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} :7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)			
Aldrich, I = 0,0001	16.23	\pm 0.99	n.g.	
Aldrich, I = 0,1	15.99	\pm 0.46	n.g.	
Aldrich, I = 0,35	15.98	\pm 0.54	n.g.	
	Variation der Ionenstärke: Pb^{2+} :2,35 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)			
Aldrich, I = 0,0001	18.68	\pm 12.58	n.g.	
Aldrich, I = 0,1	18.45	\pm 6.15	n.g.	
Aldrich, I = 0,35	17.26	\pm 4.58	n.g.	
	Variation der Ionenstärke: Cd^{2+} :4,45 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)			
AldrichP00001Cd	16.01	\pm 5.88	n.g.	
AldrichP01Cd	21.39	\pm 13.90	n.g.	
AldrichP035Cd	15.37	\pm 4.96	n.g.	
	Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001			
HSBASF, Cu^{2+} , 3,82 $\mu\text{mol/L}$	17.67	\pm 3.59	18.66	\pm 3.51
HSBASF, Cu^{2+} , 7,63 $\mu\text{mol/L}$	17.28	\pm 3.27	17.25	\pm 3.23
HSBASF, Cu^{2+} , 15,26 $\mu\text{mol/L}$	17.17	\pm 3.26	18.03	\pm 3.84
	Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001			
HSBASF, Cu^{2+} , 3,82 $\mu\text{mol/L}$	19.04	\pm 3.49	19.53	\pm 3.64
HSBASF, Cu^{2+} , 7,63 $\mu\text{mol/L}$	18.67	\pm 3.09	19.20	\pm 3.39
HSBASF, Cu^{2+} , 15,26 $\mu\text{mol/L}$	18.33	\pm 2.79	19.11	\pm 3.33

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für $P=95\%$, $f=14$

Fortsetzung

Versuch	Log thermodynamische Stabilitätskonstante mittels DCTASV	Log thermodynamische Stabilitätskonstante mittels ISE
	Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen N-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001	
FS 23, N : 1,08 %	16.96 ± 3.31	17.21 ± 3.42
FS 26, N : 0,85 %	17.10 ± 3.14	16.91 ± -
FS 27, N : 0,85 %	16.44 ± 2.94	17.65 ± 3.92
HS 22, N : 7,1 %	17.97 ± 3.02	18.20 ± 3.71
HS 25, N : 2,11 %	17.14 ± 3.44	16.88 ± 3.04
HS 28, N : 1,03 %	17.08 ± 2.98	18.97 ± 2.87
	Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen S-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001	
HSBASF, S : 0 %	17.67 ± 3.59	18.66 ± 3.42
HS 6, S : 6,65 %	16.20 ± 3.11	16.13 ± 3.08
HS 20, S : 1,85 %	15.52 ± 2.91	15.55 ± 2.76
	Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen COOH-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001	
FS 1, COOH: 4,94mmol/g	16.69 ± 2.82	17.10 ± 3.04
FS 7, COOH: 2,97 mmol/g	14.23 ± 1.30	-
HS 1B, COOH: 6,39 mmol/g	17.33 ± 3.26	18.99 ± 2.84
HS 8, COOH: 4,08 mmol/g	19.32 ± 3.19	18.88 ± 3.74
HS 11, COOH: 3,9 mmol/g	-	-
HS 12, COOH: 2,7 mmol/g	15.77 ± 2.83	15.67 ± 2.82
	Titration mit Lösungen natürlicher Huminstoffe, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001	
HS Roth	16.74 ± 3.48	16.60 ± 3.31
HS Aldrich	16.26 ± 3.19	16.48 ± 3.30
HOFA	-	-
OR05KR	16.46 ± 2.704	-
OR15BD	15.50 ± 3.063	15.39 ± 3.00
OR19GL	18.28 ± 3.45	15.38 ± 2.73

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f=15

Bei der Huminsäure Aldrich hatte die Variation der Ionenstärke und des pH-Werts keinen nennenswerten Effekt auf die Größe der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten. Für Kupferionen schwankte ihr Log-Wert um $16,72 \pm 0,74$, für Bleiionen um $18,12 \pm 0,76$ und für Cadmiumionen um $17,59 \pm 3,30$.

Bei den Untersuchungen mit der Modellsubstanz HSBASF, bei denen die Metallionenkonzentration der Vorlage sowie der pH-Wert variiert wurden, war keine Korrelation der Stabilitätskonstante mit der Konzentration und dem pH-Wert erkennbar. Ihre Log-Werte lagen dicht beieinander und veränderten sich von $17,2 \pm 3,3$ bis $19,5 \pm 3,6$. Die Konzentrationsverfolgung der freien Kupferionen mittels der ionenselektiven Elektrode lieferte etwas höhere Werte als die mit Hilfe der DCTASV.

Die Änderung der Stickstoffgehalte in den Modellsubstanzen hatte keinen erkennbaren Effekt auf den Wert der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten.

Gleiches gilt für die Variation des Schwefelgehalts.

Bei den Modellsubstanzen mit unterschiedlichen COOH-Gehalten (von $2,97 \pm 0,2$ bis $6,29 \pm 0,02$ mmol/g), bestand ein Zusammenhang zwischen der Größe der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten und dem COOH-Gehalt. Der Log-Wert der Konstanten stieg mit steigendem COOH-Gehalt. Bei den Fulvinsäuren stiegen die Log-Werte von $14,23 \pm 1,3$ bei einem COOH-Gehalt von 2,97 mmol/g auf $16,69 \pm 2,8$ bei einem COOH-Gehalt von 4,94 mmol/g. Bei den Huminsäuren bewegten sich die Log-Werte von $15,67 \pm 2,82$ (COOH-Gehalt: 2,97 mmol/g) auf $18,99 \pm 2,84$ (COOH-Gehalt 6,39 mmol/g).

Die Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für die natürlichen Huminstoffe folgten keinen Trends. Sie schwankten von $15,4 \pm 2,73$ bis $18,28 \pm 3,45$. Der mittels ISE bestimmte Log-Wert der Konstanten konnte für den Oder-Huminstoff OR05KR mittels ISE nicht bestimmt werden. Der mittels DCTASV bestimmte Log-Wert lag bei 16,46. Vermutlich wurde durch Adsorptionseffekte die ionenselektive Elektrode blockiert. Für die Fulvinsäure HOFA führte die Auswertung der Titrationsdaten nach dem MWG-Modell zu keinem sinnvollen Ergebnis. Vermutlich sind aufgrund der sehr heterogen aufgebauten Struktur dieser natürlichen Fulvinsäure die Eigenschaften der Bindungsplätze ebenfalls sehr heterogen, was durch die Annahme nur einer Komplexstabilitätskonstanten in diesem Modell nicht wiedergegeben wird.

3.1.4.3. Bestimmung thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe des kontinuierlichen Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten mit Hilfe des Distributionsmodells auf Basis der bimodalen Gaussverteilung sollte klären, ob dieses Modell den besonderen Eigenschaften der Huminstoffe besser Rechnung trägt als das MWG-Modell, da bei den Huminstoffen die Bindungsplätze keine scharf definierten Eigenschaften wie z.B. bei EDTA besitzen, sondern eher als ein komplexes Gemisch verschiedener Komplexbildner anzusehen sind. An die Stelle des Konzentrationsverhältnisses (gebundene Metallionen/Gesamtkonzentration der Bindungsplätze) tritt in diesem Modell, wie in Kap. 2.4.3. gezeigt ist, die Verteilungsfunktion \bar{v}_k . Auch bei diesem Modellansatz wurde zunächst eine konditionale Komplexstabilitätskonstante bestimmt.

3.1.4.3.1. Berechnungsweg

Zu der zunächst notwendigen Bestimmung des Mittelwerts der konditionalen Komplexstabilitätskonstante (experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 25) wurde aus dem kontinuierlichen Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung eine Regressionsfunktion hergeleitet gemäß:

$$\bar{v}_k = \frac{\sum [MY_j]}{\sum C_j} = \frac{\sum v_{c_j} C_j}{\sum C_j} = \sum \frac{K_j [M^{2+}]}{(1 - v_{a_j})^{-x} + K_j [M^{2+}]} \frac{C_j}{C_Y} \quad (66)$$

C_j/C_Y = Häufigkeits-(Gauss)-Funktion Anteil der Konzentration einer Bindungsplatzart an der Gesamtkonzentration aller Bindungsplätze:

$$\frac{C_j}{C_Y} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\mu - \log K_j}{\sigma} \right)^2} d \log K_j \quad (66a)$$

C_Y = Gesamtkonzentration aller Bindungsplätze

\bar{v}_k = komplexgebundener Anteil von der Gesamtkonzentration aller Bindungsplatzarten.

$[M^{2+}]$ = Konzentration freier Schwermetallionen

K_j = konditionale Komplexstabilitätskonstante jedes einzelnen Bindungsplatzes j

μ = Mittelwert der Komplexstabilitätskonstanten

Anschließend wurden aus den experimentellen Daten der Titrationsen (s. Kap. 3.1.2.4.) Wertepaare gebildet. Dabei war:

$$\begin{aligned}x &= [M^{2+}] : \text{Konzentration der unkomplexierten Metallionen} \\y &= \bar{v}_{k \text{ exp}} \text{ Wert der experimentellen Verteilungsfunktion}\end{aligned}$$

$\bar{v}_{k \text{ exp}}$ wurde aus den experimentellen Daten (aus Huminstoffkonzentration, Konzentration an unkomplexierten Metallionen und Gesamtmallionenkonzentration) der Titrationsen für jeden einzelnen Messpunkt gemäß

$$\bar{v}_{k \text{ exp}} = \frac{C_M - [M^{2+}]}{C_Y} \quad (67)$$

berechnet, wobei C_M die Gesamtkonzentration der Metallionen war.

Auf diese berechneten Wertepaare wurde die durch Gleichung 66 beschriebene Regressionsfunktion angewandt und mit ihrer Hilfe die Parameter μ (Mittelwert der konditionalen Konstanten als Log-Wert), σ_1 (Halbwertsbreite) und X (Anzahl der bei der Komplezierungsreaktion verdrängten Protonen) berechnet.

Alle notwendigen Kalkulationen wurden mit dem Programm MATHEMATICA [109] [23] durchgeführt.

3.1.4.3.2. Validierung des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung

Vor der eigentlichen Anwendung wurde geprüft, ob das Programm MATHEMATICA die experimentellen Daten korrekt bearbeitet und richtig rechnet. Abbildung 122 beschreibt die Vorgehensweise.

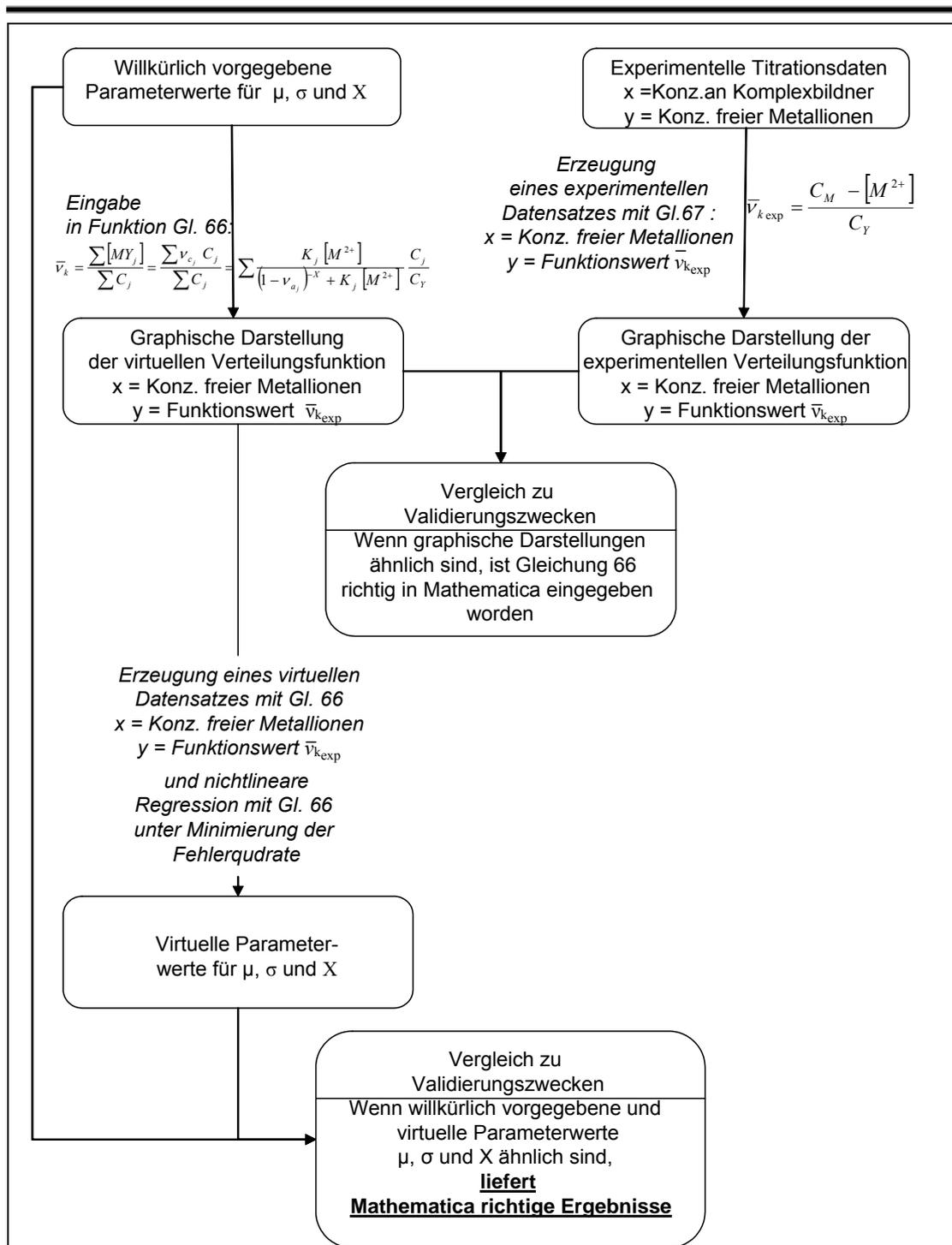


Abbildung 122: Vorgehensweise zur Überprüfung der Einsetzbarkeit von MATHEMATICA

Überprüfung der korrekten Eingabe der Gaussfunktion in MATHEMATICA

Als erstes wurde die korrekte Eingabe der Regressionsfunktion (Gleichung 66) in MATHEMATICA überprüft, indem mit Hilfe des Programms MATHEMATICA ein Plot mit den willkürlich vorgegebenen Parameterwerten $\sigma_1 = 0,1$; $\mu = 7$; $X = 2$; $v_{a \text{ exp}} = 0,5$ erzeugt wurde.

Abbildung 123 zeigt die so erhaltene graphische Darstellung der virtuellen Verteilungsfunktion.

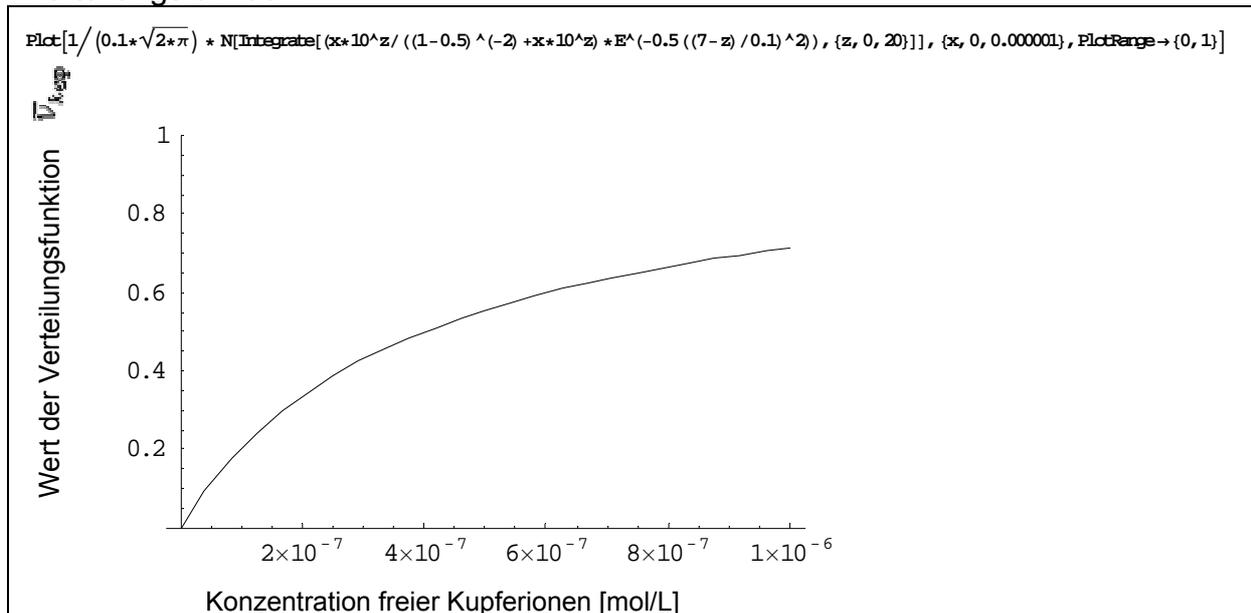


Abbildung 123: virtuelle Verteilungsfunktion mit willkürlich vorgegebenen Parametern

Anschließend wurde diese virtuelle Funktion mit einer aus experimentellen Daten berechneten Verteilungsfunktion verglichen. In Abbildung 124 ist beispielhaft eine aus experimentellen Daten mittels Gleichung 67 berechnete Verteilungsfunktion für die Modellsubstanz HS BASF dargestellt.

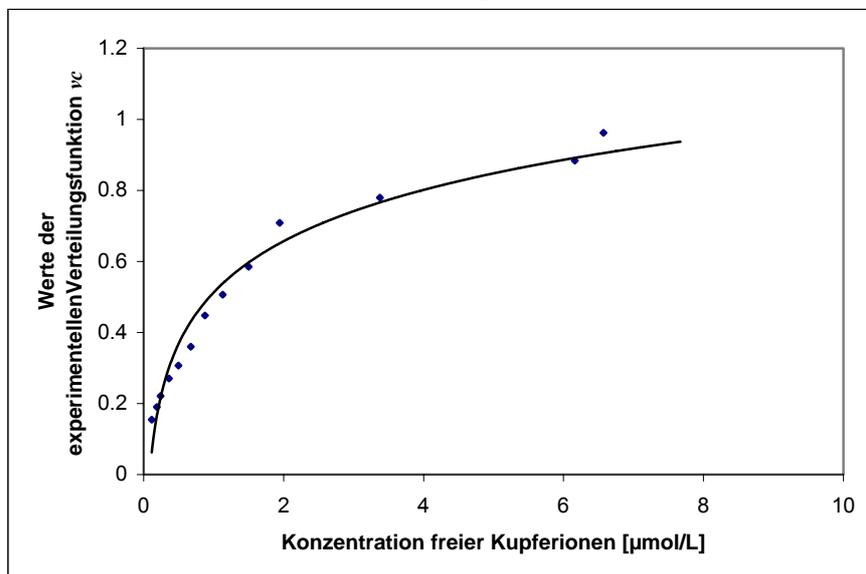


Abbildung 124: experimentelle Verteilungsfunktion aus experimentellen Daten für die Titration einer vorgelegten Kupfernitratlösung mit HSBASF (Konzentration von 7,62 µmol/L)

Der Vergleich mit Abbildung 123 zeigt, dass beide Verteilungsfunktionen einen ähnlichen Verlauf haben, d.h., die Verteilungsfunktion korrekt in MATHEMATICA eingegeben wurde.

Erzeugung eines virtuellen Datensatzes

Mit Hilfe von Gleichung 66 wurden anschließend für vorgegebene Kupferionenkonzentrationen (x) (0 bis 10^{-6} mol/L) bei einer Schrittweite von $0,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L mit vorgegebenen Parameterwerten $\sigma_1 = 0,01$, $\mu = 7$, $X = 2$ die zugehörigen $\bar{V}_{k \text{ exp}}$ -Werte (y) berechnet und so ein virtueller Datensatz erzeugt.

Die nächste Zeile zeigt die Eingabe dieses Befehls in MATHEMATICA:

```
Table[(1/(0.1*sqrt(2*pi)))*N[Integrate[(x*10^z)/((1-0.5)^(-2)+x*10^z)+E^(-0.5*((7-z)/0.1)^2)],{z,0,20}]],{x,0,0.000001,0.0000005}]
```

In Tabelle 27 ist der so erhaltene Datensatz aufgelistet.

Tabelle 27 : Datensatz der virtuellen Verteilungsfunktion,
 $\sigma_1 = 0,01$, $\mu = 7$, $X = 2$

Vorgegebene Cu ²⁺ - Konzentration [mol/L]	Verteilungsfunktion $\bar{V}_{k \text{ exp}}$
0	0
$0,5 \cdot 10^{-7}$	0.113
$1 \cdot 10^{-7}$	0.203
$1,5 \cdot 10^{-7}$	0.275
$2 \cdot 10^{-7}$	0.335
$2,5 \cdot 10^{-7}$	0.386
$3 \cdot 10^{-7}$	0.429
$3,5 \cdot 10^{-7}$	0.467
$4 \cdot 10^{-7}$	0.5
$4,5 \cdot 10^{-7}$	0.529
$5 \cdot 10^{-7}$	0.555
$5,5 \cdot 10^{-7}$	0.578
$6 \cdot 10^{-7}$	0.599
$6,5 \cdot 10^{-7}$	0.618
$7 \cdot 10^{-7}$	0.635
$7,5 \cdot 10^{-7}$	0.650
$8 \cdot 10^{-7}$	0.6655
$8,5 \cdot 10^{-7}$	0.678
$9 \cdot 10^{-7}$	0.690
$9,5 \cdot 10^{-7}$	0.701
$1 \cdot 10^{-6}$	0.712

Validierung der Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze

Zur Validierung der Vorgehensweise bei der Auswertung der Datensätze wurde der obige virtuelle Datensatz mit MATHEMATICA ausgewertet. Anschließend wurden die vorgegebenen Parameterwerte für σ_1 , μ und X , mit denen der virtuelle Datensatz

erzeugt worden war, mit den aus Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze berechneten Parameterwerten verglichen.

Der zur Auswertung des virtuellen Datensatzes nötige Befehl lautet:

```
NonlinearRegress[data, 1/(sL*sqrt(2*pi)) * N[Integrate[(x*10^z/((1-0.36)^(-H) + x*10^z) * E^(-0.5*((mL-z)/sL)^2)), {z, -30, 30}], {x},
{{sL, {1.1, 1.2}}, {mL, {5, 5.1}}, {H, {1, 2}}]
```

MATHEMATICA führte in der Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze eine nichtlineare Regression über die virtuellen Wertepaare durch und errechnete die Parameterwerte σ_1 , μ und X .

Die vorher zur Erzeugung der virtuellen Wertepaare vorgegebenen Parameterwerte und die aus der Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze erhaltenen Parameterwerte sind in Tabelle 28 angegeben.

Tabelle 28: Vergleich der vorgegebenen Parameterwerte mit aus der Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze errechneten Parameterwerten

Parameter	Vorgegebene Parameterwerte	Aus der Vorgehensweise berechnete Parameterwerte
σ_1	0,1	0,099 \pm $2 \cdot 10^{-6}$
μ	7	7,16 \pm $1,2 \cdot 10^{-7}$
X	2	2,53 \pm $3,6 \cdot 10^{-8}$

Fehler: Vertrauensbereich der nichtlinearen Regression für $P = 95\%$, $f = 20$

Die vorgegebenen und die aus der Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze berechneten Parameterwerte sind nach t- und F-Test statistisch nicht unterscheidbar. Nur für X (Zahl der bei der Komplexreaktion verdrängten Protonen pro Bindungsplatz) mußte bei ca. 15 Datenpunkten, wie sie regelhaft experimentell bestimmt werden, eine Abweichung von 25 % hingenommen werden. Eine Erhöhung der Zahl der Datenpunkte hätte die Abweichung verringert, allerdings um den Preis eines erheblich gestiegenen experimentellen Aufwands.

Die verwendete Auswertestrategie liefert mit der obigen Einschränkung für die Berechnung der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten und deren Halbwertsbreite richtige Ergebnisse. Sie konnte daher auf die experimentellen Daten angewandt werden. Abbildung 125 zeigt die dabei angewandte Vorgehensweise schematisch.

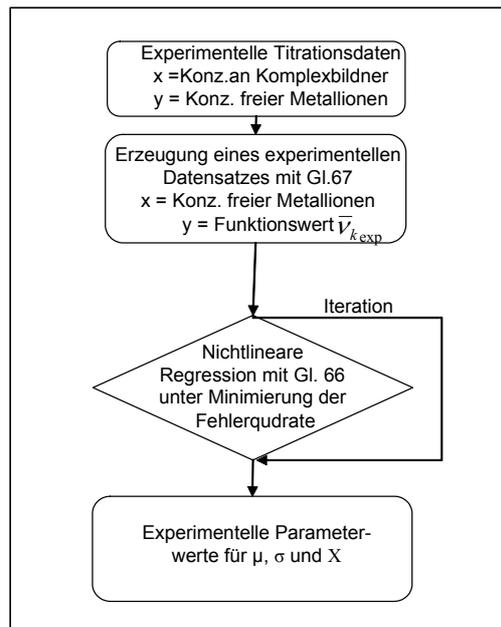


Abbildung 125: Schema der Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze

3.1.4.3.3. Auswertung der experimentellen Titrationsdaten

Die oben beschriebene Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze wurde zur Bestimmung der konditionalen Stabilitätskonstanten auf die experimentellen Titrationsdaten angewandt. Sie ist in Tabelle 29 in detaillierter Form skizziert.

Tabelle 29: Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze zur Bestimmung von μ , σ_1 bzw. X

Schritt 1	Einsetzen von v_{aexp} (Wert der Verteilungsfunktion (s. Kap 3.1.4.4.) aus den Daten der Säure-Base-Titrations für den zu untersuchenden Huminstoff und pH-Wert, bei denen die Titrations der Schwermetallnitratlösungen (Kapitel 3.1.2.4.) durchgeführt wurden, in Gleichung 66
Schritt 2	Berechnung von $\bar{v}_{k,exp}$ mit Hilfe von Gleichung 67
Schritt 3	Aufstellung der Wertepaare ($[M^{2+}]$; $\bar{v}_{k,exp}$)
Schritt 4	Eingabe der Wertepaare in MATHEMATICA
Schritt 5	Durchführung der nichtlinearen Regression mit Hilfe von Gleichung 66 aus Schritt 1 mit Berechnung der Parameter μ (Mittelwert der konditionalen Konstanten, log-Wert), σ_1 (Halbwertsbreite) und X (Anzahl der bei der Komplexbildungsreaktion umgesetzten Protonen)

In Tabelle 30 sind für die Vergleichssubstanz EDTA die so erhaltenen Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten μ und die dazugehörigen Halbwertsbreiten σ_1 sowie die Zahl der von den Schwermetallionen pro Bindungsplatz verdrängten Protonen X angegeben.

Tabelle 30: Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten μ für EDTA gemäß Modell der kontinuierlichen Gaußverteilung mit Halbwertsbreite σ_1 und Zahl der umgesetzten Protonen X

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE	
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001					
EDTA Cu ²⁺ : 3,82 $\mu\text{mol/L}$	μ	18.59	\pm 0.67	18.51	\pm 1.46
	σ_1	0.05	\pm 0.12	0.06	\pm 24.61
	X	0.96	\pm 1.28	1.00	\pm 0.00 *
EDTA Cu ²⁺ : 7,63 $\mu\text{mol/L}$	μ	18.72	\pm 3.47	-	-
	σ_1	0.32	\pm 0.02	-	-
	X	1.10	\pm 0.57	-	-
EDTA Cu ²⁺ : 15,26 $\mu\text{mol/L}$	μ	18.51	\pm 1.39	-	-
	σ_1	0.06	\pm 16.00	-	-
	X	1.00	\pm 0.00 *	-	-
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 5.1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001					
EDTA Cu ²⁺ : 3,82 $\mu\text{mol/L}$	μ	-	-	-	-
	σ_1	-	-	-	-
	X	-	-	-	-
EDTA Cu ²⁺ : 7,63 $\mu\text{mol/L}$	μ	-	-	17.51	\pm 7.10
	σ_1	-	-	0.06	\pm 0.07
	X	-	-	1.00	\pm 0.00 *
EDTA Cu ²⁺ : 15,26 $\mu\text{mol/L}$	μ	-	-	18.57	\pm 1.52
	σ_1	-	-	0.06	\pm 0.02
	X	-	-	1.00	\pm 0.00 *
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,1	μ	19.19	\pm 16.28	n.g.	n.g.
	σ_1	0.08	\pm 1.01	n.g.	n.g.
	X	0.60	\pm 1.88	n.g.	n.g.
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,35	μ	19.24	\pm 22.60	n.g.	n.g.
	σ_1	0.07	\pm 1.57	n.g.	n.g.
	X	0.79	\pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,0001	μ	-	-	n.g.	n.g.
	σ_1	-	-	n.g.	n.g.
	X	-	-	n.g.	n.g.
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,1	μ	-	-	n.g.	n.g.
	σ_1	-	-	n.g.	n.g.
	X	-	-	n.g.	n.g.
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,35	μ	-	-	n.g.	n.g.
	σ_1	-	-	n.g.	n.g.
	X	-	-	n.g.	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE
Variation der Ionenstärke: Cd^{2+} : 4,45 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)				
EDTA Cd^{2+} : I = 0,0001	μ	9.54	\pm 519.70	n.g.
	σ_1	0.02	\pm 163.67	n.g.
	X	3.40	\pm 843.87	n.g.
EDTA Cd^{2+} : I = 0,1	μ	19.88	\pm 0.15	n.g.
	σ_1	0.18	\pm 0.10	n.g.
	X	-4.29	\pm 0.00 *	n.g.
EDTA Cd^{2+} : I = 0,35	μ	16.96	\pm 4.90	n.g.
	σ_1	1.27	\pm 2.04	n.g.
	X	-1.79	\pm 1.61	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd^{2+} : 4,45 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)				
EDTA Cd^{2+} : I = 0,0001	μ	18.53	\pm 9.23	n.g.
	σ_1	0.718	\pm 4.44	n.g.
	X	-3.22	\pm 3.95	n.g.
EDTA Cd^{2+} : I = 0,1	μ	19.12	\pm 3.69	n.g.
	σ_1	0.68	\pm 2.867	n.g.
	X	-3.19	\pm 1.66	n.g.
EDTA Cd^{2+} : I = 0,35	μ	17.21	\pm 24.70	n.g.
	σ_1	0.64	\pm 1.44	n.g.
	X	9.18	\pm 3.96	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Die für EDTA ermittelten konditionalen Komplexstabilitätskonstanten μ wiesen erwartungsgemäß keine Veränderung mit der Ionenstärke bzw. dem pH-Wert auf. Für Cu^{2+} , Pb^{2+} und Cd^{2+} existieren für die konditionalen Komplexstabilitätskonstanten keine Vergleichswerte in der Literatur.

Bei den Titrations, die mit einer Kupfernitratlösung durchgeführt wurden, schwankten ihre Log-Werte um $18,6 \pm 0,53$. Die Zahl der bei der Komplexbildungsreaktion verdrängten Protonen lag bei 1. Die Ergebnisse für Kupfernitratlösung waren plausibel, auch wenn das Modell streng genommen für EDTA nicht gilt, weil bei EDTA nur eine Bindungsplatzart existiert und damit von keiner Verteilungsfunktion ausgegangen werden darf.

Bei Cadmiumnitrat waren die Ergebnisse mit Log-Werten von 9,5 bis 19,9 uneinheitlich. Außerdem ist bei den einzelnen Ergebnissen die Schwankungsbreite (95%-Niveau) sehr hoch. Die Berechnung der Zahl der verdrängten Protonen führte häufig zu nicht sinnvollen Ergebnissen. Die Anwendung des Modells für die Komplexbildung von Cadmiumionen durch EDTA ist von daher nicht sinnvoll.

Auch für Bleinitrat lieferte das Modell keine sinnvollen Resultate, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Messungen durch Cadmium- bzw. Bleihydroxidbildung gestört worden sein könnten.

In Tabelle 31 sind die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten μ und die dazugehörigen Halbwertsbreiten σ_1 sowie die Zahl der von den Schwermetallionen pro Bindungsplatz verdrängten Protonen X für die untersuchten Huminstoffe angegeben.

Tabelle 31: Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe des Modells der kontinuierlichen Gaußverteilung mit Halbwertsbreite und Zahl der umgesetzten Protonen

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE	
Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} : 7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
HS Aldrich Cu^{2+} : I = 0,0001	μ	-		n.g.	
	σ_1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	
HS Aldrich Cu^{2+} : I = 0,1	μ	19.02	\pm 7.74	n.g.	
	σ_1	0.04	\pm 6.14	n.g.	
	X	0.72	\pm 3.29	n.g.	
HS Aldrich Cu^{2+} : I = 0,35	μ	19.19	\pm 13.00	n.g.	
	σ_1	0.02	\pm 0.41	n.g.	
	X	-4.43	\pm 5.94	n.g.	
Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} : 7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
HS Aldrich Cu^{2+} : I = 0,0001	μ	18.13	\pm 3.86	n.g.	
	σ_1	0.10	\pm 21.77	n.g.	
	X	0.82	\pm 0.00 *	n.g.	
HS Aldrich Cu^{2+} : I = 0,1	μ	17.20	\pm 0.94	n.g.	
	σ_1	10.99	\pm 2.41	n.g.	
	X	-226.81	\pm 0.00 *	n.g.	
HS Aldrich Cu^{2+} : I = 0,35	μ	20.53	\pm 5.80	n.g.	
	σ_1	0.02	\pm 0.94	n.g.	
	X	-2.50	\pm 1.83	n.g.	
Variation der Ionenstärke: Pb^{2+} : 2,35 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
HS Aldrich Pb^{2+} : I = 0,0001	μ	17.18	\pm 9.66	n.g.	
	σ_1	0.06	\pm 0.87	n.g.	
	X	1.66	\pm 0.00 *	n.g.	
HS Aldrich Pb^{2+} : I = 0,1	μ	-		n.g.	
	σ_1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	
HS Aldrich Pb^{2+} : I = 0,35	μ	-		n.g.	
	σ_1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001					
HSBASF Cu^{2+} 3,82 $\mu\text{mol/L}$	μ	18.54	\pm 4.13	18.57	\pm 1.25
	σ_1	0.06	\pm 0.58	0.05	\pm 0.04
	X	1.99	\pm ...0.00 *	0.98	\pm 0.00 *
HSBASF Cu^{2+} 7,63 $\mu\text{mol/L}$	μ	17.52	\pm 0.81	18.14	\pm 2.95
	σ_1	0.06	\pm 0.02	0.1	\pm 0.02
	X	0.96	\pm 0.00 *	1.84	\pm 0.00 *

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE	
HSBASF Cu ²⁺ 15,26 µmol/L	µ	18.02	± 4.67	-	
	σ1	0.11	± 27.67	-	
	X	1.87	± 0.00 *	-	
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH =5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001					
HSBASF Cu ²⁺ 3,82 µmol/L	µ	17.74	± 4.08	-	
	σ1	0.06	± 0.01	-	
	X	-	-	-	
HSBASF Cu ²⁺ 7,63 µmol/L	µ	18.33	± 1.82	18.63	± 0.40
	σ1	0.08	± 15.8	0.04	± 0.21
	X	1.73	± 0.00 *	1.62	± 0.00 *
HSBASF Cu ²⁺ 15,26 µmol/L	µ	-	-	-	
	σ1	-	-	-	
	X	-	-	-	
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen N-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
FS 23	µ	18.32	± 0.60	19.19	± 0.64
	σ1	0.08	± 8.45	1.47	± 0.75
	X	0.68	± 0.00 *	2.83	± 1.50
FS 26	µ	18.10	± 0.34	18.31	± 2.22
	σ1	0.104	± 4.29	0.08	± 0.03
	X	1.79	± 2.75	1.72	± 0.92
FS 27	µ	18.31	± 0.58	18.57	± 0.18
	σ1	0.08	± 7.65	0.05	± 0.06
	X	1.37	± 0.00 *	2.10	± 1.14
HS 22	µ	18.93	± 4.81	18.59	± 0.97
	σ1	0.08	± 0.89	0.05	± 0.02
	X	0.84	± 24.09	0.97	± 0.10
HS 25	µ	18.63	± 1.18	-	
	σ1	0.04	± 0.81	-	
	X	1.31	± 2.81	-	
HS 28	µ	18.41	± 0.15	-	
	σ1	0.07	± 1.70	-	
	X	2.04	± 0.64	-	
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen S-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
HSBASF S : 0 %	µ	17.95	± 0.08	18.03	± 0.07
	σ1	0.12	± 0.06	0.11	± 0.09
	X	1.63	± 0.49	1.12	± 0.89
HS 6 S : 6,65 %	µ	19.73	± 4.18	19.20	± 4.18
	σ1	0.16	± 0.10	0.05	± 0.05
	X	1.69	± 1.76	1.90	± 0.99
HS 20 S : 1,85 %	µ	22.20	± 0.10	23.51	± 4.38
	σ1	0.10	± 0.04	0.18	± 0.02
	X	1.64	± 0.00 *	1.99	± 0.81

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE	
		Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen COOH-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001			
FS 1, COOH: 4,94mmol/g	µ	18.04 ± 0.9		17.96 ± 0.12	
	σ1	0.17 ± 0.02		0.12 ± 1.11	
	X	0.71 ± 0.00 *		1.91 ± 1.26	
FS 7, COOH: 2,97 mmol/g	µ	18.29 ± 1.30		18.18 ± 0.27	
	σ1	0.097 ± 0.13		0.10 ± 2.81	
	X	1.65 ± 0.00 *		0.97 ± 0.00 *	
HS 1B, COOH: 6,39 mmol/g	µ	18.04 ± 1.18		18.62 ± 4.54	
	σ1	0.11 ± 0.09		0.04 ± 0.04	
	X	1.85 ± 0.00 *		1.99 ± 0.79	
HS 8, COOH: 4,08 mmol/g	µ	18.45 ± 0.20		18.52 ± 0.28	
	σ1	0.07 ± 3.16		0.068 ± 3.79	
	X	2.01 ± 1.69		1.99 ± 1.28	
HS 11, COOH: 3,9 mmol/g	µ	18.01 ± 0.84		27.40 ± 25.21	
	σ1	0.11 ± 0.18		0.165 ± 0.18	
	X	0.716 ± 0.00 *		2.02 ± 0.00 *	
HS 12, COOH: 2,7 mmol/g	µ	16.92 ± 0.28		-	
	σ1	0.04 ± 0.02		-	
	X	0.86 ± 0.00 *		-	
		Titration mit Lösungen natürlicher Huminstoffe, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001			
HS Roth	µ	18.21 ± 0.23		-	
	σ1	0.09 ± 2.94		-	
	X	0.86 ± 4.09		-	
HS Aldrich	µ	18.70 ± 3.95		18.06 ± 0.31	
	σ1	0.57 ± 0.46		0.11 ± 0.04	
	X	4.06 ± 1.80		0.88 ± 5.30	
HOFA	µ	18.26 ± 0.824		18.14 ± 0.23	
	σ1	0.09 ± 9.92		0.10 ± 0.03	
	X	1.38 ± 0.00 *		1.12 ± 0.00 *	
OR05KR	µ	18.03 ± 0.42		18.62 ± 2.79	
	σ1	0.11 ± 0.05		0.04 ± 0.02	
	X	1.27 ± 0.00 *		1.13 ± 0.00 *	
OR15BD	µ	19.50 ± 4.78		-	
	σ1	0.138 ± 0.25		-	
	X	1.99 ± 0.52		-	
OR19GL	µ	22.20 ± 1.33		18.46 ± 1.45	
	σ1	0.11 ± 0.32		0.07 ± 0.07	
	X	0.51 ± 1.77		1.02 ± 0.00 *	

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Die Log-Werte der für Kupfernitrat bestimmten konditionalen Komplexstabilitätskonstanten der Huminsäure Aldrich schwankten zwischen 17 und 20,5, ohne mit der Änderung des pH-Werts bzw. der Ionenstärke zu korrelieren. Die nach dem Gauss-Modell berechnete Zahl der verdrängten Protonen waren häufig negativ und von daher chemisch nicht plausibel. Das Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung beschreibt das Verhalten der Huminsäure Aldrich gegenüber Kupfernitratlösung offensichtlich nicht richtig.

Für Bleinitrat wurde bei der niedrigsten Ionenstärke $I=0,0001$ für die konditionale Stabilitätskonstante mit einem Log-Wert von 17,8 ein sinnvolles Ergebnis erhalten.

Für Cadmiumnitrat wurden keine auswertbaren Ergebnisse erhalten, da die Wechselwirkung mit der Huminsäure Aldrich sehr schwach war. Trotz hoher Huminstoffzugaben bei den Titrationen der Cadmiumnitratlösungen wurde keine nennenswerte Abnahme der Konzentration freier Cadmiumionen festgestellt.

Die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten für HSBASF zeigten keinen Effekt der Konzentration und des pH-Werts und schwankten um $18,2 \pm 0,41$. Die Zahl der verdrängten Protonen bewegte sich zwischen 0,98 und 1,98.

Die Unterschiede in der Zusammensetzung der untersuchten Huminstoffmodelle werden mit dem Modell der kontinuierlichen Gaußverteilung nicht aufgelöst. Die Variation des Carboxylat-, Schwefel- und Stickstoffgehalts stand in keiner Beziehung zu der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten, deren Log-Werte zwischen 16,92 und 22,2 schwankten.

Die Zahl der bei der Komplexreaktion verdrängten Protonen lag zwischen 0,68 und 2,02 und folgte keinen Trends.

Die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten der natürlichen Huminstoffe bewegten sich zwischen 18,03 und 22,2, wobei die Werte der natürlichen Huminstoffe HS Roth, HS Aldrich, HOFA bzw. OR05KR sehr dicht beieinander lagen. Für die Oder-Ultrafiltrate ergaben sich mit 19,5 (OR15BD) und 22,2 (OR19GL) höhere Werte.

Die mit Hilfe des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung bestimmten Log-Werte der Halbwertsbreiten schwankten bei allen untersuchten Substanzen zwischen 0,07 und 0,2 und folgten keinen Trends. Die Halbwertsbreiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die Schwankungsbreiten der Mittelwerte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstante μ . Daher konnten aus den erhaltenen Halbwertsbreiten keine Schlüsse gezogen werden. Eine Verbesserung

läßt sich nur durch eine bedeutende Erhöhung der Anzahl der Titrationspunkte erreichen.

3.1.4.3.4. Überführung konditionaler Komplexstabilitätskonstanten in thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten

Die Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten aus den konditionalen Komplexstabilitätskonstanten erfolgte analog dem in Kap. 3.1.4.2.4. genannten Verfahren. Allerdings sind in dem Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung die Wasserstoffionenkonzentration und die Protonierungsgleichgewichte schon berücksichtigt, so dass gemäß:

$$K_{eff} = K_{MY} \beta_M \quad (48a)$$

- K_{MY} = Konditionale Komplexstabilitätskonstante; bei der die Protonierungsgleichgewichte berücksichtigt sind
- β_M = β -Wert (Molbrüche zur Berücksichtigung der Konkurrenzkomplexbildner)

nur noch die konkurrierende Komplexbildung mit Hilfe der in Kapitel 3.1.4.2.1.2. , Tabelle 24 bestimmten β -Werte (Molbrüche) berücksichtigt werden mussten.

Die β -Werte der bei den Experimenten anwesenden Konkurrenzkomplexbildner seien an dieser Stelle noch einmal angegeben.

Tabelle 24: Log β -Werte der untersuchten Schwermetallionen für die in Konkurrenz vorliegenden Anionen

Phosphat	Ionenstärke	Cu(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂
	0.000	0.126	0.130	0.128
	0.100	0.126	0.199	0.165
	0.350	0.126	0.342	0.250
Acetat	Ionenstärke	Cu(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂
	0.000	0.132	0.526	0.009
	0.100	0.132	0.555	0.057
	0.350	0.132	0.624	0.163

Tabelle 32 zeigt die Ergebnisse für die Vergleichssubstanz EDTA (berechnet aus den β -Werten der Tabelle 24 und den konditionalen Komplexstabilitätskonstanten μ der Tabelle 30).

Tabelle 32: Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten für EDTA mit Hilfe des Modells der kontinuierlichen Gaußverteilung mit Halbwertsbreite und Zahl der umgesetzten Protonen

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE	
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001					
EDTA Cu ²⁺ : 3,82 µmol/L	µ	18.72	± 0.79	18.63	± 1.58
	σ1	0.05	± 0.12	0.06	± 24.61
	X	0.96	± 1.28	1.00	± 0.00 *
EDTA Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L	µ	18.85	± 3.60	-	
	σ1	0.32	± 0.02	-	
	X	1.10	± 0.57	-	
EDTA Cu ²⁺ : 15,26 µmol/L	µ	18.63	± 1.51	-	
	σ1	0.06	± 16.00	-	
	X	1.00	± 0.00 *	-	
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 5.1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001					
EDTA Cu ²⁺ : 3,82 µmol/L	µ	-		-	
	σ1	-		-	
	X	-		-	
EDTA Cu ²⁺ : 7,63 µmol/L	µ	-		17.64	± 7.23
	σ1	-		0.06	± 0.07
	X	-		1.00	± 0.00 *
EDTA Cu ²⁺ : 15,26 µmol/L	µ	-		18.70	± 1.65
	σ1	-		0.06	± 0.02
	X	-		1.00	± 0.00
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,1	µ	19.32	± 16.41	n.g.	
	σ1	0.08	± 1.01	n.g.	
	X	-0.60	± 1.88	n.g.	
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,35	µ	19.38	± 22.73	n.g.	
	σ1	0.07	± 1.57	n.g.	
	X	-0.79	± 0.00 *	n.g.	
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,0001	µ	-		n.g.	
	σ1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,1	µ	-		n.g.	
	σ1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	
EDTA Cu ²⁺ : I = 0,35	µ	-		n.g.	
	σ1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ :4,45 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)				
EDTA Cd ²⁺ : I = 0,0001	µ	9.66	± 519.83	n.g.
	σ1	0.02	± 163.67	n.g.
	X	3.40	± 843.87	n.g.
EDTA Cd ²⁺ : I = 0,1	µ	20.05	± 0.316	n.g.
	σ1	0.18	± 0.10	n.g.
	X	-4.29	± 0.00 *	n.g.
EDTA Cd ²⁺ : I = 0,35	µ	17.21	± 5.15	n.g.
	σ1	1.27	± 2.03	n.g.
	X	-1.79	± 1.61	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ :4,45 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)				
EDTA Cd ²⁺ : I = 0,0001	µ	18.54	± 9.24	n.g.
	σ1	0.71	± 4.44	n.g.
	X	-3.22	± 3.95	n.g.
EDTA Cd ²⁺ : I = 0,1	µ	19.18	± 3.75	n.g.
	σ1	0.68	± 2.86	n.g.
	X	-3.19	± 1.66	n.g.
EDTA Cd ²⁺ : I = 0,35	µ	17.38	± 24.86	n.g.
	σ1	0.64	± 1.44	n.g.
	X	9.18	± 3.96	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Die bei der Titration mit EDTA bestimmten thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten weisen erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Ionenstärke bzw. dem pH-Wert auf. Für Kupfernitrat lagen die Log-Werte bei $18,7 \pm 0,53$ und damit sehr nahe am Literaturwert 18,8 [19]. Die Zahl der bei der Komplexbildungsreaktion verdrängten Protonen lag bei 1. Die Ergebnisse für Kupfernitrat sind plausibel, auch wenn das Modell streng genommen für EDTA nicht gilt, weil dieses nur eine Bindungsplatzart besitzt und man damit von keiner Verteilungsfunktion auszugehen braucht.

Für Cadmiumnitrat waren die Ergebnisse uneinheitlich und starken Schwankungen zwischen 9,5 und 19,9 unterworfen. Außerdem war bei den einzelnen Ergebnissen die Schwankungsbreite auf dem 95%-Niveau sehr hoch und erreichte die Größenordnung der Konstanten. Die Berechnung der Zahl der verdrängten Protonen führte häufig zu nicht sinnvollen Ergebnissen. Insgesamt lieferte die Anwendung des Modells auf Cadmiumnitrat keine sinnvollen Ergebnisse.

Ähnliches gilt für Bleinitrat, wobei bei beiden zu berücksichtigen ist, dass die Analysen eventuell durch Cadmium- bzw. Bleihydroxidbildung gestört worden sein können.

In Tabelle 33 sind die mit Hilfe des kontinuierlichen Modells auf Basis der Gaussverteilung erhaltenen Log-Werte der thermodynamischen Konstanten für alle untersuchten Huminstoffe zusammengefasst.

Tabelle 33: Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten für alle untersuchten Huminstoffe mit Hilfe des Modells der kontinuierlichen Gaußverteilung mit Halbwertsbreite und Zahl der umgesetzten Protonen

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE	
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
HS Aldrich Cu ²⁺ : I = 0,0001	µ	-		n.g.	
	σ1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	
HS Aldrich Cu ²⁺ : I = 0,1	µ	19.14 ±	7.87	n.g.	
	σ1	0.04 ±	6.14	n.g.	
	X	0.72 ±	3.29	n.g.	
HS Aldrich Cu ²⁺ : I = 0,35	µ	19.32 ±	13.13	n.g.	
	σ1	0.02 ±	0.41	n.g.	
	X	-4.43 ±	5.94	n.g.	
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
HS Aldrich Cu ²⁺ : I = 0,0001	µ	18.26 ±	3.98	n.g.	
	σ1	0.10 ±	21.77	n.g.	
	X	0.82 ±	0.00 *	n.g.	
HS Aldrich Cu ²⁺ : I = 0,1	µ	17.33 ±	1.07	n.g.	
	σ1	10.99 ±	2.41	n.g.	
	X	-226.81 ±	0.00 *	n.g.	
HS Aldrich Cu ²⁺ : I = 0,35	µ	20.65 ±	5.93	n.g.	
	σ1	0.02 ±	0.94	n.g.	
	X	-2.50 ±	1.83	n.g.	
Variation der Ionenstärke: Pb ²⁺ :2,35 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
HS Aldrich Pb ²⁺ : I = 0,0001	µ	17.70 ±	10.19	n.g.	
	σ1	0.06 ±	0.87	n.g.	
	X	1.66 ±	0.00 *	n.g.	
HS Aldrich Pb ²⁺ : I = 0,1	µ	-		n.g.	
	σ1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	
HS Aldrich Pb ²⁺ : I = 0,35	µ	-		n.g.	
	σ1	-		n.g.	
	X	-		n.g.	
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001					
HSBASF Cu ²⁺ 3,82 µmol/L	µ	18.67 ±	4.25	18.69 ±	1.38
	σ1	0.06 ±	0.58	0.05 ±	0.04
	X	1.99 ±	0.00 *	0.98 ±	0.00 *

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE	
HSBASF Cu ²⁺ 7,63 µmol/L	µ	17.64 ±	0.94	18.27 ±	3.07
	σ1	0.06 ±	0.02	0.10 ±	0.02
	X	0.96 ±	0.00 *	1.84 ±	0.00 *
HSBASF Cu ²⁺ 15,26 µmol/L	µ	18.15 ±	4.79	-	
	σ1	0.11 ±	27.67	-	
	X	1.87 ±	0.00 *	-	
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH =5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001					
HSBASF Cu ²⁺ 3,82 µmol/L	µ	17.87 ±	4.21	-	
	σ1	0.06 ±	0.01	-	
	X	-		-	
HSBASF Cu ²⁺ 7,63 µmol/L	µ	18.46 ±	1.95	18.77 ±	0.53
	σ1	0.08 ±	15.82	0.04 ±	0.21
	X	1.73 ±	0.00 *	1.62 ±	0.00 *
HSBASF Cu ²⁺ 15,26 µmol/L	µ	-		-	
	σ1	-		-	
	X	-		-	
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen N-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
FS 23	µ	18.44 ±	0.73	19.31 ±	0.77
	σ1	0.08 ±	8.45	1.47 ±	0.75
	X	0.68 ±	0.00 *	2.83 ±	1.50
FS 26	µ	18.23 ±	0.47	18.44 ±	2.34
	σ1	0.10 ±	4.29	0.08 ±	0.03
	X	1.79 ±	2.75	1.72 ±	0.92
FS 27	µ	18.43 ±	0.71	18.70 ±	0.31
	σ1	0.08 ±	7.65	0.05 ±	0.06
	X	1.37 ±	0.00 *	2.10 ±	1.14
HS 22	µ	19.05 ±	4.94	18.72 ±	1.10
	σ1	0.08 ±	0.89	0.05 ±	0.02
	X	0.84 ±	24.09	0.97 ±	0.10
HS 25	µ	18.76 ±	1.32	-	
	σ1	0.04 ±	0.81	-	
	X	1.31 ±	2.81	-	
HS 28	µ	18.53 ±	0.28	-	
	σ1	0.07 ±	1.70	-	
	X	2.04 ±	0.64	-	
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen S-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
HSBASF S : 0 %	µ	18.08 ±	0.20	18.16 ±	0.20
	σ1	0.12 ±	0.06	0.11 ±	0.09
	X	1.63 ±	0.49	1.12 ±	0.89
HS 6 S : 6,65 %	µ	19.85 ±	4.31	19.32 ±	4.30
	σ1	0.16 ±	0.10	0.05 ±	0.05
	X	1.69 ±	1.77	1.90 ±	0.99

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung

Versuch	Parameter	Ergebnisse mittels DCTASV		Ergebnisse mittels ISE	
HS 20 S : 1,85 %	μ	22.33	\pm 1.122	23.63	\pm 4.50
	σ_1	0.10	\pm 0.04	0.18	\pm 0.02
	χ	1.64	\pm 0.00 *	2.00	\pm 0.81
V Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen COOH-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 μ mol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
FS 1, COOH: 4,94mmol/g	μ	18.17	\pm 1.03	18.08	\pm 0.24
	σ_1	0.17	\pm 0.02	0.12	\pm 1.12
	χ	0.71	\pm 0.00	1.91	\pm 1.26
FS 7, COOH: 2,97 mmol/g	μ	18.41	\pm 1.43	18.31	\pm 0.39
	σ_1	0.09	\pm 0.13	0.10	\pm 2.81
	χ	1.65	\pm 0.00 *	0.97	\pm 0.00 *
HS 1B, COOH: 6,39 mmol/g	μ	18.16	\pm 1.31	18.75	\pm 4.67
	σ_1	0.11	\pm 0.09	0.04	\pm 0.04
	χ	1.85	\pm 0.00 *	1.99	\pm 0.79
HS 8, COOH: 4,08 mmol/g	μ	18.58	\pm 0.33	18.65	\pm 0.41
	σ_1	0.07	\pm 3.16	0.06	\pm 3.79
	χ	2.01	\pm 1.69	2.00	\pm 1.28
HS 11, COOH: 3,9 mmol/g	μ	18.13	\pm 0.97	27.53	\pm 25.33
	σ_1	0.11	\pm 0.18	0.16	\pm 0.18
	χ	0.71	\pm 0.00 *	2.02	\pm 0.00 *
HS 12, COOH: 2,7 mmol/g	μ	17.05	\pm 0.40	-	
	σ_1	0.04	\pm 0.02	-	
	χ	0.86	\pm 0.00 *	-	
Titration mit Lösungen natürlicher Huminstoffe, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 μ mol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
HS Roth	μ	18.34	\pm 0.36	-	
	σ_1	0.09	\pm 2.94	-	
	χ	0.86	\pm 4.09	-	
HS Aldrich	μ	18.83	\pm 4.07	18.19	\pm 0.44
	σ_1	0.57	\pm 0.48	0.11	\pm 0.04
	χ	4.06	\pm 1.80	0.88	\pm 5.30
HOFA	μ	18.39	\pm 0.95	18.27	\pm 0.36
	σ_1	0.09	\pm 9.92	0.10	\pm 0.03
	χ	1.38	\pm 0.00 *	1.12	\pm 0.00 *
OR05KR	μ	18.15	\pm 0.54	30.12	\pm 2.91
	σ_1	0.11	\pm 0.05	0.04	\pm 0.02
	χ	1.27	\pm 0.00 *	1.13	\pm 0.00 *
OR15BD	μ	19.63	\pm 4.90	-	
	σ_1	0.13	\pm 0.25	-	
	χ	2.00	\pm 0.52	-	
OR19GL	μ	22.32	\pm 1.46	18.58	\pm 1.58
	σ_1	0.11	\pm 0.32	0.07	\pm 0.07
	χ	0.51	\pm 1.77	1.02	\pm 0.00 *

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Bei der Huminsäure Aldrich schwankten die für Kupferionen bestimmten Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten zwischen $17,7 \pm 10,19$ und $20,7 \pm 5,93$. Die Schwankungsbreiten der Messwerte waren relativ hoch. Außerdem war die nach dem Gauss-Modell berechnete Zahl der verdrängten Protonen häufig chemisch nicht plausibel (negative Werte bzw. 3-stellige Werte).

Für Bleinitrat wurde nur für die niedrigste Ionenstärke $I=0,0001$ mit dem Log Wert 17,8 ein auswertbares Ergebnis erhalten.

Für Cadmiumnitrat wurden keine auswertbaren Ergebnisse erhalten. Trotz hoher Huminstoffzugaben bei den Titrationen der Cadmiumnitratlösungen wurde keine nennenswerte Abnahme der Konzentration freier Cadmiumionen festgestellt. Die Wechselwirkung mit der Huminsäure Aldrich war sehr schwach. Das benutzte Modell ist demnach für die Huminsäure Aldrich nicht geeignet.

Bei der Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten von HSBASF bei verschiedenen vorgelegten Konzentrationen an Kupfernitrats zeigte sich erwartungsgemäß keine Abhängigkeit zwischen Konzentration und pH-Wert. Die Log-Werte schwankten um $18,4 \pm 0,41$. Die Zahl der verdrängten Protonen pro Bindungsplatz bewegte sich zwischen 0,98 und 1,98.

Strukturelle Einflüsse der untersuchten Huminstoffmodelle auf die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante wurden mit dem Modell der kontinuierlichen Gaußverteilung nicht aufgelöst. Die Variation des Carboxylat-, Schwefel- und Stickstoffgehalts stand in keiner Beziehung zu den Log-Werten der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten, die zwischen 17,05 und 23,63 schwankten.

Die Zahl der bei der Komplexreaktion verdrängten Protonen lag zwischen 0,68 und 2,02 und folgte keinen Trends.

Die Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten der natürlichen Huminstoffe bewegten sich zwischen 18,15 und 22,32. Dabei lagen die Konstanten der natürlichen Huminstoffe HS Roth, HS Aldrich, HOFA bzw. OR05KR sehr dicht beieinander. Die Oder-Ultrafiltrate besitzen mit 19,63 (OR15BD) bzw. 22,32 (OR19GL) höhere Konstanten.

Die mit Hilfe des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung bestimmten Log-Werte der Halbwertsbreiten der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten aller untersuchten Substanzen schwankten zwischen 0,07 und 0,2 und folgten keinen Trends. Die berechneten Halbwertsbreiten σ_1 sind sehr klein und liegen häufig in der berechneten Schwankungsbreite der Mittelwerte der

thermodynamischen Komplexstabilitätskonstante μ . Daher können aus den erhaltenen Halbwertsbreiten keine Schlüsse gezogen werden. Eine Verbesserung lässt sich nur durch eine bedeutende Erhöhung der Anzahl der Titrationspunkte erreichen.

3.1.4.4. Bestimmung der Pufferschwerpunkte mit Hilfe des kontinuierlichen Distributionsmodells auf Basis der Bimodalen Gaussverteilung

Die Charakterisierung der Säure-Base-Eigenschaften von Huminstoffen ist für die Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten unabdingbar, da die Protonierung von potentiellen Bindungsplätzen für Metallionen einen großen Einfluss auf das tatsächlich bei bestimmten experimentellen Bedingungen vorliegende Komplexierungsvermögen hat. Die klassische Auswertung von Titrationskurven zur Bestimmung der Pufferschwerpunkte (Wendepunkte bei kleinster pH-Wertänderung mit fortschreitendem Titrationsgrad) und Bestimmung der Äquivalenzpunkte (Wendepunkte bei größter pH-Wertänderung mit fortschreitendem Titrationsgrad) [11] führt bei den komplex zusammengesetzten Huminstoffen zu Durchschnittswerten, wobei unklar bleibt welchen Einfluss die Heterogenität der Huminstoffe ausübt. Die Bestimmung der Pufferschwerpunkte mit Hilfe des Distributionsmodells auf Basis der Bimodalen Gaussverteilung sollte den besonderen Eigenschaften der Huminstoffe besser Rechnung tragen. Da die Säure-Base Eigenschaften vornehmlich von den phenolischen und Carboxyl-Gruppen geprägt werden, ist die Annahme einer bimodalen Gaussfunktion folgerichtig.

Die Auswertung der experimentellen Datensätze erfolgte nach einem ähnlichen Muster wie die Auswertung der Metalltitrationsdaten nach dem Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung in Kap 3.1.4.3.

Die Bindungsplätze der Huminstoffe besitzen keine scharf definierten Eigenschaften wie EDTA, sondern sind eher als ein komplexes Gemisch verschiedener Komplexbildner anzusehen. Es tritt an die Stelle des Konzentrationsverhältnisses (gebundene Protonen/Gesamtkonzentration der Bindungsplätze) die Verteilungsfunktion v_a . (vergl. Kap. 2.4.3.). Der Wert der Verteilungsfunktion $\bar{v}_{a\text{exp}}$ wurde mit Gleichung 61 für jeden Titrationspunkt (C_b = Konzentration an verbrauchter Natronlauge; pH-Wert), analog wie in Abbildung 124, Kap. 3.1.4.3., berechnet.

$$\bar{v}_{a_{\text{exp}}} = \frac{\sum [HL_i]}{C_L} = \frac{C_L - [L_i]}{C_L} = \frac{(C_L - [H^+]) - (C_b - [OH^-])}{C_L} \quad (61)$$

C_b = Konzentration an verbrauchter Natronlauge

C_L = Gesamtkonzentration der Bindungsplätze

Anschließend wurden Wertepaare gebildet: (x : pH-Wert; y : $v_{a_{\text{exp}}}$). Die aus dem kontinuierlichen Distributionsmodell auf Basis der Gaußverteilung hergeleitete Regressionsfunktion (Gleichung 59) wurde auf diese experimentell erhobenen Daten (X : pH-Wert ; Y : $v_{a_{\text{exp}}}$) der Titrationskurven angewandt und mit ihrer Hilfe μ_c und μ_p (Pufferschwerpunkte) sowie σ_c und σ_p (deren Halbwertsbreiten) berechnet. Die dazu notwendige nichtlineare Regressionsrechnung wurde mit Hilfe von Gleichung 59, die in eine spezielle Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze in das Programm MATHEMATICA eingegeben wurde, durchgeführt.

$$\bar{v}_a = \frac{\theta}{\sigma_c \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[H]10^{\log K_a}}{1 + [H]10^{\log K_a}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\mu_c - \log K_a}{\sigma_c}\right)^2} d \log K_a + \frac{(1-\theta)}{\sigma_p \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[H]10^{\log K_a}}{1 + [H]10^{\log K_a}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\mu_p - \log K_a}{\sigma_p}\right)^2} d \log K_a \quad (59)$$

μ_c bzw. μ_p : Mittelwerte der Protonierungskonstanten für die phenolischen bzw. Carboxylgruppen

σ_c bzw. σ_p : Standardabweichung von den Mittelwerten

θ : Anteil der Carboxylgruppen an den Gesamtbindungsplätzen

θ wurde direkt aus den Titrationskurven aus dem Verhältnis des Carboxylgruppengehalts zur Gesamttacidität gemäß:

$$\theta = \frac{\text{Carboxylatgehalt}[\text{mmol} / \text{g}]}{\text{Gesamtsäurekapazität}[\text{mmol} / \text{g}]}$$

bestimmt und in Gleichung 59 der Auswerterroutine eingesetzt. Tabelle 34 skizziert die Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze (analog Abbildung 124, Kap. 3.1.4.3.)

Tabelle 34: Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze für die Bestimmung von μ_c , μ_p , σ_c , σ_p

Schritt 1	Bestimmung von θ aus den Säure-Base-Titrationsen und Einsetzen in Gleichung 59
Schritt 2	Berechnung von $v_{a_{\text{exp}}}$ mit Hilfe von Gleichung 61
Schritt 3	Aufstellung der Wertepaare (pH ; $v_{a_{\text{exp}}}$)
Schritt 4	Eingabe der Wertepaare in MATHEMATICA
Schritt 5	Durchführung der nichtlinearen Regression mit Hilfe von Gleichung 59 aus Schritt 1 mit Berechnung der Parameter μ_c bzw. μ_p (Mittelwerte der Protonierungskonstanten für die phenolischen bzw. Carboxylgruppen), σ_c bzw. σ_p (Standardabweichung von den Mittelwerten)

3.1.4.4.1. Rechnerische Validierung des Modells auf Basis der Bimodalen Gaussverteilung

Vor der eigentlichen Anwendung musste, wie im Fall der Validierung des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung in Kap. 3.1.4.3.2. Abbildung 125, geprüft werden, ob das Programm MATHEMATICA [23] [26] die experimentellen Daten korrekt bearbeitet und richtig rechnet. Dafür musste als erstes die korrekte Eingabe in das Programm sichergestellt werden.

Überprüfung der korrekten Eingabe der Bimodalen Verteilungsfunktion.

Die in Abschnitt 2.4.3. hergeleitete Bimodale Verteilungsfunktion wurde dazu mit den vorgegebenen Parameterwerten $\theta = 0,7$; σ_c und $\sigma_p = 0,5$; $\mu_c = 6$; $\mu_p = 10$ in MATHEMATICA eingegeben. Die Integrationsgrenzen für das erste Integral lagen bei 2 bis 8, beim zweiten Integral bei 8 bis 14. Mit dem Befehl Plot wurde zunächst eine graphische Darstellung der Funktion erzeugt und ihre Gestalt überprüft. Abbildung 126 zeigt die Eingabe in MATHEMATIKA und den resultierenden Graphen der „virtuellen“ Verteilungsfunktion.

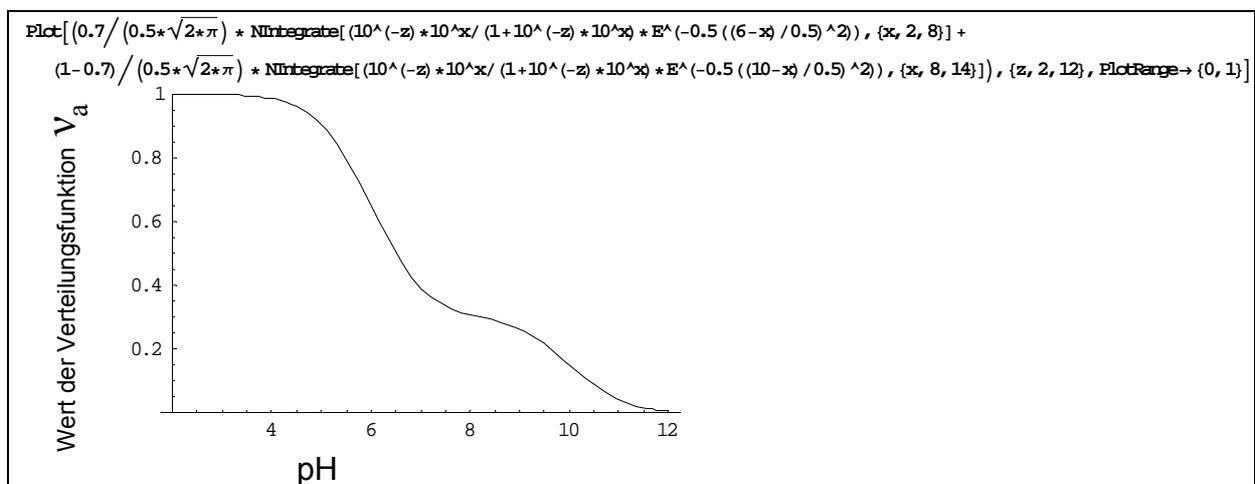


Abbildung 126: Bimodale „virtuelle“ Verteilungsfunktion

In Abbildung 127 ist im Vergleich dazu die graphische Darstellung der experimentellen Verteilungsfunktion, die für jeden Titrationspunkt aus dem Natronlaugenverbrauch und der Huminstoffkonzentration für die Huminsäure HS BASF erhalten wurde, gezeigt.

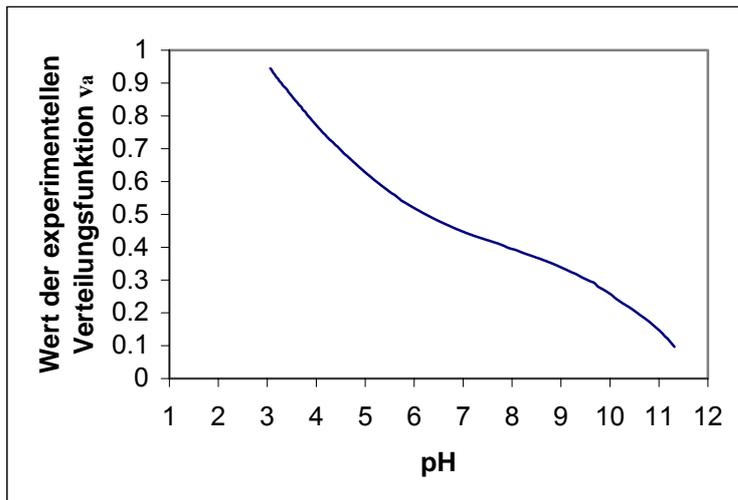


Abbildung 127 : Experimentell erhaltene Verteilungsfunktion für die Säure-Base-Titration von HSBASF

Die Gestalt der virtuellen Verteilungsfunktion ist ähnlich, d.h. die Funktion wurde richtig in MATHEMATICA eingegeben.

Erzeugung eines virtuellen Datensatzes

Mit Hilfe der mit den vorgegeben Parameterwerten ($\theta = 0,7$; σ_c und $\sigma_p = 0,5$; $\mu_c = 6$; $\mu_p = 10$) erzeugten virtuellen Verteilungsfunktion (Gleichung 59) wurden aus vorgegebenen pH-Werten(x) von 2 bis 12 mit der Schrittweite 0,5 die zugehörigen v_a -Werte berechnet und so eine virtuelle Wertetabelle erzeugt. Die nächste Zeile zeigt die Eingabe dieses Befehls in MATHEMATICA:

```
Table[(0.7/(0.5*sqrt(2*pi)) * NIntegrate[(10^(-z) * 10^x / (1 + 10^(-z) * 10^x) * E^(-0.5*((6-x)/0.5)^2)), {x, 2, 8}] +
(1-0.9)/(0.5*sqrt(2*pi)) * NIntegrate[(10^(-z) * 10^x / (1 + 10^(-z) * 10^x) * E^(-0.5*((10-x)/0.5)^2)), {x, 8, 14}]), {z, 2, 12, 0.5}]
```

Tabelle 35 listet den virtuellen Datensatz auf:

Tabelle 35 : Virtueller Datensatz

H ⁺ -Konz. [mol/L]	Wert der Verteilungsfunktion v _a
0.01	0.799839
0.0032	0.799546
0.001	0.798626
0.00032	0.795772
0.0001	0.787216
3.1623*10 ⁻⁰⁵	0.763513
0.00001	0.706975
3.1623*10 ⁻⁰⁶	0.599974
0.000001	0.449955
3.1623*10 ⁻⁰⁷	0.299909
0.0000001	0.192782
3.1623*10 ⁻⁰⁸	0.135841
0.00000001	0.110922
3.1623*10 ⁻⁰⁹	0.0989865
1*10 ⁻⁰⁹	0.0880602
3.1623*10 ⁻¹⁰	0.0718568
1*10 ⁻¹⁰	0.0501354
3.1623*10 ⁻¹¹	0.0286136
1*10 ⁻¹¹	0.0132989
3.1623*10 ⁻¹²	0.00521299
1*10 ⁻¹²	0.00182399

Validierung der Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze

Zur Validierung der in Tabelle 29 beschriebenen Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze wurde der virtuell erzeugte Datensatz in MATHEMATICA eingegeben und die Parameterwerte θ , μ_c , μ_p , σ_c und σ_p berechnet. Der dafür nötige Befehl lautet:

```
NonlinearRegress[data, 0.7 / (s1 * sqrt(2 * pi)) * N[Integrate[(x * 10^z / (1 + x * 10^z)) * E^(-0.5 * ((m1 - z) / s1)^2)], {z, 2, 8}]] +
(1 - 0.7) / (s2 * sqrt(2 * pi)) * N[Integrate[(x * 10^z / (1 + x * 10^z)) * E^(-0.5 * ((m2 - z) / s2)^2)], {z, 8, 12}]], {x},
{{s1, {0.1, 0.2}}, {s2, {0.1, 0.2}}, {m1, {5, 5.1}}, {m2, {9, 9.1}}}]
```

MATHEMATICA führte eine nichtlineare Regression über die Wertepaare durch und errechnete die Parameter θ (Verhältnis Carboxylatgruppengehalt/Gehalt phenolischer Gruppen) μ_c und μ_p (Pufferschwerpunkte) und σ_c und σ_p (deren Halbwertsbreiten). Die so berechneten Parameterwerte und die vorgegebenen Parameterwerte sind in der Tabelle 30 angegeben.

Tabelle 36: Vergleich der errechneten Parameter mit vorgegebenen Parametern

Parameter	Vorgegebene Parameterwerte	Parameterwerte aus Vorgehensweise
σ_c	0,5	0,51 \pm 0,027
σ_p	0,5	0,44 \pm 0,362
μ_c	6	5,99 \pm 0,016
μ_p	10	9,07 \pm 1,348

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich aus der Regression $P = 95\%$, $f=20$

Der Vergleich zeigt, dass die Parameterwerte aus der Vorgehensweise zur Auswertung der Datensätze innerhalb der Schwankungsbreite des 95%-Niveaus den vorgegebenen Parameterwerten entsprechen. Auch t- und F-Test bestätigen, dass die vorgegebenen Parameter und die Werte aus der Vorgehensweise statistisch nicht unterscheidbar sind. Man kann daher davon ausgehen, dass das Auswerteverfahren richtige Werte liefert.

3.1.4.4.2. Auswertung der experimentellen Daten aus den Säure-Base-Titrationsen

Die Ergebnisse der Bestimmung der Pufferschwerpunkte mit Hilfe des Distributionsmodells auf Basis der bimodalen Gaussverteilung und die dazugehörigen Halbwertsbreiten aus den in Kap. 3.13. erhobenen Daten der Säure-Base-Titrationsen sind in Tabelle 37 zusammengefasst. Die Auswertung wurde analog der in Kap. 3.1.4.3., Abbildung 125 dargestellten Vorgehensweise durchgeführt.

Tabelle 37: Pufferschwerpunkte und Halbwertsbreiten

Probe	μ_c Pufferschwerpunkte [pH]	σ_c Halbwertsbreite	μ_p Pufferschwerpunkte [pH]	σ_p Halbwertsbreite
N-Reihe				
FS 23	4.54 ± 0.07	1.07 ± 0.07	Nicht bestimmbar	1.61 ± 0.03
FS 26	4.96 ± 0.13	1.38 ± 0.06	11.69 ± 0.09	0.96 ± 0.12
FS 27	4.20 ± 0.03	1.10 ± 0.06	10.67 ± 0.04	1.09 ± 0.08
HS 22	3.80 ± 0.00	1.01 ± 0.00	11.00 ± 0.00	0.24 ± 0.10
HS 25	4.54 ± 0.03	1.21 ± 0.03	10.95 ± 0.03	1.51 ± 0.03
HS 28	4.39 ± 0.03	0.83 ± 0.38	10.94 ± 0.04	1.89 ± 0.02
HSBASF	4.59 ± 0.03	1.19 ± 0.03	10.41 ± 0.03	1.22 ± 0.07
S-Reihe				
HS 6	4.16 ± 0.06	0.78 ± 0.10	10.07 ± 0.05	1.62 ± 0.08
HS 20	3.96 ± 0.14	0.62 ± 0.27	9.92 ± 0.08	1.51 ± 0.13
COOH-Reihe				
FS 1	4.79 ± 0.06	1.31 ± 0.04	11.19 ± 0.08	0.01 ± 10.03
FS 7	4.20 ± 0.33	1.10 ± 0.06	10.67 ± 0.04	1.09 ± 0.08
HS 1B	4.01 ± 0.39	1.98 ± 0.22	8.16 ± 0.14	1.97 ± 0.37
HS 8	4.57 ± 0.03	1.24 ± 0.04	10.13 ± 0.03	1.30 ± 0.05
HS 11	3.88 ± 0.15	1.08 ± 0.27	8.46 ± 0.14	0.52 ± 0.29
HS 12	4.18 ± 0.07	0.93 ± 0.09	9.75 ± 0.04	1.65 ± 0.07
Natürliche Huminstoffe				
HS Roth	4.99 ± 0.03	1.32 ± 0.02	9.30 ± 0.03	1.48 ± 0.05
HS Aldrich	4.38 ± 0.00	0.01 ± 0.00	8.35 ± 0.12	2.89 ± 0.15
HOFA	4.91 ± 0.11	1.05 ± 0.09	12.34 ± 0.08	1.49 ± 0.03
OR 05 KR	4.16 ± 0.31	0.33 ± 0.66	12.56 ± 0.06	1.29 ± 0.02
OR 15 BD	7.00 ± 1.64	0.00 ± 0.00	12.80 ± 1.43	0.02 ± 3.13
OR 19 GL	5.07 ± 3.02	1.45 ± 0.94	13.15 ± 9.31	0.01 ± 7.61

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich aus der Regression, $P = 95\%$, $f = 50$

Die Pufferschwerpunkte der Carboxylatgruppen μ_c haben eine Schwankungsbreite von pH 3,8 bis pH 7. Sie liegen meistens jedoch bei pH 4,5, die Halbwertsbreite meist bei 1.

Die Pufferschwerpunkte der phenolischen Gruppen μ_p bewegen sich zwischen pH 8,3 und 13,2. Die meisten lagen bei pH 11. Die Halbwertsbreiten schwankten im Allgemeinen um 1.

Herkunft und Zusammensetzung der Huminstoffe haben keinen Einfluss auf die Lage und Halbwertsbreite der Pufferschwerpunkte.

3.1.4.5. Bestimmung thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe des Metal Ion Charge Neutralisation (MICN) Modells

Vorteil des MICN-Modells gegenüber den beiden bisher angewandten Modellen ist seine Einfachheit und seine damit verbundene leichte praktische Anwendbarkeit. Bei dem MWG-Modell und dem Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung sind zur Berechnung der Stabilitätskonstanten relativ aufwendige Rechenoperationen (nichtlineare Regressionen) nötig. Das MICN-Modell kommt mit linearer Regression aus.

Bei der Auswertung der Schwermetall-Titrationskurven nach dem MICN-Modell wird, wie bei den anderen Modellen auch, zunächst eine konditionale Komplexstabilitätskonstante bestimmt.

3.1.4.5.1. Berechnung konditionaler Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe des MICN-Modells

Zunächst braucht man für jeden untersuchten Huminstoff, wie in Kapitel 2.4. erklärt, den Wert der Gesamtsäurekapazität (Gacc bzw. PEC = Proton Exchange Capacity), um mit seiner Hilfe für jeden Titrationspunkt die Massenkonzentration der Huminstoffe in Molkonzentrationen umzurechnen, gemäß:

$$[HA_{(z)}]_{total} = \frac{[HA]_{\frac{g}{L}} \cdot PEC}{z} \quad (73)$$

$[HA]_{\frac{g}{L}}$ = Massenkonzentration des Huminstoffs in g/L

PEC = Gesamtsäurekapazität (Proton Exchange Capacity)

z = Ladungszahl des Metallions

Aus der Konzentration der freien Schwermetallionen $[M^{z+}]_{free}$ (mittels ISE und DCTASV bestimmt) und der bekannten Ausgangskonzentration der vorgelegten Schwermetallnitratlösungen $[M^{z+}]_{total}$ wurde der komplexierte Schwermetallionenanteil $[MHA_{(z)}]$ berechnet, gemäß:

$$[MHA_{(z)}] = [M^{z+}]_{total} - [M^{z+}]_{free} \quad (71)$$

Anschließend wurde mit $[M^{z+}]_{free}$ und den Ergebnissen aus Gleichung 71 und 73 für jeden Messpunkt der Faktor F ermittelt nach:

$$F = \frac{[M^{z+}]_{free} [HA_{(z)}]_{total}}{[MHA_{(z)}]} \quad (71a)$$

Über die erhaltenen Wertepaare ($[M^{z+}]_{free}$; F) wurde eine lineare Regression durchgeführt, wobei

$$[M^{z+}]_{free} = LC \cdot F - \frac{1}{K_M} \quad (77)$$

die eingesetzte Regressionsfunktion ist.

LC = Loading Capacity, maximaler Anteil der komplexierbaren Bindungsplätze an der Gesamtkonzentration aller Bindungsplätze:

$$LC = \frac{[MHA_{(z)}]_{max}}{[HA_{(z)}]_{total}} \quad \text{oder} \quad LC = \frac{z[M^{z+}]^*}{(PEC)[HA] \frac{g}{L}} \quad (72)$$

$[M^{z+}]^*$ = maximale Komplexbildung (bei Gleichgewichtseinstellung) ;ist abhängig von pH, Ionenstärke, Metallionenladung, Art des Huminstoffs.

$[HA] \frac{g}{L}$ = Massenkonzentration des Huminstoffs in g/L

PEC = Gesamtsäurekapazität (Proton Exchange Capacity)

z = Ladungszahl des Metallions

LC = Beladungskapazität des Huminstoffs für Schwermetallionen

K_M = konditionale Komplexstabilitätskonstante.

Aus der linearen Regression werden LC (Steigung der Geraden) und $1/K_M$ (Achsenabschnitt) berechnet.

Tabelle 38 zeigt die mit Hilfe des MICN-Modells erhaltenen Ergebnisse für die konditionalen Komplexstabilitätskonstanten, die zugehörigen Beladungskapazitäten (Loading Capacity) sowie die aus den Säure-Base-Titrationen erhaltenen Gesamtsäurekapazitäten (Proton Exchange Capacity, PEC) zunächst für die Vergleichssubstanz EDTA.

Tabelle 38: Gesamtsäurekapazität, Stabilitätskonstanten und Beladungskapazitäten (Loading Capacity) für EDTA aus dem MICN-Modell

Probe	Gacc [$\mu\text{mol/g}$]	Log kond. Stabilitäts- konstante mittels DCTASV	Beladungs- kapazität mittels DCTASV	Log kond. Stabilitäts- konstante mittels ISE	Beladungs- kapazität mittels ISE
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001					
EDTA, Cu ²⁺ : 3,82 $\mu\text{mol/L}$	6.13	7.02 \pm 0.00 *	0.51 \pm 0.02	7.05 \pm 0.19	0.62 \pm 0.11
EDTA, Cu ²⁺ : 7,63 $\mu\text{mol/L}$	6.13	6.65 \pm 0.75	0.52 \pm 0.02	7.00 \pm 0.31	0.45 \pm 0.01
EDTA, Cu ²⁺ : 15,26 $\mu\text{mol/L}$	6.13	6.22 \pm 0.00 *	0.50 \pm 0.04	5.84 \pm 0.00	0.25 \pm 0.02
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001					
EDTA, Cu ²⁺ : 3,82 $\mu\text{mol/L}$	6.13	6.604 \pm 0.27	0.539 \pm 0.02	6.919 \pm 0.40	0.586 \pm 0.05
EDTA, Cu ²⁺ : 7,63 $\mu\text{mol/L}$	6.13	6.284 \pm 0.39	0.469 \pm 0.05	7.008 \pm 0.43	0.488 \pm 0.09
EDTA, Cu ²⁺ : 15,26 $\mu\text{mol/L}$	6.13	4.892 \pm 0.46	1.005 \pm 0.22	6.415 \pm 0.47	0.696 \pm 0.06
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	7.15 \pm 0.00 *	0.52 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	7.77 \pm 0.00 *	0.51 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	-	0.52 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	5.70 \pm 0.00 *	0.55 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	-	0.43 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	-	0.44 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Pb ²⁺ :2,35 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	7.07 \pm 0.00 *	0.57 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	8.13 \pm 0.00 *	0.51 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	-	0.37 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ :4,45 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	7.09 \pm 0.00 *	1.22 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	7.17 \pm 0.00 *	1.05 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	6.97 \pm 0.00 *	1.18 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd ²⁺ :4,45 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	7.00 \pm 0.00 *	1.14 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	7.04 \pm 0.00 *	1.16 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	7.02 \pm 0.00 *	1.20 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Die Log-Werte der konditionalen Stabilitätskonstanten der Komplexbildung von Kupferionen mit EDTA lagen mit $6,57 \pm 0,71$ dicht beieinander. Die Variation der

Ionenstärke und des pH-Werts hatten keinen nennenswerten Effekt auf ihren Wert. Die Werte der Loading Capacity schwankten um $0,53 \pm 0,15$.

Bei der Komplexierung von Bleiionen mit EDTA bewegten sich die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten um $7,06 \pm 0,75$. Bei pH 6,71 konnten keine verwertbaren Messergebnisse erhalten werden, da vermutlich Bleihydroxidbildung die Verfolgung der Konzentration der freien Bleiionen mittels DCTASV verhinderte. Bei der Variation der Ionenstärke wurde kein Effekt auf die Größe der konditionalen Komplexstabilitätskonstante festgestellt. Bei der Reaktion von EDTA mit Bleiionen lag die Loading Capacity bei $0,48 \pm 0,10$. (Hinweis: Keine Literaturwerte bekannt)

Bei der Komplexierung von Cadmiumionen mit EDTA schwankten die Log-Werte der konditionalen Stabilitätskonstanten um $7,05 \pm 0,07$. Variation von pH-Wert und der Ionenstärke hatten keinen Einfluß. Die Loading Capacity bewegte sich um $1,16 \pm 0,06$.

Tabelle 39 listet die mit Hilfe des MICN-Modells erhaltenen Ergebnisse für die konditionalen Komplexstabilitätskonstanten bzw. die zugehörigen Beladungskapazitäten (Loading Capacity), sowie die aus den Säure-Base-Titrationen erhaltenen Gesamtsäurekapazitäten (Proton Exchange Capacity, PEC) für die untersuchten Huminstoffe auf.

Tabelle 39: Gesamtsäurekapazität, Stabilitätskonstanten und Beladungskapazitäten (Loading Capacity) für die untersuchten Huminstoffe aus dem MICN-Modell

Probe	Gacc [µmol/g]	Log kond. Stabilitäts- konstante mittels DCTASV	Beladungs- kapazität mittels DCTASV	Log kond. Stabilitäts- konstante mittels ISE	Beladungs- kapazität mittels ISE
Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} : 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
Aldrich I = 0,0001	4.77	5.25 ± 0.22	0.20 ± 0.01	n.g.	n.g.
Aldrich, I = 0,1	4.77	5.19 ± 0.05	0.26 ± 0.01	n.g.	n.g.
Aldrich, I = 0,35	4.77	5.16 ± 0.26	$0.26 \pm 0.00^*$	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} : 7,63 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
Aldrich I = 0,0001	4.77	5.56 ± 0.26	$0.046 \pm 0.00^*$	n.g.	n.g.
Aldrich, I = 0,1	4.77	5.64 ± 0.18	$0.054 \pm 0.00^*$	n.g.	n.g.
Aldrich, I = 0,35	4.77	5.83 ± 0.26	$0.052 \pm 0.00^*$	n.g.	n.g.
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001					
HSBASF, Cu^{2+} , 3,82 µmol/L	5.49	5.78 ± 0.21	0.19 ± 0.03	6.83 ± 0.20	0.20 ± 0.02

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f = 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung

Probe	Gacc [µmol/g]	Log kond. Stabilitäts- konstante mittels DCTASV	Beladungs- kapazität mittels DCTASV	Log kond. Stabilitäts- konstante mittels ISE	Beladungs- kapazität mittels ISE
HSBASF, Cu ²⁺ , 7,63 µmol/L	5.49	5.48± 0.08	0.20± 0.02	6.14± 0.15	0.05± 0.01
HSBASF, Cu ²⁺ , 15,26 µmol/L	5.49	5.61± 0.72	0.16± 0.32	6.47± 0.59	0.11± 0.00
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH =5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001					
HSBASF, Cu ²⁺ , 3,82 µmol/L	5.49	5.70± 0.00 *	-	6.35± 0.06	0.179± 0.01
HSBASF, Cu ²⁺ , 7,63 µmol/L	5.49	5.43± 0.14	0.20± 0.02	6.08± 0.09	0.17± 0.01
HSBASF, Cu ²⁺ , 15,26 µmol/L	5.49	6.53± 0.03	0.73± 0.04	6.00± 0.49	0.15± 0.02
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen N-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
FS 23, N : 1,08 %	8.47	6.00± 0.14	0.10± 0.00	6.73± 0.00 *	0.08± 0.00 *
FS 26, N : 0,85 %	7.44	5.49± 0.22	0.20± 0.03	5.89± 0.52	0.11± 0.02
FS 27, N : 0,85 %	8.68	5.76± 0.02	0.067± 0.01	6.15± 0.29	0.05± 0.00 *
HS 22, N : 7,1 %	8.99	6.54± 0.00 *	0.216± 0.03	6.80± 0.00 *	0.15± 0.01
HS 25, N : 2,11 %	6.05	6.18± 0.23	0.208± 0.01	6.52± 0.00 *	0.06± 0.09
HS 28, N : 1,03 %	10.20	6.02 0.20	0.15 0.01	6.38 0.15	0.08 0.01
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen S-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
HSBASF, S : 0 %	5.49	5.98± 0.16	0.14± 0.00 *	6.23± 0.32	0.14± 0.01
HS 6, S : 6,65 %	7.47	6.89± 1.18	0.14± 0.01	6.71± 0.00 *	0.14± 0.01
HS 20, S : 1,85 %	8.73	6.23± 0.12	0.07± 0.00 *	6.33± 0.65	0.08± 0.01
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen COOH-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
FS 1, COOH: 4,94mmol/g	6.52	5.88± 0.28	0.07± 0.01	5.79± 0.14	0.10± 0.01
FS 7, COOH: 2,97 mmol/g	6.08	5.71± 0.18	0.06± 0.01	6.50± 0.00 *	0.04± 0.00 *
HS 1B, COOH: 6,39 mmol/g	10.20	6.05± 0.12	0.05± 0.00 *	6.57± 0.61	0.05± 0.00 *
HS 8, COOH: 4,08 mmol/g	9.80	6.02± 0.10	0.05± 0.00 *	6.70± 0.53	0.05± 0.00 *
HS 11, COOH: 3,9 mmol/g	9.60	5.65± 0.12	0.05± 0.01	6.29± 0.34	0.03± 0.00 *
HS 12, COOH: 2,7 mmol/g	6.40	6.08± 0.09	0.03± 0.00 *	6.18± 0.29	0.02± 0.00 *

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung:

Probe	Gacc [$\mu\text{mol/g}$]	Log kond. Stabilitäts- konstante mittels DCTASV	Beladungs- kapazität mittels DCTASV	Log kond. Stabilitäts- konstante mittels ISE	Beladungs- kapazität mittels ISE
Titration mit Lösungen natürlicher Huminstoffe, Vorlage: Cu^{2+} -Konz.: $7,63 \mu\text{mol/L}$, $\text{pH} = 6,71$ (Phosphat-Puffer) $I = 0,0001$					
HS Roth	3.92	6.09 ± 0.26	0.24 ± 0.01	$6.73 \pm 0.00^*$	0.14 ± 0.01
HS Aldrich	4.77	6.19 ± 0.17	0.14 ± 0.01	6.32 ± 0.33	0.14 ± 0.01
HOFA	6.11	5.92 ± 0.31	0.09 ± 0.01	6.06 ± 0.11	$0.08 \pm 0.00^*$
OR05KR	1.54	5.75 ± 0.04	$0.14 \pm 0.00^*$	6.19 ± 0.45	0.10 ± 0.01
OR15BD	0.09	$6.38 \pm 0.00^*$	3.59 ± 0.39	5.96 ± 0.31	2.66 ± 0.26
OR19GL	-	-	-	-	-

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für $P=95\%$, $f=14$

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Bei der Komplexierung von Kupferionen mit der natürlichen Huminsäure Aldrich streuten die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten um $5,44 \pm 0,28$. Eine Variation der Ionenstärke und des pH-Werts führte zu keinem nennenswerten Effekt. Literaturwerte liegen für pH 5 bei $5,06 \pm 0,07$ und für pH 6 bei $5,19 \pm 0,08$ [110]. Die in dieser Untersuchung erhaltenen Werte sind also recht nahe an den Literaturwerten.

Bei den Titrations mit Bleinitrat- bzw. Cadmiumnitratlösung führte das MICN-Modell zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

Die Loading Capacity streute bei pH 6,71 um $0,24 \pm 0,04$, bei pH 5,1 um $0,05 \pm 0,01$.

Die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten aus den Titrations von Kupfernitratlösungen mit dem Huminstoff HSBASF, die mittels DCTASV bestimmt wurden, lagen sehr dicht beieinander und schwankten um $5,75 \pm 0,40$. Die Loading Capacity lag bei $0,29 \pm 0,249$.

Die Log-Werte der konditionalen Stabilitätskonstanten, die mittels ISE erhalten wurden, bewegten sich um $6,31 \pm 0,31$ und waren damit höher als die mittels DCTASV bestimmten Werte. Adsorption von Huminstoff führte zu einer teilweisen Blockierung der Elektrodenoberfläche. Die Loading Capacity streute um $0,14 \pm 0,05$. Es war kein Zusammenhang zwischen Konzentrations- bzw. pH-Wertänderung und der Größe der konditionalen Konstanten zu erkennen.

Die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten der Modellsubstanzen, bei denen sich der Stickstoffgehalt ändert, bewegten sich aus beiden Methoden ermittelt um $6,2 \pm 0,4$. Der Mittelwert der Loading Capacity aus den mittels DCTASV gewonnenen Daten errechnete sich zu $0,15 \pm 0,06$. der Mittelwert der Loading Capacity aus den mittels ISE erhobenen Daten lag bei $0,09 \pm 0,04$. Der

Stickstoffgehalt der Modellsubstanzen stand in keinem Zusammenhang mit der Größe der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten.

Die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten für die Modellsubstanzen, bei denen der Schwefelgehalt variiert wurde, streuten aus beiden Methoden ermittelt um $6,39 \pm 0,34$. Die Loading Capacity bewegte sich um $0,12 \pm 0,03$. Der Schwefelgehalt stand in keinem Zusammenhang zu der Größe der konditionalen Stabilitätskonstanten.

Bei den natürlichen Huminstoffen lagen die Log-Werte der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten sehr dicht beieinander und bewegten sich aus beiden Methoden ermittelt um $6,16 \pm 0,28$. Die Probe OR19GL war nach dem MICN-Modell nicht auswertbar. Die Loading Capacity streute um $0,13 \pm 0,05$. Für den Oderhuminstoff OR15BD wurde kein sinnvolles Ergebnis für die Loading Capacity erhalten. Bei OR19GL waren die Daten nicht nach dem MICN-Modell auswertbar. Dies lag vermutlich an der heterogenen Zusammensetzung dieser aus Wasserproben der Oder mittels Ultrafiltration gewonnenen Huminstoffe, denn auch Fremdstoffe wie Tonminerale, Proteine usw. waren in der mittels Ultrafiltration abgetrennten „Huminstofffraktion“ enthalten, so dass die im MICN-Modell geforderte Bedingung, dass genau zwei Protonen pro Bindungsplatz bei der Komplexbildung eines Cu^{2+} -Kations verdrängt werden, nicht zutraf.

3.1.4.5.2. Überführung konditionaler Komplexstabilitätskonstanten in thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten im MICN-Modell

Bei der Berechnung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten nach dem MICN-Modell werden die Protonierungsgleichgewichte und der pH-Wert nicht mehr berücksichtigt, da durch die Einführung der Loading Capacity (Kapitel 2.4.4.1.) gemäß

$$LC = \frac{[MHA_{(z)}]_{\max}}{[HA_{(z)}]_{\text{total}}} \quad \text{oder} \quad LC = \frac{z[M^{z+}]^*}{(PEC)[HA] \frac{\text{g}}{\text{L}}} \quad (72)$$

$[M^{z+}]^*$ = maximale Komplexierung bei Gleichgewichtseinstellung ; Sie ist abhängig von pH, Ionenstärke, Metallionenladung, Art des Huminstoffs.

$[HA] \frac{\text{g}}{\text{L}}$ = Massenkonzentration des Huminstoffs in g/L

PEC = Gesamtsäurekapazität (Proton Exchange Capacity)

z = Ladungszahl des Metallions

LC = Beladungskapazität des Huminstoffs für Schwermetallionen

nur der Anteil der tatsächlich zur Komplexierung zur Verfügung stehenden protonierbaren Gruppen in die Berechnung der Komplexstabilitätskonstante eingeht.

Um aus den konditionalen Komplexstabilitätskonstanten die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante zu erhalten, wurden wie bei den vorherigen Modellen die Konkurrenzkomplexbildung durch Einführung von β -Werten (Kapitel 3.1.4.2.1.2.) berücksichtigt gemäß:

$$K = K_M \beta \quad (48b)$$

K = konditionale Komplexstabilitätskonstante nach dem MICN-Modell

K_M = thermodynamische Komplexstabilitätskonstante

Es wurden die in Tabelle 24 aufgelisteten β -Werte angewendet:

Tabelle 24: Log β -Werte der untersuchten Schwermetallionen für die in Konkurrenz vorliegenden Anionen

Phoshat	Ionenstärke	Cu(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂
	0.000	0.126	0.130	0.128
	0.100	0.126	0.199	0.165
	0.350	0.126	0.342	0.250
Acetat	Ionenstärke	Cu(NO ₃) ₂	Pb(NO ₃) ₂	Cd(NO ₃) ₂
	0.000	0.132	0.526	0.009
	0.100	0.132	0.555	0.057
	0.350	0.132	0.624	0.163

Tabelle 40 fasst die Ergebnisse der mit Hilfe von Gleichung 48b aus den in Tabelle 38 aufgelisteten konditionalen Konstanten und den in Tabelle 24 stehenden β -Werten berechneten thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für die Vergleichssubstanz EDTA zusammen.

Tabelle 40: Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten für EDTA mit Hilfe des MICN-Modells

Probe	Gacc [$\mu\text{mol/g}$]	Log thermodyn. Stabilitäts- konstante mittels DCTASV	Beladungs- kapazität mittels DCTASV	Log thermodyn. Stabilitäts- konstante mittels ISE	Beladungs- kapazität mittels ISE
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001					
EDTA, Cu^{2+} : 3,82 $\mu\text{mol/L}$	6.13	7.15 \pm 0.00	0.51 \pm 0.02	7.17 \pm 0.19	0.62 \pm 0.11
EDTA, Cu^{2+} : 7,63 $\mu\text{mol/L}$	6.13	6.77 \pm 0.75	0.52 \pm 0.02	7.13 \pm 0.31	0.45 \pm 0.01
EDTA, Cu^{2+} : 15,26 $\mu\text{mol/L}$	6.13	6.35 \pm 0.00	0.50 \pm 0.04	5.97 \pm 0.00	0.25 \pm 0.02
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit EDTA, pH = 5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001					
EDTA, Cu^{2+} : 3,82 $\mu\text{mol/L}$	6.13	6.74 \pm 0.27	0.54 \pm 0.02	7.05 \pm 0.39	0.59 \pm 0.05
EDTA, Cu^{2+} : 7,63 $\mu\text{mol/L}$	6.13	6.42 \pm 0.39	0.47 \pm 0.05	7.14 \pm 0.43	0.49 \pm 0.09
EDTA, Cu^{2+} : 15,26 $\mu\text{mol/L}$	6.13	5.02 \pm 0.46	1.00 \pm 0.22	6.55 \pm 0.46	0.70 \pm 0.06
Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} : 7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	7.27 \pm 0.00 *	0.52 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	7.90 \pm 0.00 *	0.51 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	-	0.52 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cu^{2+} : 7,63 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	5.84 \pm 0.00 *	0.55 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	-	0.43 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	-	0.44 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Pb^{2+} : 2,35 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	7.60 \pm 0.00 *	0.57 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	8.69 \pm 0.00 *	0.51 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	-	0.37 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd^{2+} : 4,45 $\mu\text{mol/L}$, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	7.21 \pm 0.00 *	1.22 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	7.33 \pm 0.00 *	1.05 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	7.22 \pm 0.00 *	1.18 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cd^{2+} : 4,45 $\mu\text{mol/L}$, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
EDTA, I = 0,0001	6.13	7.01 \pm 0.00 *	1.14 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,1	6.13	7.10 \pm 0.00 *	1.16 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.
EDTA, I = 0,35	6.13	7.19 \pm 0.00 *	1.20 \pm 0.00 *	n.g.	n.g.

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Die Log-Werte der thermodynamischen Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Kupferionen mit EDTA lagen mit $6,63 \pm 0,77$ dicht beieinander. Die Variation der Ionenstärke und des pH-Werts hatte erwartungsgemäß keinen nennenswerten Effekt auf ihren Wert. Die Werte der Loading Capacity schwankten um $0,53 \pm 0,15$.

Für die Komplexierung von Bleinitrat mit EDTA bewegten sich die Log-Werte der thermodynamischen Stabilitätskonstanten um $8,14 \pm 0,77$. Die Loading Capacity lag bei $0,48 \pm 0,10$. Bei pH 6,71 konnten keine verwertbaren Messergebnisse erhalten werden, da vermutlich Bleihydroxidbildung die Verfolgung der Konzentration der freien Bleiionen mittels DCTASV verhinderte. Bei der Variation der Ionenstärke ergab sich kein Effekt auf die Größe der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstante.

Für die Komplexierung von Cadmiumionen mit EDTA schwankten die Log-Werte der thermodynamischen Stabilitätskonstanten um $7,18 \pm 0,11$, die Loading Capacity bei $1,16 \pm 0,06$. Variation von pH-Wert und Ionenstärke haben keinen Einfluß.

Im Vergleich zu Literaturwerten sind die gefundenen thermodynamischen Stabilitätskonstanten um bis zu 10 Größenordnungen geringer (Lit.: Cu^{2+} : 18,8 ; Pb^{2+} : 18,04 ; Cd^{2+} : 16,46 [19]). Die Abweichungen sind dadurch zu erklären, dass die Modellannahmen für die Komplexierung mit EDTA nicht zutreffen. Bei dem Metal Ion Charge Neutralisation Modell wird während der Komplexierungsreaktion die gleiche Anzahl an Protonenbindungsplätzen besetzt wie das Metallkation positive Ladungen besitzt. Innerhalb des MICN-Modells erscheint eine Loading Capacity von 0,5 plausibel: EDTA besitzt 4 Protonenbindungsplätze, von denen zwei einem Bindungsplatz für Schwermetallionen entsprechen. EDTA müsste also zwei Schwermetallbindungsplätze pro Molekül besitzen. Es wird aber nur ein Schwermetallion pro Molekül komplexiert, was der Hälfte der nach dem MICN-Modell theoretisch vorhandenen Schwermetallionenbindungsplätze entspricht.

Die Einführung von weitergehenden Korrekturfaktoren ist nicht möglich, da in dem MICN-Modell durch die Loading Capacity der pH-Einfluß kompensiert wird. Dabei definiert das MICN-Modell nicht, ob die zur Komplexierung zur Verfügung stehenden Bindungsplätze teilweise protoniert sind oder nicht. Die tatsächlich vorliegenden Protonierungsgleichgewichte werden also von dem Modell ignoriert und können daher nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 41 fasst die Ergebnisse der mit Hilfe von Gleichung 48b aus den in Tabelle 39 aufgelisteten konditionalen Konstanten und den in Tabelle 24 stehenden β -Werten berechneten thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für die untersuchten Huminstoffe zusammen.

Tabelle 41: Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten für die untersuchten Huminstoffe mit Hilfe des MICN-Modells

Probe	Gacc [µmol/g]	Log thermodyn. Stabilitäts- konstante mittels DCTASV	Beladungs- kapazität mittels DCTASV	Log thermodyn. Stabilitäts- konstante mittels ISE	Beladungs- kapazität mittels ISE
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer)					
Aldrich I = 0,0001	4.77	5.37± 0.22	0.20± 0.01	n.g.	n.g.
Aldrich, I = 0,1	4.77	5.32± 0.05	0.26± 0.01	n.g.	n.g.
Aldrich, I = 0,35	4.77	5.29± 0.26	0.267± 0.00 *	n.g.	n.g.
Variation der Ionenstärke: Cu ²⁺ :7,63 µmol/L, pH = 5,1 (Acetat-Puffer)					
Aldrich I = 0,0001	4.77	5.69± 0.26	0.05± 0.00 *	n.g.	n.g.
Aldrich, I = 0,1	4.77	5.78± 0.18	0.05± 0.00 *	n.g.	n.g.
Aldrich, I = 0,35	4.77	5.96± 0.26	0.05± 0.01	n.g.	n.g.
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer), I = 0,0001					
HSBASF, Cu ²⁺ , 3,82 µmol/L	5.49	5.901 ±0.20	0.19 ±0.03	6.96 ±0.20	0.20 ±0.02
HSBASF, Cu ²⁺ , 7,63 µmol/L	5.49	5.606 ±0.08	0.20 ±0.02	6.27 ±0.15	0.05 ±0.01
HSBASF, Cu ²⁺ , 15,26 µmol/L	5.49	5.739 ±0.72	0.10 ±0.32	6.59 ±0.59	0.11 ±0.00 *
Variation der Kupferionenkonzentration in den Vorlagen bei Titration mit HSBASF, pH =5,1 (Acetat-Puffer), I = 0,0001					
HSBASF, Cu ²⁺ , 3,82 µmol/L	5.49	5.84 ±0.00 *	-	6.48 ±0.06	0.17 ±0.01
HSBASF, Cu ²⁺ , 7,63 µmol/L	5.49	5.56 ±0.14	0.20 ±0.02	6.21 ±0.09	0.17 ±0.01
HSBASF, Cu ²⁺ , 15,26 µmol/L	5.49	6.66 ±0.03	0.73 ±0.04	6.14 ±0.49	0.15 ±0.02
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen N-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
FS 23, N : 1,08 %	8.47	6.137± 0.14	0.10± 0.00 *	6.86± 0.00 *	0.08± 0.00 *
FS 26, N : 0,85 %	7.44	5.61± 0.22	0.20± 0.03	6.02± 0.52	0.11± 0.02
FS 27, N : 0,85 %	8.68	5.76± 0.02	0.06± 0.01	6.27± 0.29	0.05± 0.00 *
HS 22, N : 7,1 %	8.99	6.66± 0.00 *	0.21± 0.03	6.92± 0.00 *	0.15± 0.01
HS 25, N : 2,11 %	6.05	6.31± 0.23	0.20± 0.01	6.65± 0.00 *	0.06± 0.09
HS 28, N : 1,03 %	10.20	6.14± 0.20	0.15 0.01	6.51 0.15	0.08 0.01
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen S-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 µmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
HSBASF, S : 0 %	5.49	6.10± 0.16	0.14± 0.00 *	6.35± 0.32	0.14± 0.01
HS 6, S : 6,65 %	7.47	7.01± -1.18	0.14± 0.01	6.83± 0.00 *	0.14± 0.01
HS 20, S : 1,85 %	8.73	6.35± 0.12	0.07± 0.00 *	6.45± 0.65	0.08± 0.01

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f= 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Fortsetzung

Probe	Gacc [μmol/g]	Log thermodyn. Stabilitäts- konstante mittels DCTASV	Beladungs- kapazität mittels DCTASV	Log thermodyn. Stabilitäts- konstante mittels ISE	Beladungs- kapazität mittels ISE
Titration mit Lösungen von Huminstoffmodellen unterschiedlichen COOH-Gehalts, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 μmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
FS 1, COOH: 4,94mmol/g	6.52	6.00 ±0.28	0.08 ±0.01	5.92 ±0.15	0.10 ±0.01
FS 7, COOH: 2,97 mmol/g	6.08	5.84 ±0.18	0.06 ±0.01	6.63 ±0.00 *	0.04 ±0.00 *
HS 1B, COOH: 6,39 mmol/g	10.20	6.18 ±0.12	0.05 ±0.00 *	6.70 ±0.61	0.05 ±0.00 *
HS 8, COOH: 4,08 mmol/g	9.80	6.15 ±0.10	0.05 ±0.00 *	6.83 ±0.53	0.05 ±0.00 *
HS 11, COOH: 3,9 mmol/g	9.60	5.78 ±0.12	0.05 ±0.01	6.42 ±0.34	0.03 ±0.00 *
HS 12, COOH: 2,7 mmol/g	6.40	6.20 ±0.09	0.03 ±0.01	6.30 ±0.29	0.02 ±0.00 *
Titration mit Lösungen natürlicher Huminstoffe, Vorlage: Cu ²⁺ -Konz.: 7,63 μmol/L, pH = 6,71 (Phosphat-Puffer) I = 0,0001					
HS Roth	3.92	6.22± 0.26	0.24± 0.01	6.86± 0.00 *	0.14± 0.01
HS Aldrich	4.77	6.32± 0.17	0.14± 0.01	6.44± 0.33	0.14± 0.01
HOFA	6.11	6.04± 0.31	0.09± 0.01	6.19± 0.11	0.08± 0.00
OR05KR	1.54	5.87± 0.04	0.14± 0.00 *	6.31± 0.45	0.10± 0.01
OR15BD	0.09	6.51± 0.00 *	3.59± 0.39	6.08± 0.31	2.66± 0.26
OR19GL	-	-	-	-	-

- : Keine auswertbaren Daten erhalten ; n.g.: nicht vermessen ;

Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P=95 %, f = 14

* : Rundungsergebnis aufgrund kleiner Fehler

Bei der Komplexierung von Kupferionen mit der natürlichen Huminsäure Aldrich streuten die Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten um $5,57 \pm 0,28$. Eine Variation der Ionenstärke und des pH-Werts führte zu keinem nennenswerten Effekt. Die entsprechenden Literaturwerte für Komplexierung von Kupferkationen durch die Huminsäure Aldrich liegen für pH 5 bei $5,06 \pm 0,07$ und für pH 6 bei $5,19 \pm 0,08$ [111]. Die in dieser Untersuchung erhaltenen Werte sind also recht nahe an den Literaturwerten. Die Loading Capacity streute bei pH 6,71 um $0,24 \pm 0,04$, bei pH 5,1 um $0,05 \pm 0,01$.

Für die Komplexierung von Blei- und Cadmiumionen führte das MICN-Modell zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Dies lag daran, dass die Verfolgung der Konzentration der entsprechenden freien Schwermetallionen durch Blei- bzw. Cadmiumhydroxidbildung gestört wurde. Diese Verbindungen fielen aus bzw. wurden an den verwendeten Arbeitselektroden beider Methoden (DCTASV bzw. ISE) adsorbiert. Außerdem wurde Cd²⁺ praktisch nicht von der Huminsäure Aldrich komplexiert.

Die Log-Werte der thermodynamischen Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Kupferionen mit dem Huminstoff HSBASF, die mittels DCTASV erhoben wurden, lagen sehr dicht beieinander und schwankten um $5,94 \pm 0,41$. Die Loading Capacity lag bei $0,29 \pm 0,25$.

Die entsprechenden thermodynamischen Stabilitätskonstanten, die mittels ISE erhalten wurden, bewegten sich um $6,44 \pm 0,31$ und waren höher als die mittels DCTASV bestimmten Werte. Vermutlich traten an der Oberfläche der ionenselektiven Elektrode Adsorptionserscheinungen auf. Die Loading Capacity streute um $0,14 \pm 0,05$.

In beiden Fällen war entsprechend der theoretischen Forderung kein Zusammenhang zwischen Konzentrations- bzw. pH-Wertänderung und der Größe der Konstanten zu erkennen.

Die Log-Werte der thermodynamischen Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Kupferionen mit den Modellsubstanzen, bei denen sich der Stickstoffgehalt änderte, bewegten sich um einen Mittelwert von $6,32 \pm 0,41$. Der Mittelwert der Loading Capacity aus den mittels DCTASV gewonnenen Daten errechnete sich zu $0,15 \pm 0,06$. Der Mittelwert der Loading Capacity aus den mittels ISE erhobenen Daten lag bei $0,09 \pm 0,04$. Die Abweichung bei den Ergebnissen für die Loading Capacity aus den ISE-Messungen ist durch Adsorption der stickstoffhaltigen Huminstoffe an die ionenselektive Elektrode zu erklären.

Der Stickstoffgehalt stand in keinem Zusammenhang mit der Größe der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten.

Die Log-Werte der thermodynamischen Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Kupferionen mit den Modellsubstanzen, bei denen der Schwefelgehalt variiert wurde, streuten um $6,52 \pm 0,34$. Die Loading Capacity bewegte sich für beide Methoden um $0,12 \pm 0,03$. Der Schwefelgehalt stand in keinem Zusammenhang zu der Größe der thermodynamischen Stabilitätskonstanten.

Die Log-Werte der thermodynamischen Stabilitätskonstanten für die Komplexierung von Kupferionen mit den natürlichen Huminstoffen lagen sehr dicht beieinander und bewegten sich um $6,28 \pm 0,28$. Die Loading Capacity streute um $0,13 \pm 0,05$. Die Probe OR19GL war nach dem MICN nicht auswertbar. Für den Oderhuminstoff OR15BD wurde kein sinnvolles Ergebnis für die Loading Capacity erhalten. Bei OR19GL waren die Daten nicht nach dem MICN-Modell auswertbar. Dies lag vermutlich an der heterogenen Zusammensetzung dieser aus Wasserproben der Oder mittels Ultrafiltration gewonnenen Huminstoffe. Sie enthielten Fremdsbstanzanzen wie Tonminerale, Proteine u. a., so dass die im MICN-Modell

geforderte Bedingung, dass genau zwei Protonen pro Bindungsplatz bei der Komplexierung eines Cu^{2+} -Kations verdrängt werden, nicht zutrifft.

3.2. Untersuchungen von Proben aus dem Muldesystem

Auf die Mobilität und das Transportverhalten von Schwermetallionen hat neben vorhandenen Komplexbildnern, wie z.B. Huminstoffen, vor allem ihre Oxidationsstufe einen großen Einfluss. Aus diesem Grund ist die selektive Bestimmung der Oxidationsstufe von Schwermetallen zur Charakterisierung ihres Transportverhaltens von großer Bedeutung.

Vorraussetzung für eine derartige Speziation ist, dass die eingesetzte Analysenmethode bzw. die vorgeschaltete Probenvorbereitung des angewandten Analysenverfahrens die nachzuweisende Oxidationsstufe selektiv erfasst, ohne massiv in bestehende Gleichgewichte einzugreifen.

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Vorhabens „Naturnahe Schadstoffrückhaltung im Muldesystem“ wurden bei der ersten Probennahme an jeweils einer Stelle der Zwickauer, Freiburger und Vereinigten Mulde Wasser- und Sedimentproben genommen. Zusätzlich erfolgte untertage im Lehrbergwerk bei Freiberg die Beprobung von ausgewählten Bergwerkswässern. Während einer zweiten Probennahme wurden an verschiedenen Stellen im Bergwerk dort abgelagerte bzw. gebildete Feststoffe beprobt. In dieser Arbeit wurden Speziationsuntersuchungen für Eisen, Arsen und Uran in der wässrigen Phase der genommenen Proben vorgenommen. Die Speziationsuntersuchungen in den Sedimenten wurden in anderen Arbeiten durchgeführt. [112] [113]

Tabelle 42 listet die Proben auf, die den Speziationsuntersuchungen für Eisen, Arsen und Uran unterzogen wurden.

Tabelle 42: Probennahmen und dabei entnommene Proben

Probenbezeichnung	Fluss / Bergwerk	Ortsbeschreibung	Probenart
VM 04_01	Vereinigte Mulde	Muldenbrücke Bad Düben	Wasser/Sediment
ZM 04_01	Zwickauer Mulde	Muldenbrücke Sermuth	Wasser/Sediment
FM 04_01	Freiberger Mulde	Oberhalb Muldenbrücke Erln	Wasser/Sediment
FW 04_01	Lehrbergwerk	Fallwasser	Wasser
RW 04_01	Lehrbergwerk	Rotes Wasser	Wasser

Probenbezeichnung	Fluss / Bergwerk	Ortsbeschreibung	Probenart
RZS 04_01	Lehrbergwerk	Reiche Zeche-Schacht	Wasser
PN 1 (RW 07_01)	Lehrbergwerk	Rotes Wasser	Wasser/Sediment
PN 5	Lehrbergwerk	Geharnischt Männer Spat am Kreuz HauptStolln Umbruch	Wasser/Sediment
PN 12 (FW 07_01)	Lehrbergwerk	Fallwasser	Wasser/ grauweißes Sediment
PN 13 (RZS 07_01)	Lehrbergwerk	Reiche-Zeche-Schacht	Wasser/ orangebraunes Sediment

3.2.1. Bestimmung der Oxidationsstufen von Eisen, Arsen und Uran in der gelösten Phase

Unterschiedliche Oxidationsstufen sind insbesondere bei den redoxabhängigen Elementen Eisen, Arsen und Uran zu erwarten. Bei der Bestimmung ihrer Oxidationsstufen mußte gewährleistet sein, dass die Redoxgleichgewichte in den zu vermessenden Proben bei der Probenvorbereitung nicht verändert werden. Elektrochemische Methoden sind für diesen Zweck besonders geeignet. Die zur Berechnung der einzelnen Elementspezies nötigen Gesamtgehalte wurden mittels ICP-MS [110-132] und TRFA [133-143] bestimmt.

3.2.1.1. Speziation von Eisen mittels Solochrom RS-Verfahren

Die Unterscheidung der Oxidationsstufen des Eisens wurde mit Hilfe der adsorptiven kathodischen Stripping Voltammetrie (AdsCSV) durchgeführt. Dabei wird selektiv Fe^{3+} mit Solochrom RS komplexiert, kathodisch an einen Quecksilbertropfen angereichert und nach Umpolung in kathodischer Richtung zersetzt. Zur Speziation wurden die zu untersuchenden Proben einmal unter Ausschluss von Sauerstoff (auch bei der Probenvorbereitung unter Schutzgas) und ein zweites Mal vollständig aufoxidiert (30 min. Rühren bei Luftdurchfluss) vermessen. Aus der Differenzbildung

der Werte kann auf den Fe(II)-Gehalt geschlossen werden. Da die Proben ohne Abtrennung der natürlich vorhandenen organischen Bestandteile (Vermeidung der Veränderung der Redoxgleichgewichte) vermessen wurden, lag die Nachweisgrenze nach DIN 32625 für die AdsCSV relativ hoch bei 24 µg/L (Standardaddition; N = 5) und die relativen Fehler der Messwerte (Vertrauensbereich t-Verteilung, N = 5, P = 95 %) bei etwa bei 20 %, da eventuell störende Bestandteile der Probe, z.B. Organik und oberflächenaktive Bestandteile der Proben, nicht entfernt werden sollten.

3.2.1.1.1. Kalibration und Vorversuche

Nach Kalibrierung des Arbeitsbereichs von 100-500 µg/L und 500-1500 µg/L für Eisen(III) wurden Modellwässer, die mit unterschiedlichen Fe(III)-Gehalten dotiert waren, vermessen, indem zu den zu vermessenden Lösungen (20 mL) 1 mL eines 1 molaren Natriumacetatpuffers (pH = 4,6) und 0,25 mL einer $6 \cdot 10^{-4}$ molaren Solochrom RS -Lösung gegeben wurden.

Der Fe(II)-Gehalt lag in allen vermessenen Modellwässern bei 5 mg/L.

Abbildung 128 zeigt die erhaltenen Analysensignale bei verschiedenen Fe(III)-Gehalten :

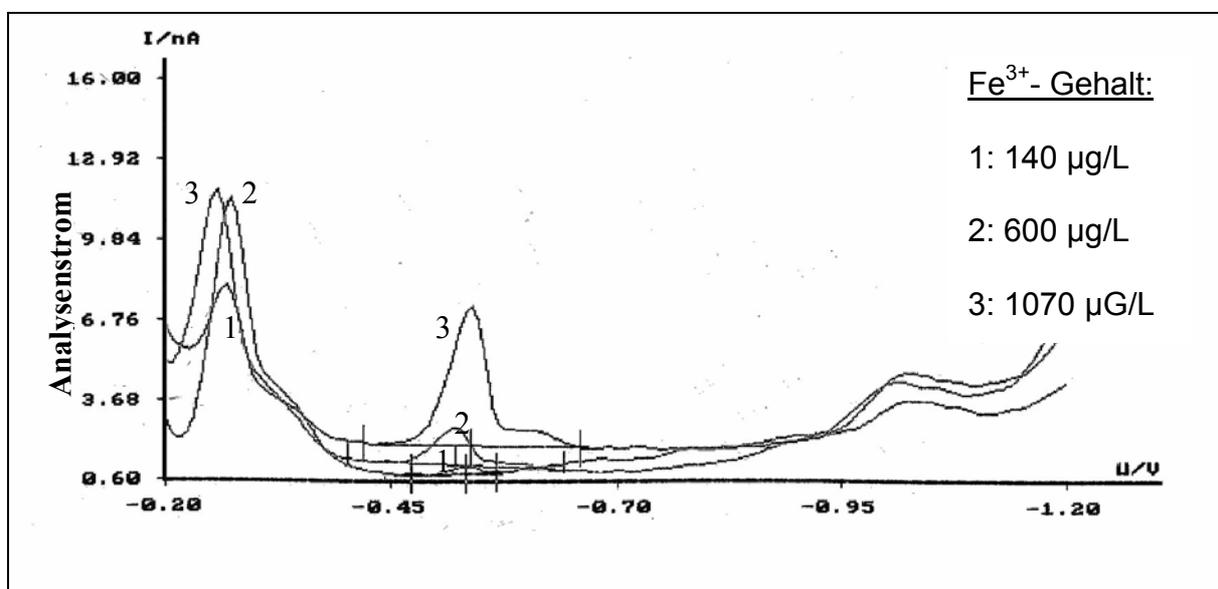


Abbildung 128: Analysensignale bei verschiedenen Fe(III)-Gehalten

Der bei - 300 mV auftretende Reduktionspeak rührt von dem nicht komplexierten Solochrom RS her.

Abbildung 129 zeigt die Signalhöhen der unterschiedlich dotierten Wässer:

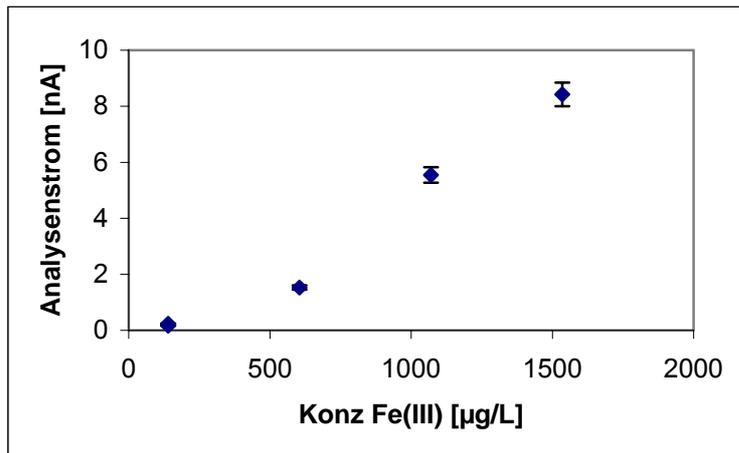


Abbildung 129: Analysensignale unterschiedlich dotierter Modellwässer.

Angegebene Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t -Verteilung für $P = 95\%$, $f=3$

Mit der adsorptionsvoltammetrischen Bestimmung des Fe(III) ließ sich ein großer Konzentrationsbereich abdecken, indem dieser in zwei Arbeitsbereiche eingeteilt wurde. Man erhielt zwei lineare Arbeitsbereiche für 100-500 µg/L und 500-1500 µg/L. Bei höheren Gehalten an Eisen(III) (ab etwa 2 mg/L) war die Bestimmung auf adsorptionsvoltammetrischem Wege nicht mehr möglich, da die mit dem Solochrom RS-Eisenkomplex beladene Oberfläche des Quecksilbertropfens auch bei geringen Anreicherungszeiten vollbesetzt war und damit keine ausreichende Reproduzierbarkeit gegeben war.

3.2.1.1.2. Ergebnisse

In Tabelle 43 sind Ergebnisse aus der Bestimmung des Gesamtgehalts des Eisen mittels ICP-MS, TRFA bzw AdsCSV (oxidierte Proben: nur noch Fe(III)) sowie die Bestimmung von Fe(III) in Fe(II)/Fe(III)-Gemischen mittels AdsCSV (unbehandelte Proben: Fe(II) und Fe(III) im Gleichgewicht) zusammengefasst.

Tabelle 43: Gehalte des Eisens in den Wasserproben

Probe	Gesamt- gehalt ICP-MS [µg/L]	Gesamt- gehalt TRFA [µg/L]	Fe(III) oxidierte Proben AdsCSV [µg/L]	Fe(III) unbehandelte Proben AdsCSV [µg/L]	Differenz Fe(ox.) – Fe(unbeh.): Fe(II)-Gehalt [µg/L]
FW 04_01	*	84501 ± 24066	87805 ± 23918	85082 ± 26828	0 bei Berücksichtig- ung
RZS 04_01	59 ± 10	64 ± 9	64 ± 23	68 ± 19	des
RW 04_01	5951249 ± 189975	5424822 ± 7626	4947694 ± 1546352	53841677 ± 14171129	Vetrauensbe- reichs
PN 1	8984982 ± 332500	7819495 ± 508253	**	**	
PN 5	374 ± 40	265 ± 69	n.a.	n.a.	-
PN 12	8192 ± 182	n.a.	***	***	
PN 13	*	168 ± 46	n.a.	n.a.	-
FM 04_01	117 ± 14	165 ± 62	n.a.	n.a.	-
VM 04_01	43 ± 7	42 ± 2	< NG (24 µg/L)	< NG (24 µg/L)	-
ZM 04_01	23 ± 25	66 ± 38	< NG (24 µg/L)	< NG (24 µg/L)	-

< NG : Unter der Nachweisgrenze von 24 µg/L. Angegebene Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für P = 95 %, f=3

n.a. : Kein auswertbares Analysensignal (elektrochemisch : Matrix in Form anderer Metallionen und oberflächenaktiver Bestandteile der Probe störte).

* Wegen der ArO-Interferenz wurden keine richtigen Ergebnisse im genannten Konzentrationsbereich erhalten. Außerdem kam es zu Eisenhydroxidausfällungen. Eine Wiederholung der Messung war wegen der Alterung der Probe nicht möglich.

** Der hohe DOC-Gehalt in der Probe PN-1 (25mg/L) führte zu einer teilweisen Blockierung der Quecksilberoberfläche der Arbeitselektrode und damit zu falschen Messwerten.

*** : Durch Zugabe eines Acetatpuffers im Probenvorbereitungsschritt wurde der pH-Wert erhöht und beginnende Eisenhydroxid-Fällung störte die Messung.

Die mittels ICP-MS und TRFA erhaltenen Gesamtgehalte an Eisen liegen in der gleichen Größenordnung wie die mittels AdsCSV bestimmten Fe(III)-Gehalte im ungestörten Gleichgewicht. t-Test (Vergleich zweier Mittelwerte) bzw. F-Test (Vergleich zweier Standardabweichungen) zeigen, dass die Mittelwerte bzw. deren Standardabweichungen der mit verschiedenen Analysenmethoden erhobenen Werte einer Grundgesamtheit angehören, d.h. direkt miteinander vergleichbar sind. Eisen liegt in allen Proben also in der Oxidationsstufe +III vor.

Die Untersuchung der Proben PN-5 und PN-13 lieferte keine brauchbaren Analysensignale auf elektrochemischen Wege, da die Matrixeffekte zu hoch waren.

Die Speziation der Flußwasserproben war wegen der zu niedrigen Eisengehalte nicht möglich.

3.2.1.2. Speziation von As(III)/As(V), Cu_3As_2 -Verfahren

Die Bestimmung der Oxidationsstufen des Arsens wurde mit der *Difference Pulse Cathodic Stripping Voltammetry* (DPCSV) durchgeführt. Dabei wurde in den unbehandelten Proben (Schutzgas) enthaltenes Arsen(III) als Cu_3As_2 am Quecksilbertropfen unter stark schwefelsauren Bedingungen und in Anwesenheit von Ammoniumsulfat abgeschieden und im Bestimmungsschritt zu As(-III) reduziert. Zur Bestimmung des Gesamtarsengehalts wurde As(V) durch Kochen mit Na_2SO_3 zu As(III) reduziert und anschließend in gleicher Weise die Summe As(III) + As(V) bestimmt. Die Nachweisgrenze nach DIN 32625 lag bei $9 \mu\text{g/L}$. Die relativen Schwankungsbreiten (Vertrauensbereich, t-Verteilung, $f = 3$, $P = 95\%$) betragen im Allgemeinen 20 %.

3.2.1.2.1. Vorversuche und Kalibrierung

Nach Kalibrierung des Arbeitsbereichs von $10\text{-}500 \mu\text{g/L}$ wurden Modelllösungen mit unterschiedlichen Arsen(III)-Dotierungen bei Anwesenheit von 4 mg/L Eisen(III) vermessen. Die Arsen(III)-Bestimmung in dem am höchsten dotierten Modellwasser wurde zusätzlich unter Zusatz von As(V) (Konzentration: $200 \mu\text{g/L}$) durchgeführt, um zu überprüfen, ob tatsächlich nur As(III) erfasst wurde. Abbildung 130 zeigt die Analysensignale.

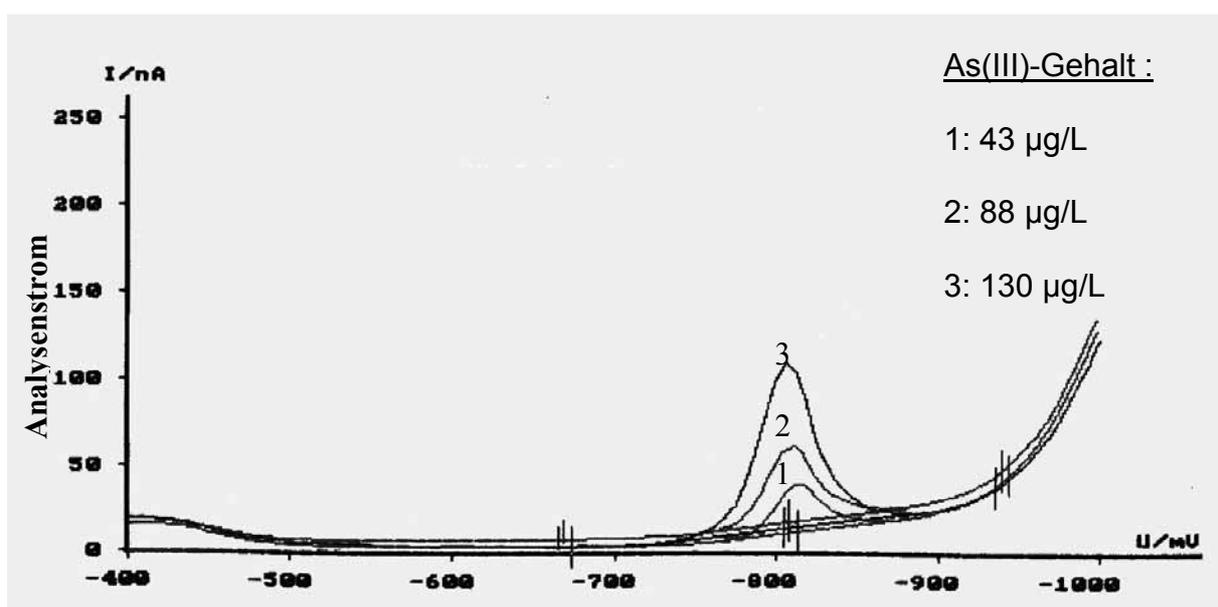


Abbildung 130: Analysensignale bei verschiedenen As(III)-Konzentrationen

Es wurde kein Einfluß durch Fe(III) und As(V) auf die Bestimmung von As(III) festgestellt. Die As(III)-Bestimmung mit Hilfe des Cu_2As_3 -Verfahrens ist damit selektiv. Das Reduktionspotential liegt bei -815 mV (gegen Ag/AgCl).

Abbildung 131 zeigt die Abhängigkeit des Analysenstroms von der As(III)-Konzentration :

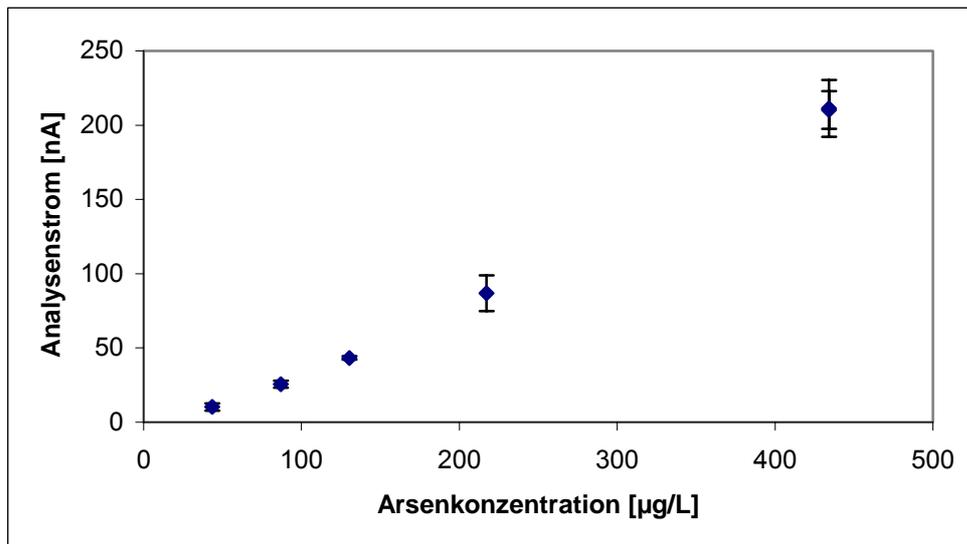


Abbildung 131: Modellwasser mit Eisenmatrix (4 mg/L) und unterschiedlichen As(III)-Gehalten. Angegebene Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung für $P = 95\%$, $f=3$

Das Verfahren arbeitet in einem Arbeitsbereich von $10 \mu\text{g/L} - 500 \mu\text{g/L As}^{3+}$ linear.

3.2.1.2.2. Ergebnisse

In Tabelle 44 sind die mittels ICP-MS, TRFA bzw. AdsCSV (reduzierte Proben) erhaltenen As-Gesamtgehalte, sowie die mittels AdsCSV in den unbehandelten Proben erhaltenen, im Gleichgewicht stehenden As(III)-Gehalte zusammengefasst.

Tabelle 44: Arsengehalte in den Wasserproben

Probe :	Gesamt- gehalt ICP-MS [µg/L]	Gesamtgehalt TRFA [µg/L]	As(III) DPCSV Unbehandelt, [µg/L]	Gesamtgehalt DPCSV Reduziert, [µg/L]	As(V) Differenz, DPCSV [µg/L]
FW 04_01	*	2324 ± 661 **	< NG (9 µg/L)	****	-
RZS 04_01	4 ± 1	13	< NG (9 µg/L)	< NG (9 µg/L)	-
RW 04_01	941483 ± 50000	1170164 ±	< NG (9 µg/L)	941471 ± 230566	941471 ± 230566
PN 1	13222469 ± 39200	< NG(2 µg/L)***	< NG (9 µg/L)	1362098 ± 307112	1362098 ± 307112
PN 5	< NG (2 µg/L)	1 ± 0,6	< NG (9 µg/L)	< NG (9 µg/L)	-
PN 12	< NG (2 µg/L)	< NG (2 µg/L)	< NG (9 µg/L)	< NG (9 µg/L)	-
PN 13	163 ± 7	60 ± 35	n.a.	n.a.	-
FM 04_01	5,01 ± 0,16	6 ± 1	< NG (9 µg/L)	< NG (9 µg/L)	-
VM 04_01	4,41 ± 0,85	6 ± 2	< NG (9 µg/L)	< NG (9 µg/L)	-
ZM 04_01	3,96 ± 0,21	6 ± 5	< NG (9 µg/L)	< NG (9 µg/L)	-

< NG: Unter der Nachweisgrenze von 9 µg/L (AdsCSV) bzw 2 µg/L (TRFA), Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung für f = 5 und P = 95 %

*: Wegen der ArCl-Interferenz wurden keine richtigen Ergebnisse im genannten Konzentrationsbereich erhalten.

** : Bei der Probenpräparation für die TRFA-Mesungen konnte kein genügend dünner amorpher Film präpariert werden.

***: Das Rote Wasser musste mindestens um den Faktor 100 verdünnt werden, damit ein dünner, amorpher Film auf dem Probenträger präpariert werden konnte. Dann lag der Arsengehalt aber unter der Nachweisgrenze.

****: Durch Zugabe von 0,75 mL konz. Schwefelsäure bildete sich in der Lösung ein leichter Niederschlag.

Die mit den drei Analysenverfahren erhaltenen Werte liegen in einer Größenordnung. t-Test (Vergleich zweier Mittelwerte) bzw. F-Test (Vergleich zweier Standardabweichungen) zeigen, dass die Mittelwerte bzw. deren Standardabweichungen der mit den verschiedenen Analysenmethoden erhaltenen Ergebnisse einer Grundgesamtheit angehören, d.h. direkt miteinander vergleichbar sind. Arsen liegt ausschließlich in der Oxidationsstufe +V vor. Bei der Probe aus dem Reiche-Zeche-Schacht liegt der Arsen-Gehalt nahe der Nachweisgrenze für die elektrochemische Bestimmung und man erhielt kein brauchbares Ergebnis. Bei den Flusswasserproben liegen die Arsengehalte unter der Nachweisgrenze für die DPCSV. Deshalb war eine Speziation der Flußwasserproben nicht möglich.

3.2.1.3. Speziation von U(IV)/U(VI)

Ähnlich wie bei den Eisen- und Arsenlösungen wurde zuerst der Arbeitsbereich durch Kalibration von 5 µg/L bis 35 µg/L Uran festgelegt. Anschließend wurden Modellwässer, die mit unterschiedlichen Uranmengen dotiert waren, bei Anwesenheit von 4 mg/L Eisen(III) vermessen. Uran(VI) wurde bei einem pH-Wert von 2,4 (schwefelsauer) mit Chloranylsäure selektiv komplexiert und nach Anreicherung am Quecksilbertropfen im Bestimmungsschritt kathodisch bei etwa -120 mV zersetzt. Abbildung 132 zeigt bei verschiedenen Urankonzentrationen erhaltenen Signalhöhen.

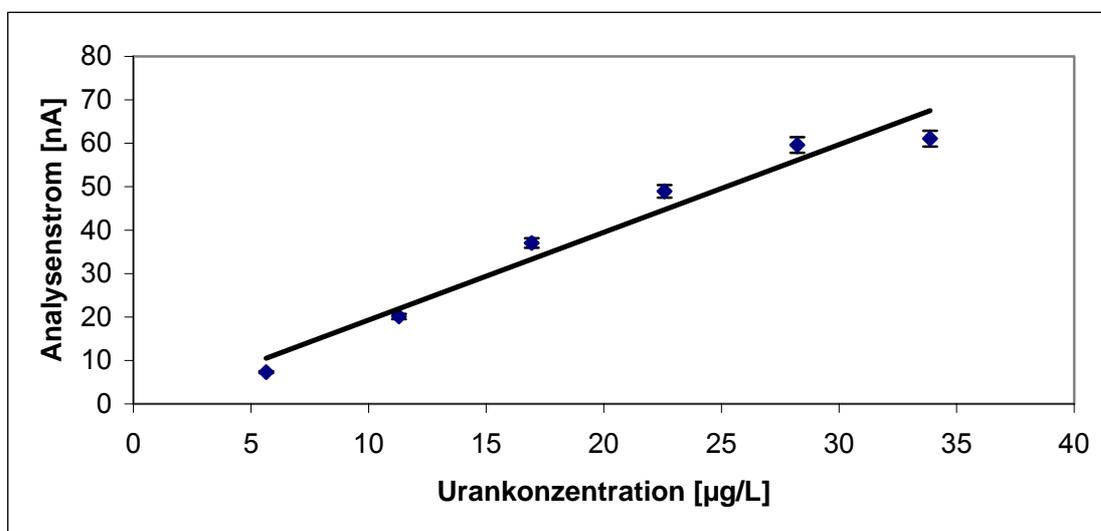


Abbildung 132: Analysensignale verschiedener mit Uran dotierter Modellwässer bei Anwesenheit von Fe(III). Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3$.

Die Nachweisgrenze nach DIN 32625 liegt bei 9 µg/L. Die relative Schwankung (Vertrauensbereich auf Basis der t-Verteilung, $f = 5$, $P = 95\%$ auf das jeweilige Analysenergebnis bezogen) betrug 30 %.

Für die Bestimmung von U(IV) ist kein elektrochemisches Verfahren bekannt. Daher wurde zur Bilanzierung von U(IV)/U(VI) der Urangesamtgehalt mittels ICP-MS bzw. TRFA (oxidierte Proben), sowie in den unbehandelten Proben mittels AdsCSV der U(VI)-Gehalt im Gleichgewicht bestimmt.

3.2.1.3.1. Ergebnisse

Tabelle 45 listet die Ergebnisse für die untersuchten Proben auf.

Tabelle 45: Gehalte an Uran in den zu untersuchenden Wasserproben

Probe	Gesamtgehalt ICP-MS [µg/L]	Gesamtgehalt TRFA [µg/L]	AdsCSV U (VI) [µg/L]
FW 04_01	14,0 ± 0,7	6 ± 1,4	13,3 ± 6,8
RZS 04_01	1,44 ± 0,07	< NG	< NG
RW 04_01	679 ± 7	< NG *	775 ± 379
PN 1	668 ± 8	< NG*	**
PN 5	2 ± 0,5	< NG	< NG
PN 12	8 ± 0,1	2 ± 0,8	***
PN 13	1 ± 0,1	< NG	< NG
FM 04_01	0,43 ± 0,04	< NG*	< NG
VM 04_01	1,55 ± 0,04	< NG*	< NG
ZM 04_01	3,26 ± 0,05	7 ± 2,8	< NG

< NG: Unter der Nachweisgrenze von 9 µg/L (AdsCSV) bzw 2 µg/L (TRFA). Angegebener Fehler: Vertrauensbereich der t-Verteilung für n = 5 und P = 95 %

*: Das Rote Wasser musste mindestens um den Faktor 100 verdünnt werden, damit ein dünner, amorpher Film auf dem Probenträger präpariert werden konnte. Dann lag der Urangelgehalt aber unter der Nachweisgrenze.

** : Durch Zugabe des notwendigen Komplexbildners Chloranilsäure und durch pH-Wert - Einstellung auf 2,4 gab es eine leichte Niederschlagsbildung. Dadurch wurden zu niedrige Analysenwerte erhalten.

***: Das erhaltene Ergebnis war nach statistischer Prüfung (F-Test) nicht belastbar. Außerdem lag der Wert nahe an der Nachweisgrenze. Die Oberfläche der Arbeitselektrode wurde durch oberflächenaktive Stoffe (Kolloide) in nicht bekannter Weise verändert.

Die mittels ICP-MS (Gesamtgehalt) bzw. AdsCSV (U(VI)-Gehalt im Gleichgewicht) bestimmten Urangelgehalte sind bei den auswertbaren Proben bei Berücksichtigung der Schwankungsbreiten gleich groß, d.h. Uran liegt im Allgemeinen in der Oxidationsstufe +VI vor. t-Test (Vergleich zweier Mittelwerte) bzw. F-Test (Vergleich zweier Standardabweichungen) zeigen, dass die mit verschiedenen Analysemethoden erhaltenen Mittelwerte bzw. deren Standardabweichungen einer Grundgesamtheit angehören, d.h. direkt miteinander vergleichbar sind. Die TRFA lieferte für die Uranbestimmung keine richtigen Werte, vermutlich konnte kein ausreichend dünner, amorpher Film auf den Probenträger präpariert werden.

Bei den AdsCSV-Messungen der Flusswasserproben wurde die Nachweisgrenze unterschritten. Eine Speziation konnte für diese Proben daher nicht erfolgen.

3.2.2. Charakterisierung des Roten Wassers

In dem Roten Wasser sind als Verwitterungsprodukte verschiedener Schwermetallerze vornehmlich Produkte aus der Pyritoxidation gelöst. Auffällig sind die sehr hohen Gehalte an Eisen und Arsen und der sehr niedrige pH-Wert von 2,1. Die hervorstechendste Eigenschaft dieses Grubenwassers ist jedoch seine intensiv rote Farbe. Um zu klären, welche chemische Verbindung für die intensiv rote Farbe verantwortlich ist, war zunächst eine grundlegende Charakterisierung des Roten Wassers erforderlich. Zu diesem Zweck wurden Elementaranalysen, Schwermetallanalysen mittels ICP-MS und ICP-OES, Anionenanalysen mittels Ionenchromatographie sowie strukturanalytische Untersuchungen durchgeführt.

3.2.2.1. C,H,N,S- Analyse

200 mL des Roten Wassers wurden gefriergetrocknet und der Elementaranalyse zugeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 46 aufgeführt:

Tabelle 46 : C,H, N, S-Analyse des gefriergetrockneten Rückstands

Element	Gehalt [%]
C	0,06
H	3,66
N	< NG (0,01)
S	14,07

Aus den Daten geht hervor, dass organische Verbindungen, z.B. Huminstoffe, nicht Ursache der roten Farbe sein können.

3.2.2.2. Gesamtgehalte an Schwermetallionen und Anionen

Zur Bestimmung der Hauptkomponenten wurden mittels ICP-MS die Gehalte an Schwermetallionen und Arsen sowie durch Ionenchromatographie die der Anionen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 47 zusammengefasst.

Tabelle 47 : Gehalte an Kationen und Anionen (Hauptbestandteile)

Element	Konzentration [mMol/L]	Element	Konzentration [mMol/L]	Anion	Konzentration [mMol/L]
Fe	106,6 ± 2,1	Ni	0,05 ± 0,001	Cl ⁻	0,7 ± 0,02
Zn	59,7 ± 1,9	Co	0,05 ± 0,001	NO ₃ ⁻	0,2 ± 0,01
Mg	47,4 ± 0,45	Be	0,03 ± 0,001	SO ₄ ²⁻	261,7 ± 7,9
Al	42,6 ± 0,68	Cr	0,03 ± 0,001	AsO ₄ ³⁻	12,8 ± 0,43
Mn	13,7 ± 0,29	Pb	0,02 ± 0,001		
Ca	6,5 ± 0,07	K	0,006 ± 0,001		
Cu	1,3 ± 0,03	V	0,006 ± 0,001		
Li	0,4 ± 0,003	Se	0,004 ± 0,001		
Cd	0,3 ± 0,004	U	0,003 ± 0,001		
Na	0,2 ± 0,002	Sr	0,002 ± 0,001		
Summe			278,8 ± 8,9	Summe	275,3 ± 6,25
Summe pos. Ladungen			722 ± 59,9	Summe neg. Ladungen	562,7 ± 25,1

Angegebene Schwankungsbreite : Vertrauensbereich der t-Verteilung, P=95%, f=4

Eisen (107 mmol/L) und Sulfat (262 mmol/L) stellen die Hauptkomponenten dar. Weitere Hauptbestandteile sind die Kationen von Zink, Magnesium, Aluminium (je etwa 50 mmol/L) und Mangan sowie Arsen als Arsenat (je etwa 14 mmol/L).

Vergleicht man den Gesamtgehalt an Kationen und Anionen, liegen beide in der gleichen Größenordnung. Außerdem geht aus den elektrochemischen Speziationsuntersuchungen hervor, dass Eisen in der Oxidationsstufe +3 und Arsen in der Oxidationsstufe +5 vorliegen.

Multipliziert man die gefundenen Gehalte der Kationen und Anionen mit ihren Ladungen und bilanziert sie, so ergibt sich ein scheinbarer positiver Ladungsüberschuss von etwa 30 %. Dies war zu erwarten, da Eisen in wässrigen Lösungen Eisenoxid-Hydrate bildet. [148] [151] Oxid-, Hydroxidionen sowie Kondensationsprodukte (Isopolybasen) der Eisenoxid-Hydrat-Verbindungen [152] wurden aber von der Ionenchromatographie nicht erfasst.

3.2.2.3. Untersuchungen zur Farbigkeit des Roten Wassers

Um die Existenz von Eisenoxid-Hydraten zu bestätigen und den prägenden Einfluss dieser Verbindungen auf die Farbigkeit des Roten Wassers zu charakterisieren, wurde es UV-VIS-spektroskopisch untersucht und die erhaltenen Spektren mit denen synthetischer Referenzlösungen verglichen.

Die Aufnahme eines Spektrums über den gesamten messbaren Wellenbereich war nicht möglich, da die Wasserabsorption mit kleiner werdender Wellenlänge zunimmt und deshalb mit unterschiedlichen Verdünnungen und Schichtdicken (Länge der Küvetten) gemessen werden musste. Das „Wasserfenster“ reichte von etwa 200 bis 950 nm.

Abbildung 133 zeigt das UV-VIS-Spektrum von Wasser

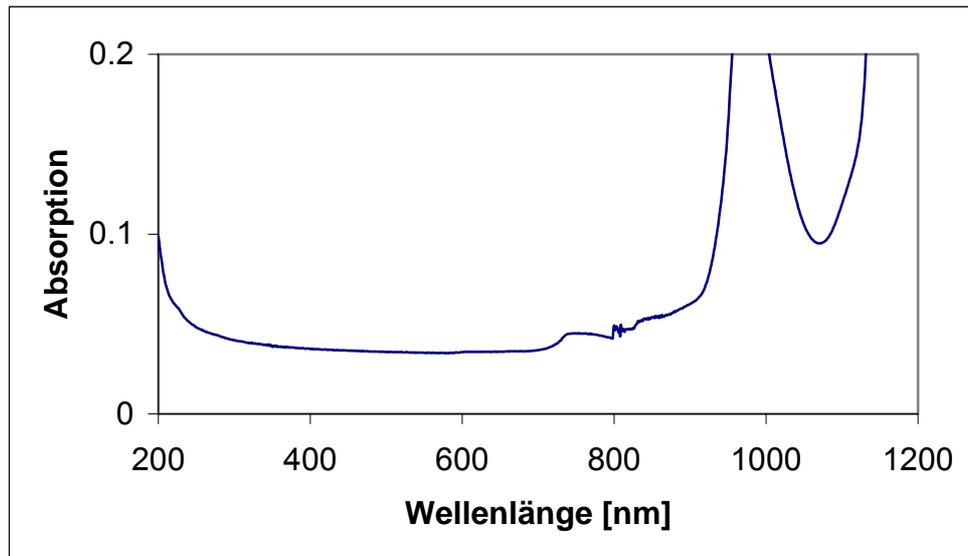


Abbildung 133: UV-VIS-Spektrum von Wasser, Schichtdicke 1 mm

In den Abbildungen 134 bis 136 sind die UV-VIS-Spektren mit den typischen Absorptionsbanden des Roten Wassers dargestellt.

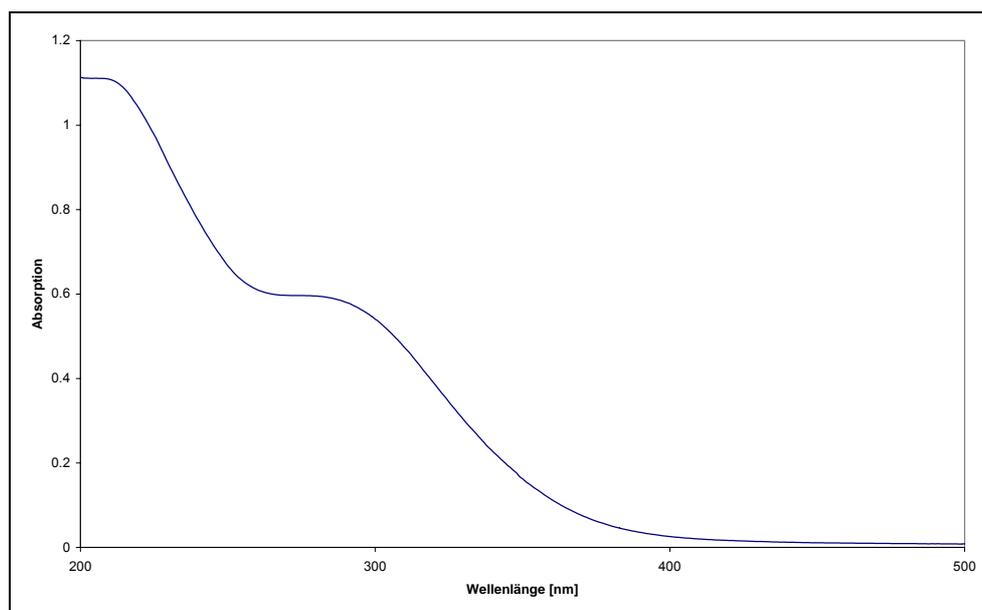


Abbildung 134: UV-VIS-Spektrum des Roten Wassers von 200 bis 500 nm, Schichtdicke 0,1 mm

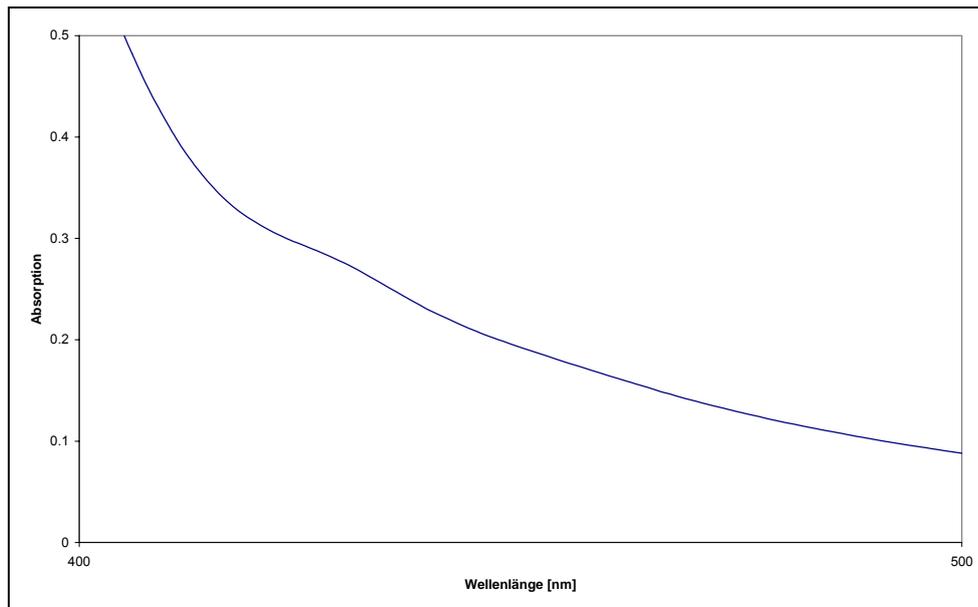


Abbildung 135: UV-VIS-Spektrum des Roten Wassers von 400 bis 500 nm, Schichtdicke: 1 mm

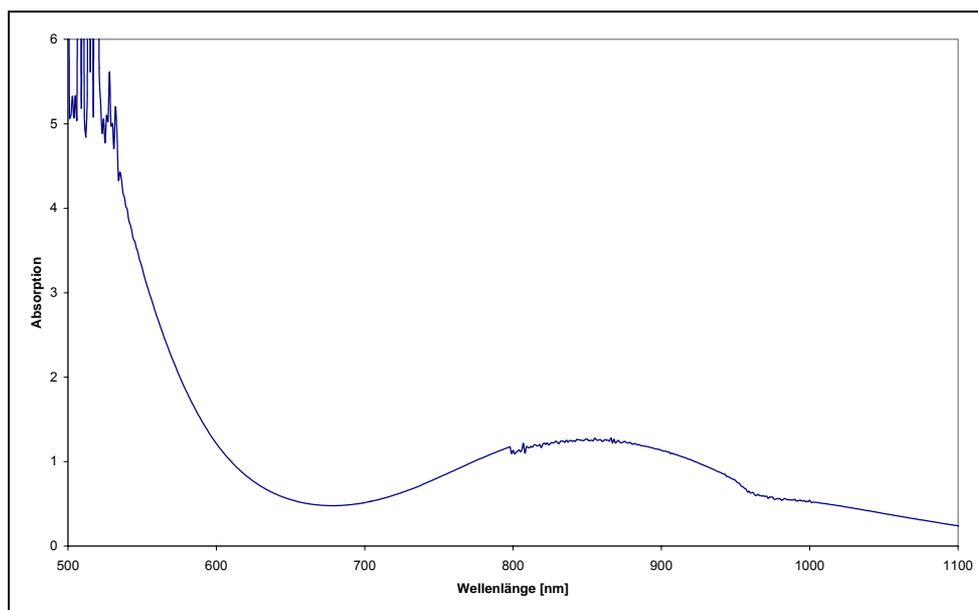


Abbildung 136: UV-VIS-Spektrum des Roten Wassers von 500 bis 1100 nm, Schichtdicke: 10 cm

Die genaue Zuordnung der UV-VIS Banden war schwierig und eine qualitative Interpretation der Spektren nicht möglich, weil ein sehr komplexes Gemisch einer Vielzahl von Kationen und Anionen, sowie von deren kolloidalen Fällungsprodukten, vorliegt. Aus diesem Grund musste mit synthetischen Referenzlösungen gearbeitet werden. Diese wurden aus den entsprechenden Schwermetallsulfaten hergestellt und mit Schwefelsäure auf pH 2,1 eingestellt. Die erste Referenzlösung wurde allein mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ so angesetzt, dass die Eisenkonzentration der des Roten Wassers entsprach. Bei den folgenden Referenzlösungen wurde jeweils ein Schwermetallsulfatsalz zusätzlich (für Arsen: Natriumarsenat) in der entsprechenden

Konzentration im Roten Wasser hinzugegeben. Außerdem wurden noch eine Eisenrhodanid, Eisen(II)sulfat bzw. Eisenhydroxidlösung vermessen.

Die Abbildungen 137 bis 139 zeigen die UV-VIS-Spektren des Roten Wassers bzw. die Spektren der Referenzlösung, die die Hauptbestandteile (Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , AsO_4^{3-}) in den gleichen Konzentrationen wie im Roten Wasser enthält.

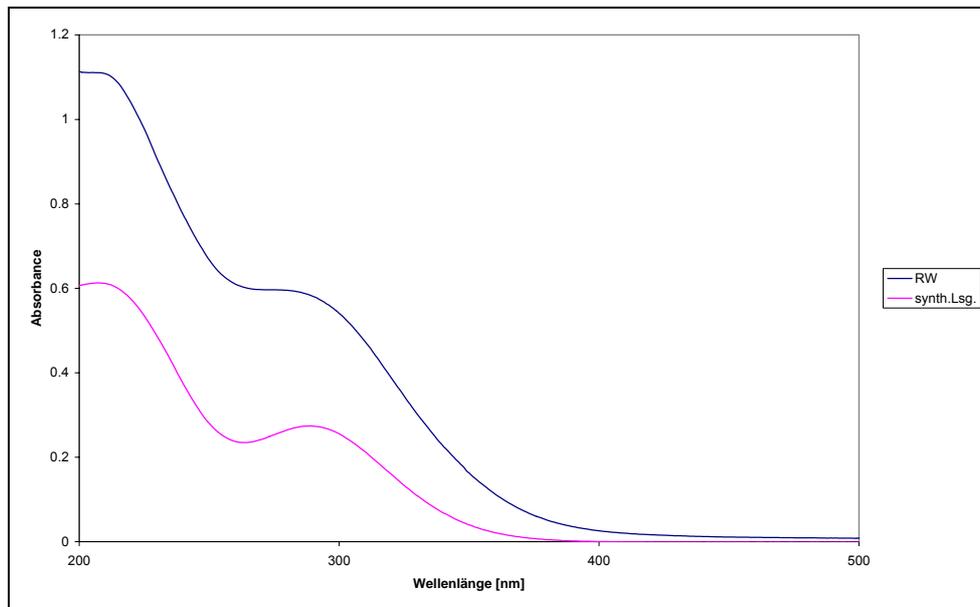


Abbildung 137: UV-VIS-Spektren des Roten Wassers und einer Referenzlösung zwischen 200 und 500 nm mit charakteristischen Banden bei 207 und 278 nm: Schichtdicke 0,1 mm: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$: 53,5 mmol/L, ZnSO_4 : 59,9 mmol/L, MgSO_4 : 47,1 mmol/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 21,4 mmol/L, Na_3AsO_4 : 12,8 mmol/L.

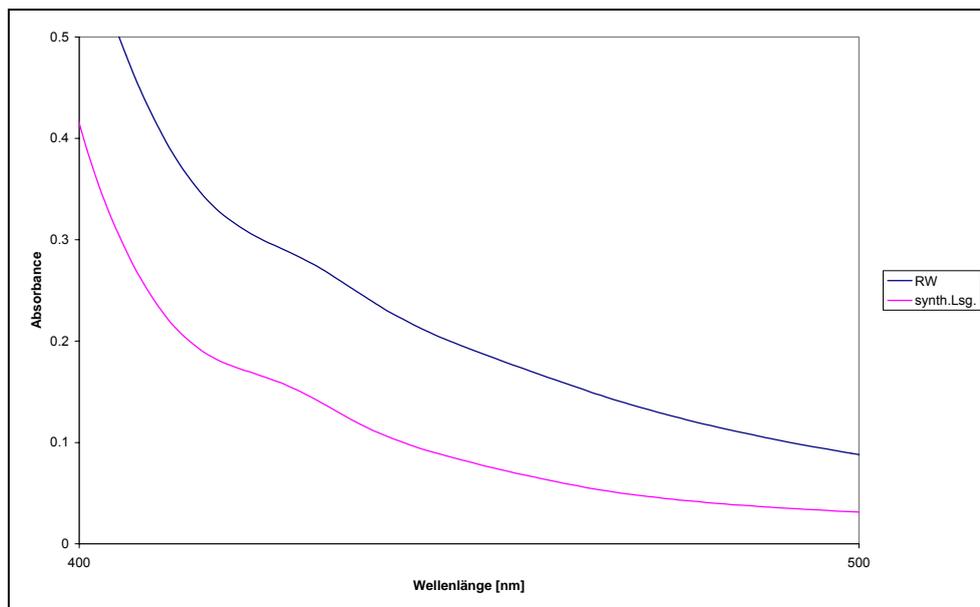


Abbildung 138: UV-VIS-Spektren des Roten Wassers und einer Referenzlösung zwischen 400 und 500 nm mit charakteristischer Bande bei 422 nm: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$: 53,5 mmol/L, ZnSO_4 : 59,9 mmol/L, MgSO_4 : 47,1 mmol/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 21,4 mmol/L, Na_3AsO_4 : 12,8 mmol/L.

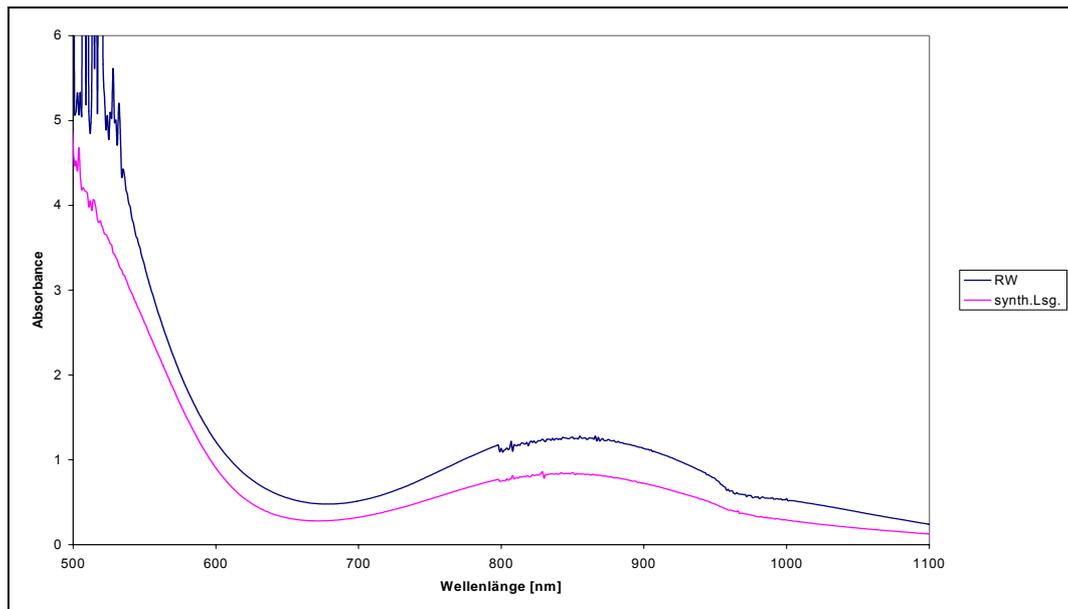


Abbildung 139: UV-VIS-Spektren zwischen 500 und 1100 nm des Roten Wassers und einer Referenzlösung mit charakteristischer Bande bei 850 nm: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$: 53,5 mmol/L, ZnSO_4 : 59,9 mmol/L, MgSO_4 : 47,1 mmol/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:21,4 mmol/L, Na_3AsO_4 : 12,8 mmol/L.

Differenziert man die UV-VIS-Spektren, werden die Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede der Spektren deutlicher. Die Abbildungen 140 bis 142 zeigen die Ergebnisse.

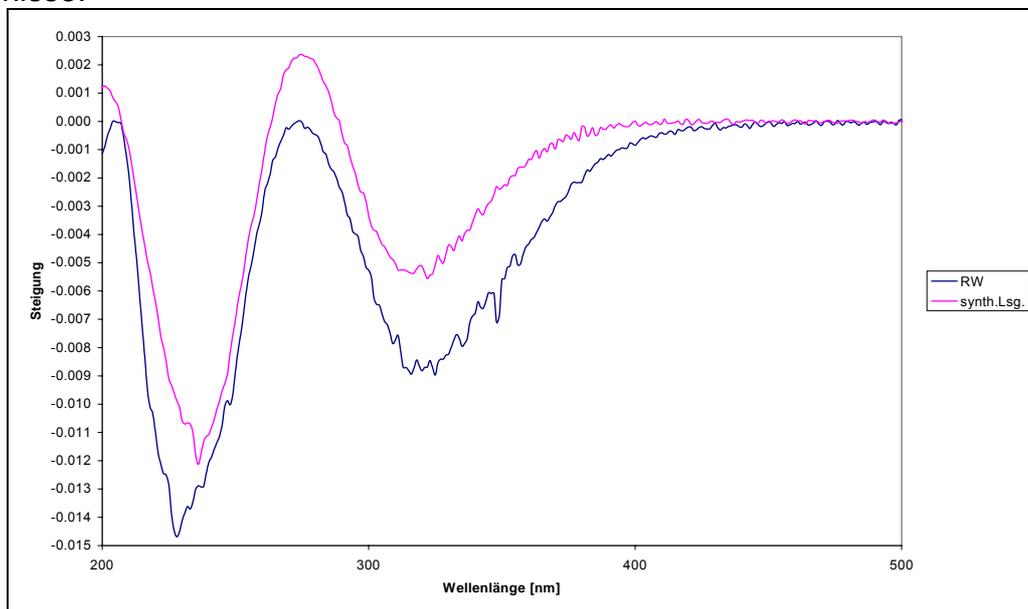


Abbildung 140: Differenzierte Spektren des Roten Wassers und einer Referenzlösung zwischen 200 und 500 nm mit charakteristischen Banden (Maxima) bei 207 und 278 nm: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$: 53,5 mmol/L, ZnSO_4 : 59,9 mmol/L, MgSO_4 : 47,1 mmol/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:21,4 mmol/L, Na_3AsO_4 : 12,8 mmol/L.

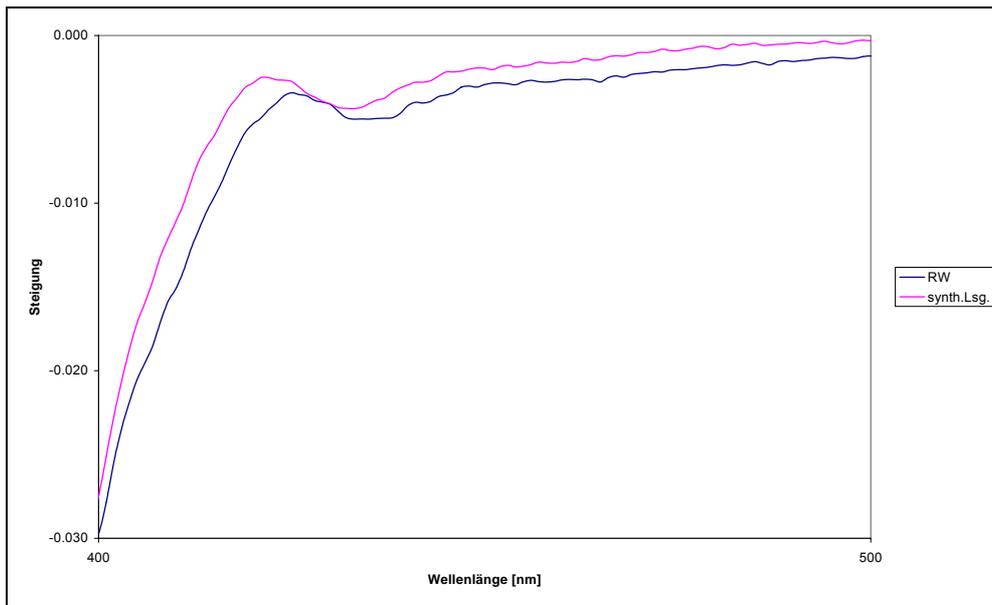


Abbildung 141: Differenzierte Spektren des Roten Wassers und einer Referenzlösung zwischen 400 und 500 nm mit charakteristischer Bande (Maximum) bei 422 nm: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$: 53,5 mmol/L, ZnSO_4 : 59,9 mmol/L, MgSO_4 : 47,1 mmol/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 21,4 mmol/L, Na_3AsO_4 : 12,8 mmol/L.

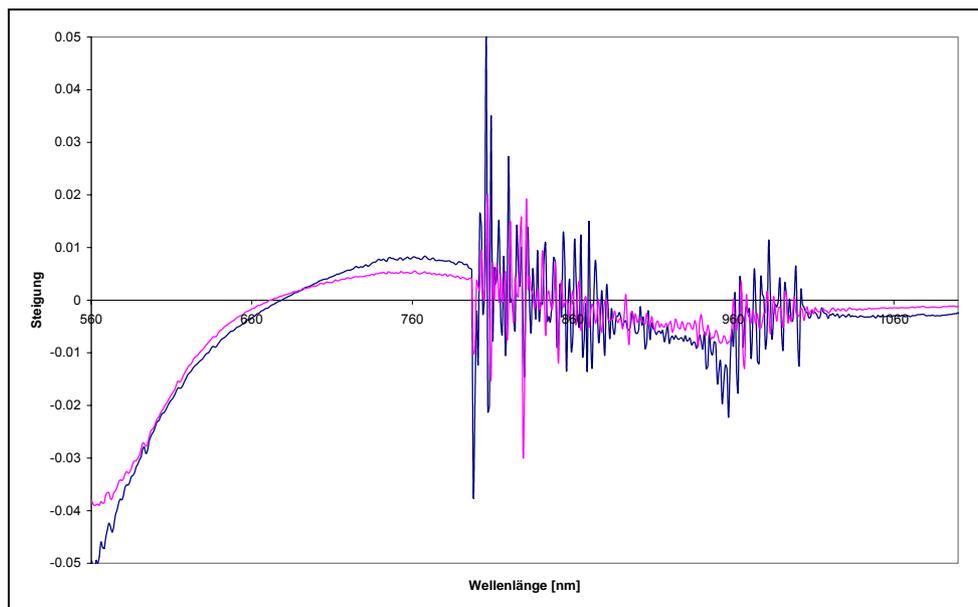


Abbildung 142: Differenzierte Spektren des Roten Wassers und einer Referenzlösung zwischen 500 und 1100 nm mit charakteristischer Bande (Maximum) bei 850 nm: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$: 53,5 mmol/L, ZnSO_4 : 59,9 mmol/L, MgSO_4 : 47,1 mmol/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 21,4 mmol/L, Na_3AsO_4 : 12,8 mmol/L.

Tabelle 48 zeigt die gefundenen Banden aus den UV-VIS-Spektren des Roten Wassers und der wichtigsten Referenzlösungen:

Tabelle 48: UV-VIS- Banden des roten Wassers und der angesetzten Vergleichslösungen.

Probe	Maxima der Adsorptionsbanden [nm] und entsprechende elektronische Übergänge					
Rotes Wasser	216 Charge Transfer	287 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (4P)	349 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ (4D)	422 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$ (4G)	468 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	850 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$; Diffuse Reflexion
Referenzlösung aus $Fe_2(SO_4)_3$ (53,5 mmol/L)	-	302 -	-	418 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$ (4G)	487 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	844 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$; Diffuse Reflexion
Referenzlösung aus $Fe_2(SO_4)_3$:53,5 mmol/L, ZnSO ₄ : 59,9 mmol/L	-	302 -	-	419 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$ (4G)	488 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	846 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$; Diffuse Reflexion
Referenzlösung aus $Fe_2(SO_4)_3$:53,5 mmol/L, ZnSO ₄ : 59,9 mmol/L, MgSO ₄ : 47,1 mmol/L	220 Charge Transfer	302 -	-	418 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$ (4G)	490 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	847 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$; Diffuse Reflexion
Referenzlösung aus $Fe_2(SO_4)_3$:53,5 mmol/L, ZnSO ₄ : 59,9 mmol/L, MgSO ₄ : 47,1 mmol/L, Al ₂ (SO ₄) ₃ : 21,4 mmol/L	220 Charge Transfer	302 -	-	418 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$ (4G)	490 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	847 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$; Diffuse Reflexion
Referenzlösung aus $Fe_2(SO_4)_3$:53,5 mmol/L, ZnSO ₄ : 59,9 mmol/L, MgSO ₄ : 47,1 mmol/L, Al ₂ (SO ₄) ₃ : 21,4 mmol/L, Na ₃ AsO ₄ : 12,8 mmol/L	221 Charge Transfer	302 -	-	419 $A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1$ (4G)	490 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	847 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$; Diffuse Reflexion
Referenzlösung aus FeSO ₄ (107 mmol/L)	216 Charge Transfer	330 -	-	-	468 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	-
Referenzlösung aus Fe(OH) ₃ (107 mmol/L; Trübung der Lösung)	216 Charge Transfer	319 -	-	-	466 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	-
Referenzlösung aus Fe(SCN) ₃ (1mmol/L)	213 Charge Transfer	241 ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (4P)	298 -	404 -	459 $2({}^6A_1 \rightarrow 2({}^4T_1)$ (4G)	-

Die Entstehung der UV-VIS-Banden bei Eisenoxid-Hydraten und verwandten Verbindungen ist durch drei verschiedene Elektronenübergänge zu erklären: [148]

- Eisen(III)-Ligandenfeldübergänge (d-d-Übergänge):

Die d-d-Ligandenfeldübergänge führen zu breiten Absorptionsbanden bei 550-900 nm. Diese in Punkt 1) genannten Übergänge führen zu komplexen Anregungsmustern, wobei Elektronen aus dem Grundzustand 6A_1 in höhere Anregungszustände gehoben werden. Diese sind jedoch spinverboten und deshalb wenig intensiv.

- Wechselwirkungen zwischen magnetisch gekoppelten Eisen(III)ionen

Durch magnetische Kopplung mit benachbarten Eisen(III)-Kationen werden die in Punkt 1. genannten Übergänge intensiviert. Dadurch ist auch eine gleichzeitige Anregung von zwei kationischen Zentren durch ein Photon ($a_2{}^6A_1 \rightarrow T,E$ -Übergänge) möglich. [148]. Diese Doppelanregungsprozesse überlagern die genannten Absorptionsbanden bei etwa 450 nm.

- Ligand-Eisen-Charge-transfer-Anregungen von nichtbindenden Orbitalen des Sauerstoffs (2p) zu Eisen (3d) Ligandenfeldorbitalen

Charge-Transfer-Übergänge (Punkt 3)) sind hauptsächlich für die Absorption von sichtbarem Licht verantwortlich. Sie finden zwischen Eisen(III) und Sauerstofforbitalen aber auch zwischen Eisen(III)- und Eisen(II)-Zentren statt. Es resultieren sehr breite Banden mit Zentrum im nahen UV mit Absorptionskanten bis in den sichtbaren Bereich.

Bei den Spektren der Lösungen, in denen Eisenoxid-Mineralien kolloidal gelöst sind, entsteht zusätzlich noch eine breite Bande bei 800 bis 1000 nm. Diese Bande entsteht durch diffuse Reflektion. Diffuse Reflektion tritt auf, wenn die anregende Strahlung die Oberflächenschicht der Partikel durchdringt, Eigenschwingungen der Analytmoleküle anregt und anschließend in alle Richtungen gestreut wird. Dieses Reflektionsspektrum ist hauptsächlich von der Probenzusammensetzung (Art der Minerale) abhängig. [149]

Die typischen Banden in den Spektren des Roten Wassers lagen bei 207, 287, 349, 422, 469 und 850 nm. Die Absorption verursachenden Elektronen-Übergänge sind in Tabelle 40 angegeben, wobei die Zuordnung der Übergänge oft schwierig oder nicht eindeutig war, weil mehrere Absorption verursachende Elektronen-Übergänge in nicht bekannter Weise überlappten. Generell wurden die Absorptionsbanden bei kurzen Wellenlängen durch Charge-Transfer-Übergänge, die Übergänge von 300 bis 700 nm durch d-d-Übergänge und kationische Doppelanregungsprozesse (400 bis 500 nm) verursacht. Ab 700 nm sind auftretende Absorptionsbanden auf diffuse Reflektion an Kolloiden zurückzuführen.

Die Banden in den Spektren der synthetischen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung lagen bei 220, 302, 419, 488, 846 nm. Sie änderten bei Zugabe von weiteren Metallsulfaten ihre Lage nur wenig. In den Spektren der Referenzlösung, die aus den Hauptkomponenten $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_3AsO_4 angesetzt worden war, lagen die Banden bei 221, 302, 419, 490, 847 nm. Die Übereinstimmung der Spektren der Referenzlösungen aus den Schwermetallsulfaten mit denen des Roten Wassers war recht gut, wie auch aus den Abbildungen 135 bis 140 zu sehen ist. Die Bande in den Spektren des Roten Wassers bei 287 nm war bei den Schwermetallsulfaten zu längeren Wellenlängen (302 nm), die Bande bei 469 nm zu 490 nm verschoben. Dies ist dadurch zu erklären, dass in diesem Wellenlängenbereich die Adsorptionsbanden von drei verschiedenen Anregungsprozessen überlappten. (Charge Transfer, Ligandenfeld (d-d) und kationische Doppelanregung). Eine genauere Analyse war nicht möglich da die Verbindungen in Lösung bzw. kolloidal gelöst vorlagen und damit eine zusätzliche Verringerung der Intensitäten und Verbreiterung der Banden auftrat. Die Absorptionsbande bei 349 nm in den Spektren des Roten Wassers fehlte bei allen Referenzlösungen. Die Bande bei 850 nm weist darauf hin, dass Kolloide in der Lösung vorhanden waren, denn diese Bande wird durch diffuse Reflektion verursacht. Das Reflektionsspektrum von Goethit besitzt bei 850 nm eine intensive Bande. [148] Die Kolloide im Roten Wasser bestehen daher vermutlich zu einem großen Teil aus Goethit.

Die Absorptionsbanden in den Spektren der oxidierten Eisen(II)sulfatlösung lagen bei 216, 330, 468 nm. Die Banden bei 419 nm und 850 nm fehlten in dieser Lösung völlig. Im Vergleich mit den Spektren des Roten Wassers ist die Bande bei 287 nm zu größeren Wellenlängen auf 330 nm verschoben.

In den Spektren der Eisenhydroxidlösung lagen die Banden bei 216, 319, 466 nm. Hier ist die zweite Bande von 287 nm auf 319 nm verschoben. In den Spektren dieser Lösung traten ebenfalls keine Banden bei 419 und 850 nm auf.

Die Spektren der Eisenrhodanidlösung wiesen Banden bei 213, 241, 298, 404 und 459 nm auf. Im Vergleich mit den Spektren des Roten Wassers trat bei 241 nm eine zusätzliche Bande auf. Die Bande bei 419 nm war zu kürzerer Wellenlänge auf 404

nm, die Bande bei 468 nm zu 459 nm verschoben. Auch hier fehlt die Bande bei 850 nm.

Fazit

Abschließend lässt sich sagen, dass die Referenzlösungen aus Schwermetallsulfaten spektroskopisch dem Roten Wasser am ähnlichsten waren. Es war allenfalls eine Verschiebung von zwei Banden zu größeren Wellenlängen (von 278 nm auf 302 bzw. von 468 nm auf 490 nm) zu beobachten. Form und Intensität der Absorptionsbanden war, wie in den Abbildungen 135 bis 140 zu sehen, bei der Referenzlösung aus $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_3AsO_4 am ähnlichsten. Die Absorptionsbande bei 349 nm fehlte allerdings bei allen Referenzlösungen.

Die Spektren der anderen Referenzlösungen wiesen größere Abweichungen auf. Die Spektren der Lösung aus Eisen(II)sulfat und Eisenhydroxid wiesen immerhin drei Absorptionsmaxima bei ähnlichen Wellenlängen wie die des Roten Wassers auf. Die zweite Bande ist bei beiden Lösungen zu größeren Wellenlängen verschoben. Die drei ähnlichen Banden weisen darauf hin, dass sich auch in diesen Lösungen Eisenoxid-Hydrate gebildet haben, die zwar noch keine Kolloide, aber schon Kondensationsprodukte (mehrkernige Isopolyoxo-Kationen) [152] gebildet haben dürften, weil das Löslichkeitsprodukt einer reinen Eisenhydroxidlösung weit überschritten war ($7,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L [150]).

Die Spektren der Eisenrhodanidlösung unterschieden sich am stärksten vom Roten Wasser. Es trat eine zusätzlich Bande bei 241 nm auf und die beiden nächsten Banden waren zu kürzeren Wellenlängen verschoben.

Außerdem fehlten in den Spektren der drei zuletzt genannten Lösungen die Banden bei 349 und 850 nm.

Die typische rote Farbe und die charakteristischen Banden waren schon bei der Referenzlösung, die nur mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ angesetzt wurde, vorhanden. Daher ist vermutlich die Bildung von Eisen(III)oxid-Hydraten und die anschließende Bildung von Goethitkolloiden während der Alterung der Lösung für die Farbigekeit des Roten Wassers verantwortlich.

Um zu beweisen, dass die Bande bei 850 nm wirklich durch diffuse Reflektion von Goethitkolloiden verursacht wurde, galt es, die Existenz von Kolloiden in Lösung nachzuweisen. Diesem Zweck dienten Ultrafiltrationsexperimente.

3.2.2.4. Untersuchungen zum Nachweis von Kolloiden und deren größenabhängiger Elementzusammensetzung

Bei den UV-VIS-Messungen hatte sich ergeben, dass Eisenoxid-Hydrate bzw. aus diesen Verbindungen gebildete Kolloide mit einem hohen Goethitanteil im Roten Wasser befanden.

Daher wurden zum Beweis der Existenz von Kolloiden Ultrafiltrationsexperimente durchgeführt. Da im Roten Wasser noch andere Schwermetalle und Arsen enthalten sind, war eine Abtrennung der Kolloide erforderlich, um die Abhängigkeit ihrer Elementzusammensetzung von der Kolloidgröße anzuklären. Abbildung 143 zeigt den Ablauf der Untersuchungen schematisch.

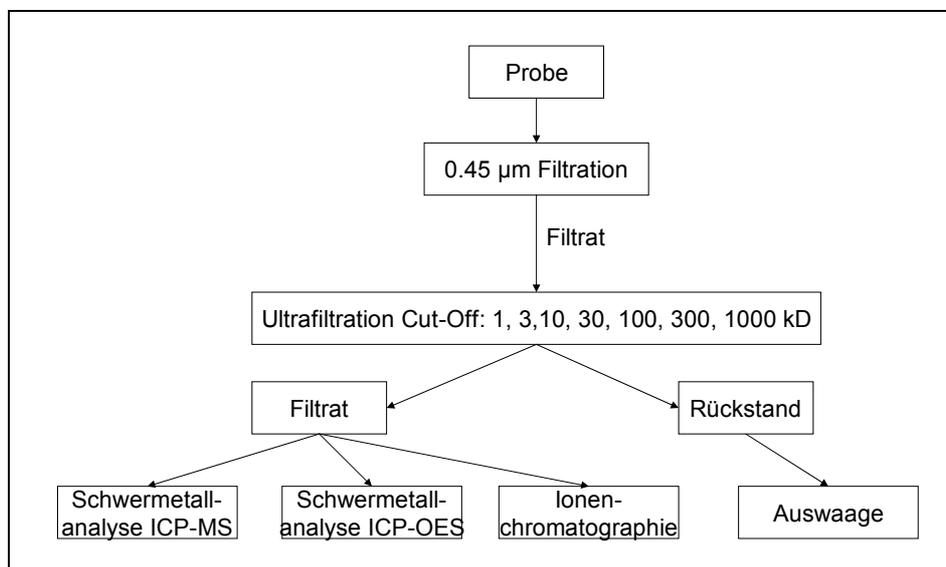


Abbildung 143: Schematischer Ablauf der Fraktionierung mittels Ultrafiltration mit anschließender Element- bzw. Anionenanalyse

Im einzelnen wurden je 4 mL des vorher über 0,45 µm Membranfilter vorfiltrierten Roten Wassers in Filterkassetten gefüllt und diese anschließend in einer Ultrazentrifuge mit 3500 g zentrifugiert. Die Cut-Offs (untere Grenze der molekülgrößenabhängigen Durchlässigkeit) der Filter betragen 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000 Kilo-Dalton. Es wurden je zwei Filterkassetten pro Cut-Off eingesetzt. Die Filterkassetten wurden vor und nach der Filtration in einem Trockenschrank 24 Stunden bei 30°C getrocknet und nach Abkühlung und Equilibration gewogen.

Die Masse des zurückgehaltenen Materials wurde durch Auswaage der vor und nach der Filtration getrockneten Filterkassetten bestimmt. Durch Ionenchromatographie wurde der Sulfatgehalt der ungefilterten Proben sowie der Filtrate gemessen. Durch Elementanalyse der ungefilterten Probe und der Filtrate mittels ICP-MS und ICP-OES wurde eine Bilanzierung der Schwermetall- und Arsengehalte durchgeführt.

3.2.2.4.1. Bestimmung der Trockenmasse des in den Filterkassetten zurückgehaltenen Materials

Durch Differenzwägung wurde die Trockenmasse des zurückgehaltenen Materials bestimmt. Abbildung 144 zeigt die Ergebnisse.

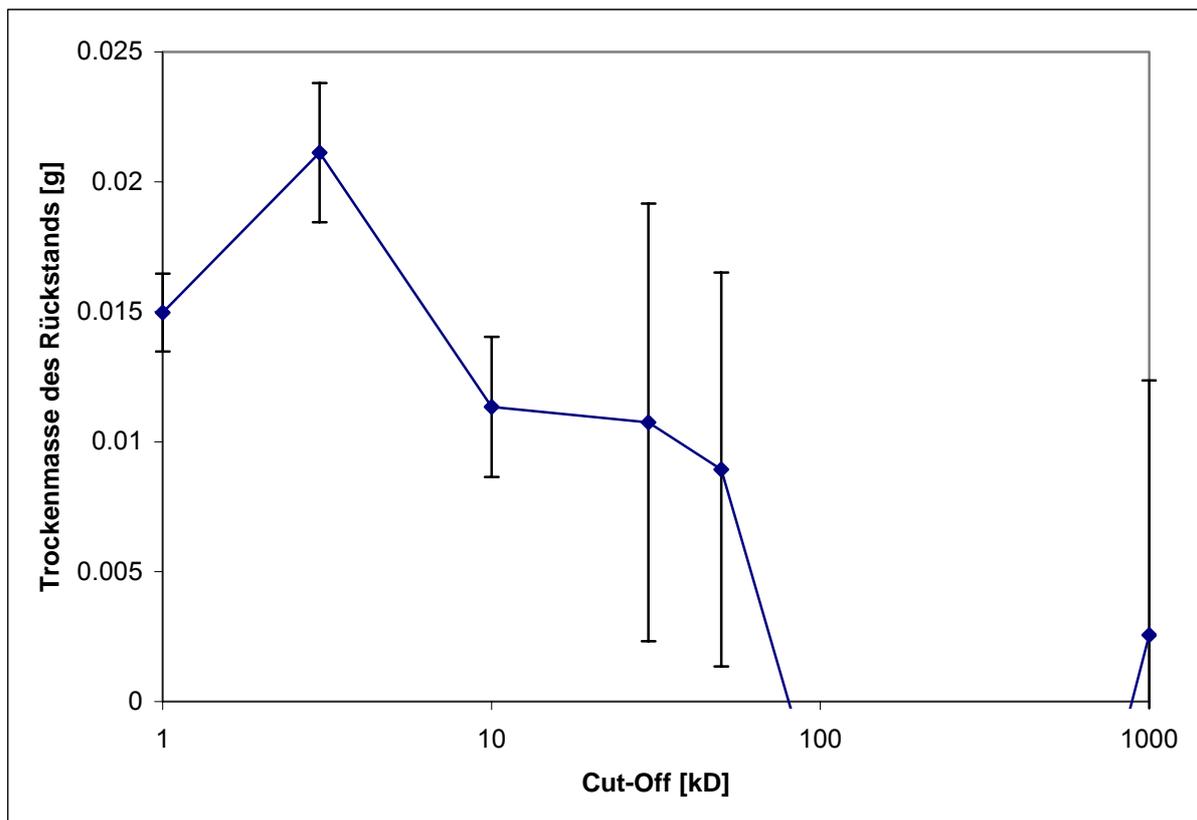


Abbildung 144: Masse der Rückstands bei der Ultrafiltration von je 4 mL Roten Wassers, Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3$

Die Schwankungsbreite der Ergebnisse war sehr hoch. Ursache hierfür war die relativ geringe Masse des Rückstands im Vergleich zu der Masse der Filterkassetten und Schwankungen der Luftfeuchtigkeit, welche die Trockenmasse in erheblichem Maße beeinflusste.

Deshalb war eine genaue Mengenbestimmung des Rückstands nicht möglich. Die zur Bilanzierung erforderlichen Mengenbestimmung mussten daher in den Lösungen (unfiltrierte Probe bzw. Filtraten) erfolgen.

3.2.2.4.2. Bestimmung des Sulfatgehalts des Filtrats

In den Filtraten der Ultrafiltrationen mit unterschiedlichen Durchlassgrößen wurde der Sulfatgehalt mittels Ionenchromatographie bestimmt. Der Sulfatgehalt der unfiltrierten Lösung lag bei $35,1 \pm 0,77$ g/L. Abbildung 145 zeigt Ergebnisse.

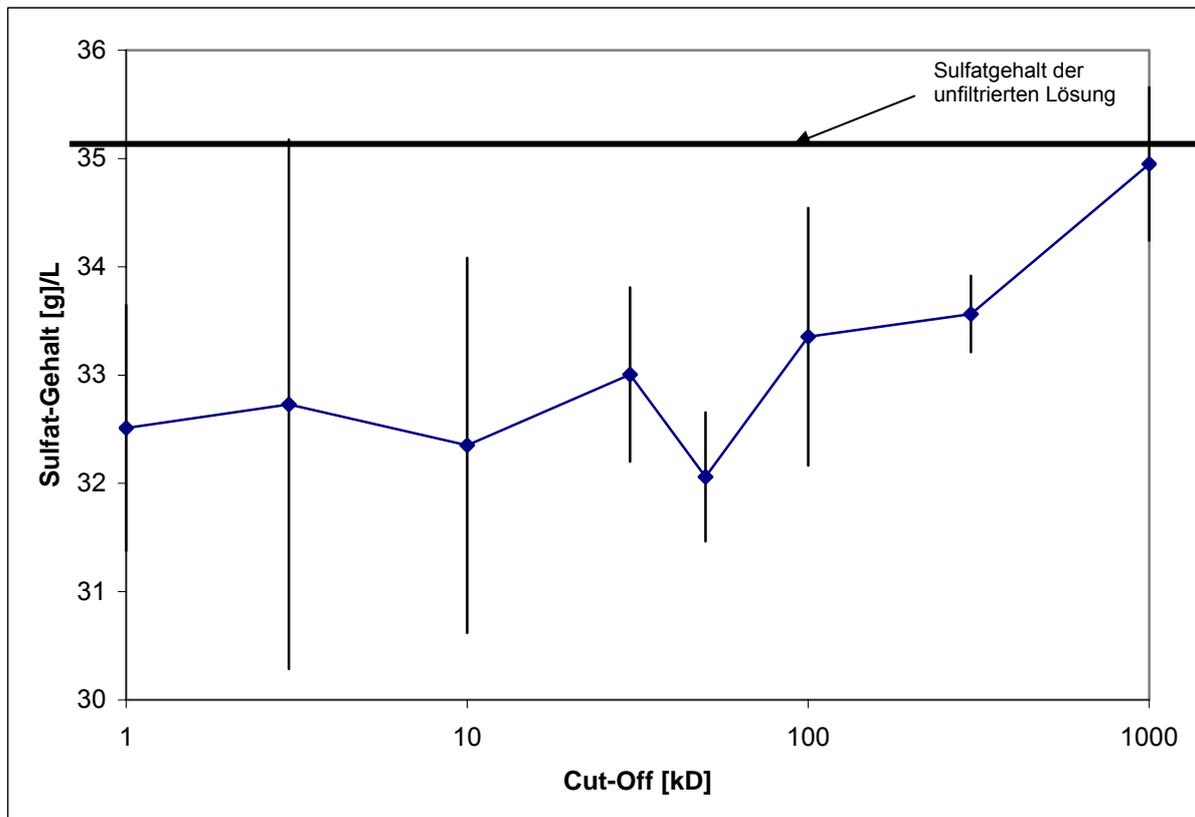


Abbildung 145: Sulfatgehalt des Filtrats in Abhängigkeit von den einzelnen Filtergrößen.

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3$

Eine quantitative Bewertung der Ergebnisse war wegen der hohen Fehlerschwankungen nicht zulässig. Allenfalls wurden maximal etwa 4% von den Filtern mit einem Cut-Off von 1 kDalton zurückgehalten. Die Fehlerschwankung betrug bei einigen Messungen ebenfalls fast 4%. Das Sulfat blieb praktisch unkolloidal im Roten Wasser gelöst.

3.2.2.4.3. Schwermetallanalysen

In ähnlicher Weise wurden in den Filtraten die Gehalte an Schwermetallen und Arsen mittels ICP-MS und ICP-OES bestimmt. Die Lösungen mußten aber stark verdünnt werden, da sonst die Plasmafackel und die angeschlossenen Detektorsysteme

überlastet worden wären. Der Einsatz von zwei Analysemethoden war notwendig, da wegen der komplexen Zusammensetzung der Lösungen Interferenzen und Matrixeffekte systematische Fehler verursachen können. Der Verbund von ICP-MS und ICP-OES zeigt diese auf.

Tabelle 49 zeigt die Interferenzen ausgewählter Elemente oder deren Verbindungen, die ihre Bestimmung in der für das Rote Wasser typischen Matrix stören können. Bei der ICP-MS sind dies Elemente bzw. Verbindungen des gleichen Massen-Ladungs-Verhältnisses wie das des zu untersuchenden Elements. Bei der ICP-OES wird die Bestimmung durch Elemente gestört, deren Emissionslinien gleich oder sehr ähnlich denen der zu bestimmenden Elemente sind.

Tabelle 49: Interferenzen der Elemente bei der ICP-MS und ICP-OES :

Element	ICP-MS	ICP-OES
As	-	Fe, Al
S	-	Ca
P	-	Fe, Al, Mg, Zn
Fe	ArO	-
Ni	CaO	-
Mn	-	Fe
U	-	Fe
Pb	-	Al
Ca	MgO, AlO	Fe
Co	CaO	Cd
Cd	-	Fe, As,
Cu	SO ₂ , S ₂	Fe

Durch t-Test (Vergleich zweier Mittelwerte) und F-Test (Vergleich zweier Standardabweichungen) wurden die Ergebnisse für die einzelnen Elementgehalte aus den ICP-OES- und ICP-MS-Messungen daraufhin überprüft, ob sie einer Grundgesamtheit angehören und zusammengefasst werden können. In Tabelle 50 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 50: Elementgehalte der Filtrate mittels ICP-MS und ICP-OES

Element	Methode *	Elementkonzentration in Abhängigkeit der Filtergröße [mg/L]			
		1 kDalton	3 kDalton	10 kDalton	30 kDalton
S	ICP-OES	10904 ± 99	11802 ± 60	13096 ± 486	12751 ± 115
Al	ICP-MS	1242 ± 58	1461 ± 46	1502 ± 34	1528 ± 23
Zn	Beide Meth.	4062 ± 303	5019 ± 468	5225 ± 530	5044 ± 299
Cu	ICP-MS	81.6 ± 0.85	94.36 ± 0.83	97.75 ± 0.05	96.72 ± 0.73
Ca	ICP-MS	332.9 ± 94.53	310 ± 84	325 ± 57	262 ± 58
Cd	ICP-MS	28.76 ± 0.15	33.31 ± 0.38	34 ± 0.20	34.21 ± 0.12
Fe	Beide Meth.	3708 ± 54.88	5294 ± 638	5598 ± 680	5885 ± 491
Mg	Beide Meth.	1123 ± 52	1398 ± 162	1440 ± 172	1439 ± 125
Mn	ICP-MS	752 ± 21	864 ± 16	888 ± 34	882 ± 17
Pb	ICP-MS	0.43 ± 0.03	0.50 ± 0.04	1.15 ± 0.08	1.86 ± 0.14
U	ICP-MS	1.14 ± 0.92	1.12 ± 0.85	1.16 ± 0.89	1.10 ± 0.82
As	ICP-MS	133 ± 26	263 ± 53	364 ± 74	519 ± 106
Element	Methode *	Elementkonzentration in Abhängigkeit der Filtergröße [mg/L]			
		50 kDalton	100 kDalton	300 kDalton	1000 kDalton
S	ICP-OES	12412 ± 501	12109 ± 70	12419 ± 1822	12673 ± 244
Al	ICP-MS	1265 ± 175	1530 ± 48	1149 ± 11	1482 ± 1
Zn	Beide Meth.	3325 ± 942	5142 ± 426	4540 ± 1282	5113 ± 564
Cu	ICP-MS	81.18 ± 0.15	98.11 ± 0.06	73.58 ± 0.06	94.26 ± 0.16
Ca	ICP-MS	225 ± 31	283 ± 59	217 ± 42	228 ± 45
Cd	ICP-MS	28.52 ± 0.09	34.23 ± 0.11	25.64 ± 0.11	33.21 ± 0.15
Fe	Beide Meth.	3840 ± 1670	7090 ± 691	6341 ± 1892	7097 ± 976
Mg	Beide Meth.	1885 ± 1094	1455 ± 142	128 ± 373	1439 ± 185
Mn	ICP-MS	736 ± 97	887 ± 25	672 ± 15	860 ± 0.73
Pb	ICP-MS	2.78 ± 0.19	4.48 ± 0.35	3.10 ± 0.22	3.81 ± 0.23
U	ICP-MS	0.99 ± 0.79	1.39 ± 1.19	0.96 ± 0.80	1.28 ± 1.09
As	ICP-MS	612 ± 125	1029 ± 21	787 ± 161	1026 ± 21

*: ICP-OES: Nur die Ergebnisse aus der ICP-OES waren auswertbar.

ICP-MS: Nur die Ergebnisse aus der ICP-MS waren auswertbar.

Beide Meth. : Die Ergebnisse aus ICP-OES und ICP-MS konnten nach stat. Übergrüfung zusammengefasst werden.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung; P=95%, f= 3-8

In den Abbildungen 146 bis 148 sind die Ergebnisse aus Tabelle 42 graphisch dargestellt.

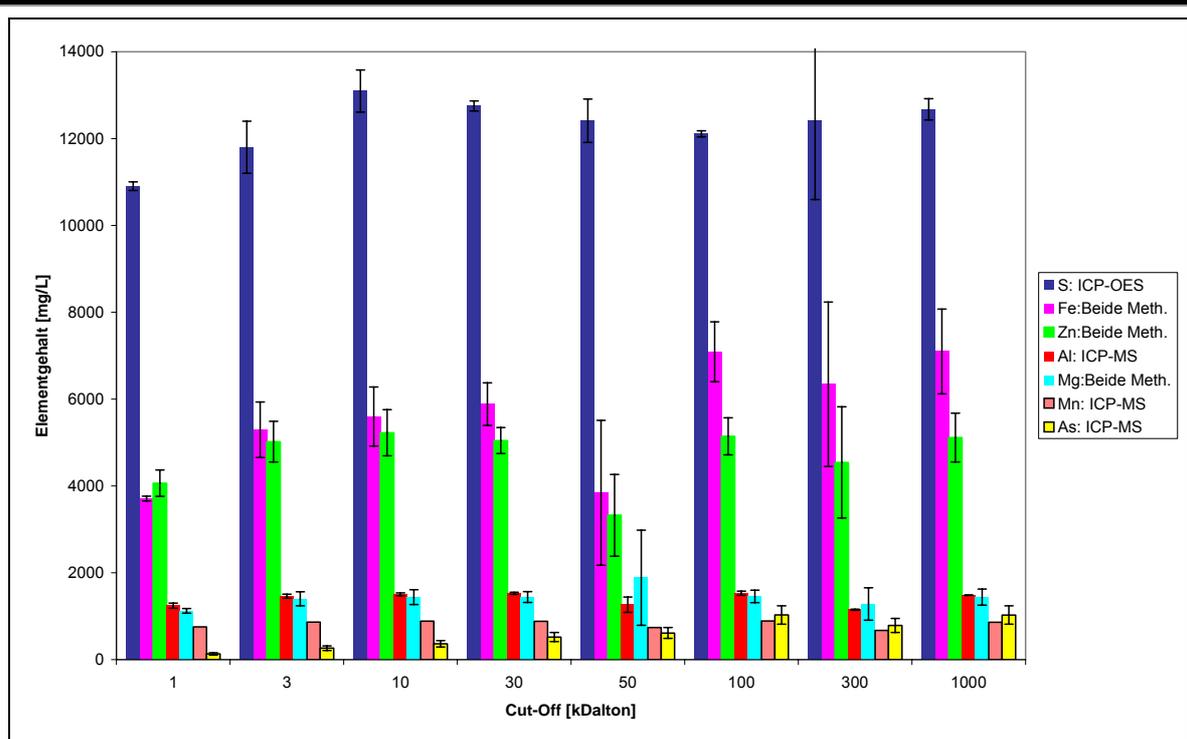


Abbildung 146: Elementgehalte der Filtrate in Abhängigkeit von den Cut-Offs der Filter.

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3-8$

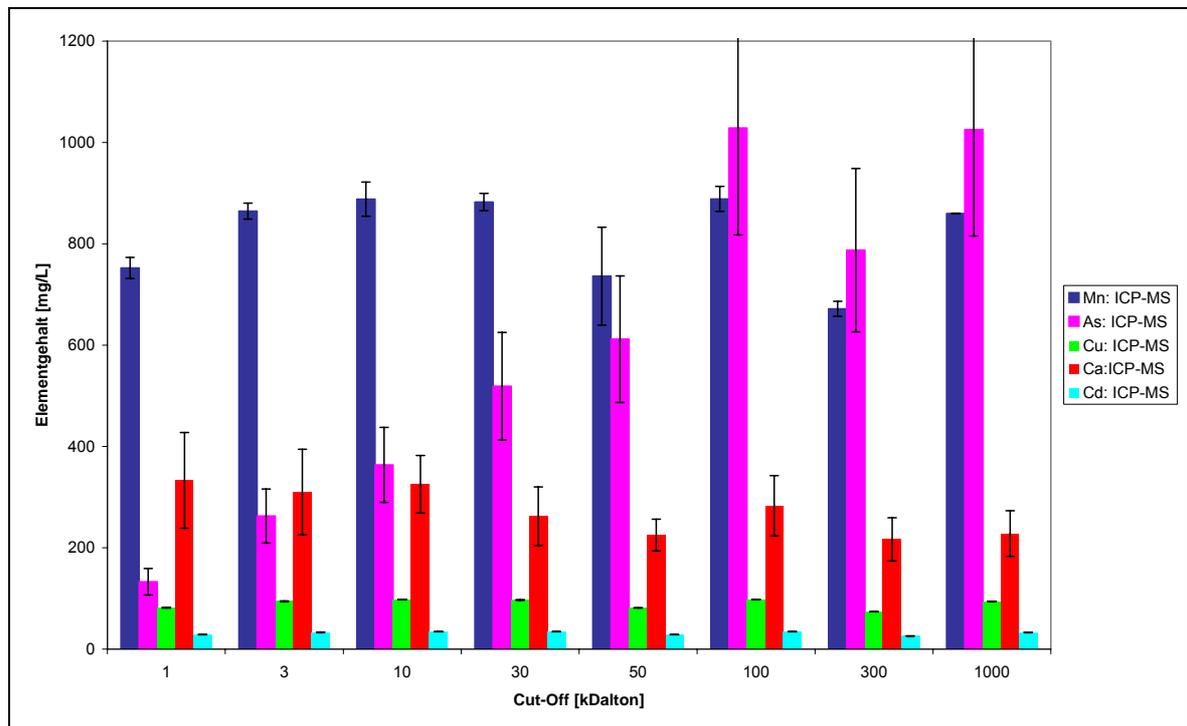


Abbildung 147: Elementgehalte der Filtrate in Abhängigkeit von den Cut-Offs der Filter.

Schwankungsbreite: Vertrauensbereich auf Basis der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3-8$

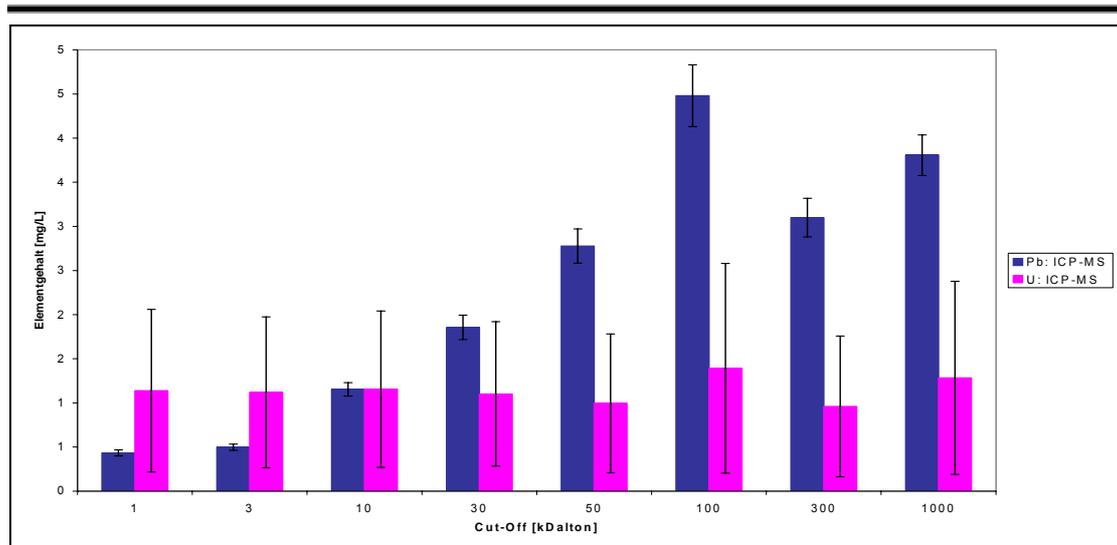


Abbildung 148: Elementgehalte der Filtrate in Abhängigkeit von den Cut-Offs der Filter. Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung, $P=95\%$, $f=3-8$

Die Ergebnisse der ICP-OES- und ICP-MS-Analysen für Eisen, Zink und Magnesium konnten zusammengefasst werden. Schwefel war einzig mit der ICP-OES zu bestimmen. Durch Matrixeffekte und Eiseninterferenz waren bei Aluminium die mittels ICP-OES bestimmten Gehalte im Vergleich zu den mittels ICP-MS bestimmten Gehalten um etwa 40% erhöht. Bei Kupfer, Calcium, Blei, Uran und Arsen war eine sinnvolle Auswertung nur bei den mittels ICP-MS erhaltenen Ergebnissen möglich, weil auch hier die Emissionslinien des Eisen die Messung störten. Bei der Cadmiumbestimmung störte die Interferenz von Eisen und Arsen die ICP-OES-Analysen, so dass auch hier nur die Ergebnisse aus den ICP-MS-Messungen verwertbar waren.

Tabelle 51 zeigt die Elementgehalte für das unfiltrierte Rote Wasser.

Tabelle 51: Elementgehalte des unfiltrierten Roten Wassers mittels ICP-MS bzw. ICP-MS

Element	Methode *	Elementkonzentration des unfiltrierten Wassers [mg/L]	
S	ICP-OES	12693	± 313
Al	ICP-MS	1499	± 14
Zn	Beide Meth.	5205	549
Cu	ICP-MS	95.01	± 0.19
Ca	ICP-MS	231	± 31
Cd	ICP-MS	33.27	± 0.13
Fe	Beide Meth.	5995	± 973
Mg	Beide Meth.	1442	± 156
Mn	ICP-MS	862	± 0.89
Pb	ICP-MS	3.83	± 0.21
U	ICP-MS	1.29	± 1.09
As	ICP-MS	1028	± 19

* : ICP-OES: Nur die Ergebnisse aus der ICP-OES waren auswertbar.

ICP-MS: Nur die Ergebnisse aus der ICP-MS waren auswertbar.

Beide Meth. : Die Ergebnisse aus ICP-OES und ICP-MS konnten nach stat. Übergrüfung zusammengefasst werden.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung; $P=95\%$, $f=3-8$

Die Elementgehalte im unfiltrierten Wasser waren ähnlich denen, die in dem Filtrat des größten Filters (1000 kDalton) bestimmt wurden. Bei den feiner werdenden Filtern wurden einige Elemente immer stärker zurückgehalten.

Schwefel, Zink, Aluminium, Magnesium und Uran waren nicht nennenswert kolloidgebunden. Die Konzentrationen dieser Elemente bewegten sich im Vergleich mit dem unfiltrierten Wasser in allen Filtraten nur innerhalb der Schwankungsbreiten.

Eisen wurde durch die feineren Filter vermehrt zurückgehalten. Blei und Arsen wurden noch etwas stärker von den feineren Filtern zurückgehalten.

Diese Aussage läßt sich besser quantifizieren, indem man die Differenz aus den Elementgehalten des unfiltrierten Wassers und den Gehalten der Filtrate bildet. Man erhält so die Anteile, die von den jeweiligen Filtern zurückgehalten wurden, also kolloidgebunden sind. Die Abbildung 149 zeigt die Ergebnisse für die durch die Filter zurückgehaltenen Elemente Eisen, Blei und Arsen.

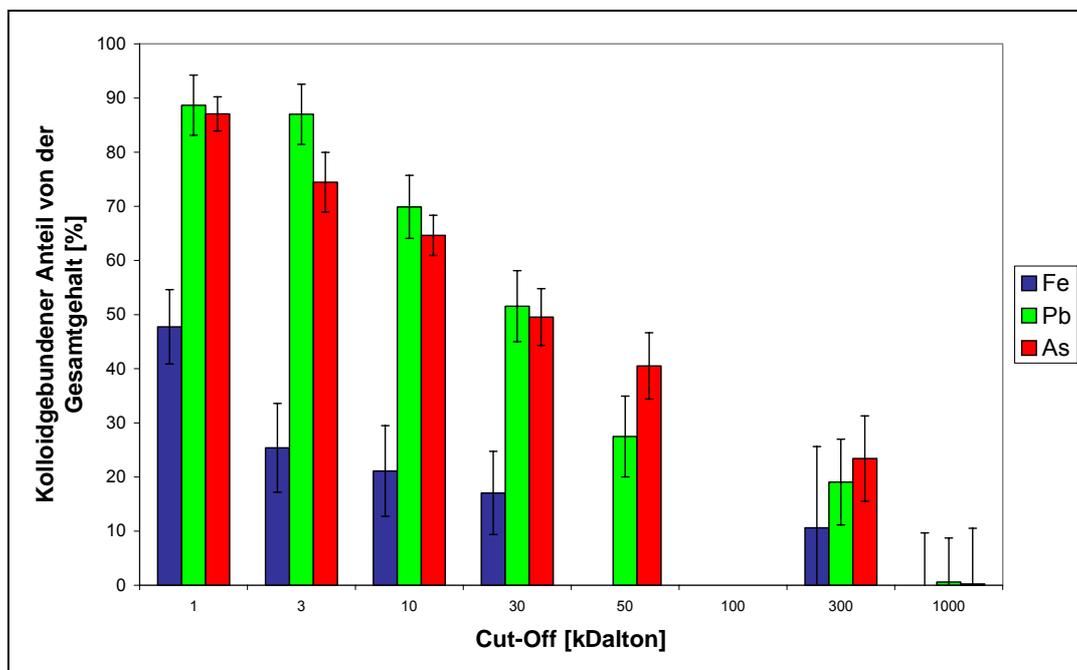


Abbildung 149: In Filtern verschiedener Porenweiten (Cut-Off) zurückgehaltene kolloidgebundene Anteile.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3-8$

In dem feinsten Filter (Cut-Off: 1kDalton) wurden fast 50% des im Roten Wasser enthaltenen Eisen zurückgehalten. Dieser Anteil sank bei dem Filter mit einem Cut-Off von 300 kDalton auf etwa 10 %. Bei Arsen und Blei waren die Anteile, die kolloidgebunden waren und deshalb von den Filtern zurückgehalten wurden, noch größer. 90% wurden im dem Filter mit einem Cut-Off von 1 kDalton zurückgehalten. Bei 300 kDalton waren es noch 30%. Durch das Filter mit einem Cut-Off von 1000 kDalton wurden keine nennenswerten Mengen an Schwermetallen und Arsen

zurückgehalten. Die im Roten Wasser enthaltenen Kolloide waren also nicht größer als 1000 kDalton.

Um aus den Filtrationsexperimenten Informationen über die Größenverteilung der Kolloide zu erhalten, wurden durch Differenzbildung Fraktionen unterschiedlicher Kolloidgrößen bestimmt. Dazu wurde von dem kolloidgebundenen Anteil, der durch eine Filtermembran des kleineren Cut-Off abgetrennt wurde, der Anteil, der durch eine um eine Stufe gröbere Filtermembran abgetrennt wurde, abgezogen. Abbildung 150 zeigt für Eisen, Blei und Arsen die auf diese Weise erhaltenen Fraktionen unterschiedlicher Größe innerhalb des Kolloidanteils.

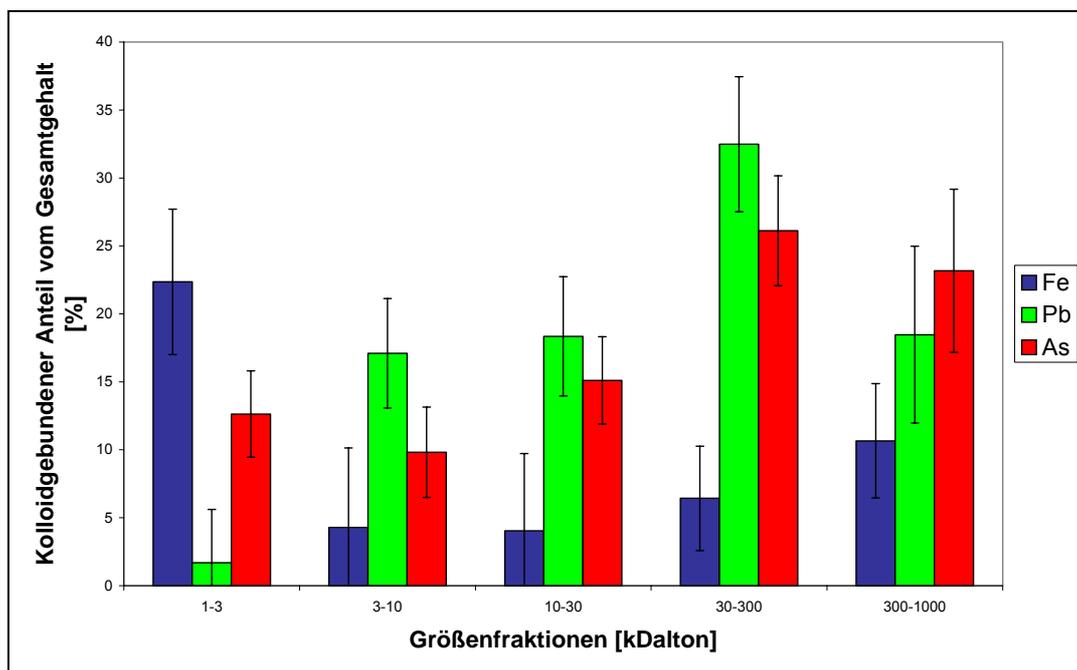


Abbildung 150: Anteil der von den Filtern zurückgehaltenen Elemente des Roten Wassers.
 Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3-8$

20% des im Roten Wasser enthaltenen Eisen war in Kolloiden der Größe 1-3 kDalton enthalten. In den anderen Fraktionen waren 5-10% Eisen enthalten.

Bei Blei waren etwa 30% der Gesamtmenge in der Größenfraktion 30-300 kDalton enthalten. In den Fraktionen 3-10, 10-30 und 300-1000 kDalton waren es etwa je 20%. In der Fraktion der kleinsten Kolloide (1-3 kDalton) waren nur 4% der Gesamtmenge an Blei zu finden.

Bei Arsen verteilten sich je 25 % der Gesamtmenge in den Fraktionen 30-300 und 300-1000 kDalton. In den drei Fraktionen 1-3, 3-10 und 10-30 kDalton waren je 10-15% der Gesamtmenge enthalten.

Da die Trockenmasse des von den Filtern zurückgehaltenen Materials nicht bestimmt werden konnte und damit keine Konzentrationsberechnungen [mg/g] möglich waren,

wurde die Zusammensetzung der Kolloide charakterisiert, indem die Anteile der einzelnen Elemente in den Kolloiden auf den Gesamtgehalt aller bestimmten Elemente in den Kolloiden bezogen wurden. Abbildung 151 stellt die Ergebnisse in Prozent-Anteilen dar.

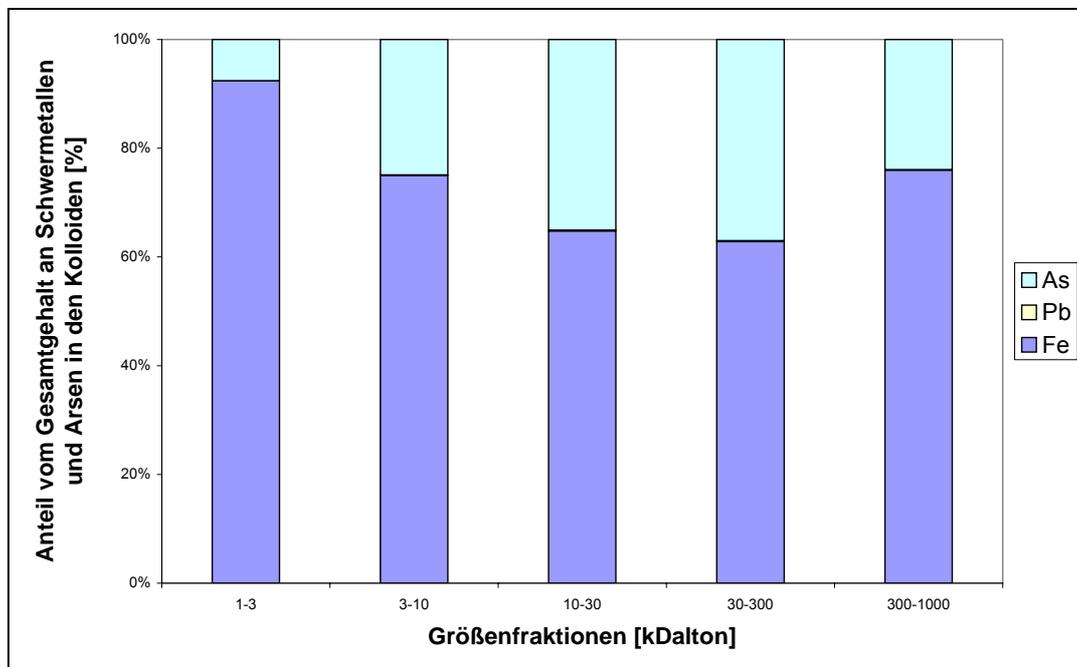


Abbildung 151: Anteil der Schwermetalle und Arsen am Gesamtschwermetallgehalt in den Kolloiden in den unterschiedlichen Größenfraktionen.

In den Kolloiden war hauptsächlich Eisen mit einem Anteil von 70 bis 90% am Gesamtgehalt der bestimmten Elemente enthalten. Der Arsenanteil schwankte zwischen 30 und 10%. Blei und die anderen bestimmten Elemente spielten in der Zusammensetzung der Kolloide nur eine untergeordnete Rolle. Bei der Interpretation dieser Befunde muß beachtet werden, dass noch andere bei dieser Untersuchung nicht bestimmte Elemente bzw. deren Verbindungen eine Rolle spielen, z.B. Sauerstoff in Oxid- bzw. Hydroxidionen. [151]

4. Diskussion der Ergebnisse

Für die Mobilität und den Transport von umweltrelevanten Substanzen ist ihre Speziation entscheidend. Speziationsuntersuchungen in allen bedeutsamen Umweltkompartimenten stehen daher zur Zeit im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses.

Die Bedeutung und Komplexität derartiger Untersuchungen wurde in dieser Arbeit an zwei völlig unterschiedlichen Beispielen, zum einen an anorganischen Inhaltsstoffen der Oberflächengewässer, zum anderen an denen in Grubenwässern, demonstriert.

An den in Oberflächengewässern eine zentrale Rolle spielenden Huminstoffen wurde ihr Bindungsvermögen gegenüber Metallionen in Form ihrer Komplexkapazität bzw. thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten charakterisiert, um aufzuzeigen, welche Merkmale der Huminstoffe ihr Komplexierungsvermögen prägen.

In Grubenwässern wurden erstmalig die ausschließlich in Sedimentationsbecken auftretenden Auslaugungs- und Verwitterungsprodukte der Erze des Erzgebirges strukturanalytisch charakterisiert und dabei die herausragende Rolle von Eisen, Arsen und Schwefel aufgezeigt.

4.1. Charakterisierung des Bindungsvermögens von Huminstoffen gegenüber Schwermetallionen

Das Ausmaß der Komplexierung von Schwermetallionen durch Huminstoffe läßt sich durch die Bestimmung der Komplexkapazität und der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten beschreiben.

Die dazu erforderlichen analytischen Bestimmungen sind nicht trivial und erfordern Methoden, die bei der notwendigen Bestimmung der Konzentration der freien Schwermetallionen die speziellen Eigenschaften der Huminstoffe berücksichtigen.

4.1.1. Auswahl der Analyseverfahren zur Verfolgung der freien Schwermetallionenkonzentration

Grundsätzlich sind bei Komplexierungsreaktionen von Huminstoffen mit Schwermetallionen folgende Spezies zu berücksichtigen.

- Freie, unkomplexierte Schwermetallionen
- Kinetisch bzw. elektrochemisch labile Schwermetallionen-Huminstoff-Komplexe
- Stabile Schwermetallionen-Huminstoff-Komplexe

Die einzusetzenden Analysemethoden mussten in der Lage sein, die freien Schwermetallionen neben den Schwermetallionen-Huminstoff-Komplexen sicher zu bestimmen, wobei die Miterfassung von kinetisch bzw. elektrochemisch labilen Komplexen, d.h. ein Eingriff in bestehende Komplexbildungsgleichgewichte während der Messung, durch geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen und durch Auswahl der Analysemethoden zu vermeiden war.

Geeignet waren insbesondere Spezialvarianten der Potentiometrie bzw. der Voltammetrie, die die freien, unkomplexierten Schwermetallionen erfassen.

Zum einen wurde die Direct Current Tast Anodic Stripping Voltammetry (DCTASV) eingesetzt. In polarographischen Voruntersuchungen konnte das Auftreten von elektrochemisch instabilen Komplexen ausgeschlossen werden.

Dementsprechend wurde zum anderen die ionenselektive Potentiometrie (ISE) eingesetzt. Von Vorteil ist bei ihr, dass nur ein geringer apparativer Aufwand nötig ist. Von Nachteil ist bei ihr das Auftreten von Querempfindlichkeiten. Bei der in dieser Arbeit verwendeten kupferdotierten Silbersulfid-Festelektrode stört z.B. Chlorid. Außerdem können organische Substanzen „Vergiftungserscheinungen“ hervorrufen. Die Oberfläche der ionenselektiven Elektrode wird dabei durch Adsorption blockiert, wodurch sich die Nachweisempfindlichkeit drastisch verschlechtert.

Durch eine geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen ließen sich Querempfindlichkeiten und Adsorption an der Elektrodenoberfläche vermeiden.

Alternativmethoden, wie Ionenaustauschmethoden, bei denen in die zu bestimmenden Lösungen feste Ionenaustauscher z.B. Chelex eingebracht werden, sind problematisch, da bei ihnen mit relativ hohen Huminstoffkonzentrationen gearbeitet werden muss und Adsorption von Huminstoffen an dem Ionenaustauscher stattfindet, wodurch eine eindeutige Erfassung der freien Schwermetallionen unmöglich wird. Die Methode wurde aus diesen Gründen nicht verwendet.

Dialyse, Permeationschromatographie, Ultrafiltration und die Kapillarelektrophorese haben den Nachteil, dass neben den für Untersuchungen nötigen höheren Huminstoffkonzentrationen während des Mess- oder Abtrennungsvorgangs nicht nur die freien Metallionen erfasst werden, sondern ggf. auch ein meist unbekannter Teil von eigentlich komplexierten Metallionen, die aus den Komplexen dissoziieren und sich damit labil verhalten. Sie wurden daher in dieser Arbeit ebenfalls nicht eingesetzt..

Die Spektrophotometrie ist ebenfalls nicht geeignet, da die Farbigkeit der gebildeten Huminstoff-Schwermetallionenkomplexe nur schwach ist und außerdem durch die Eigenfarbe der Huminstoffe das Nachweisvermögen eingeschränkt ist. Auch spektroskopische Untersuchungen unter Ausnutzung des „Fluoreszenz-Quenching“ durch komplexierte paramagnetische Metallionen wären für die Bilanzierung der

Komplexierungsgleichgewichte prinzipiell geeignet. Allerdings braucht man auch bei derartigen Messungen relativ hochkonzentrierte Huminstofflösungen. Nicht zuletzt wegen des hohen apparativen Aufwands, wurde diese Methode ebenfalls nicht eingesetzt.

4.1.2. Validierung der Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität und thermodynamischer Komplexstabilitätskonstante

Zur Sicherstellung, dass die in dieser Arbeit entwickelten Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität und der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten richtige Werte lieferten, wurden alle Experimente und Berechnungen auch mit einem Referenzkomplexbildner unter den gleichen experimentellen Bedingungen, wie die eigentlichen Experimente mit den zu untersuchenden Huminstoffen durchgeführt und so die angewandten Verfahren validiert.

Leider sind bisher keine „Referenz-Huminstoffe“ verfügbar. Deshalb sollte die einzusetzende Referenzsubstanz als Mindestvoraussetzung mit den Schwermetallkationen in eindeutiger Weise reagieren, d.h. nur eine Komplexverbindung bilden. Daraus ergab sich:

- Die Komplexkapazität bzw. die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante musste mit möglichst vielen Methoden unabhängig voneinander bestimmbar und literaturbekannt sein.
- Der Komplexbildner sollte ähnlich wie die Huminstoffe reagieren, d.h., die Bindungsplätze für Metallionen mussten protonierbar sein, da bei den Huminstoffen die Metallionen mit Protonen um die Bindungsplätze konkurrieren.
- Das Säure-Base-Verhalten des Referenzkomplexbildners musste literaturbekannt sein.

All dies traf für den Komplexbildner Ethyldiamintetraessigsäure EDTA zu und sie wurde daher in dieser Arbeit als Referenzsubstanz eingesetzt.

4.1.2.1. Validierung des Verfahrens zur Bestimmung der Komplexkapazität

Wegen der oft geringen zur Verfügung stehenden Mengen an Huminstoff wurden die Titrationsexperimente so ausgelegt, dass aus den resultierenden Titrationsdaten sowohl die Komplexkapazität als auch die konditionale Komplexstabilitätskonstante bestimmt werden konnten. In Abbildung 152 sind die Komplexkapazitäten dargestellt, die aus den zu Validierungszwecken durchgeführten Titrationsexperimenten erhalten wurden. Die Ergebnisse aus DCTASV und ISE gehörten nach Durchführung von t- und F-Test einer Grundgesamtheit an und wurden daher zusammenfasst.

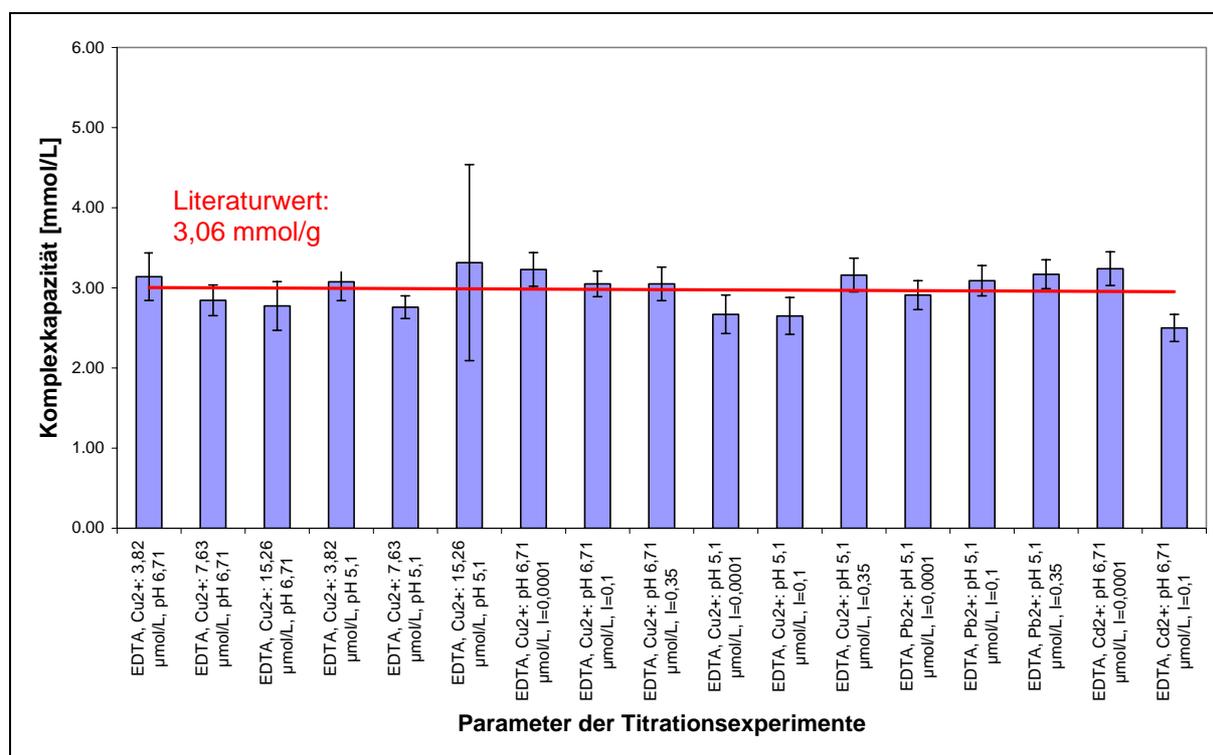


Abbildung 152: Komplexkapazitäten von EDTA sämtlicher zur Validierung durchgeführter Titrationsexperimente.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

Die literaturbekannte Komplexkapazität für EDTA (als Diammoniumsalz) beträgt 3,06 mmol/L. [19]. Alle Werte lagen unabhängig von den experimentellen Parametern dicht beisammen und waren vom Literaturwert (t- und F-Test) statistisch nicht zu unterscheiden. pH-Wert und Ionenstärke hatten in der untersuchten Variationbreite keinen Einfluss auf die Komplexkapazität. Nur bei Cadmium wurden die Bestimmung bei pH 6,71 durch Adsorptionseffekte infolge Cadmiumhydroxidbildung gestört. Die Eignung der angewandten Analysemethoden zur Bestimmung der Komplexkapazität durch Verfolgung der freien Schwermetallionenkonzentration

wurde damit bestätigt und die experimentelle Prozedur unverändert auf die Untersuchungen von Huminstoffen übertragen.

4.1.2.2. Validierung des Verfahrens zur Bestimmung der Pufferschwerpunkte bzw. Äquivalenzpunkte aus Säure-Base-Titrationsexperimenten

Da Protonen und die im Wasser enthaltenen Schwermetallionen um die Bindungsplätze im Huminstoff konkurrieren, war es nötig, das Säure-Base-Verhalten dieser Stoffe genau zu charakterisieren und die Verfahren zur Bestimmung der Pufferschwerpunkte, der Äquivalenzpunkte sowie der Gesamtsäurekapazität mit EDTA (di-Ammoniumsalz) zu validieren, denn die mit diesen Verfahren erhobenen Daten fließen in die Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten mit ein.

Aus der Titrationskurve wurden drei Puffermaxima bei pH 3,46, pH 6,27 und pH 9,55 bestimmt. Die pKs-Werte aus der Literatur betragen: pKs1: 1,99, pKs2: 2,67, pKs3: 6,16, pKs4: 10,26 [148].

Beim Vergleich der experimentellen Werte mit den Literaturdaten fiel auf, dass die ersten beiden pKs-Werte nicht erfasst wurden. Dies war aber bei den gewählten experimentellen Bedingungen plausibel, da die Säure-Base-Titrationen erst ab pH 3 begonnen wurden. Das erste Puffermaximum kommt dadurch zustande, dass sich teilweise bei niedrigen pH-Werten ausgefallenes EDTA wieder aufgelöst. Der dritte und vierte Pufferschwerpunkt wurden im Rahmen der Messungenauigkeit korrekt bestimmt. Bei dem letzten pKs-Wert muss bedacht werden, dass Ammonium bei pH 9,22 deprotoniert wird.

Die bestimmten Äquivalenzpunkte waren ebenfalls plausibel. Der erste Äquivalenzpunkt war auf den Protonenverbrauch bei Wiederauflösung des EDTA zurückzuführen. Der zweite wurde durch Deprotonierung des dritten Protons verursacht und lag bei dem erwarteten Verbrauch für den Umsatz eines Protons pro EDTA-Molekül. Aus der Menge an verbrauchter Natronlauge und der Massenkonzentration von EDTA berechnete sich ein Umsatz von 3,26 mmol Protonen pro Gramm EDTA. Der theoretische Wert beträgt 3,27 mmol/g. [148] Der dritte Äquivalenzpunkt entstand durch Umsatz des letzten abstrahierbaren Protons des EDTA und durch Deprotonierung von Ammonium. Da pro EDTA-Molekül zwei Ammoniummoleküle in der Lösung vorlagen, wurden also insgesamt drei Protonen umgesetzt. Der theoretische Wert für den Molumsatz von drei Protonen pro Gramm EDTA beträgt 9,81 mmol/g, der experimentell bestimmte Wert 10,1. Damit wurde auch der dritte Äquivalenzpunkt korrekt bestimmt und das eingesetzte Verfahren sollte auch bei der Charakterisierung des Säure-Base-Verhaltens der Huminstoffe richtige Werte liefern.

4.1.2.3. Validierung der Verfahren zur Bestimmung thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten

Die Transformierung der experimentell bestimmten konditionalen Komplexstabilitätskonstanten in die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten wurde ebenfalls am Beispiel der EDTA validiert. Es wurde geprüft, ob die bei den Titrationsexperimenten gewählten Konzentrationsverhältnisse geeignet sind und ob die gemachten theoretischen Modellannahmen der Realität ausreichend gerecht werden.

Drei theoretische Modelle wurden in dieser Arbeit angewendet.

- Das einfache Massenwirkungsgesetz, das durch die Einführung der Korrekturfaktoren X und α -Wert den pH-Wert bzw. die Protonierungsgleichgewichte sowie durch den β -Wert die Konkurrenzkomplexbildung berücksichtigt.
- Das Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung. In ihm wurden der pH-Wert und die verknüpften Protonierungsgleichgewichte sowie die Tatsache berücksichtigt, dass Huminstoffe aus einem Gemisch aus sehr vielen ähnlichen Komplexbildnern bestehen, deren Komplexstabilitätskonstanten sich in unendlich kleinen Schritten voneinander unterscheiden und gaussverteilt sind. Die Konkurrenzkomplexbildung wurde durch die Einführung der β -Werte, analog dem vorherigen Modell, berücksichtigt.
- Das Metal Ion Charge Neutralisation Modell (MICN). Hier wurden der pH-Wert bzw. die Protonierung durch die Einführung einer Beladungskapazität (Loading Capacity) berücksichtigt. Sie stellt einen stöchiometrischen Zusammenhang zu der Zahl der verfügbaren Bindungsplätze und der Gesamtsäurekapazität her.

In den Abbildungen 153 bis 156 sind die Ergebnisse, die bei der Transformation der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten in die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten mit Hilfe der drei oben genannten Modellen erhalten wurden, dargestellt. Auch hier wurden die Ergebnisse aus DCTASV- und ISE-Messungen nach Prüfung durch t- und F-Test zusammengefasst.

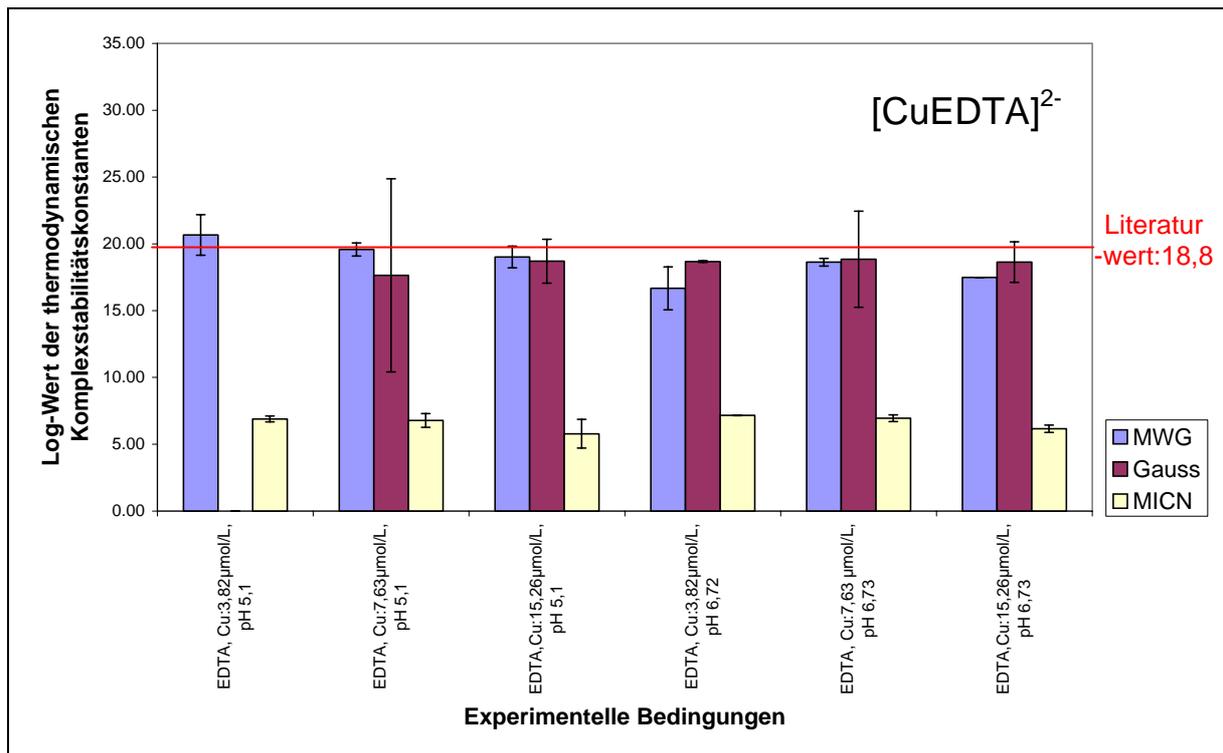


Abbildung 153: Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ bei Variation des pH-Werts bzw. der Konzentrationsverhältnisse, MWG: Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes, Gauss: Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung, MICN: Metal Ion Charge Neutralisation Modell.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

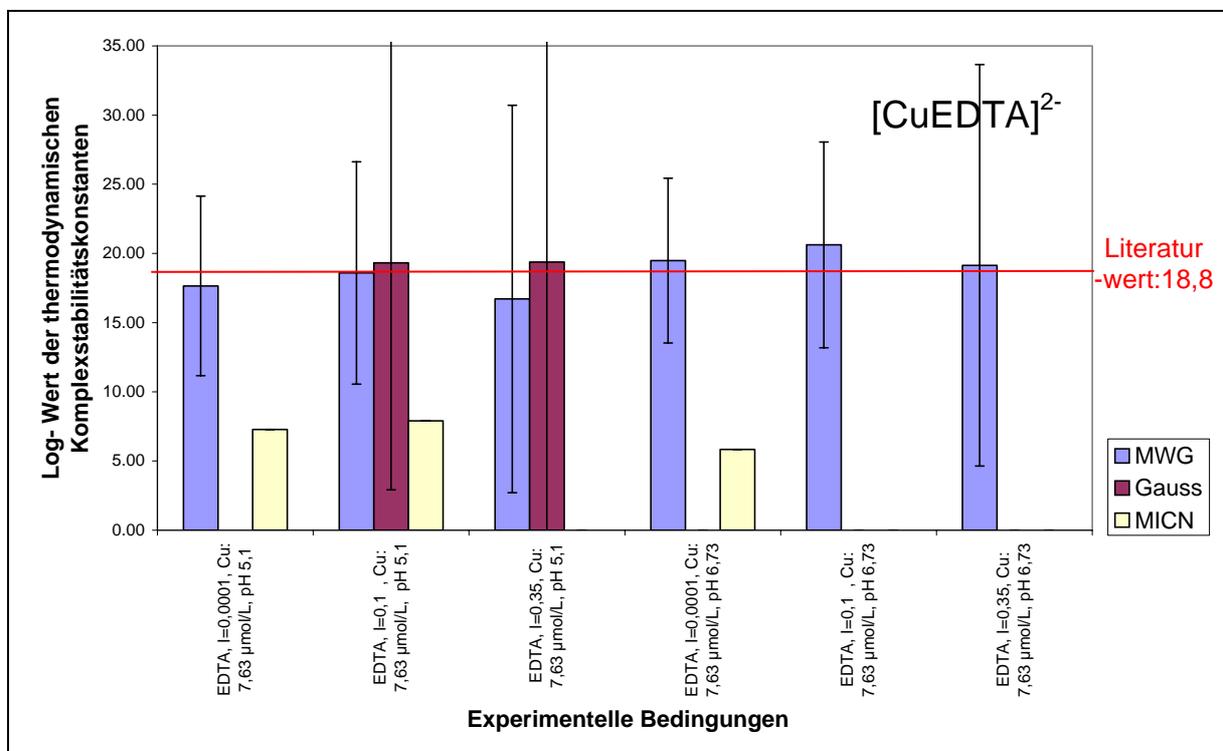


Abbildung 154: Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ bei Variation des pH-Werts bzw. der Ionenstärke, MWG: Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes, Gauss: Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung, MICN: Metal Ion Charge Neutralisation Modell. Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

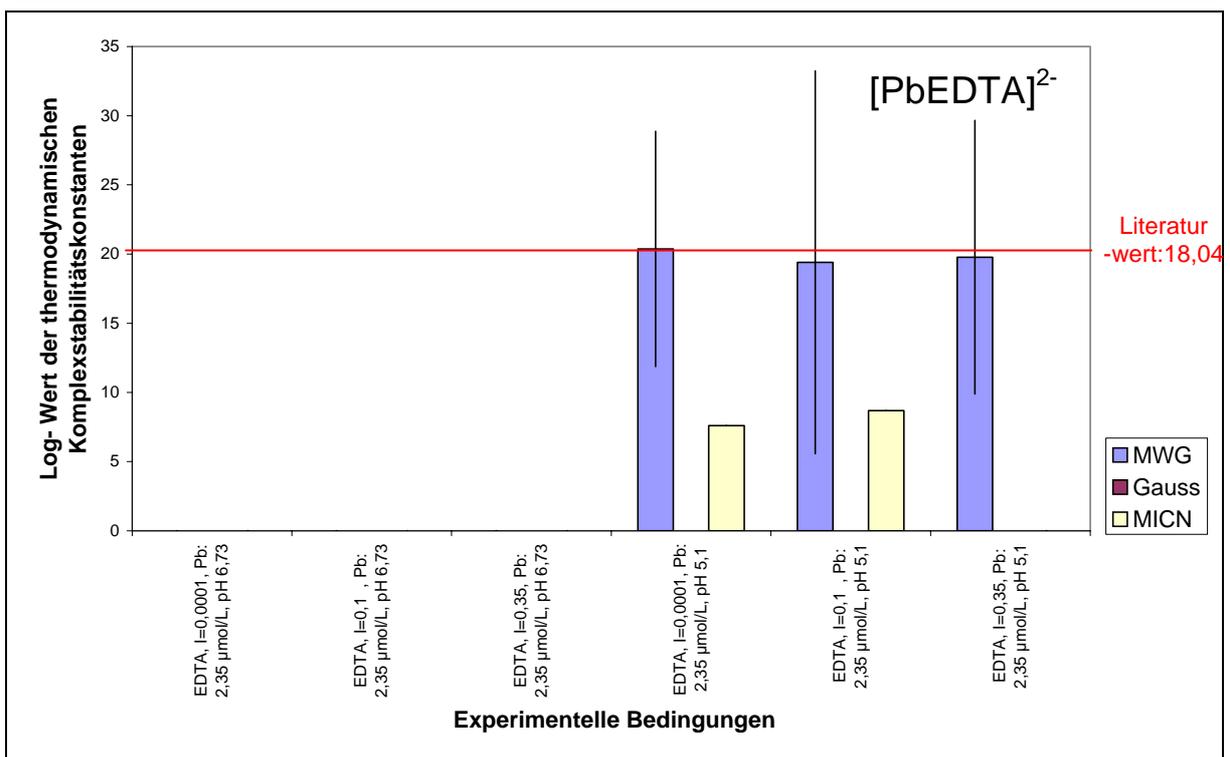


Abbildung 155: Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für $[PbEDTA]^{2-}$ bei Variation des pH-Werts bzw. der Ionenstärke, MWG: Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes, Gauss: Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung, MICN: Metal Ion Charge Neutralisation Modell. Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

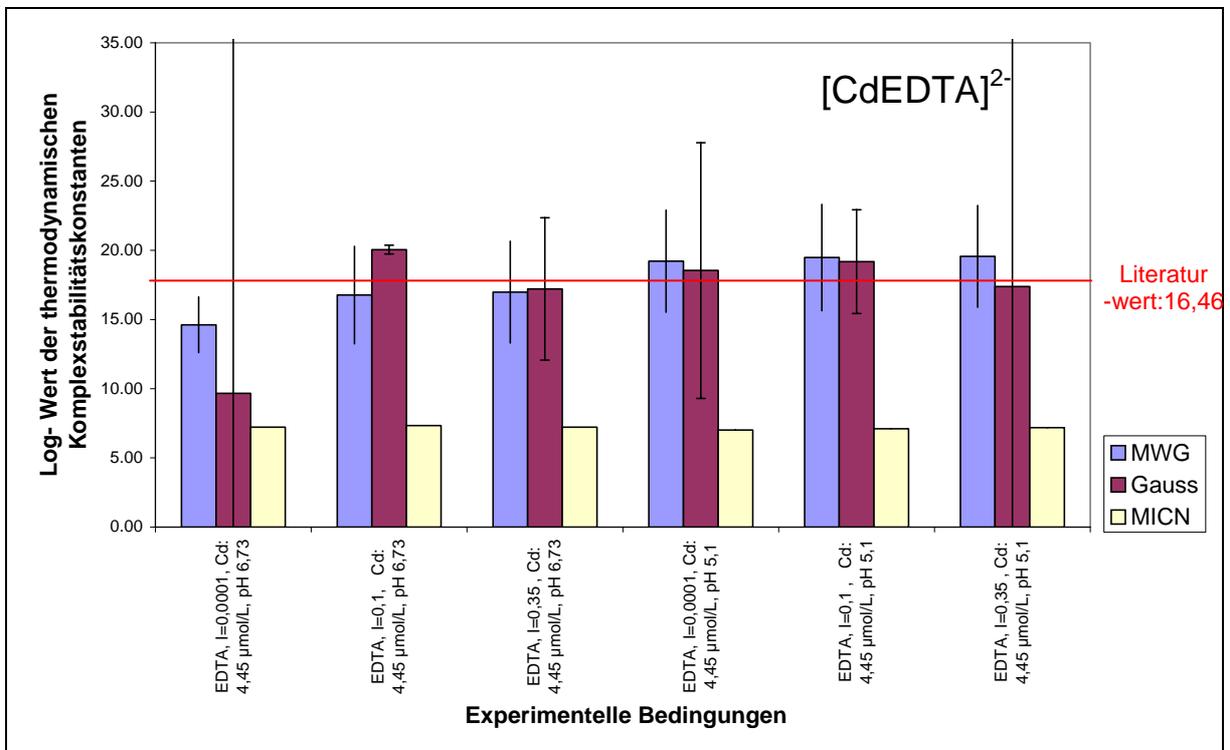


Abbildung 156: Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für $[CdEDTA]^{2-}$ bei Variation des pH-Werts bzw. der Ionenstärke, MWG: Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes, Gauss: Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung, MICN: Metal Ion Charge Neutralisation Modell. Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

Die für den $[\text{CuEDTA}]^{2-}$ -Komplex mit Hilfe des Modells auf Basis des MWG bzw. des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung bestimmten Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten lagen sehr nahe am Literaturwert. t- und F-Test bestätigten diesen Sachverhalt. Es traten erwartungsgemäß im untersuchten Konzentrationsbereich keine Konzentrationseffekte auf, die den Wert der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten beeinflussten. Änderungen des pH-Werts und der Ionenstärke hatten ebenfalls keinen Effekt auf ihren Wert.

Bei der Komplexbildung von Kupferionen lag die Anzahl der verdrängten Protonen, die mit Hilfe des Distributionsmodells berechnet wurden, bei 1. Die Ergebnisse sind plausibel, da EDTA bei den pH-Werten, bei denen die Experimente durchgeführt wurden, einfach protoniert vorlag. Streng genommen besitzt das Distributionsmodell für EDTA keine Gültigkeit, weil bei EDTA nur eine Bindungsplatzart existiert und damit von keiner Verteilungsfunktion ausgegangen werden durfte.

Für den $[\text{PbEDTA}]^{2-}$ -Komplex wurden nur für das Modell auf Basis des MWG bei pH 5,1 Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstante erhalten, die nahe am Literaturwert von 18,04 lagen und nach t- und F-Test statistisch mit ihm identisch sind. Bei pH 6,71 trat während der Messung Bleihydroxidbildung auf. Dies wurde im vorliegenden Konzentrationsbereich (0 bis 2,4 $\mu\text{mol/L}$) an den Gefäßwänden adsorbiert und blockierte teilweise die Arbeitselektroden (sowohl bei DCTASV und ISE). Änderung der Ionenstärke hatte keinen Einfluss.

Das Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung lieferte aus den vorhandenen Titrationsdaten keine sinnvollen Werte für die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante, weil auch hier Bleihydroxidbildung störte und sich das Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung von allen drei Modellen am empfindlichsten gegenüber kleinen, nur schwer quantifizierbaren Störungen bzw. zufälligen Fehlerschwankungen erwies.

Die für den $[\text{CdEDTA}]^{2-}$ -Komplex mit Hilfe des Modells auf Basis des MWG bzw. des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung bestimmten thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten schwankten stärker um den Literaturwert als bei den anderen untersuchten Komplexen. Die Vertrauensbereiche der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten, die mittels des Distributionsmodells berechnet wurden, waren größer als die Vertrauensbereiche der Konstanten, die mit Hilfe des Modells auf Basis des MWG erhalten wurden. Auch hier spiegelt sich die größere Empfindlichkeit des Distributionsmodells gegenüber Störungen, wie Cadmiumhydroxidbildung wider.

Die Berechnung der Zahl der verdrängten Protonen nach dem Distributionsmodell führte bei Cadmium häufig zu nicht sinnvollen Ergebnissen, wodurch die Anwendung

des Modells für Cadmium in Frage zu stellen war, unter anderem weil die Messungen bei den experimentell herrschenden pH-Werten durch die Bildung von Cadmiumhydroxid gestört wurden.

Für die Anwendung des MICN-Modells sprach die leichte praktische Anwendbarkeit wegen der relativ unkomplizierten Theorie bzw. des damit verbundenen einfachen Auswerteverfahrens. [27] Für die Auswertung der Titrationsdaten ist im Gegensatz zu den anderen beiden Modellen nur eine lineare Regression nötig (vergl. Kap. 2.4.4.). Daher kann schon mit einer kleinen Anzahl von Messpunkten eine Komplexstabilitätskonstante bestimmt werden, deren Wert sich durch die Einführung einer Loading Capacity vom pH-Wert unabhängig machen läßt. Aus den oben genannten Gründen fand das Modell breite Anwendung [110] [111] [152]. Bei entsprechenden Untersuchungen wurde jedoch bisher nie überprüft, ob der mit Hilfe des MICN-Modells bestimmten Komplexstabilitätskonstanten richtig sind. Die entsprechende Validierung wurde in dieser Arbeit erstmalig am Beispiel EDTA durchgeführt. Es zeigte sich, dass zwar die erhaltenen Werte der Loading Capacity plausibel sind, aber die Werte für die thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten bei allen Experimenten im Vergleich zu den mit den anderen Modellen erhaltenen Ergebnissen um mehr als 10 Größenordnungen zu niedrig lagen.

Bei dem Metal Ion Charge Neutralisation Modell wird angenommen, dass während der Komplexbildungsreaktion die gleiche Anzahl an Protonenbindungsplätzen am Komplexbildner besetzt wird wie das Metallkation positive Ladungen besitzt (2 Protonenbindungsplätze). EDTA besitzt vier Protonenbindungsplätze und müsste theoretisch zwei Schwermetallionen binden können. Nachweislich wird von EDTA aber nur ein Schwermetallion gebunden, was einer Loading Capacity von 0,5 entspricht. Die erhaltenen Werte für Kupfer und Blei lagen in dieser Größenordnung. Bei Cadmium wurde hingegen eine Loading Capacity von 1,16 erhalten. Dieser Wert ist stöchiometrisch unsinnig. Die Messungen wurden wie erwähnt durch Adsorptionserscheinungen von gebildetem Cadmiumhydroxid gestört.

Die Einführung von weitergehenden Korrekturfaktoren war nicht möglich, da durch die Loading Capacity schon der pH-Einfluß kompensiert wird. Dabei definiert das MICN-Modell nicht, ob die zur Komplexbildung zur Verfügung stehenden Bindungsplätze teilweise protoniert sind oder nicht.

Das MICN-Modell gibt damit die bei der Komplexbildungsreaktion mit EDTA gegebenen stöchiometrischen Verhältnisse nicht richtig wieder und führt zu falschen thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten.

Das Modell wurde trotzdem noch auf die Schwermetallionen-Huminstoff-Titrations (HS Aldrich bzw. HSBASF) angewendet, weil die Ungültigkeit des MICN-Modells bei EDTA nicht zwangsläufig auch für die Huminstoffe gelten muss.

4.1.2.4. Anwendung der Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität und der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten auf Huminstoffe

Nach den Validierungsuntersuchungen mit EDTA wurde für die Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität bzw. der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstante sichergestellt, dass *während* der Titrationsexperimente die Komplexkapazität bzw. die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten der Huminstoffe unverändert bleibt.

4.1.2.4.1. Auswirkungen der Variation der experimentellen Bedingungen bei der Bestimmung der Komplexkapazität

Zu den typischen Eigenschaften der Huminstoffe gehört, dass die Komplexkapazität mit der Änderung von Konzentration, Ionenstärke bzw pH-Wert variieren kann. Das Ausmaß der Abhängigkeit der Komplexkapazität ist für den natürlichen Huminstoff Aldrich bzw. das Huminstoffmodell HSBASF in Abbildung 157 bzw. 158 dargestellt. Die Ergebnisse aus den DCTASV- und ISE-Messungen wurden nach Prüfung mit t- und F-Test zusammengefasst.

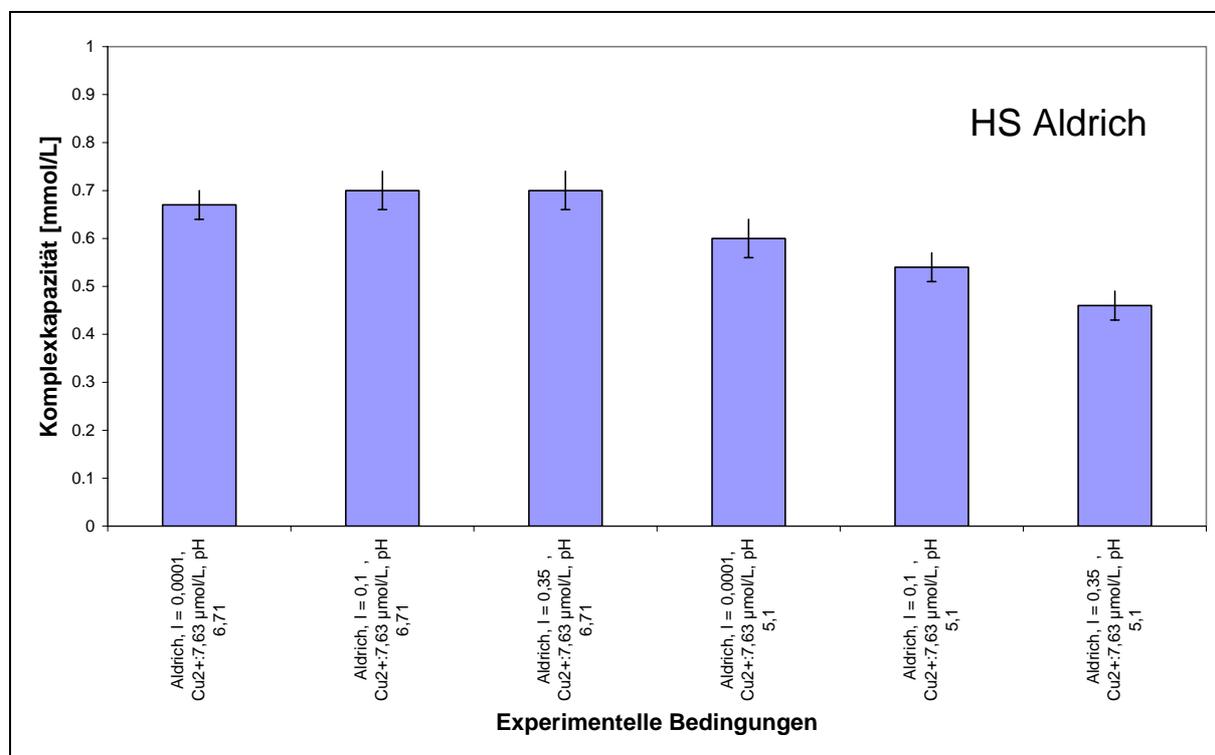


Abbildung 157: Komplexkapazitäten für die natürliche Huminsäure Aldrich bei Variation von Ionenstärke und pH-Wert. Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, P=95%, f=5

Die Abhängigkeit der Komplexkapazität vom pH-Wert bzw. Ionenstärke war nur gering. Die Komplexkapazität wurde wegen zunehmender Protonierung der Bindungsplätze des Huminstoffs bei sinkendem pH-Wert kleiner. Bei größer werdender Ionenstärke wurde die Komplexkapazität ebenfalls kleiner. Dieser Effekt trat aber erst bei hohen Ionenstärken auf, die bei den eigentlichen Titrationsexperimenten nicht vorlagen. Diese, wenn auch geringen Abhängigkeiten, sind plausibel, denn bei steigender Wasserstoffionenkonzentration bzw. Ionenstärke werden die negativen Ladungen der funktionellen Gruppen des Huminstoffs zunehmend neutralisiert und damit die Abstoßungskräfte kleiner. Infolgedessen falten sich die Huminstoffmoleküle stärker zusammen, was die Zugänglichkeit der Bindungsplätze verschlechtert.

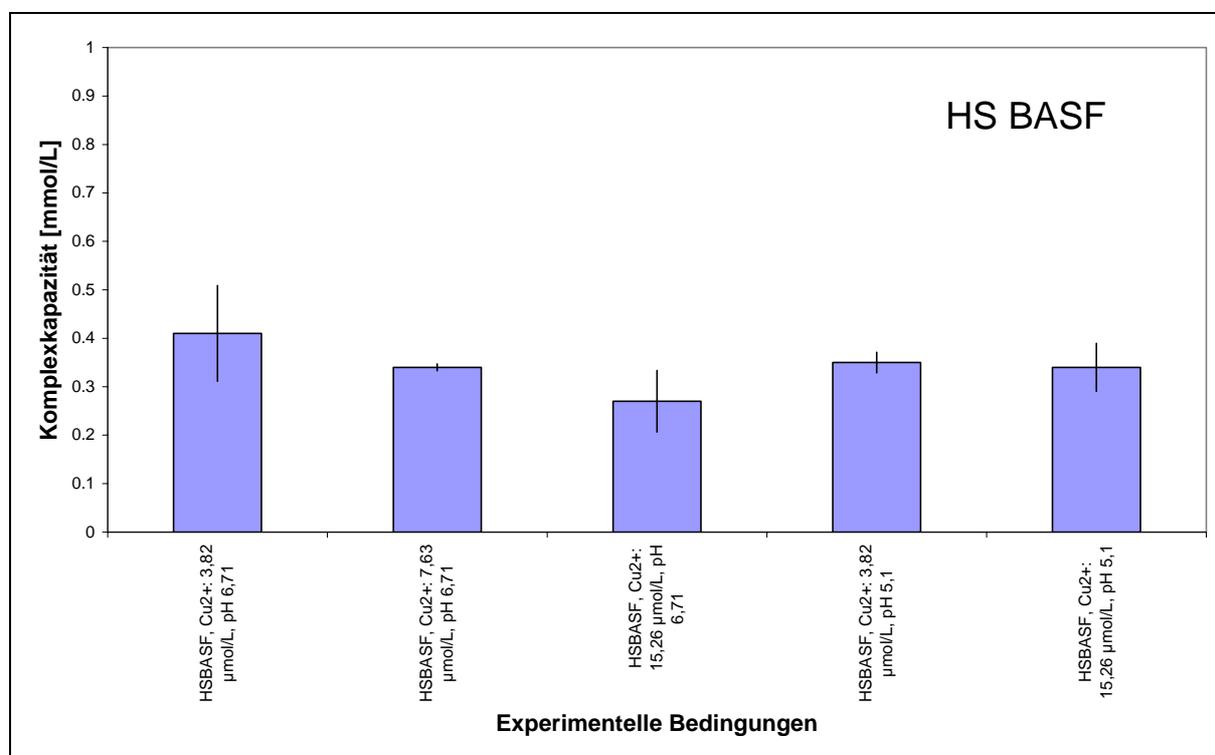


Abbildung 158: Komplexkapazitäten für das Huminstoffmodell HSBASF bei Variation von Ionenstärke und pH-Wert. Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

Nur bei doppelt so hohen Huminstoff bzw. Kuperkonzentrationen (Cu^{2+} -Konz.: 15,26 $\mu\text{mol/L}$), wie sie bei den eigentlichen Experimenten auftraten, ist eine leichte Verringerung der Komplexkapazität zu beobachten.

Die aufgetretenen Änderungen der Komplexkapazitäten bewegten sich in einem vertretbar kleinen Rahmen bzw. innerhalb der Fehlerschwankungen und waren damit vernachlässigbar. Das entwickelte Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität war daher erwartungsgemäß auf Huminstoffe anwendbar.

4.1.2.4.2. Auswirkungen der Variation der experimentellen Bedingungen bei der Bestimmung thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten

Zur Sicherstellung, dass tatsächlich keine Abhängigkeiten der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten von den experimentellen Bedingungen wie pH-Wert, Ionenstärke bzw. keine Konzentrationseffekte bestehen, wurden aus den selben Titrationsdaten, aus denen, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, die Komplexkapazitäten erhalten wurden, die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten bestimmt. Es wurden die drei ausgewählten Verfahren, das Modell auf Basis des MWG, das Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung bzw. das MICN-Modell angewandt. In den Abbildungen 159 bzw. 160 sind die Ergebnisse für die natürliche Huminsäure HS Aldrich bzw. für das Huminstoffmodell HSBASF gezeigt. Auch bei dieser Darstellung wurden nach statistischer Prüfung (t- bzw. F-Test) die Ergebnisse aus den DCTASV- und ISE-Messungen zusammengefasst.

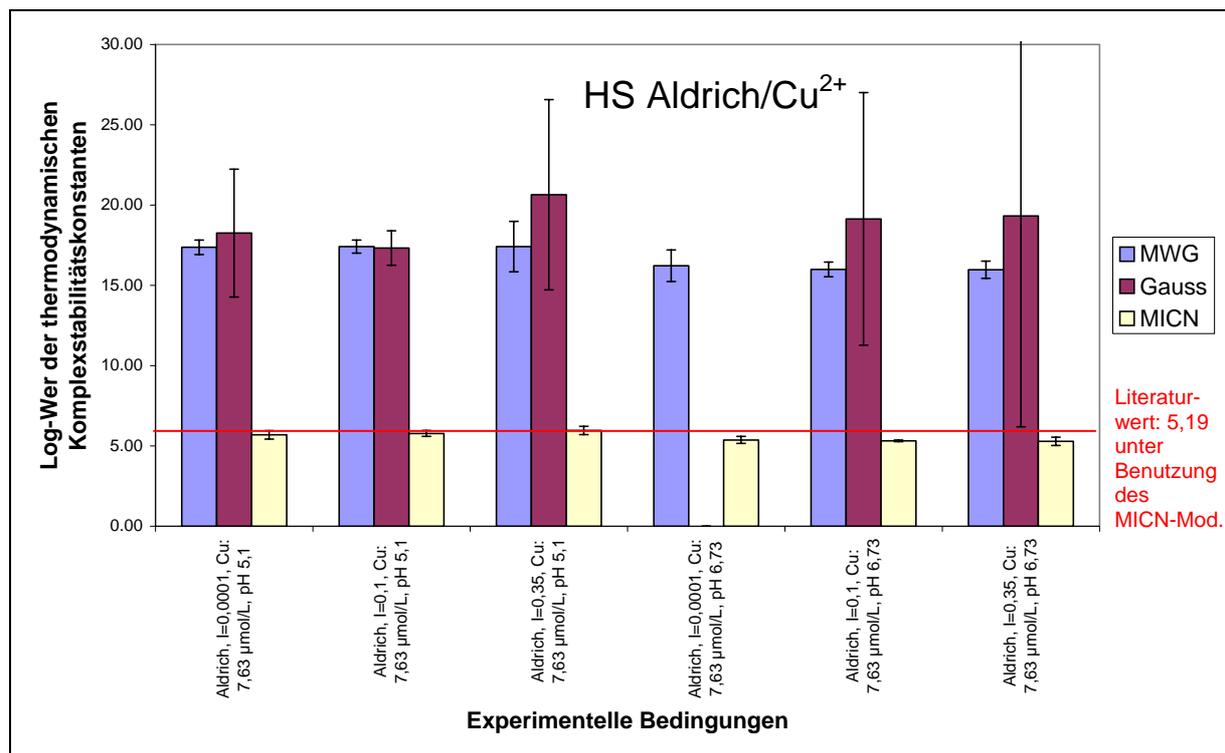


Abbildung 159: Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für Cu^{2+} und HS Aldrich bei Variation des pH-Werts bzw. der Ionenstärke, MWG: Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes, Gauss: Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung, MICN: Metal Ion Charge Neutralisation Modell.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=14$

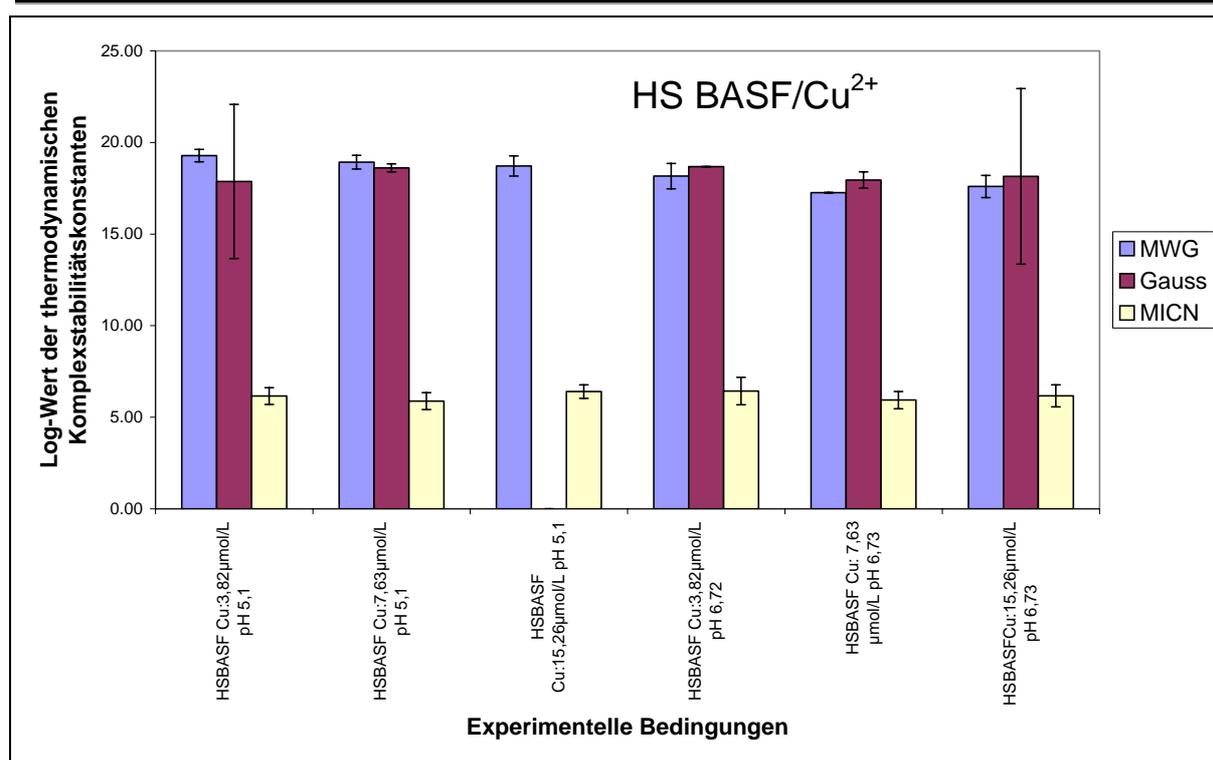


Abbildung 160: Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für Cu^{2+} und HS BASF bei Variation der Kupferionen- bzw. Huminstoffkonzentration, MWG: Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes, Gauss: Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung, MICN: Metal Ion Charge Neutralisation Modell.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung, $P=95\%$, $f=14$

Die aufgetretenen Änderungen der Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten lagen innerhalb der Fehlerschwankungen. Eine Abhängigkeit der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten vom pH-Wert bzw. von der Ionenstärke lag damit erwartungsgemäß nicht vor.

In Abbildung 159 und 160 sind auch die Ergebnisse, die mit Hilfe des MICN-Modells erhalten wurden gezeigt. Bei der Huminsäure Aldrich konnten mit Hilfe des MICN-Modells erhaltene Literaturwerte für die Komplexierung von Kupferionen reproduziert werden. Die Literaturwerte lagen für pH 5 bei $5,06 \pm 0,07$ und für pH 6 bei $5,19 \pm 0,08$ [111] [152]. Dies ist aber nur ein Indiz dafür, dass die eingesetzten elektrochemischen Verfahren (DCTASV bzw. ISE) richtige Daten lieferten, denn in der erwähnten Literaturstelle wurde das zwar gleiche Modell aber andere Analysemethoden (Ionenaustausch/ICP-OES) benutzt.

Der Vergleich der Ergebnisse aller drei Verfahren zur Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten zeigt damit, dass die Werte, die mit Hilfe des MICN-Modells erhalten wurden, wie schon beim EDTA, um 10 Größenordnungen niedriger waren. Dass das MICN-Modell gibt also die bei der Komplexierung von Huminstoffen mit Schwermetallionen auftretenden stöchiometrischen Verhältnisse nicht richtig wieder. Es existiert offensichtlich kein

stöchiometrischer Zusammenhang zwischen der Ladung des Schwermetallions und der Anzahl der bei der Komplexierung eingenommenen Protonenbindungsplätze. Damit waren nur zwei der drei Verfahren zur Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten von Huminstoffen geeignet. Das MICN-Modell fiel heraus und wurde nicht weiter angewandt.

4.1.3. Ergebnisse aus den Untersuchungen der Huminstoffe

Aus dem Vergleich der Ergebnisse aus den Bestimmungen der Komplexkapazität und der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten lassen sich Aussagen darüber treffen, welche strukturellen Merkmale das Komplexierungsvermögen der Huminstoffmodelle bzw. der untersuchten natürlichen Huminstoffe beeinflussen.

4.1.3.1. Vergleich der Komplexkapazitäten

Die Komplexkapazitäten werden zur Berechnung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten benötigt. Ihre Einzelbetrachtung gestattet aber bereits Rückschlüsse auf die strukturellen Besonderheiten der untersuchten Huminstoffe bzw. Huminstoffmodelle.

Huminstoffmodelle mit variierendem COOH-Gehalt.

Abbildung 161 zeigt die Komplexkapazitäten bei den Huminstoffmodellen, bei denen der Carboxylgruppengehalt variiert wurde. Die mittels DCTASV bzw. ISE erhaltenen Ergebnisse wurden nach statistischer Prüfung (t- und F-Test) zusammengefasst.

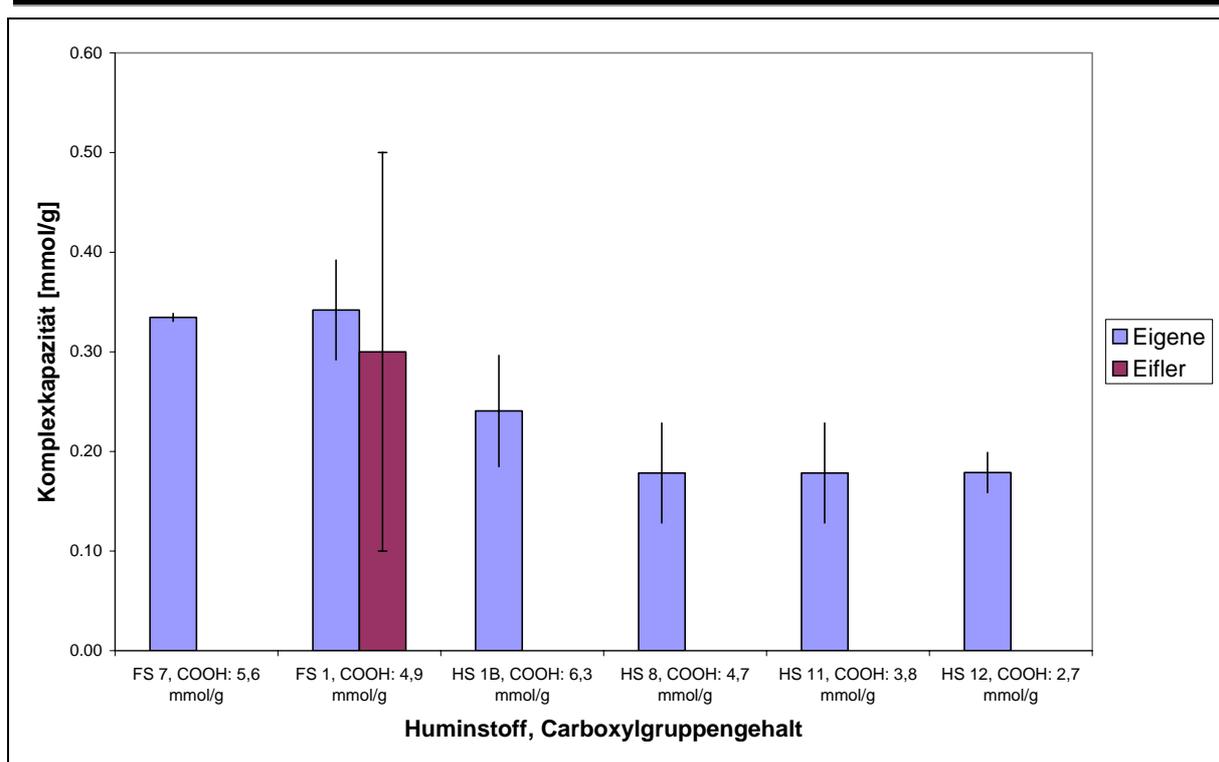


Abbildung 161: Komplexkapazitäten für die Huminstoffmodelle (HS: Huminsäuren, FS: Fulvinsäuren), bei den der COOH-Gehalt variiert wurde. Eigene: eigene Werte, Eifler: von D.Eifler bestimmte Werte [97]. Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

Die Fulvinsäuren besitzen erwartungsgemäß die größten Komplexkapazitäten. Bei den Huminstoffen steigt die Komplexkapazität steigendem Carboxylgruppengehalt. Dieser Trend ist aber nur qualitativ zu bewerten, da die Effekte durch andere Funktionalitäten oder Konformationsänderungen der Makromoleküle einen Einfluss unbekanntes Ausmaßes ausüben, wie auch Abbildung.162 zeigt.

Der Wert der Fulvinsäure FS 1 stimmt mit dem von D.Eifler in seiner Dissertation [97] auf Basis von Metalldotierungen und der analytischen Bestimmung des freien und gebundenen Metallionenanteils mittels Kapillarelektrophorese (CE-ICP-MS) gut überein. Dies ist ebenfalls ein Indiz dafür, dass das in dieser Arbeit angewandte Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität richtige Werte liefert.

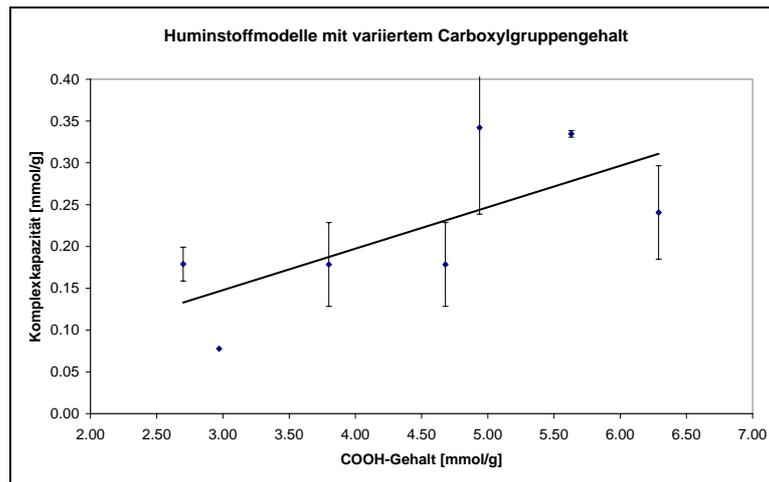


Abbildung 162: Abhängigkeit der Komplexkapazität vom Carboxylgruppengehalt für die Huminstoffmodelle mit variiertem Carboxylgruppengehalt.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

N- bzw. S-haltige Huminstoffmodelle

In Abbildung 163 ist Abhängigkeit der Komplexkapazität vom N- bzw. S-gehalt dargestellt. Nach statistischer Prüfung mit t- und F-Test wurden die Ergebnisse aus DCTASV und ISE zusammengefasst.

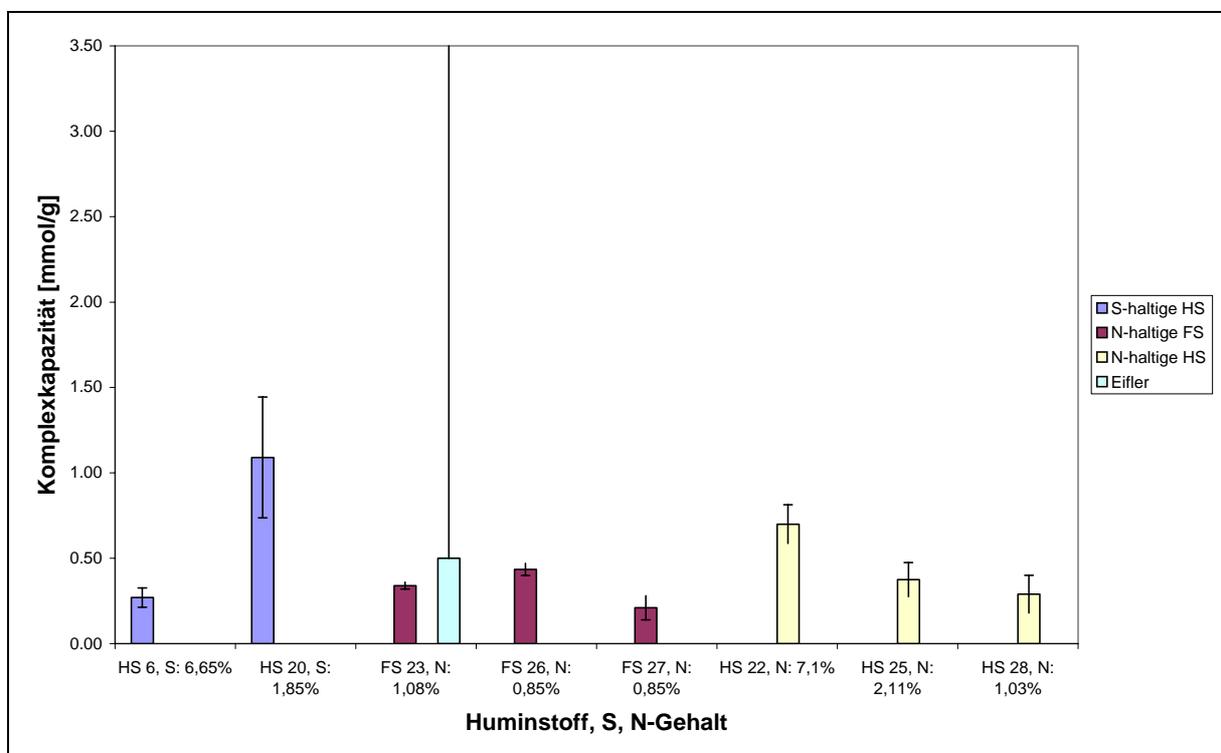


Abbildung 163: Komplexkapazitäten für die S- bzw. N-haltigen Huminstoffmodelle (HS: Huminsäuren, FS: Fulvinsäuren).

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

Der von D. Eifler bestimmte Vergleichswert für die Komplexkapazität des Huminstoffmodells FS 23 lag auch in diesem Fall in der gleichen Größenordnung wie der in dieser Arbeit bestimmte Wert, wodurch erneut die Plausibilität des angewandten Verfahrens zur Bestimmung der Komplexkapazität bestätigt wurde.

Bei der Variation des N-Gehalts zeigte sich kein eindeutiges Bild. Bei den Fulvinsäuren gab es keinen Trend. Steigender N-Gehalt führte bei den Huminsäuren zu größeren Komplexkapazitäten. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten der Fulvin- bzw. Huminsäuren der N-haltigen Huminstoffmodelle hängt nicht vom N-Gehalt, sondern ebenfalls vom Carboxylgruppengehalt ab, wie Abbildung 164 zeigt.

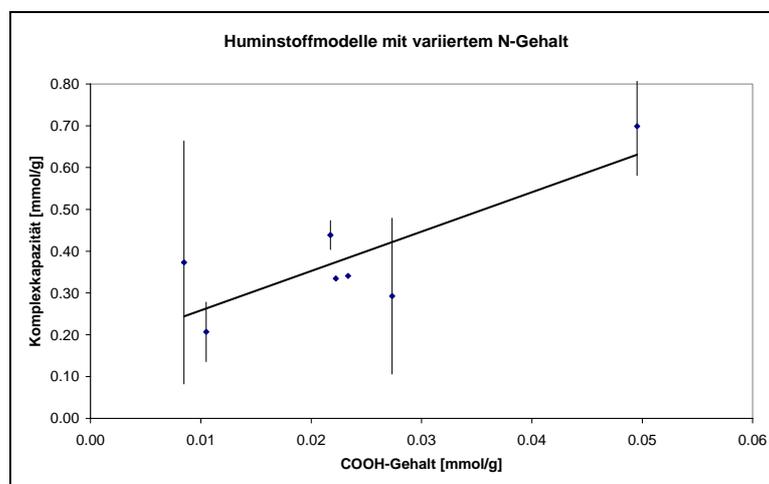


Abbildung 164: Abhängigkeit der Komplexkapazität vom Carboxylgruppengehalt für die N-haltigen Huminstoffmodelle.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

Höherer Schwefelgehalt führte, wie in Abbildung 163 zu sehen ist, zu niedrigerer Komplexkapazität. Dies lag daran, dass, wie IR-Spektroskopie zeigte, Schwefel als Sulfonat vorlag und diese funktionellen Gruppen Cu^{2+} schlecht koordinieren, da Cu^{2+} eine weiche Lewis-Base, die Sulfonat-Gruppe aber eine harte Säure ist, was nach dem HSAB-Prinzip schlecht zusammenpasst [153],[154].

Auch bei diesen Huminstoffmodellen sank die Komplexkapazität mit steigendem COOH-Gehalt und der Verlauf der Gesamtsäurekapazität war entscheidend (wie letztlich bei den anderen Huminstoffen auch, siehe Kap. 4.1.1.3.2.2.). Der Anstieg des COOH-Gehalts korrelierte nicht gleich mit dem Anstieg der Säurekapazität. Der Huminstoff mit dem größeren COOH-Gehalt besaß eine vergleichsweise kleinere Gesamtsäurekapazität.

Deshalb muss man bei Interpretationen von vermeintlichen Trends, die durch unterschiedliche Gehalte von bestimmten Funktionalitäten verursacht werden, den Carboxylgruppengehalt bzw. die Gesamtsäurekapazität unbedingt berücksichtigen.

Natürliche Huminstoffe

In Abbildung 165 sind die Komplexkapazitäten der natürlichen Huminstoffe dargestellt. Die mit Hilfe der DCTASV und ISE erhaltenen Ergebnisse konnten nach t- und F-Test zusammengefasst werden.

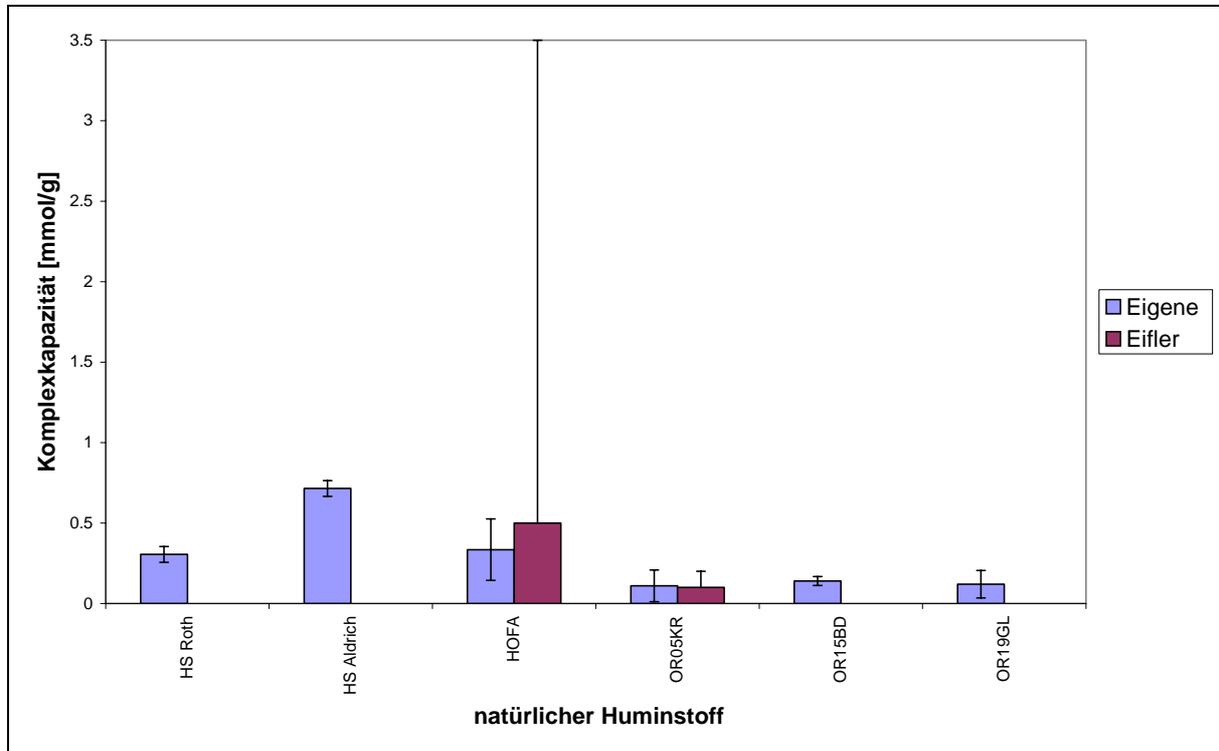


Abbildung 165: Komplexkapazitäten für die natürlichen Huminstoffe. Eigene: eigene Werte, Eifler: von D.Eifler bestimmte Werte [97].

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

Auch bei den natürlichen Huminstoffen zeigt der Vergleich der in dieser Arbeit und der von D.Eifler erhaltenen Komplexkapazitäten, dass diese in der gleichen Größenordnung liegen und damit die beide Verfahren richtige Werte liefern. Die hohe Fehlerangabe bei der Komplexkapazität der Fulvinsäure HOFA ergibt sich aus dem relativ großen Dotierungsschritten mit denen bei D.Eifler die Experimente durchgeführt wurden.

Die natürliche Huminsäure HS Aldrich, die durch alkalische Extraktion aus Braunkohle gewonnen wurde, wies die höchste Komplexkapazität auf. Anschließend folgten der Braunkohleextrakt HS Roth bzw. die durch das XAD-8-Verfahren erhaltene Fulvinsäure HOFA. Die durch Ultrafiltration gewonnenen Huminstoffe OR05KR bis OR19GL besaßen die mit Abstand kleinsten Komplexkapazitäten. In diesen „Huminstofffraktionen“ befanden sich allerdings noch andere Substanzen, die aufgrund ihrer Größe mit abgetrennt wurden, z.B. Proteine bzw. mineralische

Kolloide, die nicht unbedingt das typische Reaktionsverhalten der Huminstoffe aufweisen. Der Huminstoff wurde durch sie gewissermaßen „verdünnt“.

Auch bei den natürlichen Huminstoffen hängt die Komplexkapazität vom Carboxylgruppengehalt ab, wie in Abbildung 166 dargestellt ist.

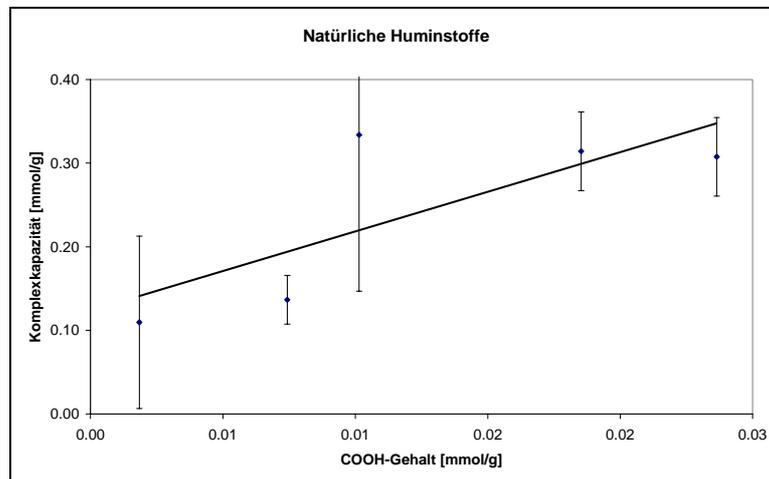


Abbildung 166: Abhängigkeit der Komplexkapazität vom Carboxylgruppengehalt für die natürlichen Huminstoffe.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

4.1.3.2. Vergleich der Ergebnisse aus den Säure-Base-Titrationsen

Zur Transformation der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten in die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten werden Informationen über das Säure-Base-Verhalten der Huminstoffe benötigt. Hierzu wurden Säure-Base-Titrationsen durchgeführt und aus der Auswertung der Titrationskurven die Gesamtsäurekapazitäten, die Pufferschwerpunkte und die Äquivalenzpunkte bestimmt.

4.1.3.2.1. Vergleich der Gesamtsäurekapazitäten

Die Gesamtsäurekapazität beschreibt den Protonenverbrauch des zu untersuchenden Huminstoffs über den gesamten Titrationsbereich von pH 3 bis pH 11,5. In Abbildung 167 sind die Gesamtsäurekapazitäten der in dieser Arbeit untersuchten Huminstoffe dargestellt.

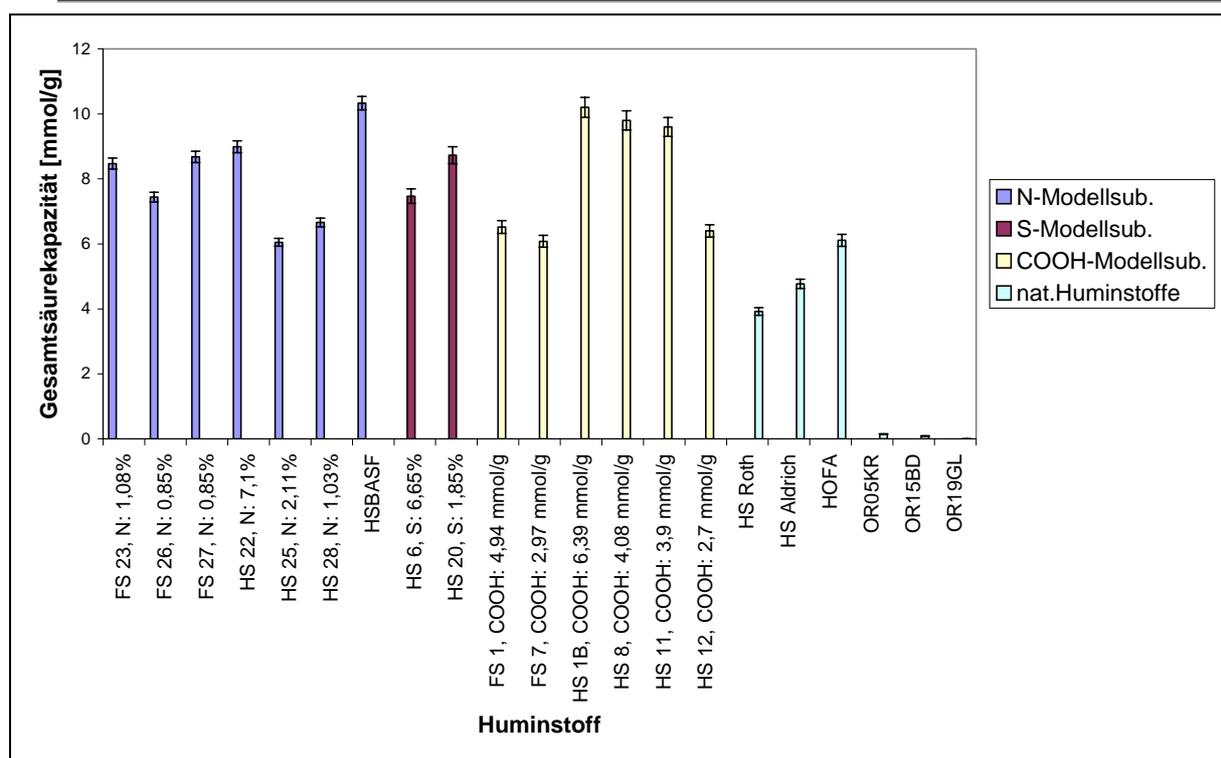


Abbildung 167: Gesamtsäurekapazitäten der untersuchten Huminstoffe, Angegebene Schwankungsbreite: Durch Fehlerfortpflanzung (aus Ablesefehler der Bürette und Digitalisierungsfehler des pH-Meters) berechneter Vertrauensbereich der t -Verteilung $P=95\%$, $f=3$.

Die Gesamtsäurekapazitäten der Huminstoffmodelle waren etwas höher als die der natürlichen Huminstoffe.

Die Gesamtsäurekapazität korrelierte weder mit dem Schwefel- noch dem Stickstoffgehalt. Hinsichtlich des Schwefelgehalts war dies zu erwarten, da Schwefel in Form von stark sauren Sulfonsäuregruppen ($pK_s = -1,2$ [155]) vorlag und diese in dem pH-Bereich, in dem die Säure-Base-Titrations durchgeführt wurden, unprotoniert sind. Beim Stickstoff war die Art der funktionellen Gruppen nicht klar. Eingeführt wurde er bei den Synthesen in Form von Glycin, das auf vielfältige Weise in den Huminstoff eingebaut werden kann. Zu rechnen ist neben Aminofunktionen mit Amidbindungen, vollständiger Alkylierung der Aminogruppe u.a.. Die IR-Spektren ließen keine eindeutigen Zuordnungen zu.

Bei den Huminstoffmodellen mit variierendem Gehalt an Carboxylgruppen stieg die Gesamtsäurekapazität mit steigendem Carboxylgruppengehalt. Dieser Trend ist aber nur qualitativ zu sehen, da die Säurekapazität noch von anderen protonierbaren Funktionen, z.B. den phenolischen Gruppen, abhängt.

Die mit Abstand geringsten Gesamtsäurekapazitäten wiesen die mittels Ultrafiltration aus Wasserproben der Oder isolierten natürlichen Huminstoffe auf. Bei ihnen sind bedingt durch das Isolierungsverfahren auch andere im Wasser kolloidal enthaltene Substanzen wie Mineralien (z.B. Silikate, Tonminerale), Proteine u.a., die das

ausgeprägte Pufferungsverhalten der Huminstoffe nicht aufweisen, mit abgetrennt worden.

Alle bestimmten Gesamtsäurekapazitäten lagen bis auf die „verdünnten Oder-Huminstoffe“ im literturbekanntem Bereich von 4-6 mmol/g für Huminstoffe bzw. 6-10 mmol/g für Fulvinsäuren. [166].

4.1.3.2.2. Einfluss der Gesamtsäurekapazität auf die Komplexkapazität

Dass hauptsächlich die protonierbaren Funktionalitäten an den Komplexbildungsreaktionen beteiligt waren, zeigt auch die in Abbildung 168 dargestellte Auftragung der Gesamtsäurekapazitäten aller untersuchten Huminstoffe gegen die entsprechenden Komplexkapazitäten.

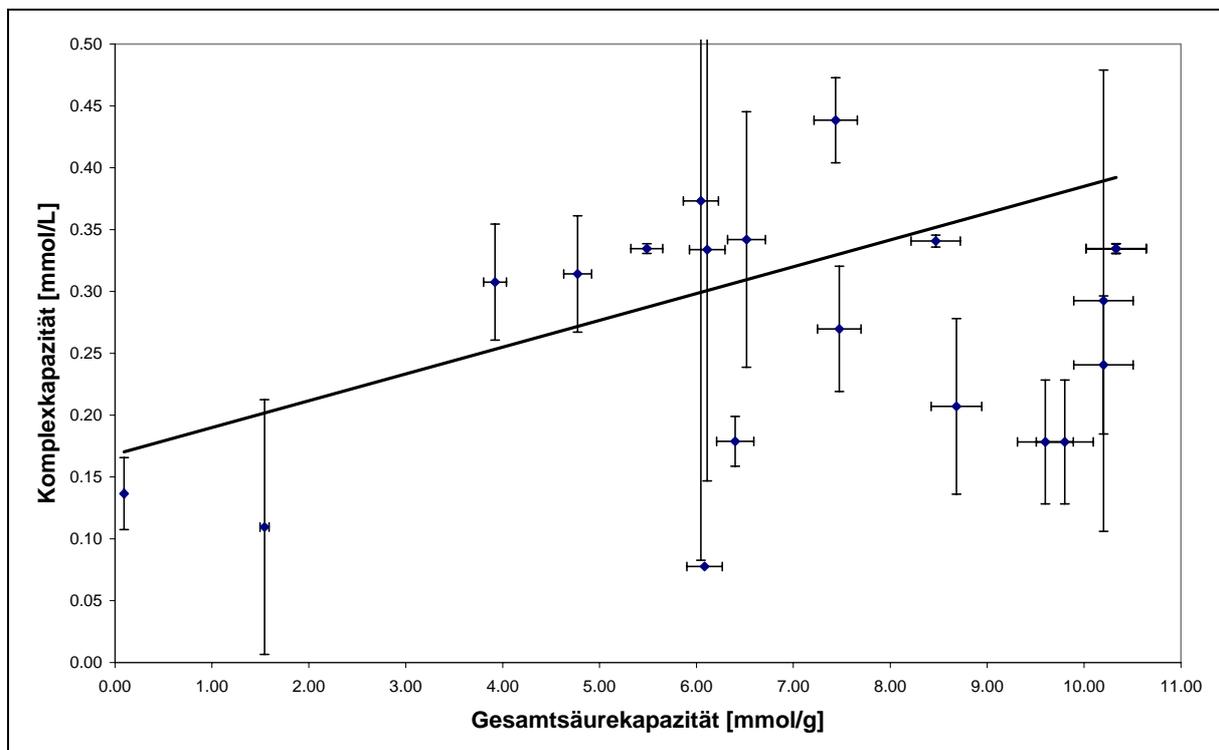


Abbildung 168: Auftragung der Gesamtsäurekapazität gegen die Komplexkapazität für alle untersuchten Huminstoffe.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung, $P=95\%$, $f=5$

Es ist zu beachten, dass auch diese Abhängigkeit eher qualitativer Natur ist, da auch andere Faktoren, wie z.B. sterische Faktoren und die Zugänglichkeit und Reaktivität der funktionellen Gruppen Einfluss nehmen.

4.1.3.2.3. Vergleich der Äquivalenzpunkte

Aus dem ersten Äquivalenzpunkt wurde der Gehalt an Carboxylgruppen im Huminstoff bestimmt.

Theoretisch sollte aus dem zweiten Äquivalenzpunkt der Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen bestimmbar sein. Seine Bestimmung war aber wegen der geringen Änderung der Steigung der Titrationskurven im alkalischen Bereich häufig nicht eindeutig. Deshalb wurde der Gehalt der phenolischen Hydroxylgruppen aus der Differenz von Gesamtsäurekapazität und Carboxylgruppengehalt berechnet. Abbildung 169 stellt die Ergebnisse dar.

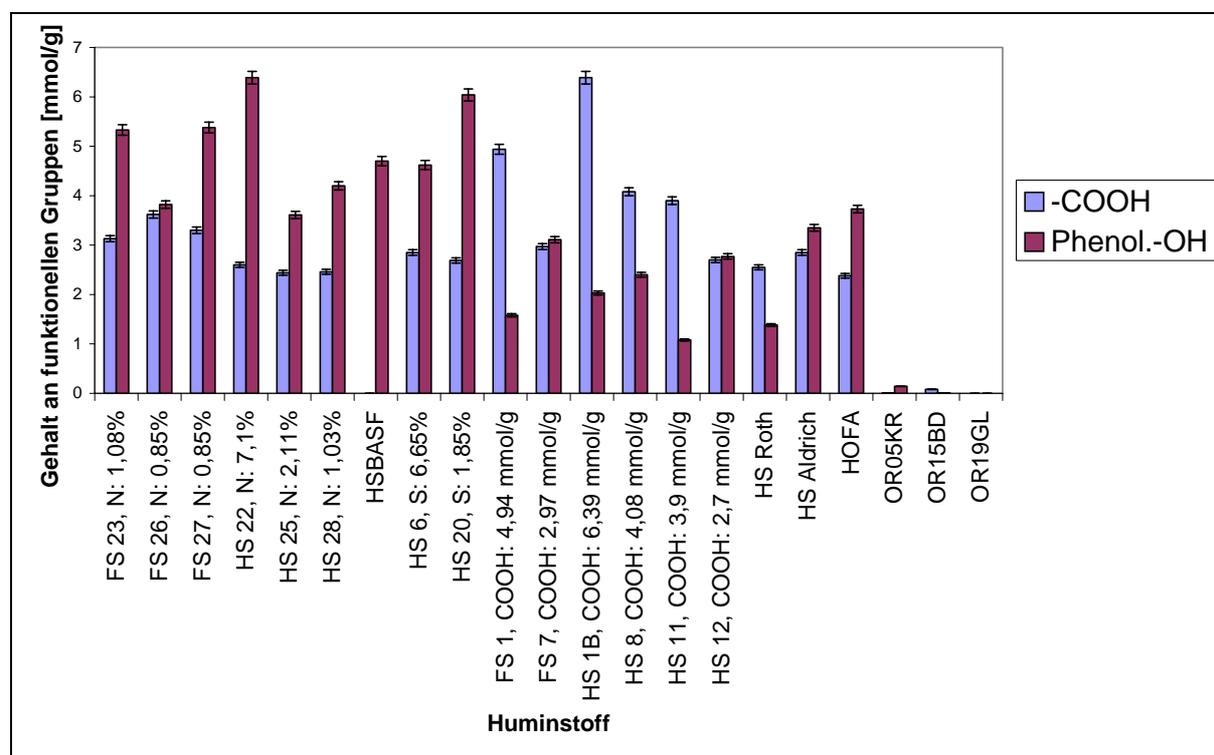


Abbildung 169: Carboxylgruppengehalte bzw. Gehalt an phenolischen Hydroxylgruppen der untersuchten Huminstoffe.

Angegebene Schwankungsbreite: Aus Fehlerfortpflanzung (aus Ablesefehler der Bürette und Digitalisierungsfehler des pH-Meters) berechneter Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=3$.

Die Variation des N- bzw. S-Gehalts bei den Huminstoffmodellen hatte keine Auswirkung auf die Gehalte an Carboxylgruppen bzw. phenolischen Hydroxylgruppen sowie ihr Verhältnis.

Bei den N-haltigen Huminstoffen hätte man einen Effekt erwarten können, da Aminogruppen, die durch Anwesenheit von Glycin während der Synthese in die Huminstoffmodelle eingeführt wurden, bei den gleichen pH-Werten deprotonieren wie die phenolischen Gruppen. Glycin lag aber bei den extrem alkalischen, oxidativen Synthesebedingungen zum größten Teil unprotoniert vor und konnte daher gut als

Nucleophil reagieren. Insofern waren wesentlich weniger Aminogruppen im Huminstoff vorhanden als zunächst vermutet.

Schwefel lag, wie erwähnt, in Sulfonsäuregruppen vor, die bei den experimentell vorherrschenden pH-Werten (pH 3 bis pH 11,5) deprotoniert waren und damit nicht am Säure-Base-Verhalten der entsprechenden Modellsubstanzen teilnahmen.

Bei den Huminstoffmodellen, deren Carboxylgruppengehalt sich aufgrund einer Variation der Reaktionszeit änderte, hatte die Verlängerung der Reaktionszeit keinen Einfluss auf den Gehalt an phenolischen Gruppen. Längere Reaktionszeiten führten aber zu einem größeren Verhältnis von Carboxylgruppen zu phenolischen Hydroxidgruppen.

Bei den natürlichen Huminstoffen zeigten sich keine Trends, außer dass die mittels Ultrafiltration aus Wasserproben der Oder gewonnenen Substanzen die mit Abstand geringsten Gehalte an Carboxyl- bzw. phenolischen Hydroxylgruppen besaßen. Die Ursache dafür war die schon erwähnte unvermeidbare „Mitisolierung“ von Nicht-Huminstoffen.

4.1.3.2.4. Vergleich der Pufferschwerpunkte

Die Pufferschwerpunkte der Huminstoffe beschreiben analog den pKs-Werten bei einfachen Säuren den pH-Bereich, in dem Lösungen von Huminstoffen bei Säure- bzw. Laugenzugabe ihren pH-Wert am wenigsten ändern und als Puffer wirken. Aus den Säure-Base-Titrationskurven ließen sich auf zweierlei Weise die Pufferschwerpunkte bestimmen.

Das erste Verfahren war die klassische graphische Auswertung, bei der die Wendepunkte mit Steigung Null ermittelt wurden. Man erhielt „Durchschnittswerte“ für die Pufferschwerpunkte.

Das zweite Verfahren bestand in der Auswertung der Titrationsdaten durch nichtlineare Regression mit Hilfe des Distributionsmodells auf Basis der bimodalen Gaussverteilung. Diese Prozedere sollte dem „Gemisch“ aus vielen ähnlichen, aber doch unterschiedlichen Substanzen besser gerecht werden.

Mit beiden Verfahren wurden aus den Titrationsdaten zwei Pufferschwerpunkte bestimmt. Der erste Pufferschwerpunkt (um pH 4) wurde den Carboxylgruppen und der zweite (um pH 10,5) den phenolischen Hydroxylgruppen zugeordnet. [3]

Abbildung 170 und 171 zeigen die mit Hilfe der beiden Verfahren erhaltenen Pufferschwerpunkte aller untersuchten Huminstoffe.

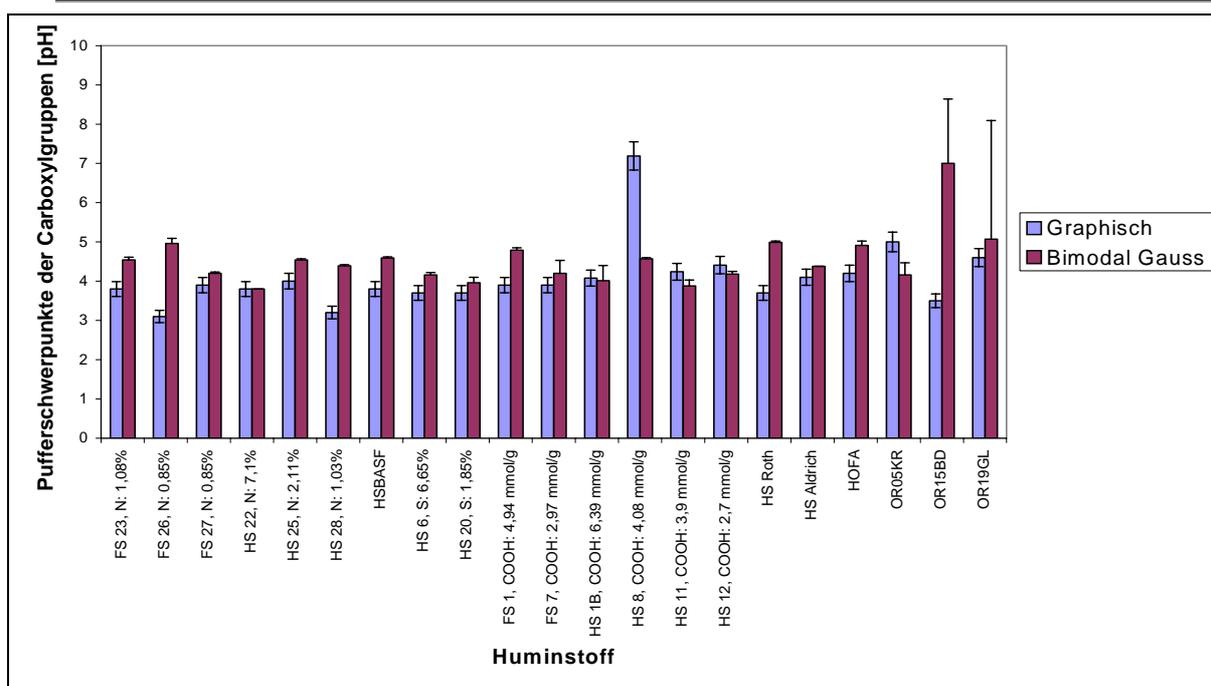


Abbildung 170: Durch graphische Auswertung bzw. mittels des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung erhaltene Pufferschwerpunkte der Carboxylgruppen aller untersuchten Huminstoffe. Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung $P=95\%$, $f=3$ bis 50

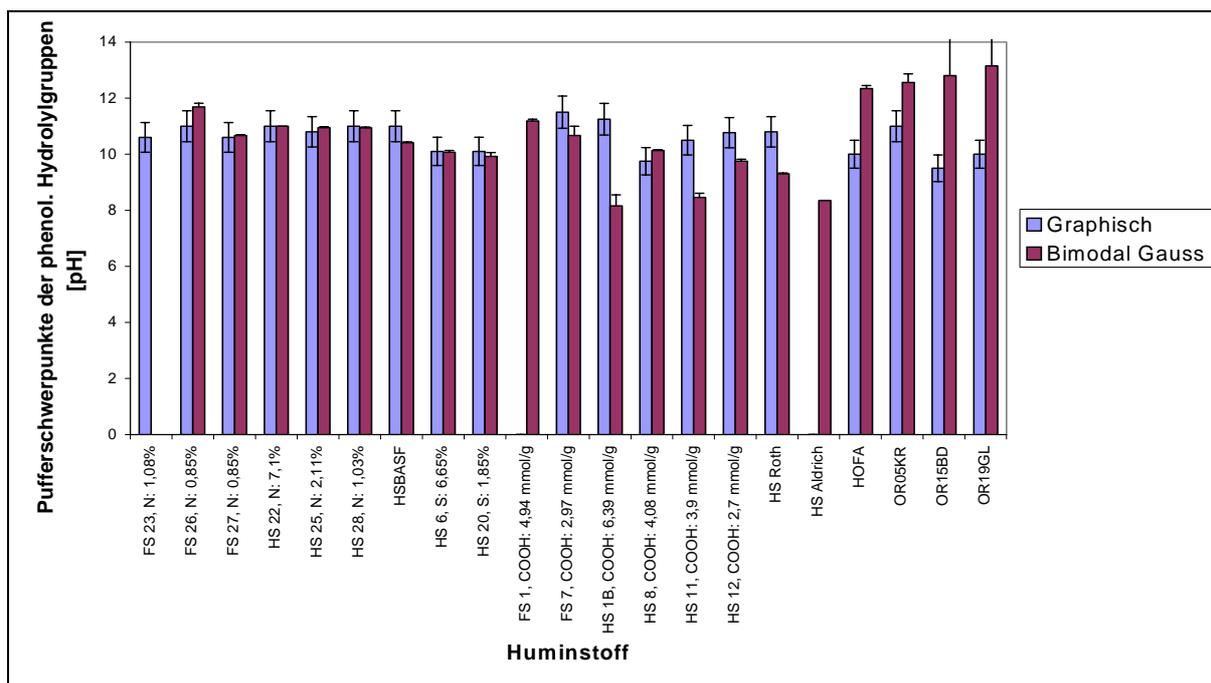


Abbildung 171: Durch graphische Auswertung bzw. mittels des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung erhaltene Pufferschwerpunkte der phenol. Hydroxylgruppen aller untersuchten Huminstoffe.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung $P=95\%$, $f=3$ bis 50

Die Pufferschwerpunkte beider Verfahren waren ähnlich, konnten aber nach statistischer Prüfung durch t- und F-Test nicht zusammengefasst werden. Dies ist lag daran, dass die Schwankungsbreiten der Ergebnisse unterschiedlicher Natur sind bzw. unterschiedlich gewichtet werden.

Beim graphischen Verfahren werden die Pufferschwerpunkte durch Bestimmung des pH-Werts, bei dem die Titrationskurve die höchste Steigung aufweist, bestimmt. Dann besteht die zufällige Schwankungsbreite aus Digitalisierungsfehler des pH-Meters und dem Pipetierfehler, die in der Nähe des Pufferschwerpunktes, dem Ort mit der höchsten Steigung, auftreten.

Beim Auswerteverfahren nach dem Distributionsmodell auf Basis der bimodalen Gaussverteilung geht zusätzlich noch der Regressionsfehler mit ein. Dieser wird aber aus den Titrationsdaten über den gesamten pH-Bereich berechnet.

Die Fehlerschwankungsbreiten können daher zwar ähnlich sein, müssen aber nicht einer Grundgesamtheit angehören. [105] Aus diesem Grund können sich auch die aus den beiden Verfahren erhaltenen Pufferschwerpunkte unterscheiden.

Aus dem Vergleich der Pufferschwerpunkte aus beiden Verfahren ergibt sich, dass die pKs-Werte der Huminstoffe nicht gleich und damit die pKs-Werte nicht gaussverteilt sind.

Aus den oben genannten Gründen lagen die Pufferschwerpunkte der Carboxylgruppen, die mit Hilfe des Verfahrens des Distributionsmodells erhalten wurden, tendenziell etwas höher als die Werte aus der graphischen Auswertung.

Bei den Pufferschwerpunkten der phenolischen Hydroxylgruppen lieferte die graphische Auswertung für die Huminstoffmodelle mit variierendem N-Gehalt tendenziell höhere Werte als das Distributionsmodell auf Basis der bimodalen Gaussverteilung.

Bei den Huminstoffmodellen mit variierendem S-Gehalt waren die mit beiden Verfahren erhaltenen Pufferschwerpunkte identisch.

Für die Huminstoffmodelle mit variierendem Carboxylgruppengehalt bzw. für natürliche Huminstoffe waren hingegen die Pufferschwerpunkte, die mittels des Distributionsmodells erhalten wurden, tendenziell größer als die Werte aus der graphischen Auswertung.

Außerdem lagen die mit Hilfe des Distributionsmodells berechneten Halbwertsbreiten σ innerhalb der statistischen Schwankungsbreiten der berechneten Pufferschwerpunkte (Mittelwerte μ). Deshalb lieferten die Halbwertsbreiten keine Aussagen über die Verteilung der Pufferschwerpunkte.

Die Unterschiede zwischen den Werten aus den beiden Verfahren bzw. die wenig aussagekräftigen Halbwertsbreiten sind ein Indiz dafür, dass die Annahme des Distributionsmodells, dass die Verteilung der Pufferschwerpunkte ideal gaussverteilt ist, offensichtlich nicht zutrifft. Im geltenden Fall hätten die Werte aus der graphischen und aus dem Distributionsmodell im Rahmen der statistischen Schwankungsbreite übereinstimmen müssen. Offensichtlich liegt keine reine Gaussverteilung der pKs-Werte vor. Leider ließ die fortgeschrittene Zeit dieser Arbeit

nicht zu, das Problem durch Einführung von Korrekturen, wie „Schiefe“, die evt. vorhandene Asymmetrien in der Verteilung berücksichtigt, bzw. Einsatz von anderen Verteilungen (Poisson, t-Verteilung) [22], zu lösen.

Die Variation der Stickstoff- und Schwefelgehalte hatte bei Anwendung beider Verfahren keinen nennenswerten Einfluss auf das Säure-Base-Verhalten. Die Gründe dafür sind schon im vorherigen Kap. 4.1.3.2.3. bei der Behandlung der Äquivalenzpunkte genannt worden.

Das Pufferungsverhalten der untersuchten Huminstoffe wird danach, wie es die Literatur [153] fordert, fast ausschließlich durch die Carboxyl- und die phenolischen Hydroxylgruppen geprägt.

4.1.3.3. Vergleich der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten

Für die Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten aus experimentellen Titrationsdaten war zunächst die Bestimmung der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten notwendig. Aus ihr wurde anschließend mit Hilfe theoretischer Modellannahmen, die die experimentellen Bedingungen sowie die besonderen Eigenschaften der Huminstoffe berücksichtigen, die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante erhalten.

Abbildung 172 beschreibt die in dieser Arbeit angewendete generelle Vorgehensweise.

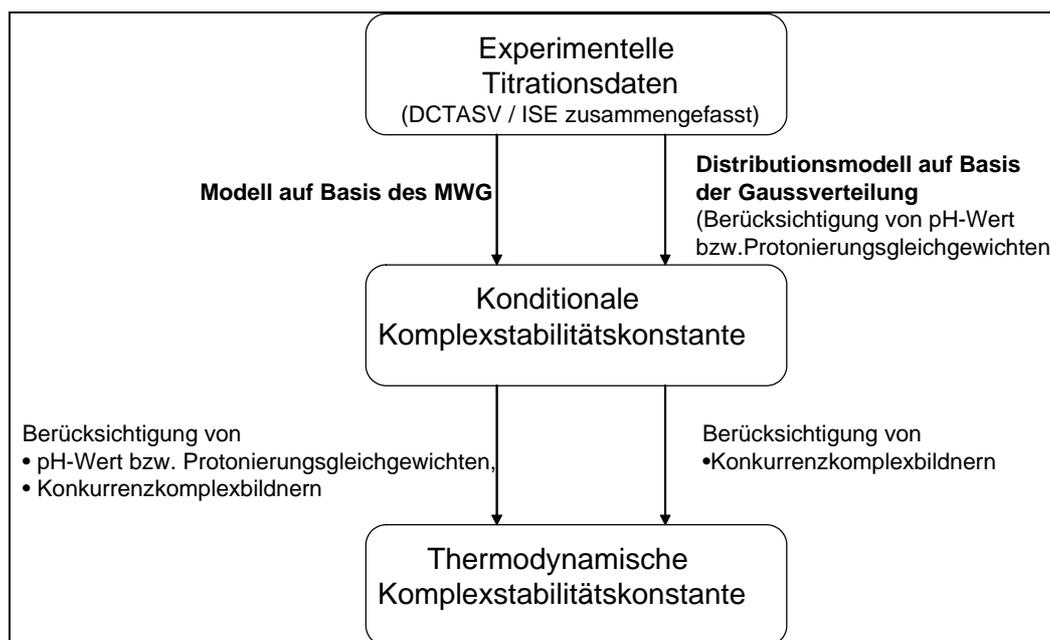


Abbildung 172: Generelle Vorgehensweise zur Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstante aus experimentellen Titrationsdaten.

Die charakteristischen Merkmale der zwei angewandten theoretischen Modelle sind:

- Bei dem Modell, das auf dem Massenwirkungsansatz basiert, wird eine „durchschnittliche“ thermodynamische Komplexstabilitätskonstante ermittelt, die dem arithmetischen Mittelwert aller Konstanten entspricht.
- Bei dem Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung geht man davon aus, dass die Komplexstabilitätskonstanten gaussverteilt sind und erhält ein Häufigkeitsmaximum für die thermodynamische Komplexstabilitätskonstante.

In Abbildung 173 sind die mit Hilfe beider Verfahren erhaltenen thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für alle untersuchten Huminstoffe und Cu^{2+} dargestellt. Nach Prüfung mit t- und F-Test wurden die Ergebnisse aus DCTASV und ISE zusammengefasst.

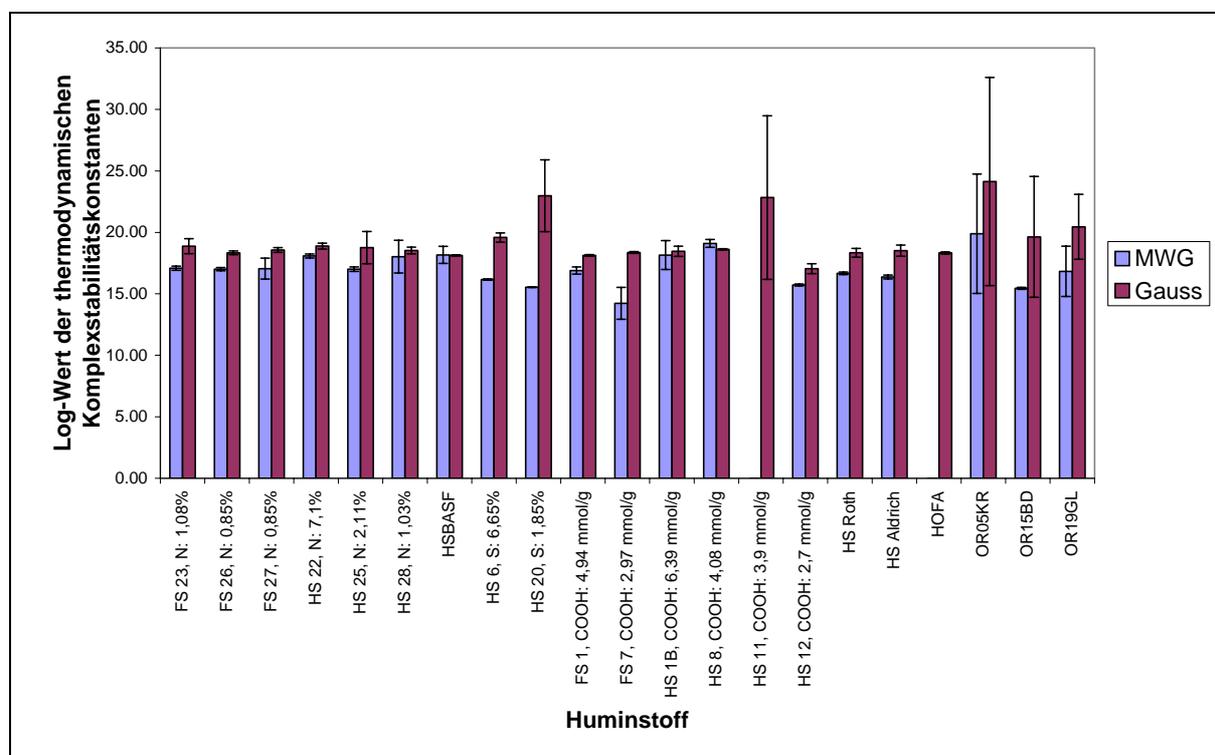


Abbildung 173: Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten aller untersuchten Huminstoffe für Cu^{2+} , MWG: Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes, Gauss: Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=14$

In Abbildung 174 sind die mit Hilfe beider Verfahren erhaltenen thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten der natürlichen Huminsäure Aldrich und Pb^{2+} dargestellt.

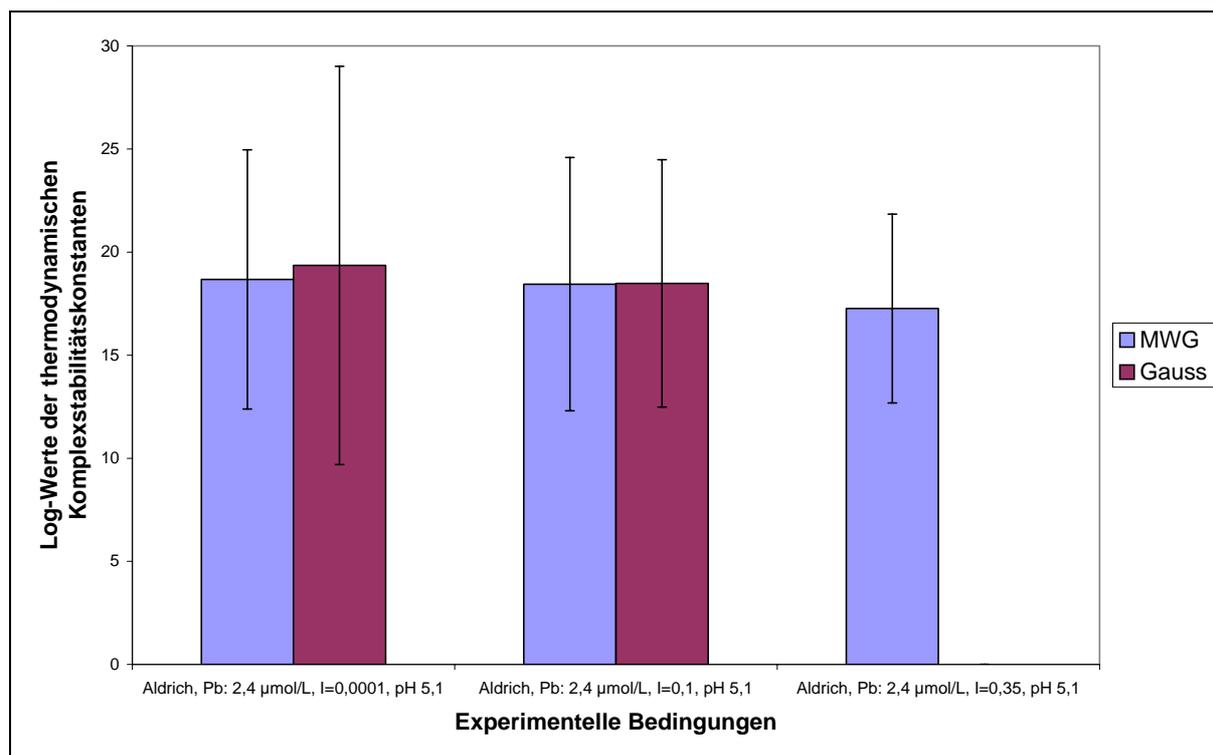


Abbildung 174: Log-Werte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten der natürlichen Huminsäure Aldrich für Pb^{2+} , MWG: Modell auf Basis des Massenwirkungsgesetzes, Gauss: Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung.

Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t-Verteilung, $P=95\%$, $f=14$

Es wurden zwar noch weitere Titrationsexperimente mit Bleiionen und anderen Huminstoffen durchgeführt, aber beide Verfahren lieferten keine verwertbaren Ergebnisse. Dies lag daran, dass die Konzentrationsbestimmungen, wie schon bei den Validierungsmessungen mit EDTA zu erkennen war, durch Bildung von Bleihydroxid gestört wurden, weil dieses in unbekanntem Maße an den Gefäßwänden adsorbierte bzw. die Oberfläche der Arbeitselektrode blockierte.

Die Messungen mit Cadmiumionen führten ebenfalls zu keinen verwertbaren Ergebnissen, weil die Wechselwirkungen der Huminstoffe mit Cadmiumionen sehr schwach waren, weswegen sich auch bei sehr hohen Huminstoffzugaben die Konzentration der freien Cadmiumionen nicht merklich änderte.

Grundsätzlich sind beide Verfahren für die Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten der Huminstoffe geeignet, wenn man die folgenden Anmerkungen beachtet.

- Die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten, die man mittels des Distributionsmodells auf Basis der Gaussverteilung erhalten hat, waren meist geringfügig größer als die, die man mit Hilfe des Massenwirkungsgesetz erhielt.

-
- Die geringen Unterschiede zwischen den Werten weisen darauf hin, dass, wie schon bei den Pufferschwerpunkten diskutiert wurde, keine ideale Gaussverteilung der Komplexstabilitätskonstanten vorliegt, denn nur dann entspricht das arithmetische Mittel dem Häufigkeitsmaximum.
 - Ein weiteres Indiz, dass keine ideale Gaussverteilung vorliegt, ist, dass, ähnlich wie bei der Berechnung der Pufferschwerpunkte, die erhaltenen Halbwertsbreiten innerhalb der berechneten Fehlerschwankungen der Mittelwerte der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten liegen.

Wie bei der Diskussion der Pufferschwerpunkte erwähnt, musste wegen der fortgeschrittenen Zeit dieser Arbeit die Lösung dieser Probleme durch Einführung von Korrekturen, die die Asymmetrie der Verteilung („Schiefe“) berücksichtigen bzw. durch die Anwendung von anderen Verteilungen unterbleiben.

Auffällig ist die Ähnlichkeit der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten aller untersuchten Huminstoffe einschließlich der Huminstoffmodelle. Es war kein Zusammenhang zwischen der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten und dem N-, S-, COOH-Gehalt bzw. der Gesamtsäurekapazität feststellbar. Dies ist aber plausibel, da Stickstoff und Schwefel, wie bei den Untersuchungen zur Bestimmung der Komplexkapazität erkennbar, nur eine untergeordnete Rolle bei der Komplexierung spielen. Der Carboxylgruppengehalt sollte ebenfalls keinen Effekt auf den Wert der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten haben, da diese unabhängig von der Konzentration komplexierender Funktionalitäten ist.

Die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für Kupfer- und Bleiionen-Huminstoffkomplexe lagen in der gleichen Größenordnung, was nicht verwunderlich ist, da sich Kupfer- und Bleiionen auch gegenüber EDTA ähnlich verhalten.

4.1.4. Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen der Huminstoffe

Die beiden angewandten theoretischen Modellansätze (Modell auf Basis der MWG bzw. Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung) sind gleichermaßen zur Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten geeignet. Man sollte aber beachten, dass das Modell auf Basis des MWG „Durchschnittskonstanten“ liefert, dafür aber mit weniger Rechenaufwand und ggf. auch mit weniger Messpunkten bei den erforderlichen Titrationsexperimenten auskommt.

Das Distributionsmodell liefert dagegen Informationen über die Verteilung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten. Allerdings ist dafür ein höherer

Aufwand bei den erforderlichen Titrationsexperimenten und bei den rechnerischen Auswertungen erforderlich.

Die in dieser Arbeit bestimmten thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten der Huminstoffe bewegen sich im Mittel für Cu^{2+} um $K_M = 10^{17}$ L/mol und waren damit nur um etwa eine Größenordnung kleiner als die der EDTA ($K_M = 10^{18,8}$). Für Pb^{2+} wurden ähnliche Werte gefunden.

Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, dass die Huminstoffe außerordentlich stabile Komplexe mit Schwermetallionen bilden, die nur durch niedrige pH-Werte (intensive Protonierung der Huminstoffe) sowie durch noch stärkere Komplexbildner (EDTA) wieder zerstört werden können. [5] [158]

Die relativ hohen thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten bei den Huminstoffen sind ein Indiz dafür, dass bei der Komplexierung von Kupferionen Chelateffekte höherer Zähigkeit eine große Rolle spielen. Der in Tabelle 52 vorgenommene Vergleich von thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten für die Komplexierung von Cu^{2+} mit Liganden, deren Zähigkeit ansteigt, verdeutlicht dies: [108][156] [157]:

Tabelle 52: Thermodynamische Komplexstabilitäten K_M von O- bzw. N-haltigen Liganden verschiedener Zähigkeit

Ligand	Metallion	K_M [L/mol]
Acetat (ein- / zweizählig)	Cu^{2+}	$10^{2,04}$
Oxalat (zweizählig)	Cu^{2+}	$10^{6,20}$
Ethyldiamin (zweizählig)	Cu^{2+}	$10^{10,5}$
EDTA (sechszählig)	Cu^{2+}	$10^{18,8}$
Huminstoffe:	Cu^{2+}	10^{17}
Huminstoffe	Pb^{2+}	10^{18}

Cu^{2+} und Pb^{2+} werden danach ähnlich stark von Huminstoffen komplexiert, während Cd^{2+} nur schlecht komplexiert wird. Dies lässt sich anschaulich mit dem HSAB-Prinzip erklären. Cu^{2+} und Pb^{2+} sind weiche bis mittelharte Säuren, während Cd^{2+} eine weiche Lewis Säure ist und deshalb nur schlecht mit den mittelharten bis harten, sauerstoffhaltigen Carboxyl- bzw. phenolischen Hydroxylgruppen der Huminstoffe reagiert.

Entsprechend korrelieren die Daten bei der Komplexierung von Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} mit Acetat [108], wie Tabelle 53 zeigt.

Tabelle 53: Thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten K_M für Schwermetallionen-Acetat-Komplexe

Metallion	K_M [L/mol]
Cu^{2+}	$10^{2,04}$
Pb^{2+}	$10^{2,98}$
Cd^{2+}	$10^{1,40}$

Demnach müssten die Huminstoffe, deren komplexierende Funktionalitäten hauptsächlich aus „harten“ Carboxyl- bzw. phenolischen Hydroxylgruppen bestehen, Komplexe ähnlich großer Stabilität wie die Komplexe mit den oben genannten Liganden bilden, wenn nicht zusätzlich Chelateffekte stark stabilisierend wirkten.

Die bestimmten Komplexkapazitäten der Huminstoffe waren im Allgemeinen um den Faktor 5 bis 6 geringer als die Komplexkapazität der EDTA.

Weil die sich die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten relativ wenig unterschieden, wirkten sich Unterschiede in der Komplexkapazität stärker aus. Wenn man also das Komplexierungsvermögen von Huminstoffen beurteilen will, darf man nicht nur die thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten beachten, sondern im gleichen Maße auch die Komplexkapazitäten.

Der Vergleich der natürlichen Huminstoffe mit den synthetischen Huminstoffmodellen zeigt, dass sie sowohl im Säure-Base-Verhalten als auch in Komplexreaktionen mit Schwermetallionen ähnlich wie die natürlichen Huminstoffe reagieren. Sie sind daher wegen der größeren Verfügbarkeit als „Übungsmaterial“ hervorragend geeignet. Auch eine Verwendung dieser Stoffe als Referenzmaterial ist denkbar, wenn es gelingt, sie in einem größeren Verbund verschiedenartiger Methoden zu untersuchen.

4.2. Untersuchungen von Proben aus dem Muldesystem

Die besonders komplexe Situation in Grubenwässern beeinflusst das Reaktionsverhalten von Schwermetallkationen und wird von den vorliegenden Bedingungen wie pH-Wert, der Anwesenheit bestimmter Reaktionspartner, z.B. anderer Kationen und Anionen, geprägt. Es führt dazu, dass eine Vielzahl von Reaktionen möglich sind und, wie bei den Huminstoffen, keine stöchiometrisch eindeutigen Reaktionen oder Eigenschaften der Reaktionsprodukte vorliegen.

Der Einsatz eines sorgfältig abgestimmten Instrumentariums an verschiedenartigen Analysemethoden ist daher zur Identifizierung von gelösten bzw. kolloidalen Inhaltsstoffen in Grubenwässern, die die Eigenschaften dieser Wässer prägen, essentiell. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit an Wasserproben aus der Grube „Himmelfahrt“ [89] des Bergbaureviers um Freiberg, Sachsen demonstriert.

4.2.1. Charakterisierung von Auslaugungs- und Verwitterungsprodukten in Grubenwässern

Die Wasserproben aus der Grube „Himmelfahrt“ sind mit einem pH Wert von 2,1 sehr sauer und weisen hohe Schwermetallkonzentrationen auf. Eine Probe fiel durch ihre intensive rote Färbung („Rotes Wasser“) auf.

Durch C-, H-, N-, Analyse, aus der hervorging, dass Kohlenstoff nur zu 0,06% und kein Stickstoff im gefriergetrockneten Rückstand des Roten Wassers enthalten waren, wurden organische Verbindungen als Ursache der roten Färbung ausgeschlossen.

Die Elementanalysen wurden mittels ICP-MS und ICP-OES durchgeführt, weil nicht alle gewünschten Elemente mit nur einer Methode richtig bestimmbar waren. Schwefel wurde einzig mit der ICP-OES bestimmt. Bei Zink, Eisen und Magnesium lieferten beide Methoden statistisch (t- bzw. F-Test) nicht voneinander unterscheidbare Ergebnisse. Sie wurden daher zusammengefasst. Bei Aluminium, Kupfer, Calcium, Cadmium, Blei Uran und Arsen wurden die ICP-OES-Messungen hauptsächlich von Interferenzen durch Emissionslinien des Eisen gestört. Außerdem lag Eisen in sehr hohen Konzentrationen vor, so dass die dadurch verursachte Untergrunderhöhung die Bestimmung von in erheblich niedrigeren Konzentration vorliegenden Elementen in einigen Fällen unmöglich machte. In diesen Fällen standen nur die Ergebnisse aus den ICP-MS-Messungen zur Verfügung. Insgesamt

wurden 20 Elemente (nach absteigender Konzentration: Fe, Zn, Mg, Al, Mn, Ca, Cu, Li, Cd, Na, Ni, Co, Be, Cr, Pb, K, V, Se, U, Sr) bestimmt.

Hauptanionen waren Sulfat, Nitrat und Chlorid. Andere waren mittels Ionenchromatographie nicht in nennenswerten Mengen nachzuweisen.

Abbildung 175 gibt eine Übersicht über die Element bzw. Anionengehalte im Roten Wasser.

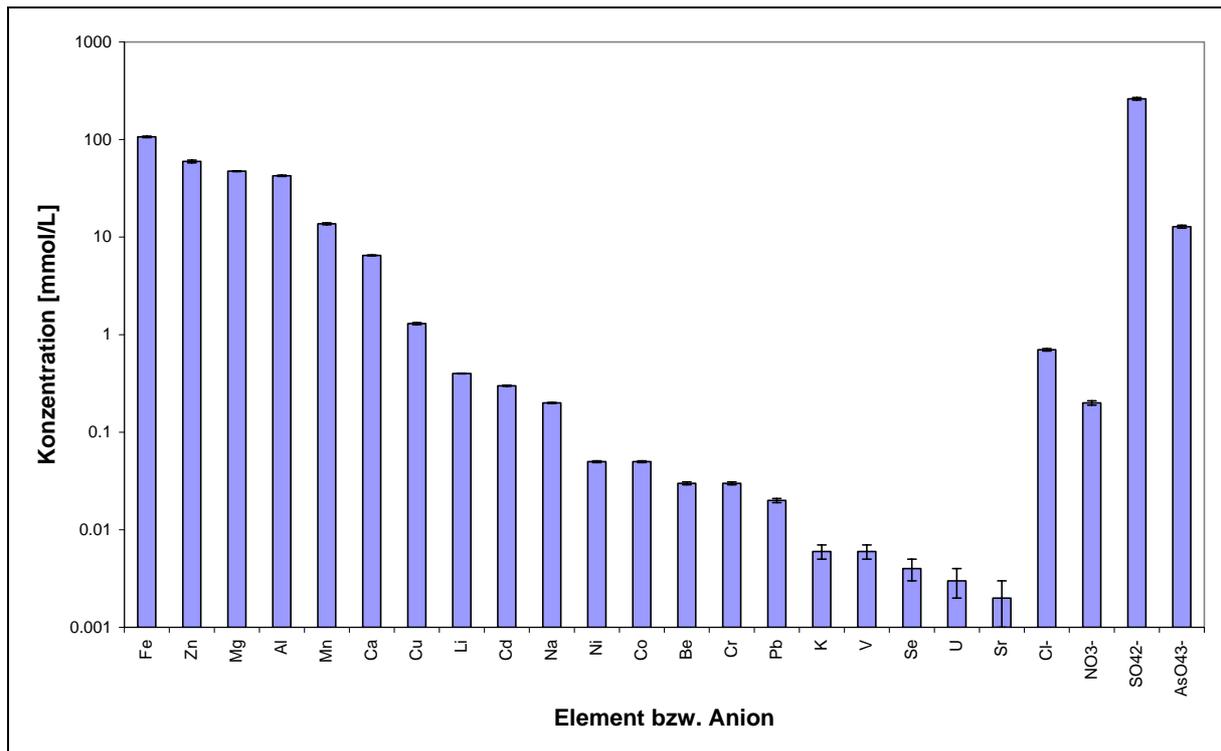


Abbildung 175: Element- bzw. Anionengehalte des Roten Wassers.
 Angegebene Schwankungsbreite: Vertrauensbereich der t -Verteilung, $P=95\%$, $f=3-7$

Es lagen bei einem mittels Ionenchromatographie gemessenen Sulfatgehalt von $35,1 \pm 0,8$ g/L und einem Eisengehalt von $6 \pm 0,9$ g/L extrem hohe Gehalte der typischen Reaktionsprodukte der Pyritoxidation vor [155] [158] [159] [160].

Der auch über ICP-OES-Messungen bestätigte Sulfatgehalt entspricht einer Schwefelsäure von etwa 0,36 mol/L, wobei der relativ hohe pH-Wert von 2,1 dieser „hypothetischen“ Schwefelsäure darauf hinweist, dass schon protonenverbrauchende Prozesse während der Auslaugung von umliegenden Erzen und Gesteinen stattgefunden haben müssen.

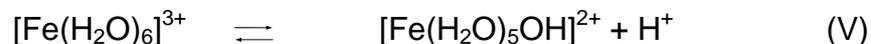
Ferner weisen auch die extrem hohen Gehalte anderer Schwermetalle und Arsen darauf hin, dass Auslaugungsprozesse einen sehr großen Einfluss bei der Entstehung dieses Grubenwassers hatten.

Die Werte der Trinkwasserverordnung (TVO 2001) wurden z.B. für Eisen und Arsen um mehr als das 1000-fache überschritten!

Nach elektrochemischen Speziationsuntersuchungen lag Eisen in der Oxidationsstufe +III, Uran als Uranyl in der Oxidationsstufe +VI und Arsen in der Oxidationsstufe +V als Arsenat, d.h. in anionischer Form, vor.

Aus der Kationen- und Anionenbilanz aller gefundenen Ionen ergibt sich ein „Kationenüberschuß“ von ca 30%, der aus Gründen der Elektroneutralität durch Kondensationsprozesse ausgeglichen worden sein muss. Die Existenz von freien Oxid- bzw. Hydroxidationen in nennenswerten Mengen ist aufgrund der vorgefundenen pH-Situation auszuschließen.

Es ist bekannt, dass Eisen, besonders bei extrem hohen Konzentrationen wie im Roten Wasser Isopolybasen bzw. Eisenoxid-Sole und Eisenoxid-Hydrate bildet. [148] [151] Zu diskutieren sind damit u.a. folgende Ladungen liefernde Prozesse:



Hexaaquaeisen(III)-Ionen geben bei pH 0-2 ein Proton ab. Die konjugierten Basen bilden bei pH 2-3 zweikernige Komplexe und bei noch höheren pH-Werten oder längeren Zeiträumen Isopolyoxo-Kationen, die zu Eisenoxid-Hydraten oder amorphen Eisen(III)hydroxid $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ kondensieren. [157]

Aus diesen „Kondensaten“ können sich anschließend unterschiedlichste Eisenminerale bilden.

Zur Bestätigung dieses Sachverhalts wurde das Rote Wasser UV-VIS-spektroskopisch untersucht.

Wegen seiner komplexen Zusammensetzung war eine genaue Zuordnung der Absorption verursachenden elektronischen Übergänge schwierig und eine darauf beruhende Identifizierung von einzelnen Verbindungen nicht möglich. Weil darüberhinaus die Absorptionsbanden verschiedener elektronischer Übergänge in

unbekannter Weise überlappten, wurde die Interpretation der Spektren zusätzlich erschwert. Aus diesem Grund wurden die UV-VIS-Spektren des Roten Wassers mit synthetisch angesetzten Referenzlösungen verglichen.

Die Untersuchungen ergaben, dass die typischen Absorptionsbanden des Roten Wassers schon bei der Referenzlösung aus Eisen(III)sulfat vorhanden waren. Durch die Zugabe weiterer Schwermetallsulfate bzw. von Natriumarsenat veränderte sich das spektroskopische Verhalten nur geringfügig, d.h. die typische Farbe des Roten Wassers konnte tatsächlich durch eine synthetische Referenzlösung reproduziert werden, in der die typischen Absorptionsbanden des Roten Wassers bei 220, 302, 419, 488 und 850 nm auftraten. Weitere Hinweise zur Struktur der im Roten Wasser vorliegenden Spezies lieferte die IR-Spektroskopie.

Aus Literaturdaten wurde die Absorptionsbande im nahen IR bei 850 nm auf diffuse Reflektion durch Eisenminerkolloide zurückgeführt. Diese Bande wurde der „Reflektionsbande“ des Eisenminerals Goethit zugeordnet. [148]

Die Existenz dieser Kolloide wurde durch Ultrafiltration mit Größenfraktionierung bewiesen.

In Filtermembranen mit einem Cut-Off von 1000 kDalton wurde fast kein Material zurückgehalten, d.h. die Kolloide im Roten Wasser besaßen eine geringere Molekülgröße als 1000 kDalton, da Filtermembranen größerer Porenweite kein Material zurückhielten.

Weil insgesamt nur sehr geringe absolute Mengen an Kolloiden von den Filtern zurückgehalten wurden, war eine Mengenbestimmung über die Trockenmasse nicht möglich. Deshalb erfolgte die Bilanzierung indirekt über Elementanalysen des unfiltrierten Wassers sowie der erhaltenen Filtrate.

In nennenswerter Menge wurden Eisen, Blei und Arsen von den Filtern zurückgehalten. Eisen liegt danach zu 50 %, Blei zu 90% und As ebenfalls zu 90% in kolloidaler Form im Roten Wasser vor, wobei beim Eisen sich wiederum ca. 50% in der kleinsten Fraktion von 1-3 kDalton fanden.

Der Anteil des in kolloidaler Form vorliegenden Arsens war in der kleinsten Fraktion mit etwa 6 % am geringsten und stieg in den Fraktionen größerer Porenweite auf etwa 30%.

Die unterschiedliche Verteilung von Eisen und Arsen in den Größenfraktionen ist ein Indiz dafür, dass tatsächlich die Kolloidbildung zunächst mit der Bildung von kleinen Eisenoxid-Hydrat-Keimen beginnt und dann mit zunehmender Größe der Partikel auch andere Bestandteile, wie Arsenat und ggf. Blei in die Kolloide eingebaut werden.

Der kolloidale Anteil an Blei wurde in den Fraktionen, die mit größerer Porenweiten gewonnen wurden, größer. Allerdings ist der Einfluss von Blei auf die

Zusammensetzung der Kolloide gering, da Fe^{3+} und AsO_4^{3-} Hauptkomponenten und Pb^{2+} nur ein Spurenbestandteil des Roten Wassers waren.

Andere Schwermetallionen hatten auf die Zusammensetzung der Kolloide keinen Einfluss.

Die Abwesenheit von Kolloiden, die größer als 1000 kDalton waren, erklärt sich dadurch, dass die Kolloide mit zunehmender Größe ihre „Schwebefähigkeit“ verlieren und absedimentieren.

Die adsorptionsvoltammetrische Bestimmung der Oxidationstufen von Eisen bzw. Arsen wird auch von Literaturdaten aus XAS-Messungen von Proben aus dem selben Bergwerk bestätigt. Dort wurden Eisen und Arsen in der Oxidationsstufe +III bzw. +V gefunden, [161] was den Schluss zulässt, dass sich bereits in den Kolloiden die in den Sedimentationsbecken zu findenden mineralischen Strukturen herauszubilden beginnen.

Dies zeigen auch XAS-Untersuchungen in der Arbeit von T. Kinzel [162], in der in den entstandenen Sedimentationsbecken eine deutliche Goethitphase gefunden wurde. Über verschiedene LC-XANES-Fits wurde gezeigt, dass sich die Fe-XANES-Spektren von Fällungsprodukten aus dem Roten Wasser grundsätzlich durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Hauptkomponenten Brauneisenstein $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (mit deutlicher Goethitphase $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\alpha\text{-FeO(OH)}$) und Skorodit $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die über eine PCA (Principal Component Analysis) [112] identifiziert wurden, beschreiben lassen.

Diese Mineralien bestehen aus verschiedenen Kombinationen von Fe(OH)_6 -Oktaedern bzw. AsO_4 -Tetraedern. Die Existenz derartiger Strukturen in Kolloiden ist deshalb sehr wahrscheinlich. Abbildung 176 zeigt mögliche Koordinationsmöglichkeiten.

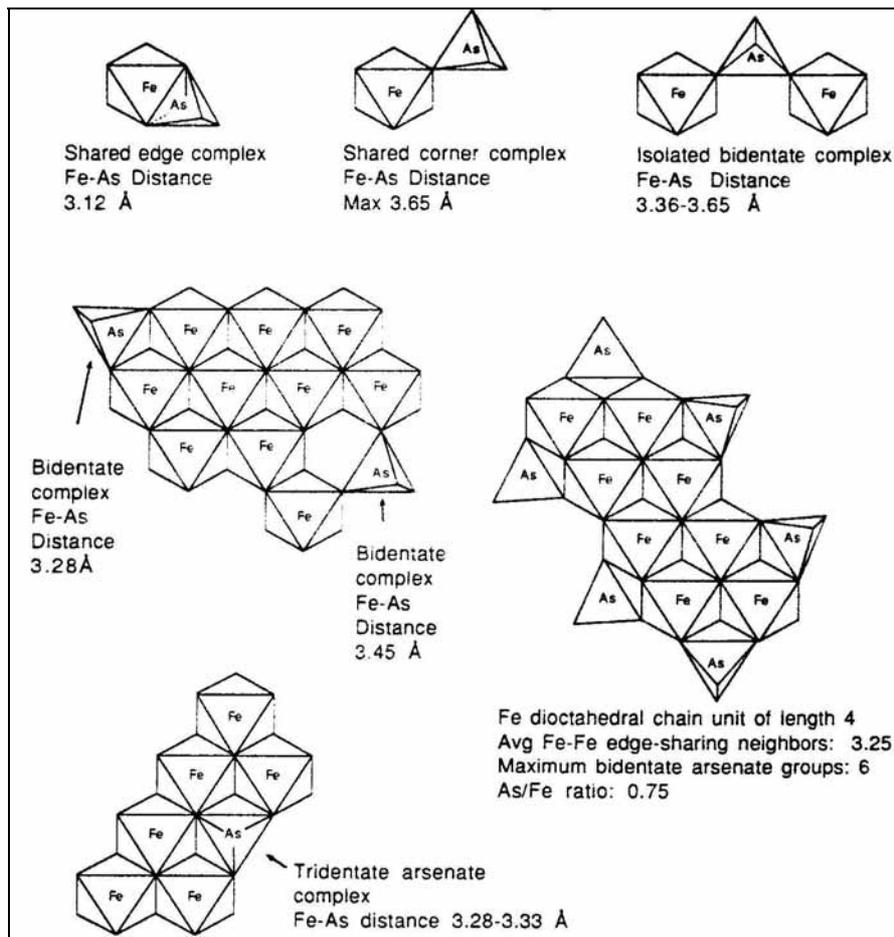


Abbildung 176: Mögliche Koordination von AsO_4^{3-} - Tetraedern an $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$ - Oktaeder [163]

Auch andere Untersuchungen in Sedimenten saurer Bergbau-(Braunkohle-) Restlochseen bestätigen die Beteiligung von Goethitstrukturen. Als Folgeprodukt der Pyritverwitterung bildet sich das Fe(III)-Oxihydroxisulfat Schwertmannit $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Dieses Mineral ist metastabil und transformiert in starker Abhängigkeit des pH-Wertes nach seiner Auflösung in den stabileren Goethit. [164] Die im sauren Milieu eher schwerlöslichen Schwermetalle und Arsen adsorbieren auch in diesen Fällen an entstehende Kolloide bzw. werden bei der Entstehung der Kolloide mit eingebaut. Dies gilt, wie oben gezeigt, insbesondere für AsO_4^- . Mineralische Eisenarsenate tragen damit wesentlich zum Transport und letztlich der Fixierung von Arsen in Sedimenten [165] des Muldesystems bei.

4.3. Ausblick

Bei den Speziationsuntersuchungen mittels DCTASV bzw. ISE, bei denen ausschließlich die freien unkomplexierten Schwermetallionen erfasst werden (Klasse I), ist der Einsatz von Vergleichsmethoden aus der Klasse III (Bestimmung der komplexierten Metallionenspezies), z.B. mittels Fluoreszenz-Quenching wünschenswert, weil dadurch bisher nicht erkannte Fehlerquellen bei der Bilanzierung der Komplexbilanzgleichgewichte ausgeschlossen werden könnten. Hierfür müssen aber die Nachweisempfindlichkeiten dieser Methoden verbessert werden.

Der Einfluss der Heterogenität auf das Komplexbilanzverhalten der Huminstoffe kann außer durch die Verbesserung der theoretischen Modelle [166] auch durch den Einsatz von Fraktionierungsmethoden, z.B. durch Kapillarelektrophorese in Online-Kopplung mit UV-Detektion und ICP-MS weiter charakterisiert werden.

Die Eignung der synthetischen Huminstoffmodelle kann durch eine systematische Untersuchung von vielen Parallelansätzen der Synthese die Reproduzierbarkeit verbessern helfen bzw. zu verbesserten Synthesestrategien führen sowie die Grenzen der Vergleichbarkeit unterschiedlicher „Chargen“ aufzeigen.

Durch die Steuerung des Aromatengehalts bei der Synthese von Modellsubstanzen kann der Einfluss des Aliphaten-Aromaten-Verhältnisses im C-Kettengerüst auf das Komplexbilanzvermögen ausgelotet werden. Durch die Einführung von Sulfid-Gruppen lässt sich untersuchen, inwieweit sich die Komplexbilanzierung thiophiler Schwermetallionen durch Huminstoffe verändert.

Die Anwendung von Huminstoffmodellen als Referenzsubstanzen ist aussichtsreich, wenn es gelingt, diese Stoffe in einem Verbund unterschiedlicher Methoden zu charakterisieren.

Bei der Untersuchung hoch kontaminierter Grubenwässer können größer ausgelegte und feiner abgestufte Ultrafiltrationsexperimente mit zeitlicher Abstufung stattfindende Koagulationsprozesse besser charakterisieren. Anschließende Röntgenabsorbtienspektroskopie (XAS) [158] des abgetrennten Materials, sowie LC-XANES-Fits zur Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) [159] gibt über die mineralische Zusammensetzung der Kolloide näheren Aufschluss.

Die Charakterisierung der Größenverteilung mittels Ultrafiltration sollte in einem größeren Maßstab durchgeführt werden, um genügend Rückstand, der elementanalytisch näher untersucht werden kann, zu erhalten.

Die Ergebnisse aus der Analyse der Filterkuchen läßt sich mit den Ergebnissen der Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) überprüfen, da sich mit dieser Methode auch die Elementzusammensetzung der Kolloide direkt in Lösung bestimmen läßt.

Mit einer verwandten Methode, der Laser Induced Photo-Spektrometry (LIPS), kann auch bei bekannter Zusammensetzung der Kolloide deren Größenverteilung charakterisiert werden.

Das Potential dieser Methoden muss allerdings durch umfangreiche Untersuchungen breit ausgelotet werden. Beide Methoden befinden sich derzeit in rasanter Entwicklung. Bei homogen zusammengesetzten Kolloiden lassen sich schon recht gute Aussagen über die Größe (Durchschnittsgröße) der in Lösung befindlichen Kolloide treffen. [167] Bei Kolloiden mit relativ enger Größenverteilung läßt sich die Elementzusammensetzung genau bestimmen. [168] Möglichkeiten zur Nutzung dieser Methoden standen im Rahmen dieser Arbeit noch nicht zur Verfügung.

Mit diesem verbesserten Instrumentarium könnten dann zur Schadstoffrückhaltung erwünschte Fällungsprozesse optimiert werden und geeignete Schadstoffbarrieren entwickelt werden, die eine in situ Freisetzung der Schwermetalle aus den Bergwerken in Zukunft wirksam verhindern.

5. Experimenteller Teil

5.1. Laborgeräte und verwendete Materialien

- Cleanbenches vom Typ LaminarFlow ASW F II 1200 T der Fa. Bleyemehl, Inden-Pier
- Analysenwaage vom Typ MC1 der Fa. Sartorius, Göttingen
- Mikrowaage vom Typ MC5 der Fa. Sartorius, Göttingen
- Nanopur-Wasseranlage der Fa. Barnstead, Dubuque, Iowa, USA
- Mikroprozessor-pH-Meter 740 der Fa. Knick, Berlin mit pH-Elektrode Sen Tix 21
- Cu²⁺ ionenselektive Elektrode Model 9629 IONPLUS-Series Cupric Electrode der Fa. Orion, Beverly USA
- Universal-Meter Multiline P4 der Fa. WTW (Weilheim) mit pH-Elektrode Sen Tix 21, Redox-Elektrode Ingold Pt 4805-SY/120, Sauerstoff-Elektrode WTW Cell Ox 325 und Leitfähigkeitselektrode Tetra Con 325
- Trockenschrank der Fa. Heraeus, Hanau
- Membranfilter OE 67 S (Porenweite 0,45 µm) der Firma Schleicher & Schüll, Dassel
- Mikrofilter zur Ultrafiltration mittels Ultrazentrifuge Microsep centrifugal Devices (1, 3, 10, 30, 50, 100, 300, 1000 kDalton) der Fa. PALL, USA
- Zentrifuge Heraeus SEPA TECH Labofuge M
- Schüttler für Eppendorf-Tubes Vortex REAX 1DR der Fa. Heidolph, Schwabach
- Kulturröhrchen (steril) der Fa. Sarstedt, Nümbrecht
- Pipetten mit variablen Volumina von 10 µl - 1000 µl und Pipettenspitzen der Fa. Eppendorf, Hamburg
- Reaktionsgefäße der Fa. Eppendorf, Hamburg
- Einzel- und Mehrelementstandardlösungen der Fa. Merck, Darmstadt
- Alle Säuren und Chemikalien sind, sofern nichts anderes angegeben ist, Produkte der Fa. Merck in Suprapur-Qualität bzw. in p.a. Qualität
- Programm MATHEMATICA 4.1, Wolfram Research Europe Ltd. Long Hanborough Oxfordshire, United Kingdom

5.2. Messgeräte

Die elektrochemischen Untersuchungen und alle anderen Untersuchungen zur Charakterisierung der Huminstoffe wurden im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die TRFA-Messungen der Wasserproben sowie die ICP-MS-Messungen und ICP-OES-Messungen erfolgten im Isotopenlabor des Instituts.

Die C-, H-,N-, S-Analysen und die Ionenchromatischen Analysen wurden von der Service-Analytik des Instituts durchgeführt.

Die UV-VIS-Analysen wurden bei der Service-Analytik des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg in Auftrag gegeben.

Elektrochemischer Messplatz:

Steuereinheit : 693 VA-Processor Messstand : 694 VA-Stand der Firma Metrohm, Bad Herisau Schweiz

TRFA-Anlage EXTRA II der Firma Seifert (Ahrensburg) mit einem Auswertesystem der Firma LINK-System

Röntngengenerator DEBYE FLEX 1001

Röntgenröhre SF 60 Mo

Si(Li)-Detektor: LINK-SYSTEM 30 mm²

Hochspannungsversorgung, Vorverstärker, Verstärker, ADC-Wandler, Vielkanalanalysator, Rechneinheit: integriert im LINK-SYSTEM AN 10 000 mit Firmensoftware (Seifert)

Drucker Facit 45/11

Probenwechsler

ICP-MS-Spektrometer PE-SCIEX-ELAN 6000 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen

Autosampler Perkin-Elmer AS 90

Autosampler Controller Perkin-Elmer AS 90 / AS 91

Rechner Celebris XL 5100 mit Intel Pentium-Prozessor (90 MHz) Windows NT mit Firmensoftware

ICP-OES OPTIMA 500 der Firma SPECTRO Analytical Instruments GmbH & Co. KG, Kleve

Compaq Presario Windows NT mit Firmensoftware

5.3. Arbeitsvorschriften

Im Rahmen der Arbeit wurden für verschiedene Untersuchungen Standardverfahren entwickelt und optimiert.

5.3.1. XAD-8-Verfahren

100 Liter Originalprobe werden in fünf 20 L PE-Kanister abgefüllt, der Inhalt jedes Kanisters über Glasfaserfilter GF-92 vorfiltriert und danach mit Membranfiltern aus Celluloseacetat der Porenweite 0,45 µm filtriert.

Unter starkem Rühren wird der Inhalt durch Zugabe von je etwa 20 mL konz. HCl p.a. pro Kanister auf einen pH von 2 gebracht. Anschließend leitet man die angesäuerte Probe mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 L/h über eine etwa 30 cm lange Säule mit einem Durchmesser von 3 cm, die mit 200 mL Amberlite XAD-8 gefüllt ist.

Durch das große Volumen der Originalprobe muss die Adsorberfähigkeit ständig überwacht werden. Dies wird durch ein der Säule nachgeschaltetes Photometer mit Durchflußküvette (DR 2000 Fa. Hach) erreicht. Die Extinktion bei der Wellenlänge 280 nm wird mit einem XY-Schreiber aufgezeichnet. Wenn die Säule gesättigt ist (erkennbar durch einen starken Anstieg der Extinktion), werden die Huminstoffe mit insgesamt 400 mL 0,2 molarer NaOH von der Säule eluiert.

Das Eluat wird anschließend zur Fällung der Huminsäuren mit konz. HCl p.a. auf pH 2 gebracht. Der Niederschlag wird durch Filtration über Membranfilter der Porenweite 0,45µm (Celluloseacetat) abgetrennt. Der Filterkuchen wird zur Entfernung der Säure mit wenig Wasser (Nanopur) gewaschen, in Wasser (Nanopur) gelöst und gefriergetrocknet.

Das Filtrat mit den Fulvinsäuren wird wieder über eine XAD-8 Säule (gleiche Auslegung wie die erste Säule) geleitet und die Fulvinsäuren auf der Säule angereichert. Es folgt wieder eine Eluierung mit 0,2 molarer NaOH. Das Eluat wird über eine Kationenaustauscher-Säule (20 cm Länge, 2 cm Durchmesser), die mit etwa 60 ml DOWEX 50 WX 8 in der protonierten Form gepackt ist, geleitet.

Die nun reine Fulvinsäurelösung wird gefriergetrocknet.

5.3.2. Ultrafiltration zur Isolierung der natürlichen Huminstoffe

Nach einer Grobfiltration durch Papierfaltenfilter wird die Probe (120 L Flusswasser der Oder) im Tangentialflussverfahren unter Druck (1 bar) über eine Membran gepumpt. Dabei zirkuliert das Retentat zwischen der Filtrationszelle und dem Vorratsgefäß. Man filtriert mit einer Membran mit 0,45 µm Durchlassweite.

Anschließend wird das Filtrat mit einer Membran (Pelicon II) der Porenweite 1000kD wieder im Tangentialflussverfahren filtriert, bis das Retentat, indem sich die Huminstoffe befinden, auf 500 mL eingeeengt ist.

5.3.3. Durchführung der Bestimmung der Konzentration freier Schwermetallionen mittels DCTASV bzw. ISE

Für die Titrationsexperimente mit Metallionenlösungen zur Bestimmung der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten werden Huminstofflösungen der Konzentration 0,3 g/L angesetzt. Die Titrationsvorlage wird direkt in der Messzelle vorbereitet.

In die Meßzelle werden 19 mL Wasser (Nanopur), 1 mL Acetatpufferlösung (0,5 mol/L Essigsäure, 0,5 mol/L NaAcetat für pH 5,1) oder 1 mL Phosphatpufferlösung (0,3 mol/L Natriumdihydrogenphosphat, 0,3 mol/L di-Natriumhydrogenphosphat für pH 6,71), 0,5 mL 3 molare KNO₃-Lösung und 100 µL Metallionenstandardlösung der Konzentration 0,01 g/L gegeben und die Lösung mit der DCTASV (Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺) bzw. ISE (nur Cu²⁺, kupferselektive Einstabmeßkette) vermessen. Anschließend wird in 10 µL bis 500 µL-Schritten die jeweilige Huminstofflösung im Stickstoffgegenstrom dazuaddiert und vermessen. Die einstellbaren Messparameter für die DCTASV sind in Tabelle 54 aufgelistet:

Tabelle 54: Optimierte Messparameter für die DCTASV

Messparameter	Wert
Art der Elektrode	HMDE, Tropfengröße 4
Anregungssignal	DC
Amplitudenspannung $U_{\text{amplitude}}$	50 mV
Schrittzeit	0,30 s
Sweepspannung: U start für Cu ²⁺	-300 mV
Sweepspannung: U end für Cu ²⁺	200 mV
Sweepspannung: U start für Pb ²⁺	-700 mV
Sweepspannung: U end für Pb ²⁺	-100 mV
Sweepspannung: U start für Cd ²⁺	-900 mV

Fortsetzung:

Messparameter	Wert
Sweepspannung: U end für Cd ²⁺	-350 mV
Messzeit	20,0 ms
Pulsdauer	40,0 ms
Schrittweite beim Sweep U _{schritt}	6 mV
Spannungsrampe	20 mV/s
Rührergeschwindigkeit	2000 U/min
Anreicherungsspannung U _{acc} für Cu ²⁺	-300 mV
Anreicherungsspannung U _{acc} für Pb ²⁺	-700 mV
Anreicherungsspannung U _{acc} für Cd ²⁺	-900 mV
Anreicherungszeit t _{acc} für Cu ²⁺	15 s
Anreicherungszeit t _{acc} für Pb ²⁺	150 s
Anreicherungszeit t _{acc} für Cd ²⁺	180 s

Der bei den Titrationsen durchgeführte Messzyklus ist in Tabelle 55 angegeben.

Tabelle 55: Messzyklus zur Verfolgung der Schwermetallionenkonzentration während der Titrationsen

1.	5 min Rühren bei Stickstoffeinleitung
2.	10 s Ruhephase
3.	Arbeitselektrode :HMDE-Mode
4.	Spannungsrampe : DC-Mode
5.	45 s Anreichern bei -300 mV unter Rühren
6.	10 s Ruhephase
7.	SWEEP Start : -300 mV ; Ende : +50 mV, Potentialvorschub : 10 mV/s
8.	Speicherung und Auswertung des Signals
9.	Wiederholung von Schritt 3. bis 8.
10.	Nächster Messpunkt : Lösung hinzugeben ; zu Schritt 1.

Unmittelbar nach Durchlauf des DCTASV-Messzycluses wird die resultierende Spannung für die kupferselektive Einstabmesskette abgelesen. Dabei ist es wichtig, dass zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode der DCTASV keine Spannung angelegt ist, um Verfälschungen des Messergebnisses zu vermeiden.

Die meisten Messungen werden bei einer Ionenstärke von 0,1 vorgenommen. Die Variation der Ionenstärke wird durch die Variation der Konzentration des Leitsalzes KNO₃ vorgenommen.

5.3.4. Durchführung der Säure-Base-Titrationsen

Es werden etwa 100 mg Substanz eingewogen, mit 1 mL 2 molarer NaOH (suprapur) angelöst und anschließend langsam auf 30 mL (Nanopur) aufgefüllt. Unmittelbar danach werden die Lösungen mit 0,1 molarer HCl auf pH 3 eingestellt. Durch diese Lösungen wird zur Entfernung des bei der Titration störenden Kohlendioxids aus der Luft 10 min. Argon durch die Lösung geblasen. Anschließend wird unter reduzierter Argoneinleitung der pH-Wert nachkorrigiert und die Vorlage mit 0,1 molarer NaOH in 25 bis 50 μ L-Schritten titriert, wobei für jeden Schritt der pH-Wert notiert wird. Die pH-Verfolgung erfolgt durch potentiometrische Detektion mit Hilfe einer pH-Einstabmeßkette mit Ag/AgCl-Referenzelektrode.

5.3.5. Speziation von Fe(II)/Fe(III), Solochrom RS-Verfahren

Zu den zu vermessenden Lösungen (20 mL) werden 1 mL eines 1 molaren Natriumacetatpuffers (pH = 4,6) und 0,25 mL einer $6 \cdot 10^{-4}$ molaren Solochrom RS – Lösung gegeben.

Die Speziation der Oxidationsstufen des Eisens wird mit Hilfe der adsorptiven kathodischen Stripping Voltammetrie (AdsCSV) durchgeführt. Dabei wird selektiv Fe^{3+} mit Solochrom RS komplexiert, kathodisch an einem Quecksilbertropfen angereichert und nach Umpolung in kathodischer Richtung zersetzt. Die Anreicherungszeit beträgt 30 – 180 s, die Anreicherungsspannung $U_{\text{acc}} = -700$ mV. Der Bestimmungsschritt (sweep) wird von -200 bis -900 mV durchgeführt . Die Zersetzungsspannung des adsorbierten Komplexes liegt etwa bei -530 mV. Zur Speziation werden die zu untersuchenden Proben einmal unter Ausschluss von Sauerstoff (Probenvorbereitung erfolgt unter Schutzgas; Redoxgleichgewicht wird nicht verändert) und ein zweites Mal vollständig aufoxidiert (30 min. Rühren bei Luftdurchfluss) vermessen. Aus der Differenzbildung der Werte kann auf den Fe(II)-Gehalt geschlossen werden.

5.3.6. *Speziation von As(III)/As(V), Cu₃As₂-Verfahren*

Zu den zu vermessenden Wasserproben (20 mL) werden 880 µL konz. Schwefelsäure (Suprapur) und 1,75 mL einer gesättigten Ammoniumsulfidlösung (Suprapur) unter Sauerstoffausschluss (Schutzgas) gegeben.

Die Bestimmung der Oxidationsstufen des Arsens wird mit der *Difference Pulse Cathodic Stripping Voltammetry* (DPCSV) durchgeführt. Dabei wird in den unbehandelten Proben enthaltenes Arsen(III) unter Schutzgas als Cu₃As₂ am Quecksilbertropfen abgeschieden und im Bestimmungsschritt zu As(-III) reduziert. Das Anreicherungspotential beträgt $U_{acc} = -400$ mV, die Anreicherungszeit 45 s. Cu₃As₂ wird im Bestimmungsschritt bei etwa -750 mV zersetzt.

Zur Speziation werden die Proben ein zweites Mal zur Reduktion des As(V) zu As(III) mit Na₂SO₃ 30 min. unter Rückfluss gekocht und anschließend vermessen. Durch Differenzbildung aus den Werten der reduzierten Proben (Gesamtarsen) und den „unbehandelten“ Proben kann auf den As(V)-Anteil zurückgerechnet werden.

5.3.7. *Speziation von U(IV)/U(VI), Chloranilsäure-Verfahren*

Zur Speziation des Urans wird elektrochemisch selektiv die Oxidationsstufe +VI erfasst.

Hierzu wird in 20 mL Probenlösung U(VI) bei einem pH-Wert von 2,4 (schwefelsauer) mit 1 mL Chloranilsäure der Konzentration $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L selektiv komplexiert und am Quecksilbertropfen bei $U_{acc} = 90$ mV, einer Anreicherungszeit von 480 s angereichert und im Bestimmungsschritt kathodisch bei etwa -120 mV zersetzt.

Die Bestimmung wird im Standardadditionsverfahren durchgeführt. Dazu wird zunächst nur die Probe vermessen. Anschließend wird viermal in 100 µL-Schritten ein U(VI)-Standard (Uranylнитrat) der Konzentration 125 µg/L Uran addiert und nach jedem Schritt die Lösung vermessen.

Die Speziation erfolgt über eine Differenzbildung, indem zunächst der U(VI)-Gehalt in einer unbehandelten Probenlösung (unter Schutzgas) und anschließend der U(VI)-Gehalt einer mit Luftsauerstoff oxidierten Probenlösung (1 h) bestimmt wird, in der eventuell vorhandenes U(IV) vollständig zu U(VI) oxidiert wird.

5.3.8. Ansatz der synthetischen Referenzlösungen für das Rote Wasser

Gemäß Tabelle 56 eingewogene Mengen Schwermetallsalze werden in 30 ml Wasser (Nanopur) gelöst.

Für die erste Referenzlösung wird nur das Salz der ersten Zeile eingewogen und in 30 mL Wasser (Nanopur) gelöst. Für die zweite Lösung wird das Salz der ersten und zweiten Zeile in den angegebenen Mengen eingewogen und in 30 mL Wasser gelöst. Bei den weiteren Lösungen wird jeweils das nächste Salz hinzugefügt.

Tabelle 56: verwendete Schwermetallsalze und ihre jeweiligen Einwaagen

Schwermetallsalz	Einwaage [g]
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1
$\text{ZnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	0,341
$\text{MgSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	0,171
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	0,426
$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,119
$\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	0,070
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,035

Der pH-Wert wird bei allen Lösungen mit Schwefelsäure (Suprapur) auf 2,1 eingestellt. Der Lösungsprozeß verläuft sehr langsam, deshalb werden die angesetzten Lösungen für drei Tage in ein Ultraschallbad gestellt.

5.3.9. Ultrafiltration des Roten Wassers

Die Filterkassetten (PALL, Microsep) werden vor Benutzung 1 Tag im Trockenschrank bei 35°C konditioniert und nach Abkühlung ausgewogen.

Es werden je 4 mL des vorher 0,45 µm vorfiltrierten Roten Wassers in die konditionierten Filterkassetten gefüllt und diese anschließend in einer Ultrazentrifuge mit 3500 g zentrifugiert. Die Cut-Offs der Filter betragen 1, 3, 10, 30, 100, 300, 1000 Kilo-Dalton. Es werden je zwei Filterkassetten pro Cut-Off eingesetzt. Die Filtrationsdauer beträgt bis zu drei Tage.

Das Filtrat wird zur Elementanalytik weiterwendet. Die Filter werden nach der Filtration 1 Tag im Trockenschrank bei 35°C getrocknet und nach Abkühlung ausgewogen.

5.3.10. ICP-MS-Messungen

Für die ICP-MS-Messungen werden die Filtrate des Roten Wassers im Verhältnis 1:50000; 1:20000; 1:10000 verdünnt und die so erhaltenen Proben mit je 100 µL einer Rhodiumchlorid-Standardlösung der Konzentration 1 mg Rh/L und mit 50 µL konz. Salpetersäure (Suprapur) versetzt und mit Nanopur-Wasser auf je 30 mL aufgefüllt.

Die mit konz. Salpetersäure angesäuerten 0,45 µm-Filtrate der Wasserproben aus der Mulde werden mit 100 µL einer Rhodiumchlorid-Standardlösung der Konzentration 1 mg Rh/L versetzt.

Nach der Geräteoptimierung des ICP-MS werden die Proben in den Autosampler gestellt und mit den in Tabelle 57 aufgelisteten Parametern gemessen:

Tabelle 57: Parameter der ICP-MS-Messung

Parameter	Wert
Plasmaleistung	1000 W
Plasmaargonfluss	15 L/min
Hilfsgasfluss	1 L/min
Zerstäubergas	Crossflow mit Scott-Sprühkammer
Detektor	Dual-Detektor
Ionenlinse	AutoLens-Scan
Spülung mit Probe	45 s bei 36 U/min
Equilibrierungszeit	10 s bei 24 U/min
Pumprate	24 U/min entspricht ca. 1,5 mL/min
Spülung mit Blanklösung	45 s bei 36 U/min
Messzeit (Dwelltime)	50 ms
Wiederholungen (Sweeps)	20
Integrationszeit (Reading)	1000 ms
Parallelmessungen (Replicates)	4
Scanning Mode	Peakhopping
Anzahl Punkte pro Peak	1

Die erhaltenen Spektren werden mit Hilfe einer Elementliste automatisch ausgewertet. Die Auswertung erfolgt über die vorher als interner Standard zugegebene Rhodiumchlorid-Standardlösung. Die Quantifizierung erfolgt anhand von mitgemessenen externen Multielement-Standardlösungen mit Hilfe des integrierten Auswerteprogramms.

5.3.11. ICP-OES-Messungen

Die Bestimmung der Elementgehalte der UF-Filtrate des Roten Wassers mittels ICP-OES erfolgt über eine Standardaddition mit einem Multielementstandard. Von den auf 1/100 zu verdünnenden Proben werden 500 µL abpipettiert, 100 µL konz.HNO₃ (Suprapur) zugegeben und mit Wasser (Nanopur) auf 50 mL aufgefüllt. Diese Prozedur wird für die jeweiligen Proben zur Herstellung von aufgestockten Probenlösungen noch dreimal wiederholt, dabei aber 1 mL, 2 mL bzw. 3 mL Multielementstandard hinzugefügt.

Zur Herstellung der 1/1000 Verdünnungen wird nur 50 µL abpipettiert und mit 1/10 der vorher genannten Menge des Multielementstandards aufgestockt (100 µL, 200 µL, 300 µL).

Der Multielementstandard wird aus Einzelelementstandards (salpetersaure Lösungen) angesetzt. Die Konzentrationen der Einzelelemente sind in Tabelle 58 angegeben.

Tabelle 58: Konzentrationen der Einzelelemente im verwendeten Multielementstandard

Element	Konz. [mg/L]	Element	Konz. [mg/L]	Element	Konz. [mg/L]
S	60	Co	0,1	Pb	1,5
Al	60	Fe	250	Sr	5
Zn	200	Mg	50	U	0,05
Cu	5	Mn	40	Y	2.5
Ca	10	Ni	1,5	As	30
Cd	1,5	P	0,5	-	-

Die Probenlösungen wurden gegen eine Blindwertlösung gemessen, welche genauso behandelt wird wie die Proben, jedoch anstelle der zu bestimmenden Analytelemente nur Nanopur-Wasser enthält.

Die Auswertung erfolgt durch Berechnung der Konzentration der Probenlösung aus der Ausgleichsgeraden der Standardaddition.

5.3.12. TRFA-Messungen

Auf die gereinigten Quarzglasprobenträger werden jeweils 25 µL 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan aufpipettiert und durch Schwenken der Probenträger

gleichmäßig darauf verteilt, um durch Silanisierung der Oberfläche eine bessere Tropfenbildung zu ermöglichen.

Die mit konz. Salpetersäure (Suprapur) angesäuerten 0,45 µm-Filtrate der Wasserproben aus der Mulde werden unverdünnt gemessen. Das Rote Wasser wird 1 zu 100 verdünnt. Von den Wasserproben werden je 10 mL abgenommen und mit je 10 µL einer Galliumnitrat-Standardlösung der Konzentration 10 mg Ga/L versetzt. Nach Trocknen der Probenträger unter der Cleanbench werden je 25 µL der zu bestimmenden Probenlösung auf die Mitte der Probenträger pipettiert und im Ölpumpenvakuum zu einem amorphen Film eingedampft.

Von jeder Probenlösung werden vier Probenträger präpariert. Die Proben werden mit der TRFA Extra II jeweils 1000 s bei Anregung durch eine Feinstrukturrontgenröhre mit Molybdän- bzw. Wolfram-Target bei einer Leistung von 50 kV und 20 mA gemessen. Die erhaltenen Spektren werden mit Hilfe einer Elementliste automatisch ausgewertet. Die Quantifizierung erfolgt anhand der vorher zugegebenen internen Galliumnitrat-Standardlösung. Die Registrierung der Spektren und die Auswertung erfolgt online mit Hilfe des installierten Auswerteprogramms.

5.3. Gefahrenhinweise für verwendete Chemikalien

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind gemäß Gefahrstoffverordnung und „Entsorgungsfibel“ der des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg [169] folgende Gefahrenhinweise, Sicherheitsratschläge und Entsorgungshinweise[170] zu beachten.

Bleistandard 1g/L	
Gefahrensymbol	Xn
R-Sätze	R 22 :Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
S-Sätze	S 24/25: Berührung mit Haut und Augen vermeiden, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (Nitrat/Nitrit) entsorgt.

Cadmiumstandard 1g/L	
Gefahrensymbol	T, Xn, N
R-Sätze	R 22 :Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
S-Sätze	S 24/25 : Berührung mit Haut und Augen vermeiden, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (Nitrat/Nitrit) entsorgt.

Chloranilsäure	
Gefahrensymbol	Xi
R-Sätze	R 36/37/38: reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut
S-Sätze	S 24/25: Berührungen mit den Augen und der Haut vermeiden
Entsorgung	Behälter für halogenhaltige, organische Lösungsmittel

Eisensulfat *9H ₂ O	
Gefahrensymbol	Xn
R-Sätze	R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
S-Sätze	S 24/25: Berührungen mit den Augen und der Haut vermeiden
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (HCl, H ₂ SO ₄) entsorgt.

Essigsäure (96 %)	
Gefahrensymbol	C
R-Sätze	R 10-35: Entzündlich. Verursacht schwere Verätzungen.
S-Sätze	S 23.2-26-36/37/39/45: Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
Entsorgung	Rückstände werden in Wasser gelöst und nach Neutralisation in den Sammelbehälter für neutrale Salzlösungen (pH 6-8) entsorgt.

EDTA Titriplex II	
Gefahrensymbol	Xi
R-Sätze	R 36-52/53: Reizt die Augen, schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
S-Sätze	S 61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Entsorgung	Die anfallenden gering konzentrierten, wäßrigen Lösungen werden in den Sammelbehälter für neutrale Salzlösungen (pH 6-8) entsorgt.

Extran	
Gefahrensymbol	C
R-Sätze	R 34-37: Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.
S-Sätze	S 22-26-36/37/39-45: Staub nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/ Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
Entsorgung	Lösungen werden in den Sammelbehälter für neutrale Salzlösungen (pH 6-8) entsorgt.

1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan	
Gefahrensymbol	F, Xn
R-Sätze	R 11-20/21/22-36/37/38: Leichtentzündlich. Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut. Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
S-Sätze	S 16-36/37: Von Zündquellen fernhalten – nicht rauchen. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
Entsorgung	Lösungen werden in den Sammelbehälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel entsorgt.

Kupfersulfat-Pentahydrat	
Gefahrensymbol	Xn, N
R-Sätze	R 22-36/38-50/53: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen und die Haut. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
S-Sätze	S 22-60-61: Staub nicht einatmen. Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen. Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (HCl, H ₂ SO ₄) entsorgt.

Kupferstandard 1g/L	
Gefahrensymbol	Xn, N
R-Sätze	R 22-36/38 :Gesundheitsschädlich beim Verschlucken, reizt die Augen und die Haut.
S-Sätze	S 24/25 : Berührung mit Haut und Augen vermeiden, bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (Nitrat/Nitrit) entsorgt.

Mangansulfat Monohydrat	
Gefahrensymbol	Xn, N
R-Sätze	R 48/20/22-50/53: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition, Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
S-Sätze	S 22-61: Staub nicht einatmen, Freisetzung in der Umwelt vermeiden.
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (HCl, H ₂ SO ₄) entsorgt.

di-Natriumhydrogenarsenat	
Gefahrensymbol	T, N
R-Sätze	R 48-23/25-/53-45: Gesundheitsschädlich bei längerer Exposition, Stäube nicht einatmen, Berührung mit den Augen vermeiden, bei der Arbeit geeignete Handschuhe und Schutzkleidung tragen. Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben, kann Krebs erzeugen.
S-Sätze	S 20/21-28.1-45-60-61: Bei der Arbeit nicht essen, trinken, rauchen, bei Berührung sofort mit viel Wasser abwaschen. Diesen Stoff als gefährlichen Abfall entsorgen, Freisetzung in der Umwelt vermeiden.
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (HCl, H ₂ SO ₄) entsorgt.

Natriumcarbonat	
Gefahrensymbol	Xi
R-Sätze	R 36: Reizt die Augen.
S-Sätze	S 22-26: Staub nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
Entsorgung	Rückstände werden in Wasser gelöst und in den Sammelbehälter für Salzlösungen (pH 6-8) entsorgt.

Natriumhydroxid	
Gefahrensymbol	C
R-Sätze	R 35: Verursacht schwere Verätzungen.
S-Sätze	S 26-37/39-45: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
Entsorgung	Rückstände werden in Wasser gelöst und nach Neutralisation in den Sammelbehälter für Salzlösungen (pH 6-8) entsorgt.

Salpetersäure (65 %)	
Gefahrensymbol	C
R-Sätze	R35: Verursacht schwere Verätzungen.
S-Sätze	S 23.2-26-36/37/39-45: Dampf nicht einatmen. Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (Nitrat/Nitrit) entsorgt.

Salzsäure (30 %)	
Gefahrensymbol	C
R-Sätze	R 34-37: Verursacht Verätzungen. Reizt die Atmungsorgane.
S-Sätze	S 26-36/37/39-45: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille / Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (HCl, H ₂ SO ₄) entsorgt.

Schwefelsäure (96 %)	
Gefahrensymbol	C
R-Sätze	R 35: Verursacht schwere Verätzungen
S-Sätze	S 26-30-45: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Niemals Wasser hinzugießen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen.
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (HCl, H ₂ SO ₄) entsorgt.

Solochrom RS	
Gefahrensymbol	Xi
R-Sätze	R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
S-Sätze	S 22 24/25: Staub nicht einatmen, Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
Entsorgung	Lösungen werden in den Behälter für halogenfreie, organische Lösungsmittel entsorgt.

Zinksulfat *1H ₂ O	
Gefahrensymbol	Xi, N
R-Sätze	R 36/38-50/53: Reizt die Augen und die Haut, sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
S-Sätze	S 22-25-60-61: Staub nicht einatmen, Berührungen mit den Augen und der Haut vermeiden, diesen Stoff der Problemabfallentsorgung zuführen, Freisetzung in der Umwelt vermeiden.
Entsorgung	Rückstände werden in den Sammelbehälter für saure, schwermetallsalzhaltige Lösungen (HCl, H ₂ SO ₄) entsorgt.

6. Zusammenfassung

Für die Mobilität und den Transport von umweltrelevanten Substanzen ist ihre Spezies entscheidend. Speziationsuntersuchungen in allen bedeutsamen Umweltkompartimenten stehen daher zur Zeit im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses.

Die Bedeutung und Komplexität derartiger Untersuchungen wurde an zwei unterschiedlichen Beispielen, zum einen an anorganischen Inhaltsstoffen der Oberflächengewässer, zum anderen an denen in Grubenwässern untersucht.

Die Untersuchungen zur Charakterisierung des Komplexierungsvermögens der Huminstoffe wurden hauptsächlich mit Cu^{2+} durchgeführt, weil Cu^{2+} als „Leitton“ angesehen wird. [2] Es wurden aber auch Untersuchungen mit Pb^{2+} und Cd^{2+} durchgeführt.

Die während der dazu notwendigen Titrationsexperimente erforderliche Verfolgung der freien Metallionenkonzentration erfolgte mittels elektrochemischer Methoden. Cu^{2+} , Pb^{2+} und Cd^{2+} wurden mittels Direct Current Tast Anodic Stripping Voltammetry (DCTASV) bzw. Cu^{2+} zusätzlich potentiometrisch mit einer ionenselektiven Elektrode (ISE) verfolgt.

Die aus den Titrationsdaten bestimmte, zunächst von den experimentellen Bedingungen abhängige „konditionale“ Komplexstabilitätskonstante wurde mit Hilfe von drei theoretischen Modellansätzen in die von experimentellen Bedingungen unabhängige thermodynamische Komplexstabilitätskonstante transformiert.

- Das einfache Massenwirkungsgesetz, das durch die Einführung der Korrekturfaktoren X und α -Wert den pH-Wert bzw. die Protonierungsgleichgewichte sowie durch den β -Wert die Konkurrenzkomplexbildung berücksichtigt.
- Das Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung. In ihm werden der pH-Wert und die damit verknüpften Protonierungsgleichgewichte sowie die Tatsache berücksichtigt, dass Huminstoffe aus einem Gemisch aus sehr vielen ähnlichen Komplexbildnern bestehen, deren Komplexstabilitätskonstanten sich in unendlich kleinen Schritten voneinander unterscheiden und gaussverteilt sind. Die Konkurrenzkomplexbildung wird durch die Einführung der β -Werte, analog dem vorherigen Modell, berücksichtigt.
- Das Metal Ion Charge Neutralisation Modell (MICN). Hier werden der pH-Wert bzw. die Protonierung durch die Einführung einer Beladungskapazität

(Loading Capacity) berücksichtigt. Sie stellt einen stöchiometrischen Zusammenhang zu der Zahl der verfügbaren Bindungsplätze und der Gesamtsäurekapazität her.

Die in dieser Arbeit angewandte Vorgehensweise zur Transformierung der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten ist in Abbildung 177 skizziert.

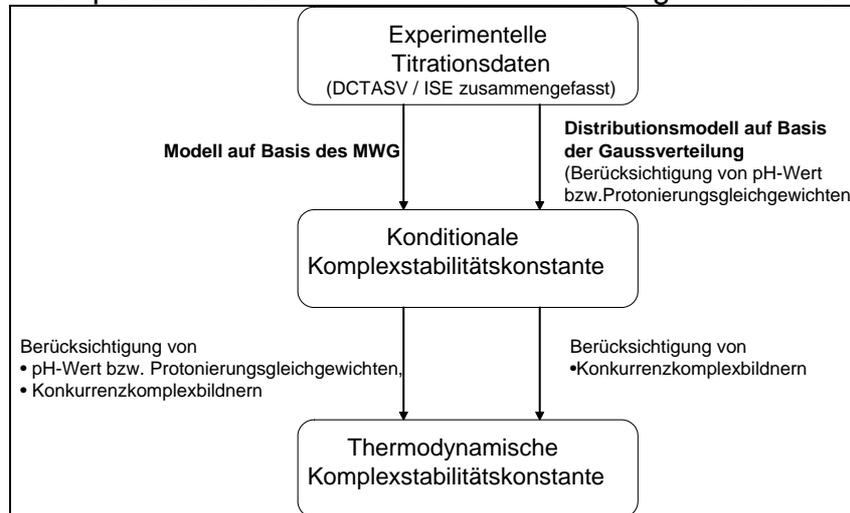


Abbildung 177: Generelle Vorgehensweise zur Bestimmung thermodynamischer Komplexstabilitätskonstanten aus experimentellen Titrationsdaten.

Die Untersuchungen zeigten, dass die beiden ersten theoretischen Modellansätze (Modell auf Basis der MWG bzw. Distributionsmodell auf Basis der Gaussverteilung) gleichermaßen zur Bestimmung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten geeignet sind. Man sollte aber beachten, dass das Modell auf Basis des MWG „Durchschnittskonstanten“ liefert.

Das Distributionsmodell liefert dagegen Informationen über die Verteilung der thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten.

Das MICN-Modell gibt die bei der Komplexbildungsreaktion auftretenden stöchiometrischen Verhältnisse nicht richtig wieder und führte zu Komplexstabilitätskonstanten, die um 10 Größenordnungen zu niedrig lagen.

Die mit Hilfe der beiden erstgenannten Modelle bestimmten thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten der Huminstoffe bewegen sich im Allgemeinen für Cu^{2+} um $K_M = 10^{17}$ L/mol und sind damit nur um etwa eine Größenordnung kleiner als die der EDTA ($K_M = 10^{18,8}$), das zu Vergleichs- und Validierungszwecken mituntersucht wurde.

Cu^{2+} und Pb^{2+} werden ähnlich stark von Huminstoffen komplexiert, während Cd^{2+} nur schlecht komplexiert wird und keine verwertbaren Ergebnisse lieferte.

Die relativ hohen thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten sind ein Indiz dafür, dass bei der Komplexbildung von Kupfer- und Bleiionen Chelateffekte höherer

Zähigkeit eine Rolle spielen. Die geringe Wechselwirkung mit Cadmiumionen verdeutlicht seine hohe Mobilität in aquatischen Systemen. [154]

Die Komplexkapazitäten der Huminstoffe waren im Allgemeinen um den Faktor 5 bis 6 geringer als der EDTA.

Bei den Huminstoffmodellen war keine Abhängigkeit der Komplexkapazität vom S- bzw. N-Gehalt feststellbar. Steigender Carboxylgruppengehalt führte zu höheren Werten, wobei dieser Trend in einigen Fällen durch die Gehalte anderer funktioneller Gruppen (z.B. phenolische Gruppen, Aminogruppen u.a) überlagert wurde. Letztendlich hing die Komplexkapazität stark vom Gesamtgehalt aller protonierbaren Gruppen, d.h., von der Gesamtsäurekapazität ab. Dieser Trend ist aber nur qualitativer Natur, da durch unbekannte Interaktionen der Huminstoffmakromoleküle sowie durch sterische Faktoren die Zugänglichkeit der komplexierenden Funktionalitäten beeinflusst wird.

Die in der Dissertation von D. Eifler [97] auf anderem Weg erhaltenen Komplexkapazitäten ausgewählter Huminstoffe wurden in dieser Arbeit reproduziert und damit das angewandte Verfahren zur Bestimmung der Komplexkapazität bestätigt.

Während sich die gefundenen thermodynamischen Komplexstabilitätskonstanten aller untersuchten Huminstoffe relativ wenig unterscheiden, wirken sich Unterschiede in der Komplexkapazität um so stärker aus. Zur Beurteilung des Komplexierungsvermögens von Huminstoffen sind daher die thermodynamische Komplexstabilitätskonstanten und die Komplexkapazitäten von gleichrangiger Bedeutung.

Der Vergleich natürlicher Huminstoffe mit im Arbeitskreis entwickelten synthetischen Huminstoffmodellen zeigt, dass sie sowohl im Säure-Base-Verhalten als auch in Komplexreaktionen mit Schwermetallionen ähnlich reagieren. Sie sind daher wegen der größeren Verfügbarkeit als „Übungsmaterial“ gut geeignet. Auch eine Verwendung als Referenzmaterial ist denkbar, wenn es gelingt, die entsprechenden Substanzen in einem größeren Verbund verschiedenartiger Methoden zu untersuchen.

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Vorhabens „Naturnahe Schadstoffrückhaltung im Muldesystem“ wurden bei Probennahmen an jeweils einer Stelle der Zwickauer, Freiburger und Vereinigten Mulde Wasser- und Sedimentproben genommen. [89] Zusätzlich erfolgte untertage im Lehrbergwerk „Himmelfahrt“ bei Freiberg die Beprobung von ausgewählten Bergwerkswässern.

Elektrochemische Speziationsuntersuchungen wurden für Eisen, Arsen und Uran in der wässrigen Phase der genommenen Proben vorgenommen. Eisen und Uran wurden mittels adsorptiver kathodischer Strippung-Voltammetrie (AdsCSV) und Arsen mittels Difference Puls Cathodic Voltammetry (DPCSV) bestimmt.

Danach lag Eisen in allen Proben in der Oxidationsstufe +III, Uran als Uranyl in der Oxidationsstufe +VI und Arsen in der Oxidationsstufe +V als Arsenat, d.h. in anionischer Form, vor.

In Grubenwässern wurden erstmalig die ausschließlich in Sedimentationsbecken auftretenden Auslaugungs- und Verwitterungsprodukte der Erze strukturanalytisch charakterisiert und dabei die herausragende Rolle von Eisen, Arsen und Schwefel aufgezeigt.

Die Grubenwässer waren mit einem pH Wert von 2,1 sehr sauer und wiesen hohe Schwermetallkonzentrationen auf. Eine Probe fiel durch ihre intensive rote Färbung („Rotes Wasser“) auf.

Die C-,H-,N-Analyse des durch Gefriertrocknung erhaltenen Rückstand schloss organische Komplexbildner (Huminstoffe) als Ursache der intensiven roten Farbe aus.

Die Elementanalysen wurden mittels ICP-MS und ICP-OES durchgeführt, weil nicht alle gewünschten Elemente mit nur einer Methode richtig bestimmbar waren. Insgesamt wurden 20 Elemente (nach absteigender Konzentration: Fe, Zn, Mg, Al, Mn, Ca, Cu, Li, Cd, Na, Ni, Co, Be, Cr, Pb, K, V, Se, U, Sr) bestimmt.

Die mittels Ionenchromatographie bestimmten Hauptanionen sind Sulfat, Nitrat und Chlorid. Der gemessene Sulfatgehalt von $35,1 \pm 0,8$ g/L entspricht einer Schwefelsäure von etwa 0,36 mol/L, wobei der relativ hohe pH-Wert von 2,1 dieser „hypothetischen“ Schwefelsäure darauf hinweist, dass protonenverbrauchende Neutralisierungs- und Kondensationsprozesse schon während der Auslaugung von umliegenden Erzen und Gesteinen stattgefunden haben und mit einem Eisengehalt von $6 \pm 0,9$ g/L typische Produkte der Pyritoxidation vorliegen. [156] [157] [158] [159]

Zur strukturanalytischen Analyse der bei hohen Eisenkonzentrationen auftretenden Eisenoxid-Sole bzw. Eisenoxid-Hydrate [148] [151] wurden UV-VIS-Untersuchungen durchgeführt und mit den Spektren synthetisch angesetzter Referenzlösungen verglichen.

Dabei zeigte sich, dass die typischen Absorptionsbanden des Roten Wassers bei 220, 302, 419, 488 und 850 nm mit denen einer Referenzlösung aus Eisen(III)sulfat übereinstimmten. Die Zugabe weitere Schwermetallsulfate bzw. Von Natriumarsenat

veränderte das spektroskopische Verhalten nur geringfügig. Die Absorptionsbande im nahen IR bei 850 nm konnte durch Vergleich mit Literaturdaten der diffusen Reflektion durch Kolloide des Eisenminerals Goethit zugeordnet werden. [148]

Die Existenz dieser Kolloide ließ sich durch Ultrafiltrationsexperimente unter Durchführung einer Größenfraktionierung beweisen.

Eisen liegt danach im Roten Wasser zu 50 %, Blei zu 90% und As ebenfalls zu 90% in kolloidaler Form vor, wobei sich beim Eisen wiederum ca. 50% in der kleinsten Fraktion von 1-3 kDalton wiederfinden.

Der Anteil des in kolloidaler Form vorliegenden Arsen war in der kleinsten Fraktion am geringsten. Er lag bei etwa 6% und stieg in den Fraktionen größerer Porenweite auf etwa 30%.

In Filtermembranen mit einem Cut-Off von 1000 kDalton wurde fast kein Material zurückgehalten, d.h. die Kolloide im Roten Wasser waren kleiner als 1000 kDalton. Mit zunehmender Größe verlieren die Kolloide ihre „Schwebefähigkeit“ und sedimentieren aus.

Die unterschiedliche Verteilung von Eisen und Arsen in den Größenfraktionen ist ein Indiz dafür, dass tatsächlich die Kolloidbildung zunächst mit der Bildung von kleinen Eisenoxid-Hydrat-Keimen beginnt und dann mit zunehmender Größe der Partikel auch andere Bestandteile, wie Arsenat und ggf. Blei in die Kolloide eingebaut werden. Dies läßt den Schluß zu, dass sich bereits in den Kolloiden die in den Sedimentationsbecken zu findenden mineralischen Strukturen herauszubilden beginnen. Hierauf weisen auch LC-XANES-Untersuchungen von T. Kinzel [112] hin, der in den Fällungsprodukten des Roten Wassers unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Hauptkomponenten Brauneisenstein $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (mit deutlicher Goethitphase $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\alpha\text{-FeO(OH)}$) und Skorodit $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gefunden hat.

Der Einfluss von Blei und anderen Schwermetallionen auf die Zusammensetzung der Kolloide ist gering, da nur Fe^{3+} und AsO_4^{3-} Hauptkomponenten sind, während Pb^{2+} und andere Schwermetalle nur als Spurenbestandteile des Roten Wassers auftreten. Mineralische Eisenarsenate tragen damit wesentlich zum Transport und letztlich zur Fixierung von Arsen in den Sedimenten des Muldesystems bei.

Damit konnte insgesamt in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Huminstoffe bzw. kolloidale Eisenoxid-Hydrate einen herausragenden Einfluss auf die Mobilität und den Transport von Schwermetallionen sowohl in Grubenwässern als auch in Oberflächenwässern besitzen.

7. Literatur

- [1] Ziechmann, Huminstoffe, VCH, Weinheim (1980)
- [2] P. Schachtschabel.... Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag (13. Aufl. 1992)
- [3] F.H. Frimmel, Scriptum " Struktur und Reaktionen aquatischer Huminstoffe
- [4] W. Calmano, Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen- Chemische Reaktionen, Bewertungen der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen, Verlag TÜV Rheinland (1989)
- [5] W. Salomons; U. Förstner, Metal in the Hydrocycle, Springer Verlag (1984)
- [6] F.H.Frimmel, G.Abbt-Braun (Hrsg.), Refraktäre Organische Säuren in Gewässern, VCH, Weinheim (1993)
- [7] F.H.Frimmel, Hydrochem.Hydrogeol.Mitt. **3** (1985), 57,73
- [8] F.J.Stevenson, Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Wiley-Interscience, New York (1982)
- [9] J.G.C.Ottow, Naturwissenschaften **65** (1978), 412-423
- [10] P.K.Pranzas, Diss.“Charakterisierung von Struktur und Koagulationsverhalten von ROS mit Hilfe von SANS und SAXS, Universität Hamburg (1999)
- [11] F.H.Frimmel et al, Z. Wasser-Forsch. 18 (1985), 259-262
- [12] M.Schnitzler, S.U.Khan, Soil Organic Matter (1978), Elsevier Amsterdam
- [13] U.Herms, G.Brümmer, Landw. Forsch. 33 (1985),408-432
- [14] J.R.Sanders,C.Bloomfiels, J.Soil.Sci. 31 (1980), 53-63
- [15] W.Lund, in J.A.C.Broekaert, S.Gücer, F.Adams (eds), Metal Speciation in the environment, Lewis Chelsea, 135-154
- [16] R.F. Christman, E.T.Gjessing, Aquatic and Terrestrial Humic Materials, Ann Arbor Sci.Publ. (1993)
- [17] F.H. Frimme, J.Geywitz, Fresenius Z. Anal.Chem. **316** (1983), 582-588
- [18] D.A.Skoog, West, Analytical Chemistry (????)
- [19] G.Schwarzenbach, Complexometric Titrations, Interscience, New York, 1957)
- [20] F.J. Stevenson,
- [21] P. Burba, Zur Analytik von Huminstoffen und Ihren Metallspezies in Gewässern, Analytiker Taschenbuch, Springer-Verlag, Berlin (1998), 20, S. 45 ff.
- [22] E.Tipping, Computer Geosci. **20**,(1994), 973
- [23] J.J.Lucena, f.de la Torre, in : Ed.: N.Senesi, T.M.Miamo, Humic Substance in the Global Environment, Elsevier, (1994), 1149
- [24] A.M.Posner, J.Soil Science, **17**, (1966)
- [25] R.S.Parrish, E.M.Perdue, Mathem. Geol., **21**, (1989), 199
- [26] The MATHEMATICA Book, 4th Ed., Wolfram Research Europe Ltd. Long Hanborough Oxfordshire, United Kingdom (2003)
- [27] J.I.Kim, K.R.Czerwinski, Radiochim.Acta, **73**, (1996), 5
- [28] R.F.C.Montoura, J.P.Riley Anal.Chim.Acta, **76**, (1975), 97-106
- [29] C.Ph. Petterson et al, B.Org.Biochem., 21, (1991), 443-451
- [30] Schnitzer, M.: Humic substances: Chemistry and reactions. In: Schnitzer, M., Khan, S. U.: Soil Organic Matter Elsevier, New York, 1-64, **1978**
- [31] Buffle, J., Deladoey, P., Haerdi, W.: The use of ultrafiltration for the separation and fractionation of organic ligands in freshwater. *Anal. Chim. Acta* **101**, 339-357. **1978**
- [32] G.R.Aiken, in : Humic Substances and their Role in the Environment, Dahlem Conf., Wiley(1988), 15-28
- [33] Yazukatsu Tambo Dissertation Lit
- [34] W.Herdering, Arbeitsvorschrift, (1996)
- [35] W.Eller, Koch, Ber.dt.Gesellsch., 53, (1920), 1469
- [36] James, T. H., Snell, J. M., Weissberger, A. : Oxidation Process XII. The autoxidation of hydroquinone and of the mono-, di- and trimethylhydroquinone. *J. Amer. Chem. Soc.* **60**: 2084 **1938**
- [37] Flaig, W., Salfeld, J. C.: Nachweis der Bildung von Hydroxy-p-Benzochinon als Zwischenprodukt bei der Autoxydation von Hydrochinon in Schwach Alkalischer Lösung. *Naturwissenschaften* **47**: 516 **1960**

-
- [38] Eller, W.: Studien über Huminsäuren IV. Darstellung und Eigenschaften künstlicher und natürlicher Huminsäuren. *Annalen der Chemie* 431: 133-161, **1925**
- [39] Flaig, W., Salfeld, J. Chr.: Zwischenstufen bei der Bildung von Huminsäuren aus Phenolen. *Abstract vom Kongress 7th. Intern. Congress of Soil Science; Madison, Wisc, USA. 1960*
- [40] N. Grunwald, Diplom, Universität Hamburg, (2001)
- [41] Herdering, W., Knöchel, A.: Unveröffentlichte Ergebnisse, **2000**.
- [42] Erdtman H., Granath, M.: Studies on humic acids V. The reaction of p-benzoquinone with alkali. *Acta Chem. Scand.* 8 (5): 811-816 **1954**
- [43] Diels, O., Kassebart R.: Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten Polymerisationsvorgänge I. *Ann.* 530: 51 **1937**
- [44] Diels, O., Preiss, H.: Polymerisation process produced by pyridine (III). Intermediate products in the polymerisation of p-quinone. *Ann.* 543: 94 **1939**
- [45] Flaig, W.: Generation of model chemical precursors. In: Frimmel, F. H., Christmann, R. F.: Humic substances and their role in the environment. John Wiley & Sons Limited pp 5795 **1988**
- [46] Hooker, S. C., Fieser, L. F.: Concerning Wichelhaus' "Di-β-naphthoquinone Oxide." *J. Am. Chem. Soc.* 58: 1216-1223 **1936**
- [47] Cd RÖMP, Chemisches Lexikon, 9. Auflage. Thieme, Stuttgart
- [48] F.J.Stevenson, Humus Chemistry: Genesis, composition, Reactions, 2nd ed. (1994), Wiley
- [49] Karl Kammann, Helmut Galster, Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer-Verlag, Berlin 1996, 30
- [50] B.P.Nikolski, Z.Physik Chem.(russ.)**10**, (1937); 495-503
- [51] G.Eisenmann, in: m.Lavalee, O.F.Schanne eds., The Ion-Exchange-Characteristics of the hydrated Surface of Na⁺ selective Glass Electrodes,(1969), Wiley
- [52] A.Lewenstam, A.Hulanicki, Ion Sel.El.Rev., **12**, (1990), 161-201
- [53] H.J.Haase, Elektrochemische Stripping Analyse, VCH, Weinheim (1996)
- [54] Analytiker Taschenbuch Bd. 10, Hrsg. H.Günzler, Springer Verlag, Berlin (1986)
- [55] G.Henze, R.Neeb, Elektrochemische Analytik, Springer Verlag Berlin [1986]
- [56] J.P.Hart, Electroanalyses of biocally important Compounds, E.Hoorwood, Chichester
- [57] M.R.Smith, Analytical Voltammetry, Elsevier, Amsterdam
- [58] P.T.Kissinger, W.R.Heinemann, Laboratory Techniques in Electrochemistry, (1984), E.Hoorwood, Chichester
- [59] G.Henze, Polarographie und Voltammetrie: Grundlagen und Analytische Praxis, (2001), Springer, Berlin
- [60] V.D.Parker, Electroanalytical Chemistry Vol 14, MarcelDekker, New York, 1-111
- [61] A.J.Bard, L.R.Faulkner, Electroanalytical Methods (1980), J.Wiley, Chichester
- [62] A.L.Wodson, D.E.Smith, Anal. Chem., **42**, (1970), 242
- [63] J.Wang, Stripping Analyseis, (1985), VCH Publ., Deerfield Beach
- [64] H.W.Nürnberg, P.Valenta, etal, Fresenius Z. Anal.Chem. **282**, (1976), 357
- [65] G.E.Bartley, T.M.Florence, Mar.Chem., **4**, ((1976), 347
- [66] J.Wang, J.Mahmoud, J.Zadeii, Electroanalysis,**1** (1989), 229
- [67] Z.Zhao, H.Freiser, Anal.Chem., 58, (1986), 1498
- [68] P.U.Persier et al, CrC Crit.Rev.Aal.Chem., **16**, (1985), 15
- [69] J.Wang, P.A.M. Farias, J.S.Mahmous, Anal Chim.Acta, **172**, (1982), 57
- [70] J.A.C.Broekaert, S.Gücer, F.Adams (eds), Metal Speciation in the Enviroment, (1990), Springer-Verlag, Berlin
- [71] J.Wang et al, Analyst, **117**, (1992), 1913
- [72] K.Kinoshita, Carbon-Electrochemical and Physicochemical Properties, (1988), Wiley, Chichester
- [73] R.N.Adams, Electrochemistry at Solid Electrodes, ((1969), Marcel Dekker, New York
- [74] X.Cai, k.Kalcher et al, Fres. J. Anal. Chem., **348**, (1994), 736
- [75] M.D.Ryan, J.Q.Chambers, Anal.Chem., **73R**, (1992)
- [76] N.Oyama, J. Am.Chem.soc., **101**,(1979), 3450
- [77] J.Gardea-Torresdey,, J.Darnall, J.Wang, Anal.Chem, **60**, (1985), 72

-
- [78] R.M.Wightman, D.O.Wipf, in: A.J.Bard (ed), *Electroanalytical Chemistry*, Vol 17, (1991), Marcel Dekker, New York
- [79] M.I.Montenegro et al, *Microelectrodes Theory and Applications* (1991), Kluwer Academic Publ. Dordrecht
- [80] F.C.Anson, *Acc. Chem.Res.*, 8, (1975),400
- [81] G.Henze, A.P.Joshi, R. Neeb, *Fresenius Z. Anal. Chem* (1980), **300**, 267
- [82] F. G. Bodewig, P. Valenta, H. W. Nürnberg, *Fresenius Z. Anal. Chem* (1982), **311**,187
- [83] W. Wagner, Dissertation, Uni Kaiserslautern (1995), 110
- [84] J. Wang, J. S. Mahmoud, *Fresenius Z. Anal. Chem* (1987), **327**,789
- [85] S.Sander, Dissertation, Universität Kaiserslautern, (1995), 83
- [86] C.M.G.Van den Berg, M.Nimmo, *Anal.Chem.*, **59**, (1987), 924
- [87] W. Calmano, *Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen- Chemische Reaktionen, Bewertungen der Umweltverträglichkeit, Behandlungsmethoden am Beispiel von Baggerschlämmen*, Verlag TÜV Rheinland (1989)
- [88] Beuge, P., et.al., *Spektrum der Wissenschaft* **5** (1994) 102
- [89] Beuge, P. et. al., Knöchel, A. et. al.: *Die Schwermetallsituation im Muldesystem, Abschlußbericht im Auftrag des BMBF zu den Fördervorhaben 02WT9113/02WT9114*, Eigenverlag der Universität Hamburg (1999), ISBN: 3-924330-21-2
- [90] Martin, M., Beuge, P. Kluge, A., Hoppe, T., *Grubenwässer des Erzgebirges – Quellen von Schwermetallen für die Elbe*, <http://www.mineral.tu-Freiberg.de/geochemie/artspek/ rtspek.html>
- [91] Kluge, A., Martin, M, Baacke, D., Hoppe, T., *Das Lehrbergwerk „Himmelfahrt Fundgrube“ der TU Bergakademie Freiberg – ein Naturlabor für hydrogeologische und umweltgeochemische Forschungen*, <http://www.mineral.tu-freiberg.de/geochemie/ natlab/naturlab.html>
- [92] Bayer; *Die Himmelfahrt Fundgrube – Ein Führer durch das Lehr- und Besucherbergwerk der TU Bergakademie Freiberg*, TU Bergakademie Freiberg, Druckspecht Verlag
- [93] Frimmel, F. H.: *Wasser und Gewässer*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (1999), 317
- [94] Taylor, B. E. ; Wheeler, M. C.; Nordstrom, D. K.: *Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, (1984), 2669-2678
- [95] Kölling, M.: *Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser*, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, Nr. 8, (1990).
- [96] W. Salomons; U. Förstner, *Metal in the Hydrocycle*, Springer Verlag (1984)
- [97] Dirk Eifler, Dissertation, Universität Hamburg, (2004)
- [98] H.Moll et al, *XAS Study of Acid Rock Drainage Samplex from an abandoned Zn-Pb-Ag Mine at Freiberg, Germany*, TUBA Freiberg , Forschungszentrum Rossendorf (2002), 263
- [99] S.Berger, P.Hertl, A. Rieker, *Physical and Chemical Analysis of quinones*, In: S.Patai, Z.Rappoport, *Chemistry of Funktional Groups, Series: The Chemistry of the Quinoid Compounds*, Vol. 2 Part 1, Wiley Interscience, New York (1988)
- [100] M.Hesse, H.Meyer, B.Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991)
- [101] Gerasimovicz, V. W., Byler, D. M.: *Carbon-¹³CPMS-NMR- and FTIR spectroscopic studies of humic acids*. *Soil Science* 139, 270-278. **1985**
- [102] W.Herdering , *unveröffentlichte Ergebnisse*, Universität Hamburg (1999)
- [103] T.M.Florence, *Analyst*, **111.**, (1986), 486
- [104] K. Doerffel, R. Greyer, H. Müller, *Analytikum*, 9. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1994**.
- [105] K. Doerffel, *Statistik in der analytischen Chemie*, 5. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1990**.
- [106] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1992**.
- [107] W. Gottwald, *Statistik für Anwender*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2000**.
- [108] *Stability Constants Supplement No.1, Special Publication*, The Chemical Society, London, SBN: 85186 019 2

-
- [109] MATHEMATICA 4.1, Wolfram Research Europe Ltd. Long Hanborough Oxfordshire, United Kingdom (2003)
- [110] A. Mansel, K. Franke et al. Geochemische Untersuchungen zur Retention von geogenen/anthrogenen Kohlenstoffverbindungen für toxische Schwermetalle, BMBF Bericht „Untertägige Entsorgung“ FZKAPTE Nr7, Forschungszentrum Karlsruhe (2001), 504
- [111] A. Mansel, K. Franke et al. Geochemische Untersuchungen zur Retention von geogenen/anthrogenen Kohlenstoffverbindungen für toxische Schwermetalle, BMBF Bericht „Untertägige Entsorgung“ FZKAPTE Nr7, Forschungszentrum Karlsruhe (2001), 504
- [112] T. Kinzel, Dissertation FB Chemie, Universität Hamburg, **2004**
- [113] M. Cichon, Dissertation, FB Chemie, Universität Hamburg **2002**
- [114] J.A.C. Broekaert, G. Tölg, Fresenius Z. Anal. Chem. **326** (1987), 495.
- [115] P. Schramel, Anwendung der ICP-MS für die Spurenelementbestimmung in biologischen Materialien, in: Analytiker Taschenbuch, Band 15, Springer-Verlag, Berlin, 1997, 89-120.
- [116] P. Schramel, B.-J. Klose, S. Hasse, Fresenius Z. Anal. Chem. **310** (1982), 209.
- [117] V.A. Fassel, B.R. Bear, Spectrochim. Acta **41B** (1986), 1089.
- [118] P. Schramel, J. Ovcar-Pavlu, Fresenius Z. Anal. Chem. **298** (1979), 28.
- [119] J. Möller, Analytiker Taschenbuch, Band 7, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [120] W.C. Story, J.A. Caruso, D.T. Heitkemper, L. Perkins, J. Chromatogr. Sc. **30** (1992), 427.
- [121] T. Nakahara, Prog. Analyt. Atom. Spectrosc. **6** (1983), 163.
- [122] U. Völlkopf, A. Janssen, Atomic Spectroscopy **11/4** (1990), 135.
- [123] B. Welz, M. Schubert-Jacobs, Atomic Spectroscopy **12/4** (1991), 91.
- [124] C.J. Park, J. C. Van Loon, P. Arrowsmith, J.B. French, Anal. Chem. **59** (1987), 2191.
- [125] E.R. Denoyer, K.J. Fredeen, J.W. Hager, Anal. Chem. **63** (1991), 445-457.
- [126] P.A. Arrowsmith, Anal. Chem. **59** (1987), 1437-1444.
- [127] J.W. Hager, Anal. Chem. **61** (1989), 1243-1248.
- [128] A.L. Gray, Analyst **110** (1985), 551-556.
- [129] U. Voellkopf, M. Paul, E.R. Denoyer, Fresenius J. Anal. Chem. **342** (1992), 917-923.
- [130] De Galan, Spectrochim. Acta **39B** (1984), 537.
- [131] B. Raeymaekers, J.A.C. Broekaert, F. Leis, Spectrochim. Acta **43B** (1988), 941.
- [132] J.A.C. Broekaert, Anal. Chim. Acta **196** (1987), 1.
- [133] J. Bergerow, L. Dunemann, ICP-MS bei biologischen Proben, Nachr. Chem. Tech. Lab. **44** (1996), Nr. 7/8, 739-743.
- [134] M.A. Vaughan, G. Horlick, Appl. Spectrosc. **40** (1986), 434.
- [135] G. Horlick, S.H. Tan, M.A. Vaughan, C.A. Rose, Spectrochim. Acta **40B** (1985), 1555.
- [136] S.H. Tan, G. Horlick, Appl. Spectrosc. **40** (1986), 445.
- [137] R. Klockenkämper, Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, in: Analytiker Taschenbuch, Band **10**, Springer-Verlag, Berlin, 1991, 111-152.
- [138] H. Neuert, Physik für Naturwissenschaftler, Band II, BI Wissenschaftsverlag, Heidelberg, 1991.
- [139] D.A. Skoog, J.J. Leary, Instrumentelle Analytik, Springer-Verlag, Berlin, 1996, 387-410.
- [140] H. Schreiber, Röntgenspektroskopie, in: H. Naumer, W. Heller, Untersuchungsmethoden in der Chemie, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1997, 322-333.
- [141] Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weber-Diefenbach, Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden, Vieweg, Braunschweig, 1995.
- [142] S. Brüggerhoff, E. Jackwerth, B. Raith, A. Stratmann, B. Gonsior, Fresenius Z. Anal. Chem. **311** (1982), 252-258.
- [143] H.G. Moseley, Phil. Mag. **27** (1914), 703.
- [144] Y. Yoneda, T. Horiuchi, Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis, Rev. Sci. Instr. **42** (1971), 1069.

-
- [145] P. Wobrauschek, H. Aiginger, Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse, X-Ray Spectrom. **8** (1979), 57.
- [146] M. Schmitt, P. Hoffmann, K.H. Lieser, Perspex as sample carrier in TXRF, FreseniusAnal. Chem. **328** (1987), 594-595.
- [147] J.A.C. Broekaert, ICP-Massenspektrometrie, in: Analytiker Taschenbuch, Band 9, Springer-Verlag, Berlin, 1990, 127-163.
- [148] R.M.Cornell, M.Rochelle, U.Schwertmann, The Iron Oxides, VCH, Weinheim (1996)
- [149] D.A.Skoog, J.J. Leary, Instrumentelle Analytik, Springer, Berlin, (1996)
- [150] W.G. Whitman et al, J.Am.Soc., **47**(1925), S. 70
- [151] GMELIN
- [152] H.P.Beck, U.Keuth, H.Schank, H.Wagner, Characterisation and fractionation of Humic Acid and Detemination of Complex-Formation-Constants with toxic heavy Metals, in: Influence of Humic Acids on the Migration behaviour of Radioactive and Non-Radioactive Substances under Condition close to Nature, FinalReport FZKA 6557, Forschungszentrum Karlsruhe (**2000**)
- [153] W.B.Jensen, The Lewis acid-base concepts, Wiley, New York (**1980**)
- [154] U.Förstner, G.T.W.Wittmann, Metall Pollution in the Environment, Springer Verlag, Berlin (1981)
- [155] K.P.C.Vollhardt, Organische Chemie, VCH, Weinheim, **1990**
- [156] R.M.Smith, A.E.Martell, R.J.Motekaitis, NIST Database, Critical Stability Constants Database 46.Version, KSO Gaithersburg, M.D.National Institute of Standards and Technology
- [157] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin (1985)
- [158] B.E.Taylor, M.C.Wheeler, D.K.Nordstrom, stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite, Geochim.Cosmochim.Acta, **48**, (1984), 2669-2678
- [159] P.L.Younger: Deepmine hydrology after closure: insights from the UK, in: Uranium Mining and Hydrology III, International Water Association Symposium, 15.09.-21.09.2002, Freiberg, Germany
- [160] M.Kölling, Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen, Nr.8,(1990)
- [161] H.Moll et al, XAS Study of Acid Rock Drainage Samplex from an abandoned Zn-Pb-Ag Mine at Freiberg, Germany, TUBA Freiberg , Forschungszentrum Rossendorf (**2002**), 263
- [162] T.Kinzel, Untersuchungen zur Belastungssituation und zu Bindungsformen von Schadelementen in industriell geprägten Fließgewässern, Dissertation, Universität Hamburg (**2004**)
- [163] G.A.Waychunas, B.A.Rea, C.C.Fuller, J.A.Davis, Geochim. Cosmochim. Acta, **57** (**1993**), 2251-2269
- [164] S.Regensburg, Charakterisierung von Schwermannit, Dissertation, Universität Bayreuth (**2002**)
- [165] T.M.Florence, G.E.Batley, CRC Crit Rev. Anal.Chem., **9**, (1980), 219
- [166] E.Tipping, Cation Binding by Humic Substances, Cambridge Enviromental Series 12, Cambridge University Press(2002)
- [167] T.Bundschuh,R.Knopp,J.I.Kim, Laser-induced breakdown detection (LIBD) of aquatic colloids with different laser systems, Colloids and Surfaces A, **177**, Elsevier (**2001**)
- [168] R.Knopp, F.J.Scherbaum, J.I.Kim, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as an analytical Tool for the Detection of Metal Ions in aqueous Solutions, Fres.J.Anal.Chem. **355** (1996)
- [169] ChemDAT[®], Die Merck Chemie Datenbank, ENSO-Software, **2003**
- [170] W. Baden, Chemikalien – Reagenzien, Merck KGaA, Darmstadt, (**2002**).

Publikationen

Veröffentlichungen :

S. Abbadi, B. Anders, K. Behrens, M. Cichon, B. Clausen, T. Kinzel, A. Knöchel, A.-K. Meyer, F. Miller, B. Runge, S. Staub, Y. Tambo, IOP-TP 5 „Humic Acids“ (BMBF 02WT-9709), In: A.-K. Meyer (Ed), *The International Odra Project (IOP) – Annual Report 1998 (2nd Interim Report)*, ISBN 3-924330-26-3, Eigenverlag der Universität Hamburg (1999).

S. Abbadi, B. Anders, K. Behrens, M. Cichon, B. Clausen, D. Eifler, T. Kinzel, A. Knöchel, A.-K. Meyer, F. Miller, B. Runge, S. Staub, Y. Tambo, The Behaviour of Heavy Metals, Organometallic Compounds as well as Humic Fractions of the Odra System - IOP-TP 5 „Huminstoffe“ (BMBF 02WT-9709), In: A.-K. Meyer (Ed), *The International Odra Project (IOP) – Annual Report 1999 (3rd Interim Report)*, ISBN 3-924330-26-3, Eigenverlag der Universität Hamburg (2000).

S. Abbadi, B. Anders, K. Behrens, M. Cichon, B. Clausen, D. Eifler, j. Feuerborn, W. Herdering, T. Kinzel, A. Knöchel, U. Kristanndt, A.-K. Meyer, F. Miller, H. Potgeter, B. Runge, S. Staub, Y. Tambo, N. Taraschewski, Verhalten von Schwermetallen und Organometallverbindungen in Schwebstoffen, Sedimenten, Biofilmen und Huminfraktionen des Odersystems – Schlussbericht zum IOP-TP 5 (BMBF 02WT-9709), , ISBN 3-924330-55-7, Eigenverlag der Universität Hamburg (2001).

Behrens, K., Cichon, M., Knöchel, A., Ludeck, O., Miller, F., Potgeter, H., Staub, S.: *Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung in Fließgewässern - Teilprojekt III (02-WT9642/0): Analytik, Überwachungsmethoden*, erstellt im Auftrag des BMBF, Eigenverlag der Universität Hamburg (2001), ISBN: 3-924330-40-9

Beuge, P., Klemm, W., Degner, T., Scheel, M., Baacke, D., Calmano, W., Zoumis, T., de Arevalo, A. M., Knöchel, A., Cichon, M., Eifler, D., Feuerborn, J., Kinzel, T., Meyer, A.-K., Miller, F., Staub, S: *Entwicklung geochemischer Methoden zur naturnahen Schadstoffdemobilisierung im Muldesystem*, Abschlußbericht im Auftrag des BMBF zu den Projekten (02-WT9640/4, 02-WT9641/7, 02-WT9642/0, 02-WT0038), (2002)

Feuerborn, F., Knöchel, A., Miller, F., Michel, R., Ritzel, S., Wanke, C.: *Verlagerung natürlicher Radionuklide, in: Schadstoffbelastung nach dem Elbehochwasser*, Abschlußbericht im Auftrag des BMBF (PTJ 030492), ISBN: 3-00-013615-0, UFZ Leibzig-Halle GmbH, (2004)

Posterbeiträge :

W. Herdering, A. Knöchel, F. Miller, K. P. Pranzas, Synthesis of Model Substances for Metal Speciation in ROS-Material, (Präsentiert auf der Tagung “Refractory Organic Substances in the Environment, ROSE” vom 6. bis 8. Oktober 1997 in Karlsruhe)

T. Kinzel, K. Behrens, B. Clausen, A. Knöchel, A.-K. Meyer, F. Miller, B. Runge, L. Proprawski, The Pollution of the Warta River with Heavy Metals in 1998 (Präsentiert auf der International Conference on Heavy Metals in the Environment, USA, vom 6. bis 10. August 2000 in Michigan, USA)

T. Kinzel, K. Behrens, B. Clausen, A. Knöchel, A.-K. Meyer, F. Miller, B. Runge, L. Proprawski, The Pollution of the Warta River with Heavy Metals (Präsentiert auf dem Fifth International Symposium and Exhibition of Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Prag, Tschechien im September 2000)

T. Kinzel, K. Behrens, B. Clausen, A. Knöchel, A.-K. Meyer, F. Miller, B. Runge, L. Proprawski, Die Schwermetallsituation in der Warthe (Präsentiert auf der ANAKON 2001 vom 4. bis 7. April in Konstanz)

*Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und
nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.
Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch.*

Hamburg, den 08.03.2005

Frank Müller