

**Wechselwirkungen von organischen Substanzen mit
mineralischen Festphasen –
Untersuchungen mit Hilfe der
Größenausschlußchromatographie und der
FTIR-Spektroskopie**

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
an der Fakultät für Chemieingenieurwesen der
Universität Fridericiana Karlsruhe
(Technische Hochschule)

genehmigte

Dissertation

von
Dipl.-Ing. Christian Specht
aus Karlsruhe

Tag des Kolloquiums: 6. Februar 2002
Referent: Prof. Dr. rer. nat. F. H. Frimmel
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. C. Posten

Allgemeine und spezielle Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe und wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Bundesministerium für Bildung und Forschung finanziell gefördert.

Bei Herrn Prof. Dr. F. H. Frimmel möchte ich mich für die Aufgabenstellung und für die Möglichkeit, an seinem Institut zu arbeiten, bedanken. Dank gebührt ihm auch für die Gewährung der nahezu absoluten wissenschaftlichen Freiheit und seine fast endlose Geduld während der Entstehungsphase dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. C. Posten danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Kumke dafür, daß er mir half, in dem schier endlosen Meer der Wissenschaft Boden unter den Füßen zu finden und für das ständige Zurück-auf-den-Weg-bringen, wenn ich wieder mal die Möglichkeit hatte, mich zu verlaufen. Bedanken möchte ich mich auch für die Durchsicht der ersten schriftlichen Version dieser Arbeit.

Bei Frau Dr. G. Abbt-Braun bedanke ich mich für die Hilfe bei der Überwindung der vielen alltäglich bürokratischen Schwierigkeiten des Institutsalltags.

Herrn T. Brinkmann danke ich für die Zusammenarbeit bei der alkalischen Hydrolyse der HO14-Proben und Herrn Sebastian Hesse für die Hilfe beim Aufbau des DOC-Detektors.

Bei Herrn Axel Heidt, Herrn U. Reichert, Frau E. Karle, Frau G. Kolliopoulos, Frau N. Hübner, Herrn D. Bandara bedanke ich mich für die alltägliche und prompte Hilfe im Labor.

Einen Teil der praktischen Arbeiten wurden von Herrn M. Keppler, Herrn M. Kruse, Frau C. Krämer, Frau H. Gleißner und Herrn L. Ullmann im Rahmen ihrer Diplom- und Seminararbeiten durchgeführt. Dafür möchte ich ihnen herzlich danken.

Weiterhin möchte ich mich bei den Mitarbeitern der Metall- und Elektrowerkstatt für die gute Zusammenarbeit und die genaue Anfertigung von Komponenten für den Versuchsstand bedanken. Bedanken möchte ich mich auch bei allen anderen Kollegen, allen voran Herrn D. Schmitt, für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Möglichkeit, gerade erhaltene Ergebnisse ausführlich zu diskutieren.

Teile dieser Dissertation sind in folgenden Arbeiten veröffentlicht worden:

1. Artikel

- Specht, C. H.; Kumke, M. U. und Frimmel, F. H. (2000), *Characterization of NOM Adsorption to Clay Minerals by Size Exclusion Chromatography*, Water Research, **34** (16), 4063 – 4069
- Specht, C. H. und Frimmel, F. H. (2000), *Specific Interactions of Organic Substances with TSK Gel*, Environmental Science and Technology, **34**(11), 2361-2366
- Specht, C. H. und Frimmel, F. H. (2001) *An In Situ FTIR-ATR Study of the Adsorption of Dicarboxylic Acids to Kaolinite*, Physical Chemistry Chemical Physics **3**, 5444 – 5449
- Kumke, M. U.; Specht, C. H.; Brinkmann, T. und Frimmel, F. H. (2001), *Alkaline Hydrolysis of Humic Substances – Spectroscopic and Chromatographic Investigations*, Chemosphere, **45**, 1023 – 1031
- Win, Y.Y.; Kumke, M.U.; Specht, C. H.; Schindelin, A. J.; Kolliopoulos, G.; Ohlenbusch, G.; Kleiser, G.; Hesse, S. und Frimmel, F. H. (2000), *Influence of Oxidation Processes on the Properties of Dissolved Organic Matter (DOM)*, Water Research, **34** (7), 2098-2104
- Monsallier, J.-M.; Scherbaum, F.; Buckau, G.; Kim, J.I.; Kumke, M. U.; Specht, C. H. und Frimmel, F. H., (2001) *Influence of the Photo-Degradation of Humic Acids on its Complexation with Trivalent Lanthanides*, Journal of Photochemistry and Photobiology, Section A: Chemistry, **138**, 55 – 63

2. Poster

- Specht, C. H.; Kumke, M.U.; Frimmel, F.H.; Abbt-Braun, G. *Charakterisierung der Adsorption von NOM an Tonmineralien in Wasser*. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 5 - 7 Mai 1997 in Lindau.
- Specht, C. H.; Frimmel, F. H. *Transport von NOM im Untergrund: Charakterisierung der Wechselwirkungen zwischen NOM und Tonmineralen mit Hilfe von Säulenversuchen*. Kolloidtagung 1997, 29. September - 2. Oktober.
- Specht, C. H.; Kumke, M. U.; Frimmel, F. H. *FTIR Measurements of Natural Organic Matter Adsorption on Clay Minerals in Aqueous Phase*. Symposium on Refractory Organic Substances in the Environment, Karlsruhe, 6 - 8 Oktober 1997.

- Specht, C. H.; Krämer, C. *Partikeltransport in quarzgepackten Säulen - Einfluß der Salzkonzentration*. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Lübeck, 18 - 20 Mai 1998.
- Specht, C. H.; Kumke, M. U.; Frimmel, F. H. *Transport of Contaminants in Sediments and Ground Water - Solute vs. Suspended Particle Interaction Phenomena*. Umwelttagung 1998, Karlsruhe, 27. - 30. September 1998.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Stand der Forschung	5
2.1	Sorption	5
2.1.1	Bindung von Schadstoffen an mineralische Oberflächen	8
2.1.2	Sorption von Huminstoffen an Minerale	9
2.2	Partikeltransport im Boden	10
2.2.1	Partikeldeposition	10
2.2.2	Partikelmobilisierung	12
2.3	Partikel-gebundener Transport von Schadstoffen	15
3	Analytische Methoden	17
3.1	Zetapotentialmessung	17
3.1.1	Oberflächenladung und Oberflächenpotential	17

3.1.2	Meßtechnik	19
3.1.3	Elektroosmose	20
3.2	Partikelladungsdetektor	22
3.3	Infrarot-Spektroskopie	24
3.4	Größenausschlußchromatographie	26
4	Verwendete Chemikalien und Minerale	29
4.1	Chemikalien	29
4.2	Mineralische Festphasen	30
4.2.1	Quarz	30
4.2.2	Kaolinit	30
4.2.3	Montmorillonit	32
4.2.4	Laponit	32
4.2.5	Vorversuche	34
4.2.6	Zetapotentiale und austauschbare Ladungen	35
5	Experimentelle Durchführung	39
5.1	Auswahl der Modellsubstanzen	39
5.2	Adsorption	40
5.3	Experimentelle Bedingungen bei der SEC	41
5.4	Ozonung	43
5.5	UV-Bestrahlung	44

5.6	Alkalische Hydrolyse	44
5.7	Aufnahme der FTIR-ATR-Spektren	45
5.8	Säulenversuche	46
5.8.1	Säulenparameter	47
5.8.2	Tracer	48
5.8.3	Partikeltransport	48
5.9	Auswertung der UV-Spektren	51
6	Versuchsstand	55
6.1	Aufbau	55
6.2	DOC-Detektor	57
6.2.1	Aufbau und Funktion	57
6.2.2	Entfernung des anorganischen Kohlenstoffes	57
6.2.3	Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit	58
6.2.4	Vergleichsmessungen	59
6.2.5	Einfluß von NaCl	61
7	Stofftrennung mit Hilfe der SEC	63
7.1	Einfluß der funktionellen Gruppen	64
7.1.1	Alkohole	65
7.1.2	Alkansäuren	65
7.1.3	Aromatische Carbonsäuren	68

7.1.4	Aminosäuren	68
7.1.5	Einfluß des Gelgerüsts	70
7.2	Einfluß der Ionenstärke	71
7.2.1	Ionenstärkedifferenzen zwischen Probe und Eluent	71
7.2.2	Variation der Ionenstärke des Eluenten	73
7.3	Verhalten chemisch veränderter Huminstoffe	78
7.3.1	Ozonung	79
7.3.2	UV-Bestrahlung	82
7.3.3	Alkalische Hydrolyse	84
8	Adsorption an Minerale	95
8.1	Modellsubstanzen	95
8.1.1	pH-Wert-Einfluß	95
8.1.2	FTIR-Spektren	97
8.2	Huminstoffe	112
8.2.1	Kinetik der Adsorption	112
8.2.2	Adsorptionsisothermen	112
8.2.3	Untersuchungen mit Hilfe der SEC	113
9	Säulenversuche	121
9.1	Ergebnisse der Tracerversuche	121
9.2	Huminstofftransport	122

9.2.1	Impulsaufgabe	122
9.2.2	Sprungaufgabe	122
9.2.3	Irreversible Sorption von Huminstoffen	125
9.3	Partikeltransport	126
9.3.1	Transport von Montmorillonit	126
9.3.2	Transport von Laponit	127
10	Zusammenfassung	133
	Literaturverzeichnis	139
A	Abkürzungsverzeichnis	153
B	Entgasungsmodul	155
C	Zusätzliche Meßdaten	157
C.1	UV-Spektren	158
C.2	SEC	161
C.3	Ozonung	163
C.4	Hydrolyse	165
C.5	Adsorption	173
C.6	Partikeltransport	174
C.7	Tabellen	177

D Infrarot-Spektroskopie	181
E Strukturformeln	185
F Symmetrie und Struktur	189
F.1 Symmetrie-Elemente und -Operationen	190
F.2 Einteilung der Moleküle nach der Symmetrie	190
F.3 Mulliken-Symbole	193
F.4 Benzol	195
Lebenslauf	197

Abbildungsverzeichnis

2.1	Modell der Inner/Outer-Sphere-Komplexe	6
2.2	Reaktions-limitierte Deposition	11
2.3	Transport-limitierte Deposition	12
2.4	Reaktions-limitierte Mobilisierung	13
2.5	Transport-limitierte Mobilisierung	14
3.1	Meßanordnung Zetapotential	19
3.2	Elektroosmose	21
3.3	Prinzip des Partikelladungsdetektors	23
3.4	Prinzip der ATR-Spektroskopie	25
4.1	Struktur der Zweischichtminerale	31
4.2	Struktur der Dreischichtminerale	33
4.3	Metallionenkonzentration der Tonsuspensionen	35
4.4	pH-Wert-Abhängigkeit des Zetapotentials	37
4.5	Ionenstärkeabhängigkeit des Zetapotentials	38

4.6	Austauschbare Ladungen	38
5.1	Fit von HO14	42
6.1	Anlagenaufbau	56
6.2	IC-Entfernung	59
6.3	Einfluß von NaCl	61
7.1	SEC-Chromatogramme der Alkohole	66
7.2	SEC-Chromatogramme der Alkansäuren	67
7.3	SEC-Chromatogramme der aromatischen Carbonsäuren	69
7.4	pH _i vs. V _e der Aminosäuren	70
7.5	SEC: Nicht aufgepufferte Probe	71
7.6	SEC: "Überpufferte" Probe	72
7.7	Variation der Eluentenionenstärke	74
7.8	Wirkung der Ozonung	79
7.9	Einfluß der Ozonung auf die 7 Fraktionen von HO14	81
7.10	Wirkung der UV-Bestrahlung	82
7.11	Einfluß der UV-Bestrahlung auf die 7 Fraktionen von HO14	83
7.12	Hydrolyse von HO14	87
7.13	TL-Spektren vor und nach der Hydrolyse	91
7.14	TL-Spektren vor und nach der Hydrolyse	92

8.1	FTIR-ATR-Spektren der Tonminerale	98
8.2	FTIR-ATR-Spektren von Oxalsäure in Wasser	100
8.3	FTIR-ATR-Spektren von Oxalsäure an Kaolinit	101
8.4	Oberflächenkomplex von Oxalsäure	102
8.5	FTIR-ATR-Spektren von Malonsäure in Wasser	104
8.6	FTIR-ATR-Spektren von Malonsäure an Kaolinit	105
8.7	Oberflächenkomplex der Malonsäure	106
8.8	FTIR-ATR-Spektren von Bernsteinsäure	107
8.9	Oberflächenkomplex der Bernsteinsäure	108
8.10	FTIR-ATR-Spektren von 4-Hydroxybenzoesäure und 3,4-Dihydroxybenzoesäure	110
8.11	FTIR-ATR-Spektren von Resorcin	111
8.12	Beladung der Tonminerale mit NOM	114
8.13	SEC: HO14 nach Adsorption an Kaolinit	115
8.14	Isothermen von HO14	117
8.15	Verhältnis A_{254nm}	119
9.1	SEC: Durchbruch von HO12	123
9.2	SEC: Quarzextrakte	125
9.3	Durchbruchkurven von Laponit	128
9.4	Einfluß der Ionenstärke und der Beladung mit NOM auf die Partikelmobilität	129

9.5	Durchbruchkurve von Laponit: DOC-Signal	131
B.1	Zerstäuberdüse	156
C.1	UV-Spektren von HO14	158
C.2	UV-Spektren von HO14	158
C.3	UV-Spektren der Phenylharnstoffe	159
C.4	UV-Spektren von Laponit	159
C.5	SEC: PSS-Kalibrierung	161
C.6	$A_{254\text{ nm}}/A_{203\text{ nm}}$	163
C.7	SEC: Hydrolyse HO14 HA	165
C.8	SEC: Hydrolyse HO14 FA	165
C.9	SEC: Hydrolyse HO14 NHS	166
C.10	NOM-Fraktionen	166
C.11	TL-Spektren Fraktionen 1 bis 6	167
C.12	TL-Spektren Fraktionen 7 bis 12	168
C.13	TL-Spektrum der Fraktion 13	169
C.14	TL-Spektren Fraktionen 4 und 6 vor und nach Hydrolyse	170
C.15	TL-Spektren der Zimtsäurederivate	171
C.16	TL-Spektren der Benzoessäurederivate	172
C.17	SEC: HO14-Adsorption an Kaolinit (UV _{203nm} -Spur)	173
C.18	SEC-Chromatogramme von HO19 nach Adsorption an Laponit	173

C.19 Durchbruch von HO19 bei Beladung der Quarzschüttung, UV-Absorptionssignal	174
C.20 Sedimentations-Flow-Field-Fraktogramm von Laponit	175
C.21 Laponit-Wiederfindung	176
D.1 FTIR-ATR-Spektrum von Wasser	182
D.2 FTIR-ATR-Spektrum von Laponit	182
D.3 FTIR-ATR-Spektren von Oxamidsäure	183
D.4 FTIR-ATR-Spektren von Iminodiessigsäure	183
E.1 Strukturformeln der Aminosäuren	186
E.2 Strukturformeln der Hydroxybenzoe- und Hydroxyzimtsäuren	187
F.1 Systematik der Symmetriegruppen	192
F.2 Symmetrie des Wassers	193
F.3 Symmetrie des Benzols	194

Tabellenverzeichnis

3.1	FTIR: Eindringtiefen des elektrischen Feldes	26
4.1	Zusammensetzung der Minerale	36
5.1	FTIR: pK_S -Werte der Modellsubstanzen	40
5.2	Daten der Quarzschüttungen	47
6.1	Oxidationsleistung der DOC-Detektors	60
7.1	Kalibrierung mit PSS-Standards	76
7.2	HO14-Fraktionen: DOC, UV-Absorption und Fluoreszenz	77
7.3	Elutionsvolumina der Fraktionen	78
7.4	Hydrolyse: Elutionsvolumina der Modellsubstanzen	85
7.5	Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten	89
7.6	Korrelation der Fraktionen mit Modellverbindungen	90
8.1	Adsorption der Modellsubstanzen	96
8.2	Verhältnis A_{254nm}/A_{203nm}	118

9.1	Wiedererhalt und Retentionszeit Montmorillonit	127
C.1	Elutionsvolumina der Modellsubstanzen	177
C.2	pK-Werte der Aminosäuren	178
C.3	FTIR: Bandenlagen von Alkoholen	179
C.4	FTIR: Bandenlagen von Carbonsäuren	179

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Problemstellung

Ein wichtiger Faktor, der in aquatischen Systemen das Verhalten sowie die biologische Verfügbarkeit und Abbaubarkeit von organische Schadstoffen beeinflusst, ist ihre Adsorption an Tone und andere Minerale in Böden und Sedimenten [1]. So können Stoffe, die in gelöstem Zustand biologisch abbaubar sind, durch Sorption an Tone dem Abbauprozess entzogen werden [2]. Zusätzlich kann die Adsorption von natürlicher organischer Materie (NOM) an mineralische Oberflächen die Wechselwirkungen von Schadstoffen mit den Oberflächen beeinflussen [3]. Die dafür verantwortlichen Bindungsmechanismen und Wechselwirkungen sind nur zu einem geringen Teil bekannt [4].

Apitz et al. [5] haben festgestellt, daß die mineralogische Zusammensetzung der Böden den biologischen Abbau von Treibstoff deutlich beeinflusst. Abbauversuche von Treibstoffen adsorbiert an Quarzsand und Illit haben gezeigt, daß bei den Experimenten mit Illit als Adsorbens im Gegensatz zu denen mit Quarzsand kein Abbau der aliphatischen Komponenten festgestellt werden konnte. Der Abbau der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) dagegen wurde durch die Art des Adsorbens nicht beeinflusst. Ein besseres Verständnis der Ursachen für dieses unterschiedliche und unerwartete Verhalten von Schadstoffen ist wichtig für die Entwicklung und Anwendung von Sanierungsverfahren zur Elimination von Schadstoffen in der Umwelt.

Kenntnisse über die chemischen Vorgänge in natürlichen Systemen sind von grundlegender Bedeutung für die Abschätzung des Gefahrenpotentials von Schadstoffquellen und somit für die Auswahl geeigneter Verfahren und Methoden zur Beseitigung dieser Gefahren.

1.2 Zielsetzung

Der größte Teil der natürlichen organischen Substanzen in Böden ist an Tonminerale fixiert. Die hohe Adsorptionsfähigkeit der Tone führt zu einer Anreicherung des organischen Kohlenstoffs in Böden. Eine Zunahme des Tongehalts im Boden um 1 % führt zu einem Anstieg des Kohlenstoffgehalts um ca. 0,05 % [6]. Huminstoffe können auf Metallhydroxid- und Tonpartikeln Deckschichten bilden. Während sich bei den Metallhydroxiden eine gleichmäßige Bedeckung ausbildet, adsorbiert natürliche organische Materie (NOM) an Kaolinit bevorzugt an den Kanten, an Illit sowohl an den Kanten als auch an den Flächen der SiO_2 -Tetraeder [7]. Studien über die Sorption von unpolaren Verbindungen wie z.B. chlorierte Benzole und PAK an Metallhydroxiden lassen vermuten, daß die Adsorption an freie mineralische Oberflächen vernachlässigt werden kann, wenn der Kohlenstoffgehalt der Festphase über 0,01 % liegt [8]. Für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Schadstoffen und NOM ist es somit von grundlegender Bedeutung, die an die Festphasen adsorbierten Fraktionen der NOM zu charakterisieren und die für die Retardierung bzw. den Weitertransport der Schadstoffe verantwortlichen Strukturen der NOM zu identifizieren. Dieses Wissen wäre von Vorteil bei der Beantwortung von toxikologischen und technologischen Fragestellungen im Bereich der Altlastensanierung und der Wasseraufbereitung.

Desweiteren ist bekannt, daß die an mobile Partikel adsorbierten NOM einen sehr großen Einfluß auf die kolloidalen Eigenschaften dieser Partikel haben [9, 10]. Versuche zur Adsorption von NOM an Metallhydroxiden haben gezeigt, daß nach der Adsorption die elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel nur von den adsorbierten Substanzen abhängig ist, jedoch nicht von dem Kernmaterial [11, 12, 13]. In einer weiteren Arbeit wurden zwar die Größenverteilungen der verwendeten NOM mit Hilfe der Ultrafiltration bestimmt, jedoch wurden keine weiteren Versuche zur Charakterisierung der adsorbierten bzw. nicht adsorbierten Fraktionen durchgeführt. In weiteren Arbeiten wurde der Einfluß des Ursprungs der natürlichen organischen Substanzen auf die elektrophoretische Beweglichkeit von Aluminiumhydroxidpartikeln untersucht [14]. Unabhängig vom Ursprung und vom pH-Wert besitzen die Partikel ein negatives Oberflächenpotential, und zwar auch dann, wenn für die nicht bela-

denen Partikel bei dem entsprechenden pH-Wert ein positives Oberflächenpotential gefunden worden ist.

Ziel dieser Arbeit war es, die an Tonminerale adsorbierende bzw. nicht adsorbierende Fraktionen der natürlichen organischen Materie genauer zu charakterisieren. Mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie in Verbindung mit einer "online"-Detektion von UV-Absorption, Fluoreszenz, elektrischer Leitfähigkeit und gelöstem organischen Kohlenstoff sollten die natürlichen organischen Substanzen vor und nach der Adsorption an Tonminerale untersucht werden. Der Aufbau des für die kontinuierliche Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs benötigten Detektors war Teil dieser Arbeit.

Zum besseren Verständnis der verwendeten natürlichen organischen Substanzen und ihres Verhaltens bei der Wasseraufbereitung sollten diese durch bekannte chemische Reaktionen wie z.B. alkalische Hydrolyse oder die in der Wasseraufbereitung verwendete Ozonung und UV-Bestrahlung verändert und diese Veränderungen mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie untersucht werden.

Desweiteren sollten die für die Adsorption verantwortlichen Strukturen der NOM bestimmt und mögliche Adsorptionsmechanismen untersucht werden. Hierfür waren mit Modellsubstanzen Adsorptionsversuche durchzuführen, Adsorptionsisothermen aufzunehmen und die beladenen Festphasenoberflächen mit Hilfe einer speziellen infrarot-spektroskopischen Technik, der Attenuated Total Reflexion Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (ATR-FTIR), zu charakterisieren. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, aufgrund von Spektrenvergleichen Rückschlüsse auf die an der Adsorption beteiligten funktionellen Gruppen der organische Moleküle zu machen.

Für die Durchführung der Säulenversuche zum Transport von NOM, organischen Schadstoffen und Tonpartikeln sollte eine Anlage aufgebaut werden, in die der oben erwähnte DOC-Detektor integriert werden sollte. Hierbei sollte der Einfluß der Ionenstärke sowie der organischen Beladung auf den Transport der Tonpartikel untersucht werden.

Kapitel 2

Stand der Forschung

2.1 Sorption

Sorptionsprozesse schließen eine ganze Reihe von Phänomenen ein, die die Verteilung von Schadstoffen zwischen den einzelnen Phasen und Grenzflächen im System Boden beeinflussen. Der Austausch von Masse bei einem solchen Prozeß ändert das Verhalten und den Transport von vielen organischen und anorganischen Substanzen. Die Vorhersage des Verhaltens von Schadstoffen in der Umwelt erfordert die Charakterisierung und Quantifizierung der diesen Prozessen zugrunde liegenden Mechanismen [8]. Desweiteren bestimmt die Adsorption von Substanzen die Reaktivität von Oberflächen. So hängen z.B. die Fällung, das Auflösen von Mineralen sowie die Katalyse und Photokatalyse von Redoxvorgängen sehr stark von den Eigenschaften der Oberflächen ab [15]. Im Allgemeinen werden die Wechselwirkungen zwischen Sorbat und Sorbent in 3 Gruppen eingeteilt: physikalische, chemische und elektrostatische Wechselwirkungen [16]. Dies führt zu verschiedenen Adsorptionsreaktionen, wie z.B.

1. Oberflächenkomplexbildungsreaktionen wie Hydrolyse und die koordinative Bindung von Metallen und Liganden.
2. Hydrophober Ausschluß von schlecht wasserlöslichen Substanzen, die ihren Kontakt mit Wasser minimieren und sich an der hydrophoberen mineralischen Oberfläche anreichern.
3. Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen, die die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Wasser-Feststoff reduzieren.

4. Adsorption von Polymeren und Polyelektrolyten wie Huminstoffen und Proteinen, die die Wechselwirkungen der Partikel untereinander sowie mit der festen Bodenmatrix sehr stark beeinflussen.

Für die Beschreibung der Adsorption von Metallen und schwachen organischen Säuren wird das Modell der Inner- und Outer-Sphere-Komplexe verwendet (Abbildung 2.1).

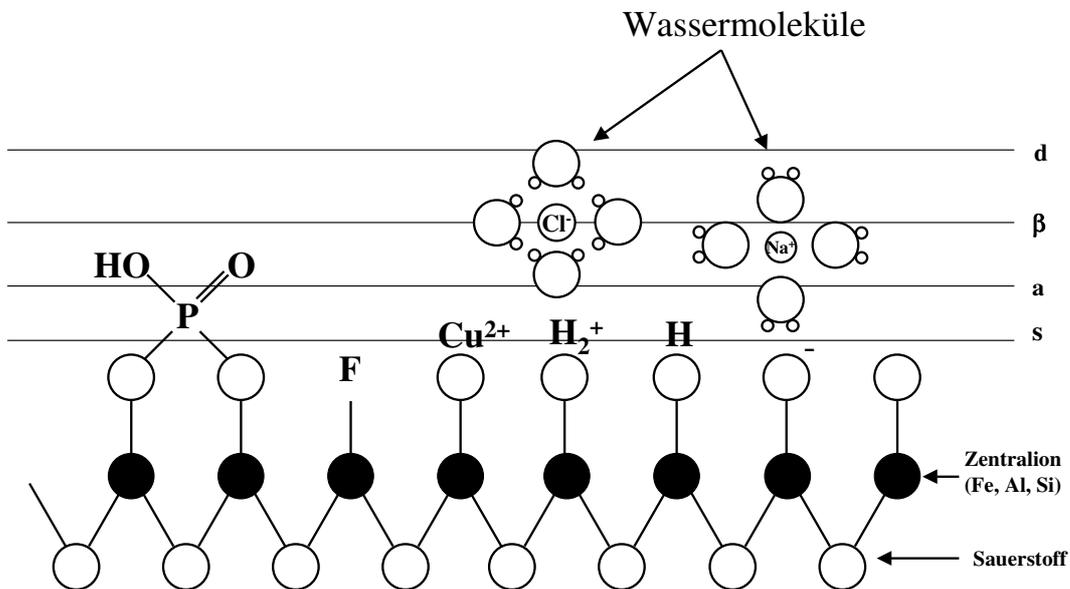
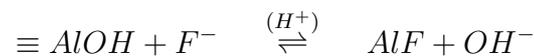


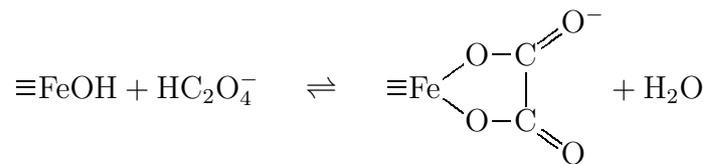
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Hydroxidoberfläche mit s: Ebene der Oberflächenhydroxylgruppen, a: Inner-Sphere-Komplexe β: Outer-Sphere-Komplexe, d: diffuse Ionenwolke (aus [15])

Kationen können mit den Oberflächen sowohl Inner-Sphere- als auch Outer-Sphere-Komplexe bilden, je nach dem, ob eine chemische, d.h. eine überwiegend kovalente Bindung zwischen dem Metall und dem elektronenreichen Sauerstoff gebildet wird oder ob sich nur ein Ionenpaar bildet, wobei die beiden Partner durch eines oder mehrere Wassermoleküle getrennt sind. Bei Inner-Sphere-Komplexen agieren die Sauerstoffatome der Oberflächen als Elektronendonatoren und erhöhen somit die Elektronendichte der koordinativ gebundenen Metalle. So verändert Cu(II) seine chemischen Eigenschaften, je nach dem, ob es in einem Inner-Sphere- oder in einem Outer-Sphere-Komplex gebunden ist. Das Redoxpotential bezogen auf Cu(I) ist unterschiedlich und die äquatorialen Wassermoleküle eines in einem Inner-Sphere-Komplex gebundenen Cu(II) lassen sich leichter austauschen.

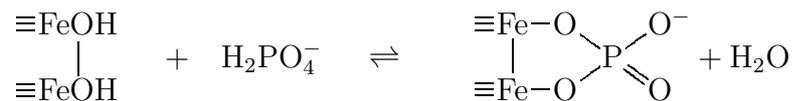
Der Hauptmechanismus bei der Adsorption von Anionen und schwachen Säuren ist der Ligandenaustausch. Hierbei wird eine Hydroxylgruppe der Oberfläche durch einen anderen Liganden ausgetauscht. Die Liganden und OH^- -Ionen konkurrieren um das Zentralion (Al, Fe, Si) der Mineraloberfläche. Das Ausmaß der Oberflächenkomplexbildung hängt sehr stark von dem pH-Wert der umgebenden Lösung ab. Da die Adsorption von Anionen zur Freisetzung von OH^- -Ionen führt, findet die Adsorption bevorzugt bei niedrigen pH-Werten statt, wie z.B:



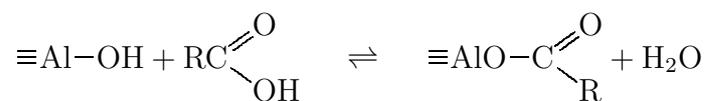
Im Fall von zweizähligen Liganden (mononuklear oder binuklear) werden Oberflächenchelate gebildet, z.B. mit Oxalsäure



oder mit Phosphat



Huminstoffe besitzen neben phenolischen und carboxylischen funktionellen Gruppen auch aromatische und aliphatische Strukturen. Die beiden letzteren sind der Grund für die hydrophoben Eigenschaften der Huminstoffe. Wegen des zum Teil hydrophoben Charakters der Huminstoffe reichern sich diese an der Grenzfläche zwischen Wasser und Mineral an. Zugleich wird die Adsorption durch die koordinative Wechselwirkung der Hydroxyl- und Carboxylgruppen beeinflusst.



Diese Reaktion zeigt eine pH-Wert-Abhängigkeit der Adsorption. Trägt man die Beladung über dem pH-Wert auf, so ähnelt die resultierende Kurve der einer organischen Säure mit einem pK-Wert in dem Bereich von 3 - 5 [15].

2.1.1 Bindung von Schadstoffen an mineralische Oberflächen

Organische Substanzen mit einem stark elektronegativen Substituenten können über Bildung eines Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes (EDA-Komplex [17]) an mineralischen Oberflächen in Böden adsorbieren [18, 19]. So sind viele der in der Umwelt vorkommenden Schadstoffe wie z.B. substituierte Quinone, Benzonitrile, Nitrophenole und nitrierte polyzyklische Kohlenwasserstoffe gute e^- -Akzeptoren und haben somit die Möglichkeit, EDA-Komplexe mit organischen oder mineralischen Bestandteilen in Böden zu bilden. Je stärker der Elektronen abziehende Effekt des Substituenten ist, desto stärker ist auch die Adsorption aufgrund der Ausbildung von EDA-Komplexen. Haderlein et al. [20] untersuchten die Adsorption von Nitroaromaten an Kaolinit, Illit und Montmorillonit. Dabei stellten sich die Sauerstoffatome der SiO_2 -Tetraeder mit ihren freien Elektronenpaaren als gute e^- -Donatoren für die Bildung von EDA-Komplexen heraus. An den Kanten der Partikel und auch an den Gibbsite-Oberflächen (Al-OH) fand keine nennenswerte Adsorption statt. Dieses Ergebnis wurde auch durch spektroskopische Untersuchungen gestützt [21]. Die austauschbaren Kationen spielen bei der Ausbildung der EDA-Komplexe eine dominierende Rolle. So ist die Adsorption an Ca^{2+} -Tonen deutlich geringer als an K^+ -Tonen. Die große Hydrathülle von Ionen wie Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} behindert die Annäherung der organischen Moleküle an die Oberflächen [22]. Die Adsorption von Nitroaromaten an Minerale mit einer Gitterstruktur wie Quarz und Feldspäte beruht zum großen Teil auf hydrophoben Wechselwirkungen. Wegen der gekrümmten Oberfläche dieser Minerale können sich keine EDA-Komplexe ausbilden [23].

Stone et al. [24] haben die Adsorption von 2,4-Dinitrophenol, 2-Pyridinmethanol und einigen substituierten 2-Aminophenolen an TiO_2 , Al_2O_3 und FeOOH untersucht. Als Adsorptionsmechanismus schlagen sie eine Ligandenaustauschreaktion sowie die unspezifische Adsorption aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen vor. Bei Mineralen mit vernachlässigbarer Oberflächenladung dominiert die Adsorption aufgrund des Ligandenaustausches. Mit steigender Oberflächenladung nimmt der Ligandenaustausch ab und die organischen Substanzen adsorbieren überwiegend wegen der elektrostatischen Anziehung zwischen positiv geladener Oberfläche und negativ geladenem Anion. Hierbei stellten die Autoren einen linearen Zusammen-

hang zwischen der Basenkonstanten des Liganden und der Bildungskonstanten des Oberflächenkomplexes fest.

Die räumliche Anordnung der Substituenten beeinflusst die Adsorption der Schadstoffe an die Oberflächen. So hat sich gezeigt, daß Substanzen mit 2 Substituenten, die in ortho-Position zueinander stehen (z.B. 2-Aminophenol oder Brenzkatechin), stabilere Oberflächenkomplexe bilden, als Substanzen, deren Substituenten in para- oder meta-Stellung zueinander stehen (z.B. 3-Aminophenol, 4-Aminophenol) [25]. Auch Salicylsäure bildet einen mononuklearen zweizähligen Oberflächenkomplex mit TiO_2 [26].

Neben der reinen Adsorption können auch chemische Reaktionen an den mineralischen Oberflächen die Eigenschaften der Schadstoffe und somit ihr Verhalten in der Umwelt beeinflussen [27]. Mögliche Reaktionen sind Polymerisation, Hydrolyse und Redox-Reaktionen [28, 29, 30]. Torrents et al. [31] haben die Reaktion von Phenylpicolinat an mineralischen Oberflächen untersucht. Hierbei konnte eine hydrolytische Spaltung der Esterbindung an TiO_2 und FeOOH beobachtet werden, jedoch nicht an amorphem SiO_2 oder Al_2O_3 . An die Oberflächen adsorbierte Metalle können die Hydrolyse katalysieren. Durch die koordinative Bindung der Carbonylgruppe an das Metall wird die C-O-Bindung polarisiert und ein nukleophiler Angriff ermöglicht.

2.1.2 Sorption von Huminstoffen an Minerale

In den letzten 2 Jahrzehnten wurden einige Arbeiten über die Adsorption von natürlichen organischen Substanzen an mineralische Oberflächen veröffentlicht. Der weitaus größte Teil dieser Arbeiten beschreibt die Wechselwirkungen von Metallhydroxiden, z.B. Hämatit, Goethit oder Gibbsite, mit organischen Substanzen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen, daß die Adsorption von organischen Säuren an mineralische Oberflächen sowohl von dem pH-Wert der Suspension als auch von der Ionenstärke abhängt. Organische Säuren adsorbieren über einen weiten pH-Wert-Bereich und auch bei pH-Werten weit oberhalb des "Point of Zero Charge" (pzc) der betreffenden Hydroxide.

Gu et al. [32] haben die Adsorption von NOM an Hämatit mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie untersucht. Hierbei haben sie nach der Adsorption die Hydroxidpartikel getrocknet und die Spektren der trockenen beladenen Partikel mit den Spektren der getrockneten Huminstoffe verglichen. Dabei wurde festgestellt, daß sowohl Carboxyl- als auch Hydroxylgruppen an der Bindung zwischen den NOM und Hämatit beteiligt sind. In einer weiteren Arbeit wurde die Abhängigkeit der Adsorption

von organischen Substanzen mit Carboxyl- und Phenolgruppen von dem pH-Wert untersucht [33]. Verbindungen mit einer Carboxylgruppe wiesen bei niedrigen pH-Werten ein Adsorptionsmaximum auf, Substanzen mit einer Phenolgruppe dagegen adsorbierten besser bei hohen pH-Werten. Dies läßt vermuten, daß die Carboxylgruppen vor allem bei niedrigen pH-Werten für die Adsorption der NOM verantwortlich sind, während die Hydroxylgruppen bei hohen pH-Werten wichtig sind. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen kommen auch Kummert und Stumm in ihrer Arbeit über die Adsorption von Brenzkatechin und Benzoesäure an Al_2O_3 [34].

2.2 Partikeltransport im Boden

2.2.1 Partikeldeposition

Bei der Partikeldeposition während der Passage durch ein poröses Medium werden im allgemeinen zwei geschwindigkeitsbestimmende Schritte angenommen:

1. Im ersten Schritt werden die Partikel durch Diffusion, Partikeleinfang oder Sedimentation zu den Oberflächen transportiert.
2. Im zweiten Schritt bleiben die Partikel an den Oberflächen haften.

Der Anteil der Kollisionen zwischen Partikeln und Oberfläche, der zu einem Anhaften der Partikel führt, wird als Kollisionseffizienz α bezeichnet. Die Kinetik des Transportschrittes hängt vor allem von physikalischen Faktoren wie der Partikelgröße und -dichte, der Porenstruktur und der Fließgeschwindigkeit ab. Im Gegensatz dazu hängt die Kinetik des Anhaftschrittes überwiegend von chemischen Parametern wie der Ionenstärke und des pH-Werts ab, da dieser Schritt von den Wechselwirkungskräften zwischen Partikel und Oberfläche kontrolliert wird. Die wichtigsten dieser Kräfte sind van der Waals Kräfte, Wechselwirkungen der elektrischen Doppelschichten (elektrostatische Kräfte), sterische Abstoßung und Hydratationskräfte [35, 16, 36]. Hiervon werden die elektrostatischen Kräfte am stärksten durch die Zusammensetzung der umgebenden Lösung und der Oberflächenladung beeinflußt. Nach der Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie) kann das Wechselwirkungspotential zwischen dem Partikel und der Oberfläche als Summe der zwischen ihnen wirkenden Kräfte (van der Waals und elektrostatische Kräfte) berechnet werden.

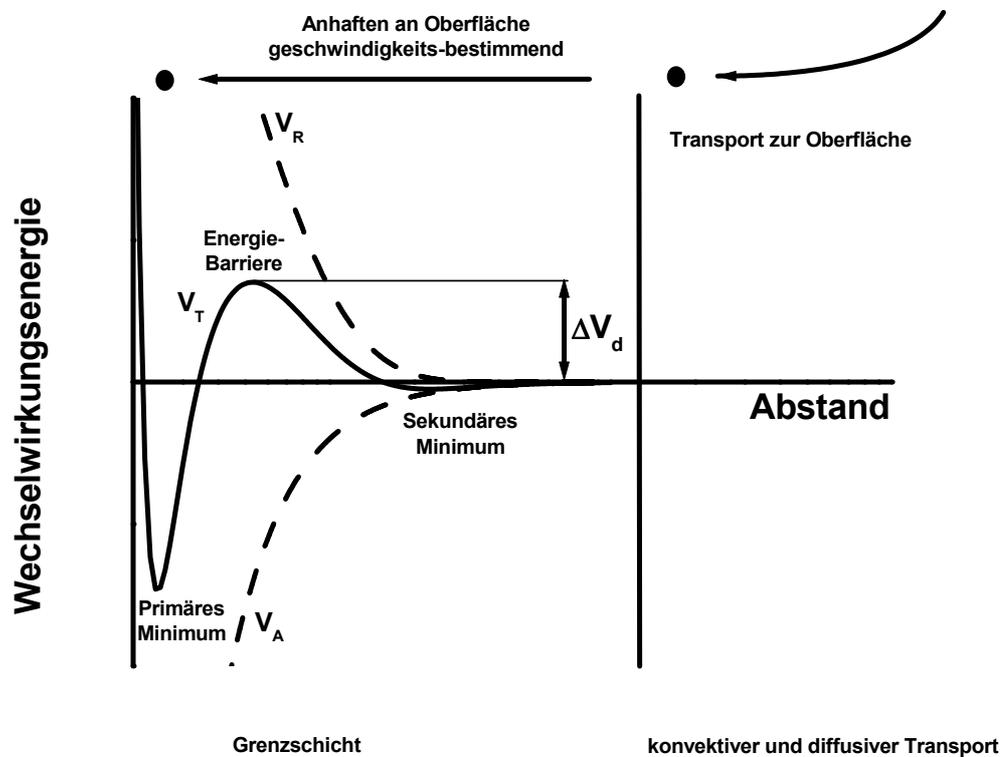


Abbildung 2.2: Partikeldeposition: Bei mittleren Ionenstärken ist die Deposition langsam und das Anhaften an der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt V_R : Abstoßung, V_A : Anziehung, V_T : Gesamtenergie. (aus [37])

Abbildungen 2.2 und 2.3 zeigen eine allgemeine Darstellung des Depositionsprozesses sowie das Wechselwirkungspotential zwischen einem Partikel und einer ebenen Fläche mit gleicher Ladung in Abhängigkeit ihres Abstandes bei verschiedenen Ionenstärken. Um an der Oberfläche anhaften zu können, müssen die Partikel die Energiebarriere überwinden. Die Depositionsgeschwindigkeit hängt von der Höhe ΔV_d dieser Energiebarriere ab. Bei niedrigen Ionenstärken ist ΔV_d so groß, daß nicht jede Kollision zu einem Anhaften des Partikels an der Oberfläche führt, d.h. $\alpha < 1$, und die Kinetik der Deposition ist reaktionslimitiert [36]. Mit zunehmender Ionenstärke wird die Energiebarriere aufgrund der Kompression der Doppelschicht reduziert. Oberhalb einer bestimmten Ionenstärke, der sogenannten kritischen Depositionskonzentration (cdc) verschwindet die Energiebarriere und jede Kollision führt zu einem Anhaften des Partikels ($\alpha = 1$). In diesem Fall ist die Kinetik der Deposition transportlimitiert.

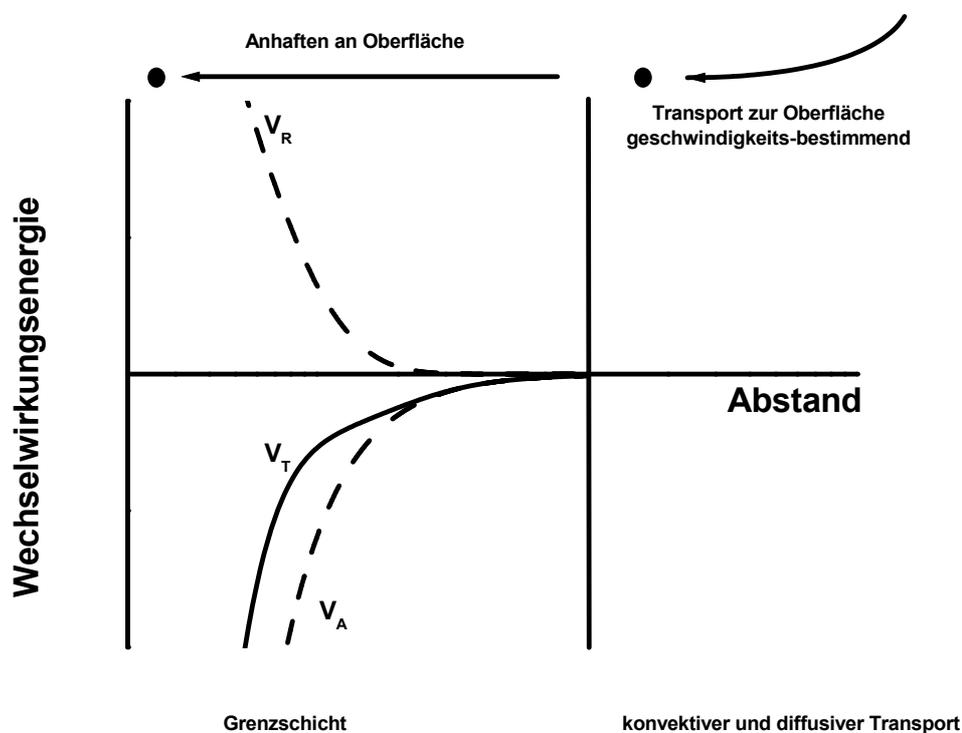


Abbildung 2.3: Partikeldeposition: Bei hohen Ionenstärken ist die Deposition schnell und der konvektive Transport zu der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, V_R : Abstoßung, V_A : Anziehung, V_T : Gesamtenergie. (aus [37])

2.2.2 Partikelmobilisierung

Die Mechanismen der Mobilisierung von kolloidalen Partikeln sind bisher nur zu einem geringen Umfang wirklich verstanden und Modelle zur Vorhersage von Partikelverhalten im Untergrund fehlen vollständig [37]. Abbildungen 2.4 und 2.5 zeigen den Prozeß der Mobilisierung nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens. Die Kinetik der Partikelmobilisierung wird sowohl durch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Oberfläche als auch durch die hydrodynamischen Bedingungen bestimmt.

Die Partikelmobilisierung beinhaltet 2 Schritte:

1. Das Lösen der Partikel von der Oberfläche durch Diffusion über die Energiebarriere hinweg und

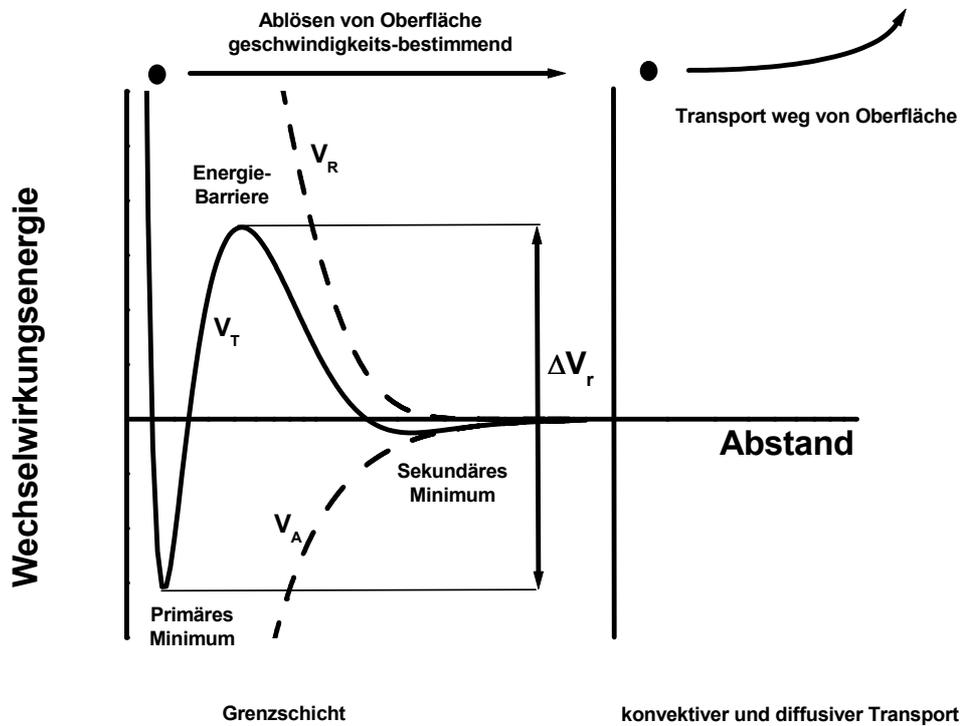


Abbildung 2.4: Partikelmobilisierung: Bei mittleren Ionenstärken ist die Mobilisierung langsam und das Ablösen von der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt V_R : Abstoßung, V_A : Anziehung, V_T : Gesamtenergie. (aus [37])

- den Transport der losgelösten Partikel durch den an der Oberfläche anhaftenden stationären Wasserfilm.

Die Dicke dieser Grenzschicht hängt sowohl von der Fließgeschwindigkeit und der Geometrie des Flußfeldes als auch von der Viskosität der umgebenden Flüssigkeit ab [38]. Im Fall von großen Partikeln oder dünnen Grenzschichten, z.B. bei hohen Fließgeschwindigkeiten, können die durch die Strömung verursachten Scherkräfte zu einer Mobilisierung führen. Für Partikel mit Durchmessern unter $1 \mu\text{m}$ und den in natürlichen Grundwasserleitern auftretenden Fließgeschwindigkeiten können diese hydrodynamischen Kräfte vernachlässigt werden [39]. Bei niedrigen Ionenstärken wird die Kinetik der Partikelmobilisierung von dem Schritt des Loslösens von der Oberfläche bestimmt und kann in diesen Fällen sehr langsam sein. Nach Abbildung 2.4 ist die Energie ΔV_r , die zum Loslösen aufgebracht werden muß, gleich der Differenz zwischen der Energie der abstoßenden Barriere und der Energie des

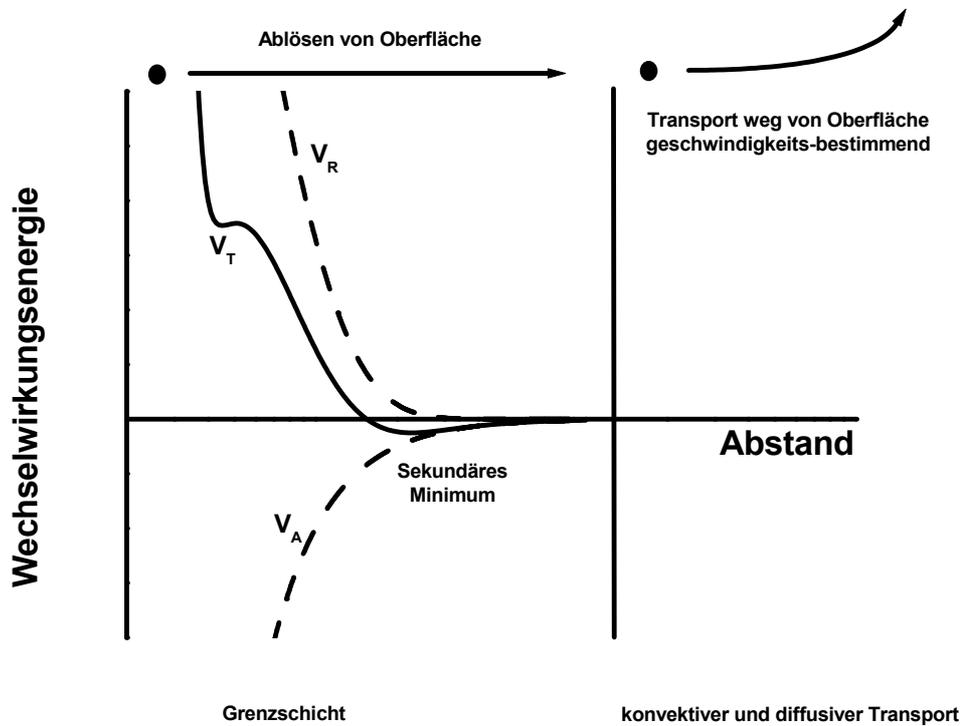


Abbildung 2.5: Partikelmobilisierung: Bei geringen Ionenstärken ist die Mobilisierung schnell und der konvektive Transport weg von der Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. V_R : Abstoßung, V_A : Anziehung, V_T : Gesamtenergie. (aus [37])

primären Minimums. Nach der DLVO-Theorie besitzt das primäre Minimum keinen endlichen Wert. Aus diesem Grund muß durch Einführen von kurzreichenden abstoßenden Kräften die Theorie so modifiziert werden, daß das primäre Minimum einen endlichen Wert hat. Unter der Voraussetzung eines konstanten Potentials an der Partikel- und der Kollektoroberfläche sagt die modifizierte DLVO-Theorie dann eine erhöhte Partikelmobilisierung mit steigender Ionenstärke voraus. Das Gegenteil ist der Fall, wenn eine konstante Ladung angenommen wird. Die Berechnung der Mobilisierungsraten hängt sehr stark von der Tiefe des primären Minimums ab, welches wiederum von der Art der kurzreichenden Kräfte mit einem Wirkungsradius von unter 1 nm dominiert wird. Diese Nahkräfte sind bisher nur unzureichend verstanden und direkte Messungen haben gezeigt, daß die DLVO-Theorie in diesem Bereich ihre Gültigkeit verliert [16]. Bei höheren Ionenstärken können vor allem größere Partikel ($d > 1 \mu\text{m}$) auch im sekundären Minimum festgehalten werden. Diese Partikel werden sofort mobilisiert, wenn die Ionenstärke erniedrigt wird, da in diesem Fall das sekundäre Minimum verschwindet. Die Bedeutung dieses Vorganges für die Mo-

bilisierung von Partikeln ist zur Zeit noch nicht klar. Sind die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln und der Oberfläche des Kollektors über große Entfernungen wirksam, so ist der Schritt des Ablösens sehr schnell und die Kinetik der Mobilisierung wird durch die Diffusion durch die Grenzschicht bestimmt (Abbildung 2.5). Die Freisetzungsgeschwindigkeit steigt dann mit zunehmender Fließgeschwindigkeit, d.h. $k_r \propto \nu^{2/3}$. Dies hängt mit der Verringerung der Diffusionsgrenzschicht mit steigender Fließgeschwindigkeit zusammen [38].

2.3 Partikel-gebundener Transport von Schadstoffen

Partikel im kolloidalen Bereich können durch natürliche [40, 41] oder vom Menschen verursachten Veränderungen [42, 43] der hydraulischen und chemischen Eigenschaften des Grundwassers oder auch bei dem Einbringen von Tracern bei Versuchen zur Bestimmung von Grundwasserflüssen [44] mobilisiert werden. Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Mobilisierung von Partikeln ist der mögliche Transport von Schadstoffen, die an diese Partikel adsorbiert sind. Dabei kann dieser Effekt unter Umständen auch bei der Sanierung von Altlasten genutzt werden [45].

Einige wenige Studien hatten den Partikel-getragenen Transport von Schadstoffen in Grundwasserleitern zum Thema. Diese Studien beschäftigten sich zum großen Teil mit dem Transport von Actiniden wie Plutonium und Americium durch Partikel [46]. In all diesen Untersuchungen wurden die Schadstoffe wegen der Adsorption an mobile Partikel deutlich weiter transportiert, als es aufgrund ihrer Löslichkeit zu erwarten war. Backhus et al. [43] beobachteten bei Untersuchungen zum Transport von hydrophoben organischen Verbindungen eine schwache Korrelation zwischen der Trübung des Grundwassers und der Konzentration der organischen Verbindungen. Kaplan et al. [41] konnten keinen Partikel-gebundenen Transport von Übergangsmetallen in einem Grundwasser feststellen, obwohl dies für Radionuklide des selben Grundwassers der Fall war. Dies lag sehr wahrscheinlich an den unterschiedlichen analytischen Methoden. Während Radionuklide auch in niedrigen Konzentrationen sehr gut nachgewiesen werden können, ist dies für stabile Metalle und organische Substanzen nicht immer der Fall [47].

Kapitel 3

Analytische Methoden

3.1 Zetapotentialmessung

3.1.1 Oberflächenladung und Oberflächenpotential

Mineralische Partikel besitzen in der Regel eine Oberflächenladung. Diese Ladung kann durch mehrere Mechanismen verursacht werden.

- Durch Protonierung bzw. Deprotonierung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche können sowohl positive als auch negative Oberflächenpotentiale erzeugt werden. Diese Reaktionen sind vom pH-Wert der umgebenden Flüssigkeit abhängig. Metalloxide und -hydroxide (Point of Zero Charge, $\text{pH}_{pzc} \approx 8 - 9$) und auch Kaolinit ($\text{pH}_{pzc} \approx 5$) besitzen bei niedrigen pH-Werten ein positives Oberflächenpotential, bei hohen dagegen ein negatives. Montmorillonit und Quarz haben einen $\text{pH}_{pzc} \leq 2,5$ und sind somit in natürlichen Gewässern negativ geladen [48].
- Minerale können durch den isomorphen Ersatz von z.B Al^{3+} durch Mg^{2+} oder Si^{4+} durch Al^{3+} eine permanente Ladung tragen. Diese Ladungen werden zum Teil durch adsorbierte und in die Zwischenschichten eingelagerte Kationen ausgeglichen. Beispiele hierfür sind die meisten Tonminerale [49].
- Durch die Adsorption von ladungstragenden Spezies (z. B. Tenside, Huminstoffe, Polyelektrolyte) können Oberflächenladungen entstehen. Im Extrem-

fall können positiv geladene Oberflächen umgeladen werden, d.h. die Oberflächenladung kann ihr Vorzeichen ändern, wie es am Beispiel der Adsorption von natürlicher organischer Materie an Tonmineralen und Al_2O_3 gezeigt wurde [50, 51, 11].

Die Ladung der Partikel wird durch die diffus in der Lösung verteilten, sich frei bewegenden Gegenionen ausgeglichen. Der Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand von der Partikeloberfläche wird durch das Modell der diffusen Doppelschicht beschrieben, welches auf Arbeiten von *Stern*, *Gouy*, *Chapman* und *Helmholtz* beruht. Nach diesem Modell befindet sich an der negativ geladenen Partikeloberfläche eine Schicht aus fest adsorbierten, dehydratisierten Kationen. Innerhalb dieser sogenannten Sternschicht fällt das Potential linear mit dem Abstand von der Oberfläche ab. Daran schließt sich die diffuse Doppelschicht an, innerhalb derer das Potential Ψ exponentiell abfällt: $\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa a)$, (Ψ_0 : Oberflächenpotential, a : Abstand von der Partikeloberfläche) [35]. Die Größe κ ist der Debye-Hückel-Parameter und spielt eine wichtige Rolle in der Theorie der Doppelschicht. Die Größe $1/\kappa$ wird oft als Dicke der Doppelschicht bezeichnet und besitzt die Dimension Länge. Im Abstand $1/\kappa$ von der Partikeloberfläche ist das Potential auf $1/e$ des Oberflächenpotentials abgefallen. In wässrigen Lösungen kann $1/\kappa$ Werte von einigen Zehntel Nanometern (hohe Ionenstärken) bis ca. 100 nm (in stark verdünnten Lösungen) annehmen [35]. So ist z.B. in einer wässrigen NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L bei 25° C $1/\kappa$ gleich 9,6 nm.

Befinden sich Partikel mit einer Oberflächenladung in einem elektrischen Feld, so erfahren sie eine Beschleunigung. Die Partikel bewegen sich mit einer konstanten Geschwindigkeit, sobald der Betrag der Reibungskraft gleich dem Betrag der Coulombkraft ist. Die Gleichgewichtsgeschwindigkeit ist proportional zur Ladung des Partikels sowie zur Stärke des angelegten elektrischen Feldes. Durch die Reibung mit der umgebenden Lösung wird ein Teil der diffusen Doppelschicht abgestreift. Das Potential an der Scherebene wird Zetapotential genannt. Im Allgemeinen ist das Zetapotential kleiner als das Oberflächenpotential, da dieses durch den am Partikel verbleibenden Teil der diffusen Doppelschicht zum Teil abgeschirmt wird. Mit abnehmender Ionenstärke nähert sich das Zetapotential dem Oberflächenpotential an.

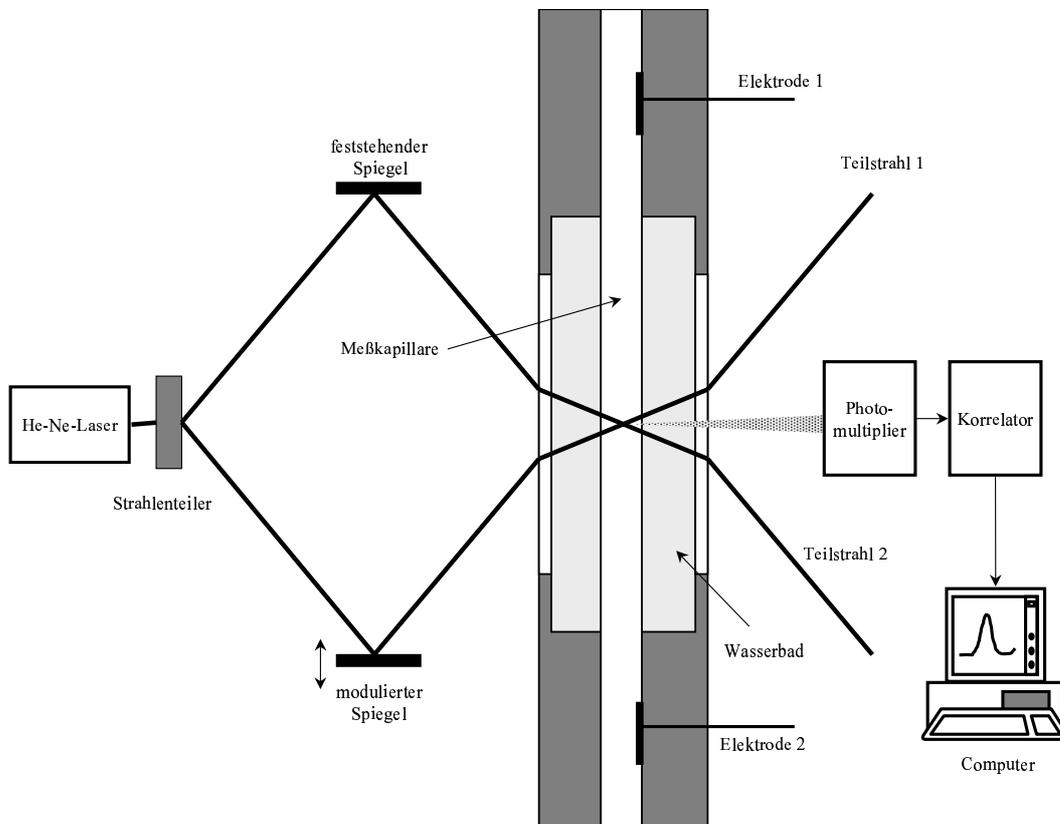


Abbildung 3.1: *Meßanordnung für die Bestimmung des Zetapotentials*

3.1.2 Meßtechnik

Die Anordnung für die Bestimmung des Zetapotentials ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Der Strahl des He-Ne-Lasers wird in einem Strahlenteiler aufgeteilt und die beiden Teilstrahlen über 2 Spiegel so umgelenkt, daß sie sich im Innern der Meßkapillaren kreuzen. Bewegen sich die Partikel aufgrund der angelegten Spannung in Richtung von Elektrode 1 nach Elektrode 2, so besitzt das Streulicht von Teilstrahl 1 wegen des Dopplereffekts die Frequenz $\nu_{\text{Laser}} - \Delta\nu$ und das Streulicht von Teilstrahl 2 die Frequenz $\nu_{\text{Laser}} + \Delta\nu$, wobei ν_{Laser} die Frequenz des He-Ne-Lasers ist. Interferieren 2 Wellen, die nahezu die gleiche Frequenz besitzen, so entsteht eine Schwebung. Mit Hilfe des Photomultipliers und des Korrelators wird die Autokorrelationsfunktion der Schwebung aufgenommen und nach einer Fast-Fourier-Transformation läßt sich die Frequenz der Schwebung sowie bei bekannter Frequenz des Laserlichts die Geschwindigkeit der Partikel berechnen. Die elektrophoretische Beweglichkeit ergibt

sich dann nach Gleichung 3.1 [52, 53].

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (3.1)$$

μ : elektrophoretische Beweglichkeit, v : Geschwindigkeit der Partikel, E : Feldstärke des elektrischen Feldes

Die allgemeine Beziehung zwischen der Mobilität und dem Zetapotential ergibt sich aus der Henry-Gleichung:

$$\zeta = \mu \frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r} f(\kappa a) \quad (3.2)$$

ζ : Zetapotential, ϵ_0 : allg. Dielektrizitätskonstante, ϵ_r : Dielektrizitätskonstante von Wasser, η : dynamische Viskosität von Wasser

Für $\kappa \ll 1$, d. h. für Partikel mit mehr als 20 nm Durchmesser und Elektrolytlösungen mit $I > 10^{-4}$ mol/L reduziert sich Gleichung 3.2 zur Smoluchowsky-Gleichung:

$$\zeta = \mu \frac{\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.3)$$

Die Smoluchowsky-Näherung (Gleichung 3.3) wird bei der Umrechnung der Mobilität in das Zetapotential bei Messungen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Zetasizer 3 der Firma Malvern angewendet [54].

3.1.3 Elektroosmose

Die elektrophoretischen Messungen mit dem Zetasizer 3 erfolgen in einer geschlossenen Kapillarzelle aus Quarzglas, an deren Oberfläche es wegen der Dissoziation der sich dort befindenden OH-Gruppen zur Ausbildung negativer Oberflächenladungen kommt. Befindet sich eine wässrige Elektrolytlösung in der Zelle, so entsteht eine elektrochemische Doppelschicht. Wird ein elektrisches Feld parallel zur Wand der Kapillaren angelegt, so beginnt der diffuse Teil der Doppelschicht in Richtung der Kathode zu wandern. Es erfolgt die Ausbildung einer laminaren Strömung parallel zur Wandfläche. Da die Meßzelle beidseitig geschlossen ist, entsteht in der

Zellenmitte eine Gegenströmung. Die zu untersuchenden Partikel besitzen an unterschiedlichen Stellen in der Zelle jeweils verschiedene Geschwindigkeiten, da die beobachtete Bewegung der Teilchen sich immer aus der Summe der elektrophoretischen Geschwindigkeit der Partikel und der lokalen Geschwindigkeit der Flüssigkeit ergibt. Dies ist die Ursache für die Ausbildung eines in der Regel parabolischen Geschwindigkeitsprofils in der Flüssigkeit, das sich der elektrophoretischen Wanderung der Partikel überlagert. Die elektrophoretische Mobilität kann somit nur an den sogenannten stationären Schichten gemessen werden, an denen die Elektroosmose Null ist. Die Position der stationären Schicht befindet sich bei Kapillarzellen mit kreisförmigem Querschnitt bei 14,6 % bzw. 85,4 % des Kapillarendurchmessers [55].

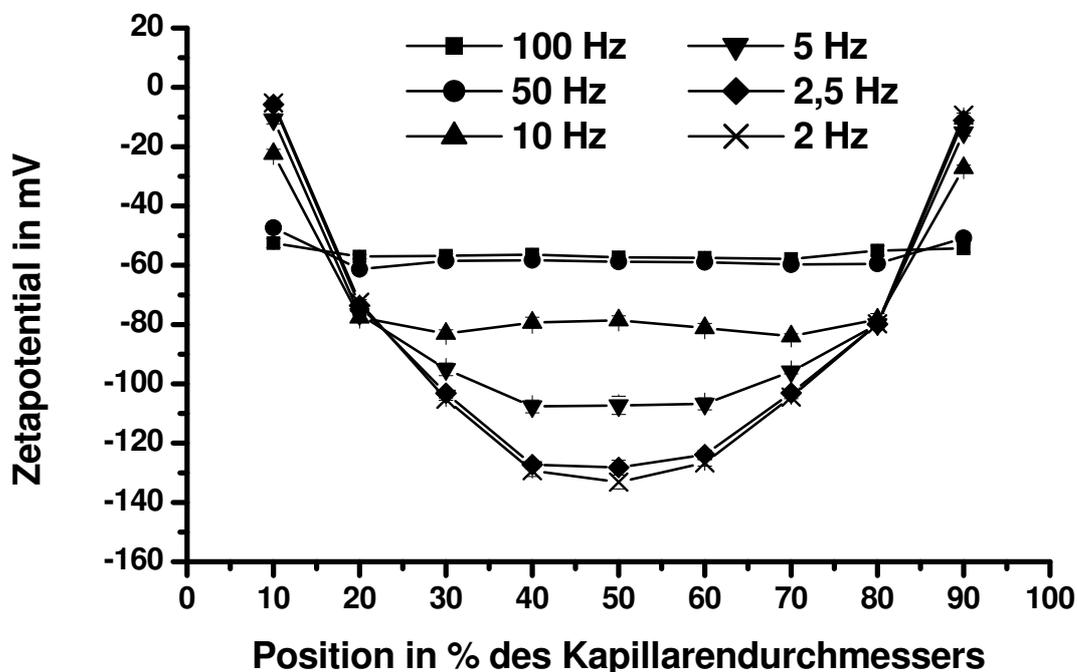


Abbildung 3.2: Einfluß der Frequenz der angelegten Rechteckspannung auf die Messung des Zetapotentials bzw. auf die Elektroosmose

Wird an eine geschlossene Elektrophoresemeßzelle ein elektrisches Feld angelegt, so erfolgt die Ausbildung des elektroosmotischen Geschwindigkeitsprofils innerhalb einiger 100 ms [55]. Besitzt das elektrische Wechselfeld eine ausreichend hohe Frequenz, so ist die Ausprägung des elektroosmotischen Geschwindigkeitsprofils innerhalb einer halben Periode nicht mehr möglich. Der elektroosmotische Flüssigkeitsstrom ist dann in der Nähe der Zellwände stark eingeschränkt, so daß auch die elektroosmotische Geschwindigkeit im Innern der Zelle wesentlich geringer

ist. In Abbildung 3.2 ist das gemessene Zetapotential von Standardpartikeln mit $\zeta(\text{Soll}) = -55 \text{ mV}$ in Abhängigkeit von der Position im Innern der Meßkapillaren aufgetragen. Bei einer Frequenz von 2 Hz bildet sich ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aus, welches mit zunehmender Frequenz immer mehr abflacht. Ab einer Frequenz von 50 Hz entspricht das gemessene Zetapotential über nahezu den gesamten Kapillarenquerschnitt dem Sollwert, d. h. die Elektrosmose wird fast vollständig unterdrückt. Die absolute Abweichung vom Sollwert ist deutlich kleiner als die vom Hersteller angegebene Fehlertoleranz von $\pm 5 \text{ mV}$. Da aufgrund von mechanischen Unzulänglichkeiten eine genaue Positionierung des Kreuzungspunktes der beiden Laserstrahlen in der stationären Schicht nicht möglich war, wurden alle Messungen in der Kapillarenmitte bei einer Frequenz von 100 Hz durchgeführt.

3.2 Partikelladungsdetektor

Eine alternative Möglichkeit, die Oberflächenladung von suspendierten Teilchen zu messen, ist die Bestimmung des Strömungspotentials. Bei diesem Verfahren wird die nötige Relativgeschwindigkeit zwischen Teilchen und Suspension nicht durch ein elektrisches Feld, sondern mechanisch bewirkt. Dazu sind verschiedene Möglichkeiten im praktischen Einsatz. Zum einen können die Partikel in einer Feststoffpackung vorliegen, an deren Enden zwei Meßelektroden angebracht sind und durch die die Flüssigkeit strömt. Zum anderen kann bei großen Teilchen die natürliche Sedimentationsgeschwindigkeit ausreichen, um ein meßbares Strömungspotential zu erhalten. Kleinere Partikel, bei denen das Meßsignal nicht groß genug ist, werden an einer festen Phase immobilisiert, und es wird eine Relativbewegung zwischen dieser festen Phase und der Flüssigkeit erzeugt. Die Immobilisierung erfolgt üblicherweise auf adsorptivem Weg. Letztere Methode ist auch das Meßprinzip des Partikelladungsdetektors (PCD). Die Flüssigkeitsströmung wird dabei in einem Meßspalt erzeugt, der zwischen einer Gefäßwand und einem oszillierenden Kolben gebildet wird (Abbildung 3.3). Die Frequenz des Kolbens und die Weite des Spaltes müssen so aufeinander abgestimmt sein, daß die erzeugte Relativgeschwindigkeit zwischen Teilchen und Medium groß genug ist, die diffuse Schicht möglichst vollständig abzuscheren (vgl. oben). Die Folge ist die Trennung von Ladungsträgern über den Strömungsbereich und die Ausbildung eines meßbaren Strömungsstromes bzw. -potentials.

Die Höhe des Strömungspotentials sagt zunächst nichts über die eigentliche Oberflächenladung des Teilchens aus, da es integral aus undefinierbar vielen adsorbierten Partikeln zusammengesetzt ist. Vielmehr hängt der Wert des Meßsignals außer von den Proben- und Umgebungsparametern von den Strömungsverhältnissen im

Meßspalt ab. Diese wiederum werden hauptsächlich durch die Strömungsgeometrie (Kolbenfrequenz, Weite des Strömungsspalt) und die Viskosität der Meßprobe beeinflusst. Das Strömungspotential ist daher nicht geeignet, den Absolutwert des Oberflächenpotentials zu bestimmen. Es dient vorrangig zur Ermittlung der Ladungseigenschaft (positiv oder negativ) und zur Beobachtung von relativen Veränderungen der Oberflächenladungen in einem on-line-Prozeß, hervorgerufen durch z.B. pH-Wert- und Ionenstärkeschwankungen. Eine besondere Bedeutung kommt dem Strömungspotential bei der Bestimmung der Ladungsdichte einer Probe zu. Durch die Zugabe eines entgegengesetzt geladenen, polymeren Elektrolyten werden die Ladungen der zu untersuchenden Probe (Polymer, Kolloid, Feststoff) nach und nach neutralisiert, bis schließlich das Strömungspotential zu Null wird. Grundlage einer solchen Polyelektrolyttitration ist eine Komplexbildung zwischen Elektrolyt und Probe zum sog. Symplex. Polyelektrolyt und Teilchen müssen unterschiedliche Ladungsvorzeichen haben, da die Wechselwirkungen zwischen den beiden Ladungsträgern Coulomb'scher Natur sind. Die Ladungsmengen des Polyelektro-

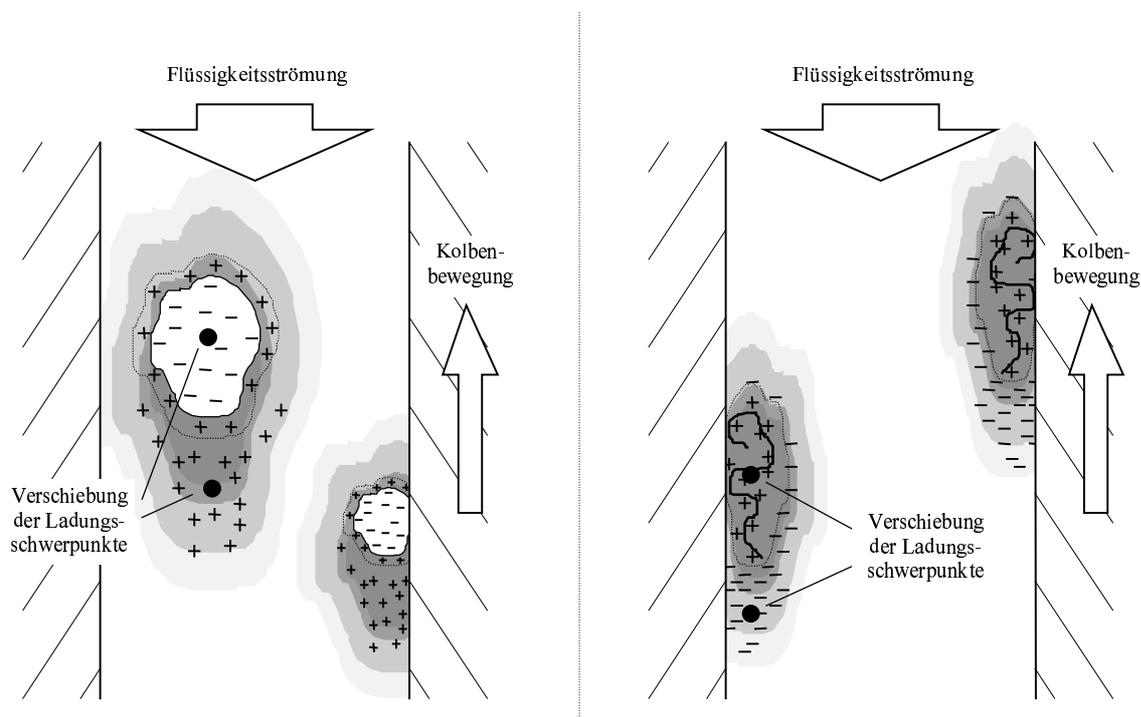


Abbildung 3.3: Mechanismus der Ladungstrennung aufgrund der Strömung im Partikelladungsdetektor

nung der Ladungsdichte der Probe. Die Anwendungsbreite dieser titrimetrischen Ladungsdichtebestimmung erstreckt sich von Polyelektrolyt- und Tensidlösungen, über kolloidale Systeme wie z.B. Huminstofflösungen bis hin zu dispersen Systemen wie Suspensionen und Emulsionen. So haben Frimmel et al. z. B. bei der Untersuchung der Adsorption von Fulvinsäuren eines Mülldeponiesickerwassers an $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ auch die Veränderung der anionischen Ladung der Makromoleküle untersucht [56]. Hierbei wurde festgestellt, daß je nach Ursprung der Fulvinsäuren (aerober oder anaerober Bereich) die Makromoleküle mit anionischer Ladung unterschiedlich stark durch die Adsorption entfernt werden. In Arbeiten auf dem Gebiet der Huminstoff-Metall-Wechselwirkungen konnte die Methode erfolgreich zur Bestimmung der Kupfer-Komplexierungs-Kapazität der Huminstoffe eingesetzt werden [57, 58]. Diese Tatsachen begründen die große Anwendungsvielfalt des Meßprinzips. Andererseits beschränken sie die Aussagefähigkeit der Methode, insbesondere dann, wenn gemischte Systeme vorliegen. Das Signal ist dann aus den verschiedenen Anteilen der gelösten und ungelösten Phasen zusammengesetzt. Den einzelnen Signalanteilen können u.U. verschiedene Mechanismen der Signalausbildung zugrunde liegen, deren Anteile am Gesamtsignal dann im allgemeinen nicht separiert und zugeordnet werden können. Aus den obigen Ausführungen geht hervor, daß das Zeta-potential und das Strömungspotential nicht miteinander verglichen werden können, da sie auf verschiedenen Meßprinzipien beruhen. Es gibt zwar Bemühungen, beide Potentiale miteinander zu korrelieren, jedoch führten alle bisherigen Modelle und mathematischen Ansätze nur zu unbefriedigenden Ergebnissen, da zur Korrelation der Meßgrößen ausschließlich ausgewählte Modellsysteme benutzt wurden, die nicht verallgemeinerungsfähig waren [59].

3.3 Infrarot-Spektroskopie

Durch die Absorption von Infrarot-Strahlung können Atome innerhalb von Molekülen zu Schwingungen angeregt werden. Die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des absorbierten Lichts hängt sowohl von der Stärke der betroffenen Bindungen als auch von der Masse der beteiligten Atome ab [60]. So liegt die Absorptionsbande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung im Bereich von 2100 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1} und die der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zwischen 1620 cm^{-1} und 1680 cm^{-1} [61]. Mit zunehmender Masse der beteiligten Atome erniedrigt sich die Wellenzahl von z. B. 2650 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} der $\text{C}-\text{C}$ -Schwingung über 1020 cm^{-1} bis 1360 cm^{-1} der $\text{C}-\text{C}$ -Schwingung auf 500 cm^{-1} bis 750 cm^{-1} der $\text{C}-\text{C}$ -Schwingung. In Tabelle C.3 auf Seite 179 des Anhangs sind die für diese Arbeit relevanten funktionellen Gruppen mit ihren Absorptionsbereichen aufgeführt.

Zur Untersuchung von Oberflächen gehört die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) schon seit längerer Zeit zu den Standardmeßtechniken. Die Technik macht sich physikalische Effekte bei der Strahlenreflexion an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen optischen Dichten zunutze. Trifft die Strahlung in einem Medium mit hohem Brechungsindex n_1 schräg auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium mit n_2 , so wird alle Strahlung in das dichtere Medium zurückreflektiert, wenn der Einfallswinkel α den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt (Abbildung 3.4). Ein Teil der elektromagnetischen Energie dringt aber etwas in das optisch dünnere Medium ein und wird geringfügig versetzt. Wird die ins optisch dünnere Medium eingedrungene Strahlung absorbiert, dann ergeben sich ähnliche spektrale Abhängigkeiten wie bei Transmissionsspektren.

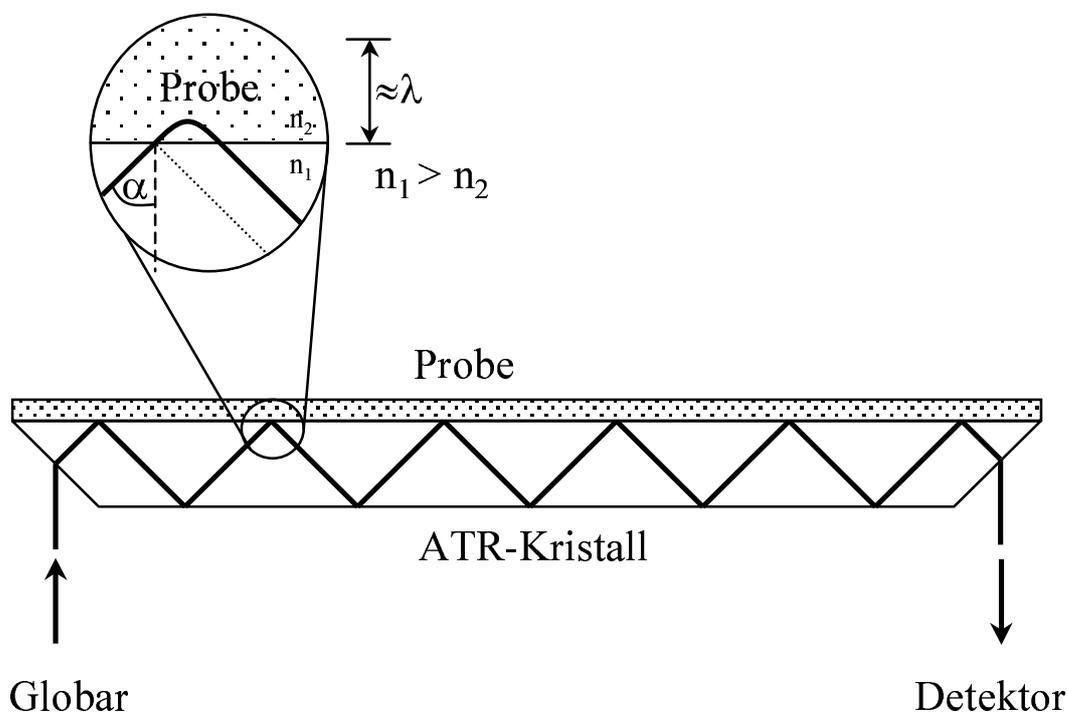


Abbildung 3.4: Prinzip der ATR-Spektroskopie: Verlauf des Strahlengangs an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren Medium (n_1) und dem optisch dünneren Medium (n_2) bei der Totalreflexion (Einfallswinkel α)

Als Maß für die Eindringtiefe im optisch dünneren Probenmedium läßt sich die Größe d_p angeben, nach der die exponentiell abfallende Amplitude des elektrischen Feldes im Fall der Totalreflexion bei einer nichtabsorbierenden Probe auf $1/e$ abgefallen ist:

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \alpha - (n_2/n_1)^2}} \quad (3.4)$$

wobei n_1 und n_2 für die Brechungsindizes des Kristalls und der Probe stehen, α für den Einfallswinkel und für λ_1 gilt $\lambda_1 = \lambda_{\text{vacuum}}/n_1$. In Tabelle 3.1 sind die zu erwartenden Eindringtiefen für Vakuum ($n_2 = 1$), Wasser ($n_2 = 1,34$) und Tonminerale ($n_2 = 1,55$) [62] bei 2 Wellenzahlen aufgeführt.

Tabelle 3.1: Eindringtiefen des elektrischen Feldes d_p in μm in Vakuum, Wasser und Tonmineralen für 2 Wellenzahlen ($\alpha = 45^\circ, n_1 = 2,4$).

	$n_2 = 1$	$n_2 = 1,34$	$n_2 = 1,55$
$\tilde{\nu} = 5000\text{cm}^{-1}$	0,23	0,31	0,46
$\tilde{\nu} = 750\text{cm}^{-1}$	1,55	2,04	3,07

Für die quantitative Auswertung der IR-Messungen ist die äquivalente optische Weglänge d_e von Bedeutung. Die Weglänge d_e entspricht der Schichtdicke bei einer Transmissionsmessung, die zur selben Absorption wie bei einer ATR-Messung mit einer Reflexion führt [63]. Sie ist abhängig von der Bauart der Zelle (Einkopplungswinkel θ , Brechungsindex des Kristalls n_1), der Wellenzahl der IR-Strahlung $\tilde{\nu}$ sowie des Brechungsindex der Probe n_2 . Die äquivalente optische Weglänge für eine ATR-Zelle mit Mehrfachreflexionen kann dann mit $b_e = d_e \cdot N$ (N : Anzahl der Reflexionen) bestimmt werden.

3.4 Größenausschlußchromatographie

Größenausschlußchromatographie ist die allgemeine Bezeichnung für eine chromatographische Methode, bei der die einzelnen Komponenten eines Gemisches beim Durchströmen einer porösen Packung aufgrund ihrer Größe getrennt werden. Als

Packungsmaterialien werden Gele mit Partikelgrößen zwischen $6\mu\text{m}$ und $60\mu\text{m}$ sowie Porendurchmessern zwischen 1 nm und 100 nm verwendet. Diese Gele werden für die verschiedenen Trennaufgaben auf Polymer- (Polymethacrylat, Polyethylenglycol/Polymethacrylat) oder auf Silikatbasis hergestellt [64, 65]. Wird Wasser als Eluent verwendet, so spricht man von *Gelfiltrationschromatographie*, bei Verwendung eines organischen Eluenten von *Gelpermeationschromatographie*. Moleküle mit einem größeren Durchmesser als den der Poren des Packungsmaterials werden komplett ausgeschlossen und eluieren mit dem Lösemittel der Probe. Das Elutionsvolumen der nicht zurückgehaltenen Spezies ist ein Maß für das Ausschlußvolumen V_0 der Säule, d. h. das Volumen zwischen den Gelpartikeln. Sehr kleine Moleküle können in alle Poren diffundieren und werden somit stark zurückgehalten. Unter der Voraussetzung, daß keine spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und dem Gel wirksam sind, können z.B. Methanol oder Aceton als Tracer verwendet werden, um das gesamte dem Lösemittel zur Verfügung stehende Volumen V_t , das Permeationsvolumen, zu bestimmen. Somit ist das Elutionsvolumen V_e der Moleküle ein Maß für ihre Größe. Aus den Werten für V_0 , V_t und V_e werden die k_D -Werte der Substanzen nach Gleichung 3.5 berechnet. Mit Hilfe der k_D -Werte kann das Elutionsverhalten der Proben verglichen werden, auch wenn für die Bestimmung Säulen unterschiedlicher Größe verwendet wurden.

$$k_D = \frac{V_e - V_0}{V_t - V_0} \quad (3.5)$$

Mit Hilfe von Kalibrierkurven (Molekülmassen in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen) wird der Arbeitsbereich einer Säule bestimmt. Da zum Beispiel langkettige Moleküle deutlich vor globularen Proteinen gleicher Masse eluieren, muß für jede Substanzart kalibriert werden. Polyethylenglykol wird für geradkettige Substanzen verwendet, Dextrane für Verbindungen mit verzweigten Ketten und globuläre Proteine für Proteine und Polynukleotide. Für Bestimmung der Molekülmassenverteilungen von Huminstoffen haben sich Polystyrolsulfonate (PSS) durchgesetzt [64, 66]. Neben den PSS werden auch Polyacrylate und Polymethacrylate als Standardsubstanzen verwendet.

Kapitel 4

Verwendete Chemikalien und Minerale

4.1 Chemikalien

Bis auf die Ligninsulfonsäure (Na-Salz) der Firma Roth wurden alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien von der Firma Fluka, Deutschland, bezogen und hatten mindestens den Reinheitsgrad puriss. (>99 %). Sie wurden, falls nicht anders beschrieben, ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt. Für die in Kapitel 7 auf Seite 63 beschriebenen Versuche wurden Stammlösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt, welches 24 h lang mit UV-Licht ($\lambda = 185 \text{ nm}, 254 \text{ nm}$) bestrahlt wurde, um eventuell vorhandene organische Verunreinigungen zu eliminieren. 100 μL dieser Stammlösungen wurden mit 9.9 mL Wasser oder Eluent verdünnt, so daß die Endkonzentrationen der Proben im Bereich zwischen 3 mg/L und 7 mg/L Kohlenstoff lagen. Das zum Verdünnen verwendete Wasser und der Eluent wurden ebenfalls vor dem Einsatz 24 h mit UV-Licht bestrahlt.

Die Gewässerproben mit den natürlichen organischen Substanzen wurden einem Braunwassersee im Nordschwarzwald, dem Hohlohsee, während verschiedener Probenahmen entnommen: HO12, HO14 und HO19. Soweit nicht anders beschrieben, wurden die Proben bei 4^{circ}C gelagert und direkt vor den Versuchen filtriert (Polykarbonatfilter, Porenweite 0,4 μm). Die DOC-Konzentration der Proben betrug 16,4 mg/L für HO12, 16,6 mg/L für HO14 und 16,2 mg/L für HO19. Eine ausführliche Beschreibung der Probe wurde von Frimmel und Abbt-Braun veröffentlicht [67].

4.2 Mineralische Festphasen

Für die experimentellen Arbeiten wurden Quarz, Kaolinit und Montmorillonit ausgewählt. Die Charakterisierung der Festphasen erfolgte durch folgende Parameter: Partikelgrößenverteilung, chemische und mineralische Zusammensetzung, Zetapotential und Partikelladung. In den folgenden Abschnitten werden die Festphasen genauer beschrieben. Die Daten über die chemische Zusammensetzung sind der Arbeit von Hodel et al. [68] entnommen. Die mineralische Zusammensetzung wurde von Dennis Eberl am USGS in Boulder, Colorado, USA, mit Hilfe der Röntgen-Beugungs-Spektroskopie bestimmt. Für die Bestimmung der Zetapotentiale und der Partikelladungen wurden die Festphasen in einer Fliehkraft-Kugelmühle mit Kugeln und Mahlbecher aus Zirkonoxid naß gemahlen. Die Partikelgrößenverteilungen der gemahlenden Festphasen wurden mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie gemessen.

4.2.1 Quarz

Quarz besteht aus SiO_2 und gehört zu der Gruppe der Gittersilikate. Im Kristallgitter ist jedes Si-Atom tetraedrisch von je 4 O-Atomen umgeben. Dabei gehört jedes O-Atom jeweils 2 Tetraedern an, so daß ein dreidimensionales Gitter entsteht. Die Bindung zwischen Silizium und Sauerstoff ist kovalent und stark polar [69]. Der in dieser Arbeit verwendete Quarz (F32) stammt aus einer Tagebaugrube der Quarzwerke Frechen und besitzt laut Datenblatt des Lieferanten eine spezifische Oberfläche von $0,0134 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Quarz wurde mit verdünnter Salpetersäure ($\text{pH} = 1$) und mit Natronlauge ($\text{pH} = 12$) gewaschen, um das an der Oberfläche adsorbierte Eisen sowie organische Verunreinigungen zu entfernen.

4.2.2 Kaolinit

Die chemische Formel von Kaolinit ist $\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$. Kaolinit gehört zur Gruppe der Schichtsilikate und ist ein Zweischichttonmineral mit Tetraeder/Oktaeder-Struktur (s. Abb. 4.1). Alle freien Tetraederspitzen der Si_2O_5 -Schichten sind nach einer Seite ausgerichtet (T-Schicht oder Siloxanschicht). Dort befinden sich die Al^{3+} -Ionen, die oktaedrisch von den O-Atomen zweier benachbarter Tetraederspitzen und von 4 OH^- -Ionen umgeben sind (O-Schicht oder Gibbsit-Schicht) [70, 71]. Die TO-Schichten werden durch Wasserstoffbrückenbildung, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

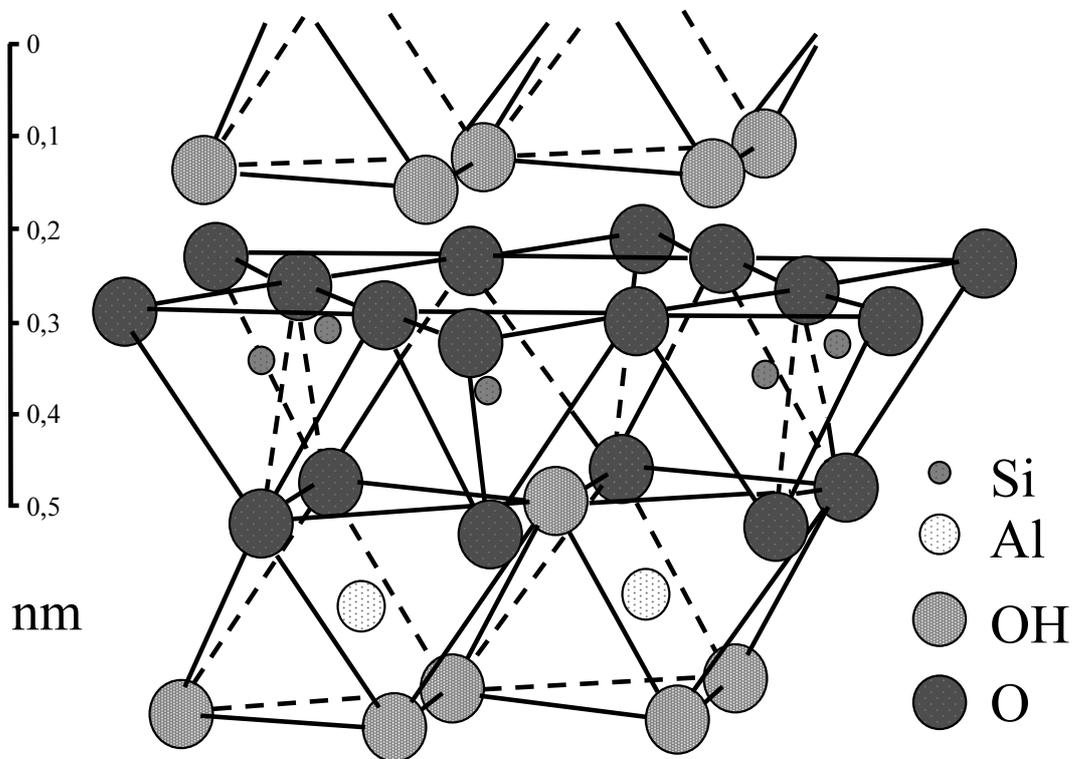


Abbildung 4.1: Struktur des Zweischichtminerals Kaolinit, aus [72]

und van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten [73]. Die Dicke einer Struktureinheit beträgt ungefähr 0,72 nm [74]. Die durch den isomorphen Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} entstandene negative Überschußladung des Silikatgerüsts wird durch die An- und Einlagerung von Kationen ausgeglichen. Diese Ionen können ausgetauscht werden. Die durch den isomorphen Ersatz bedingte Schichtladung wird als permanente Ladung bezeichnet und ist von äußeren Bedingungen unabhängig. Durch die Dissoziation von OH- und OH_2 -Gruppen werden in Abhängigkeit vom pH-Wert variable Ladungen an der Partikeloberfläche erzeugt [74]. Bei pH = 5 ist die variable Ladung gegenüber der permanenten Ladung vernachlässigbar, bei pH = 8 erreicht sie etwa 30 % der permanenten Ladung [75]. Der Kaolinit entsteht im sauren Milieu als Verwitterungsprodukt der Feldspäte.



Der Kaolinit (Kaolin H I GFB gemahlen) wurde von der Firma Gebrüder Dorfner

GmbH & Co. Kaolin und Kristallquarzsandwerke KG bezogen. Die Korngrößenverteilung liegt in Bereich der Ton- bis Schlufffraktion. Die Reinheit liegt laut Datenblatt des Lieferanten bei 98 %. Dies wurde durch die Röntgenbeugungsexperimente bestätigt. Die spezifische Oberfläche beträgt $0,86 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.2.3 Montmorillonit

Montmorillonit besitzt die chemische Formel $\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Er gehört zu der Gruppe der Schichtsilikate und besitzt eine Dreischichtstruktur, die aus zwei Tetraederschichten besteht, die über eine Oktaederschicht miteinander verbunden sind. Die Schichtladung ergibt sich beim Montmorillonit zum überwiegenden Teil durch den isomorphen Ersatz des dreiwertigen Aluminiums in den Oktaederschichten durch zweiwertige Metallionen, z.B. Fe^{2+} oder Mg^{2+} und liegt im Bereich zwischen 0,2 und 0,6 pro Formeleinheit. Der Ladungsausgleich findet durch Einlagerung von Kationen, z.B. K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , in den Schichtzwischenraum statt. Im getrockneten Zustand beträgt der Schichtabstand ca. 0,1 nm, durch zusätzliche Einlagerung von Wasser kann sich der Abstand auf bis zu 0,2 nm erhöhen [73]. Die Struktur des Montmorillonits ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Der in dieser Arbeit verwendete Montmorillonit wurde von der Firma Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz, bezogen. Die spezifische Oberfläche liegt laut Datenblatt des Lieferanten im Bereich zwischen $220 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $270 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Messungen zur Bestimmung der mineralischen Zusammensetzung des Montmorillonits haben gezeigt, daß nur ca. 45 % den quellbaren Dreischichtmineralen zuzuordnen ist. Der Anteil der Gittersilikate liegt bei 8 %, der des Calcites bei 2 %. Der Rest ist den Kaoliniten (25 %) und den nicht quellbaren Dreischichtmineralen (30 %) zuzuordnen.

Für die Herstellung von homoionischen Montmorilloniten wurden je 50 g Ton in 150 mL 1n Salzlösung (KCl , NaCl oder CaCl_2) suspendiert und gemahlen. Nach dem Mahlen wurden die Suspensionen zentrifugiert, der Überstand abgeschüttet und die Tone wieder in demineralisiertem Wasser aufgenommen. Diese Prozedur wurde 10 mal wiederholt.

4.2.4 Laponit

Laponit ist ein synthetischer trioktaedrischer Smectit der Firma Laporte mit der Summenformel $\text{Na}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{28}(\text{OH})_4]$. Durch den isomorphen Ersatz von

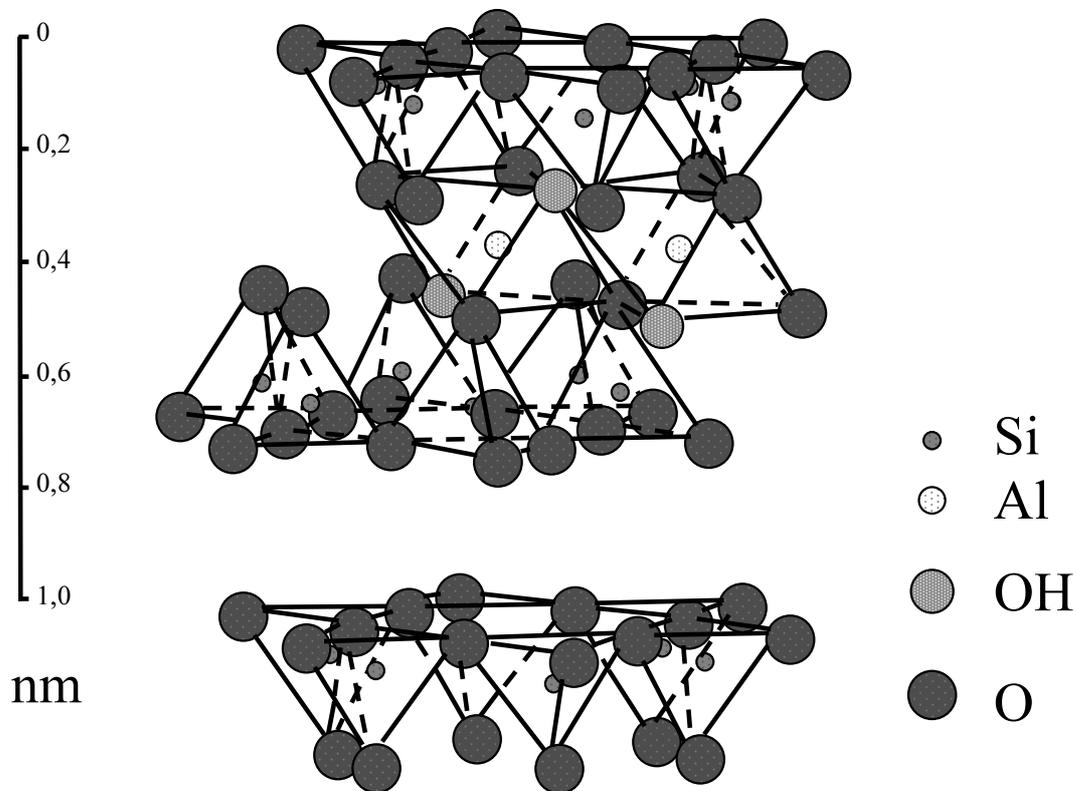


Abbildung 4.2: Struktur des Dreischichtminerals Montmorillonit, aus [72]

Magnesium durch Lithium in den Oktaederschichten sowie durch nicht besetzte Oktaeder entsteht ein Ladungsdefizit von 0,7 je Elementarzelle. Dieses Ladungsdefizit wird durch an die Kristalloberfläche adsorbierte Natriumionen neutralisiert. In wäßrigen Suspensionen besitzen die Kristalle an den Flächen eine negative Ladung von $500 \mu\text{mol/g}$ bis $550 \mu\text{mol/g}$ und an den Kanten durch Anlagerung von Hydroxylgruppen eine positive Ladung von $40 \mu\text{mol/g}$ bis $50 \mu\text{mol/g}$ [76]. Die Kupferkomplexierungskapazität liegt im Bereich von $620 \mu\text{mol/g}$ (pH = 7) und $920 \mu\text{mol/g}$ (pH = 9,9) [77]. Der Point of Zero Charge von Laponit liegt bei pH = 6 [78]. Ein einzelner Kristall hat einen Durchmesser von 25 nm sowie eine Dicke von 1 nm. Die physikalische Oberfläche von Laponit wird auf $900 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ geschätzt, die typische BET-Oberfläche wird mit $370 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ gemessen [76].

4.2.5 Vorversuche

Um die organische Vorbeladung der mineralischen Festphasen zu bestimmen, wurden Extraktionsversuche mit Wasser, verdünnter Salzsäure (0,1 n) und verdünnter Natronlauge (0,1 n) durchgeführt. Mit keinem der Extraktionsmittel war es möglich, organische Verbindungen von den Festphasen Kaolinit und Montmorillonit zu extrahieren. Bei dem Quarz konnte eine hohe Beladung mit organischen Substanzen festgestellt werden, die mit Natronlauge extrahiert werden konnte. Aus diesem Grund wurde der Quarz nach der oben beschriebenen Methode vorbehandelt (Abschnitt 4.2.1).

Die Adsorption von NOM an Festphasen kann durch Alkali- und Erdalkalimetalle sowie durch die Zersetzung der Minerale bei niedrigen pH-Werten beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurden zusätzlich je 5 Kaolinit- und Montmorillonitsuspensionen mit einem Feststoffgehalt von 25 g/L hergestellt und der pH-Wert im Bereich zwischen 2,4 und 10,5 mit verdünnter Salpetersäure bzw. Natronlauge eingestellt. Die Proben wurden eine Woche in einem Überkopfschüttler geschüttelt, anschließend zentrifugiert und filtriert (0,4 μm). Die Konzentrationen von Calcium, Kalium, Magnesium und Aluminium im Filtrat wurden mit Hilfe der Flammen- und Graphitrohr-Atom-Absorptions-Spektroskopie bestimmt (Abbildung 4.3).

Der Montmorillonit ist bei einem pH-Wert $\geq 4,5$ stabil. Erst bei niedrigeren pH-Werten steigen die Konzentrationen aller gemessenen Metalle an. Vor allem die Zunahme der Aluminiumkonzentration läßt auf eine Zersetzung des Minerals schließen. Da die Konzentrationen von Calcium, Magnesium und Kalium in der gleichen Größenordnung liegen, ist der verwendete Montmorillonit kein homoionisches Mineral. Im Filtrat der Kaolinituspensionen konnten im gesamten pH-Wert-Bereich nur sehr geringe Calcium und Magnesiumkonzentrationen nachgewiesen werden. Für pH-Werte über 6 lagen die Konzentrationen unter der Nachweisgrenze von 0,1 mg/L für Calcium bzw. 0,02 mg/L für Magnesium. Der Anstieg sowohl der Aluminium- als auch der Kaliumkonzentrationen im Filtrat der Kaolinituspensionen für pH-Werte über 8 und unter 6 zeigt, daß der Kaolinit nur in einem kleinen pH-Wert-Bereich stabil ist. Dies in Zusammenhang mit den geringen Calcium- und Magnesiumkonzentrationen deutet darauf hin, daß der überwiegende Teil der permanenten Ladungen des Kaolinit durch Kalium ausgeglichen wird. Diese Ergebnisse sind auch im Einklang mit den Werten der chemischen Analyse (Tabelle 4.1).

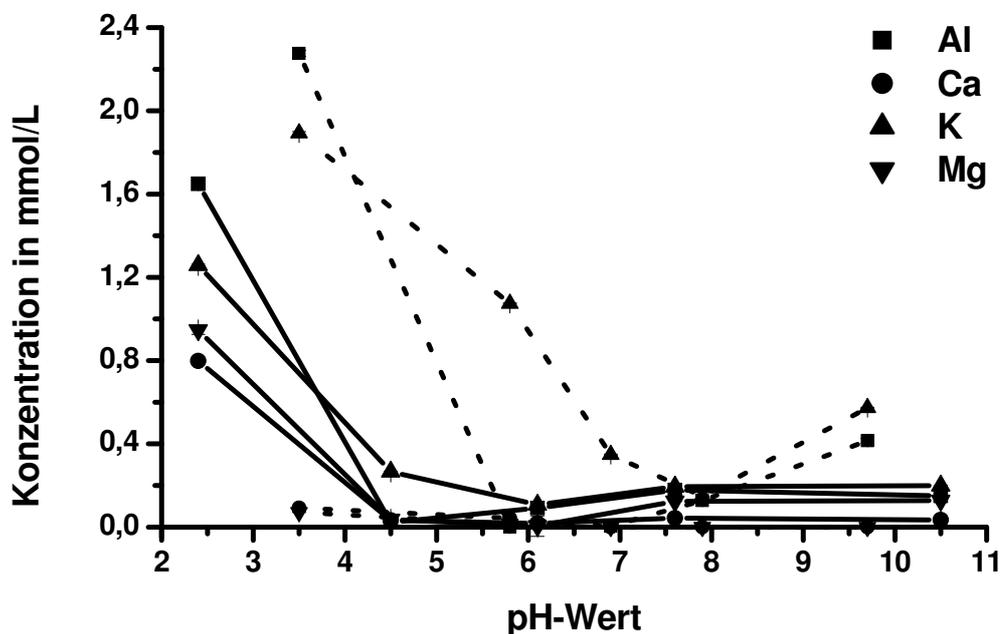


Abbildung 4.3: Konzentration der gelösten Metalle der Suspensionen nach Zentrifugation und Filtration in Abhängigkeit vom pH-Wert: (—) Montmorillonit, (···) Kaolinit

4.2.6 Zetapotentiale und austauschbare Ladungen

Um die Sedimentation während der Bestimmung des Zetapotentials der Festphasen möglichst gering zu halten, war es notwendig die Minerale zu mahlen. Nach dem Mahlen wurden die Partikelgrößenverteilungen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung bestimmt. Die Montmorillonitpartikel hatten eine breite, leicht asymmetrische Größenverteilung im Bereich von 300 nm bis 3 μm . Das Maximum der Verteilung lag bei 1 μm . Die Verteilung der Kaolinitpartikel war bimodal mit einem Hauptpeak bei 500 nm und einem kleineren Peak bei 1 μm . Für die Bestimmung des Zetapotentials wurden Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 80 mg/L hergestellt. Der pH-Wert der Proben wurde mit verdünnter Salzsäure bzw. verdünnter Natronlauge eingestellt. Abbildung 4.4 zeigt die Verläufe des Zetapotentials von Quarz, Montmorillonit und Kaolinit in Abhängigkeit vom pH-Wert. Sowohl Quarz als auch Kaolinit besitzen ein positives Zetapotential für kleine pH-Werte. Der "Point of Zero Charge" (pH_{pzc}) von Quarz liegt bei ca. $\text{pH}_{\text{pzc}} = 2,6$ und der des Kaolinit bei ca. $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,2$. Diese Ergebnisse stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften von Quarz und Kaolinit überein [79]. Der Montmorillonit hat im gesamten untersuchten pH-Wert-Bereich ein negatives Zetapotential. Im Vergleich

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Minerale, Anteile in Gew.%, GV: Glühverlust ($T = 550^\circ\text{C}$)

Verbindung	Quarz	Kaolinit	Montmorillonit
SiO ₂	98,6	57,7	70
Al ₂ O ₃	0,13	28,6	14
Fe ₂ O ₃	0,06	0,18	4,5
TiO ₂	0,02	0,58	–
K ₂ O	0,01	3,76	1,5
Na ₂ O	< 0,01	0,19	< 0,5
CaO	0,05	0,01	1,5
MgO	0,06	0,02	2
MnO ₂	< 0,01	< 0,01	–
P ₂ O ₅	0,01	0,05	–
BaO	–	0,09	–
GV	0,2	8,63	7

zum Quarz und zum Kaolinit ist der Anteil der permanenten Ladung an der Gesamtladung beim Montmorillonit deutlich größer, so daß auch bei niedrigen pH-Werten die variable Ladung nicht ausreicht, einen Vorzeichenwechsel des Zetapotentials zu verursachen.

Die Abhängigkeit des Zetapotentials von der KCl-Konzentration zeigt den erwarteten Verlauf (Abbildung 4.5) nach dem Modell der diffusen Doppelschicht. Das Zetapotential von Quarz bleibt konstant bis zu einer KCl-Konzentration von 0,01 mol/L. Erst bei höheren Konzentrationen hat die Zunahme der Ionenstärke einen meßbaren Effekt auf das Zetapotential. Bei einer KCl-Konzentration von 1 mol/L wird die gesamte Ladung abgeschirmt und das Zetapotential ist auf 0 mV angestiegen. Im Gegensatz zu Quarz wird das Zetapotential der Tonminerale auch schon bei kleinen Salzkonzentrationen beeinflusst. Möglicherweise wird die Oberflächenladung bei den Tonmineralen durch die Anlagerung von Kaliumionen verändert. Diese Anlagerung findet bei Quarz nicht statt. Mit steigender KCl-Konzentration nimmt das Zetapotential linear zu und erreicht bei einer KCl-Konzentration von $c = 1$ mol/L den Endwert von 0 mV.

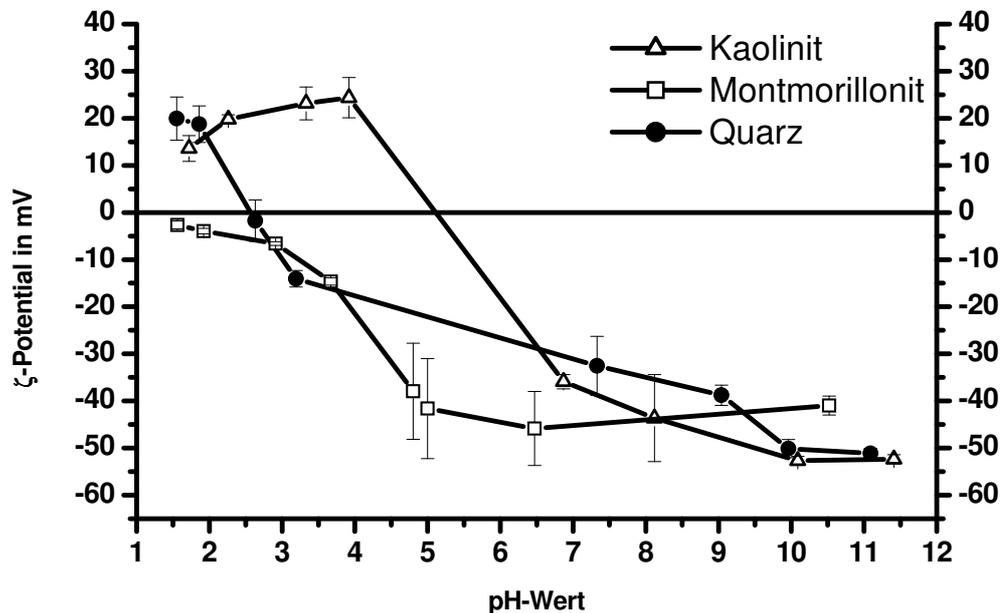


Abbildung 4.4: Zetapotential mit Standardabweichung ($n = 5$) der Minerale in Abhängigkeit vom pH-Wert

Für die Bestimmung der austauschbaren Ladung wurden Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 2 g/L hergestellt und die pH-Werte mit verdünnter Salzsäure bzw. Natronlauge eingestellt. Jeweils 20 mL der Suspension wurde in den Meßkolben des Partikelladungsdetektors gegeben und mit einem ionischen Polymer bis zum Nullpunkt titriert. Als Titer wurden das kationische Poly-Dadmac (Poly-diallyldimethyl-ammoniumchlorid) und das anionische Pes-NA (Polyethylensulfat-Na-Salz) mit einer auf das jeweilige Monomer bezogenen Konzentration von 0,1 mmol/L verwendet. Abbildung 4.6 zeigt den Verlauf der austauschbaren Ladung von Kaolinit und Montmorillonit in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Für beide Minerale stimmt der Verlauf der austauschbaren Ladung mit der des Zetapotentials überein. Während jedoch das Zetapotential des Montmorillonits bei hohen pH-Werten nicht deutlich größer ist als das des Kaolinit, ist die austauschbare Ladung des Montmorillonits bei einem pH-Wert von 10 um den Faktor 10 größer. Offensichtlich ist das Poly-Dadmac in der Lage, in die Zwischenschichten der quellbaren Montmorillonitpartikel einzudringen und die dort eingelagerten Kationen zu verdrängen.

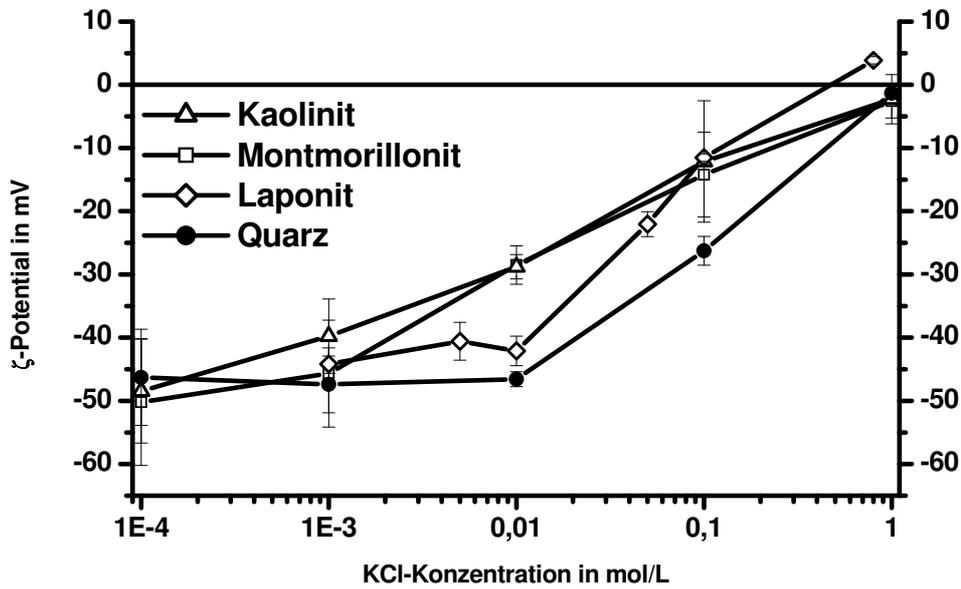


Abbildung 4.5: Zetapotential der Minerale in Abhängigkeit von der KCl-Konzentration

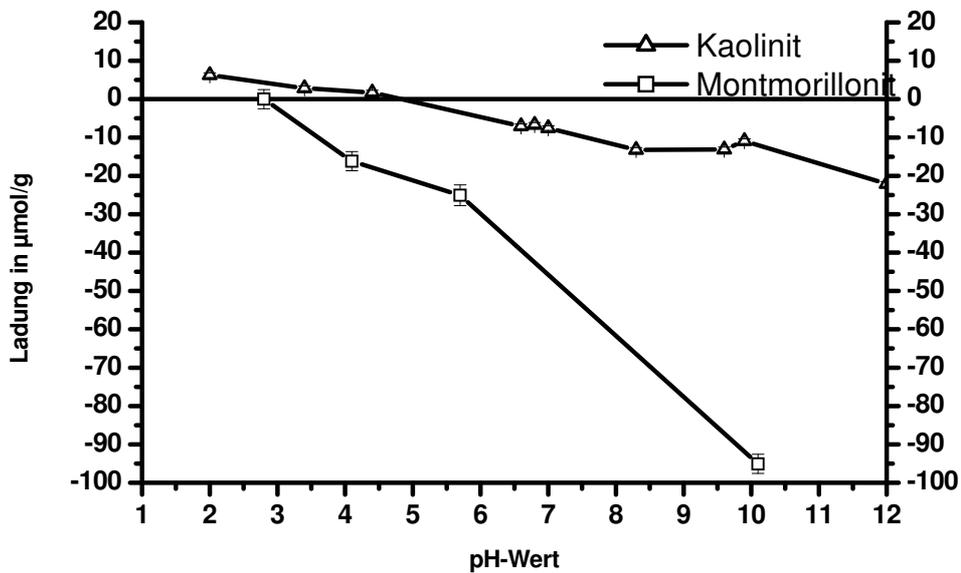


Abbildung 4.6: Austauschbare Ladung von Kaolinit und Montmorillonit

Kapitel 5

Experimentelle Durchführung

5.1 Auswahl der Modellsubstanzen

Für die Auswahl der Modellsubstanzen für die Untersuchungen zur Adsorption mit Hilfe von Infrarot-Spektroskopie wurden 2 Ansätze gewählt. Der erste beruht auf der Annahme, daß einige definierte, kleine Struktureinheiten für die Wechselwirkungen der Huminstoffe mit mineralischen Oberflächen eine Rolle spielen. Bryan et al. [80] verwendeten für die Modellierung von gemessenen Metall-Huminstoff-Wechselwirkungen ein Modell, das darauf beruht, daß nach bestimmten Kriterien per Zufallsgenerator virtuelle Huminstoffmoleküle erzeugt werden. Dabei gehen sie davon aus, daß nur ganz bestimmte Strukturen für die Wechselwirkungen zwischen den Metallen und den Huminstoffen wichtig sind. Als Eingabeparameter werden die Kohlenstoff- und Wasserstoffanteile sowie die Carboxyl- und Phenolgehalte der untersuchten Huminstoffe verwendet. Für die Wechselwirkungen zwischen Huminstoffen und mineralischen Oberflächen werden ähnliche Mechanismen (z.B. Ligandenaustausch) angenommen, wie für die Wechselwirkungen mit Metallen. Desweiteren können Huminstoffe mit den an den Oberflächen adsorbierten Metallen wechselwirken. Aus diesem Grund wurden Verbindungen ausgewählt, die auf den Strukturvorschlägen von Bryan et al. beruhen. In Tabelle 5.1 sind drei dieser Substanzen, Resorcin, Brenzkatechin und Benzoesäure, deren Verhalten bei der Adsorption an Kaolinit im folgenden genauer beschrieben wird, mit ihren Säuredissoziationskonstanten aufgelistet.

Die Auswahl eines weiteren Satzes von Modellsubstanzen beruht auf den Hypothesen zur Entstehung der Huminstoffe. Wichtige Bausteine der Huminstoffe sind z.B. Phenole, Benzoesäure- und Zimtsäurederivate [81]. Für die Untersuchungen wurden folgende Verbindungen ausgewählt: 4-Hydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Vanillinsäure, Acetylsalicylsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, o-Hydroxyzimtsäure, p-Hydroxyzimtsäure, 3,4-Dihydroxyzimtsäure und Resorcin. Da es aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der meisten der Verbindungen nicht möglich war, FTIR-Spektren in wäßriger Lösung bzw. Suspension aufzunehmen, werden hier nur die Spektren von 4-Hydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure und Resorcin diskutiert.

Tabelle 5.1: pK_S -Werte der Modellsubstanzen

Substanz	pK_{S1}	pK_{S2}	pK_{S3}
Oxalsäure	1,2 [82]	4,2 [82]	–
Malonsäure	2,8 [82]	5,7 [82]	–
Bernsteinsäure	4,2 [83]	5,6 [83]	–
Resorcin	9,4 [82]	11,4 [82]	–
Brenzkatechin	9,3 [84]	13,2 [84]	–
Benzoesäure	4,0 [85]	–	–
4-Hydroxybenzoesäure	4,6 [85]	9,5 [85]	–
3,4-Dihydroxybenzoesäure	4,3 [86]	8,7 [86]	12,9 [86]

5.2 Adsorption

Für die Untersuchung des pH-Wert-Einflusses auf die Adsorption der Einzelsubstanzen an Tonminerale wurden Proben mit einem Feststoffgehalt von 10 g/L und einer Substanzkonzentration von 15 mg/L C 4 Tage in einem Überkopfschüttler gestellt, wobei die pH-Werte mit Salzsäure bzw. Natronlauge jeweils auf 3, 5, 7, und 9 eingestellt wurden.

Für die Bestimmung der Adsorptionsisothermen der NOM wurden je 20, 50, 100, 200, 400, 600, 800 und 1000 mg Ton in 10 mL demineralisiertem Wasser suspendiert und der pH-Wert auf den gewünschten Wert mit verdünnter Salzsäure bzw. verdünnter Natronlauge eingestellt. Um das Suspendieren zu verbessern, wurden die Proben für 1 h in ein Ultraschallbad gegeben. Anschließend wurden 30 mL eines Moorseewassers (HO14) hinzugegeben. Vor Zugabe des Moorseewassers wurde der pH-Wert dieses Wassers auf den jeweiligen Wert gebracht. Die Proben wurden in einem Überkopfschüttler gestellt und 2 Tage lang geschüttelt und anschließend bei 1500 g für 60 min zentrifugiert und der Überstand mit einem Polycarbonatfilter der Porenweite $0,4 \mu\text{m}$ filtriert. Die DOC-Konzentration des Filtrats wurde mit dem DOC-Detektor der in Kapitel 6 beschriebenen Anlage im Bypass gemessen.

Für die weitergehende Charakterisierung der Adsorption von natürlicher organischer Materie wurde ein weiterer Satz an Proben hergestellt und mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie untersucht. Jeweils 50, 100, 200, 400, 600, 800 und 1000 mg Kaolinit bzw. Montmorillonit wurden in 40 mL Moorseewasser (HO14) suspendiert und nach Einstellen des pH-Werts auf 5 für 2 Tage im Überkopfschüttler geschüttelt. Nach Zentrifugation und Filtration des Überstandes durch einen Polycarbonatfilter der Porenweite $0,4 \mu\text{m}$ wurden die Gelchromatogramme der nicht adsorbierten Fraktionen der NOM aufgenommen und die Chromatogramme nach der in Abschnitt 5.3 beschriebenen Methode angepaßt und ausgewertet.

5.3 Experimentelle Bedingungen bei der SEC

Für die Durchführung der Größenausschlußchromatographie wurde eine mit TSK HW 50 S (Toyopearl) gepackte Stahlsäule mit einer Länge von 25 cm und einem Innendurchmesser von 2 cm verwendet. Der Porendurchmesser der Gelpartikel betrug $12,5 \text{ nm}$. Das Ausschlußvolumen wurde mit Dextran Blau bestimmt und betrug 19 mL. Das Permeationsvolumen V_t wurde mit Wasser bestimmt und betrug 46 mL. Als Eluent wurde ein wäßriger Phosphatpuffer ($\beta(K_2HPO_4 \cdot 2 H_2O) = 1.25 \text{ g/L}$ and $\beta(NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O) = 2.5 \text{ g/L}$, pH = 6.8) bei einer Flußrate von 1 mL/min verwendet. Das Aufgabevolumen betrug 2 mL. Bei allen Proben wurde die Phosphatkonzentration an die des Eluenten angeglichen (siehe Kapitel 7).

Um bei den Versuchen mit den Einzelstoffen den Einfluß des Gelgerüsts auf das Elutionsverhalten der untersuchten Substanzen zu bestimmen, wurden zusätzlich Messungen mit einer HPSEC-Säule durchgeführt, die mit einem auf Silikatbasis beruhendem Gel (TSK G2000SW) gefüllt war. Diese Säule hatte eine Länge von 30

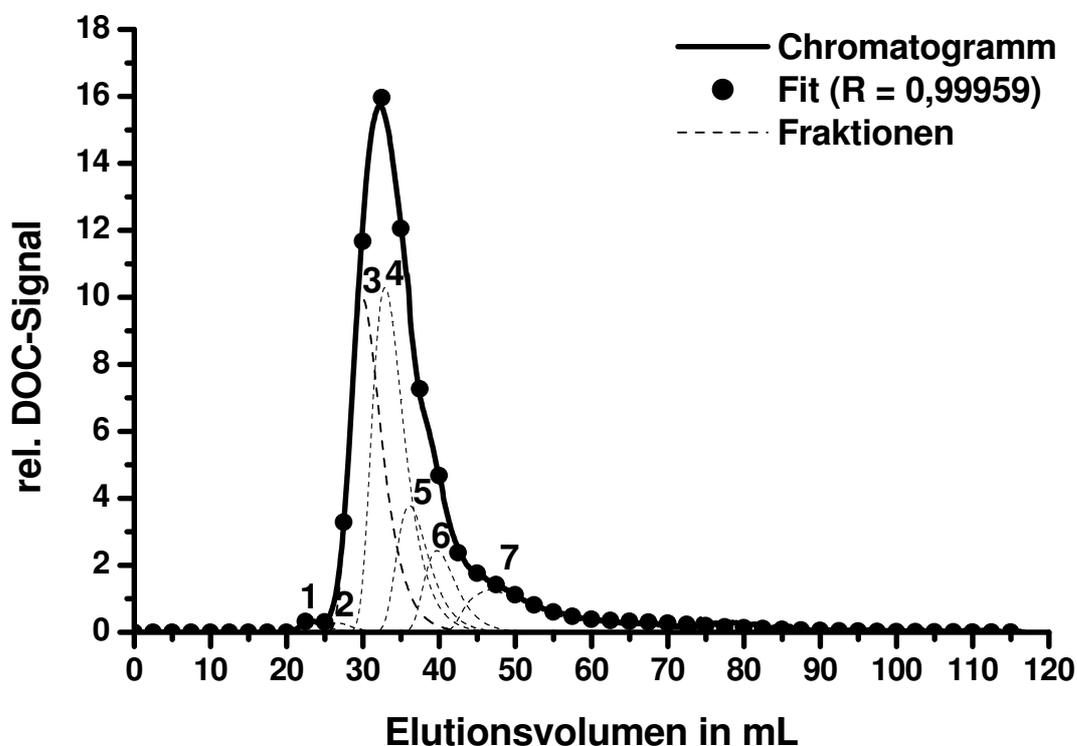


Abbildung 5.1: Gemessene und berechnete DOC-Chromatogramme von HO14 mit den Peaks der Einzelfraktionen

cm sowie einen inneren Durchmesser von 0,75 cm. Die Vorsäule mit einer Länge von 4 cm war mit TSK G2000SWXL gepackt.

Für die Auswertung der Chromatogramme wurde eine nichtlineare Anpassung mit 7 Fraktionen durchgeführt (Abbildung 5.1). Ausgangspunkt für die Auswahl der 7 Fraktionen ist die Tatsache, daß nach Adsorption der NOM an Kaolinit und Montmorillonit in den Größenausschlußchromatogrammen 2 Fraktion zu erkennen sind. Schrittweise wurde die Anzahl der Peaks erhöht, um eine Anpassung durchzuführen. Es ist zu betonen, daß die Auswahl der Elutionszeiten und auch der Anzahl der Fraktionen willkürlich ist und nur einer besseren Interpretation der Chromatogramme ermöglichen soll. Die Auswertung der Versuche mit den Einzelsubstanzen haben gezeigt, daß das Elutionsverhalten nicht mit einer Gaussverteilung angepaßt werden kann. Alle Peaks wiesen ein deutliches Tailing auf. Aus diesem Grund wurden die Chromatogramme mit Hilfe von Gleichung 5.1 angepaßt. Diese Funktion wird von der verwendeten Software zur Verfügung gestellt (Origin Pro 5.0, Microcal).

$$y = A \exp \left\{ - \exp \left[\frac{x - xc}{w} \right] - \left[\frac{x - xc}{w} \right] + 1 \right\} \quad (5.1)$$

Sie gibt die Signalintensität y in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen x an. A ist hierbei die Amplitude, die unabhängige Variable x das Elutionsvolumen, xc das Elutionsvolumen des Peakmaximums, w die Breite des Peaks und die abhängige Variable y die Signalhöhe. Für diese Anpassungen wurde bei allen Chromatogrammen (UV-Absorption, Fluoreszenz, DOC) innerhalb einer Probenserie mit den selben Parametersätzen, d.h. Peakbreite und Elutionsvolumen der Fraktionen, gearbeitet. Als einziger Anpassungsparameter wurden die Peakflächen variiert.

Die Fraktionen 1 bis 6 wurden jeweils durch einen Peak repräsentiert. Als Elutionsvolumina für die Peakmaxima wurden 22,5 mL, 27 mL, 29,94 mL, 32,89 mL, 36,12 mL und 39,71 mL gewählt. Diese Werte erwiesen sich als bester Kompromiß für die Anpassung aller Chromatogramme. Die Auswahl der Elutionsvolumina ist operationell bedingt und beruht auf den Elutionsvolumina der nicht adsorbierten Fraktionen der Proben mit den höchsten Feststoffeinwaagen. Da sich die abfallende Flanke des Hauptpeaks nicht mit Hilfe eines Peaks anpassen ließ, wurde die Fraktion mit einem Elutionsvolumen > 43 mL mit Hilfe von 7 Peaks angepaßt.

5.4 Ozonung

Für die Durchführung der Ozonungsversuche wurde ein begaster und temperierter Rührkesselreaktor verwendet. Für die Bestimmung der eingebrachten Ozonmenge wurde jeweils die Ozonkonzentration in der Gaszuführung und in dem Gasabzug gemessen und nach Differenzbildung über der Zeit integriert. Eine direkte Bestimmung der Ozonkonzentration im Reaktor war nicht möglich. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage ist in der Arbeit von Wolf zu finden [87]. Als Probe wurde Wasser eines Moorseees (HO14) verwendet. Die Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff in der unbehandelten Probe betrug $16,6 \text{ mg/L} \pm 0,25 \text{ mg/L}$. Es wurden 5 Proben untersucht, wobei die in einem Liter eingebrachten absoluten Ozonmengen 0, 2, 4, 6 und 8 mg betragen.

5.5 UV-Bestrahlung

Die Bestrahlungsversuche mit HO14 ($\beta_0(DOC) = 16,6 \text{ mg/L} \pm 0,25 \text{ mg/L}$) wurden in einem UV-Reaktor mit einer Niederdruck-Quecksilberdampf-Lampe durchgeführt, die zum großen Teil Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ emittiert. Als Bestrahlungszeiten wurden 10, 20, 30, 62, und 136 min ausgewählt.

5.6 Alkalische Hydrolyse

Zum Herstellen der Proben wurde ultrafiltriertes Wasser ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Milli-Q plus, Millipore) verwendet. Die für die Hydrolyse benötigte Natronlauge wurde durch Verdünnen eines kommerziell erhältlichen Konzentrats (50 bis 52 % w/w, Fluka, puriss) hergestellt. Die Huminstoffproben stammen aus einem Braunwassersee (HO14, Hohlohsee, Nordschwarzwald) und wurden von Frimmel et al. ausführlich beschrieben [67]. Die Trennung in Fulvinsäuren (FA), Huminsäuren (HA) und Nicht-Huminstoffe (NHS) wurde durch Adsorption an XAD-8 Kunstharz (Polymethacrylat) nach einer modifizierten Methode von Mantoura und Riley erreicht [88, 89]. Zusätzlich wurde noch eine nicht fraktionierte Probe eingesetzt (HO14 Orig). Probenlösungen wurden durch Lösen von 2,5 mg gefriergetrockneten Materials in 10 mL Wasser mit anschließender Ultraschallbadbehandlung von 15 Minuten und Filtration durch einen Polyvinylidenfluoridfilter mit $0,45 \mu\text{m}$ Porenweite hergestellt. Für die Durchführung der Hydrolyse wurden 2,25 mL der Probenlösungen mit 0,75 n NaOH-Lösung versetzt und die Proben in einem versiegelten Glasvial unter Stickstoffatmosphäre für 48 h auf 110°C erhitzt. Nach Beendigung der Hydrolyse wurden die Proben mit 25 mL Wasser verdünnt und erneut filtriert (Polyvinylidenfluoridfilter, $0,45 \mu\text{m}$) und mit Hilfe eines Kationenaustauschers (OnGuard-H, Dionex) neutralisiert. Dabei wurden die ersten 4 mL verworfen und die restlichen 24 mL für die nachfolgenden Analysen verwendet.

Zusätzlich wurde noch das Elutionsverhalten folgender Hydroxybenzoesäuren und Hydroxyzimtsäuren mit der Größenausschlußchromatographie untersucht, um durch Vergleiche Aussagen über mögliche Strukturen der Huminstoffe machen zu können (Strukturformeln siehe Anhang E auf Seite 187): 4-Hydroxybenzoesäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, Gallussäure, Acetylsalicylsäure, p-Hydroxyzimtsäure, o-Hydroxyzimtsäure, 3,4-Dihydroxyzimtsäure, 3,5-Dimethoxy-4-Hydroxyzimtsäure und Ferulasäure.

Zur Klärung der Frage, ob die Zunahme der Fluoreszenz auf eine Reduktion des Selbstquenching-Effekts oder auf ein Auseinanderbrechen großer Struktureinheiten zurückzuführen ist, wurden in einem weiteren Schritt eine Hohlochseeprobe (HO8) mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie fraktioniert und die einzelnen Fraktionen hydrolysiert. Hierfür wurden im Bereich von 22,4 min bis 48,4 min alle 2 min Fraktionen genommen. Die Proben mit einem Volumen von 2 mL wurden mit 100 μL 5M NaOH versetzt und bei 110° 96 h lang hydrolysiert. Nach der Hydrolyse wurden die Proben mit 12M HCl neutralisiert. Der pH-Wert lag nach der Neutralisation bei allen Proben im neutralen Bereich ($7 \pm 0,2$).

Jeweils vor und nach der Hydrolyse wurden Total-Lumineszenz-Spektren (TL-Spektren) aufgenommen. Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem CDT900 Fluoreszenz-Spektrometer (Edinburgh Analytical Instruments) gemessen. Das Gerät ist mit einer 450 W Xenon-Lampe und einem rot-sensitiven Photomultiplier ausgestattet, welcher im "single photon counting mode" betrieben wurde. Eine ausführliche Beschreibung des Gerätes wurde von Kumke et al. veröffentlicht [90, 91]. Für die TL-Spektren sowohl der NOM als auch der Einzelsubstanzen wurden Einzelspektren aufgenommen, wobei die Anregungswellenlänge in 3-nm-Schritten von 254 nm bis 401 nm variiert wurde. Bei fester Anregungswellenlänge λ_{ex} wurde die Fluoreszenz im Bereich von $\lambda_{ex} + 6$ nm bis 545 nm detektiert. Alle Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 1,8 nm und einer "Dwell-Time" von 0,1 s in 1-nm-Schritten gemessen [92]. Für die Aufnahme der Spektren der Einzelsubstanzen wurden diese in wäßriger Phosphatlösung mit $c(\text{PO}_4^{3-}) = 25$ mmol/L und $\text{pH} = 7$ gelöst, um Veränderungen des Fluoreszenzverhaltens aufgrund von unterschiedlichen pH-Werten und Ionenstärken im Vergleich zu den NOM-Proben zu vermeiden.

5.7 Aufnahme der FTIR-ATR-Spektren

Abbildung D.1 in Anhang D auf Seite 182 zeigt das FTIR-Spektrum von Wasser. Aufgrund der starken Absorption des Wassers in dem Wellenzahlenbereich von ca. 2700 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} durch die anti-symmetrische Streckschwingung kann dieser Bereich nicht für die Auswertung der Spektren der wäßrigen Suspensionen genutzt werden. Ein weiteres Problem stellen die Rotationsbanden des Wasserdampfes im Bereich zwischen 1350 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} dar. Da es nicht möglich war, das FTIR-Spektrometer mit Stickstoff zu spülen, mußte vorgetrocknete Luft verwendet werden. Der Wirkungsgrad der vorhandenen Trocknungsanlage war nur unzureichend und zudem schwankte die Qualität periodisch. Dies führte vor allem bei Verbindungen mit einer geringen Wasserlöslichkeit zu einem sehr kleinen Signal-zu-Rausch-Verhält-

nis und erschwerte die Spektrenauswertung. Die Bande der anti-symmetrischen CO₂-Streckschwingungen bei 2340 cm⁻¹ und 2360 cm⁻¹ konnte dagegen sehr gut kompensiert werden.

Für die Aufnahme der Spektren der organischen Substanzen in wäßriger Lösung wurden Proben mit einer Konzentration von 0,2 mol/L hergestellt. Die pH-Werte wurden mit verdünnter Salzsäure bzw. verdünnter Natronlauge eingestellt. Die Suspensionen für die Adsorptionsversuche hatten eine Feststoffkonzentration von 20 g/L und eine Substanzkonzentration von 0,1 mol/L. Die pH-Werte wurden ebenfalls mit verdünnter Salzsäure bzw. Natron- oder Kalilauge eingestellt. Für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wurden die Suspensionen mehrere Tage in einem Überkopfschüttler geschüttelt und anschließend die FTIR-Spektren mit Hilfe der ATR-Methode (Trog mit ZnSe-Kristall) aufgenommen. Eine Sedimentationszeit von 10 min nach Zugabe der Suspension in den ATR-Trog erwies sich nach Vorversuchen als ausreichend um eine stabile Partikelschicht auf dem Kristall zu erhalten. Die Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer Equinox 55 der Firma Bruker mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ aufgenommen. Es wurden jeweils 100 Scans für die Aufnahme der Spektren gemittelt. Als Detektor stand ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (Mercury Cadmium Tellur) zur Verfügung.

5.8 Säulenversuche

Für die Säulenversuche wurde eine Glassäule mit einem Innendurchmesser von 4,34 cm und variabler Länge eingesetzt, welches einem Fließquerschnitt von $F=14,8 \text{ cm}^2$ entspricht. Zum Befüllen der Säule wurde Wasser vorgelegt und in dieses Wasser jeweils 30 mL nasser Quarzsand zugegeben. Der Quarzsand wurde zuvor im lufttrockenen Zustand abgewogen. Diese Schüttung wurde dann mit einem Stab festgestampft und von außen durch klopfen noch verfestigt. Erst danach folgte eine weitere Lage Quarzsand von 30 mL. Nach dieser Methode des gestörten Einbaus unter Wasser in Schichten erweist sich in Versuchen von Klotz [93] die Lagerung der Sande über die Versuchszeit hinweg als stabil, d. h. es wurde kein Einsacken des Quarzsandes in der Säule beobachtet. Die Quarzschüttung wurde vor Versuchsbeginn drei Tage mit demineralisiertem Wasser bei einem Volumenstrom von $\dot{V} = 3 \text{ mL/min}$ zur Konditionierung des Quarzes gespült. Hiermit sollten mögliche Verunreinigungen entfernt und ein stabiles Korngerüst eingestellt werden. Die Packung der Säule wurde jeweils im Einlauf und Auslauf durch eine gleiche Metallfritte begrenzt, die im Einlauf zur Fixierung der Säulenpackung dient und im Auslauf vor dem Auspülen von Feinbestandteilen schützt. Die Zuführung und Verteilung des Eluenten

erfolgte in der Fritte, die das Durchströmen von Suspensionen erlaubte. Sowohl an der Einlaßfritte als auch an der Auslaßfritte war ein Netz mit der Maschenweite $60\ \mu\text{m}$ angebracht, um sicherzustellen, daß die am Säulenausgang detektierten Partikel kein Säulenmaterial sondern nur die vorher aufgegebenen Tonpartikel waren. Der Durchgang der Tracer und Tonpartikel wurde im Säulenauslauf mit Hilfe der online-Meßzellen registriert.

5.8.1 Säulenparameter

Es wurden Versuche mit drei verschiedenen Quarzschüttungen durchgeführt. Mit den ersten beiden Schüttungen wurden die Versuche zur Ermittlung der am besten geeigneten Tracer sowie Vorversuche zum Partikeltransport durchgeführt. Mit der dritten Quarzschüttung wurden die Versuche zum Transport von Laponit durchgeführt. Die Daten der Quarzschüttungen sind aus Tabelle 5.2 zu ersehen.

Tabelle 5.2: Dichte ρ_F , Masse m_F , Schütthöhe L_S und totale Porosität ε der Quarzschüttungen

	m_F in g	L_S in cm	ε %
1. Quarzschüttung	765	33	$39,8 \pm 0,5$
2. Quarzschüttung	764	32,3	$38,5 \pm 0,5$
3. Quarzschüttung	942	42	$38,7 \pm 0,5$

Die totale Porosität ε der Quarzschüttungen lag im Bereich von 38,5 % bis 39,8 %. Nach sechs Wochen betrug die totale Porosität der ersten Schüttung 38,8 %, die totale Porosität der zweiten Schüttung 38,1 %. Somit kam es trotz der oben beschriebenen Einbauart zu einer kleinen, zeitlichen Veränderung der Porengeometrie. Die Verringerung der Porosität um ein bzw. zwei Prozent kann aber bei der Bestimmung der hydraulischen Parameter vernachlässigt werden.

5.8.2 Tracer

Zur Bestimmung der bodenphysikalischen Kenngrößen der Quarzsäule müssen die Transportvorgänge des Wassers mit Hilfe von Tracern untersucht werden. Ideale hydraulische Tracer sollten die physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Viskosität des Wassers nicht verändern und in gleicher Weise wie das Wasser dessen Bewegungsvorgänge vollziehen. Folglich sollten diese Tracer keiner Fixierung durch reversible oder irreversible Sorption, d. h. keinen physikalischen, chemischen oder biologischen Vorgängen unterliegen. Ein idealer Tracer wäre demnach nur das Wasser selbst.

In Vorversuchen wurden nun verschiedene Salze auf ihre Eignung als hydraulische Tracer untersucht. Das heißt, um die Sorption der Salzlösungen zu quantifizieren, wurden auch für die eingesetzten Salze dynamische Sorptionsparameter ermittelt. Als Parameter geeignet sind der Wiedererhalt, der Asymmetriefaktor und die Retentionszeit. Mit Hilfe der daraus ermittelten Daten wurden als hydraulische Kenngrößen die effektive Porosität ε_{eff} und die longitudinale Dispersion D_L der Quarzpackung bestimmt.

Die Salze KCl, CaCl₂, K₂SO₄ und KH₂PO₄ wurden auf ihre Eignung als Tracer untersucht. Die Salze wurden in demineralisiertem Wasser gelöst aufgegeben, der pH-Wert dieser Lösungen lag zwischen 6,5 und 7. Des Weiteren wurde Kaliumchlorid durch Ansäuern mit 6 M Salzsäure auf pH = 4 eingestellt, um den Einfluß des pH-Wertes auf das Sorptionsverhalten abschätzen zu können.

Die Salzlösungen wurden mit Hilfe der Probenschleife als Impulse am Säuleneingang aufgegeben und die Impulsantwort durch eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit am Säulenausgang registriert. Aus der Peakfläche und Peakform des aufgenommenen Tracerdurchgangs wurden die Parameter Wiedererhalt, Asymmetriefaktor und Retentionszeit ermittelt. Ein idealer Tracer sollte eine Wiedererhaltungsrate von 100 % und einen Asymmetriefaktor von zwei, was einer Peakform ohne Fronting oder Tailing entspricht, aufweisen. Abweichungen in der Wiedererhaltungsrate deuten auf Diffusion in Haft- und Totwassergebiete, Abweichungen vom idealen Asymmetriefaktor auf Wechselwirkungen mit der Festphase hin.

5.8.3 Partikeltransport

Mit der ersten Quarzschüttung wurden Vorversuche zum Durchbruchs- und Desorptionsverhalten der NOM durchgeführt. Die Beladung der Quarzphase erfolgte durch

Zuführen der Huminstofflösung HO12 bei einem Volumenstrom von 0,5 mL/min über einen Zeitraum von 60 Stunden. Anschließend wurde die Säule mit Wasser gespült. Die Huminstofflösung HO12 wurde mit ihrem natürlichen pH-Wert von 4,4 eingesetzt. Sowohl während der Beladungs- als auch während der Desorptionsphase wurden Fraktionen gesammelt und mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie untersucht.

Die Quarzschüttung wurde nach Beendigung aller Versuche durch Spülen mit KOH auf organischen Kohlenstoff untersucht. Die Schüttung wurde in der Säule untersucht. Um den organischen Kohlenstoff vom Quarzsand zu lösen, wurde Kaliumhydroxid bei einem pH-Wert von 12 über die Quarzsäule geleitet. Nach Erreichen des Plateauwertes der elektrischen Leitfähigkeit wurde die Lauge weitere 120 Minuten zugeführt. Anschließend wurde mit demineralisiertem Wasser gespült. Die Hauptmenge der im UV-Spektralbereich absorbierenden Substanzen, durch UV-Detektion bei 254 nm am Säulenausgang registriert, löste sich während des Anstiegs bis zum Erreichen des Plateauwertes der Kaliumhydroxidkonzentration, also im Mischungsbereich der Wasser- mit der Kaliumhydroxidphase. Als Eluat wurde eine dunkelbraune Lösung mit geringem Anteil an Feststoffpartikeln erhalten. Während die Partikel sedimentierten, behielt die überstehende Lösung ihre dunkelbraune Farbe und wurde klar. Das erhaltene Eluat wurde nach Filtration mit einem Polycarbonatfilter der Porenweite 0,45 μm mittels Größenausschlußchromatographie untersucht. Zum Vergleich wurden auch von der unveränderten Ausgangslösung HO12 Chromatogramme aufgenommen.

Montmorillonit

Der Transport von Montmorillonit wurde durch Impulsaufgaben von Suspensionen untersucht. Die Korngröße der Partikel lag zwischen 200 und 400 nm. Diese Suspensionen wurden in unterschiedlicher Verdünnung über die Probenschleife auf die Säule injiziert. Es wurden so Suspensionen in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 4 mg/mL Montmorillonit in Wasser aufgegeben. Der Durchgang der Tonpartikel wurde durch VIS-Absorptionsmessung bei 405 nm am Säulenausgang registriert. Die Kalibrierung dieser Verdünnungen im Bypass ergab einen proportionalen Zusammenhang zwischen der Montmorillonit-Konzentration und dem VIS-Signal. Als Parameter wurden der Wiedererhalt W und die Retentionszeit t_R der aufgenommenen Peaks ermittelt. Zwischen den Versuchsreihen wurde die Quarzsäule durch Spülen mit demineralisiertem Wasser bei einem Volumenstrom von $\dot{V} = 10$ mL/min über einen Zeitraum von 12 Stunden soweit wie möglich von auf der Säule zurückgehaltenen Tonmineralen gereinigt.

Laponit

Es wurden 4 Versuchsreihen zum Transport von Partikeln durch die mit Quarzsand gefüllte Säule durchgeführt.

1. Versuchsreihe: Laponit und Quarzsand sind nicht mit NOM beladen.
2. Versuchsreihe: Laponit ist mit NOM beladen, der Quarzsand ist nicht beladen.
3. Versuchsreihe: Laponit ist nicht beladen, der Quarzsand ist mit NOM beladen.
4. Versuchsreihe: Laponit und Quarzsand sind mit NOM beladen.

In allen Versuchsreihen wurde die Ionenstärke des Eluenten im Bereich von 0 mmol/L bis 10 mmol/L mit Hilfe von NaCl variiert.

Für die Versuche zum Transport von Partikeln durch die mit Quarzsand gefüllte Säule wurden Laponitsuspensionen sowohl in demineralisiertem Wasser als auch in Hohlohseewasser mit einer Feststoffkonzentration von 1g/L angesetzt. Hierfür wurden je 40 mg Laponit in 40 mL Flüssigkeit suspendiert. Um den Suspensionsvorgang zu unterstützen, wurden die Proben für 15 min mit Ultraschall behandelt. Im Fall der Suspensionen mit Hohlohseewasser wurde der Laponit zuerst in 10 mL demineralisiertem Wasser suspendiert und nach der Behandlung mit Ultraschall mit 30 mL Hohlohseewasser verdünnt, so daß sich eine DOC-Konzentration von 12,2 mg/L ergab. Der pH-Wert der Suspensionen wurde mit 12 n Salzsäure auf pH = 8 eingestellt. Die DOC-Konzentration nach Einstellen des Adsorptionsgleichgewichts betrug 13,3 mg/L. Daraus ergab sich eine Beladung der Laponitpartikel von 1,9 mg/g.

Nach Durchführung der Versuchsreihen mit nicht beladenem Quarzsand wurde der Quarzsand mit natürlichen organischen Substanzen beladen. Hierfür wurden 2 L der Probe HO19 mit einem Fluß von 1 mL/min im Kreislauf durch die Säule gepumpt. Während des Durchbruchs der NOM wurden kontinuierlich Fraktionen mit einem Volumen von 5 mL genommen, die mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie untersucht wurden. Nach Beendigung der Versuche wurde der Quarzsand der Säule entnommen, in 3 Fraktionen unterteilt und die adsorbierten NOM mit 1n Natronlauge extrahiert. Die Bestimmung der DOC-Konzentration der Extrakte wurde nach Ansäuerung mit 12n HCl mit einem Shimadzu TOC Analyser 5000 durchgeführt. Es ergab sich eine Beladung des Quarzsandes von $1,8 \mu\text{g/g} \pm 0,4 \mu\text{g}$.

Es wurden jeweils 0,5 mL der entsprechenden Laponitsuspension mit Hilfe eines Autosamplers aufgegeben und der Durchgang der Partikel mittels eines UV-Absorptionsdetektors ($\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$) registriert und von einem Computer aufgezeichnet (siehe Kapitel 6). Testmessungen haben ergeben, daß die nicht adsorbierbaren Fraktionen der NOM bei den Versuchen mit beladenem Laponit aufgrund der großen Verdünnung weder von dem UV-Absorptions- noch von dem DOC-Detektor registriert wurden.

5.9 Auswertung der UV-Spektren

Natürliche organische Materie absorbiert Licht in einem weiten Wellenlängenbereich. Im Gegensatz dazu kann die Absorption durch anorganische Verbindungen im Bereich von $\lambda > 230 \text{ nm}$ vernachlässigt werden [94, 95, 96, 97]. Aus diesem Grund kann die Absorption von Licht bei natürlichen Wässern oft als Maß für die Konzentration an natürlichen organischen Substanzen verwendet werden. Im Bereich der Wasseraufbereitung wird die Absorption bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ (A_{254}) oft verwendet, um die Konzentration des im Wasser gelösten organischen Kohlenstoffs zu überwachen [98, 99, 100].

Die Struktureinheiten, die in der Lage sind, Licht zu absorbieren, nennt man Chromophore. In NOM-Molekülen besitzen die im UV-Bereich ($\lambda < 400 \text{ nm}$) absorbierenden Chromophore meist eine aromatische Struktur. Diese Strukturen bestehen aus z.B. einfach und mehrfach substituierten Phenolen und aromatischen Säuren [101, 102, 103, 104]. Obwohl weitestgehend Übereinstimmung herrscht über die Art und Struktur der Chromophore sowie über den linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration an gelösten organischen Substanzen und der Absorption bei $\lambda = 254 \text{ nm}$, ist es unmöglich, die UV-Spektren von Wasserproben in die Spektren der einzelnen Chromophore aufzulösen. Zum einen ist die Anzahl der unterschiedlichen Chromophor-Typen sehr hoch und zum anderen ist ihre jeweilige Konzentration unbekannt. Desweiteren führen inter- und intra-molekulare Wechselwirkungen zu einer Bandenverbreiterung in der Absorption der einzelnen Chromophore. Dies alles führt dazu, daß die UV-Spektren von NOM im allgemeinen ohne besondere Strukturen sind [105, 106, 107]. Aus diesem Grund beschränkt man sich bei der Auswertung der UV-Spektren von Gewässerproben meistens auf die Absorption bei einer Wellenlänge, also z.B. bei $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Korshin et al. [108] schlagen jedoch eine Auswertung der UV-Spektren vor, die darauf beruht, daß die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Benzolbanden sich

je nach Substitutionsgrad und -art verändern [109]. Elektronen werden aus dem Grundzustand A_{1g} durch die Absorption von Licht in die verschiedenen angeregten Zustände mit den Energieniveaus E_{2u} , B_{1u} , B_{2u} angehoben.* Der Übergang von A_{1g} nach E_{2u} geschieht durch Absorption von Licht mit der Wellenlänge $\lambda = 180$ nm. Die dazu gehörige spektrale Bande mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 60.000$ cm²/mol ist sehr stark ausgeprägt. Diese Bande wird nach Scott [110] als "local-excitation-Bande" (LE) bezeichnet. Der Übergang von A_{1g} nach B_{1u} wird der Wellenlänge von $\lambda = 203$ nm zugeordnet. Diese Bande heißt "benzenoid-Bande" (Bz). Diese Bande ist weniger intensiv ($\epsilon = 7.000$ cm²/mol) als die LE-Bande, da sie spin-verboden ist. Absorption von Licht findet jedoch trotzdem wegen Störungen innerhalb des π -Elektronensystems statt. Die dritte Bande ($A_{1g} \rightarrow B_{2u}$) bei $\lambda = 253$ nm ist wegen eines starken quantenmechanischen Verbots mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 204$ cm²/mol nur sehr schwach. Diese Bande ist spezifisch für aromatische Verbindungen und wird als "electron-transfer-Bande" (ET) bezeichnet. Die Intensität der ET-Bande wird sehr stark durch polare Substituenten im Ring, wie Hydroxyl-, Carbonyl-, Carboxyl- und Estergruppen, beeinflusst. Diese Substituenten erhöhen den molaren Extinktionskoeffizienten von 204 cm²/mol auf mehrere Tausend cm²/mol. Aliphatische Substituenten beeinflussen die ET-Bande dagegen kaum. Auch die Bz-Bande wird nur sehr schwach beeinflusst. Genauso wie Benzol haben aromatische Chromophore in natürlichen organischen Substanzen diskrete Absorptionsbanden. Die exakten Energien bzw. Wellenlängen der Übergänge hängen von der vorliegenden Struktur und Umgebung der einzelnen Chromophoren ab. Das heißt, die LE-, Bz- und die ET-Banden von NOM sind jeweils die Summe aus den Banden der Einzelchromophoren und das Spektrum ist die Superposition der Einzelspektren. Unter der Voraussetzung, daß die zusammengesetzten Banden ihre Eigenschaften beibehalten, kann man sie rechnerisch aus dem Gesamtspektrum erhalten. Dies entspricht der Annahme, daß die Anwesenheit von funktionellen Gruppen im aromatischen Ring zwar die Intensität, jedoch nicht die Energie der Absorptionsbanden beeinflusst. Somit kann die Absorption im Bereich von $\lambda < 190$ nm (dies entspricht einer Energie von ca. 6,4 eV) der LE-Bande, zwischen $\lambda = 190$ nm und $\lambda = 230$ nm (Energien zwischen 6,4 eV und 5,4 eV) der Bz-Bande und für Wellenlängen mit $\lambda > 240$ nm der ET-Bande zu geordnet werden. Mathematisch läßt sich dies durch eine Summe von Gaussverteilungen darstellen [111].

$$\sum_i A_i = \sum_i \epsilon_i c_i \exp \left[- \left(\frac{2(\ln 2)^{1/2} (E - E_{0,i})}{\Delta_i} \right)^2 \right] \quad (5.2)$$

*Für eine Einführung in die Gruppentheorie siehe Anhang F auf Seite 189

Die Laufvariable i steht hier für die jeweilige Bande (LE, Bz oder ET), A_i ist die Absorption der i -ten Bande bei der Energie E , ϵ_i sind die jeweiligen molaren Exkinktionskoeffizienten und c_i die Konzentrationen der einzelnen Chromophoren. E_i ist die Energie der maximalen Absorption und Δ_i die Breite der Absorptionsbande. Die Werte für A_0 , $E_{0,i}$ und $\Delta_{0,i}$ können durch Anpassen des Drei-Banden-Modells an experimentelle Daten bestimmt werden. Kann die Absorption bei zwei verschiedenen Wellenlängen hauptsächlich jeweils einer Bande zugeordnet werden, so erhält man durch Einsetzen in Gleichung 5.2 und anschließendes Auflösen nach Δ_i :

$$\Delta_i = \sqrt{\frac{4(\ln 2)[(E_{\lambda_2} - E_0)^2 - (E_{\lambda_1} - E_0)^2]}{\ln(A_{\lambda_2}/A_{\lambda_1})}} \quad (5.3)$$

Der hier vorgeschlagene Ansatz erlaubt es durch Interpretation der UV-Spektren die Eigenschaften von NOM in natürlichen Gewässern zu bestimmen. Desweiteren können durch physikalisch-chemische Prozesse wie Adsorption, Flockung und Chlorung verursachte Veränderungen der NOM verfolgt werden. So adsorbieren natürliche organische Substanzen mit einem hohen Gehalt an substituierten aromatischen Strukturen bevorzugt an Oxiden und Hydroxiden [112, 113, 114, 115, 116, 117, 4]. Somit kann die hier beschriebene Methode auch zur Untersuchung der Wechselwirkungen von natürlicher organischer Materie und Tonmineralien verwendet werden.

Für Einzelsubstanzen gilt, daß das Verhältnis $A_{0,ET}/A_{0,Bz}$ von nicht substituiertem Benzol niedrig ist (0,027) und mit zunehmendem Grad der Substitution mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Carbonyl- und Estergruppen ansteigt. Bei Phenolen liegt der Wert für $A_{0,ET}/A_{0,Bz}$ im Bereich von 0,25 bis 0,35. Aromatische Verbindungen mit überwiegend Carbonyl-, Carboxyl- oder Estergruppen dagegen besitzen ein $A_{0,ET}/A_{0,Bz}$ -Verhältnis von deutlich über 0,4 [110]. Diese Werte sind natürlich nur Anhaltswerte und es kann nicht von einem bestimmten Wert für das Verhältnis $A_{0,ET}/A_{0,Bz}$ auf die genaue Art und den Grad der Substitution geschlossen werden. Aber es ist sicher, daß ein niedriger Wert für $A_{0,ET}/A_{0,Bz}$ auf überwiegend aliphatisch substituierte aromatische Strukturen schließen läßt und daß ein höherer Wert auf NOM hinweist, bei denen die aromatischen Ringe mehr mit Carboxyl-, Carbonyl- oder Hydroxylgruppen substituiert sind. Aus diesem Grund kann das Verhältnis von $A_{0,ET}$ zu $A_{0,Bz}$ für die Untersuchung der Wechselwirkung von NOM mit Tonmineralen durchaus informationsbringend verwendet werden [108].

Kapitel 6

Versuchsstand zur vergleichenden Quantifizierung des Stofftransports

6.1 Aufbau

Für die Durchführung der Experimente zum Transport von organischen Substanzen wurde ein Versuchsstand aufgebaut (Abbildung 6.1), bei dem es möglich ist, bis zu 5 verschiedene Säulen einzubauen, die über die 6-Wege-Ventile V2 und V3 für die jeweiligen Experimente ausgewählt werden können. Als Detektoren stehen Durchflußmeßzellen zur Quantifizierung der UV-Absorption (Gamma Analysentechnik LCD-500, Hewlett Packard 1100 Series), der Fluoreszenz (Hewlett Packard HP 1045 A, Linear Fluor LC304) sowie der elektrischen Leitfähigkeit (WTW LDM/S), ausgewählter Ionen (ionenselektive Elektroden ISE, Fluka) und des pH-Werts (Ingold) zur Verfügung. Viele organische Stoffe können weder mit Hilfe der UV-Absorption noch mit der Fluoreszenz detektiert werden. Aus diesem Grund wurde ein Detektor für die kontinuierliche Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) entwickelt. Im Gegensatz zu dem von Huber et al. beschriebenen System mit Dünnfilmreaktor [118] ist der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Detektor mit Kapillarreaktor einfacher im Aufbau und somit kostengünstiger. Aufgrund des kleineren Volumens des Kapillarreaktors gegenüber dem des Dünnfilmreaktors ist die Dispersion deutlich geringer und somit ist der Einsatz von analytischen Säulen für die Größenausschlußchromatographie möglich. Dies führt zu einer Reduzierung der Ana-

lysenzeit. Da eine Verunreinigung des Eluenten mit organischen Substanzen zu einem sehr schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis des DOC-Detektors führen würde, wird der Eluent in einem UV-Durchflußreaktor R1 bestrahlt. Die Aufenthaltszeit in diesem Reaktor beträgt ca. 17 h. Mit Hilfe des Autosamplers (Gilson Abimed, Model 231 BIO with Dilutor 401) können Proben mit einem Volumen von bis zu 2000 μL aufgegeben werden. Desweiteren kann durch Umschalten des Ventils V1 der Eluent gewechselt und somit Sprungfunktionen aufgegeben werden. Alle Signale der Detektoren werden über eine A/D-Wandlerkarte auf einem PC aufgezeichnet. Als Software für die Steuerung des Autosamplers sowie für die Aufzeichnung der Detektorsignale wird LABTECH der Firma Laboratories Technology Corporation verwendet.

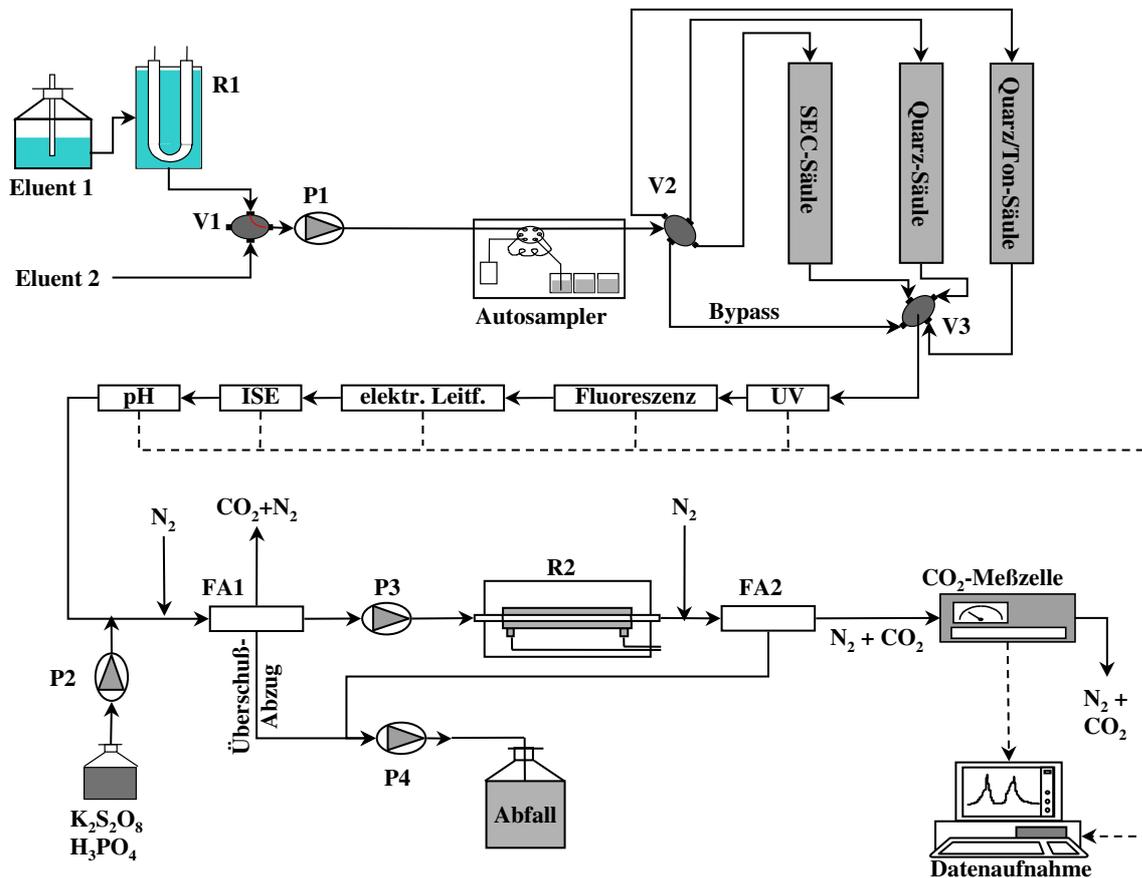


Abbildung 6.1: Aufbau des Versuchsstands: R1 Nullwasserreaktor für Eluenten, R2 UV-Kapillarreaktor, P1 und P2 HPLC-Pumpen, P3 und P4 Peristaltik-Pumpen, FA1 und FA2 Flüssigkeitsabscheider, V1 bis V3 Mehrwegeventile

6.2 DOC-Detektor

6.2.1 Aufbau und Funktion

Um gelöstes Hydrogenkarbonat aus dem Eluentenstrom zu entfernen, wird der pH-Wert durch kontinuierliche Zugabe von verdünnter Phosphorsäure auf ca. 1,5 abgesenkt, so daß das Hydrogenkarbonat zu CO_2 reagiert. Zusammen mit der Säure wird auch das Oxidationsmittel ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) für die spätere Oxidation der organischen Substanzen zugegeben. Anschließend wird dem Flüssigkeitsstrom ein Stickstoffstrom zugeführt, um das CO_2 im Gasstrom auszutreiben. Um eine möglichst vollständige Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs (IC) zu erreichen, ist es wichtig, daß die Zugabepunkte von Säure und Stickstoff nicht zu nahe beieinander liegen. Nur so kann eine vollständige Umsetzung des Hydrogenkarbonats zu CO_2 erfolgen. Im sich anschließenden Flüssigkeitsabscheider FA1 werden Gas- und Flüssigkeitsstrom voneinander getrennt und ein Teil des Flüssigkeitsstroms wird mit Hilfe einer Peristaltikpumpe durch den UV-Kapillarreaktor R2 weiter gefördert. Hier werden die organischen Substanzen photochemisch mit UV-Licht und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxidiert. Das CO_2 wird mittels eines Stickstoffstromes ausgetrieben. Um ein möglichst hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wird der im Gasstrom enthaltene Wasserdampf in einer Kühleinheit entfernt. Anschließend wird der CO_2 -Gehalt des Gasstromes in einem NIR-Gas-Analyzer (Ultramat 3, Siemens) kontinuierlich gemessen.

6.2.2 Entfernung des anorganischen Kohlenstoffes

Für die vollständige Entfernung des zu CO_2 umgewandelten Hydrogencarbonats ist eine große Oberfläche zwischen Gas- und Flüssigkeitsstrom erforderlich. Aus diesem Grund wurde ein Entgasungsmodul entwickelt, in dem der Eluentenstrom in einem N_2 -Strom zerstäubt und anschließend wieder aufgefangen und zum UV-Reaktor gepumpt wird (siehe Abbildung B.1 auf Seite 156). Als Material wurde Plexiglas ausgewählt. Im Betrieb hat sich herausgestellt, daß die Tropfen schon im oberen Bereich des Kollektors nach ca. 5 mm auf die Wände treffen und sich ein Flüssigkeitsfilm ausbildet. Hierbei hat sich erwiesen, daß eine leicht raue Oberfläche optimal für die Ausbildung des Flüssigkeitsfilms ist. Wird die Oberfläche des Kollektors poliert, so bleiben die Flüssigkeitstropfen an der Oberfläche bis zum Erreichen einer gewissen Größe hängen. Dieser stoßweise Transport des Eluenten und der Probe führt zum einen zu einer erhöhten Dispersion und zum anderen dazu, daß immer wieder Gasblasen zum UV-Reaktor und zum CO_2 -Detektor gelangen. Die Folge ist

ein erhöhtes Rauschen. Um die Effizienz des Entgasungsmoduls zu untersuchen, wurde Karlsruher Leitungswasser (KAWA) nach einer Filtration durch einen Polycarbonatfilter mit einer Porenweite von $0,2 \mu\text{m}$ injiziert. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis dieser Messung im Vergleich zu der Messung einer Probe mit $0,5 \text{ mg/L}$ Kohlenstoff in Form von Kaliumhydrogenphthalat (KHP). Die Messung des Leitungswassers wurde bei ausgeschaltetem UV-Kapillarreaktor durchgeführt, so daß der organisch gebundene Kohlenstoff nicht zu CO_2 oxidiert wurde und somit keinen Einfluß auf das Meßergebnis hatte. Karlsruher Leitungswasser enthält 55 mg/L bis 60 mg/L Kohlenstoff in Form von Hydrogenkarbonat [119]. Eine Auswertung der Peakfläche für die Leitungswasserprobe ergibt eine Konzentration von $0,1 \text{ mg/L}$ Carbonat-Kohlenstoff, der im Entgasungsmodul offensichtlich nicht entfernt wurde. Bei Messungen von kalkarmen Wasserproben, z.B. Proben aus dem Hohlohsee, kann der Fehler der DOC-Bestimmung, der durch die nicht ganz vollständige Entfernung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs verursacht wird, vernachlässigt werden. Dies ist auch bei der Aufnahme von Chromatogrammen der Fall, da aufgrund der starken Verdünnung der Probe mit dem Eluenten (ca. Faktor 25) die Konzentration des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs so weit verringert wird, daß er vollständig entfernt werden kann.

6.2.3 Nachweisgrenze und Reproduzierbarkeit

Die Bestimmung der Nachweisgrenze wurde nach DIN 32645 mit der Kalibriermethode durchgeführt. Als Standardsubstanz wurde Kaliumhydrogenphthalat verwendet. Es wurden 6 Proben mit einer auf den Kohlenstoff bezogenen Konzentration von $0,05 \text{ mg/L}$, $0,1 \text{ mg/L}$, $0,2 \text{ mg/L}$, $0,3 \text{ mg/L}$, $0,4 \text{ mg/L}$ und $0,5 \text{ mg/L}$ angesetzt und jede Probe 6 mal injiziert. Die maximale auf den Mittelwert bezogene Standardabweichung der Peakflächen beträgt 6 %. Als Nachweisgrenze ergibt sich $0,065 \text{ mg/L C}$. Die Erfassungsgrenze beträgt $0,13 \text{ mg/L C}$ und die Bestimmungsgrenze $0,211 \text{ mg/L}$.

Für die Bestimmung der Reproduzierbarkeit der DOC-Messungen wurde eine Kalibriergerade im Konzentrationsbereich von $0,5 \text{ mg/L C}$ bis 8 mg/L C mit je 3 Proben für jede Konzentrationsstufe erstellt, wobei jede Probe einmal injiziert wurde. Für die Kalibriergerade ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von $R = 0,99986$. Die maximale auf den Mittelwert bezogene Standardabweichung der Peakflächen beträgt 6 %.

Desweiteren wurde die Reproduzierbarkeit für die Größenausschlußchromatographie von HO14 mit DOC-Detektion bestimmt. Hierfür wurden 4 Proben mit einem Volumen von 10 mL einem Vorratsbehälter mit 50 L Volumen entnommen und von jeder

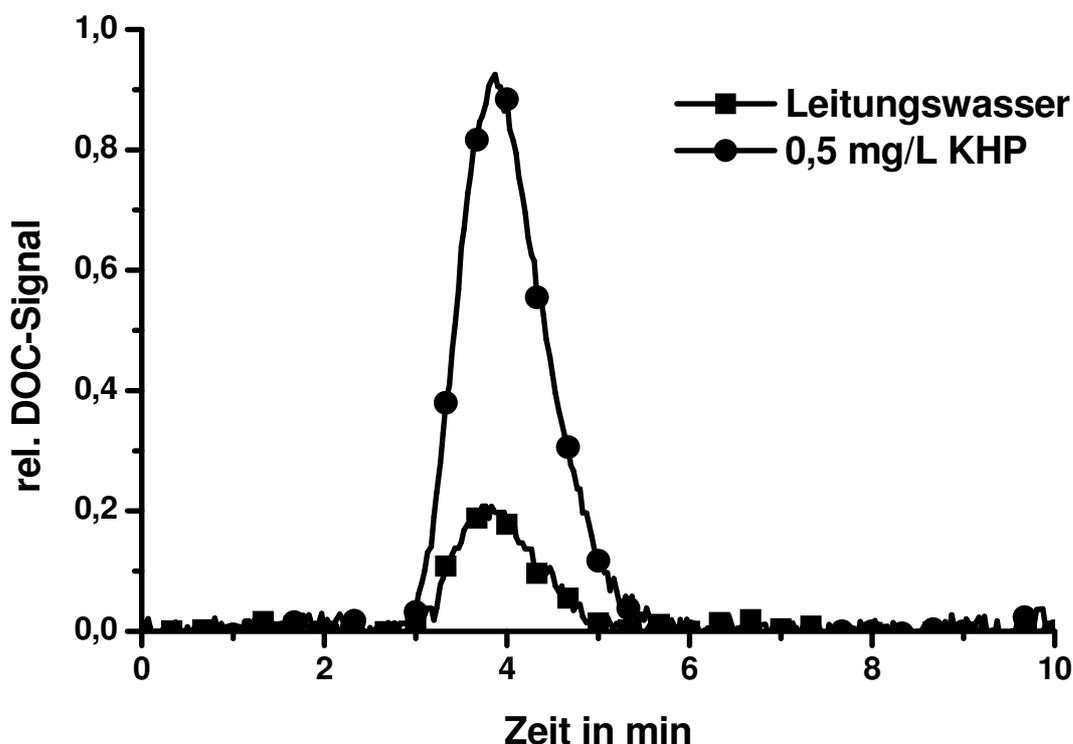


Abbildung 6.2: Effizienz der IC-Entfernung

Probe 2 Injektionen durchgeführt. Für die Flächen der Chromatogramme ergibt sich eine maximale relative Standardabweichung von 2,5 %.

6.2.4 Vergleichsmessungen

Um die Oxidationsleistung des Kapillarreaktors zu bestimmen, wurden Vergleichsmessungen durchgeführt. Dafür wurden wässrige Lösungen von Oxalsäure, Dextran, Glutaminsäure, Gerbsäure, Glukose, Harnstoff, Thioharnstoff, EDTA und Cyanursäure im Konzentrationsbereich von 0,1 mg/L bis 5 mg/L hergestellt und die Konzentrationen mit 3 verschiedenen DOC-Meßgeräten bestimmt: (1) Shimadzu TOC 5000 (thermische Oxidation am Platinkatalysator im Sauerstoffstrom), (2) Gräntzel-Dünnschicht-UV-Reaktor (photochemische Oxidation mit $K_2S_2O_8$ [118]) und (3) UV-Kapillarreaktor. Alle 3 Meßgeräte wurden mit Kaliumhydrogenphthalat, einer sehr leicht oxidierbaren Substanz, kalibriert. In Tabelle 6.1 sind die Wiederfindungsraten bezogen auf die Kohlenstoffwaage für die einzel-

nen Substanzen aufgelistet. Für relativ leicht oxidierbare Substanzen wie Oxalsäure, Glutaminsäure, Glukose, Harnstoff und EDTA konnten mit allen drei Meßgeräten Wiederfindungsraten von über 90 % erreicht werden. Es war dagegen nicht möglich, Thioharnstoff, Gerbsäure und Cyanursäure auf photochemischem Weg vollständig zu CO₂ zu oxidieren. Der Dünnfilmreaktor zeigte bei diesen Substanzen die geringsten Wiederfindungsraten, die des Kapillarreaktors lagen nur wenig darüber. Auch eine Erhöhung der Oxidationsmittelkonzentration führte nicht zu höheren Wiederfindungsraten. Versuche mit einer Braunwasserprobe (HO14) in verschiedener Verdünnung haben gezeigt, daß die Antwort des Detektors über den gesamten Meßbereich von 0,1 mg/L bis 10 mg/L Kohlenstoff linear ist. Dies war auch der Fall bei den Vergleichsmessungen. Das heißt, die unterschiedlichen Wiederfindungsraten sind nicht auf eine Sättigung des Detektors zurückzuführen, sondern auf unterschiedliche photochemische Abbauraten.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen mit Kapillar- und Dünnfilmreaktor war vor allem bei den leicht oxidierbaren Substanzen deutlich besser als die der Messungen mit dem Shimadzu TOC 5000. Bei beiden photochemisch arbeitenden Meßgeräten wird die Probe erst im Gerät mit Säure versetzt und dann das zu CO₂ umgesetzte Hydrogenkarbonat mit Stickstoff ausgetrieben. Beim Shimadzu TOC 5000 geschieht das Ansäuern und Austreiben extern. Somit ist die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination deutlich höher.

Tabelle 6.1: *Wiederfindungsraten WR bei der Durchführung der DOC-Messungen mit 3 verschiedenen DOC-Meßgeräten (Werte für Dünnfilmreaktor aus [120])*

Verbindung	Kapillarreaktor		Dünnfilmreaktor		Shimadzu TOC 5000	
	WR in %	σ in %	WR in %	σ in %	WR in %	σ in %
Oxalsäure	96,2	$\pm 20,1$	119,3	$\pm 5,8$	105,5	$\pm 19,9$
Dextran	80,9	$\pm 7,6$	91,3	$\pm 6,9$	93,2	$\pm 13,9$
Glutaminsäure	95,5	$\pm 7,2$	101,2	$\pm 5,4$	105,0	$\pm 22,0$
Gerbsäure	69,2	$\pm 7,9$	58,1	$\pm 16,2$	80,8	$\pm 23,1$
Glukose	96,7	$\pm 5,9$	106,7	$\pm 14,9$	103,5	$\pm 29,9$
Harnstoff	98,5	$\pm 3,5$	–	–	111,2	$\pm 18,3$
Thioharnstoff	48,4	$\pm 7,1$	32,7	$\pm 20,6$	111,4	$\pm 12,4$
EDTA	101,5	$\pm 9,3$	103,0	$\pm 4,8$	101,8	$\pm 7,0$
Cyanursäure	3,7	$\pm 3,0$	0	–	108,1	$\pm 6,7$

6.2.5 Einfluß von NaCl

Da der DOC-Detektor für die Größenausschlußchromatographie genutzt wird, wurde der Einfluß von NaCl auf die Oxidationsleistung überprüft. NaCl wird in der Größenausschlußchromatographie verwendet, um die Ionenstärke des Eluenten einzustellen (siehe auch Kapitel 7). Übliche Ionenstärken liegen im Bereich zwischen 0,1 mol/L und 0,6 mol/L [121]. Für diese Versuchsreihe wurden HO14-Proben mit NaCl-Konzentrationen im Bereich zwischen 0 mmol/L und 100 mmol/L angesetzt und eine DOC-Bestimmung durchgeführt. Als Eluent wurde demineralisiertes Wasser verwendet.

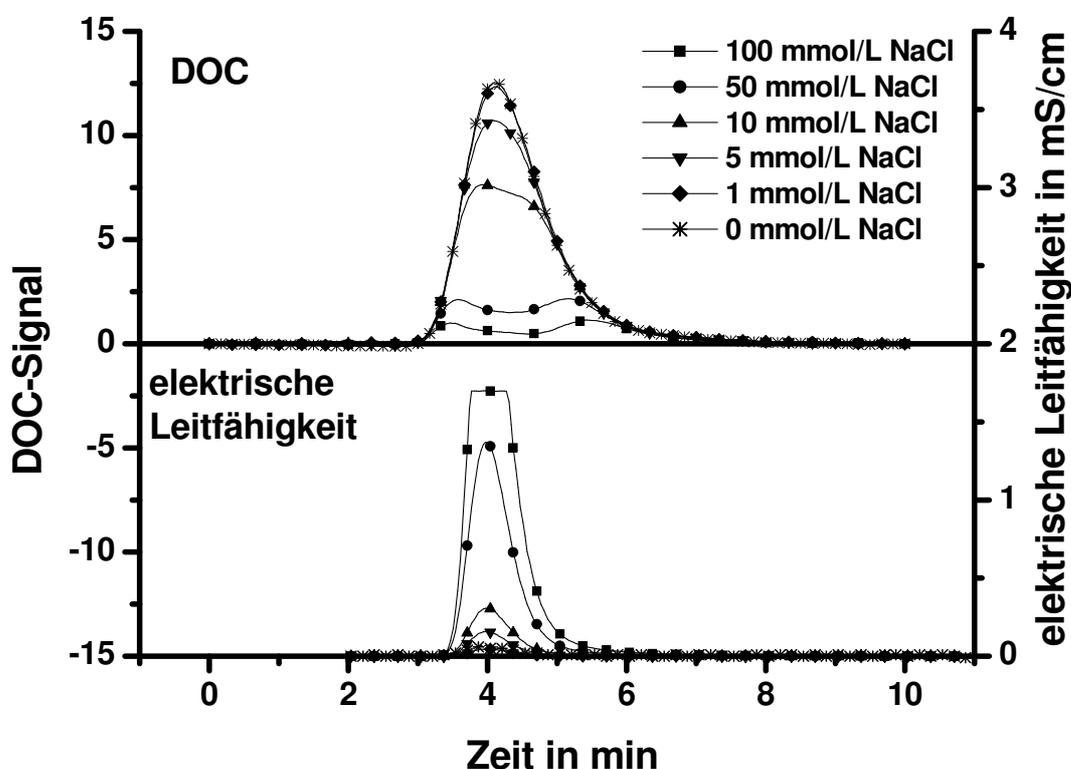


Abbildung 6.3: Einfluß der NaCl-Konzentration auf die DOC-Bestimmung von HO14

Abbildung 6.3 zeigt die DOC-Spur sowie die Spur des Detektors für die elektrische Leitfähigkeit. Die Oxidationsleistung des UV-Reaktors wird sehr stark durch die Anwesenheit des Natriumchlorids beeinflusst. Zum einen nimmt die Peakfläche des DOC-Signals mit zunehmender NaCl-Konzentration in der Probe ab. Zum anderen wird auch der Verlauf der DOC-Spur durch das NaCl verändert. Zu Beginn der Mes-

sung, wenn die NaCl-Konzentration aufgrund der Dispersion noch klein ist, steigt das Signal des DOC-Detektors an. Mit ansteigender NaCl-Konzentration im Reaktor wird die Oxidation der organischen Substanzen gehemmt und die DOC-Spur durchläuft ein lokales Minimum. Ist das Leitfähigkeitssignal wieder abgefallen, kann wieder mehr organische Substanz oxidiert werden und das DOC-Signal steigt wieder an. Dieses Verhalten wird wahrscheinlich durch die Oxidation des Chlorids zu Chlor bzw. Hypochlorit verursacht. Diese unerwünschte Reaktion steht in Konkurrenz mit der gewünschten Oxidation der organischen Substanzen zu CO_2 . Aufgrund des Überangebots an Chlorid dominiert diese Reaktion und eine vollständige Oxidation der NOM kann erst ablaufen, wenn die NaCl-Konzentration wieder abgefallen ist.

Der Einfluß des NaCl macht deutlich, daß bei der Analyse von Gewässerproben, besonders bei Meerwasserproben, der Salzgehalt eine große Rolle spielen kann und bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muß.

Kapitel 7

Stofftrennung mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie

Für die Bestimmung der Molekülmassenverteilungen von Makromolekülen mit einer definierten Struktur wie z.B. Proteine, Polysaccharide und Polyethylenglykol ist die Größenausschlußchromatographie eine weitverbreitete und akzeptierte Methode [122, 123, 124]. Die Übertragbarkeit auf das Gebiet der Huminstoffforschung ist jedoch umstritten und es ist fraglich, ob die mit dieser Methode erhaltenen Molekülmassenverteilungen der Realität entsprechen [125, 126, 127]. Es ist bekannt, daß spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Gel und den Probenbestandteilen auftreten können. Die wichtigsten dieser Wechselwirkungen sind Ionenaustausch- und Ionenausschlußvorgänge, hydrophobe Wechselwirkungen (van der Waals) sowie intramolekulare Abstoßung [122, 128]. Bei hohen Ionenstärken überwiegen die hydrophoben und bei niedrigen dominieren die elektrostatischen Wechselwirkungen. Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Suche nach dem besten Kompromiß zwischen diesen beiden gegenläufigen Effekten. Einige Forschergruppen schlagen Ionenstärken im Bereich von 0 bis 0,04 mol/L vor [129, 130, 131, 132], andere wiederum bevorzugen Ionenstärken über 0,1 mol/L [121, 104]. Da es erwartungsgemäß keinen optimalen Eluenten für alle Trennprobleme gibt, ist es notwendig, umfassende Untersuchungen mit definierten Modellsubstanzen unter den Bedingungen durchzuführen, die auch während der Trennung der Probe vorliegen. Perminova et al. [133] haben versucht, bestimmte Eigenschaften organischer Substanzen, z.B. den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten, den Gehalt an Carboxylgruppen je Molekül oder Elementverhältnisse (C/H, C/O, Verteilung der Sauerstoffatome auf Phenol- und Carboxylgruppen, N- und S-Gehalt) mit ihren k_D -Werten zu korrelieren, um so ein universell anwendbares Modell für die Molekülmassenverteilungen von Huminstoffen zu

erhalten. Während zwischen dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und den k_D -Werten nur eine geringe Korrelation bestand, führte der auf den Elementverhältnissen basierende Ansatz zu besseren Ergebnissen. Leider zeigt jedoch schon der Vergleich der k_D -Werte von Salicylsäure und 4-Hydroxy-Benzoesäure, welche die selben Elementverhältnisse haben, die Grenzen dieses Ansatzes. Auch bei Verwendung von Gelen auf Silikatbasis können spezifische Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden. Chin et al. [66, 104] konnten zeigen, daß sich zwar die ionischen Wechselwirkungen bei Verwendung von Eluenten mit einer Ionenstärke über 0,1 mol/L nahezu vollständig unterdrücken lassen, leider machen sie keine Angaben über hydrophobe Wechselwirkungen. Pelekani et al. [134] verglichen Molekülmassenverteilungen, die mit der Größenausschlußchromatographie bestimmt wurden, mit Werten, die mit einer unabhängigen Methode, der Fluß-Feld-Fluß-Fraktionierung, gemessen wurden. Hierbei stellte sich heraus, daß die mit zwei voneinander unabhängigen Methoden bestimmten Verteilungen zwar im selben Größenbereich liegen, daß aber auch bei Verwendung von Gelen auf Silikatbasis spezifische Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen werden können.

Da die Adsorption von Huminstoffen an Tonminerale mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie untersucht wurden und sich eine Interpretation der erhaltenen Chromatogramme auf der Basis des bisherigen Stand des Wissens als schwierig herausstellte, wurden einige grundlegende Versuche durchgeführt. Zum einen wurde der Einfluß einiger funktioneller Gruppen auf das Elutionsverhalten untersucht. Zum anderen wurden die Eigenschaften der Huminstoffe durch Bestrahlung mit UV-Licht, Ozonung und alkalischer Hydrolyse verändert und mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie untersucht. Da hierbei die veränderten Eigenschaften aufgrund der bekannten Reaktionen sehr gut abgeschätzt werden können, ist es möglich,

7.1 Einfluß der funktionellen Gruppen auf das Elutionsverhalten

Um diese Wechselwirkungen besser zu verstehen, wurde der Einfluß einiger funktioneller Gruppen wie Hydroxyl-, Carboxyl- und Aminogruppen in Einzelsubstanzen auf ihr Elutionsvolumen systematisch untersucht. Dazu wurden die Elutionsvolumina verschiedener Alkohole, Mono- und Dicarbonsäuren, aromatischer Carbonsäuren sowie von Aminosäuren bestimmt. Desweiteren sollte untersucht werden, inwieweit Ionenstärkedifferenzen zwischen Probe und Eluent das Elutionsverhalten der Probe beeinflussen. Aus der Literatur ist bekannt, daß Ionenstärkedifferenzen zwischen

Probe und Eluent zu Artefakten führen können und aus diesem Grund vermieden werden sollten [125, 126, 135, 136]. Da es bei Gewässerproben im allgemeinen nicht möglich ist, die Ionenstärken von Probe und Eluent identisch zu machen, wurde untersucht, inwieweit die auftretenden Effekte für Aussagen über die Struktur von natürlichen organischen Substanzen genutzt werden können. Die Kombination der Größenausschlußchromatographie mit einem Multi-Detektor-System (UV-Absorption, Fluoreszenz, elektrische Leitfähigkeit und gelöster organischer Kohlenstoff) kann für die Interpretation von Größenausschlußchromatogrammen von natürlichen organischen Substanzen hilfreich sein.

7.1.1 Alkohole

In Abbildung 7.1 sind die Chromatogramme der Alkohole Methanol, Ethanol, 2-Propanol, 1-Butanol und 1-Hexanol dargestellt. Abbildung 7.1a zeigt die Ergebnisse der Versuche, bei denen die Ionenstärke der Probe der des Eluenten angepaßt wurde, Abbildung 7.1b die der Versuche bei denen die Ionenstärke der Probe deutlich geringer war als die des Eluenten. Es ist klar zu sehen, daß in beiden Fällen die attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Gel und der Probe mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül zunimmt. Die Ionenstärkedifferenzen scheinen keinen Einfluß auf das Elutionsvolumen der Alkohole zu haben.

In den hier beschriebenen Versuchen wurde ein wäßriger Phosphatpuffer als Eluent verwendet, d.h. das Permeationsvolumen V_t ist das den Wassermolekülen zur Verfügung stehende Volumen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden genutzt, um das Permeationsvolumen zu bestimmen. In Abbildung 7.1b ist bei ca. 46 mL ein deutliches Absinken der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten. Dies entspricht offensichtlich dem Elutionsvolumen des Wassers der Probe. Methanol, welches oft für die Bestimmung des Permeationsvolumens verwendet wird, hat ein deutlich größeres Elutionsvolumen als Wasser. Dieser Vergleich zeigt, daß auch Methanol, eine sehr gut wasserlösliche Verbindung, von dem Gel aufgrund von Adsorption stärker retardiert wird als erwartet. Somit entspricht das Elutionsvolumen von Methanol nicht dem Permeationsvolumen einer Größenausschlußsäule.

7.1.2 Alkansäuren

Das Elutionsvolumen von Monocarboxylsäuren wird im Gegensatz zu dem von Alkoholen sehr stark durch unterschiedliche Ionenstärken von Eluent und Probe be-

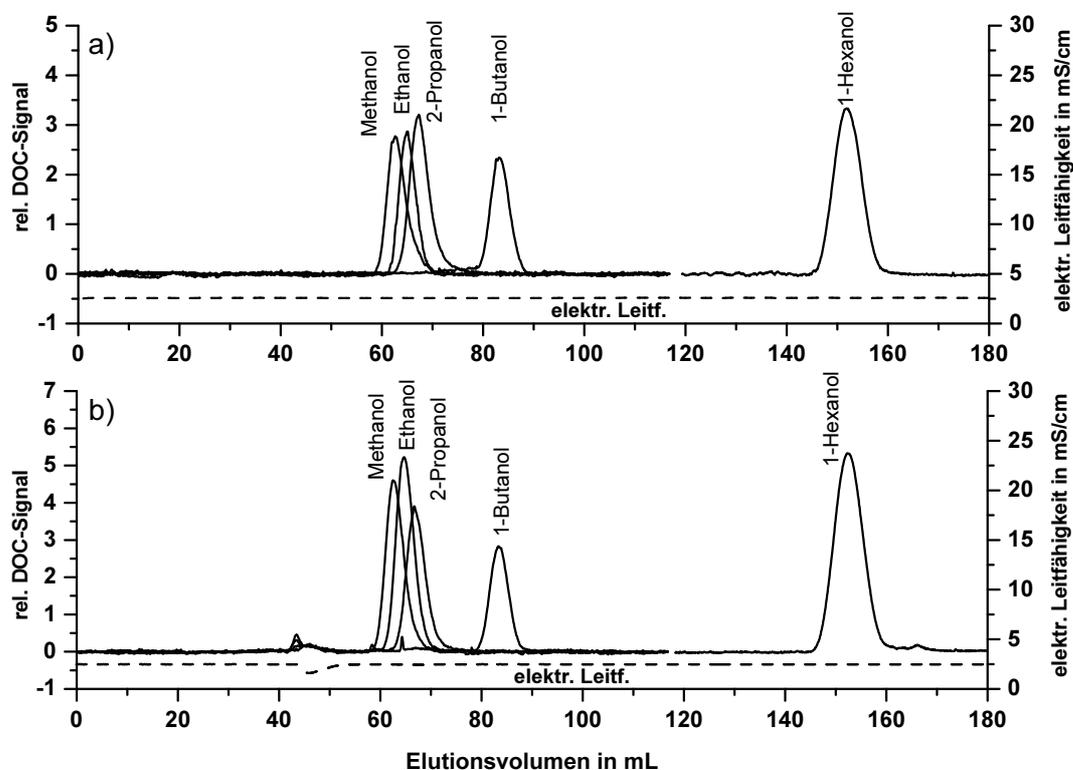


Abbildung 7.1: SEC-Chromatogramme von Alkoholen: a) Ionenstärke von Probe und Eluent wurde angeglichen b) Ionenstärke von Probe und Eluent wurde nicht angeglichen

einflußt (Abbildung 7.2). Wie auch bei den Alkoholen hängt das Elutionsvolumen von der Anzahl der Kohlenstoffatome ab und langkettige Carbonsäuren eluieren deutlich später als kurzkettige. Vergleicht man das Elutionsvolumen von Alkoholen und Carbonsäuren mit gleicher Anzahl an Kohlenstoffatomen, so fällt auf, daß die Carbonsäure vor dem entsprechenden Alkohol eluiert. Aus diesem Grund muß davon ausgegangen werden, daß das Elutionsverhalten der Carbonsäuren außer durch hydrophobe Wechselwirkungen auch durch Ionenausschluß beeinflußt wird. Die Ionenstärke von 46 mmol/L reicht somit nicht aus, um das Oberflächenpotential des Gels ausreichend abzuschirmen.

Wird die Ionenstärke der Probe nicht an die des Eluenten angepaßt (Abbildung 7.2b), eluieren die Carbonsäuren deutlich früher. Wegen der Verdünnung des Eluenten durch das Wasser der Probe überwiegt die elektrostatische Abstoßung zwischen Gel und Probe und die Carbonsäuren können nicht mehr in die Poren des Gels diffundieren. Aus diesem Grund eluieren sie vorzeitig. Im Chromatogramm der Ca-

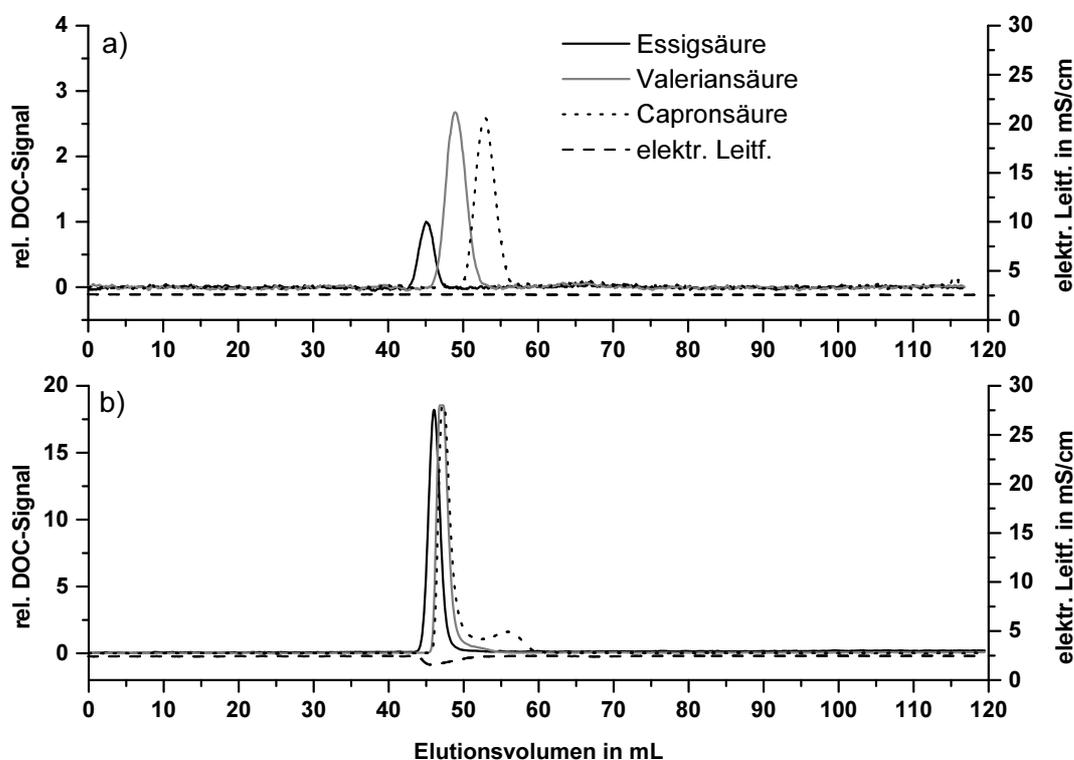


Abbildung 7.2: SEC-Chromatogramme von Alkansäuren: a) Ionenstärke von Probe und Eluent wurde angeglichen b) Ionenstärke von Probe und Eluent wurde nicht angeglichen

pronsäure (Hexansäure) tritt ein zweiter Peak auf. Dies ist wahrscheinlich darauf zurück zu führen, daß im hinteren Bereich der Probenzone die Probe schon ausreichend mit dem Eluenten durchmischt ist und somit die elektrostatischen Wechselwirkungen schwächer sind. Dies führt zu einer Retardierung dieses Probenteils aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen. Versuche mit verschiedenen Injektionsvolumina haben gezeigt, daß dieser Effekt mit abnehmendem Injektionsvolumen kleiner wird. Ist der Durchmischungsvorgang von Probenzone und Eluent schnell genug, wie es bei kleinen Injektionsvolumina der Fall ist, kann das Auftreten des zweiten Peaks vermieden werden.

Dicarbonsäuren wie z.B. Oxalsäure, Malonsäure, DL-Aepfelsäure und Bernsteinsäure werden kaum durch Ionenstärkedifferenzen zwischen Eluent und Probe beeinflußt (Tabelle C.1, Seite 177). Ihr Elutionsvolumen ist deutlich kleiner als das der Monocarbonsäuren und auch kleiner als das des Wassers der Probenzone. Aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte werden sie von dem Gel abgestoßen und können

nur wenig in die Poren diffundieren. Die vorhandene Ionenstärke von 46 mmol/L reicht nicht aus, um Ionenausschlußeffekte vollständig zu unterdrücken.

Der Einfluß weiterer funktioneller Gruppen auf das Elutionsvolumen von Carbonsäuren wurde am Beispiel von Glykol- und Oxamidsäure untersucht. Die zusätzliche Hydroxyl- bzw. Amidgruppe führt zu einer späteren Elution im Vergleich zur Essigsäure. Die Tatsache, daß die beiden Substanzen früher eluieren, wenn die Ionenstärke der Probe nicht angeglichen wird, zeigt, daß die Carboxylgruppen die Wechselwirkungen dominieren.

7.1.3 Aromatische Carbonsäuren

Das Elutionsverhalten von aromatischen Carbonsäuren wird sehr stark durch die Wechselwirkungen des aromatischen Rings mit dem Gel beeinflusst (Abbildung 7.3). Während Phthalsäure wegen der beiden Carboxylgruppen und der damit verbundenen hohen Ladungsdichte ein Elutionsvolumen von nur 40 mL hat, eluieren Benzoesäure und Salicylsäure deutlich später. Vor allem bei der Salicylsäure dominieren die hydrophoben Wechselwirkungen, da die Ladung der Carboxylgruppe durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbildung mit der sich in ortho-Position befindenden Hydroxylgruppe abgeschirmt wird. Die stark retardierende Wirkung des aromatischen Rings ist wahrscheinlich auf Wechselwirkungen mit den Ethergruppen der Gelmatrix zurückzuführen [137]. So haben z.B. Phenol, Resorcin und Brenzkatechin Elutionsvolumina von über 240 mL. Dies deutet auf sehr starke attraktive Wechselwirkungen mit dem Gel hin.

7.1.4 Aminosäuren

Eine Methode zur Auswertung von Größenausschlußchromatogrammen wurde von Huber et al. vorgestellt [118]. Nach diesem Vorschlag sind die Fraktionen mit einem Elutionsvolumen über 46 mL zu einem großen Teil aus Proteinen, Aminosuktern und Aminosäuren zusammen gesetzt. Diese Substanzgruppen spielen eine wichtige Rolle vor allem bei Untersuchungen von Kläranlagenabläufen. Janel et al. [138] waren in der Lage, Aminosäuren und Kohlenhydrate nach Säure-Hydrolyse von Huminstoffen nachzuweisen. Aus diesem Grund wurde das Elutionsvolumen einiger Aminosäuren bestimmt. Die Strukturformeln sowie Zahlenwerte für die isoelektrischen Punkte (pH_i -Werte) und Elutionsvolumina aller Aminosäuren sind in Anhang C.7 auf Seite 178ff aufgeführt. Im Gegensatz zu den reinen Carbonsäuren wird das

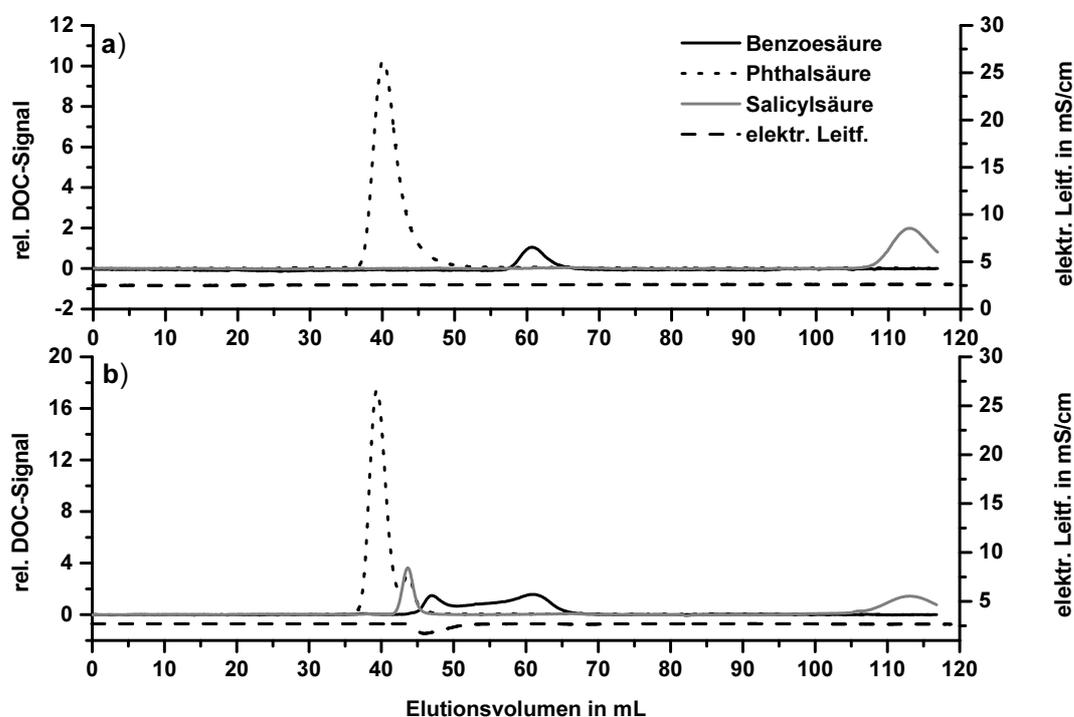


Abbildung 7.3: SEC-Chromatogramme von aromatischen Carbonsäuren: a) Ionenstärke von Probe und Eluent wurde angeglichen b) Ionenstärke von Probe und Eluent wurde nicht angeglichen

Elutionsvolumen der Aminosäuren kaum von Ionenstärkedifferenzen zwischen Probe und Eluent beeinflusst. Abbildung 7.4 zeigt den Zusammenhang zwischen pH_i -Wert und Elutionsvolumen der untersuchten Aminosäuren. Von Glutaminsäure bis Arginin nimmt das Elutionsvolumen mit steigendem pH_i -Wert zu. Bei Glutaminsäure dominiert der Ionenausschluß aufgrund der negativen Ladung ($pH_i = 3,24$), wobei bei Arginin wegen der positiven Ladung der Guanidylgruppe ($pK_S = 12,84$) der Ionenaustausch überwiegt. Tyrosin und Phenylalanin eluieren deutlich später, als es aufgrund ihrer pH_i -Werte zu erwarten ist. Dies ist auf spezifische Wechselwirkungen der aromatischen Strukturen dieser beiden Aminosäuren mit den Ethergruppen des Gels zurückzuführen. Wie auch bei den aromatischen Carbonsäuren sowie den Phenolen führt dies zu einer starken Retardierung.

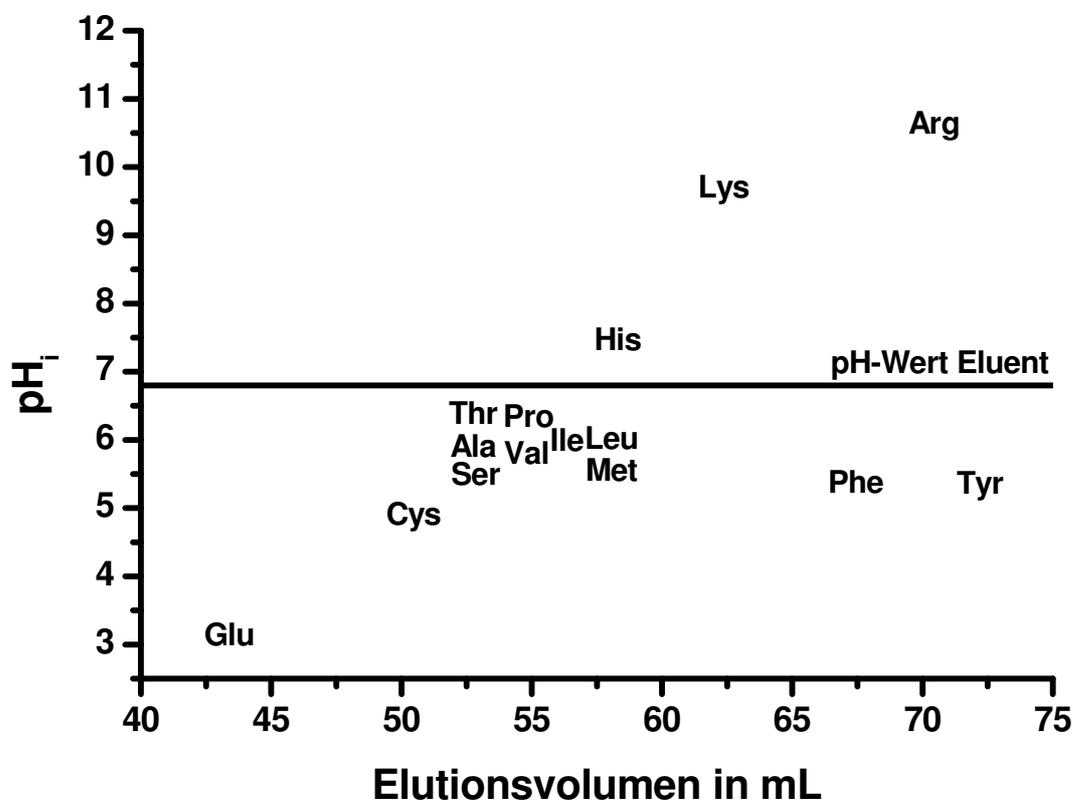


Abbildung 7.4: Zusammenhang zwischen pH_i -Wert und Elutionsvolumen der untersuchten Aminosäuren

7.1.5 Einfluß des Gelgerüsts

Die Versuche mit einer Säulenpackung auf Silikatbasis haben gezeigt, daß bei diesen Gelen hydrophobe Wechselwirkungen zwar geringer als bei einem Gel auf Polymerbasis sind, sie aber nicht ausgeschlossen werden können. Das Elutionsvolumen von Alkoholen nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu. Es steigt von Methanol mit einem Elutionsvolumen von 16,8 mL über 2-Propanol ($V_e = 18,7\text{mL}$) bis zu 1-Butanol mit $V_e = 26,5\text{mL}$. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Ionenstärken des Eluenten lassen sich Ionenausschlußeffekte nicht unterdrücken, wie das Beispiel Essigsäure mit $V_e = 17\text{mL}$ zeigt. Phenol und Brenzkatechin eluieren bei 24,8 mL bzw. bei 22,8 mL. Die Elutionsreihenfolge korreliert mit ihren $\log k_{OW}$ -Werten von 1,46 für Phenol und 0,95 für Brenzkatechin [139].

7.2 Einfluß der Ionenstärke

7.2.1 Ionenstärkedifferenzen zwischen Probe und Eluent

Die Abbildungen 7.5 und 7.6 zeigen die Effekte, die auftreten, wenn die Ionenstärken von Eluent und Probe nicht übereinstimmen. Der Fall, daß die Ionenstärke der Probe deutlich kleiner als die des Eluenten ist, tritt vor allem bei Süßwasserproben auf. Wird die Ionenstärke nicht durch Zugabe von Phosphatpuffer angehoben, so bewegt sich während eines Chromatographierlaufs eine Zone geringerer Leitfähigkeit bzw. geringerer Ionenstärke durch die Säule. Dieser Ionenstärkeabfall führt dazu, daß die elektrostatische Abstoßung zwischen dem negativ geladenen Gel und den Bestandteilen der Probe, die ebenfalls eine negative Ladung tragen, ein Diffundieren dieser Bestandteile in die Poren des Gels behindert. Die Auswirkung dieses Effektes ist in Abbildung 7.5 sehr gut zu sehen.

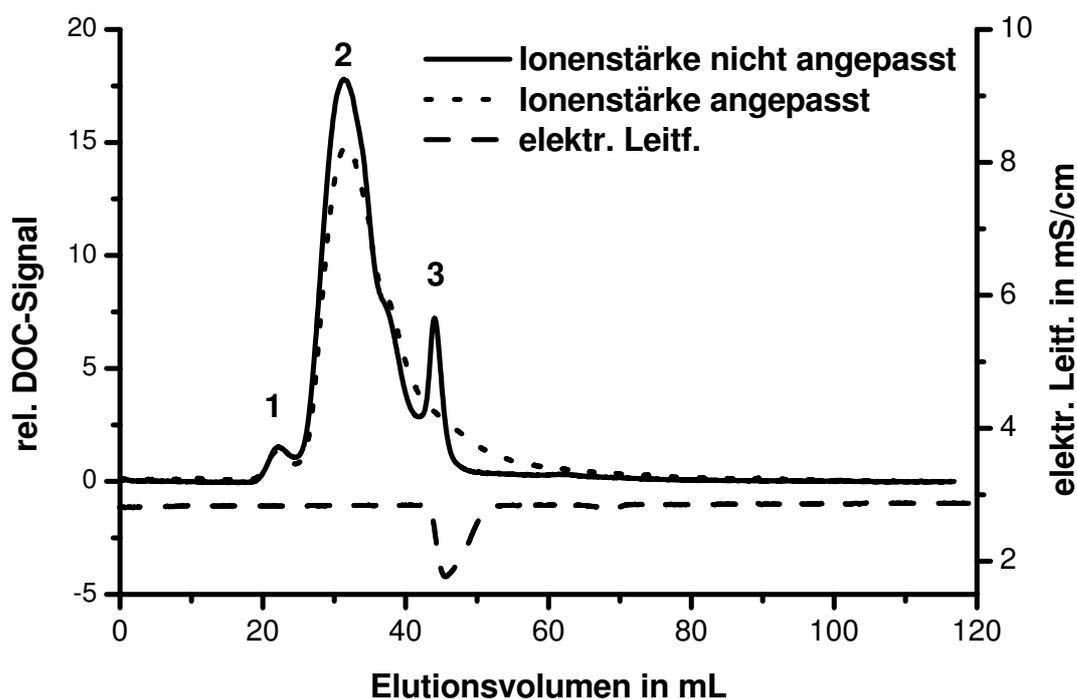


Abbildung 7.5: *Einfluß der Ionenstärkedifferenz zwischen Probe und Eluent: Ionenstärke der Probe nicht angepasst (—) und Ionenstärke angepasst (---) mit Leitfähigkeitsspur (···) der nicht angepassten Probe*

Hier sind die DOC-Chromatogramme jeweils einer Probe (HO14) mit und ohne Angleichung der Ionenstärke sowie die Spur der elektrischen Leitfähigkeit der nicht angeglichenen Probe aufgetragen. Die Leitfähigkeit kann als Maß für die in der Säule vorliegende Ionenstärke angesehen werden. Während die Gesamtflächen der beiden Chromatogramme mit 194 Flächeneinheiten (Ionenstärke nicht angeglichen) und 192 Flächeneinheiten (Ionenstärke angeglichen) praktisch gleich groß sind, ist die Verteilung der Probe auf die einzelnen Fraktionen stark unterschiedlich. Die Fraktion 1 mit einem Elutionsvolumen von 22 mL wird nicht durch die Ionenstärkedifferenzen beeinflusst. Bei den Fraktionen 2 und 3 mit einem Elutionsvolumen von 32 mL bzw. 44 mL dagegen ist eine deutliche Verschiebung zu erkennen. Die lang auslaufende Flanke der Fraktion 2 der aufgepufferten Probe wird durch die Zone geringerer Leitfähigkeit sehr stark verkürzt. Fraktion 3 eluiert zu Beginn des Leitfähigkeitsabfalls, d.h. die Zone niedriger Leitfähigkeit verhindert ein langsames Eluieren dieser Fraktion. Dadurch ergibt sich eine Konzentrationsüberhöhung, die zum einen als Fraktion 3 im Chromatogramm der nicht aufgepufferten Probe detektiert wird und zum anderen eine größere Peakhöhe der Fraktion 2 verursacht. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die Substanzen in Fraktion 3 Carbonsäuregruppen besitzen. Die

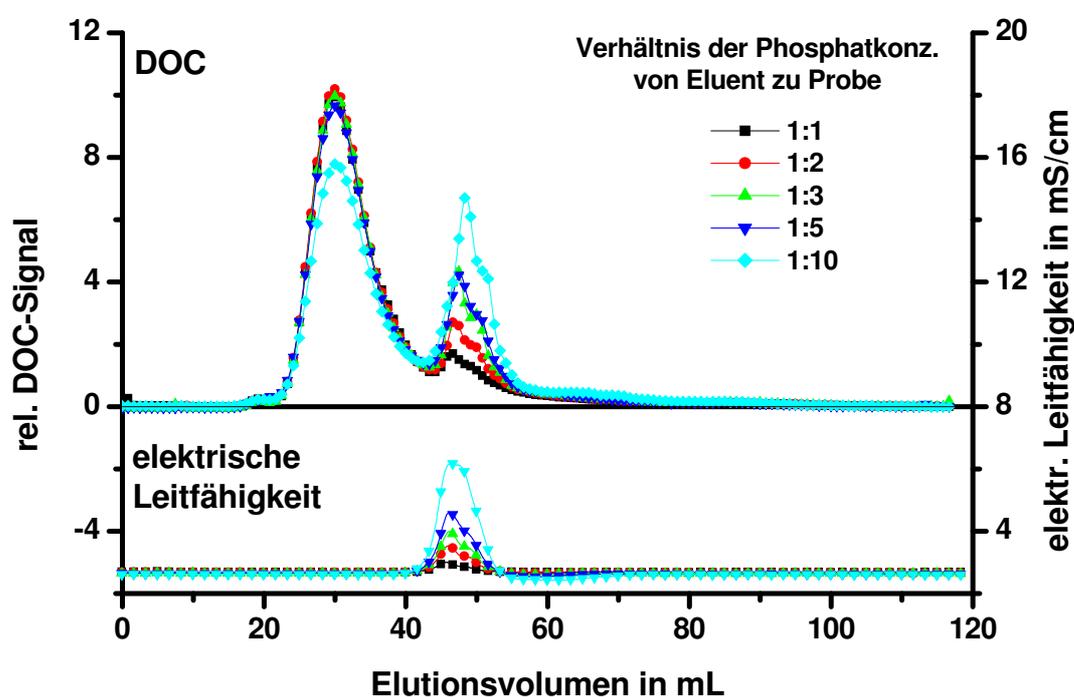


Abbildung 7.6: Einfluß der Ionenstärkedifferenz zwischen Probe und Eluent: Ionenstärke der Probe > Ionenstärke des Eluenten

Fläche der Fraktion 2 der aufgepufferten Probe beträgt ca. 75 % der Fläche der Fraktion 2 der nicht aufgepufferten Probe, d.h. ca. 25 % der in Fraktion 2 eluierenden Substanzen der nicht aufgepufferten Probe besitzen eine deutlich höhere Ladungsdichte, da sie durch den Leitfähigkeitsabfall früher eluieren.

Diese Annahme wird auch durch die in Abbildung 7.6 dargestellten Chromatogramme unterstützt. Um den Einfluß einer zu hohen Phosphatkonzentration in der Probe zu bestimmen, wurden 5 Proben (HO14) gemessen, bei denen das Verhältnis der Phosphatkonzentration von Eluent zu Probe im Bereich von 1:1,1 bis 1:10 eingestellt war. Mit zunehmender Phosphatkonzentration nimmt die Fraktion mit einem Elutionsvolumen von 32 mL ab und die mit einem Elutionsvolumen von ca. 47 mL zu. Zusammen mit der Fraktion bei 47 mL eluiert auch das überschüssige Phosphat aus der Probe. In dieser Zone sind die elektrostatischen Wechselwirkungen deutlich schwächer und somit können Substanzen mit einer hohen Ladungsdichte noch in kleine Poren diffundieren und werden dadurch länger retardiert. Das heißt, entweder besitzen diese Substanzen eine kleine Molare Masse oder sie besitzen neben den Carbonsäuren noch Strukturen die eine starke hydrophobe Wechselwirkung mit dem Gel eingehen, also z.B. aromatische Strukturen. Auch die Interpretation der Fluoreszenzmessungen lassen diesen Schluß zu (Abschnitt 7.3).

7.2.2 Variation der Ionenstärke des Eluenten

In einem weiteren Experiment wurde untersucht, inwieweit sich die Chromatogramme von NOM verändern, wenn die Ionenstärke des Eluenten erhöht wird. Hierfür wurde zum einen eine Probe (HO14) unter Standardbedingungen ($I_{\text{Eluent}} = 62 \text{ mmol/L}$) und eine weitere Probe (HO14) mit $I_{\text{Eluent}} = 124 \text{ mmol/L}$ gemessen. Bei beiden Proben wurde die Ionenstärke der des Eluenten angepaßt. Für die Bestimmung der Permeationsvolumina unter den jeweiligen Bedingungen wurde Wasser injiziert und der Abfall der Leitfähigkeit detektiert. Abbildung 7.7 zeigt die Ergebnisse dieses Versuchs. In der oberen Hälfte sind die DOC-Spuren dargestellt, während in der unteren Hälfte die entsprechenden Leitfähigkeitsspuren abgebildet sind. Durch die Verdoppelung der Ionenstärke von 62 mmol/L auf 124 mmol/L erhöht sich das Permeationsvolumen der Säule nur geringfügig um 1 mL von 46 mL auf 47 mL. Somit ist die Veränderung der Porengröße des Gels aufgrund der höheren Ionenstärke vernachlässigbar im Vergleich zu den Veränderungen der spezifischen Wechselwirkungen. Die Peakflächen der beiden Chromatogramme sind mit 162 Flächeneinheiten und 161 Flächeneinheiten praktisch gleich groß, d.h. durch die Erhöhung der Ionenstärke des Eluenten tritt keine irreversible Adsorption an das Gel auf. Die Erhöhung der Ionenstärke des Eluenten führt zu einer Verbreiterung

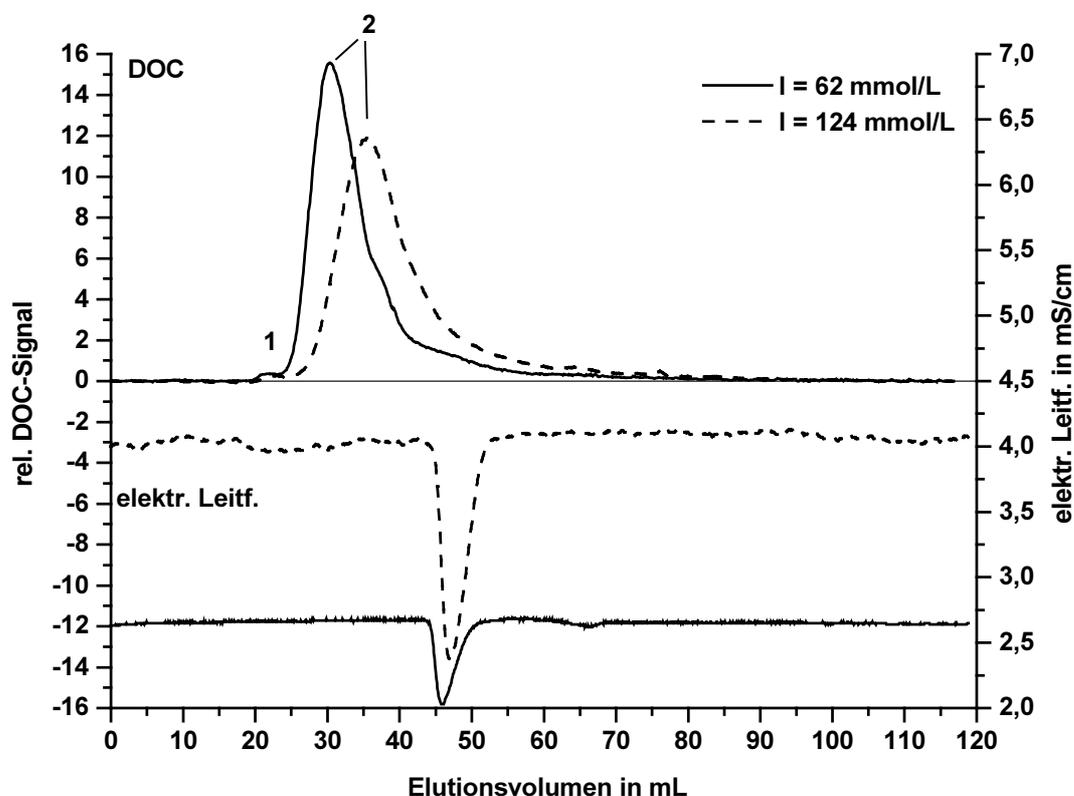


Abbildung 7.7: Einfluß der Ionenstärke des Eluenten auf das Elutionsverhalten von HO14

des Hauptpeaks (2) und zu einer Verschiebung des Peakmaximums von 30,4 mL auf 35,7 mL. Durch die Erhöhung der Ionenstärke des Eluenten wird von den 4 möglichen Wechselwirkungen zwischen Gel und Probe (siehe Seite 63) die Wechselwirkungen reduziert, die zu einem verfrühten Eluieren führt. Somit werden die Substanzen der Probe jetzt aufgrund ihrer Größe und der Stärke der attraktiven Wechselwirkungen getrennt. Das heißt, die früh eluierenden Substanzen besitzen eine große nominelle molare Masse und eine aliphatische Struktur mit einer hohen Dichte an funktionellen Gruppen. Die später eluierenden Fraktionen, insbesondere die nach dem Permeationsvolumen eluierenden, besitzen eine kleine molare Masse und eine aromatische Struktur mit einer geringen Dichte an Carboxyl- und Hydroxylgruppen. Die Substanzen, die in Fraktion 1 eluieren, werden nur geringfügig durch die veränderte Ionenstärke beeinflusst.

Um eine Bestimmung der nominellen molaren Massenverteilung der untersuchten NOM durchführen zu können, wurde für beide Eluenten eine Kalibrierung mit

PSS-Standards der Firma Polymerstandards, Mainz, vorgenommen. Es wurden 5 Standards mit massenbezogenen mittleren molaren Massen von 16800 g/mol, 13200 g/mol, 8600 g/mol, 6780 g/mol und 4300 g/mol verwendet. In Tabelle 7.1 sind die Elutionsvolumina der Standards für beide Ionenstärken aufgeführt. Die Erhöhung der Ionenstärke hat 2 Effekte. Zum einen eluieren die Standards später, was auf eine Verringerung der elektrostatischen Abstoßung zwischen Gel und Polymerstandard zurückzuführen ist. Desweiteren führt die Erhöhung der Ionenstärke zu einer extremen Peakverbreiterung, welche zu Elutionsvolumen von über 120 mL führt. Durch die Unterdrückung der elektrostatischen Wechselwirkungen kommen die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Gel und den Benzolgruppen des Polystyrolsulfonats zum tragen. Dies zeigt deutlich die Grenzen der Kalibrierung mit Polystyrolsulfonaten für die Größenbestimmung von Huminstoffen.

Werden die Elutionsvolumina mit Hilfe der jeweiligen Kalibrierung in molare Massen umgerechnet, so ergibt sich aufgrund der Erhöhung der Ionenstärke eine Reduktion der nominellen molaren Masse der Hauptfraktion (Peak 2) von 8600 g/mol auf 4300 g/mol. Das heißt, bei einer kugelförmigen Gestalt reduziert sich der Radius um den Faktor 1,26 und bei stäbchenförmigen Gebilden um den Faktor 2. Diese Kontraktion bei Huminstoffen wird auf die Reduzierung der intramolekularen Abstoßung zwischen den negativ geladenen Gruppen eines Moleküls zurückgeführt [140]. Da jedoch auch Fraktionen nach dem Permeationsvolumen eluieren, müssen bei der Auswertung der Chromatogramme für die Massenbestimmung der Huminstoffe auf jeden Fall auch die retardierenden Wechselwirkungen mit berücksichtigt werden, da ansonsten zu kleine mittlere molare Massen bestimmt werden würden. Somit ist bestenfalls eine grobe Abschätzung der Massenverteilung mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie möglich.

Da bei der Größenausschlußchromatographie aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen spezifischen Wechselwirkungen das Elutionsvolumen alleine keine ausreichende Charakterisierung der Huminstoffe erlaubt, wurde bei den hier beschriebenen Messungen verschiedene Detektionsmethoden verwendet: UV-Absorption, Fluoreszenz, DOC und elektrische Leitfähigkeit. Während die ersten drei Methoden zur Untersuchung der Huminstoffe verwendet wurden, diente die kontinuierliche Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Erkennung von Artefakten durch die Veränderung der Ionenstärke während einer Messung. Mit jeder der eben genannten Detektionsmethoden läßt sich eine bestimmte Eigenschaft der Huminstoffe untersuchen und eine Kombination dieser Informationen erlaubt weitergehende Aussagen über die stoffliche Struktur. Bei einem Vergleich der Spuren für die UV-Absorption, Fluoreszenz mit der Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff der unbehandelten Probe (HO14) fällt auf, daß nach Normierung auf eine gemeinsame Zeitachse (Elutionsvolumenachse) die Maxima der Hauptpeaks (Frak-

Tabelle 7.1: *Elutionsvolumina der PSS-Standards für 2 verschiedene Ionenstärken des Eluenten*

M_W	$I_{\text{Eluent}} = 62 \text{ mmol/L}$	$I_{\text{Eluent}} = 124 \text{ mmol/L}$
16800	23,7	29,8
13200	24,4	31
8600	26,3	34,3
6780	27,8	–
4300	30	47

tion 2 in Abbildung 7.7) zeitlich nicht zusammenfallen. Die Maxima sind jeweils um ca. 1 Minute gegeneinander verschoben, wobei das Maximum der UV-Absorption das kleinste Elutionsvolumen besitzt, das der Fluoreszenz das größte. Bezieht man die UV-Absorption sowie die Fluoreszenz auf das Signal des DOC-Detektors, so wird deutlich, daß die früh eluierenden Substanzen eine sehr starke UV-Absorption aufweisen, jedoch überhaupt nicht fluoreszieren. Dies deutet auf eine aliphatische Struktur mit einer großen Anzahl an ungesättigten Bindungen hin. Da auch trotz der spezifischen Wechselwirkungen überwiegend große Moleküle in diesem Bereich eluieren, ist intramolekulare Fluoreszenzlöschung eine weitere mögliche Erklärung für die fehlende Fluoreszenz. Große Moleküle besitzen aufgrund ihrer Größe mehr Möglichkeiten, die bei der Absorption aufgenommene Energie ohne Aussendung eines Lichtquants abzugeben. Die Fraktionen mit einem großen Elutionsvolumen dagegen weisen eine deutlich geringere UV-Absorption auf, sie fluoreszieren aber sehr stark. Dies ist ein Hinweis auf kleine starre Strukturen mit aromatischem Charakter, die keine Möglichkeit zur lichtlosen Abgabe der absorbierten Energie besitzen. Auch führen aromatische Strukturen aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen mit dem Gel zu einem höheren Elutionsvolumen.

Mit der in Kapitel 5.3 beschriebenen Methode läßt sich auch der zeitliche Versatz zwischen den Signalen der UV-Absorption, der Konzentration des DOC und der Fluoreszenz quantifizieren. Wertet man die Chromatogramme von HO14 mit dieser Methode aus und bezieht die Flächen der UV-Signale ($\lambda = 254 \text{ nm}$) der einzelnen Fraktionen auf die Flächen der DOC-Signale, so fällt das Verhältnis von 1,64 für Fraktion 1 bis auf 0,33 für die Fraktionen 4 bis 7 ab (siehe Tabelle 7.2). Ein Ver-

gleich der Fluoreszenz (Fl₁: $\lambda_{ex} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 450$ nm) mit der UV-Absorption ($\lambda = 254$ nm) zeigt, daß Fraktion 4 bezogen auf die absorbierten Photonen die stärkste Fluoreszenz zeigt. Läßt man Fraktion 4 außer Betracht, so nimmt die auf die absorbierten Photonen bezogene Fluoreszenz trotz gleichbleibender relativer UV-Absorption stetig von Fraktion 3 bis Fraktion 7 zu.

Tabelle 7.2: *Ergebnisse der Anpassung für HO14: DOC, UV-Absorption, Fluoreszenz ($\lambda_{em} = 480$ nm) in Flächeneinheiten sowie Verhältnisse UV/DOC und $Fl_{254/480}/UV$ für die einzelnen Fraktionen von HO14*

Fraktion	DOC	UV-Absorption		Fluoreszenz		UV _{254 nm} / DOC	Fl _{254/480} / UV _{254 nm}
		$\lambda_{abs} = 254$ nm	$\lambda_{abs} = 203$ nm	$\lambda_{ex} = 254$ nm	$\lambda_{ex} = 360$ nm		
1	0,58	0,95	0,35	0,00	0,000	1,64	0
2	2,16	2,01	0,80	0,00	0,000	0,93	0
3	9,81	5,27	2,05	0,49	0,047	0,54	0,049
4	7,65	2,55	1,06	1,17	0,087	0,33	0,154
5	3,29	1,11	0,45	0,28	0,021	0,33	0,086
6	2,62	0,87	0,36	0,25	0,020	0,33	0,095
7	4,42	1,47	0,82	0,48	0,028	0,33	0,110

Um festzustellen, ob die Ionenstärke des Eluenten einen Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften der Fraktionen hat, d.h. ob sich durch die veränderten Wechselwirkungen zwischen Gel und Probe außer einer Streckung des Chromatogramms und einer Verschiebung zu größeren Elutionsvolumina weitere Änderungen ergaben, wurde das Chromatogramm in Abbildung 7.7 mit der hier beschriebenen Methode angepaßt und die Elutionsvolumina sowie die Verhältnisse von UV-Absorption zu DOC-Konzentration und Fluoreszenzintensität zu UV-Absorption für die 7 Fraktionen bestimmt. Als Elutionsvolumina ergaben sich die in Tabelle 7.3 aufgeführten Werte. Bei Substanzen mit einer großen nominellen Masse machte sich die Erhöhung der Ionenstärke nur wenig bemerkbar. Mit zunehmendem Elutionsvolumen wuchs die Verschiebung bis auf 5 mL an. Ein Vergleich der relativen UV-Absorption (UV/DOC) und der relativen Fluoreszenz (Fl/UV) zeigt jedoch, daß diese Parameter unabhängig von der Ionenstärke des Eluenten sind. Auch bei einer stark erhöhten Ionenstärke ist das Verhältnis UV/DOC von Fraktion 1 am größten

Tabelle 7.3: *Elutionsvolumina der Fraktionen von HO14 bei einer Ionenstärke des Eluenten von $I_{\text{Eluent}} = 124$ mmol/L, Vergleich mit Elutionsvolumina bei $I_{\text{Eluent}} = 62$ mmol/L*

Fraktion	Elutionsvolumen V_e in mL		ΔV_e in mL
	$I_{\text{Eluent}} = 62$ mmol/L	$I_{\text{Eluent}} = 124$ mmol/L	
1	22,5	22,8	0,3
2	27	30,3	3,3
3	29,94	33,8	3,8
4	32,89	37	4,1
5	36,12	40,3	4,18
6	39,71	44	4,29
7	> 43	> 48	5

und fällt dann bis zu Fraktion 3 stark ab und bleibt dann konstant. Fraktion 4 zeigt wie bei den Chromatogrammen mit geringer Ionenstärke die höchste Fluoreszenzintensität. Somit wirkt sich die Erhöhung der Ionenstärke des Eluenten nicht auf die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen aus.

7.3 Verhalten chemisch veränderter Huminstoffe

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Wechselwirkungen einzelner funktioneller Gruppen mit dem in der Größenausschlußchromatographie verwendeten Gel sowie der Einfluß der Ionenstärke auf das Elutionsverhalten von natürlichen organischen Substanzen untersucht. In den folgenden Kapiteln sollen die bisher erhaltenen Ergebnisse bei der Untersuchung von Huminstoffen, die durch bekannte chemische Reaktionen verändert wurden, angewendet werden. Durch die gezielte Veränderung und anschließende Charakterisierung der Huminstoffe sollen ihre Eigenschaften und Strukturen untersucht werden.

7.3.1 Ozonung

Ozon wird im Bereich der Trinkwasseraufbereitung häufig in Kombination mit der Flockung, Filtration oder der biologischen Aktivkohlefiltration eingesetzt [141, 142, 143]. Desweiteren findet Ozon auch bei der Desinfektion von Schwimmbadwässern sowie Prozeßwässern in der Lebensmittel- und der pharmazeutischen Industrie Anwendung [144, 145, 146].

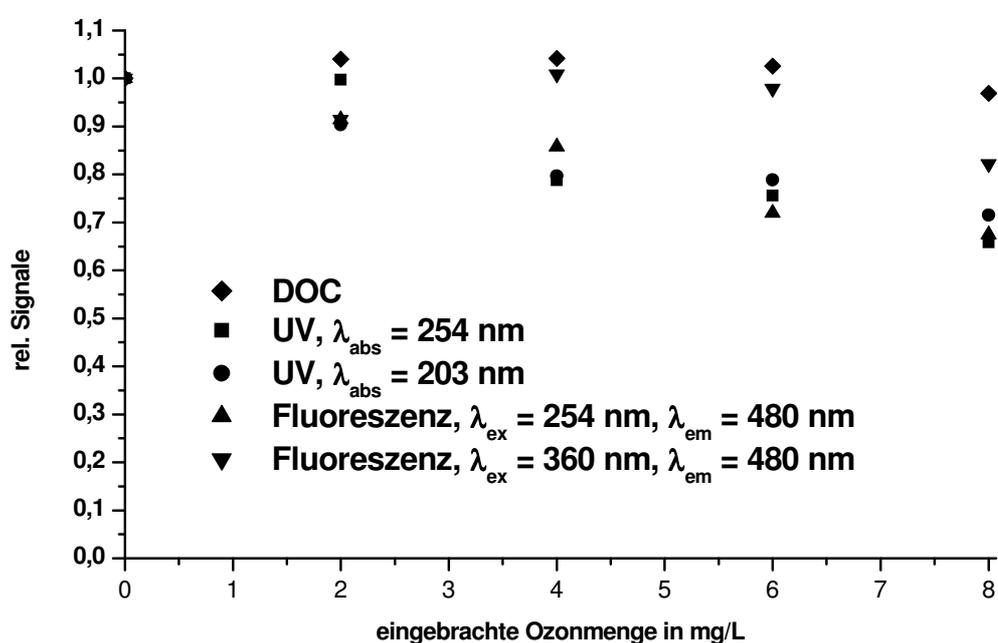


Abbildung 7.8: Einfluß der Ozonung auf die DOC-Konzentration, die UV-Absorption und die Fluoreszenz von HO14, $\beta_0(\text{DOC}) = 16,6 \text{ mg/L} \pm 0,25 \text{ mg/L}$

Ozon reagiert als elektrophiles Reagenz mit den Doppelbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Als Reaktionsprodukte entstehen unter anderem Verbindungen mit Carbonyl- und Carboxylgruppen. Die Reaktivität von Ozon mit aromatischen Verbindungen hängt sehr stark von der Art der Substituenten ab. Substituenten, die die Elektronendichte des aromatischen Ringes erhöhen, wie z.B. -OH oder NH_2 , erhöhen auch die Reaktivität. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit gesättigten Kohlenwasserstoffen ist vergleichsweise klein [87].

Abbildung 7.8 zeigt den Einfluß der Ozonung auf die DOC-Konzentration, die UV-Absorption und die Fluoreszenz von HO14. Während sich die DOC-Konzentration

durch das eingebrachte Ozon nur geringfügig ändert, nimmt die UV-Absorption sowohl bei $\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$ als auch bei $\lambda_{\text{abs}} = 203 \text{ nm}$ um ca. 30 % ab. Dies gilt auch für die Fluoreszenz mit $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$. Größere konjugierte Systeme, die durch Lichtabsorption der Wellenlänge $\lambda_{\text{abs}} = 360 \text{ nm}$ zur Fluoreszenz angeregt werden können, werden durch geringe Ozonmengen zuerst zerstört, nehmen dann aber mit steigender Ozonung wieder zu. Nur bei einer Ozonmenge von 8 mg/L läßt sich eine Reduzierung der Ausgangsintensität um ca. 20 % beobachten. Dieses Verhalten deutet zusammen mit dem späteren Abfallen der UV-Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$ darauf hin, daß durch den Angriff des Ozons zuerst die Fluorophore in den Randgebiete der Huminstoffmoleküle angegriffen und zerstört werden. Mit zunehmendem Ozoneinsatz werden die großen Moleküle aufgebrochen und die Strukturen, die ohne Lichtaussendung die absorbierte Energie abgeben können, zerstört. Als Folge davon nimmt die Fluoreszenz zu. Erst bei höheren Ozonmengen werden die vorher "aktivierten" Fluorophore wieder zerstört.

Eine Auswertung der UV-Absorption nach Korshin et al. (siehe Abschnitt 5.9) zeigt, daß entgegen den Erwartungen keine Veränderung in der Art der Substituenten in den aromatischen Bereichen der Huminstoffe durch die Reaktion mit Ozon festzustellen ist (Abbildung C.6 im Anhang auf Seite 163). Auffällig ist, daß für die Fraktionen 1 bis 6 das Verhältnis der Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$ und bei $\lambda_{\text{abs}} = 203 \text{ nm}$ im Bereich von 0,75 bis 0,9 liegen, während bei Fraktion 7 das Verhältnis mit 0,55 deutlich kleiner ist. Dies bedeutet nach dem Ansatz von Korshin, daß Fraktion 7 den größten Anteil an aliphatischen und den kleinsten Anteil an carboxylischen Substituenten besitzt. Fraktion 7 eluiert deutlich nach dem Permeationsvolumen, d.h. die attraktiven Wechselwirkungen mit dem Gel sind besonders groß. Dies ist ein weiterer Hinweis auf einen erhöhten Gehalt an aliphatischen Gruppen.

Die Anpassung der Chromatogramme mit Hilfe von 7 Komponenten erlaubt eine differenzierte Betrachtung der Auswirkungen des Ozons auf die spektroskopischen Eigenschaften des Huminstoffe (Abbildung 7.9). Die Auswertung der DOC-Chromatogramme läßt keine Verschiebung zu kleineren Molekülen hin erkennen. Die UV- und die Fluoreszenz-Signale dagegen zeigen, daß überwiegend die Moleküle mit einer großen nominellen Masse mit dem Ozon reagieren. So nimmt die UV-Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$ der Fraktionen 1 und 2 mit den Elutionsvolumina von 22,5 mL und 27 mL auf 20 % der Ausgangswerte ab. Die UV-Absorption der Fraktionen 3, 5 und 6 (Elutionsvolumen 30 mL, 36,12 mL, 39,71 mL) nimmt um ca. 30 % ab, bei Fraktion 7 (Elutionsvolumen > 43 mL) zeigt sich keine Änderung. Bei Fraktion 4 mit einem Elutionsvolumen von 32,9 mL nimmt die UV-Absorption bei den beiden gemessenen Wellenlängen um 35 % bzw. 30% zu. Dies deutet darauf hin, daß nicht nur die Doppelbindungen innerhalb der Moleküle in den Fraktionen 1 und 2 zerstört werden, sondern daß zum Teil auch größere Bruchstücke abgespalten wer-

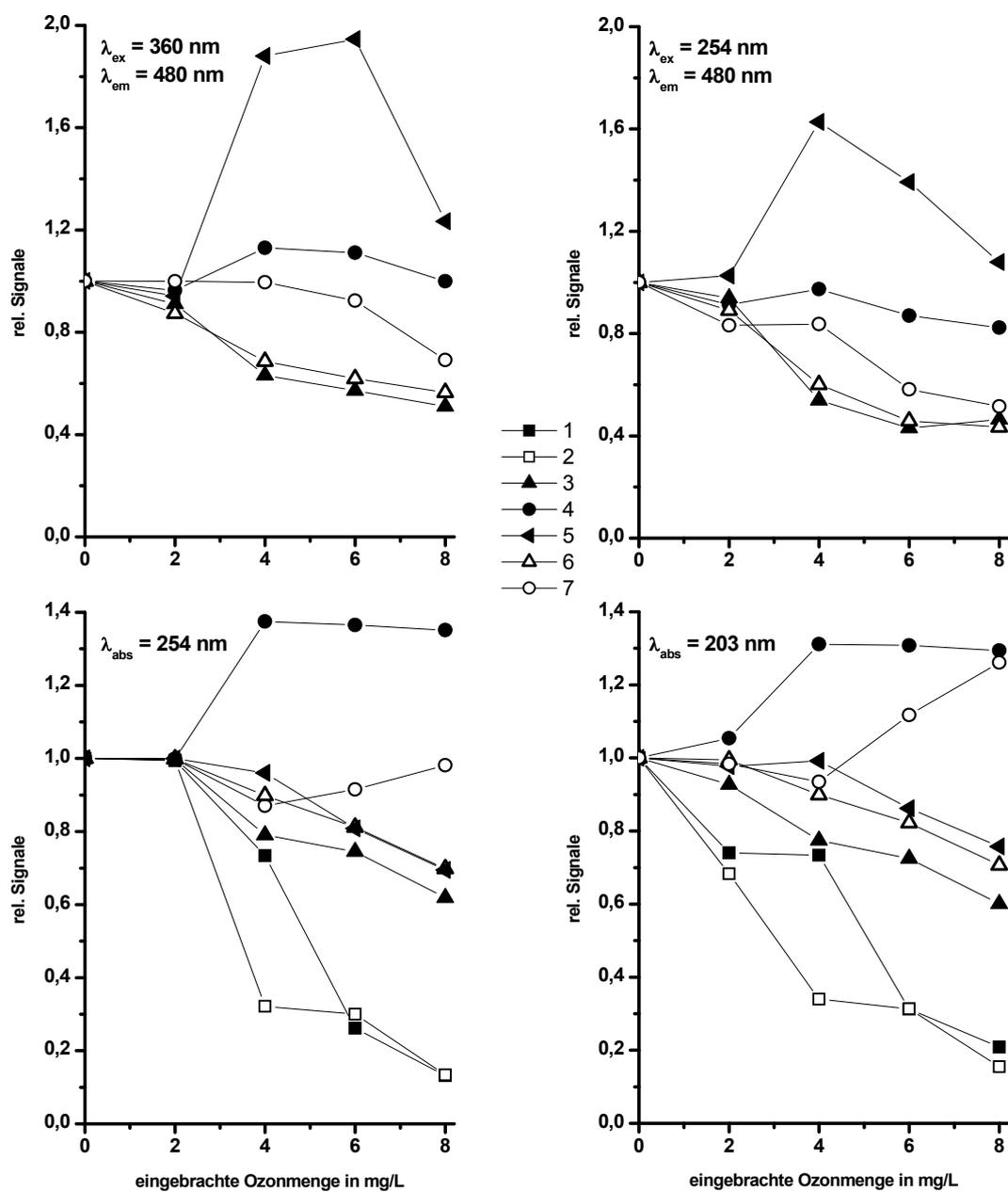


Abbildung 7.9: UV-Absorption und Fluoreszenz der Fraktionen 1 bis 7 in Abhängigkeit von der eingesetzten Ozondosis

den. Dies wird auch durch die Zunahme der Fluoreszenzintensität bei gleichzeitiger Abnahme der UV-Absorption der Fraktion 5 bestätigt.

7.3.2 UV-Bestrahlung

Durch Absorption von Licht können Moleküle aus dem Grundzustand in einen angeregten Elektronenzustand übergehen. Aus diesem Zustand können sie dann direkt oder indirekt über reaktive Intermediate in den Grundzustand relaxieren oder zu Photoprodukten weiterreagieren (physikalische Primärprozesse). Den physikalischen Primärprozessen können sich chemische Sekundärprozesse anschließen. Dabei entstehen in wässriger Lösung Radikale, Radikationen, Ionen oder stabile Fragmente (chemische Primärprozesse). Diese Spezies können ihrerseits durch thermische Prozesse weiterreagieren (chemische Sekundärprozesse) [147].

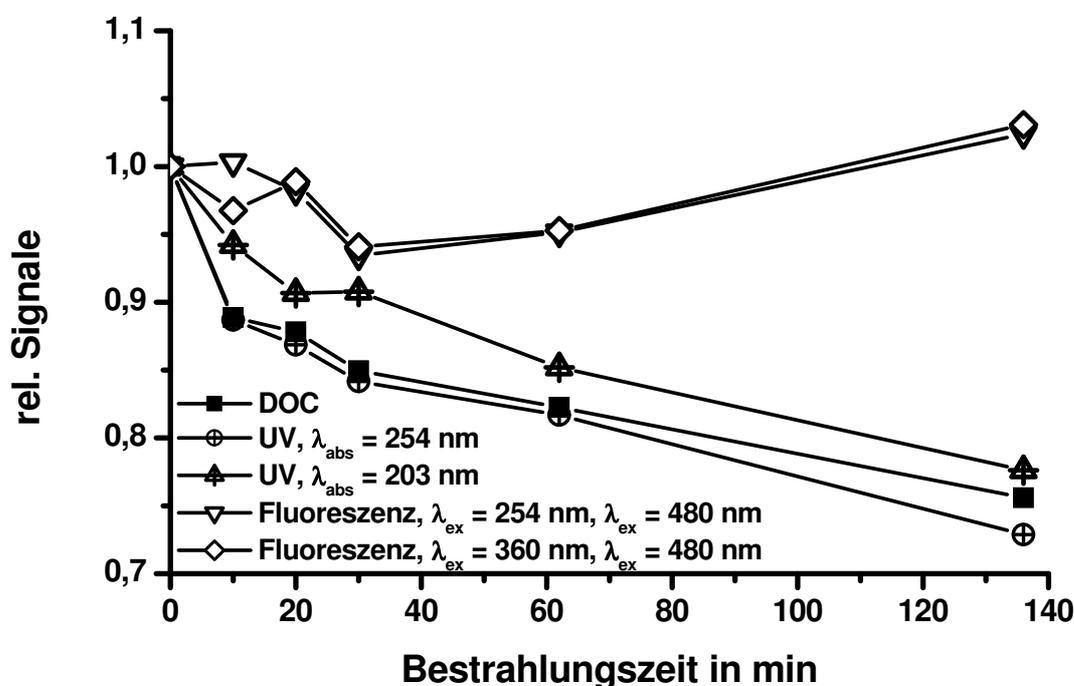


Abbildung 7.10: Verlauf der DOC-Konzentration, der UV-Absorption und der Fluoreszenz von HO14 in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer

Im Gegensatz zu den Abbauprobeversuchen mit Ozon konnte die DOC-Konzentration der Braunwasserseeprobe um 25 % verringert werden (Abbildung 7.10). Die UV-Absorption bei $\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{abs}} = 203 \text{ nm}$ wurde um 27 % bzw. 22 % verringert. Die Intensität der Fluoreszenz durchläuft ein Minimum bei der Bestrahlungszeit $t_{\text{bestr.}} = 30 \text{ min}$ und steigt bis zum Ende des Bestrahlungsversuches wieder auf den Ausgangswert an. Zu Beginn der Bestrahlung werden offensichtlich fluo-

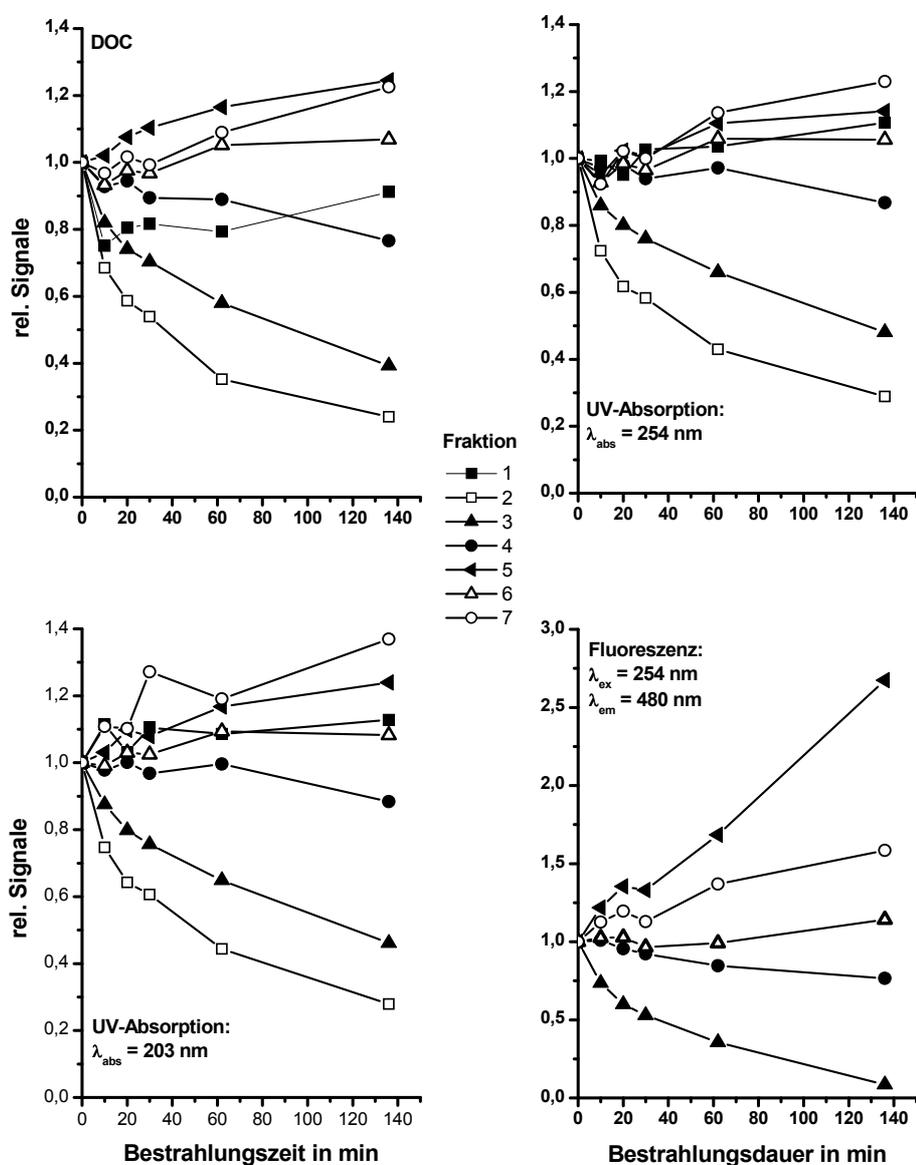


Abbildung 7.11: DOC-Konzentration, UV-Absorption und Fluoreszenz der Fraktionen 1 bis 7 in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

reszierende Struktureinheiten zerstört. Mit zunehmender Bestrahlungszeit werden größere Strukturen aufgebrochen und Einheiten, die vorher die absorbierte Energie ohne Aussenden eines Lichtquants abgeben konnten, sind jetzt dazu nicht mehr in der Lage. Ähnlich wie bei der Ozonung ist dies der Grund für die erhöhte Intensität

der Fluoreszenz. Die These, daß vor allem nicht fluoreszierende Strukturen zerstört werden, wird auch durch die Abhängigkeit der UV/DOC- sowie FI/UV-Verhältnisse von der Bestrahlungsdauer unterstützt. Die auf die DOC-Konzentration bezogene UV-Absorption der Fraktionen 2, 3 und 4 nimmt leicht zu, während die der Fraktionen 5, 6 und 7 abnimmt. Vor allem Strukturen, die die absorbierte Lichtenergie nur über einen Bindungsbruch abführen können, d.h. ungesättigte aliphatische Einheiten, werden zerstört. Größere aromatische Strukturen können die Energie dagegen ableiten und bleiben somit erhalten. Die kleineren Bruchstücke absorbieren weniger UV-Licht wegen der zerstörten Doppelbindungen und tragen so zu einem kleineren UV/DOC-Verhältnis der Fraktionen 5, 6 und 7 bei. Die auf die UV-Absorption ($\lambda_{\text{abs}} = 254 \text{ nm}$) bezogene Intensität der Fluoreszenz ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$) steigt durch die Bestrahlung um 40 % an. Dieser Anstieg wird überwiegend durch ein starkes Ansteigen der relativen Fluoreszenz der Fraktion 5 auf 234 % des Ausgangswerts verursacht. Während die relative Fluoreszenz der Fraktion 3 um 83 % abnimmt, zeigen sich bei den Fraktionen 4 und 6 nur geringe Änderungen.

Abbildung 7.11 zeigt die Verläufe der DOC-Konzentration, der UV-Absorption sowie der Fluoreszenz für die Fraktionen 1 bis 7 in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer. Es ist deutlich zu sehen, daß überwiegend die Fraktionen 2 und 3 mit einer großen nominalen Masse, einem hohen UV/DOC- sowie einer schwachen relativen Fluoreszenz abgebaut werden. Die Abbauprodukte finden sich überwiegend in den Fraktionen 5 und 7 wieder, die am stärksten zunehmen. Durch die Bestrahlung werden überwiegend Bindungen zerstört, die nicht zu fluoreszierenden Systemen gehören. Dies zeigt vor allem die starke Zunahme der Fluoreszenzintensität der Fraktion 5.

7.3.3 Alkalische Hydrolyse

In der Literatur werden verschiedene Hypothesen über die Genese von Huminstoffen diskutiert. Nach Stevenson gibt es 4 Hauptreaktionswege, die alle von der Annahme ausgehen, daß pflanzliche und tierische Überreste die Ausgangsstoffe bei der Bildung der Huminstoffe darstellen [81]. Diese Reaktionswege unterscheiden sich darin, ob mikrobielle Abbauprozesse bei der Bildung der Huminstoffe eine Rolle spielen und ob es sich um eine reine Transformation oder um einen kombinierten Ab- und Wiederaufbau handelt. Die beiden wichtigsten Hypothesen sind die Lignin-Hypothese sowie die Polyphenolhypothese. Wegen der sehr großen Heterogenität der Huminstoffe ist direkte Strukturaufklärung unmöglich. Die einzige sinnvolle Möglichkeit besteht darin, bestimmte Teilstrukturen zu isolieren und diese dann mit geeigneten analytischen Methoden zu untersuchen. Die Hydrolyse von Huminstoffen wurde schon angewendet, um Aminosäuren, Kohlenhydrate, aliphatische und aromatische Carbonsäuren

sowie Phenole aus Huminstoffen nachzuweisen [148, 149, 150, 138, 151, 152]. Mit Hilfe der alkalischen Hydrolyse und der Größenausschlußchromatographie als analytischer Methode sollte versucht werden, strukturelle Einheiten der Huminstoffe genauer zu charakterisieren.

Tabelle 7.4: *Elutionsvolumina der verwendeten Hydroxybenzoe- und Hydroxyzimtsäuren (Strukturformeln siehe Anhang E auf Seite 187)*

Substanz	molare Masse in g/mol	Anteil C in %	Elutionsvolumen in mL
4-Hydroxybenzoesäure	160	53	72
3,4-Dihydroxybenzoesäure	154	55	73
Gallussäure	188	44	75
Acetylsalicylsäure	180	60	121
p-Hydroxyzimtsäure	164	65	125
o-Hydroxyzimtsäure	164	65	138
3,4-Dihydroxyzimtsäure	180	60	136
3,5-Dimethoxy-4-Hydroxyzimtsäure	224	59	111
Ferulasäure	194	56	120

Die durch die Hydrolyse auftretenden Effekte bei den 4 untersuchten Proben (HO14 Orig, HO14 FA, HO14 HA und HO14 NHS) lassen sich in 3 allgemeinen Aussagen zusammenfassen.

1. Die Intensität der Fluoreszenz ist nach der Hydrolyse deutlich stärker.
2. Im Vergleich zu den nicht hydrolysierten Proben besitzen die Hydrolysate eine geringere UV-Absorption.
3. Sowohl bei den DOC- als auch bei den UV-Chromatogrammen der hydrolysierten Proben ist gegenüber den Chromatogrammen der unbehandelten Proben eine Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina zu beobachten. Bei den Fluoreszenzchromatogrammen dagegen zeigt sich diese Verschiebung nicht so deutlich.

Da unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die wahrscheinlichste Reaktion eine Spaltung der Etherbrücken ist [153], werden die Reaktionsprodukte einen höheren Gehalt an Carboxyl- und Hydroxylgruppen besitzen als die Ausgangssubstanzen. Da dadurch die retardierenden Wechselwirkungen zwischen dem Gel und der Probe sicher nicht verstärkt werden, ist die Verschiebung der Chromatogramme zusammen mit der Fluoreszenzverstärkung (siehe auch Seite 76) ein starkes Indiz für ein Aufbrechen der großen Moleküle in kleinere Einheiten aufgrund der Hydrolyse. Abbildung 7.12 zeigt die Chromatogramme des DOC-, UV-Absorptions- und des Fluoreszenzdetektors der Braunwasserseeprobe HO14 Orig vor und nach der Hydrolyse. Die Tatsache, daß das Fluoreszenzchromatogramm der hydrolysierten Probe nur wenig zu höheren Elutionsvolumina verschoben und dafür aber deutlich stärker ist, weist darauf hin, daß die höhermolekularen Bestandteile der Huminstoffe Strukturen enthalten, die potentiell in der Lage sind, zu fluoreszieren. Diese Strukturen werden durch das Aufbrechen demaskiert und sind somit in der Lage, zu fluoreszieren. Diese Fluoreszenzverstärkung wurde auch schon von Schmiedel nach Chlorung von Huminstoffen festgestellt [154]. Dies gilt für alle 4 hier untersuchten Huminstoffproben. Die stärkste Zunahme der Fluoreszenzintensität um einen Faktor von 3,8 trat bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex},1} = 260 \text{ nm}$ und einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em},1} = 310 \text{ nm}$ auf. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex},2} = 330 \text{ nm}$ und einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em},2} = 450 \text{ nm}$ betrug die Verstärkung noch 2,7. Vergleicht man die Gesamtintensität der Fluoreszenz der nicht aufgetrennten Probe vor und nach der Hydrolyse, so beträgt die Verstärkung nur maximal 2,5. Intermolekulare Prozesse in der nicht aufgetrennten Probe, z.B. Stöße, können zu einem Selbst-Quenching der Huminstoffe führen. Durch die Auftrennung in der SEC-Säule ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Quenchings kleiner. Während die Gesamtfläche der DOC-Chromatogramme durch die Hydrolyse nicht abnimmt, ist die Fläche des UV-Chromatogramms der hydrolysierten Probe um 16 % kleiner als das der nicht hydrolysierten Probe. Durch die Spaltung der Ethergruppen kann es zu einer Zerstörung von konjugierten Systemen kommen und somit zu einer verringerten UV-Absorption.

In den Chromatogrammen der hydrolysierten Proben sind Fraktionen zu erkennen, die in den Ausgangsproben nicht vorhanden waren. Während in den DOC- und UV-Chromatogrammen nur geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Huminstofffraktionen (HO14 Orig, NHS, FA, HA: siehe auch Anhang auf Seite C.4) zu erkennen sind, sind die Unterschiede in den Fluoreszenzchromatogrammen stärker ausgeprägt, vor allem bei der Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex},1} = 260 \text{ nm}$ und einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em},1} = 310 \text{ nm}$. Abbildung 7.12c zeigt das Fluoreszenzchromatogramm für $\lambda_{\text{ex},1} = 260 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em},1} = 310 \text{ nm}$. Während die Fraktionen 2 und 3 sowohl in HO14 Orig als auch in HO14 FA auftraten, konnte Fraktion 2 nicht in der Probe HO14 HA gefunden werden und Fraktion 3 nicht in HO14 NHS

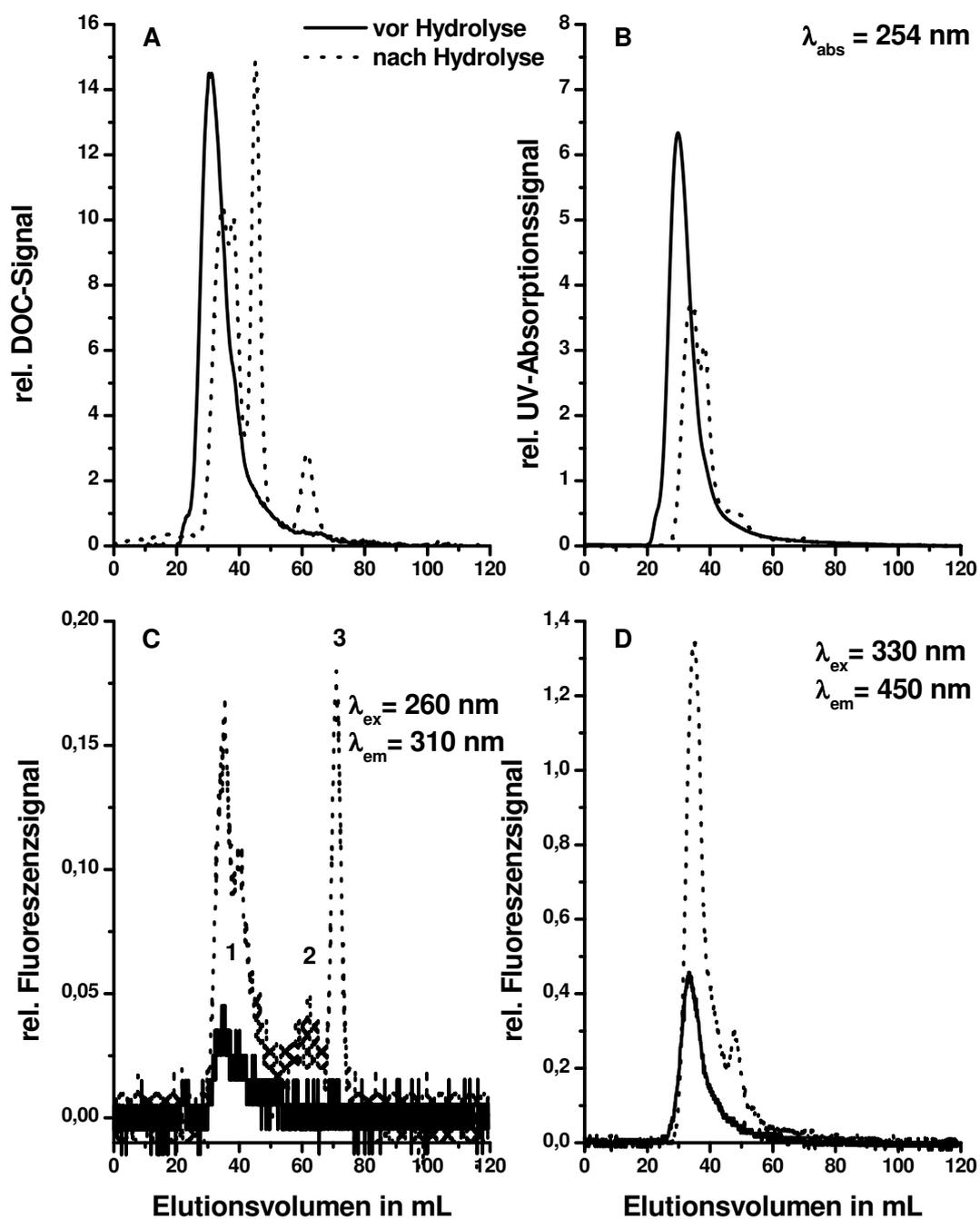


Abbildung 7.12: Vergleich der hydrolysierten und der nicht hydrolysierten Probe HO14 Orig: (A) DOC-Spur, (B) UV-Absorptions-Spur, (C) erste Fluoreszenz-Spur, (D) zweite Fluoreszenz-Spur

(siehe Anhang C.4 auf Seite 165ff). Außerdem zeigte die Probe HO14 HA bei dieser Anregungs- und Emissionswellenlänge vor der Hydrolyse nahezu keine Fluoreszenz. Die Fluoreszenzchromatogramme bei $\lambda_{\text{ex},2} = 330 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em},2} = 450 \text{ nm}$ zeigen nahezu keine Veränderungen in der Form und nur eine geringe Verschiebung zu größeren Elutionsvolumina. Daraus läßt sich schließen, daß diese fluoreszierenden Substanzen nur geringfügig ihre Größe durch die Hydrolyse verändern. Für die starke Zunahme der Fluoreszenz gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen kann durch die Hydrolysereaktion das Selbst-Quenching der Huminstoffe unterdrückt werden. Zum anderen ist es möglich, daß die Bruchstücke der Fraktionen, die in der nicht hydrolysierten Probe ein Elutionsvolumen zwischen 25 mL und 30 mL hatten und nicht fluoreszierten, jetzt später eluieren und durch das Aufbrechen die Möglichkeit verloren haben, die absorbierte Energie lichtlos wieder abzugeben und somit zu einer verstärkten Fluoreszenz beitragen.

Um mehr über die mögliche Struktur der in den Fraktionen 2 und 3 eluierenden Substanzen zu erfahren, wurden die Elutionsvolumina der in Tabelle 7.4 aufgelisteten Substanzen unter den gleichen Bedingungen, d.h. bei der gleichen UV-Absorptions-, Anregungs- und Emissionswellenlänge mit der Größenausschlußchromatographie bestimmt, wie die Moorseewasserproben. Die Ergebnisse haben gezeigt, daß die Benzoesäurederivate wie die Gallussäure sehr gut bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex},1} = 260 \text{ nm}$ und einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em},1} = 310 \text{ nm}$ fluoreszieren, aber nahezu überhaupt nicht bei dem zweiten Wellenlängenpaar. Die Derivate der Zimtsäure dagegen fluoreszieren gut bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex},2} = 330 \text{ nm}$ und einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em},2} = 450 \text{ nm}$ und deutlich schwächer bei $\lambda_{\text{ex},1} = 260 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em},1} = 310 \text{ nm}$ (siehe Tabelle 7.5). Daraus läßt sich schlußfolgern, daß die durch die Hydrolyse freigesetzten Fraktionen 2 und 3 Strukturen ähnlich der der Hydroxybenzoesäure aufweisen. Fraktion 1 hingegen fluoresziert stark bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex},1} = 330 \text{ nm}$ und einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em},1} = 450 \text{ nm}$ und ähnelt in der Struktur mehr der Hydroxyzimtsäure (Tabelle 7.6). Eine Zuordnung der Fraktionen zu den Einzelsubstanzen aufgrund des Elutionsvolumens ist nicht möglich. Dies weist darauf hin, daß das Elutionsverhalten der Hydrolyseprodukte von weiteren unbekanntem Strukturen dominiert wird.

Die Abbildungen 7.13 und 7.14 zeigen die TL-Spektren einiger ausgewählter Fraktionen vor und nach der Hydrolyse. Die Spektren aller Fraktionen vor der Hydrolyse sind im Anhang C.11 auf Seite 167ff abgebildet. Auch mit dem im Vergleich zum Hewlett Packard HP 1045 A Fluoreszenzdetektor deutlich empfindlicheren Gerät von Edinburgh Instruments läßt sich in den ersten beiden Fraktionen mit einer Elutionszeit zwischen 22,4 min und 26,4 min nur eine sehr geringe Fluoreszenz bei den Emissionswellenlängen von $\lambda_{\text{em}} = 325 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em}} = 400 \text{ nm}$ feststellen.

Fraktion 3 mit einer Elutionszeit von 26,4 min bis 28,4 min dagegen besitzt ein deutlich strukturiertes TL-Spektrum. Hier treten insgesamt 4 Maxima auf:

1. $\lambda_{ex,1} = 275 \text{ nm}$, $\lambda_{em,1} = 380 \text{ nm}$,
2. $\lambda_{ex,2} = 290 \text{ nm}$, $\lambda_{em,2} = 475 \text{ nm}$,
3. $\lambda_{ex,3} = 345 \text{ nm}$, $\lambda_{em,3} = 400 \text{ nm}$ und
4. $\lambda_{ex,4} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{em,4} = 475 \text{ nm}$

Tabelle 7.5: Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten bei $\lambda_{em} = 310 \text{ nm}$ und $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ der Einzelsubstanzen, bestimmt mit SEC

Substanz	I_{310}/I_{450}	
4-Hydroxybenzoesäure	162	} Benzoessäurederivate
3,4-Dihydroxybenzoesäure	710	
Gallussäure	346	
Acetylsalicylsäure	1,6	
p-Hydroxymzimtsäure	0,13	} Zimtsäurederivate
o-Hydroxymzimtsäure	0,67	
3,4-Dihydroxymzimtsäure	0	
Sinapinsäure	4,0	
Ferulasäure	0,24	

Alle weiteren Fraktionen besitzen ein Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{em} = 455 \text{ nm}$. Wie aus den Ergebnissen der Chromatographie zu erwarten, ist die Fluoreszenz der fünften Fraktion am stärksten und nimmt mit zunehmender Elutionszeit ab. So ist die Verteilung der Fluorophore auf die einzelnen NOM-Moleküle nur wenig von deren Größe abhängig und aufgrund der Fluoreszenzspektren ist eine Differenzierung der einzelnen Fraktionen bezüglich ihrer Struktur nur in geringem Maße möglich. Als Fazit läßt sich sagen, daß jeweils die Spektren der Fraktionen 1 und 2 sowie die der Fraktionen 4 bis 12 einander ähnlich sind. Fraktion 3 bildet den Übergang zwischen den beiden Gruppen.

Deutlich wird dies auch an den Spektren der hydrolysierten Proben. Während die TL-Spektren der Hydrolyseprodukte der ersten drei Fraktionen 3 Fluoreszenzmaxima bei $\lambda_{ex,1} = 270$ nm und $\lambda_{em,1} = 300$ nm (I), $\lambda_{ex,2} = 275$ nm und $\lambda_{em,2} = 375$ nm (II) sowie bei $\lambda_{ex,3} = 340$ nm und $\lambda_{em,3} = 375$ nm (III) aufweisen, sind bei den folgenden Fraktionen nur noch 2 Maxima bei $\lambda_{ex,4} = 270$ nm und $\lambda_{em,4} = 300$ nm (IV) sowie $\lambda_{ex,5} = 300$ nm und $\lambda_{em,5} = 350$ nm bis 400 nm (V) zu erkennen. Gemeinsam ist allen Proben, daß die Fluoreszenz nach der Hydrolyse um ein Vielfaches stärker ist als in der ursprünglichen Probe. Auch in den ersten beiden Fraktionen ist eine deutliche Fluoreszenz festzustellen. Offensichtlich werden die größeren Makromoleküle der ersten beiden Fraktionen durch die Hydrolysereaktion in kleinere Einheiten aufgebrochen und verlieren damit die Möglichkeit, die Energie der absorbierten Photonen ohne Aussenden eines Lichtquants wieder abzugeben.

Durch einen Vergleich der TL-Spektren der hydrolysierten Proben mit denen der Einzelsubstanzen (Abbildungen C.15 und C.16 auf den Seiten 171ff) ist es zwar möglich, die Strukturen der Hydrolyseprodukte näher einzukreisen, eine genaue Identifizierung ist jedoch unmöglich. Das Maximum I in den Spektren der Hydrolysate der ersten drei Fraktionen z.B. findet sich in keinem Spektrum der Einzelsubstanzen wieder. Generell läßt sich sagen, daß die Spektren der Gallussäure und der 3,4-Dihydroxybenzoesäure bei kleinen Anregungs- und Emissionswellenlängen besitzen. Daraus kann man schließen, daß die Hydrolysate der ersten drei Fraktionen eine ähnliche Struktur wie die der mehrfach hydroxyl-substituierten Benzoesäuren besitzen. Ebenso findet sich das Spektrum des Cumarins in den Spektren wieder (Maxima II und III). Die Spektren der Hydrolysate der Fraktionen 3, 7 und 12 (Abbildung 7.14) sind denen der p-Hydroxyzimtsäure, der Sinapinsäure, des Conierylalkohols sowie der p-Hydroxybenzoesäure sehr ähnlich.

Tabelle 7.6: *Korrelation der Fraktionen mit Modellverbindungen*

Fraktion	V_e in mL	Modellverbindung
1	30 – 50	Zimtsäurederivate
2	50 – 65	} Benzoessäurederivate
3	65 – 75	

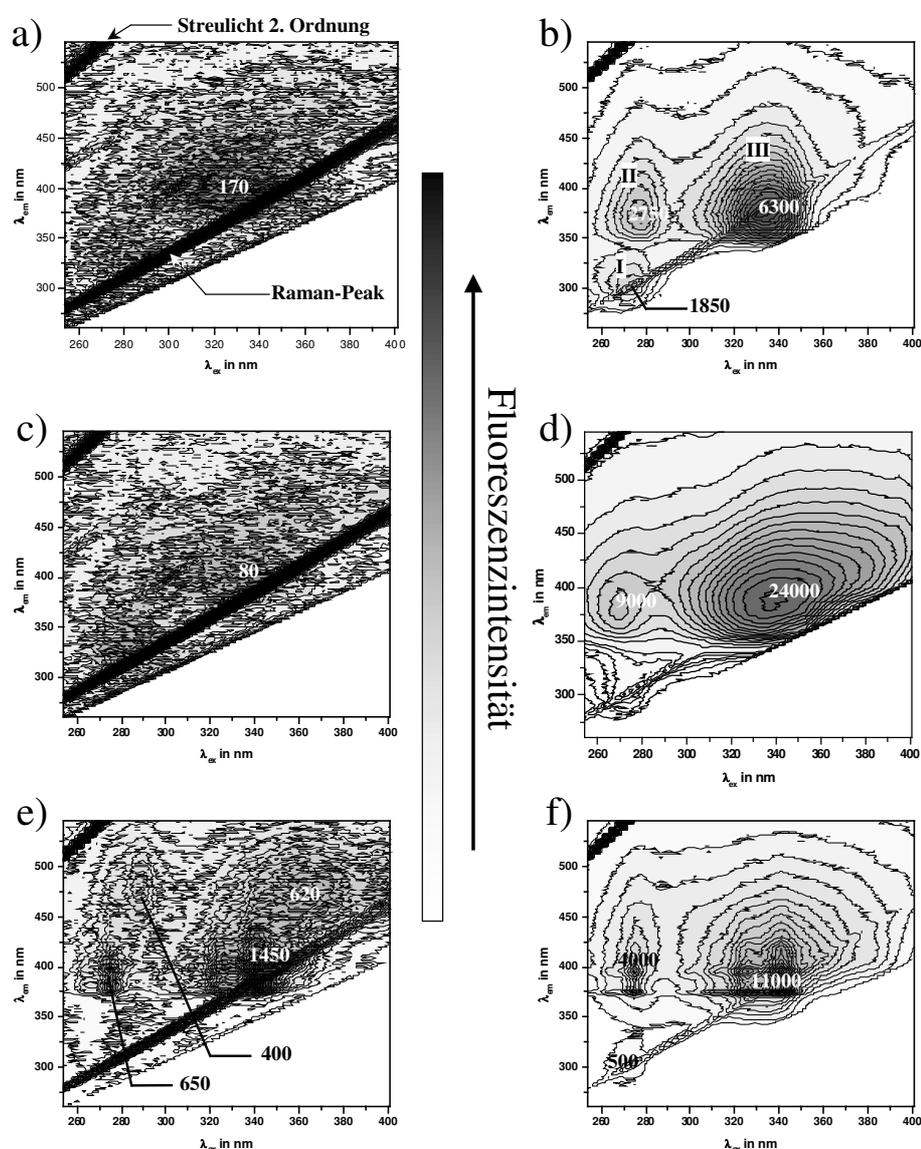


Abbildung 7.13: TL-Spektren der NOM-Fractionen vor und nach der Hydrolyse: (a) Fraktion 22,4 min bis 24,4 min vor Hydrolyse, (b) Fraktion 22,4 min bis 24,4 min nach Hydrolyse, (c) Fraktion 24,4 min bis 26,4 min vor Hydrolyse, (d) Fraktion 24,4 min bis 26,4 min nach Hydrolyse, (e) Fraktion 26,4 min bis 28,4 min vor Hydrolyse, (f) Fraktion 26,4 min bis 28,4 min nach Hydrolyse, Fluoreszenzintensitäten in counts/s

Als Ergebnis der Fluoreszenzmessungen läßt sich sagen, daß sich die mit Hilfe der Fluoreszenz erkennbaren Strukturelemente in den einzelnen Größenfraktionen der

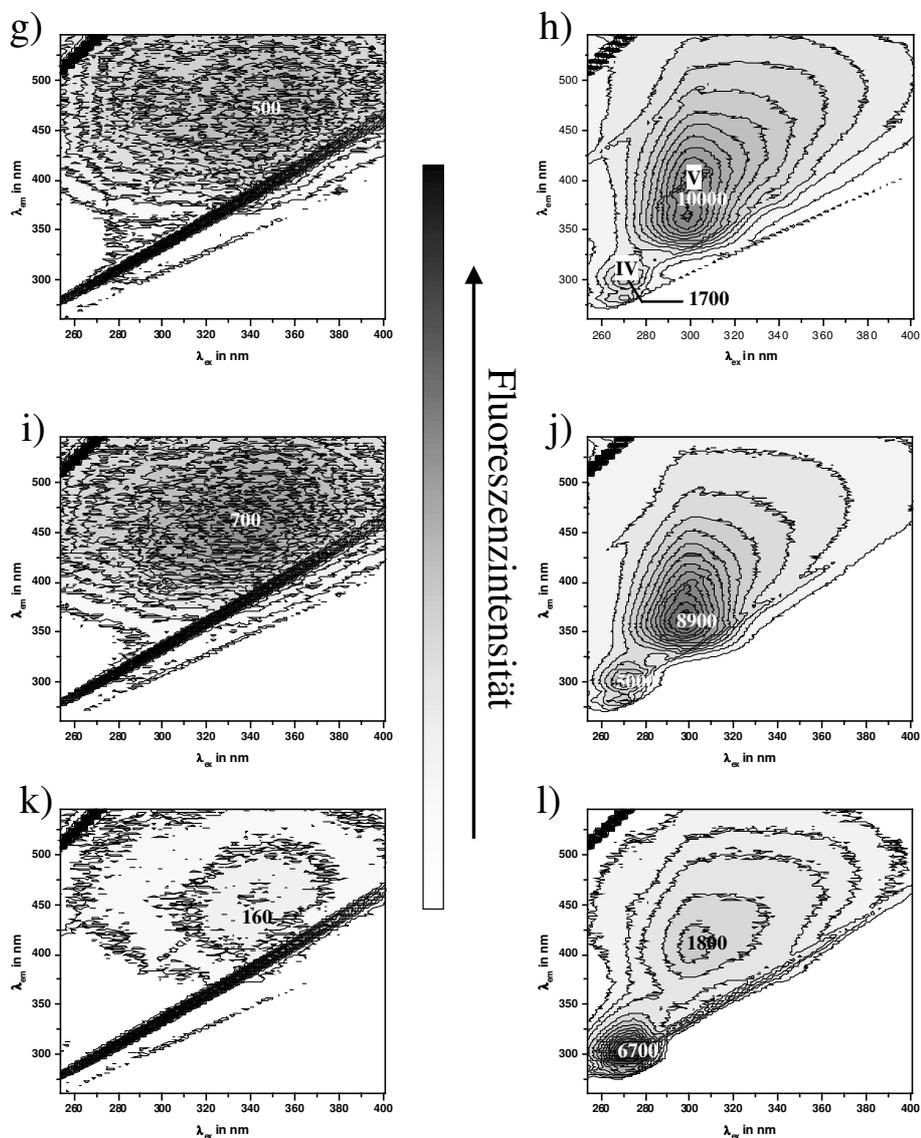


Abbildung 7.14: TL-Spektren der NOM-Fractionen vor und nach der Hydrolyse: (g) Fraktion 28,4 min bis 30,4 min vor Hydrolyse, (h) Fraktion 28,4 min bis 30,4 min nach Hydrolyse, (i) Fraktion 32,4 min bis 34,4 min vor Hydrolyse, (j) Fraktion 32,4 min bis 34,4 min nach Hydrolyse, (k) Fraktion 44,4 min bis 46,4 min vor Hydrolyse, (l) Fraktion 44,4 min bis 46,4 min nach Hydrolyse, Fluoreszenzintensitäten in counts/s

Hohlohsee-NOM nicht sehr stark von einander unterscheiden. Dies ist von Interesse bei der Interpretation der SEC-Chromatogramme sowie der Adsorptionsversuche.

Auch wenn die spezifischen Wechselwirkungen zwischen den NOM und der stationären Phase bei der Größenausschlußchromatographie nicht komplett unterdrückt werden können, so wirken sie sich sehr wahrscheinlich gleichmäßig auf alle Größensubfraktionen aus. Somit ist zwar eine genaue Größenangabe der NOM nicht möglich, aber eine vergleichende Interpretation erlaubt.

Kapitel 8

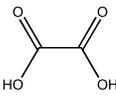
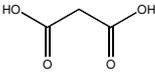
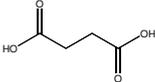
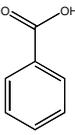
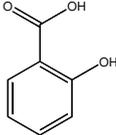
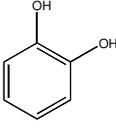
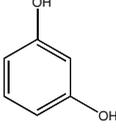
Adsorption von Modellsubstanzen und NOM an Mineralstoffen

8.1 Modellsubstanzen

8.1.1 Einfluß des pH-Werts auf die Adsorption der Modellsubstanzen

In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse dargestellt. Auffällig ist, daß für alle untersuchten Substanzen der Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption nur sehr gering war. Für die meisten der hier untersuchten Substanzen betrug der adsorbierte Anteil zwischen 85 % und 95 %. Nur für die Salicylsäure mit einem adsorbierten Anteil zwischen 15 % und 20 % sowie für Resorcin mit einem adsorbierten Anteil zwischen 5 % und 10 % ist die Adsorption deutlich schlechter. Daraus läßt sich schließen, daß Substanzen mit einer Carboxylgruppe oder mit zwei direkt benachbarten Hydroxylgruppen (Brenzkatechin) besonders gut an Kaolinit adsorbieren. Die schlechte Adsorbierbarkeit der Salicylsäure ist wahrscheinlich auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carboxylgruppe und der in ortho-Position stehenden Hydroxygruppe zurückzuführen.

Tabelle 8.1: Adsorption der Modellsubstanzen an Kaolinit im pH-Wertebereich von 3 bis 9

Substanz	Strukturformel	max. Beladung
Oxalsäure		70 $\mu\text{mol/g} \pm 10 \mu\text{mol/g}$
Malonsäure		45 $\mu\text{mol/g} \pm 5 \mu\text{mol/g}$
Bernsteinsäure		26 $\mu\text{mol/g} \pm 6 \mu\text{mol/g}$
Benzoessäure		70 $\mu\text{mol/g} \pm 10 \mu\text{mol/g}$
Salicylsäure		3 $\mu\text{mol/g} \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$
Brenzkatechin		15 $\mu\text{mol/g} \pm 15 \mu\text{mol/g}$
Resorcin		1,5 $\mu\text{mol/g} \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$

8.1.2 FTIR-Spektren der Modellsubstanzen in Wasser und an Kaolinit

Die Intensität und Position der Absorptionsbanden der organischen Verbindungen werden von vielen Faktoren beeinflusst: dem Aggregatzustand, d.h. fest oder gelöst, der Art des Lösemittels, der Ionenstärke und der Konzentration. Da es nicht möglich ist, anhand von Spektren, die z.B. mit Hilfe von KBr-Presslingen aufgenommen wurden, auf die Lage der Banden in wäßriger Lösung zu schließen, mußten für jede Substanz Spektren in Lösung aufgenommen werden.

Veränderungen des pH-Werts der Lösung können durch Protonierung oder Deprotonierung die Symmetrie des Liganden verändern. Diese Änderung der Symmetrie kann sowohl die Lage als auch die Anzahl der Banden in einem IR-Spektrum beeinflussen und somit für die Zuordnung der Banden zu den jeweiligen funktionellen Gruppen genutzt werden.

Werden bei der Adsorption von organischen Substanzen "Inner-Sphere-Komplexe" gebildet, so sind die Hydroxyl- oder Carboxylgruppen über Sauerstoffatome an die Silizium- oder Aluminiumatome der Tonminerale gebunden. Die Absorptionsbanden der Metall-Ligand-Schwingungen, die die sichersten Informationen über die Komplexe liefern könnten, werden von den Metall-Sauerstoff-Schwingungen der Tone überlagert und stehen somit für eine Auswertung nicht zur Verfügung. Deshalb sind Aussagen über mögliche Oberflächenkomplexe nur aufgrund von Vergleichen zwischen den Spektren der organischen Spezies in wäßriger Lösung und in Suspension bei den jeweiligen pH-Werten möglich.

In den folgenden Abschnitten werden die Spektren der Verbindungen in wäßriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten diskutiert. Desweiteren werden die Veränderungen durch die Wechselwirkungen mit den Tonoberflächen beschrieben und mögliche Rückschlüsse auf die Komplexe gezogen.

Tonminerale

Abbildung 8.1 zeigt die FTIR-Spektren der Tonminerale Kaolinit und Montmorillonit. Im Fall von Montmorillonit wurden homoionische Minerale gemessen um den Einfluß der Art der austauschbaren Kationen auf die Spektren zu untersuchen. Die Tonminerale besitzen Absorptionsbanden im Bereich von 3600 cm^{-1} aufgrund der OH-Streckschwingungen. Diese Schwingungen stehen wegen der starken Absorpti-

on des Wassers nicht für die Interpretation zur Verfügung. Im Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 750 cm^{-1} treten die Schwingungen der Si-O-Si- bzw. die der Al-O-Al-Bindungen auf. Die Absorptionsbanden der Silanolgruppen (Si-OH) von Quarz liegen ebenfalls in diesem Bereich [155].

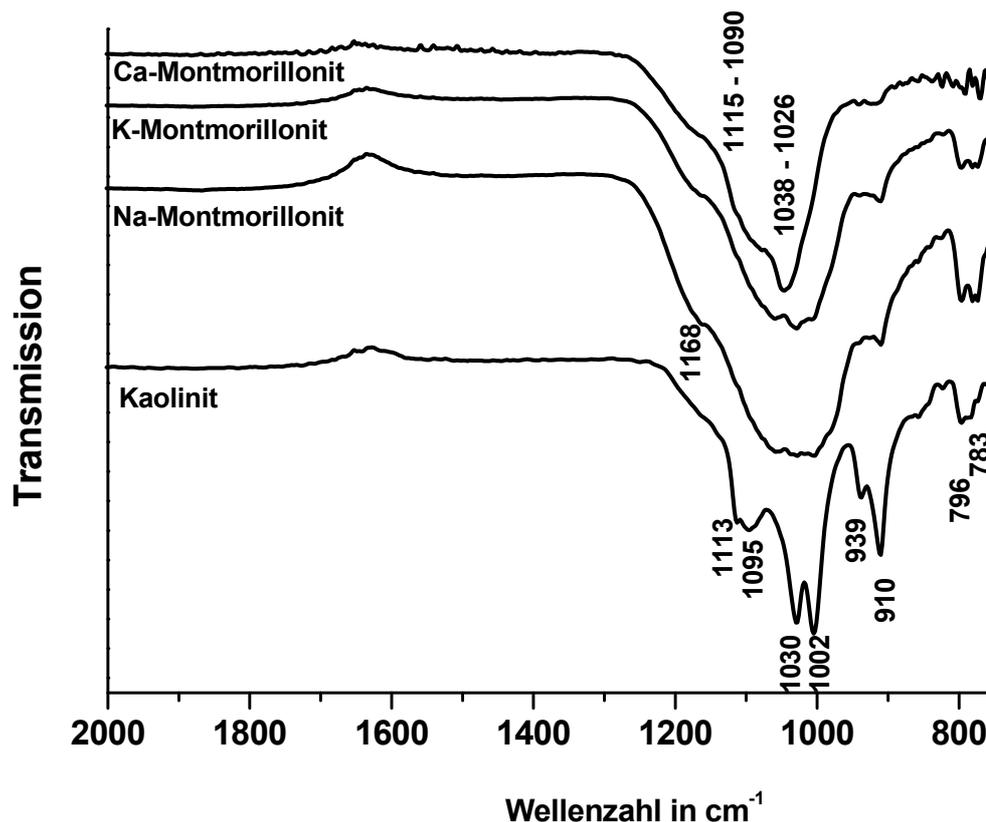


Abbildung 8.1: FTIR-ATR-Spektren der Tonminerale Montmorillonit und Kaolinit in wässriger Suspension

Um eine Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Schwingungen zu ermöglichen, wurde das FTIR-Spektrum von Laponit aufgenommen (Abbildung D.2 auf Seite 182). Bei einer Eindringtiefe des IR-Strahls von $0,4\ \mu\text{m}$ bis $3\ \mu\text{m}$ ist davon auszugehen, daß der gesamte Kristall von der IR-Strahlung durchdrungen wird und somit sowohl die Tetraeder- als auch die Oktaederschichten der Kristalle absorbieren. Das Spektrum des Laponits weist 2 starke Banden bei 1078 cm^{-1} und bei 1002 cm^{-1} auf. Die erstere kann der anti-symmetrischen Si-O-Streckschwingung zugeordnet werden [155, 156] während die zweite wahrscheinlich durch die Si-O-Mg-Schwingung verursacht wird.

Die Zuordnung der Banden der Kaolinit- und Montmorillonitspektren ist aufgrund von Literaturdaten möglich. Die Banden bei 1113 cm^{-1} und 1095 cm^{-1} im Spektrum des Kaolinites können der Si–O-Streckschwingung zugeordnet werden, während die Banden bei 1030 cm^{-1} und 1002 cm^{-1} den Si–O–Si- bzw. den Si–O–Al-Schwingungen zuzuordnen sind. Die Absorptionsbanden bei 939 cm^{-1} und 910 cm^{-1} werden durch die Streck- und Biegeschwingungen der Al–OH-Gruppe und die bei 796 cm^{-1} und 783 durch weitere Schwingungen der Si–O-Gruppe verursacht [157].

Die Banden im Bereich von 1168 cm^{-1} bis 1090 cm^{-1} in den Spektren der Montmorillonite sind den Si–O-Gruppen zuzuordnen. Die Biegeschwingung der Si–O–Si-Gruppe macht sich durch die Absorptionsbande im Bereich von 1038 cm^{-1} bis 1026 cm^{-1} bemerkbar. Die Banden um 790 cm^{-1} sind auf die Schwingungen der (Al,Mg)–OH-Gruppen der Oktaeder zurückzuführen.

Ein erster Vergleich der Spektren zeigt, daß Absorptionsbanden des Montmorillonits nur wenig durch die Art des austauschbaren Kations beeinflußt werden. Nur die Banden bei 796 cm^{-1} und 783 cm^{-1} scheinen im Spektrum des Ca-Montmorillonits im Vergleich zu den Spektren der Alkali-Montmorillonite sehr schwach zu sein und das Maximum der Hauptbande ist zu höheren Wellenzahlen verschoben. Letzteres ist wahrscheinlich auf die stärkere Polarisation der Si–O-Bindungen der Tetraederschichten durch das zweiwertige Calcium zurückzuführen. Das "Verschwinden" (es ist zu erwarten, daß diese Banden zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben werden) der Banden bei 796 cm^{-1} und 783 cm^{-1} deutet darauf hin, daß Calcium direkt an den Sauerstoff der Al–OH- und Si–OH-Gruppen an den Kanten der Kristalle angelagert ist und diese Bindungen schwächt. Desweiteren fällt auf, daß das Spektrum des Kaolinites deutlich strukturierter ist, als die der Montmorillonite. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Reinheit der Montmorillonite zurückzuführen. Somit bestätigen die FTIR-Spektren die Resultate der Röntgenbeugungsversuche. Es konnten keine Veränderungen der Lage der Absorptionsbanden der Tonminerale durch die Adsorption der organischen Substanzen festgestellt werden.

Oxalsäure

Die Abbildungen 8.2 und 8.3 zeigen die Spektren der Oxalsäure in wäßriger Lösung und in einer Kaolinit suspension für verschiedene pH-Werte. Das Spektrum der Oxalsäure in Wasser bei einem pH-Wert von 1,5 weist drei Absorptionsbanden bei 1238 cm^{-1} , 1625 cm^{-1} und 1722 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1238 cm^{-1} kann der C–OH-Streckschwingung zugeordnet werden, die bei 1722 cm^{-1} der C=O-Streckschwingung. Die Ursache der mittleren Bande ist unklar. Sie wurde auch von

Hug et al. [158] bei der Adsorption von Oxalsäure an TiO_2 gefunden, jedoch konnte sie auch dort keiner Schwingung eindeutig zugeordnet werden. Diese Bande ist nur bei der Oxalsäure zu beobachten. Bei anderen Dicarbonsäuren wie der Malonsäure oder der Bernsteinsäure trat diese Bande nicht auf. Da die Oxalsäure selbst bei einem pH-Wert von 1,5 zum Teil nur einfach protoniert ist ($\text{p}K_s = 1, 2$), wird die Streckschwingung der Carbonylgruppe der protonierten Carboxylgruppe durch die direkt benachbarte COO^- -Gruppe geschwächt und dadurch die Bande zu niedrigeren Energien bzw. Wellenzahlen hin verschoben. Somit kann die Bande bei 1625 cm^{-1} auch der Carbonylgruppe zugeordnet werden. Bei höheren pH-Werten treten nur noch die anti-symmetrische und die symmetrische Streckschwingung der COO^- -Gruppe bei 1570 cm^{-1} bzw. 1307 cm^{-1} auf. Die schwache Bande bei 1406 cm^{-1} wird durch eine Kombination von C–O–Streckschwingung und C–OH–Biegeschwingung verursacht [159].

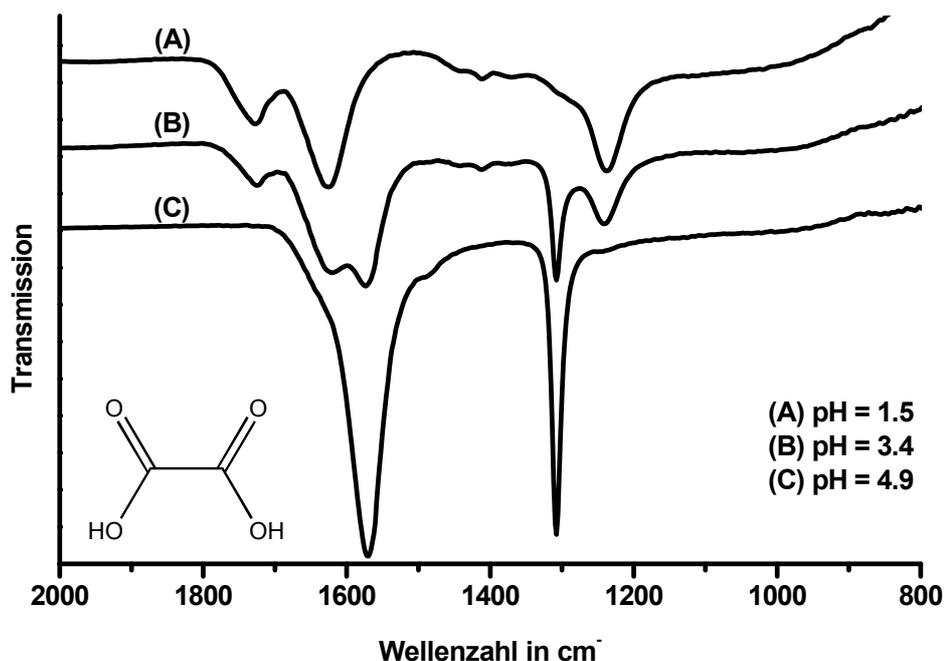


Abbildung 8.2: FTIR-ATR-Spektren von Oxalsäure in Wasser für verschiedene pH-Werte

Nach der Adsorption an Kaolinit tritt bei niedrigen pH-Werten eine deutliche Bandenverschiebung in den Spektren der Oxalsäure auf (Abbildung 8.3). Zum einen ist die Bande der C–OH–Streckschwingung bei 1238 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Dies bedeutet, daß die C–O–Bindung aufgrund der Wechselwirkung mit dem Kaolinit stärker polarisiert ist. Dies wird auch durch die jetzt

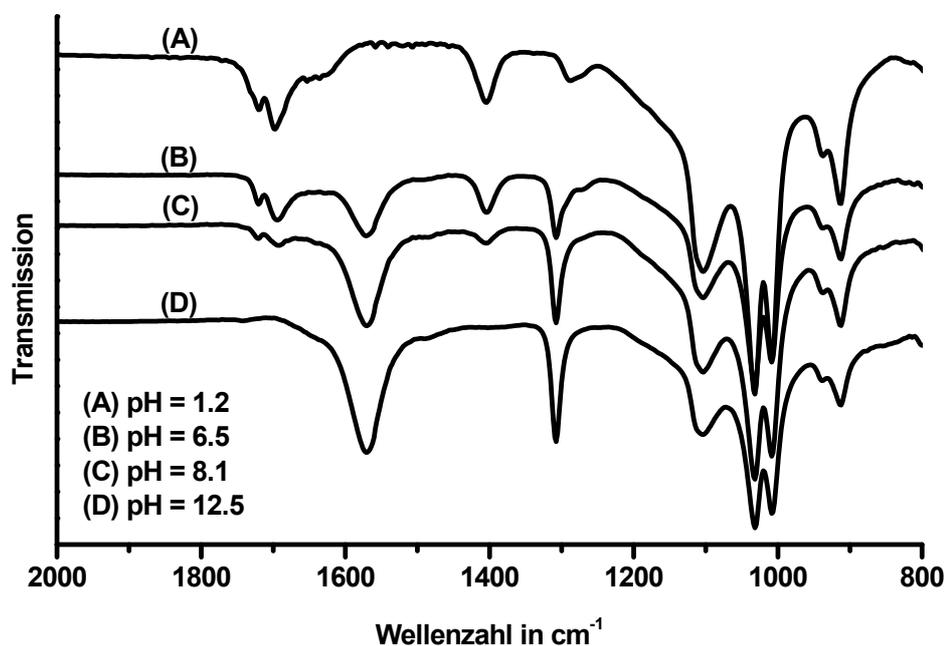


Abbildung 8.3: FTIR-ATR-Spektren von Oxalsäure in wäßriger Kaolinit suspension für verschiedene pH-Werte

starke Bande der C–OH/C–O–Kombinationsschwingung bei 1406 cm^{-1} bestätigt. Die Bande der Streckschwingung der C=O–Bindung weist ein zweites Maximum bei 1700 cm^{-1} auf. Daraus läßt sich schließen, daß die beiden Carbonylgruppen der Oxalsäure unterschiedlich stark polarisiert sind. Desweiteren tritt die Schwingung bei 1625 cm^{-1} nicht mehr auf, was durch die Bindung der einen Carboxylgruppe erklärt werden kann. Eine mögliche Interpretation der beobachteten Effekte ist eine einzähnige, mononukleare Bindung der Oxalsäure über ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe an ein Aluminiumatom der Kaolinitoberfläche (Abbildung 8.4a). Durch die Bindung des Sauerstoffatoms wird die C–O–Bindung der an der Bindung beteiligten C–O–Gruppe stärker polarisiert, was zu einer Schwächung der benachbarten C=O–Bindung und somit zu einer Verschiebung der Absorptionsbande zu kleineren Wellenzahlen (geringere Energie) führen würde. Eine weitere Möglichkeit ist eine zweizähnige, mononukleare Bindung bei der sowohl die Carbonyl- als auch die Hydroxylgruppe einer Carboxylgruppe an eine AlO–Gruppe gebunden ist (Abbildung 8.4b). Der dabei gebildete 6-Ring ist energetisch günstig. Dies entspricht auch den Vorschlägen von Hug et al. [158] für die Adsorption von Oxalsäure an TiO_2 . In Gegenwart von sterisch nicht behinderten Al-Zentren können durch die Bildung von Chelaten resonanzstabilisierte zweizähnige Komplexe des Oxalsäureliganden entste-

hen. Der sogenannte Chelat-Effekt entsteht durch die Erhöhung der Entropie durch die Verdrängung eines Wassermoleküls durch die zweite Elektronendonorfunktion des Liganden (Abbildung 8.4c).

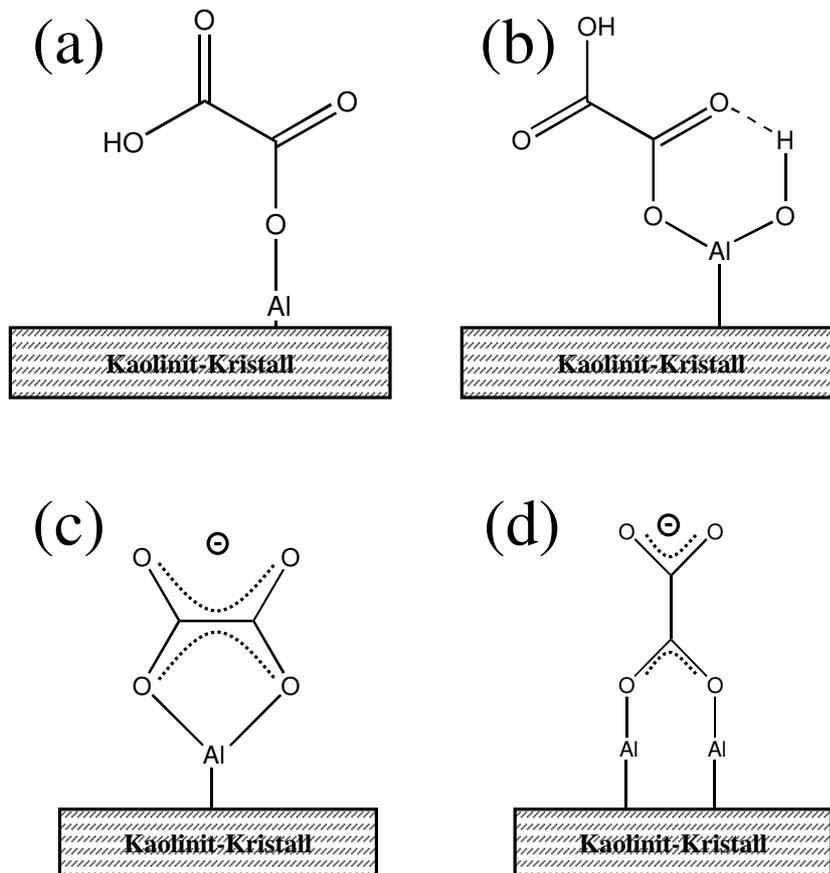


Abbildung 8.4: Mögliche Oberflächenkomplexe der Oxalsäure mit der Kaolinitoberfläche: niedriger pH-Wert (a) und (b), hoher pH-Wert (c)

Das zweite Maximum der Carbonyl-Streckschwingung bei 1700 cm^{-1} läßt sich bis zu einem pH-Wert von ca. 6 beobachten. Für pH-Werte oberhalb von 6 besitzt das Spektrum der Oxalsäure in Kaolinituspensionen nur noch die beiden Banden der symmetrischen und anti-symmetrischen Streckschwingungen der COO^- -Gruppe. Desweiteren tritt auch die Bande bei 1406 cm^{-1} nicht mehr auf. In Adsorptionsversuchen bei $\text{pH} = 3$ und $\text{pH} = 7$ wurde festgestellt, daß die maximal erreichbare Beladung zwar von 2 mg/g auf $1,5\text{ mg/g}$ absinkt aber nicht null wird. Zusammen mit den Veränderungen der FTIR-Spektren läßt sich daraus schließen, daß sich der Adsorptionsmechanismus ändert. Aus der Komplexchemie ist bekannt, daß sich

bei einem Brückenkomplex, d.h. wenn die 2 Sauerstoffatome der Carboxylgruppe 2 Aluminiumatome verbinden, die Lage der anti-symmetrischen und der symmetrischen Streckschwingungen nicht ändern [160]. Für hohe pH-Werte ergibt sich somit der in Abbildung 8.4d dargestellte Komplex. Es ist auch möglich, daß die Oxalsäure einen zweizähligen, mononuklearen oder binuklearen Komplex mit auf der Oberfläche adsorbierten Metallen eingeht. Dies läßt sich aufgrund der Spektren nicht unterscheiden. Sterische Gründe sprechen jedoch gegen den in Abbildung 8.4d dargestellte Komplex. Der Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen der Oktaeder beträgt 0,27 nm und der Abstand zwischen den Sauerstoffatomen und dem Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe beträgt je nach Art der Bindung (Einfach- oder Doppelbindung) zwischen 0,123 nm und 0,143 nm. Aus diesem Grund müßte der Winkel zwischen den C–O-Gruppen der selben Carboxylgruppe 180° betragen, wenn sich ein Brückenkomplex zwischen zwei Aluminiumatomen ausbilden sollte. Dies ist aus energetischen Gründen unwahrscheinlich.

Zur Überprüfung dieser Hypothesen wurden Spektren von Aluminium-Oxalsäure-Komplexen in wäßriger Lösung bei $\text{pH} = 2,8$ aufgenommen. Dabei zeigten sich ähnliche Bandenverschiebungen wie bei den Adsorptionsversuchen. Dies bestätigt, daß die Oxalsäure über einen Ligandenaustausch mit der Kristalloberfläche reagiert. Um sicherzustellen, daß die in den Batchversuchen beobachteten Effekte nicht auf eine Reaktion der Oxalsäure mit gelöstem Aluminium aus dem Kaolinit verursacht werden, wurden Durchflußversuche durchgeführt. Hierfür wurde eine Kaolinitischeicht auf den ZnSe-Kristall aufgebracht und die ATR-Zelle kontinuierlich mit 0,1 KCl-Lösung bei einem pH-Wert von 2,8 durchspült. Zur Überprüfung der Stabilität der Kaolinitischeicht wurden Spektren aufgenommen. Nach einer Spülzeit von ca. 12 Stunden erwies sich die Schicht als stabil. Anschließend wurde die KCl-Lösung durch eine 0,1 n Oxalsäurelösung mit einer KCl-Konzentration von 0,1 mol/L und einem pH-Wert von 2,8 kontinuierlich durch die Zelle gepumpt. Auf diese Weise wurde eventuell sich herauslösendes Aluminium entfernt und somit sichergestellt, daß die Veränderungen der Oxalsäurespektren nur auf die Adsorption an der Kaolinitoberfläche zurückzuführen ist. Auch bei diesem Versuch zeigten sich die gleichen Verschiebungen der charakteristischen Absorptionsbanden der Oxalsäure.

Das Vorhandensein der C–OH–Deformationsbande bei 1406 cm^{-1} sowie des zweiten Maximums bei 1700 cm^{-1} bis zu einem pH-Wert der Suspension von 8 zeigt, daß auch bei pH-Werten, die deutlich über der zweiten Säuredissoziationskonstanten der Oxalsäure liegen, die Oxalsäure in ihrer protonierten Form vorliegt, d.h. daß die Aktivität des H^+ -Ions an der Oberfläche des Kaolinit sehr viel höher ist, als in der umgebenden Lösung. Dies wurde auch schon in einer anderen Arbeit bestätigt [161].

Malonsäure

Abbildung 8.5 zeigt die FTIR-Spektren der Malonsäure in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten. Malonsäure ist eine Dicarbonsäure mit einer CH_2 – Gruppe zwischen den beiden Carboxylgruppen. Das Spektrum in wässriger Lösung bei $\text{pH} = 3,4$ weist zwei Absorptionsbanden bei 1722 cm^{-1} und bei 1580 cm^{-1} auf. Die erstere ist wie bei der Oxalsäure auf die Streckschwingung der Carbonylgruppe zurückzuführen. Da die Malonsäure bei einem pH-Wert von 3,4 ($\text{pK}_{s1} = 2,8$ [82]) schon teilweise deprotoniert ist, ist die Bande bei 1580 cm^{-1} wahrscheinlich der anti-symmetrischen Streckschwingung der COO^- -Gruppe zuzuordnen. Bei einem pH-Wert von 2,2 ist diese Bande nicht mehr vorhanden. Ab einem pH-Wert von 5,8 sind die beiden Schwingungen der COO^- -Gruppe bei 1564 cm^{-1} (ν_{asym}) und 1357 cm^{-1} (ν_{sym}) die mit der größten Intensität. Während sich die Lage der anti-symmetrischen Streck-schwingung im Vergleich zu Oxalsäure nur wenig verändert hat (1570 cm^{-1} gegenüber 1564 cm^{-1}), ist die Bande der symmetrischen Schwingung um 50 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben.

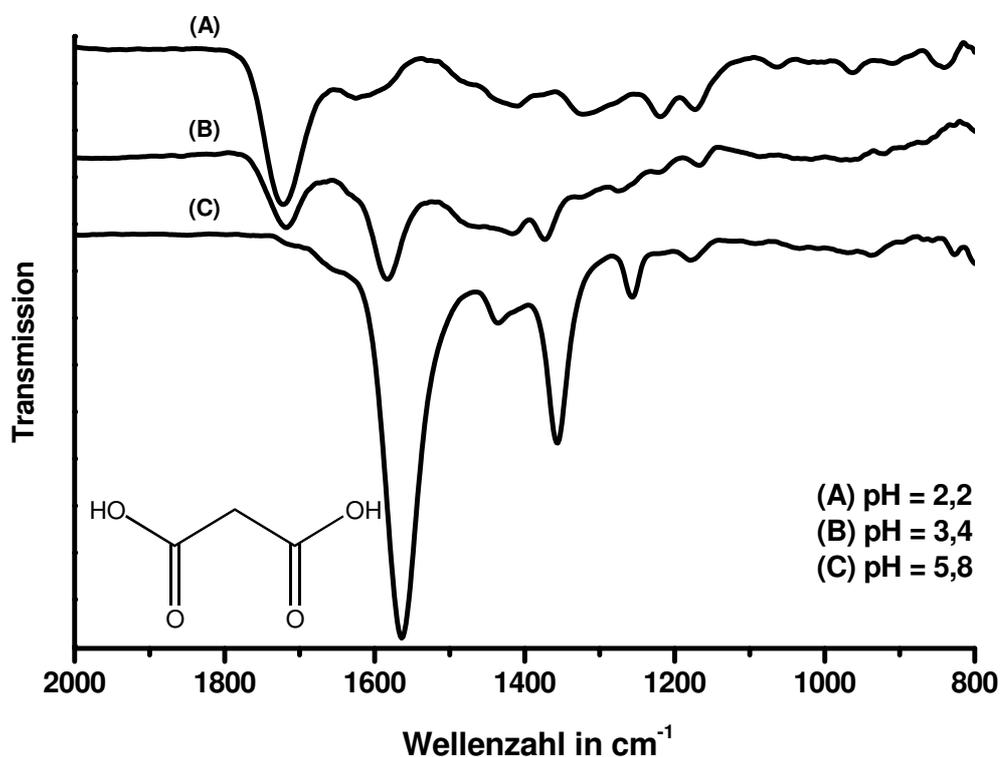


Abbildung 8.5: FTIR-ATR-Spektren von Malonsäure in Wasser für verschiedene pH-Werte

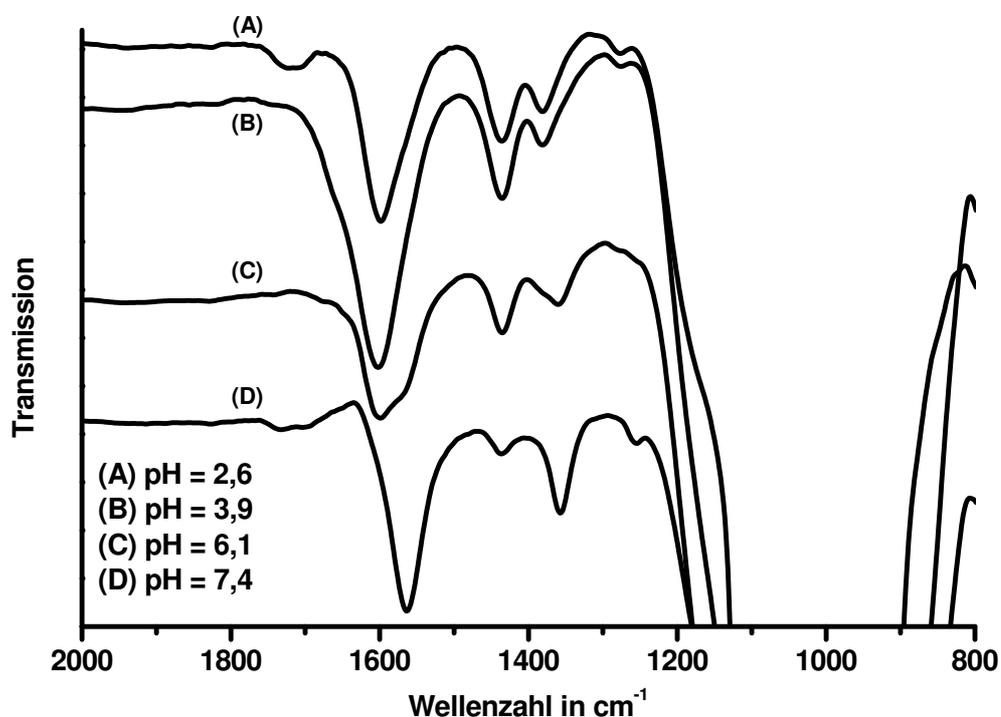


Abbildung 8.6: FTIR-ATR-Spektren von Malonsäure in wässriger Kaolinit suspension für verschiedene pH-Werte

Durch die Wechselwirkungen der Malonsäure mit der Kaolinitoberfläche treten erhebliche Veränderungen in den Spektren auf (Abbildung 8.6). Zum einen ist die Bande der C=O-Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben und die beiden Banden der COO⁻-Gruppe treten auch bei einem pH-Wert von 6 nur sehr schwach in Erscheinung.

Bei diesem pH-Wert ist die Malonsäure zum größten Teil deprotoniert und in wässriger Lösung besitzen diese Banden eine große Intensität. Daraus läßt sich schließen, daß bei pH-Werten von unter 6 beide Carboxylgruppen an der Bindung mit der Kaolinitoberfläche beteiligt sind. In Abbildung 8.7 ist ein Komplex abgebildet, der die Bedingungen erfüllt. Durch die Bindung des einen Sauerstoffatoms an das Aluminium wird die Doppelbindung der Carbonylgruppe geschwächt und somit die Absorptionsbande zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Ab pH = 6 sind wie bei der Oxalsäure auch in der Suspension nur noch die anti-symmetrische sowie die symmetrische Streckschwingung der COO⁻-Gruppe zu finden. Dies deutet auf einen zweizähligen, binuklearen Komplex hin.

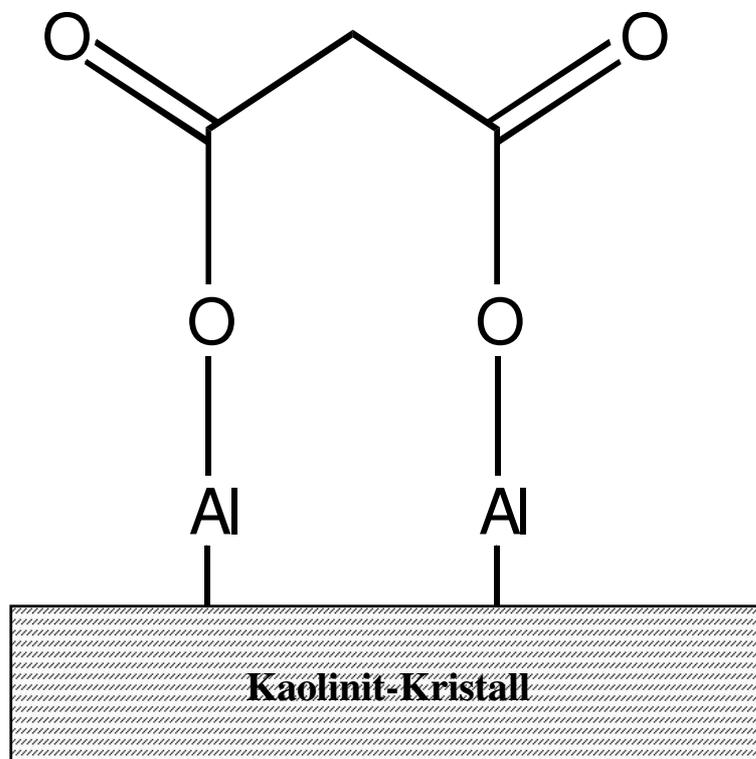


Abbildung 8.7: Möglicher Oberflächenkomplex der Malonsäure mit der Kaolinitoberfläche

Bernsteinsäure

Das FTIR-Spektrum der Bernsteinsäure weist die charakteristischen Banden der Carboxylgruppe auf (Abbildung 8.8a). Bei einem pH-Wert von 4 ist sowohl die Bande der Carbonylstreckschwingung bei 1720 cm^{-1} als auch die anti-symmetrische (1552 cm^{-1}) und die symmetrische Streckschwingung (1396 cm^{-1}) der Carboxylat-Gruppe zu sehen. Ein Vergleich der 3 untersuchten Dicarbonsäuren zeigt, daß die Banden der Carbonyl-Streckschwingung (1728 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} , 1720 cm^{-1}) und der anti-symmetrischen Streckschwingung (1570 cm^{-1} , 1564 cm^{-1} , 1552 cm^{-1}) sich zu kleineren Wellenzahlen hin verschieben, während die Frequenz der symmetrischen Schwingung von der Oxalsäure (1307 cm^{-1}) über die Malonsäure (1356 cm^{-1}) bis zur Bernsteinsäure (1396 cm^{-1}) zunimmt. Der Einfluß der CH_2 -Gruppen auf die Stärke der $\text{C}=\text{O}$ - bzw. $\text{C}-\text{O}$ -Bindungen kann mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie gezeigt werden.

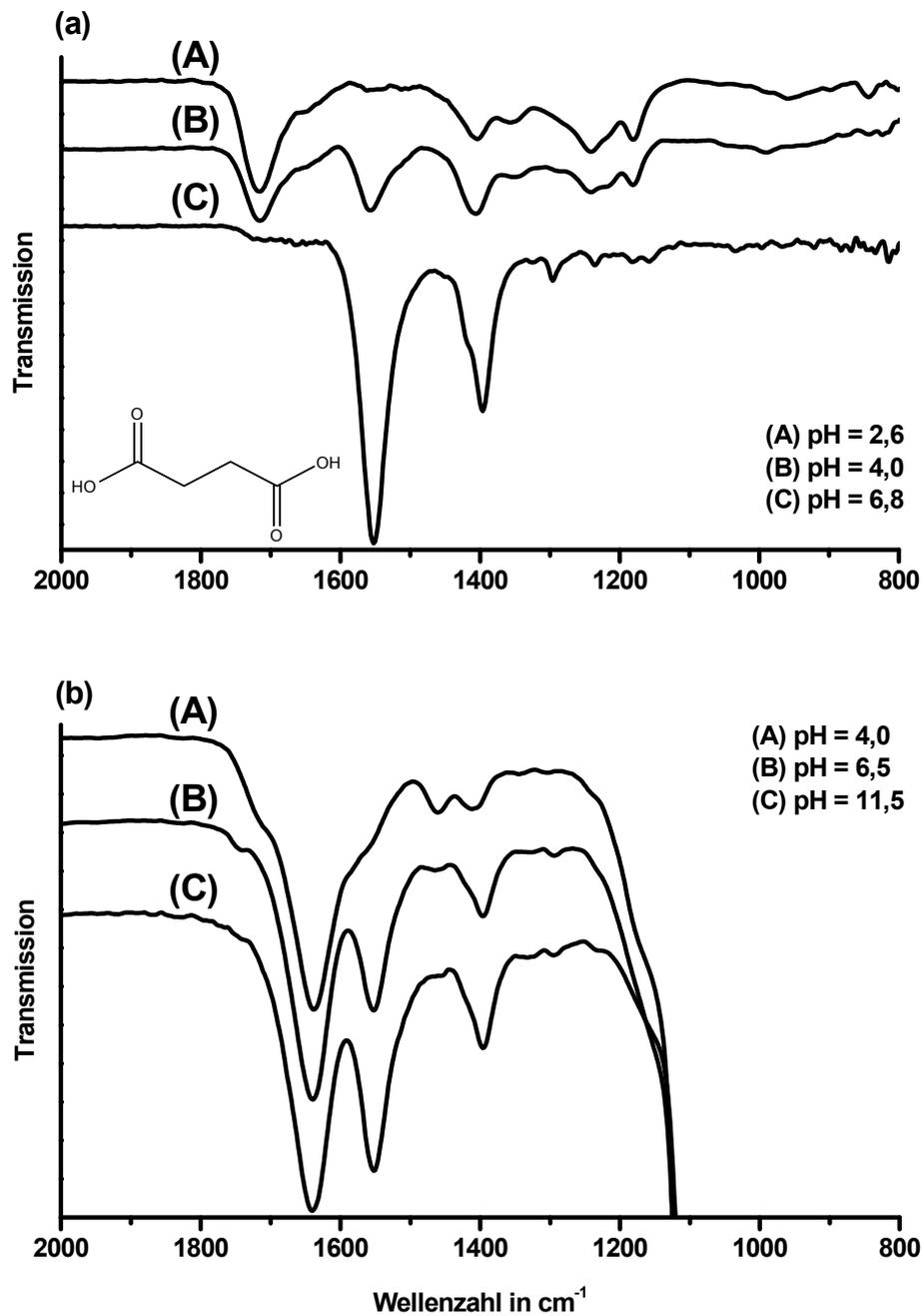


Abbildung 8.8: FTIR-ATR-Spektren von Bernsteinsäure in Wasser (a) und in wäßriger Kaolinit suspension (b) für verschiedene pH-Werte

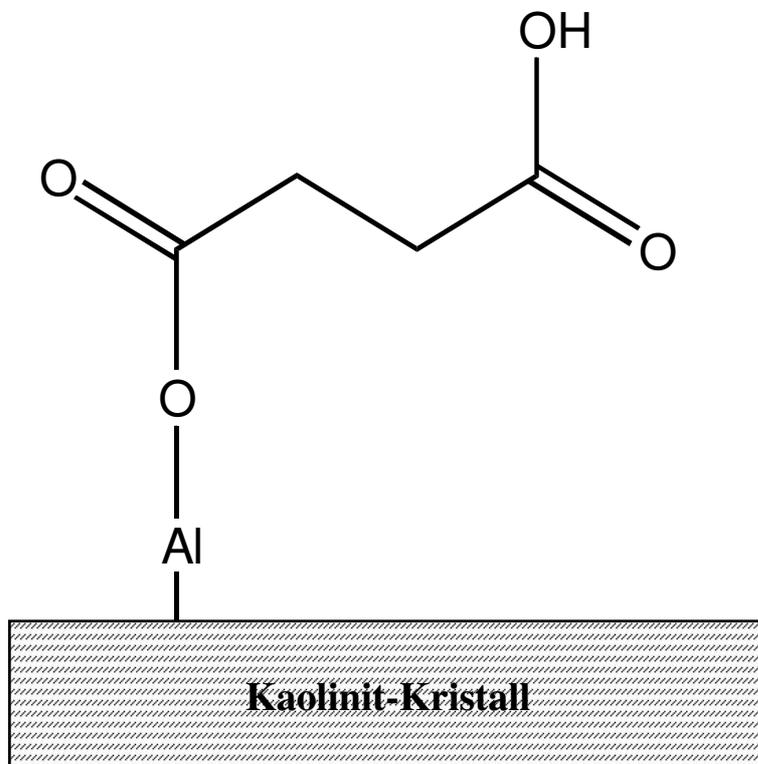


Abbildung 8.9: Möglicher Oberflächenkomplex der Bernsteinsäure mit der Kaolinitoberfläche

Das Verhalten der an Kaolinit adsorbierten Bernsteinsäure ist bei niedrigen pH-Werten ähnlich wie bei der Oxalsäure und der Malonsäure. Die Bande der Carbonylstreckschwingung ist zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben, was auf eine Schwächung der C=O-Bindung hinweist. Bei höheren pH-Werten unterscheiden sich die Spektren jedoch stark von denen der Oxalsäure und der Malonsäure. Während bei den kleineren Dicarbonsäuren die verschobene Bande der C=O-Bindung bei höheren pH-Werten nicht mehr vorhanden ist, zeigen die Spektren der Bernsteinsäure diese Bande auch bei einem pH-Wert von 11,5. Desweiteren werden die Banden der beiden Streckschwingungen der Carboxylatgruppe bei 1552 cm^{-1} und 1396 cm^{-1} mit steigendem pH-Wert immer intensiver. Die Position dieser Banden in den Spektren der Bernsteinsäure in Suspension ist nicht gegenüber ihrer Position in den Spektren der Bernsteinsäure in Wasser verschoben. Dies deutet darauf hin, daß die Bernsteinsäure über den gesamten hier untersuchten pH-Wert-Bereich entweder über einen zweizähligen, mononuklearen oder einen einzähligen, mononuklearen Komplex an die Tonoberfläche gebunden ist (Abbildung 8.9a und b).

Huminstoffbausteine

Abbildung 8.10 zeigt die FTIR-Spektren der 4-Hydroxybenzoesäure und der 3,4-Dihydroxybenzoesäure in Wasser und in wäßriger Kaolinit suspension. Auch hier können die durch die Variation des pH-Werts hervorgerufenen Veränderungen der Bandenlagen zur Interpretation der Spektren benutzt werden. So sind Verschiebungen der Absorptionsbanden im Bereich von pH = 2,0 bis pH = 7,5 wahrscheinlich auf die Deprotonierung der Carboxylgruppe zurückzuführen, während Veränderungen oberhalb eines pH-Wertes von 9,0 sicher durch die Deprotonierung der phenolischen Hydroxylgruppe verursacht werden. Somit ist die Bande bei 1690 cm^{-1} , die nur in den FTIR-Spektren bei pH = 2,0 und pH = 4,2 auftritt, mit großer Wahrscheinlichkeit der Streckschwingung der C=O-Gruppe zuzuordnen. Die Banden bei 1247 cm^{-1} und 1273 cm^{-1} bleiben bis zu einem pH-Wert von 7,5 nahezu unverändert und sind dann bei einem pH-Wert von 12,5 nicht mehr vorhanden. Stattdessen erscheint bei diesem pH-Wert eine Bande bei 1288 cm^{-1} . Daraus läßt sich schließen, daß die Bande bei 1247 cm^{-1} der Streckschwingung der Aryl-OH-Gruppe zuzuordnen ist, welche durch die Deprotonierung ($\text{pK}_S = 9,5$) um 41 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben wird. Tejedor-Tejedor et al. [160] ordnen die Bande bei 1273 cm^{-1} einer Kombinationsschwingung der Carboxylgruppe sowie der "in plane" Deformationsschwingung der Phenolgruppe zu. Das Vorhandensein dieser Bande weit oberhalb des pK_S -Werts der Carboxylgruppe läßt aber auch eine Zuordnung zur Phenolgruppe zu. Die Banden bei 1541 cm^{-1} , 1503 cm^{-1} und bei ca. 1377 cm^{-1} sind sehr wahrscheinlich der anti-symmetrischen und der symmetrischen Streckschwingung der COO^- -Gruppe zuzuordnen. Die sehr starke Verschiebung der anti-symmetrischen Schwingung von 1541 cm^{-1} nach 1503 cm^{-1} sowie die leichte Verschiebung der Bande der symmetrischen Schwingung kann auf die Deprotonierung der Phenolgruppe zurückgeführt werden. Die Banden bei 1608 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} (pH = 2,0) bzw. 1587 cm^{-1} und 1565 cm^{-1} können den C=O-Schwingungen zugeordnet werden. Auch hier ist die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen auf die Deprotonierung der Phenolgruppe zurückzuführen [160].

Die Anwesenheit der zweiten Hydroxylgruppe ist im Spektrum der 3,4-Dihydroxybenzoesäure deutlich im Bereich der Phenolschwingungen bemerkbar (Abbildung 8.10c). Die Banden der Carboxylgruppe dagegen sind unverändert. So kann die Bande bei 1691 cm^{-1} im Spektrum der 3,4-Dihydroxybenzoesäure bei pH = 2,0 sicher der Streckschwingung der C=O-Gruppe zugeordnet werden. Die Bande bei 1545 cm^{-1} wird der anti-symmetrischen Schwingung der deprotonierten Carboxylgruppe zugeschrieben, welche durch die Deprotonierung der ersten Phenolgruppe ($\text{pK}_S = 8,7$) um 38 cm^{-1} zu 1503 cm^{-1} verschoben wird. Die symmetrische Schwingung der COO^- -Gruppe wird durch die Bande bei 1370 cm^{-1} repräsentiert.

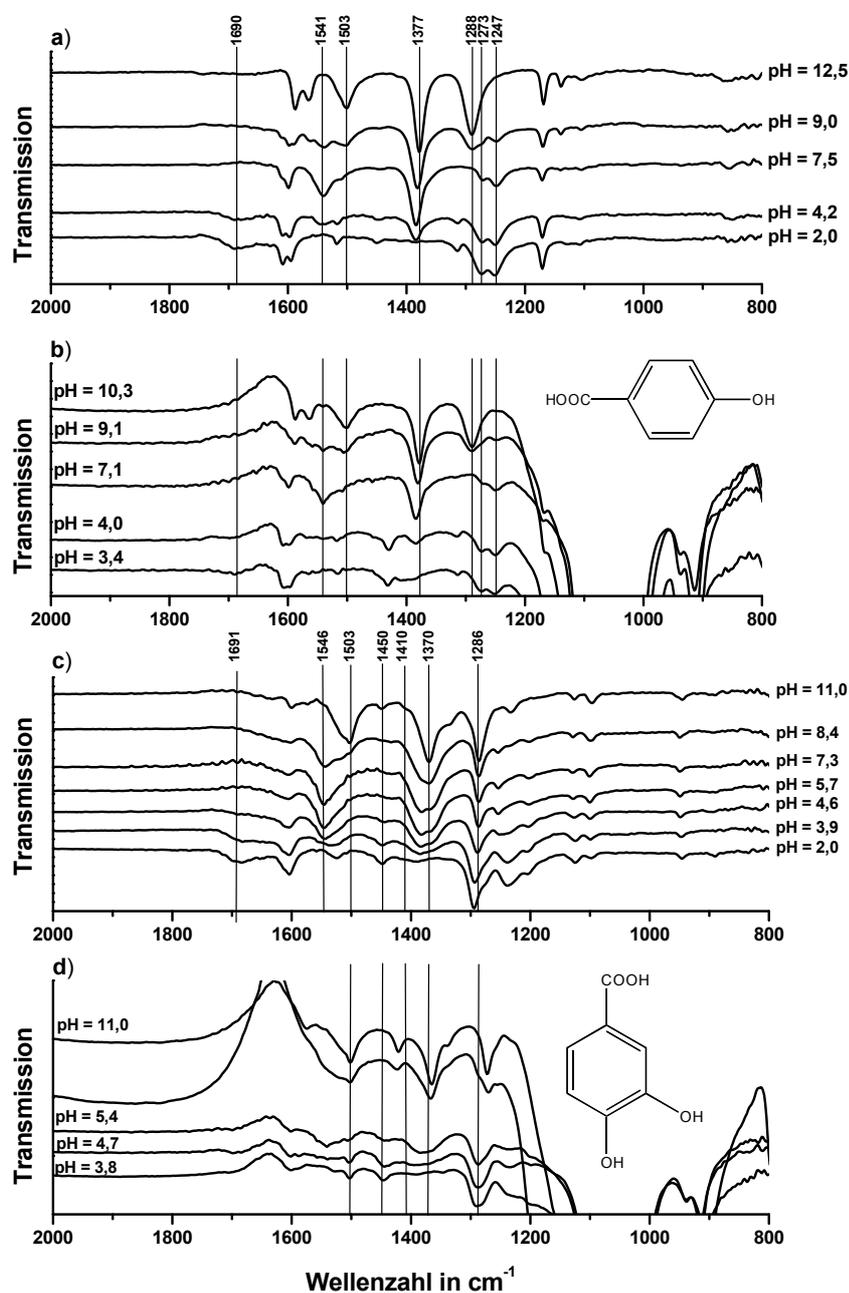


Abbildung 8.10: FTIR-ATR-Spektren von 4-Hydroxybenzoesäure in Wasser (a) und in wässriger Kaolinit suspension (b) und 3,4-Dihydroxybenzoesäure in Wasser (c) und in wässriger Kaolinit suspension (d) für verschiedene pH-Werte

Die Schulter bei 1384 cm^{-1} , welche bei pH-Werten oberhalb von 8,4 nicht mehr vorhanden ist, kann der Deformationsschwingung der phenolischen Hydroxylgruppe zugeordnet werden [26, 60]. Die Bande bei 1286 cm^{-1} ist wahrscheinlich der Streckschwingung der Aryl-OH-Gruppe zuzuordnen.

In dem Spektrum des Resorcins (Abbildung 8.11) sind nur die Banden der Aryl-OH-Streckschwingung sowie der Aryl-O⁻-Streckschwingung bei 1230 cm^{-1} bzw. 1244 cm^{-1} sicher zuzuordnen. Alle weiteren Banden werden durch die Schwingungen des Benzolringes verursacht.

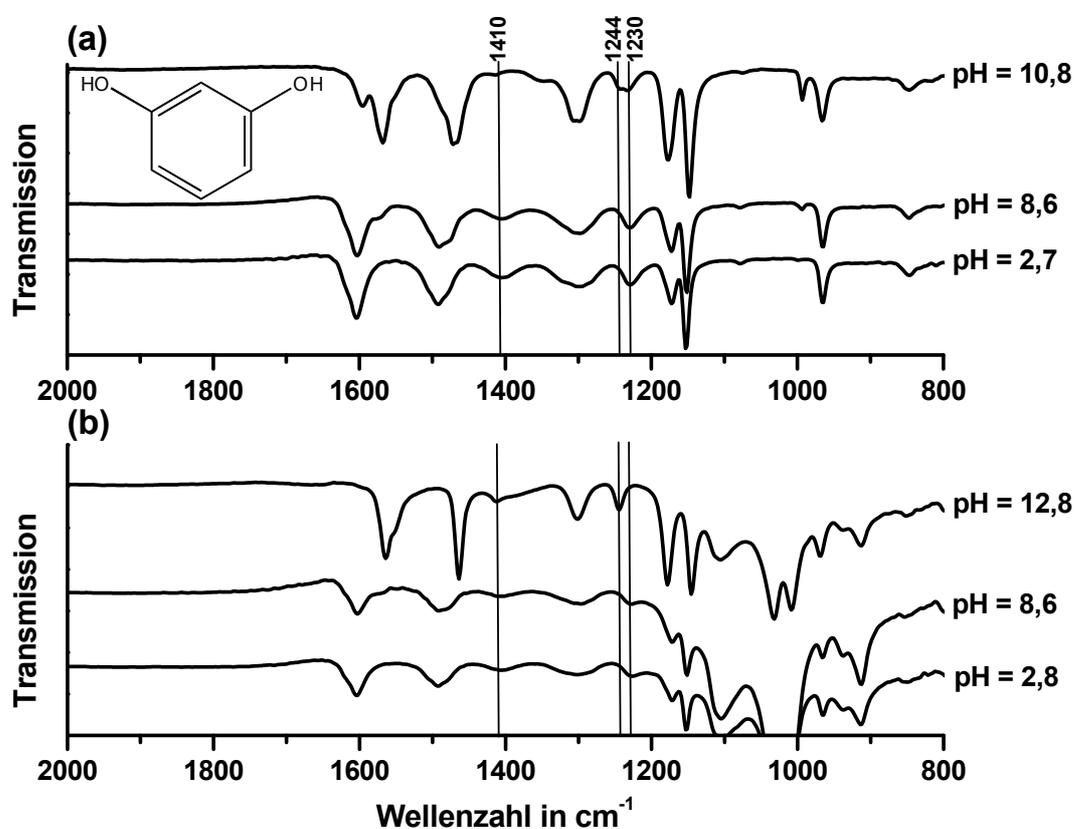


Abbildung 8.11: FTIR-ATR-Spektren von Resorcin in Wasser (a) und in wäßriger Kaolinit suspension (b) für verschiedene pH-Werte

Im Gegensatz zu den Spektren der Dicarbonsäuren ändern sich die Spektren der 4-Hydroxybenzoesäure, der 3,4-Dihydroxybenzoesäure sowie des Resorcins in wäßrigen Kaolinit suspensionen im Vergleich mit denen der Substanzen in wäßriger Lösung nur wenig bis gar nicht. Im Fall von Resorcin kann dies mit der sehr geringen Adsorpti-

on erklärt werden. Bei den Benzoesäurederivaten war jedoch aufgrund der deutlich höheren Adsorption eine Änderung der Bandenlagen zu erwarten. Die Bande der C=C-Streckschwingung der 3,4-Dihydroxybenzoesäure wird von einer sehr intensiven negativen Bande überlagert. Aus der Tatsache, daß sowohl die Bande der anti-symmetrischen Schwingung der COO^- -Gruppe als auch die der Phenolgruppe geringfügig zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind, läßt sich schließen, daß sowohl die Carboxylgruppe als auch die beiden Hydroxylgruppen an der Adsorption beteiligt sind. Es ist jedoch nicht möglich, wie im Fall der einfachen Dicarbonsäuren auf die Art der Komplexe zu schließen.

8.2 Huminstoffe

8.2.1 Kinetik der Adsorption

Adsorptionsreaktionen in Böden lassen sich im allgemeinen in 2 Phasen einteilen. In einem ersten, schnell ablaufenden Schritt nimmt die Konzentration in der Lösung innerhalb von Minuten oder weniger Stunden stark ab. In einem 2. Schritt, der über Wochen ablaufen kann, sinkt die Konzentration weiter ab [162]. Für die Bestimmung der Kinetik der Adsorption an Kaolinit und Montmorillonit wurden Versuche mit HO14 als Vertreter für natürliche organische Substanzen sowie Malonsäure und Phthalsäure als Vertreter der Modellsubstanzen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Adsorption der Huminstoffe innerhalb von 2 Stunden zu 80 % abgeschlossen ist. Nach weiteren 24 Stunden ist die Gleichgewichtskonzentration erreicht, die sich auch nach 10 Tagen nicht mehr verringert. Die Adsorption der Modellsubstanzen verläuft etwas langsamer. Innerhalb der ersten 6 Stunden wird eine Beladung von 50 % der Endbeladung erreicht und nach 5 Tagen hat sich ein Gleichgewicht eingestellt.

8.2.2 Adsorptionsisothermen

Abbildung 8.12a zeigt die Abhängigkeit der Beladung von Kaolinit und Montmorillonit vom pH-Wert. Die maximale Beladung von Kaolinit mit 5 mg/g wird bei $\text{pH} = 5$ erreicht. Bei höheren pH-Werten fällt die Beladung sehr stark ab. Oberhalb von $\text{pH} = 8$ beträgt die Beladung nur noch ca. 0,5 mg/g. Die Beladung des Montmorillonits ist bei allen pH-Werten trotz vergleichbarer äußerer Oberfläche deutlich

geringer. Dies läßt den Schluß zu, daß die inneren Oberflächen der quellbaren Tonminerale nur eine geringe Rolle bei der Adsorption von Huminstoffen spielen. Oberhalb eines pH-Wertes von 6,6 konnte keine nennenswerte Adsorption mehr festgestellt werden. Der Verlauf der Kurve im Beladung-pH-Wert-Diagramm entspricht dem Verlauf der Kurve im Zetapotential-pH-Wert-Diagramm (Abbildung 8.12b). Dies legt den Schluß nahe, daß die elektrostatische Abstoßung zwischen der mineralischen Oberfläche und den ebenfalls negativ geladenen Huminstoffen eine dominierende Rolle bei der Adsorption spielt. Bei höheren pH-Werten wird durch die gegenseitige Abstoßung die Konzentration der Huminstoffe in der näheren Umgebung der Partikel abgesenkt und so können nur geringe Beladungen erreicht werden. Auch wenn bei pH-Werten oberhalb von 6 noch eine Adsorption von Huminstoffen an Kaolinit meßbar ist, läßt sich keine Veränderung des Zetapotentials feststellen. Daraus kann geschlossen werden, daß hier ein anderer Adsorptionsmechanismus mit stärkerer Nutzung der hydrophoben Strukturbereiche der Huminstoffe vorherrschend wird.

Während das Zetapotential von Montmorillonit nicht durch die Beladung mit natürlichen organischen Substanzen beeinflußt wird, wird das Zetapotential des Kaolinit unterhalb des "Point of Zero Charge" deutlich vermindert. Dies liegt an der wesentlich größeren Beladung des Kaolinit. Eine Umkehrung des Vorzeichens des Oberflächenpotentials wie es bei der Beladung von Metallhydroxiden beobachtet wurde, findet jedoch nicht statt [11, 12, 13, 14]. Dies liegt wahrscheinlich an der wesentlich geringeren Beladung. Tipping et al [51] z.B. erreichten bei Adsorptionsversuchen mit natürlicher organischer Materie an Goethit Beladungen von bis zu 40 mg/g bei einem pH-Wert von 7.

8.2.3 Untersuchungen mit Hilfe der Größenausschlußchromatographie

Abbildung 8.13 zeigt die DOC-Chromatogramme der nicht an Kaolinit adsorbierten Fraktionen. Mit zunehmender Einwaage an Adsorbent nimmt die Fläche der Chromatogramme ab und gleichzeitig werden die Chromatogramme strukturierter. Eine erste qualitative Auswertung ergibt, daß bevorzugt die Fraktionen mit Elutionsvolumina zwischen 25 mL und 32 mL adsorbieren während die nicht oder nur sehr schlecht adsorbierenden Fraktionen im Bereich von 35 mL bis 70 mL eluieren. Dies gilt sowohl für die Versuche mit Kaolinit als auch für die mit Montmorillonit, da die Form der Chromatogramme gleich ist. Daraus läßt sich schließen, daß die Fraktionierung der Huminstoffe aufgrund der Adsorption nicht von der mineralischen

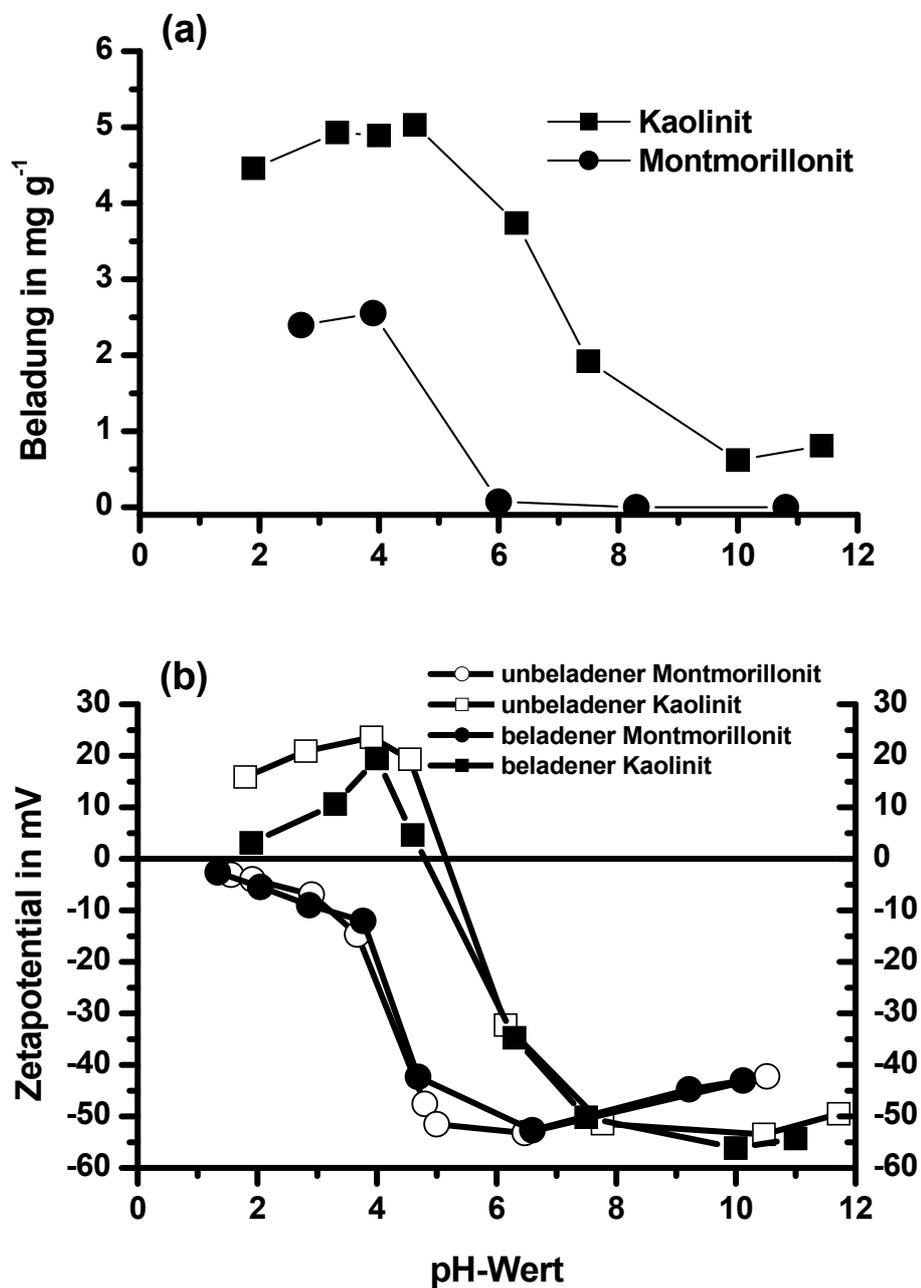


Abbildung 8.12: Beladung der Tonminerale mit natürlicher organischer Materie in Abhängigkeit vom pH-Wert (a) und Einfluß der Beladung auf das Zetapotential (b)

Festphase abhängt. Dies wurde auch durch Versuche mit Quarzsand und Laponit als Sorbent bestätigt.

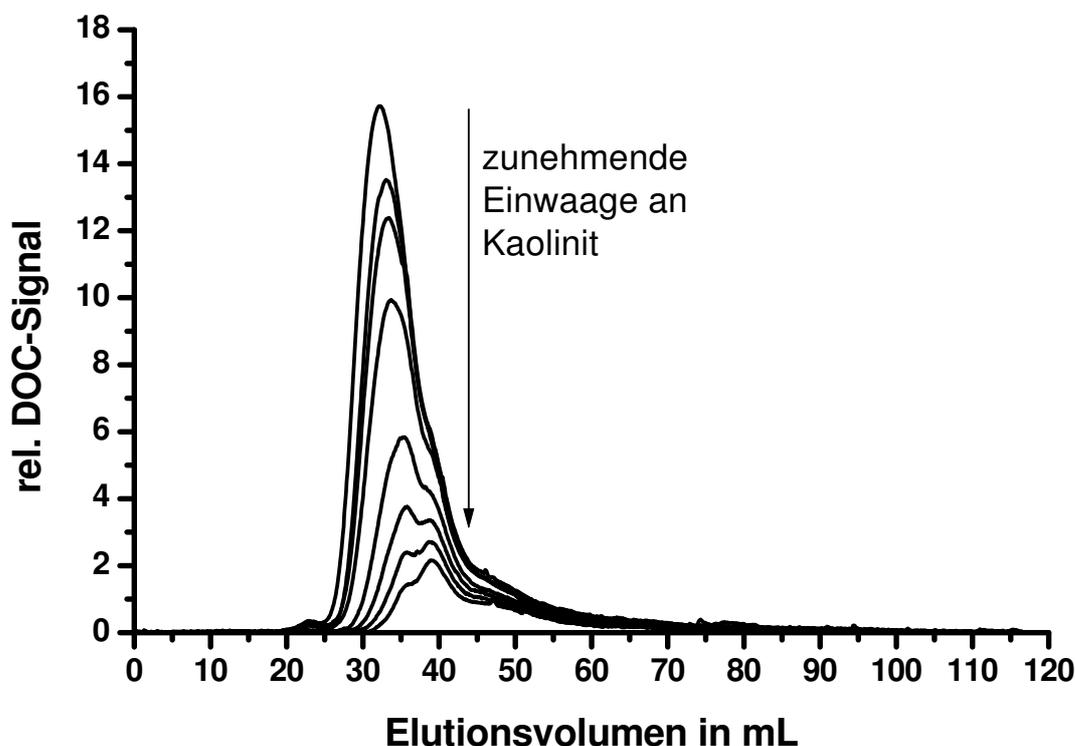


Abbildung 8.13: SEC-Chromatogramme von HO14 nach Adsorption an Kaolinit

Die Chromatogramme der nicht adsorbierten Fraktionen wurden mit der auf Seite 43 beschriebenen Methode ausgewertet. Dadurch ist es möglich, eine differenziertere Aussage über die Adsorbierbarkeit der einzelnen Fraktionen zu machen. Trägt man die Restkonzentration der einzelnen Fraktionen über der Festphaseneinwaage auf, so wird deutlich, daß die Adsorbierbarkeit der Fraktionen nicht direkt mit der nominellen Masse der Substanzen korreliert, wie es von Gu et al. [32] festgestellt wurde. So adsorbieren die Fraktionen 2 und 3 besser als Fraktion 1 mit einer größeren nominellen Masse. Fraktion 2 wird schon bei geringen Feststoffkonzentrationen (1,25 g/L) vollständig aus der NOM-Lösung entfernt während dies für Fraktion 1 erst bei einer Feststoffkonzentration von 20 g/L erreicht wird. Die Fraktionen 5 bis 7 ließen sich auch mit der höchsten eingesetzten Feststoffkonzentration von 25 g/L nicht vollständig aus der Lösung entfernen. Der Verlauf der Kurve von Fraktion 5 läßt vermuten, daß dies jedoch bei noch größeren M/L-Verhältnissen möglich ist. Der Verlauf der Kurven der Fraktionen 6 und 7 deutet darauf hin, daß diese Fraktionen

zu einem Teil den nicht adsorbierbaren Substanzen zugeordnet werden können.

Abbildung 8.14 zeigt die Isothermen der Einzelfraktionen und die des Gemisches. Für die Fraktion 2 konnte keine Isotherme berechnet werden, da sie schon bei einer Gleichgewichtskonzentration von 15 mg/L komplett aus der Lösung entfernt wurde. Für Fraktion 3 konnte erst ab einer Gleichgewichtskonzentration von 7,4 mg/L eine Isotherme berechnet werden, da für kleinere Konzentrationen Fraktion 3 vollständig adsorbiert wurde.

Außer für Fraktion 5 nimmt die Beladung der Festphase mit den jeweiligen Fraktionen bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von 7,4 mg/L zu. Für höhere Konzentrationen nehmen die Einzelbeladungen für alle Fraktionen bis auf die der Fraktion 3 ab. Dieses Verhalten läßt sich mit dem Modell der konkurrierenden Adsorption mit mindestens 2 verschiedenen Adsorptionsplätzen A und B erklären. Nach diesem Modell adsorbiert Fraktion 3 bevorzugt an Platz A und die restlichen Fraktionen an Platz B. Sind alle Plätze der Sorte A von der Fraktion 3 belegt, so tritt sie in Konkurrenz zu den anderen Fraktionen um Plätze der Art B. Die Folge ist, daß die Substanzen der Fraktion 3 die anderen verdrängen und somit die Beladung des Kaolinit mit den Substanzen dieser Fraktionen abnimmt.

Um mehr über mögliche Strukturen der verschiedenen Huminstofffraktionen aussagen zu können, wurde mit Hilfe der Chromatogramme jeweils die UV-Absorption der einzelnen Fraktionen bei $\lambda_{abs} = 254$ nm und $\lambda_{abs} = 203$ nm bestimmt und das Verhältnis der Absorptionen gebildet. Nach der Hypothese von Korshin et al. kann aus dem Verhältnis der Adsorption bei diesen beiden Wellenlängen auf die Substituenten der aromatischen Struktureinheiten der natürlichen organischen Substanzen geschlossen werden (siehe Abschnitt 5.9). Die Ergebnisse für die Originalprobe sind in Tabelle 8.2 aufgelistet. Der Quotient A_{254}/A_{203} der ersten Fraktion mit einem Elutionsvolumen von 22,5 mL beträgt 0,75, was nach Korshin auf Carboxylgruppen als die dominierenden Substituenten schließen läßt. Mit zunehmendem Elutionsvolumen, d.h. mit abnehmender nomineller molarer Masse nimmt der Quotient ab.

Das heißt, die Fraktionen mit geringer Molmasse besitzen weniger Carboxylgruppen. Dies stimmt gut mit der Tatsache überein, daß die Fraktionen mit großen nominellen molaren Massen besser an Tonmineralen adsorbieren. Bei den Adsorptionsversuchen mit den Modellsubstanzen hat sich herausgestellt, daß die Carboxylgruppe wahrscheinlich eine größere Rolle bei der Förderung der Adsorption spielt, als die Hydroxylgruppe.

Innerhalb der einzelnen Fraktionen läßt sich jedoch kein Einfluß der Adsorption auf den Quotienten A_{254}/A_{203} feststellen. In Abbildung 8.15 sind die Verläufe des

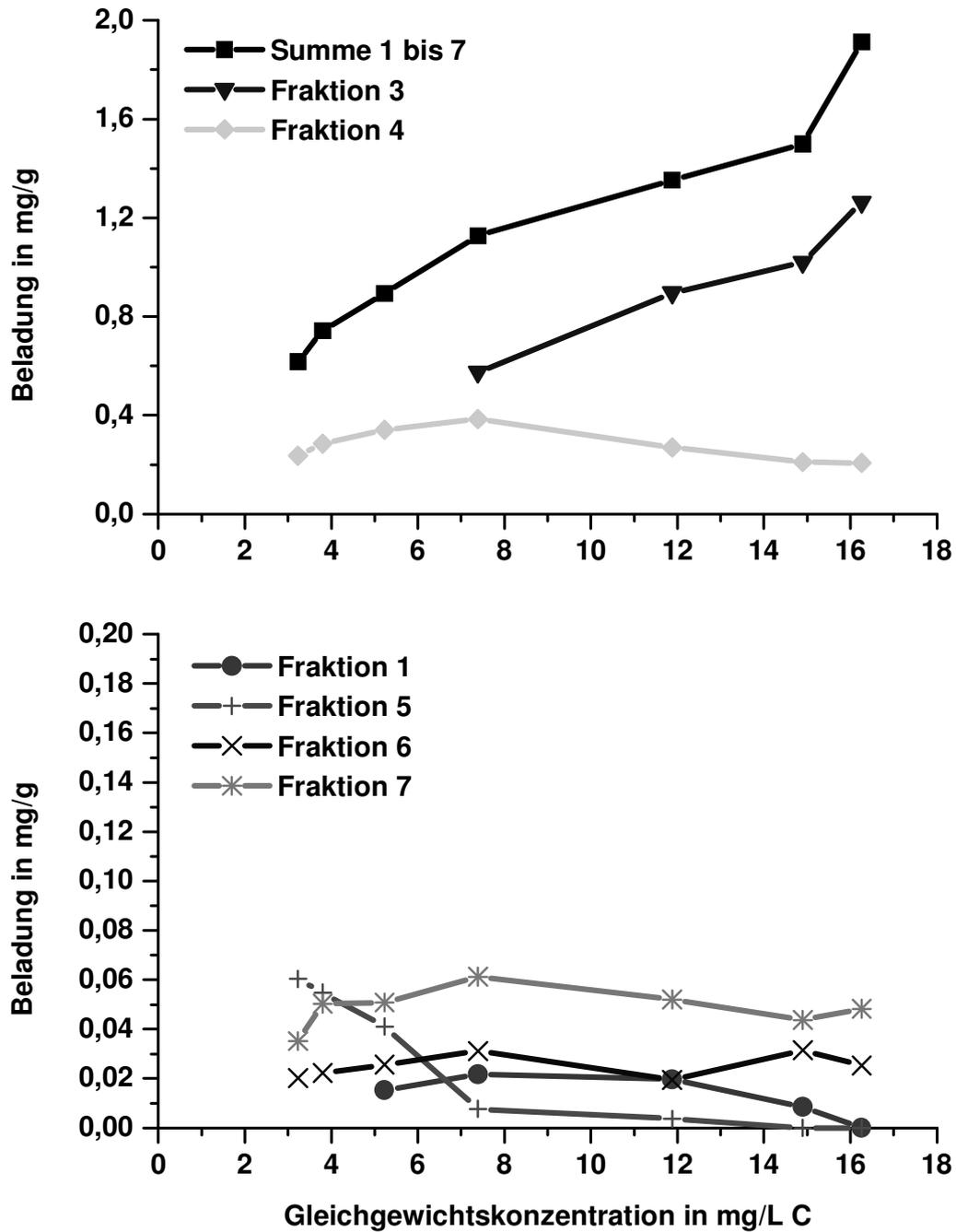


Abbildung 8.14: Isothermen von HO14 und der HO14-Fractionen an Kaolinit

Tabelle 8.2: *Verhältnis der Absorptionen bei $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ und $\lambda_{abs} = 203 \text{ nm}$ für die Fraktionen der Hohlohseeprobe HO14*

Fraktion	A_{254nm}/A_{203nm}
1	0,75
2	0,67
3	0,60
4	0,55
5	0,45
6	0,55
7	0,46

Quotienten für die Fraktionen 1 bis 7 in Abhängigkeit von der Feststoffeinwaage aufgetragen. Nur bei Fraktion 7 ist eine deutliche Abnahme des Quotienten festzustellen. Dies ist aber nicht auf eine Abnahme der UV-Absorption bei $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ zurückzuführen, sondern auf eine Zunahme der Adsorption bei $\lambda_{abs} = 203 \text{ nm}$. Betrachtet man die UV-Absorptionsspur bei $\lambda_{abs} = 203 \text{ nm}$ der Größenausschlußchromatogramme in Abbildung C.17 in Anhang C.5 auf Seite 173 der nicht adsorbierten Anteile, so wird klar, daß die Abnahme des Quotienten nicht auf eine Veränderung der Zusammensetzung der natürlichen organischen Substanzen zurückzuführen ist, sondern auf Substanzen, die sich aus der Festphase herauslösen. Die Tatsache, daß diese Substanzen weder in der DOC-, der Fluoreszenz- oder der UV-Absorptionsspur bei $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ vorhanden sind, läßt darauf schließen, daß diese Stoffe anorganischen Ursprungs sind. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß diese Fraktion mit steigender Feststoffeinwaage ebenfalls zunimmt. Hieran wird deutlich, daß es für die von Korshin vorgeschlagene Auswertung nicht ausreicht, die UV-Absorptionsspektren der Proben aufzunehmen, um dann die Absorptionen bei $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ und $\lambda_{abs} = 203 \text{ nm}$ miteinander zu vergleichen. Besonders bei Adsorptionsversuchen oder auch bei Experimenten zur Flockung mit Aluminium- oder Eisensalzen kann dies zu falschen Schlüssen führen. In diesen Fällen ist immer eine weitergehende Untersuchung mit z.B. Größenausschlußchromatographie oder Feld-Fluß-Fraktionierung notwendig.

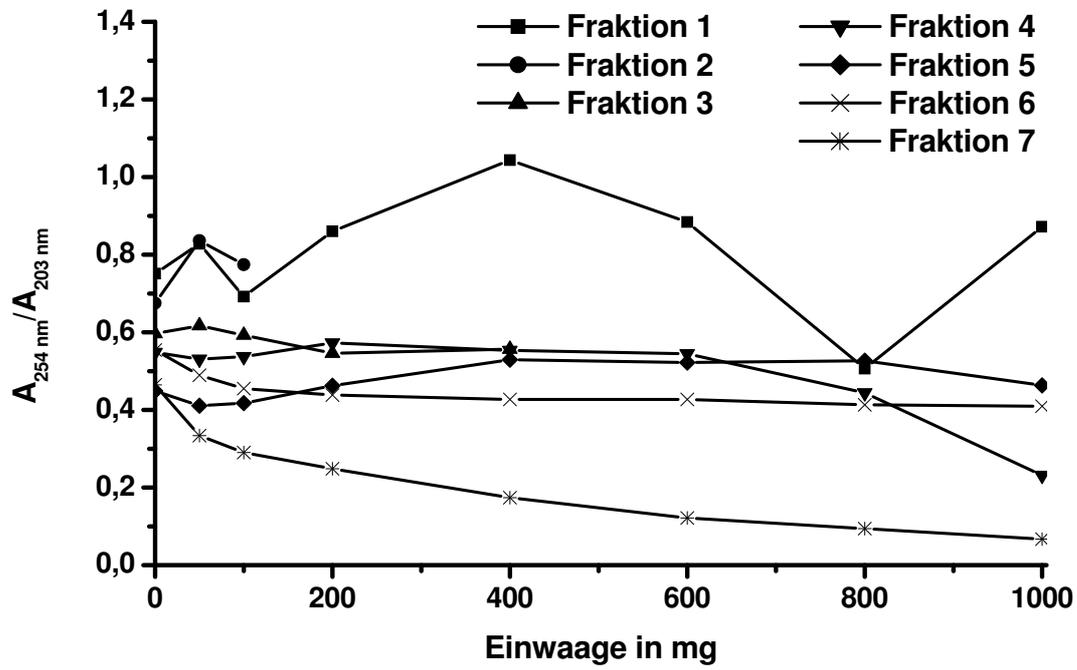


Abbildung 8.15: Verhältnis der Absorptionen bei $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ und $\lambda_{abs} = 203 \text{ nm}$ für die Fraktionen der Hohlochseeprobe HO14 nach der Adsorption

Kapitel 9

Säulenversuche

9.1 Ergebnisse der Tracerversuche

Die ermittelten Wiedererhaltungsraten für die verwendeten Tracer liegen alle in einem Bereich zwischen 90 % und 128 %. Das Kaliumchlorid mit einer Wiedererhaltungsrate von $99 \% \pm 7 \%$ weist den größten zufälligen Fehler auf. Für Kaliumsulfat liegt der Wiedererhalt bei $96 \% \pm 0,6 \%$, im Vergleich zu den anderen Salzen zeigt sich hier die geringste Schwankungsbreite des Meßwertes. Calciumchlorid und Kaliumphosphat weisen ähnliche Wiedererhalte auf mit $W = 110 \% \pm 3 \%$ und $W = 106 \% \pm 4 \%$. Einen großen systematischen Fehler zeigt die auf einen pH-Wert von 4 eingestellte KCl-Lösung mit einem Wiedererhalt von $125 \% \pm 3 \%$. Dies zeigt deutlich, daß bei der Kalibrierung der Leitfähigkeitsmeßzelle der pH-Wert beachtet werden muß. Die Wiedererhalte von über 100 % sind auf die größere Beweglichkeit der H^+ -Ionen und der damit verbundenen besseren elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen.

Betrachtet man nun die Asymmetriefaktoren der Tracer, so scheidet Kaliumphosphat aufgrund seines großen Tailings als Tracer aus, weil es einen relativ großen Asymmetriefaktor von $f_{0,05} = 4,5 \pm 0,6$ hat. Hier liegt offensichtlich eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung des Kaliumphosphats mit dem Quarzsand vor. Die Asymmetriefaktoren der restlichen Salze liegen zwischen 2,4 und 2,9. Aufgrund der Ergebnisse sind die Salze Kaliumchlorid, Calciumchlorid und Kaliumsulfat gleich gut als Tracer geeignet.

9.2 Huminstofftransport

9.2.1 Impulsaufgabe

Bei den Versuchen zum Transport von Huminstoffen wurde ein Retardationsfaktor von $0,94 \pm 0,09$ ermittelt, der unterhalb von eins liegt. Dies deutet auf eine geringfügig kleinere Sorption der Huminstoffe auf der Quarzphase im Vergleich zum Tracer hin. Dieser Annahme widerspricht aber der ermittelte Wiedererhalt mit einem Wert von 88 %. Zudem zeigt der Asymmetriefaktor mit einem Wert von $3,3 \pm 0,6$ eine Verbreiterung und Abschwächung der Peaks an. Das ist ein deutlicher Hinweis auf eine Wechselwirkung der Huminstoffe mit der Quarzphase. Die im folgenden Kapitel diskutierte gelchromatographische Untersuchung gibt weitere Hinweise auf die zugrundeliegenden Mechanismen.

9.2.2 Sprungaufgabe

Im Diagramm 9.1 sind die durch Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion aufgenommenen Chromatogramme aller während des Durchbruchs gezogenen Proben dargestellt. Als Vergleich ist auch das Chromatogramm der Ausgangslösung HO12 mit dargestellt.

Das Chromatogramm der zu Beginn der Sorption gezogenen Probe zeigt nur die Fraktionen 1 und 7, Fraktion 1 dabei in schwacher, Fraktion 7 (Fraktionen mit einem Elutionsvolumen über 42 mL) in deutlicher Ausprägung. Mit der Fraktion 1 werden Moleküle mit einer großen nominellen Masse eluiert und ein großer Anteil an niedermolekularen Substanzen, die der Fraktion 7 zugeordnet werden. Die mittleren Fraktionen 2, 3 und 4, d. h. die Moleküle mit mittlerer nomineller Größe, fehlen hier ganz. Die nachfolgende Probe läßt die Fraktionen 5 und 6 in einer gleich starken Ausprägung erkennen. Betrachtet man das Verhältnis der Peakflächen der Probe 2 zueinander, so müßten auch schon bei der ersten Probe im Vergleich zu den Peakflächenanteilen des ersten und siebten Peaks die mittleren Fraktionen zu erkennen sein. Das Fehlen dieser Fraktionen läßt sich also nicht auf eine zu geringe Nachweisgrenze zurückführen, sondern muß in einer Retardation dieser Fraktionen in der Säule begründet sein. Während bei der Probe 2 sich die Peakflächen und Maxima der Fraktionen 5 und 6 noch entsprechen, kommt es bei der dritten Probe zur Ausbildung der Fraktion 6 nur noch als Schulter bzw. zu einem Anwachsen des fünften über den sechsten Peak und es ist schon die Abtrennung der Fraktion 4 als eigener

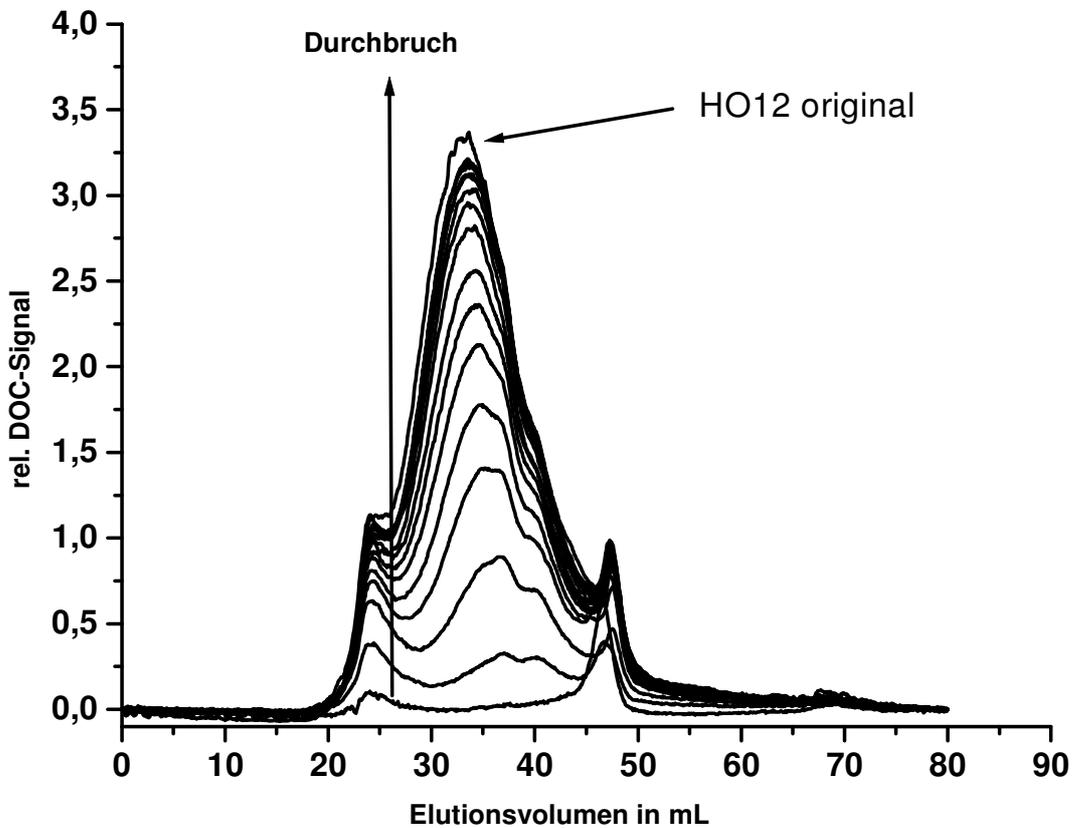


Abbildung 9.1: Chromatogramme der während des Durchbruchs von HO12-unbeladener Quarz gesammelten Proben

Peak zu erkennen. Nachfolgend bildet sich dann die vierte Fraktion immer stärker aus und wird zum dominierenden Peak. Fraktion 5 und auch Fraktion 6 haben einen zunehmend geringeren Anteil und sind ab der sechsten Probe nur noch als Schultern zu erkennen.

Aus diesen Chromatogrammen läßt sich auf eine zu Beginn des Durchbruchs starke Wechselwirkung der Fraktion 2 bis 4 mit der Quarzphase schließen, da genau diese beiden Peaks, relativ zu den anderen gesehen, überproportional stark anwachsen und bei der ersten und zweiten Probe nicht detektiert wurden.

Die Flächen der ersten Fraktion und der siebten Fraktion ähneln sich über die gesamte Durchbruchsdauer. Diese beiden Fraktionen werden nicht auf der Säule retardiert, da sie schon zu Beginn des Durchbruchs eluiert werden. Da es sich bei der ersten

Fraktion um Huminstoffe größter nomineller Masse handelt, wäre hier ein schneller Durchbruch aufgrund eines Größenausschlusses denkbar.

Aus diesem Durchbruchversuch kann abschließend geschlossen werden, daß es auf der unbeladenen Quarzphase zu einer Fraktionierung der aufgebrachten Huminstofflösung zumindest in der Anfangsphase der Sorption kommt. Dabei wird von den drei mittleren Fraktionen 2, 3 und 4 die Fraktion mit der größten nominellen Molekülgröße (Fraktion 2) sorbiert.

Der nachfolgende Versuch mit der beladenen Quarzphase sollte eine Aussage über einen Einfluß der Beladung auf das Sorptionsverhalten ermöglichen. Auch hier wurden während des Durchbruchs Proben genommen und mit der Größenausschlußchromatographie untersucht. Hierbei zeigte sich, daß an der vorbeladenen Quarzpackung nahezu keine Fraktionierung der Huminstoffe mehr stattfindet. Mit zunehmender Durchbruchzeit nimmt zwar die Fläche der Chromatogramme zu, ihre Form ändert sich jedoch nicht und entspricht der des Chromatogramms der Originallösung.

Im Unterschied zu der mit der unbeladenen Quarzphase durchgeführten Sorption, ist hier die Fraktion 2 mit ihren größeren nominellen Molekülabmessungen im Vergleich zur Fraktion 3 und 4 schon zu Beginn des Durchbruchs vorhanden. Im Vergleich zum Chromatogramm des Desorptionsversuches mit der unbeladenen Quarzphase ist der „mittlere“ Peak aber wesentlich breiter und zeigt damit einen kleineren Anteil dieser zweiten Fraktion an. Es findet also auch auf der „beladenen“ Quarzphase noch eine geringe Sorption der Fraktion 2 statt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es während des Durchbruchs von HO12 mit der unbeladenen Quarzschüttung zu einer verstärkten Sorption der Fraktionen 2 und 3 kommt. Die beladene Quarzphase führt folglich zu einer geringeren Sorption von Huminstoffen der Probe HO12. Eine mögliche Erklärung der bei den Impulsversuchen ermittelten kleinen Transportgeschwindigkeiten und dem daraus berechneten Retardationsfaktor von kleiner eins könnte auf einen Größenausschluß von Huminstoffen großer nomineller Masse zurückzuführen sein. Einzelnen Huminstofffraktionen würde somit beim Fließvorgang ein geringeres Wasservolumen als den Tracern zur Verfügung stehen. Fraktionen, die gleichzeitig nur eine geringe Wechselwirkung mit der Quarzpackung eingehen, könnten demzufolge schneller als der Tracer transportiert werden. Diese Annahme könnte für die erste Fraktion großer nomineller Größe zutreffen. Bei der Fraktion mittlerer nomineller Größe könnte eine Überlagerung der beiden Effekte Sorption und Größenausschluß vorliegen. Der Größenausschluß müßte für einen Hauptteil dieser Fraktion zu einer größeren Transportgeschwindigkeit als der Abstandsgeschwindigkeit des Tracers führen. Bei der Fraktion kleinster nomineller Größe könnte es sich um relativ stark negativ ge-

ladene Huminstofffraktionen handeln, die im Vergleich zum Tracer eine geringere Wechselwirkung mit der Quarzpackung eingehen.

9.2.3 Irreversible Sorption von Huminstoffen

Die durch Kohlenstoffdetektion erhaltenen Chromatogramme sind in Abbildung 9.2 zu sehen. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, wurden die Chromatogramme auf 1 normiert.

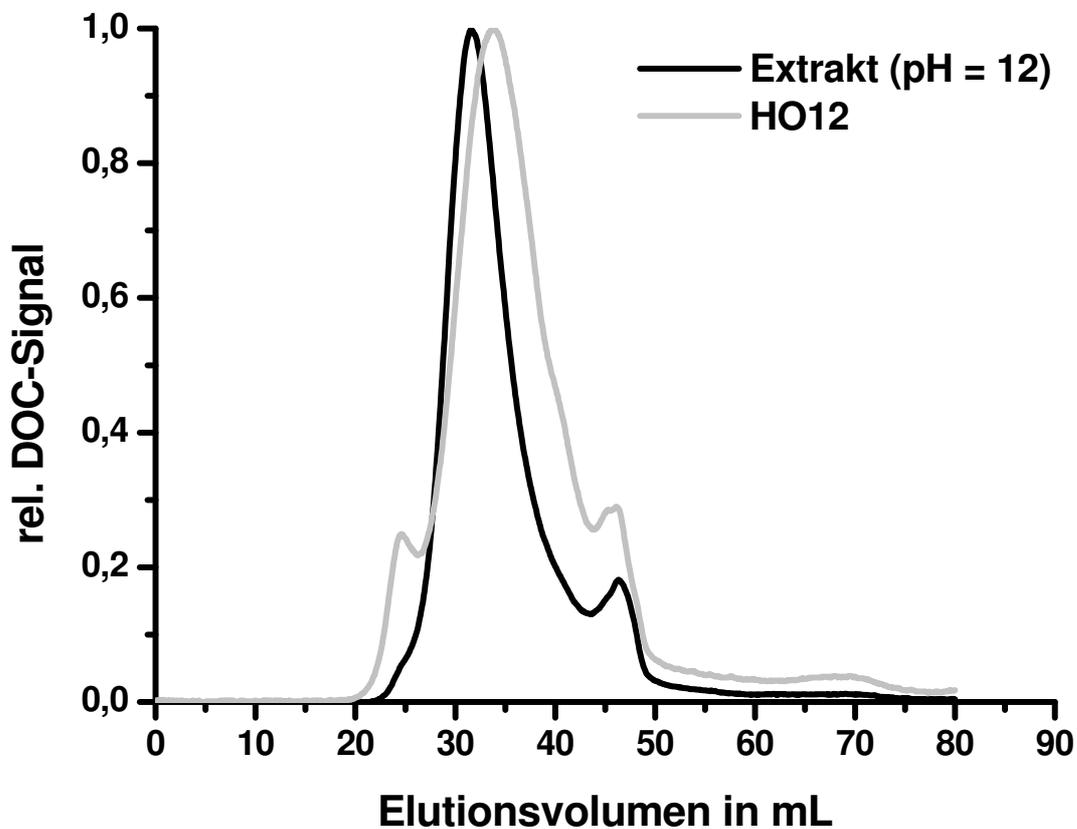


Abbildung 9.2: Normierte Größenausschlußchromatogramme des Extraktes der Desorption mit KOH, pH 12 und der Vergleichsprobe HO12

Die Hauptfraktion des KOH-Extraktes liegt im Vergleich zur Probe HO12 bei kleineren Retentionszeiten und somit im höhermolekularen Bereich. Auffällig ist, daß in dem Extrakt genau die Fraktionen fehlen, die bei den Durchbruchversuchen in den

Proben vorhanden sind, die zu Beginn des Durchbruchs genommen wurden. Dies kann nicht durch eine mögliche Hydrolyse der Huminstoffe verursacht werden, da in diesem Fall auch die Fraktionen mit einem Elutionsvolumen zwischen 35 mL und 45 mL zunehmen müßten. Mit Sicherheit läßt sich durch diesen Versuch feststellen, daß es im neutralen Milieu zu einer irreversiblen Sorption von Huminstofffraktionen auf Quarz kommt, die erst durch eine pH-Werterhöhung auf $\text{pH} = 12$ rückgängig gemacht werden kann. Desweiteren werden die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit Kaolinit und Montmorillonit bestätigt. Für alle drei Minerale scheinen ähnliche Adsorptionsmechanismen wirksam zu sein.

9.3 Partikeltransport

9.3.1 Transport von Montmorillonit

In den Versuchen zum Transportverhalten von Montmorillonit wurden Wiedererhaltungsraten im Bereich von 70 bis 80 % der Partikel ermittelt. Der Partikeltransport erfolgt im Vergleich zur Retentionszeit des Tracers Kaliumchlorid mit $t_R^{KCl} = 62,2$ min für die Tonpartikel mit $t_R = 49,4$ min bedeutend schneller. Die großen Rückhalte von 20 bis 30 % werden vermutlich durch Filtrationsmechanismen verursacht, als bestimmender Mechanismus wirkt sich wahrscheinlich der Siebeffekt aus.

Des weiteren sollte der Einfluß der Ionenstärke des Eluenten auf den Partikeltransport untersucht werden. Um diesen Einfluß zu quantifizieren, wurden die gleichen Suspensionen des Montmorillonits, bzw. ihre Verdünnungen, wie in den obigen Versuchen verwendet. Der Montmorillonit lag also auch hier in demineralisiertem Wasser dispergiert vor. Als Elutionsmittel wurde eine 10^{-4} molare KCl-Lösung eingesetzt, die Probenaufgabe erfolgte wieder über die Probenschleife. Wiedererhalt W und Retentionszeit t_R wurden durch Messung der VIS-Absorption bei 405 nm ermittelt und sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Auch hier treten große Schwankungsbreiten der Wiedererhalte auf. Die Wiedererhalte liegen in einem Bereich zwischen 30 bis 50 %, d. h. 50 bis 70 % der Partikel werden auf der Säule zurückgehalten. Im Vergleich zu den Wiedererhaltungsraten der mit Wasser als Elutionsmittel durchgeführten Versuche, werden hier nur noch halb so große Wiedererhalte erreicht. Trotz der geringen Ionenstärke des Eluenten mit 10^{-4} mol/L, wird das Transportverhalten der suspendierten Tonminerale deut-

Tabelle 9.1: Wiedererhalt W und Retentionszeit t_R des als Suspension aufgegebenen Tonminerals Montmorillonit (MM), Eluent 10^{-4} M KCl-Lösung

Versuchsreihe	Suspension	Elutionsmittel	W %	t_R min
1	MM in H ₂ O	KCl	33±6	52,6±0,6
2	MM in H ₂ O	KCl	33±3	53,0±5
3	MM in H ₂ O	KCl	42±12	52,7±0,04

lich beeinflusst. Die nur noch geringen Wiedererhalte lassen sich durch eine zunehmende Filtration erklären. Durch die veränderte Ionenstärke des Eluenten kommt es zu einer Destabilisierung der Suspension, zu einer Partikelvergrößerung und damit wahrscheinlich zu einer Verstärkung der Filtrationseffekte Partikeleinfang und Siebeffekt. Die Zetapotentiale sowohl des Montmorillonits als auch des Quarzes erklären diesen Einfluß der Ionenstärke nicht. Die Zetapotentiale beider Festphasen sind in demineralisiertem Wasser und in 10^{-4} M KCl-Lösung annähernd gleich.

9.3.2 Transport von Laponit

Die systematischen Untersuchungen der einzelnen Einflußfaktoren auf die Transporteigenschaften wurden an dem synthetischen Tonmineral Laponit durchgeführt. Es wurden die Beladung dieser Tonpartikel sowie die Ionenstärke des Eluenten variiert. Aufgrund der sehr engen Größenverteilung und der chemischen Homogenität von Laponit wurde eine monomodale Durchbruchkurve erwartet. In Abbildung 9.3 sind die Durchbruchkurven von unbeladenem (a) und mit NOM beladenem Laponit (b) für verschiedenen Ionenstärken dargestellt. In beiden Fällen war die stationäre Phase Quarzsand, der vor dem Einbau in die Säule mit Lauge und Säure gewaschen wurde, um organische Verunreinigungen zu entfernen.

Unabhängig von der Beladung des Laponits lassen sich immer zwei Fraktionen beobachten. Die erste Fraktion mit einer Elutionszeit zwischen 200 min und 246 min eluiert zu einem großen Teil noch vor den Tracern, welche nach 240 min eluieren. Bei diesen Partikeln handelt es sich sehr wahrscheinlich um Aggregate aus mehre-

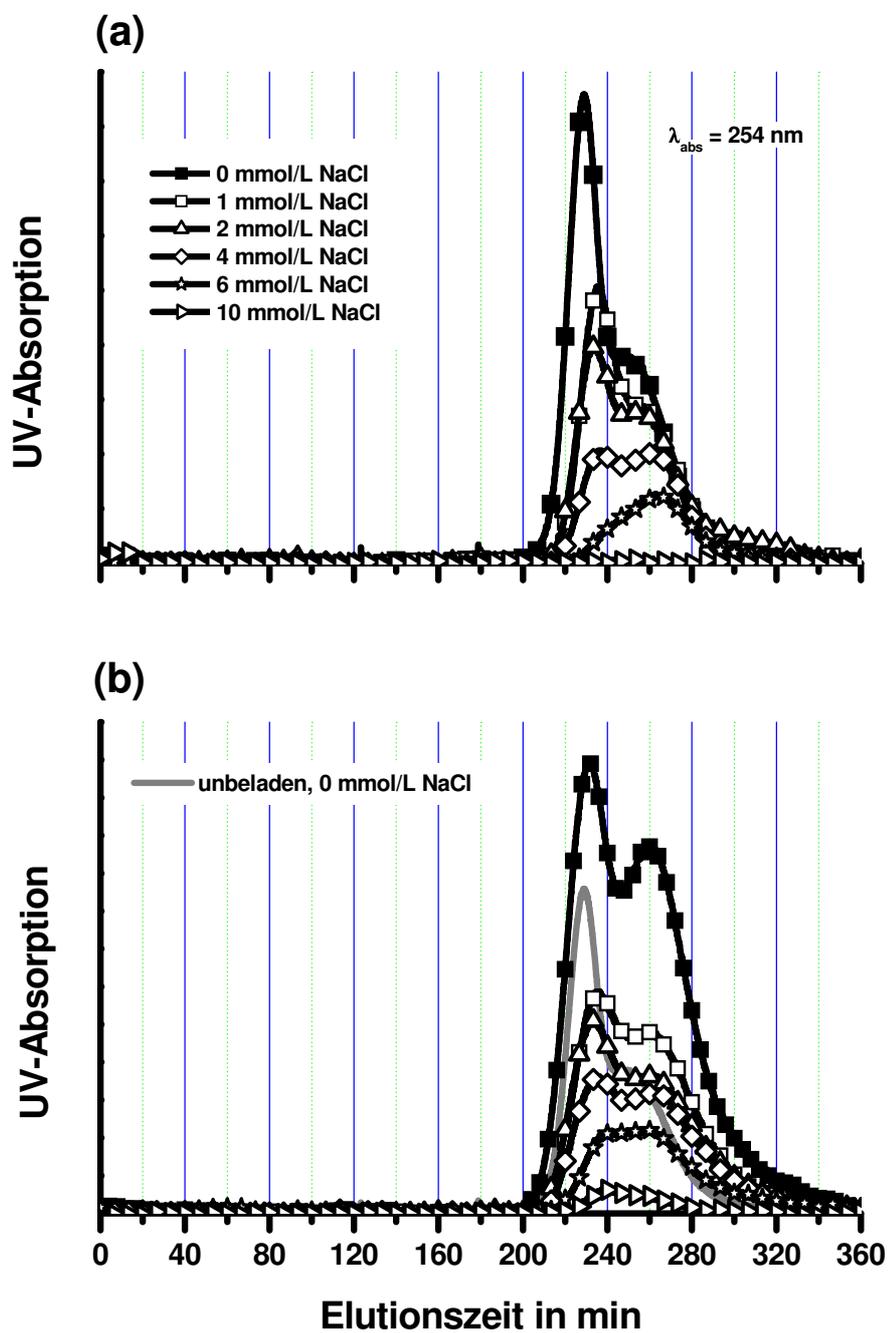


Abbildung 9.3: Durchbruchkurven von nicht beladenem (a) und beladenem Laponit (b) für verschiedene Ionenstärken, Quarzsand nicht beladen

ren Laponitkristallen, die aufgrund des Größenausschlusses vorzeitig aus der Säule austreten. Die zweite Fraktion mit einem Maximum bei 260 min besteht aus Einzelkristallen, die wegen ihrer geringeren Größe auch in kleinere Porenzwischenräume eindringen können und somit später als die Aggregate eluieren. Stärkere Wechselwirkungen mit der stationären Phase sind wahrscheinlich der Grund dafür, daß die Einzelpartikel später als die Tracer eluieren.

Zur Überprüfung dieser These wurden Messungen mit Hilfe der Sedimentationsfeld-Fluß-Fraktionierung durchgeführt. Mit dieser Methode ist es möglich, Partikel aufgrund ihrer Masse zu trennen und somit Massenverteilungen zu bestimmen. Die Grundlagen dieser Methode wurden von Giddings ausführlich beschrieben [163]. Abbildung C.20 auf Seite 175 zeigt das Fraktogramm von Laponit. Die Größe der Primärpartikel liegt im unteren Auflösungsbereich der Methode. Aus diesem Grund eluieren die Primärpartikel im Voidpeak. In der langsam abfallenden Flanke werden die Aggregate eluiert.

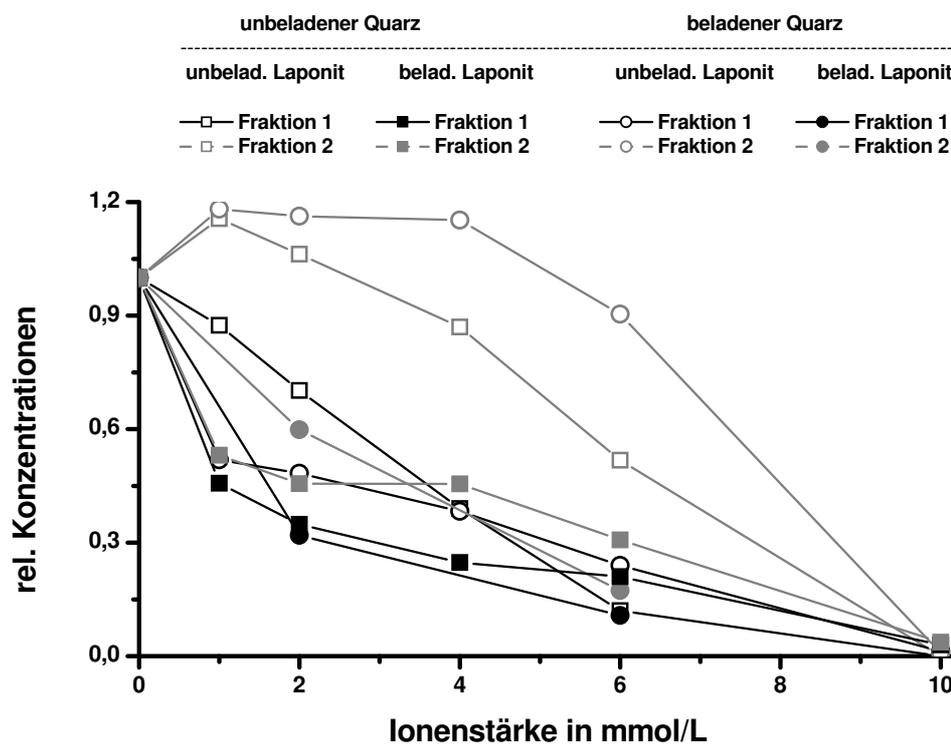


Abbildung 9.4: Einfluß der Ionenstärke und der Beladung mit NOM auf die Partikelmobilität: Fraktion 1 mit einer Elutionszeit < 246 min, Fraktion 2 mit einer Elutionszeit > 246 min

Durch die Erhöhung der Ionenstärke des Eluenten nimmt die Partikelmobilität kontinuierlich ab und im Fall von nicht beladenem Laponit werden bei einer Ionenstärke von 10 mmol/L 100 % der Partikel zurückgehalten (Abbildung 9.3a). Die Adsorption von NOM an Laponit oder auch an den Quarzsand führt zu einer erheblichen Steigerung der Partikelmobilität. Im Fall von demineralisiertem Wasser als Eluent (Ionenstärke = 0 mmol/L) brechen 3 mal mehr beladene Partikel durch die Säule als nicht beladene, unabhängig davon, ob der Quarzsand mit organischen Substanzen beladen ist oder nicht (siehe auch Abbildung C.21 in Anhang auf Seite 176). Ist nur der Quarzsand beladen, ist eine Steigerung der Wiederfindung um 100 % zu beobachten. Desweiteren ist bei einer Ionenstärke von 10 mmol/L noch ein Durchbruch von Partikeln zu beobachten. Durch die Adsorption der natürlichen organischen Substanzen an den positiven Kanten der Laponitkristalle werden die attraktiven Kräfte zwischen dem Laponit und dem Quarz reduziert, was zu einer Verringerung der Anhaftwahrscheinlichkeit führt. Desweiteren führt die Beladung der Laponitpartikel mit NOM zu einer Veränderung der Massenverteilung. Der Anteil von Fraktion 2 an den insgesamt durchbrechenden Partikeln ist im Fall des beladenen Laponits deutlich höher als für den nicht beladenen Laponit. Die Adsorption von NOM führt entweder zu einer erhöhten Mobilität der kleineren Partikel oder zu einem Auseinanderbrechen der Aggregate.

Die Erhöhung der Ionenstärke hat auf die Mobilität der Aggregate einen deutlich größeren Einfluß als auf die Mobilität der Primärpartikel. Dies wird in Abbildung 9.4 deutlich. Im Fall von unbeladenem Laponit ist der Unterschied in der Mobilität zwischen den Aggregaten und den Einzelpartikeln besonders groß. Während die Mobilität der Aggregate schon bei kleinen Ionenstärken abnimmt, ist dies im Fall der Primärpartikel erst bei höheren Ionenstärken der Fall. Sind NOM an die Laponitpartikel adsorbiert, ist der Unterschied nicht mehr so stark ausgeprägt, d.h. die organischen Substanzen "nivellieren" die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften. Die Beladung des Quarzsandes hat keinen so starken Einfluß auf die Partikelmobilität wie die Beladung der Partikel selbst. Das heißt, die Wechselwirkung zwischen dem Quarzsand und den Laponitpartikeln wird von den Oberflächeneigenschaften der Partikel dominiert. Dies war auch aufgrund der deutlich höheren Beladung der Laponitpartikel gegenüber der des Quarzsandes zu erwarten.

Abbildung 9.5 zeigt die Differenzkurve der DOC-Signale von beladenem und unbeladenem Laponit während des Durchbruchs. Der weitaus größte Teil der NOM ist in der Fraktion 2 mit den kleineren Partikeln zu finden. Aufgrund der kleineren Partikelgröße ist bei gleicher Massenkonzentration eine größere spezifische Oberfläche und es sind somit mehr Adsorptionsplätze für die natürlichen organischen Substanzen vorhanden.

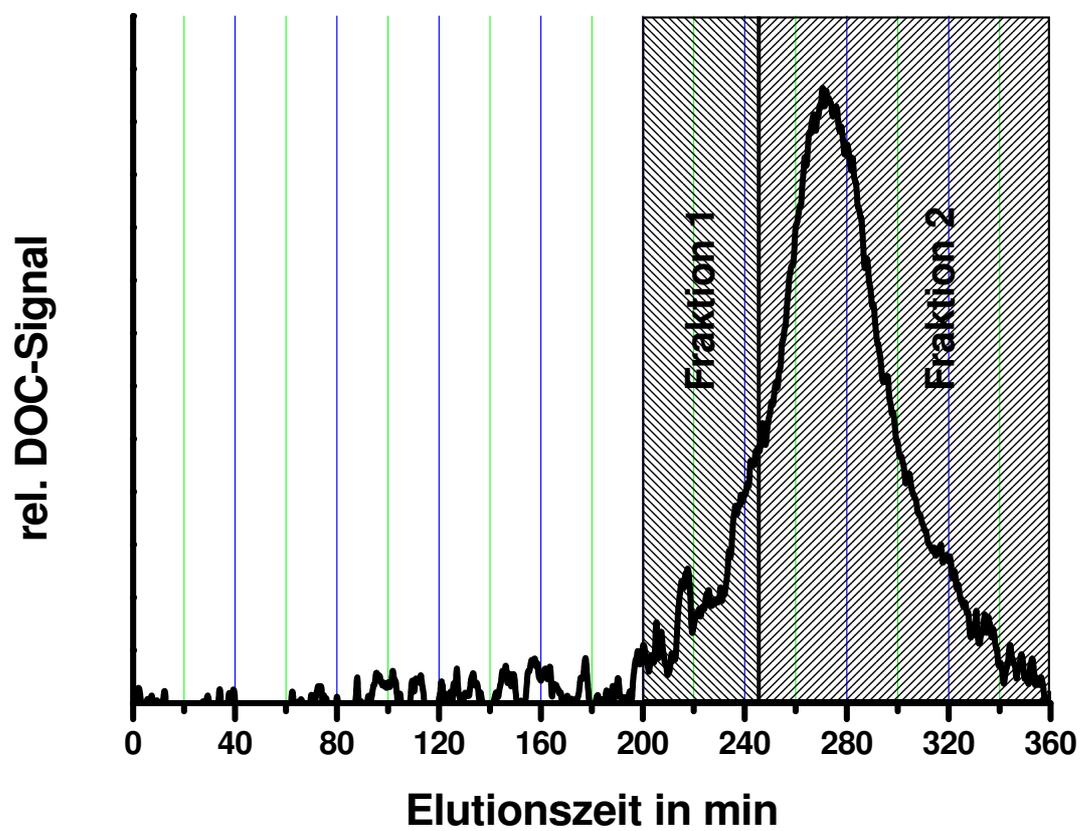


Abbildung 9.5: Durchbruchkurve von Laponit: DOC-Signal des beladenen Laponits bei nicht beladenem Quarzsand

Kapitel 10

Zusammenfassung

Grundwasser ist in Deutschland eine wichtige Resource bei der Gewinnung von Rohwasser für die Trinkwasseraufbereitung. Stofftransport und -umsetzungen im Boden werden maßgeblich von der natürlichen organischen Materie (NOM) beeinflusst. Obwohl viel zum Verhalten verschiedener Schadstoffe im Grundwasserbereich gemessen wurde, sind zu den durch NOM beeinflussten Mechanismen der Stoffverteilung wenig systematische Untersuchungen gemacht worden. Damit fehlt auch die Grundlage für das Verständnis der Rolle dieser Stoffgruppe bei dem Transport von Schadstoffen im Boden.

Ziel dieser Arbeit war es, die Wechselwirkungen zwischen organischen Substanzen und Tonmineralen zu untersuchen. Ein Schwerpunkt lag hierbei auf den natürlichen organischen Substanzen (NOM), die den Transport von anorganischen und organischen Schadstoffen im Untergrund sehr stark beeinflussen können. In dieser Arbeit wurden die Fraktionen bestimmt, die für den Weitertransport bzw. für den Rückhalt der Schadstoffe verantwortlich sind. Desweiteren wurde versucht, Aussagen über ihre Struktur zu machen. Als Untersuchungsmethoden wurden die Größenausschlußchromatographie, die Fluoreszenz- und die UV-Spektroskopie sowie die FTIR-Spektroskopie eingesetzt.

Da für die Untersuchung der NOM eine nahezu vollständige Detektion organischen Kohlenstoffs unabdingbar ist, wurden hierfür zunächst die analytischen Voraussetzungen geschaffen. Es wurde für die Größenausschlußchromatographie ein kontinuierlich arbeitender Detektor zur Erfassung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) auf der Basis der photochemischen Oxidation mit UV-Licht und Kaliumperoxodisulfat mit anschließender Detektion des im Stickstoffstroms ausgetriebenen

CO₂ entwickelt und aufgebaut. Messungen mit verschiedenen Einzelsubstanzen haben jedoch gezeigt, daß eine vollständige Oxidation zu CO₂ nicht immer erreicht werden kann. Für einfache Verbindungen wie kurzkettige Säuren, Zucker, Aminosäuren, Harnstoff und EDTA wurden Wiederfindungsraten im Bereich von 80 % bis 100 % erhalten. Auch für Gerbsäuren, einem wichtigen Bestandteil von Huminstoffen, lag die Wiederfindungsrate noch bei 70 %. Thioharnstoff und Cyanursäure konnten jedoch nur zu ca 50 % bzw. ca. 4 % oxidiert werden. Desweiteren hat sich gezeigt, daß durch die Chlorung von Aldrich Huminstoffen (Humic Acid) die Wiederfindungsrate mit zunehmender eingesetzter Chlordosis steigt, d.h. der Umsatz der organischen Substanzen im Kapillarreaktor hängt von der Vorbehandlung der Proben ab. Aus diesen Gründen muß zur Absicherung der Ergebnisse der Größenausschlußchromatographie mit kontinuierlicher DOC-Detektion immer noch eine zusätzliche Quantifizierung des gesamten gelösten organischen Kohlenstoffs mit einem diskontinuierlichen Verfahren erfolgen. Dieses Kontrollverfahren hat auf der Basis der thermischen Oxidation zu arbeiten.

Als ein weiteres Problem wurde die quantitative Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs vor der Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs erkannt und untersucht. Das Austreiben des durch Zugabe von Phosphorsäure zu CO₂ umgesetzten Hydrogencarbonats mittels einer Düse ist bei Proben mit einem hohen Gehalt an Hydrogencarbonat nicht vollständig. Im Fall von Proben mit geringen Konzentrationen an anorganischem Kohlenstoff wie dem Hohlohseewasser kann dies vernachlässigt werden. Das gilt auch, wenn die Proben nur chromatographisch untersucht werden sollen. Aufgrund der hohen Verdünnung der Probe während des Durchgangs durch die chromatographische Säule ist die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs so gering, daß ein praktisch vollständiges Austreiben erreicht werden kann. Werden jedoch Bypassmessungen gemacht, d.h. wird der Detektor direkt zur Bestimmung des gesamten gelösten organischen Kohlenstoffs verwendet, ist bei Proben, bei denen ein hoher Gehalt an Hydrogencarbonat zu vermuten ist, der Anteil des nicht ausgetriebenen CO₂ getrennt zu bestimmen.

Nachdem der ordnungsgemäße Einsatz des Meßsystems für den organischen Kohlenstoff sichergestellt war, wurden systematische Untersuchungen zur Interpretation der Daten gemacht. Die Größenausschlußchromatographie wird in der Literatur oft als das Mittel zur Bestimmung von molaren Massen von Huminstoffen beschrieben. Da es jedoch nur wenige Untersuchungen zu den spezifischen Wechselwirkungen zwischen der Proben und dem jeweils verwendeten Gel gab, wurde das chromatographische Verhalten verschiedener Einzelsubstanzen untersucht. Als Substanzklassen wurden aliphatische Alkohole und Mono- und Dicarbonsäuren, aromatische Säuren sowie Aminosäuren ausgewählt. Bei den Untersuchungen wurde besonders der Einfluß von Ionenstärkeunterschieden zwischen Eluent und Probe bestimmt. Hier-

bei stellte sich heraus, daß vor allem die langkettigen und die aromatischen Carbonsäuren durch den Ionenstärkegradienten in ihrem chromatographischen Verhalten beeinflußt werden. Alkohole dagegen bleiben davon unbeeinflußt. Dieses Verhalten der Carbonsäuren ist auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den Molekülen und dem Gel zurückzuführen, welche sich durch das Absinken der Ionenstärke im Bereich der Probenzone erhöht und zu einem verfrühten Eluieren führt. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt Rückschlüsse auf die Struktur von NOM zu, welche ein ähnliches Verhalten zeigen. Bei der Interpretation der Größenausschlußchromatogramme müssen auch attraktive Wechselwirkung zwischen dem Gel und der Probe berücksichtigt werden. Dies zeigt sich daran, daß das Elutionsvolumen der aliphatischen Alkohole mit der Anzahl der C-Atome in der Kette ansteigt. Desweiteren übt auch der aromatische Ring z.B. der Benzoesäure und der Salicylsäure eine attraktive Anziehung auf das Gel aus und bewirkt somit eine Retardierung über das mit Wasser bestimmte Permeationsvolumen hinaus.

Methanol wird oft zur Bestimmung des Permeationsvolumen und somit auch zur Bestimmung der nominellen molaren Massen verwendet. Die Tatsache, daß Methanol jedoch ein deutlich höheres Elutionsvolumen (in unserer Versuchsanordnung 62,6 mL) hat als Wasser (47,5 mL) zeigt, daß dies zu erheblichen Fehlern bei der Massenbestimmung führt. Aus diesem Grund sollte Methanol nicht mehr zur Bestimmung des Permeationsvolumen in der Größenausschlußchromatographie genutzt werden.

Für eine weitere Strukturaufklärung wurden die NOM verschiedenen Abbaureaktionen unterzogen, wie sie auch in der Wasseraufbereitung von grundsätzlichem Interesse sind. Hierfür wurden die UV-Bestrahlung, die Ozonung und die alkalische Hydrolyse ausgewählt. Vor allem die Ergebnisse der Hydrolyse haben gezeigt, daß Benzoesäure- und Zimtsäurederivate wichtige Huminstoffbausteine sind. Desweiteren hat sich gezeigt, daß die Struktur der Huminstoffe nicht sehr stark von ihrer Größe abhängt, d.h. daß die in dieser Arbeit untersuchten Huminstoffe über die gesamte Größenverteilung chemisch sehr homogen sind. Da dies natürlich nicht für alle Huminstoffe vorauszusetzen ist, muß die Gültigkeit dieser Annahme immer erst überprüft werden. Dies erlaubt dann die Aussage, daß relative Angaben über die molaren Massen aufgrund der Ergebnisse der Größenausschlußchromatographie möglich sind. Absolute Angaben sind jedoch nicht möglich.

Desweiteren war die für das Verständnis der Vorgänge in Aquiferen und für die Entwicklung technischer Eliminierungsverfahren wesentliche Adsorption zu untersuchen. Die Versuche zur Adsorption von Einzelsubstanzen an Kaolinit mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie haben gezeigt, daß Aussagen über mögliche Oberflächenkomplexe zur Zeit nur bei einfachen Substanzen wie der Oxalsäure, der Malonsäure oder

der Bernsteinsäure möglich sind. Für die Oxalsäure wurde die Ausbildung von vier Komplexarten vorgeschlagen. Zum einen eine einzählige, mononukleare Bindung der Oxalsäure über ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe an ein Aluminiumatom der Kaolinitoberfläche und zum anderen eine zweizählige, mononukleare Bindung, bei der sowohl die Carbonyl- als auch die Hydroxylgruppe einer Carboxylgruppe an eine AlO-Gruppe gebunden ist. Eine weitere Möglichkeit ist ein Brückenkomplex, bei dem je ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppen an zwei verschiedene Aluminiumatome gebunden sind. Die vierte Variante, bei der die beiden Sauerstoffatome der selben Carboxylgruppe an zwei verschiedene Aluminiumatome gebunden ist, ist aufgrund von sterischen Überlegungen eher unwahrscheinlich. Für die Malonsäure wurde ein zweizähliger, binuklearer Komplex und für die Bernsteinsäure ein zweizähliger, mononuklearer oder ein einzähliger, mononuklearer Komplex vorgeschlagen. Für Verbindungen wie die 4-Hydroxybenzoesäure, die 3,4-Dihydroxybenzoesäure und Resorcin sind keine Aussagen über mögliche Komplexe möglich.

Als Ergebnis der Versuche zur Adsorption von natürlichen organischen Substanzen ist festzuhalten, daß die Fraktionen mit einer großen nominellen Masse bevorzugt an den Tonmineralen und auch an Quarz adsorbieren. Die aus der Adsorption resultierende Fraktionierung der NOM ist für alle drei Minerale sehr ähnlich. Daraus läßt sich schließen, daß die Art der Wechselwirkungen zwischen den Mineralen und den NOM des Hohlohsees nur sehr wenig von der Mineraloberfläche abhängen. Flockungsversuche mit Aluminium und Eisensalzen haben auch gezeigt, daß die "großen" Fraktionen bevorzugt entfernt werden. Somit ist die Adsorption von NOM an Tonmineralen mit der an Fe- und Al-Hydroxid vergleichbar. Die Auswertung der Adsorptionsversuche nach der von Korschin vorgeschlagenen Methode deutet darauf hin, daß die bevorzugte Adsorption der "großen" Fraktionen auch auf einen erhöhten Anteil an Carboxylgruppen zurückgeführt werden kann.

Die Säulenversuche haben ergeben, daß die Migration der untersuchten Stoffe sowohl von dem Transport des Wassers durch die Quarzpackung (hydraulische Kenngrößen) als auch von den chemischen und physikalischen Wechselwirkungen der Stoffe mit dem System Quarz/Wasser bzw. dem System Quarz/ 10^{-4} M KCl (Sorptionparameter) abhängt.

Die Bestimmung der hydraulischen Kenngrößen wurde durch die Wahl möglichst idealer Tracer erreicht. Basierend auf den ermittelten hydraulischen Kenngrößen konnte das Transportverhalten der NOM und der suspendierten Tonminerale beurteilt werden.

Die untersuchten Salze KCl, CaCl_2 und K_2SO_4 eignen sich alle gleich gut als Tracer im System Quarz/Wasser. K_3PO_4 scheidet aufgrund seiner starken Wechselwirkung

mit der Quarzphase als Tracer aus. Der pH-Wert hat einen Einfluß auf Ionenaustauschvorgänge und somit auf den Transport des Tracers (Versuch mit KCl bei pH = 4).

Es konnte eine Sorption von Huminstoffen beim Durchströmen der Quarzsäule festgestellt werden. Folgende Besonderheiten wurden beobachtet: Die Migrationszeiten der NOM liegen geringfügig unter den für die Tracer ermittelten Zeiten, es werden aber geringere Wiederfindungen erhalten. Der Großteil des Huminstoffgemisches migriert ohne Wechselwirkung, ein nicht zu vernachlässigender Teil wechselwirkt jedoch reversibel mit der Quarzphase. Es findet eine fraktionierte Sorption der natürlichen organischen Substanzen statt. Dabei wird eine Fraktion mittlerer nomineller Größen retardiert. Die Fraktionierung nimmt mit zunehmender Beladung der Quarzphase durch NOM ab. Die Sorption ist bei neutralem pH-Wert von ca. 7 zum Teil irreversibel für das System Quarz/Wasser. Erst durch eine pH-Werterhöhung auf pH = 12 werden die adsorbierten NOM wieder von der Quarzphase gelöst. Hiervon leitet sich eine wichtige Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften von Mineralstoffen durch adsorbierte NOM ab.

Suspendiert aufgebene Tonpartikel werden beim Transport durch die Quarzphase zum Teil herausfiltriert. Dabei spielt die Ionenstärke des verwendeten Eluenten eine entscheidende Rolle. So werden bei der Verwendung von 10^{-4} M KCl als Elutionsmittel im Vergleich zum Wasser nur noch die Hälfte der aufgegebenen Montmorillonitpartikel eluiert. Der Einfluß der Ionenstärke auf den Rückhalt der Laponitpartikel ist deutlich geringer. Dies liegt möglicherweise an der geringeren Partikelgröße der Laponitkristalle. Die Beladung sowohl der Laponitkristalle als auch des Quarzsandes führt zu einer größeren Mobilität der Partikel. Durch die Adsorption der natürlichen organischen Substanzen werden die positiven Kanten der Laponitkristalle abgeschirmt und die Anhaftwahrscheinlichkeit verringert. Der überwiegende Teil der NOM ist an die kleinen Primärpartikel mit der größeren spezifischen Oberfläche adsorbiert.

Die Untersuchung des Transportverhaltens der Tonpartikel war ein erster Schritt in Richtung des partikelgetragenen Stofftransportes. Von weiterem Interesse wäre z.B. die Untersuchung der Beeinflussung des Transport- und Sorptionsverhaltens durch veränderte Filtergeschwindigkeiten und unterschiedliche stationäre Phasen sowie das Verhalten von unterschiedlichen Huminstoffen bei der Adsorption.

Literaturverzeichnis

- [1] Alexander, M., (1995), How Toxic are Toxic Chemicals in Soil? *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2713 – 2717.
- [2] Keil, R. G.; Montluçon, D. B.; Prahl, F. G. und Hedges, J. I., (1994), Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments. *Nature*, **370**, 549 – 551.
- [3] Amy, G. L.; Conklin, M. H.; H., L. und Cawein, C. Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Binding to Natural Organic Matter: A Comparison of Natural Organic Matter Fractions. In Baker, R. A., (Hrsg.), *Organic Substances in Sediments and Water*, Band 1, Seiten 99 – 110. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA, (1991).
- [4] Gu, B.; Schmitt, J.; Liang, L. und MacCarthy, J. F., (1994), Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 38 – 46.
- [5] Apitz, S. E. und Meyers-Schulte, K., (1996), Effect of Substrate Mineralogy on the Biodegradability of fuel components. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15**, 1883 – 1893.
- [6] Ziechman, W. *Huminstoffe und ihre Wirkungen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, (1996).
- [7] Wershaw, R. L. The Importance of Humic Substance-Mineral Particle Complexes in the Modeling of Contaminant Transport in Sediment-Water Systems. In Baker, R. A., (Hrsg.), *Organic Substances and Sediments in Water, Humics and Soils*, Band 1, Seiten 23 – 34. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, (1991).
- [8] Weber, W. J.; McGinley, P. M. und Katz, L. E., (1991), Sorption Phenomena in Subsurface Systems - Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport. *Water Research*, **25**, 499 – 528.
- [9] Gibbs, R. J., (1983), Effect of natural organic coatings on the coagulation of particles. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 237 – 240.

- [10] Jekel, M. R., (1986), The Stabilization of Mineral Particles by Adsorption of Humic Substances. *Water Research*, **20**, 1543 – 1554.
- [11] Chandrakanth, M. S.; Krishnan, S. und Amy, G. L., (1996), Interactions between Ozone, AOM, and Particles in Water Treatment. *J. Environ. Eng.*, **122**, 459 – 468.
- [12] Chandrakanth, M. S. und Amy, G., (1996), Effect of Ozone on the Colloidal Stability and Aggregation of Particles Coated with Natural Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 431 – 443.
- [13] Hofmann, T. *Colloidal and Suspended Particles - Origin, Transport and Relevance of Mobile Solid Phases with Respect to Artificial Groundwater Recharge*. Dissertation, University of Bremen, Germany, (1998).
- [14] Chandrakanth, M. S. und Amy, G., (1998), Effect of NOM Source Variations and Calcium Complexation Capacity on Ozone-Induced Particle Destabilization. *Wat. Res.*, **32**, 115 – 124.
- [15] Stumm, W. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, dritte Ausgabe, (1996).
- [16] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, zweite Ausgabe, (1991).
- [17] Foster, R. E. *Organic Charge Transfer Complexes*. Academic Press, London, (1969).
- [18] Müller-Wegener, U., (1987), Electron Donor Acceptor Complexes between Organic Nitrogen Heterocycles and Humic Acid. *Sci. Total Environ.*, **62**, 297 – 304.
- [19] Senesi, N., (1992), Binding Mechanisms of Pesticides to Soil Humic Substances. *Sci. Total Environ.*, **123/124**, 63 – 76.
- [20] Haderlein, S. B.; Weissmahr, K. W. und Schwarzenbach, R. P., (1996), Specific Adsorption of Nitroaromatic Explosives and Pesticides to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 612 – 622.
- [21] Weissmahr, K.; Haderlein, S. B.; Schwarzenbach, R. P.; Hany, R. und Nüesch, R., (1997), In Situ Spectroscopic Investigation of Adsorption Mechanisms of Nitroaromatic Compounds to Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 240 – 247.
- [22] Haderlein, S. B. und Schwarzenbach, R. P., (1993), Adsorption of Substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 316 – 326.
- [23] Weissmahr, K. W.; Haderlein, S. B. und Schwarzenbach, R. P., (1998), Complex Formation of Soil Minerals with Nitroaromatic Explosives and other π -Acceptors. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **62**, 369 – 378.

- [24] Stone, A. T.; Torrents, A.; Smolen, J.; Vasudevan, D. und Hadley, J., (1993), Adsorption of Organic Compounds Possessing Ligand Donor Groups at the Oxide/Water Interface. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 895 – 909.
- [25] Vasudevan, D. und Stone, A. T., (1996), Adsorption of Catechols, 2-Aminophenols, and 1,2-Phenyldiamines at the Metal (Hydr)Oxide/Water Interface: Effect of Ring Substituents on the Adsorption onto TiO₂. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1604 – 1613.
- [26] Tunesi, S. und Anderson, S. A., (1992), Surface Effects in Photochemistry: An In Situ Cylindrical Internal Reflection Fourier Transform Infrared investigation of the Effect of Ring Substituents on Chemisorption onto Titania Ceramic Membranes. *Langmuir*, **8**, 487 – 495.
- [27] Voudrias, E. A. und Reinhard, M. Abiotic Organic Reactions at Mineral Surfaces. In Davis, J. A. und Hayes, K. F., (Hrsg.), *ACS Symposium Series 323, Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, Seiten 462 – 486. American Chemical Society, Washington, DC, (1986).
- [28] Ulrich, H. J. und Stone, A. T., (1989), The Oxidation of Chlorophenols Adsorbed to Manganese Oxide Surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 421 – 428.
- [29] Shindo, M. und Huang, P. M., (1984), Catalytic Effects of Manganese(IV), Iron(III), Aluminum, and Silicon Oxides on the Formation of Phenolic Polymers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**, 927 – 934.
- [30] Mingelgrin, U. und Saltzman, S., (1979), Surface Reactions of Parathion on Clay. *Clays Clay Miner.*, **27**, 72 – 78.
- [31] Torrents, A. und Stone, A. T., (1991), Hydrolysis of Phenyl Picolinate at the Mineral/Water Interface. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 143 – 149.
- [32] Gu, B.; Schmitt, J.; Chem, Z.; Liang, L. und McCarthy, J. F., (1995), Adsorption and Desorption of Different Organic Matter Fractions on Iron Oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 219 – 229.
- [33] Evanko, C. R. und Dzombak, D. A., (1998), Influence of Structural Features of Sorption of NOM-Analogue Organic Acids to Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2846 – 2855.
- [34] Kummert, R. und Stumm, W., (1980), The Surface Complexation of Organic Acids on Hydrated γ Al₂O₃. *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 373 – 385.
- [35] Hunter, R. J. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford Science Publications, (1994).

- [36] Elimelech, M.; Gregory, J.; Jia, X. und Williams, R. *Particle Deposition and Aggregation – Measurement, Modelling, and Simulation*. Butterworth Heinemann, Oxford, (1995).
- [37] Kretzschmar, R.; Borkovec, M.; Grolimund, D. und Elimelech, M., (1999), Mobile Subsurface Colloids and their Role in Contaminant Transport. *Advances in Agronomy*, **66**, 121 – 193.
- [38] Ryan, J. N. und Gschwend, P. M., (1994), Effects of Ionic Strength and Flow Rate on Colloid Release: Relating kinetics to intersurface potential energy. *J. Coll. Interface Sci.*, **164**, 21 – 34.
- [39] Cerda, C. M., (1987), Mobilization of Kaolinite Fines in Porous Media. *Coll. Surf.*, **27**, 219 – 241.
- [40] Ronen, D.; Magaritz, M.; Weber, U. und Amiel, A. J., (1992), Characterization of Suspended Particles Collected in Groundwater Under Natural Gradient Flow Conditions. *Ground Water*, **28**, 1279 – 1291.
- [41] Kaplan, D. I.; Bertsch, P. M. und Adriano, D. C., (1995), Facilitated Transport of Contaminant Metals Through an Acidified Aquifer. *Ground Water*, **33**, 708 – 717.
- [42] Ryan, J. N. und Gschwend, P. M., (1990), Colloid Mobilization in 2 Atlantic Coastal-Plain Aquifers - Field Studies. *Water Resour. Res.*, **26**, 307 – 322.
- [43] Backhus, D. A.; Ryan, J.; Groher, D.; Macfarlane, J. und Gschwend, P. M., (1993), Sampling Colloids and Colloid-Associated Contaminants in Ground-Water. *Ground Water*, **31**, 466 – 479.
- [44] Harvey, R.; Leblanc, D.; Smith, R. und George, L., (1989), Transport of Microspheres and Indigenous Bacteria Through a Sandy Aquifer - Results of Natural-Gradient and Forced-Gradient Tracer Experiments. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 51 – 56.
- [45] McCarthy, J. und Zachara, J., (1989), Subsurface Transport of Contaminants - Mobile Colloids in the Subsurface Environment May Alter the Transport of Contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 496 – 502.
- [46] Penrose, W.; Polzer, W.; Essington, E.; Nelson, D. und Orlandini, K., (1990), Mobility of Plutonium and Americium Through a Shallow Aquifer in a Semiarid Region. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 228 – 234.
- [47] Roy, S. B. und Dzombak, D. A., (1997), Chemical Factors Influencing Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 656 – 664.

- [48] Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface, Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. John Wiley & Sons, New York, (1992).
- [49] Olphen, H. v. *Clay Colloid Chemistry, for Clay Technologists, Geologists, and Soil Scientists*. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, (1991).
- [50] Tipping, E. und Higgins, D. C., (1982), The Effect of Adsorbed Humic Substances on Colloid Stability of Haematite. *Colloid Surf.*, **5**, 85 – 92.
- [51] Tipping, E. und Cooke, D., (1982), The Effects of Adsorbed Humic Substances on the Surface Charge of Goethite (α -FeOOH) in Freshwater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 75 – 80.
- [52] Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, New York, (1981).
- [53] Durst, F. *Laser-Doppler-Anemometrie und ihre Anwendung in der Strömungsmeßtechnik - Sonderforschungsbereich 80, Ausbreitungs- und Transportvorgänge in Strömungen*. Universität Karlsruhe, (1980).
- [54] Müttek-Laser und opto-elektronische Geräte GmbH. *Zetasizer 3 Betriebshandbuch*.
- [55] Tertsch, K. *Untersuchung elektrokinetischer Eigenschaften von Polymerkolloiden mit Hilfe der Laser - Lichtstreuung - Elektrophorese*. Dissertation, RWTH Aachen, (1993).
- [56] Frimmel, F. H.; Leisenheimer, B. und Weis, M., (1991), Adsorptionskinetik aquatischer Fulvinsäuren an γ -Al₂O₃ - Ein Detektionsvergleich. *Vom Wasser*, **77**, 1 – 11.
- [57] Weis, M.; Florenda, S. V. und Frimmel, F. H., (1989), Streaming Current Detection for Determination of Metal Complexation Capacities of Aquatic Humic Substances. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, **22**, 253 – 257.
- [58] Weis, M. und Frimmel, F. H., (1990), Interaction between Monovalent and Multivalent Metals and Fulvic Acids, A Streaming Current Detection Study. *Z. Naturforsch.*, **45b**, 887 – 891.
- [59] Müller, R. H.,. *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, (1996).
- [60] Günzler, H. und Heise, M. H. *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*. Verlag Chemie, Weinheim, 3. Ausgabe, (1996).
- [61] Pine, S. *Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 5. Ausgabe, (1987).
- [62] Malvern Instruments Ltd., Spring Lane South, Malvern, Worcs. WR14 1 AT. *A - Z, Particle Dispersion Media and Refractive Index Guide*, 2.0 Ausgabe, (1993).

- [63] Mirabella, F. M., (Hrsg.). *Internal Reflection Spectroscopy*. Marcel Dekker, New York, (1992).
- [64] TosoHaas GmbH, Zettachring 6, D-70567 Stuttgart, Germany. *TosoHaas Produktkatalog*.
- [65] Waters GmbH, Hauptstraße 87, 65760 Eschborn, Germany. *Waters Produktkatalog*.
- [66] Chin, Y.-P. und Gschwend, P. M., (1991), The Abundance, Distribution, and Configuration of Porewater Organic Colloids in Recent Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1309 –1317.
- [67] Frimmel, F. H. und Abbt-Braun, G., (1999), Basic Characterization of Reference NOM from Central Europe - Similarities and Differences. *Environ. Int.*, **25**, 191 – 207.
- [68] Hodel, M.; Huber, L.; Lehmann, M.; Lensing, H.; Herrling, B.; Frimmel, F. H. und Puchelt, H. Quantitative Wechselwirkungen zwischen Metallen und Mineralphasen unter Berücksichtigung des Einflusses natürlicher organischer Wasserinhaltsstoffe und Modellierung des Stofftransports im Untergrund. Technical report, Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, (1995).
- [69] Christen, H. R. *Chemie*. Verlag Sauerländer, Aarau, elfte Ausgabe, (1977).
- [70] Sposito, G. *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, (1984).
- [71] Matthes, S. *Mineralogie*. Springer Verlag, Berlin, dritte Ausgabe, (1990).
- [72] Altaba, M. F. und Tanelli, G. *Wissen Heute auf einen Blick, Mineralogie*. Kaiser Verlag, Klagenfurt, (1993).
- [73] Jasmund, K. und Lagaly, G. *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1993).
- [74] Heim, D. *Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, (1990).
- [75] Scheffer, P.; Blume, H.-P.; Brümmer, G.; Hartke, K.-H. und Schwertmann, U. *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, zwölfte Ausgabe, (1989).
- [76] Solvay Alkali GmbH, 47493 Rheinberg, Xantener Straße 237. *Laponite - Structure, Chemistry and Relationship to Natural Clays*, (1999).
- [77] Bergaya, F. und Vayer, M., (1997), CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Appl. Clay Sci.*, **12**, 275 – 280.

- [78] Saunders, J. M.; Goodwin, J. W.; Richardson, R. M. und Vincent, B., (1999), A Small-Angle X-ray Scattering Study of the Structure of Aqueous Laponite Dispersions. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9211 – 9218.
- [79] Sigg, L. und Stumm, W. *Aquatische Chemie*. B. G. Teubner, Stuttgart, 4. Ausgabe, (1996).
- [80] Bryan, N. D.; Robinson, V. J.; Livens, F. R.; Hesketh, N.; Jones, M. N. und Lead, J. R., (1997), Metal-Humic Interactions: A Random Structural Modelling Approach. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **61**, 805 – 802.
- [81] Stevenson, F. J. *Humus Chemistry*. Wiley and Sons, New York, (1982).
- [82] Gerhartz, W., (Hrsg.). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley, New York, 6. Ausgabe, (1999).
- [83] Dean, J. A., (Hrsg.). *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw Hill, New York, 15. Ausgabe, (1999).
- [84] Jameson, R. F. und Neillie, W. F. S., (1966), Complexes Formed by Adrenaline and Related Compounds with Transition-Metal Ions. III. The Stabilities of Some First-Row Transition-Metal Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28(11)**, 2667 – 2675.
- [85] Martell, A. E. und Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, Band 3. Plenum Press, New York, (1977).
- [86] Ackermann, G.; Hesse, D. und Volland, P., (1970), Iron(III) Complexes with Phenols. IV. Acid Constants of some Polyphenols. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377(1)**, 92 – 99.
- [87] Wolf, A. *Beeinflussung des Ozoneintrags durch Chemische Reaktionen - Eine praxisnahe Methode zur Beschreibung der Effizienz von Ozonungsprozessen in der Wasseraufbereitung*. Dissertation, Universität Karlsruhe, (1997).
- [88] Mantoura, R. F. C. und Riley, J. P., (1975), The Analytical Concentration of Humic Substances from Natural Waters. *Anal. Chim. Acta*, **76**, 97 – 106.
- [89] Abbt-Braun, G.; Frimmel, F. H. und Lipp, P., (1991), Isolation of Organic Substances from Aquatic and Terrestrial Systems - Comparison of some Methods. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.*, **24**, 285 – 292.
- [90] Kumke, M.; Abbt-Braun, G. und Frimmel, F. H., (1998), Time-resolved fluorescence measurements of aquatic natural organic matter (NOM). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **26**, 73–81.
- [91] Frimmel, F. H. und Kumke, M. U., (1999), Optische Parameter zur Stoffcharakterisierung vom Trinkwasser bis zum Abwasser. *Wien. Mitt.*, **156**, 1 – 24.

- [92] Kumke, M. U.; Specht, C. H.; Brinkmann, T. und Frimmel, F. H., (angenommen 2000), Alkaline Hydrolysis of Humic Substances - Spectroscopic and Chromatographic Investigations. *Chemosphere*, ??, ??
- [93] Klotz, D. und Lang, H. Experimentelle Untersuchungen zur Migration ausgewählter Radionuklide im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben, Untersuchungsprogramm IV. Technical report, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Hydrologie, GSF-Bericht 20/92, 1992, (1992).
- [94] MacCarthy, P. und Rice, J. Spectroscopic Methods (other than NMR) for Determining Functionality in Humic Substances. In Aiken, G. R.; McKnight, D. M.; Wershaw, R. L. und MacCarthy, P., (Hrsg.), *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water Geochemistry, Isolation, and Characterization*, Seiten 527 – 559. John Wiley, New York, 1. Ausgabe, (1985).
- [95] Bloom, P. R. und Leenheer, J. A. Vibrational, Electronic, and High-Energy Spectroscopic Methods for Characterizing Humic Substances. In Hayes, M. H. B.; MacCarthy, P.; Malcolm, R. L. und Swift, R. S., (Hrsg.), *Humic Substances II*, Seiten 409 – 446. John Wiley, New York, 1. Ausgabe, (1989).
- [96] Gosh, K. und Schnitzer, M., (1969), Investigation of Organic Pollution of Surface Water by Ultraviolet Spectrophotometry. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **41**, 1923 – 1931.
- [97] Ogura, N. und Hanya, T., (1966), Nature of Ultraviolet Absorbance in Seawater. *Nature*, **212**, 758.
- [98] Edzwald, J. K.; Becker, W. C. und Wattier, K. L., (1985), Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors. *J. Am. Wat. Works. Assoc.*, **77**, 122 – 132.
- [99] Amy, G. L.; Chadik, P. A. und Chowdhury, Z., (1987), Developing Models for Predicting THM Formation Potential and Kinetics. *J. Am. Wat. Works. Assoc.*, **79**, 89 – 97.
- [100] Morrow, C. M. und Minear, R. A., (1987), Use of Regression Models to Link Raw Water Characteristics to THM concentrations in Drinking Water. *Wat. Res.*, **21**, 41 – 49.
- [101] Christman, R. F.; Norwood, D. L. und Frimmel, F. H. Oxidative Degradation of Humic Substances from Freshwater Environments. In Hayes, M. H. B.; MacCarthy, P.; Malcolm, R. L. und Swift, R. S., (Hrsg.), *Humic Substances II*, Seiten 37 – 67. John Wiley, New York, 1. Ausgabe, (1989).
- [102] Traina, S. J.; Novak, J. und Smeck, N. E., (1990), An Ultraviolet Absorbance Method of Estimating the Percent Aromatic Carbon Content in Humic Acids. *J. Environ. Qual.*, **19**, 151 – 153.

- [103] Novak, J. M.; Mills, G. L. und M., B. P., (1992), Estimating the Percent Aromatic Carbon in Soil and Aquatic Humic Substances Using Ultraviolet Absorbance Spectroscopy. *J. Environ. Qual.*, **21**, 144 – 147.
- [104] Chin, Y.-P.; Aiken, G. und O'Loughlin, E., (1994), Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1853 – 1858.
- [105] Black, A. P. und Christman, R. F., (1963), Characteristics of Colored Surface Waters. *J. Am. Wat. Works. Assoc.*, **55**, 753 – 770.
- [106] Gosh, K. und Schnitzer, M., (1979), UV and Visible Absorption Spectroscopic Investigation in Relation to Macromolecular Characteristics of Humic Substances. *J. Soil Sci.*, **30**, 735 – 745.
- [107] Wang, Z.-D.; Pant, B. C. und Langford, C. H., (1990), Spectroscopic and Structural Characterization of Laurentian Fulvic Acid: Notes on the Origin of Color. *Anal. Chim. Acta*, **232**, 43 – 49.
- [108] Korshin, G. V.; Li, C.-W. und Benjamin, M. M., (1997), Monitoring the Properties of Natural Organic Matter through UV Spectroscopy: A Consistant Theory. *Wat. Res.*, **31**, 1787–1795.
- [109] Jaffé, H. H. und Orchin, M. *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*. John Wiley, New York, (1962).
- [110] Scott, A. I. *Interpretation of Ultraviolet Spectra of Natural Products*. Pergamon Press, New York, (1964).
- [111] Pelikan, P.; Ceppan, M. und Liska, M. *Applications of Numerical Methods in Molecular Spectroscopy*. CRC Press, Boca Raton, (1993).
- [112] Levashkevich, G. A., (1966), Interactions of Humic Acids with Iron and Aluminum hydroxides. *Soviet Soil Sci.*, **4**, 422 – 427.
- [113] Parfitt, R. L. und Russel, J. D., (1977), Adsorption on hydrous oxides. IV. Mechanism of Adsorption of Various Ions on Goethite. *J. Soil Sci.*, **28**, 297 – 305.
- [114] Parfitt, R. L.; Fraser, A. R. und Farmer, V. C., (1977), Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic Acid and Humic Acid on Goethite, Gibbsite, and Imogolite. *J. Soil Sci.*, **28**, 289 – 296.
- [115] Tipping, E., (1981), The Adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 191 – 199.
- [116] Sinsabaugh III, R. L.; Hoehn, R. C.; Knocke, W. R. und Linkins, A. E., (1977), Precursor Size and Organic Halide Formation in Raw and Coagulated Surface Water. *J. Soil Sci.*, **28**, 289 – 296.

- [117] Edzwald, J. K. und Benschoten, E. v. Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter. In Hahn, H. H. und Klute, R., (Hrsg.), *Chemical Water and Waste Water Treatment*, Seiten 341 – 359. Springer Verlag, Berlin, 1. Ausgabe, (1990).
- [118] Huber, S. A. und Frimmel, F. H., (1996), Size-Exclusion Chromatography with Organic Carbon Detection (LC-OCD): A Fast and Reliable Method for the Characterization of Hydrophilic Organic Carbon. *Vom Wasser*, **86**, 277 – 290.
- [119] Sontheimer, H.; Spindler, P. und Rohmann, U. *Wasserchemie für Ingenieure*. ZfGW-Verlag GmbH, Frankfurt, (1980).
- [120] Bächler, W.,. Systematische Untersuchungen zur Oxidierbarkeit von organisch gebundenem Kohlenstoff und Stickstoff. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe, (1995).
- [121] Mori, S. und Kato, M., (1987), High-Performance Aqueous Size-Exclusion Chromatography Using Diol-Bonded Porous Glas Packing Materials. Retention Behavior of some Proteins. *J. Liquid Chrom.*, **10**, 3113 – 3126.
- [122] Johansson, B.-L. und Gustavsson, J., (1988), Elution Behavior of Some Proteins on Fresh, Acid- or Base-Treated Sephacryl S-200 HR. *J. Chrom.*, **457**, 205.
- [123] Goheen, S. C., (1988), The Influence of pH and Acetonitrile on the High Performance Size Exclusion Profile of Proteins. *J. Liquid Chrom.*, **11**, 1221 – 1228.
- [124] Kraus, S. und Rogers, L. B., (1983), Effects of Salts on the Size Exclusion Behavior of Poly(Ethylene Glycol). *J. Chrom.*, **257**, 237 – 245.
- [125] Lindquist, I., (1967), Adsorption Effects in Gel Filtration of Humic Acid. *Acta Chem. Scand.*, **21**, 2564 – 2566.
- [126] De Haan, H.; Jones, R. I. und Salonen, K., (1987), Does Ionic Strength Effect the Configuration of aquatic humic Substances, as Indicated by Gel Filtration? *Freshwater Biol.*, **17**, 453 – 459.
- [127] De Nobili, M.; Gjessing, E. und Sequi, P. Sizes and Shapes of Humic Substances by Gel Chromatography. In Hayes, M. H. B.; MacCarthy, P.; Malcolm, R. L. und Swift, R. S., (Hrsg.), *Humic Substances II, In Search of Structure*, Seiten 561 – 592. John Wiley, New York, (1989).
- [128] Potschka, M., (1988), Size-Exclusion Chromatography of Polyelectrolytes, Experimental Evidence for a General Mechanism. *J. Chrom.*, **441**, 239 – 260.
- [129] Marquet, R.; Mietton-Peuchot, M. und Wheatley, A. D., (1999), Characterization of Trickling Filter Effluent by Particle Size Distribution and High Performance Size Exclusion Chromatography. *Water Res.*, **33**, 1415 – 1424.

- [130] Hesse, S.; Balz, A. und Frimmel, F. H., (1997), Detaillierte Verfolgung des anthropogenen Kohlenstoffeintrags entlang des Schwarzwaldfließgewässers Forbach/Murg. *Vom Wasser*, **88**, 103 – 117.
- [131] Huber, S. A. und Frimmel, F. H., (1991), Flow Injection Analysis of Organic and Inorganic Carbon in the Low-ppb Range. *Anal. Chem.*, **63**, 2122 – 2130.
- [132] Hongve, D.; Baann, J. und Becher, G., (1996), Characterization of Humic Substances by Means of High-Performance Size Exclusion Chromatography. *Environ. Int.*, **22**, 489 – 494.
- [133] Perminova, I. V.; Frimmel, F. H.; Kovalevskii, D. V.; Abbt-Braun, G.; Kudryavtsev, A. V. und Hesse, S., (1998), Development of a Predictive Model for Calculation of Molecular Weight of Humic Substances. *Water Res.*, **32**, 872 – 881.
- [134] Pelekani, C.; Newcombe, G.; Snoeyink, V. L.; Hepplewhite, C.; Assemi, S. und Beckett, R., (1999), Characterization of Natural Organic Matter Using High Performance Size Exclusion Chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2807 – 2813.
- [135] Posner, A. M., (1963), Importance of Electrolyte in the Determination of Molecular Weights by Sephadex Gel Filtration with Especial Reference to Humic Acid. *Nature*, **198**, 1161 – 1163.
- [136] Aho, J. und Lehto, O., (1984), Effect of Ionic Strength on Elution of Aquatic Humus in Gel Filtration Chromatography. *Archiv für Hydrobiologie*, **101**, 21 – 38.
- [137] Cacace, M. G. und Sada, A., (1988), Chromatographic Behavior of Aromatic Compounds on Gel Filtration Media. *Chromatographia*, **25**, 335 – 338.
- [138] Jahnel, J. B.; Ilieva, P.; Abbt-Braun, G. und Frimmel, F. H., (1998), Aminosäuren und Kohlenhydrate als Strukturbestandteile von refraktären organischen Säuren. *Vom Wasser*, **90**, 205 – 216.
- [139] Sabljčić, A.; Güsten, H.; Verhaar, H. und Hermens, J., (1995), QSAR Modelling of Soil Sorption, Improvements and Systematics of $\log k_{OC}$ vs. $\log k_{OW}$ Correlations. *Chemosphere*, **31**, 4489 – 4514.
- [140] Hayes, M. H. B.; MacCarthy, P.; Malcolm, R. L. und Swift, R. S., (Hrsg.). *Humic Substances II*. John Wiley, New York, (1989).
- [141] Hopf, W., (1970), Zur Wasseraufbereitung mit Ozon und Aktivkohle (Düsseldorfer Verfahren). *gwf – Wasser/Abwasser*, **111**, 83 – 92.
- [142] Wurster, E. und Werner, G., (1974), Die Leipheimer Versuche zur Aufbereitung von Donauwasser. *gwf – Wasser/Abwasser*, **112**, 81 – 90.

- [143] Sontheimer, H.; Heilker, E.; Jekel, R. M.; Nolte, H. und Vollmer, F., (1978), The Mülheim Process. *J. AWWA*, **70**, 393 – 396.
- [144] Kurzmann, G. E., (1980), Ozonung von Schwimmbeckenwasser. *Archiv des Badewesens*, **4**, 424.
- [145] Kurzmann, G. E. *Ozonanwendung in der Praxis*. Expert-Verlag, Böblingen, (1984).
- [146] Maier, D.; Gilbert, E. und Kurzmann, G. E., (Hrsg.). *Wasserozonung in der Praxis*. R. Oldenbourg Verlag, München, (1993).
- [147] Sörensen, M. *Photochemischer Abbau Hydrophiler Syntheseprodukte im Hinblick auf die Wasseraufbereitung*. Dissertation, Universität Karlsruhe, (1996).
- [148] Liao, W.; Christman, R. F.; Johnson, J. D. und Millington, D. S., (1982), Structural Characterization of Aquatic Humic Material. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 403 – 410.
- [149] Hautala, K. und Peuravuori, K., K. Pihlaja, (1997), Estimation of Origin of Lignin in Humic DOM by CuO-Oxidation. *Chemosphere*, **35**, 809 – 817.
- [150] Parsons, J. W. Hydrolytic Degradation of Humic Substances. In Hayes, M. H. B.; MacCarthy, P.; Malcolm, R. L. und Swift, R. S., (Hrsg.), *Humic Substances II, In Search of Structure*, Seiten 99 – 120. John Wiley, New York, (1989).
- [151] Frimmel, F. H.; Jahnel, J. und Hesse, S., (1998), Characterization of Biogenic Organic Matter (BOM). *Wat. Sci. Technol.*, **37**, 97 – 103.
- [152] Hautala, K. und Peuravuori, K., K. Pihlaja, (1998), Organic Compound Formed by Chemical Degradation of Lake Aquatic Humic Matter. *Environ. Int.*, **24**, 527 – 536.
- [153] Wallis, A. F. A. Solvolysis by Acids and Bases. In Sarkannen, K. V. und Ludwig, C. H., (Hrsg.), *Lignins, Occurrence, Formation, Structure, and Reactions*, Seiten 345 – 372. Wiley Interscience, New York, (1971).
- [154] Schmiedel, U. *Zur Charakterisierung von Chlorfulvinsäuren*. Dissertation, Universität Karlsruhe, (1991).
- [155] Smith, B. *Infrared Spectral Interpretation, A Systematic Approach*. CRC Press, Boca Raton, (1999).
- [156] Piccolo, A. und Conte, P. Advances in Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopies of Soil Organic Particles. In Huang, P. M.; Senesi, N. und Buffle, J., (Hrsg.), *Structure and Surface Reactions of Soil Particles*, Band 4, Seiten 183 – 250. John Wiley and Sons, Chichester, (1998).
- [157] van der Marel, H. W. und Beutelspacher, H. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Elsevier, Amsterdam, (1976).

- [158] Hug, S. J. und Sulzberger, B., (1994), In Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Evidence for the Formation of Several Different Surface Complexes of Oxalate on TiO_2 in the Aqueous Phase. *Langmuir*, **10**, 3587 – 3597.
- [159] Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*. Wiley and Sons, Chichester, 2. Ausgabe, (1994).
- [160] Tejedor-Tejedor, M. I.; Yost, E. C. und Anderson, M. A., (1990), Characterization of Benzoic and Phenolic Complexes at the Goethite/Aqueous Solution Interface Using Cylindrical Internal Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Part 1. Methodology. *Langmuir*, **6**, 979 – 987.
- [161] Mortland, M. M., (1970), Clay-Organic Complexes and Interactions. *Adv. Agron.*, **22**, 7 – 117.
- [162] Sposito, G. *Bodenchemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, (1998).
- [163] C., G. J., (1993), Field-Flow Fractionation: Analysis of Macromolecular, Colloidal, and Particulate Materials. *Science*, **260**, 1456 – 1464.
- [164] Jakubke, H. D. und Jeschkeit, H. *Aminosäuren, Peptide, Proteine - Eine Einführung*. Akademie-Verlag, Berlin, (1973).
- [165] Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig. *Skript zur Vorlesung "Physikalische Chemie IV - Molekülspektroskopie und Quantenchemie"*.
- [166] Jaffé, H. H. und Orchin, M. *Symmetrie in der Chemie*. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, zweite Ausgabe, (1973).

Anhang A

Abkürzungsverzeichnis

α	Kollisionseffizienz
asym.	anti-symmetrisch
ATR	Abgeschwächte-Total-Reflexion
δ	Biegeschwingung
DLVO	Derjaguin, Landau, Vervey, Overbeek
DOC	dissolved organic carbon
EDA	Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_r	Dielektrizitätszahl
η	dynamische Viskosität
FTIR-Spektroskopie	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
HOXX	Hohlohsee, Nordschwarzwald, XX-te Probennahme
i.p.	in plane
κ_F	Debye-Hückel-Parameter
KAWA	Karlsruher Leitungswasser
k_d	Verteilungskoeffizient
k_r	Freisetzungsgeschwindigkeit
λ	Wellenlänge (FTIR)
M_n	Anzahl gewichtete mittlere molare Masse
M_p	Molmasse am Peakmaximum
M_w	Massen gewichtete mittlere molare Masse
μ	elektrophoretische Mobilität
ν	Streckschwingung, Fließgeschwindigkeit
NOM	Natural Organic Matter, natürlichen organische Materie
PCD	Particle Charge Detector
pH _i	pH-Wert am Isoelektrischen Punkt

pH_{pzc}	pH-Wert am Point of Zero Charge (Ladungsnullpunkt)
o.o.p	out of plane
PSS	Polystyrolsulfonat
SEC	Size Exclusion Chromatography
sym.	symmetrisch
T	Temperatur
TL	Total-Lumineszenz
V_e	Elutionsvolumen
V_{inj}	Injektionsvolumen
V_t	Permeationsvolumen
ζ	Zetapotential

Anhang B

Entgasungsmodul

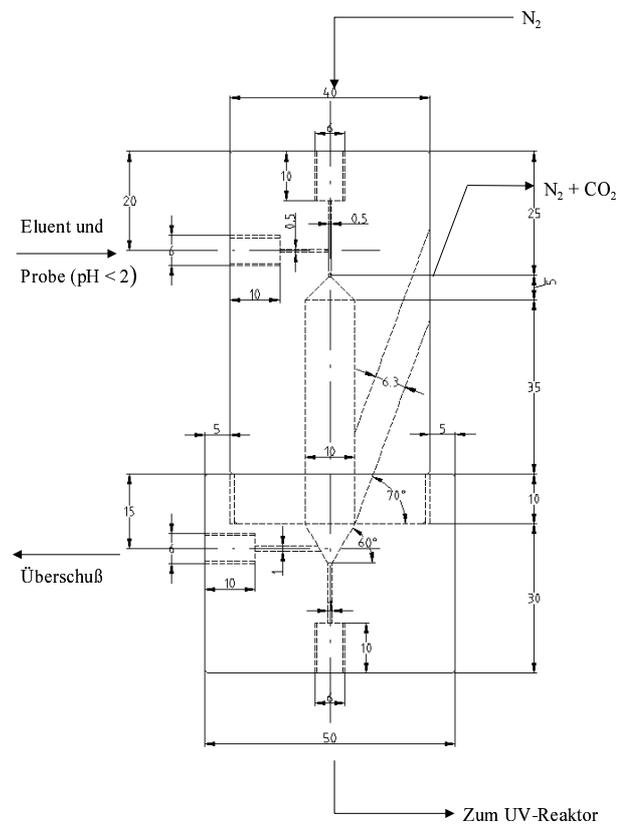


Abbildung B.1: Seitenansicht der Zerstäuberdüse zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs, Abmaße in mm

Anhang C

Zusätzliche Meßdaten

C.1 UV-Spektren

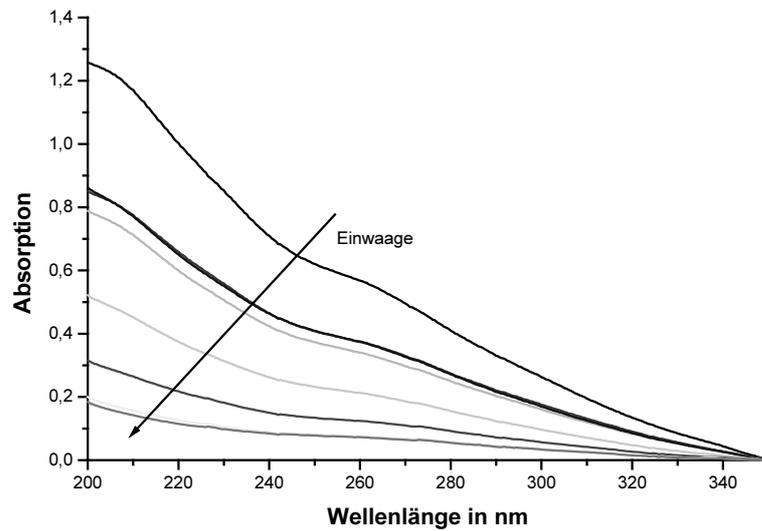


Abbildung C.1: UV-Spektren von HO14 nach Adsorption an Ca-Montmorillonit

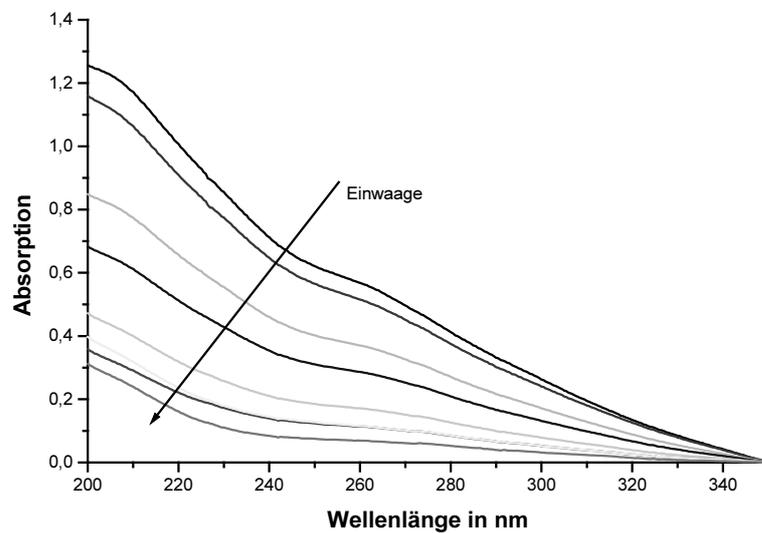


Abbildung C.2: UV-Spektren von HO14 nach Adsorption an Kaolinit

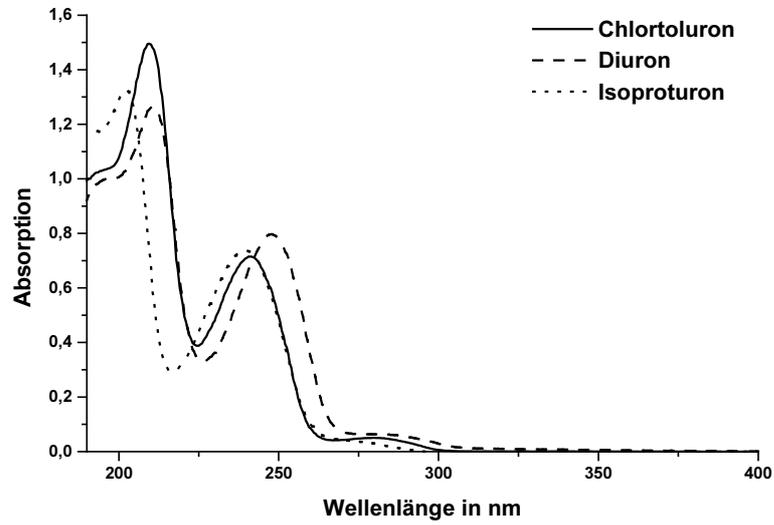


Abbildung C.3: UV-Spektren der Phenylharnstoffe

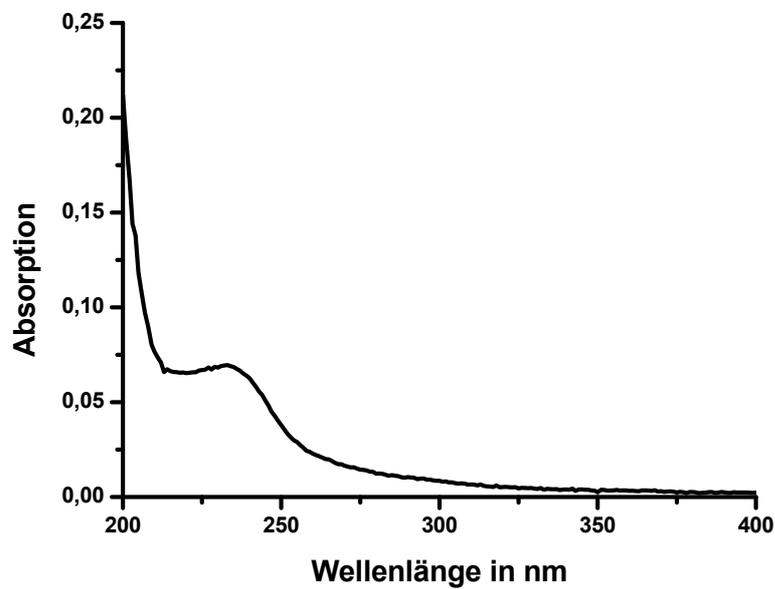


Abbildung C.4: UV-Spektren von Laponit

C.2 SEC

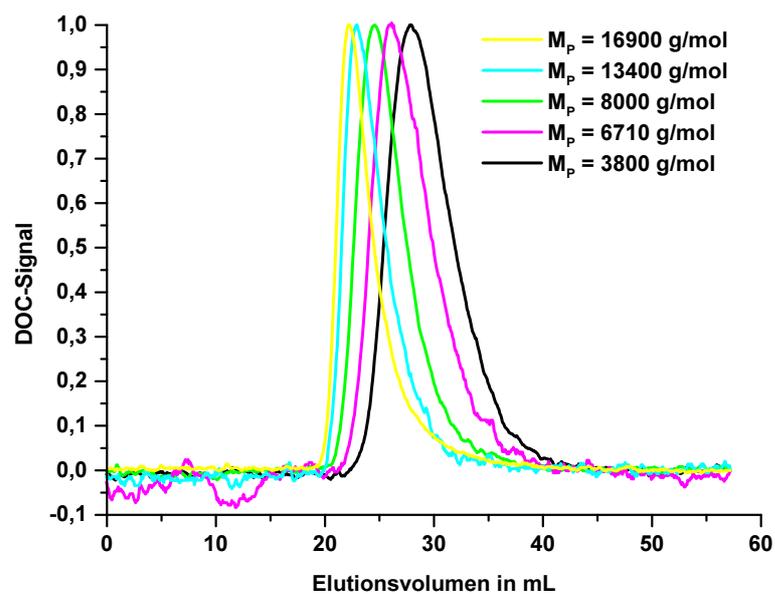


Abbildung C.5: Normierte SEC-Chromatogramme der PSS-Standards

C.3 Ozonung

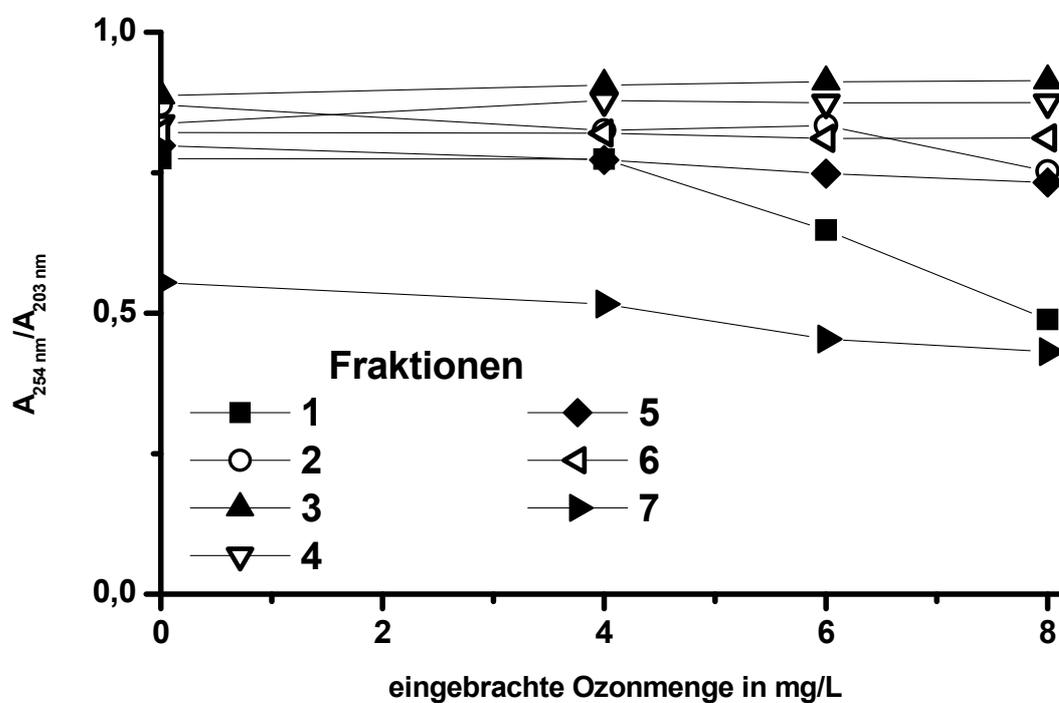


Abbildung C.6: Einfluß der Ozonung auf das Verhältnis der Absorptionen bei $\lambda_{abs} = 254 \text{ nm}$ und $\lambda_{abs} = 203 \text{ nm}$

C.4 Hydrolyse

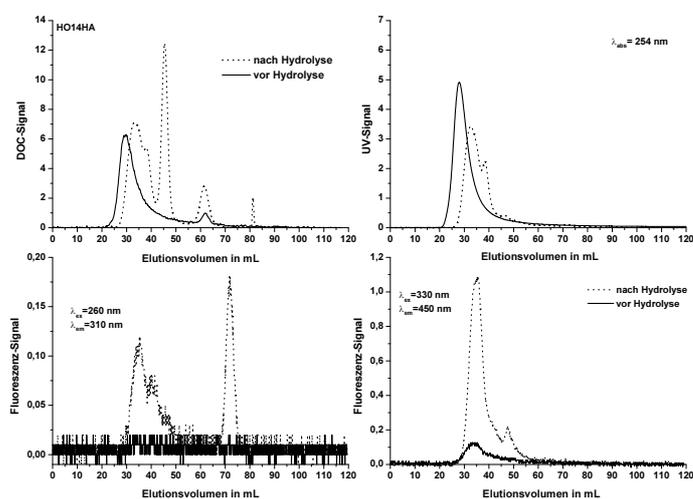


Abbildung C.7: Vergleich der hydrolysierten und der nicht hydrolysierten Probe HO14 HA: (A) DOC-Spur, (B) UV-Absorptions-Spur, (C) erste Fluoreszenz-Spur, (D) zweite Fluoreszenz-Spur

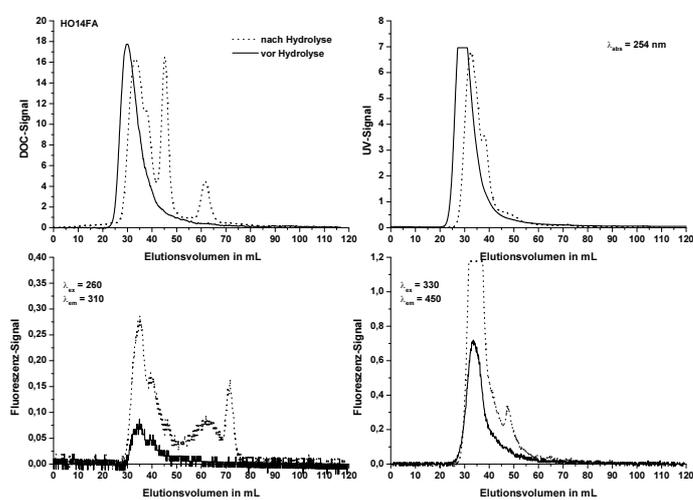


Abbildung C.8: Vergleich der hydrolysierten und der nicht hydrolysierten Probe HO14 FA: (A) DOC-Spur, (B) UV-Absorptions-Spur, (C) erste Fluoreszenz-Spur, (D) zweite Fluoreszenz-Spur

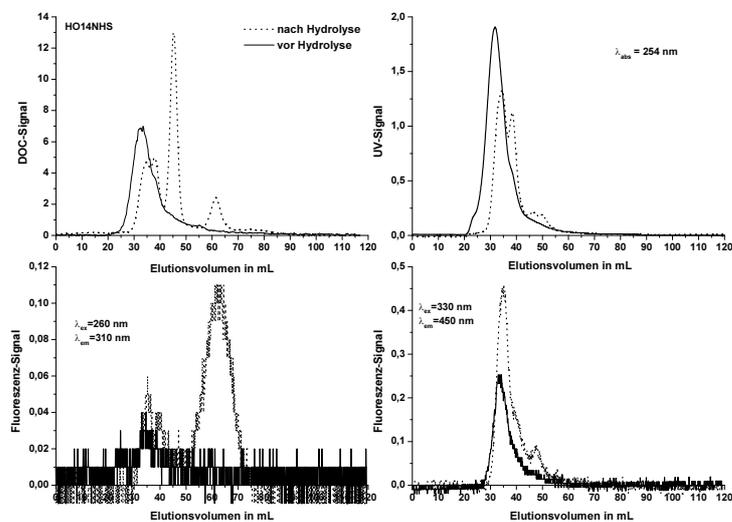


Abbildung C.9: Vergleich der hydrolysierten und der nicht hydrolysierten Probe HO14 NHS: (A) DOC-Spur, (B) UV-Absorptions-Spur, (C) erste Fluoreszenz-Spur, (D) zweite Fluoreszenz-Spur

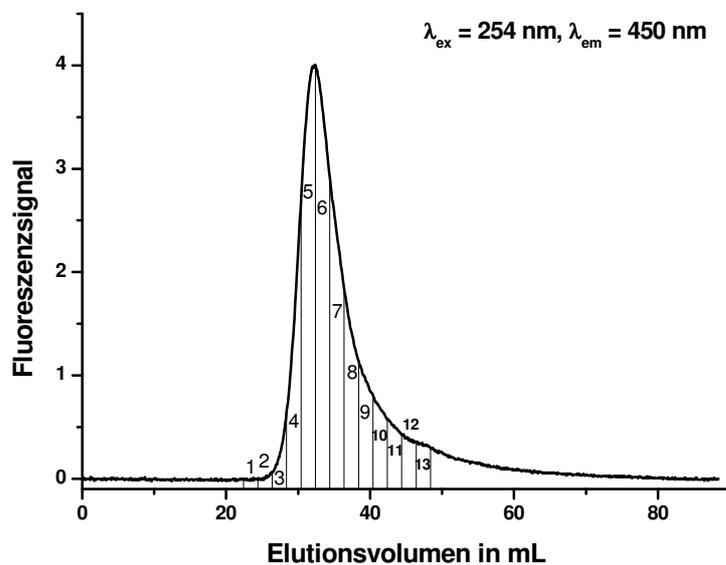


Abbildung C.10: Fraktionierung der NOM für die Aufnahme der TL-Spektren vor und nach der alkalischen Hydrolyse

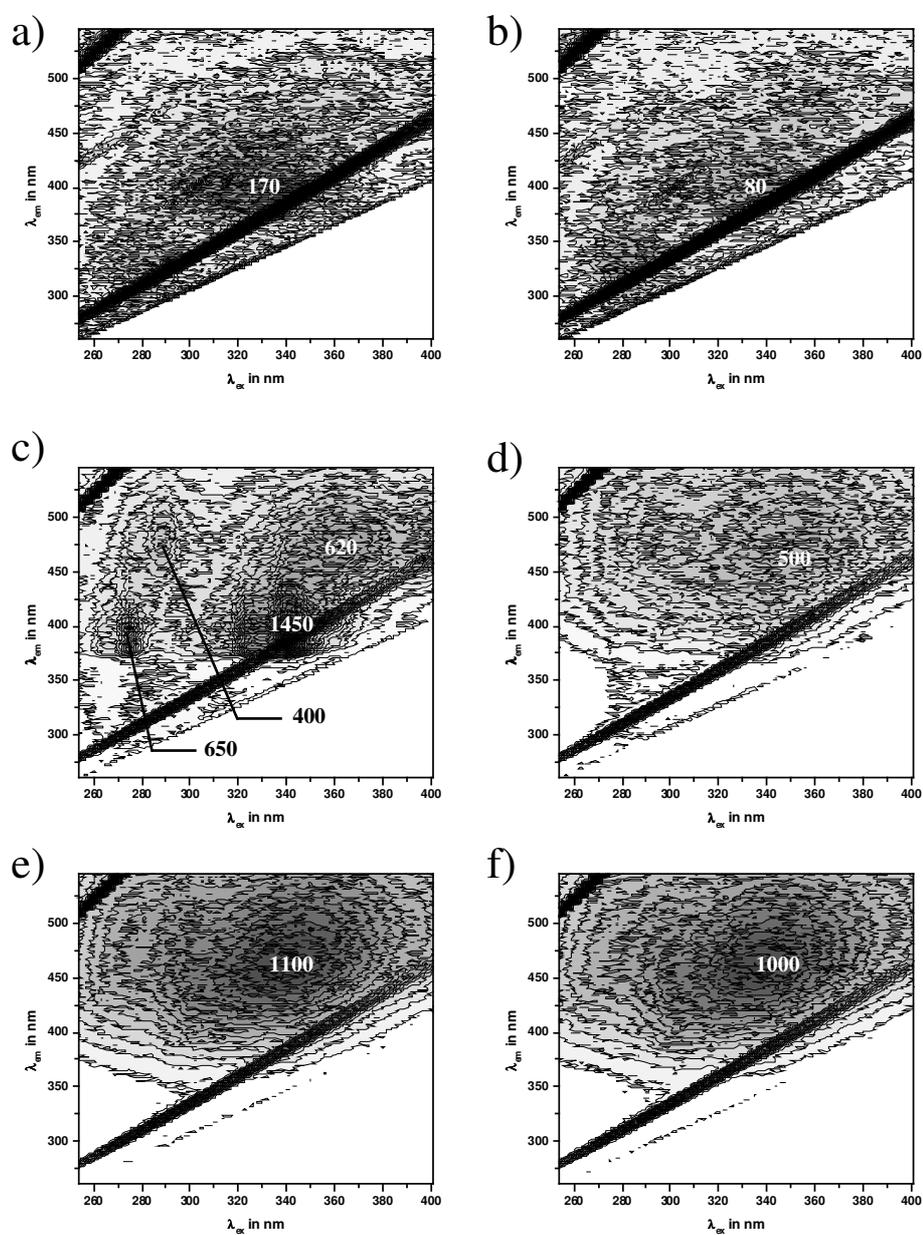


Abbildung C.11: TL-Spektren der NOM-Fractionen: (a) Fraktion 22,4 min bis 24,4 min, (b) Fraktion 24,4 min bis 26,4 min, (c) Fraktion 26,4 min bis 28,4 min, (d) Fraktion 28,4 min bis 30,4 min, (e) Fraktion 30,4 min bis 32,4 min, (f) Fraktion 32,4 min bis 34,4 min, Fluoreszenzintensitäten in counts/s

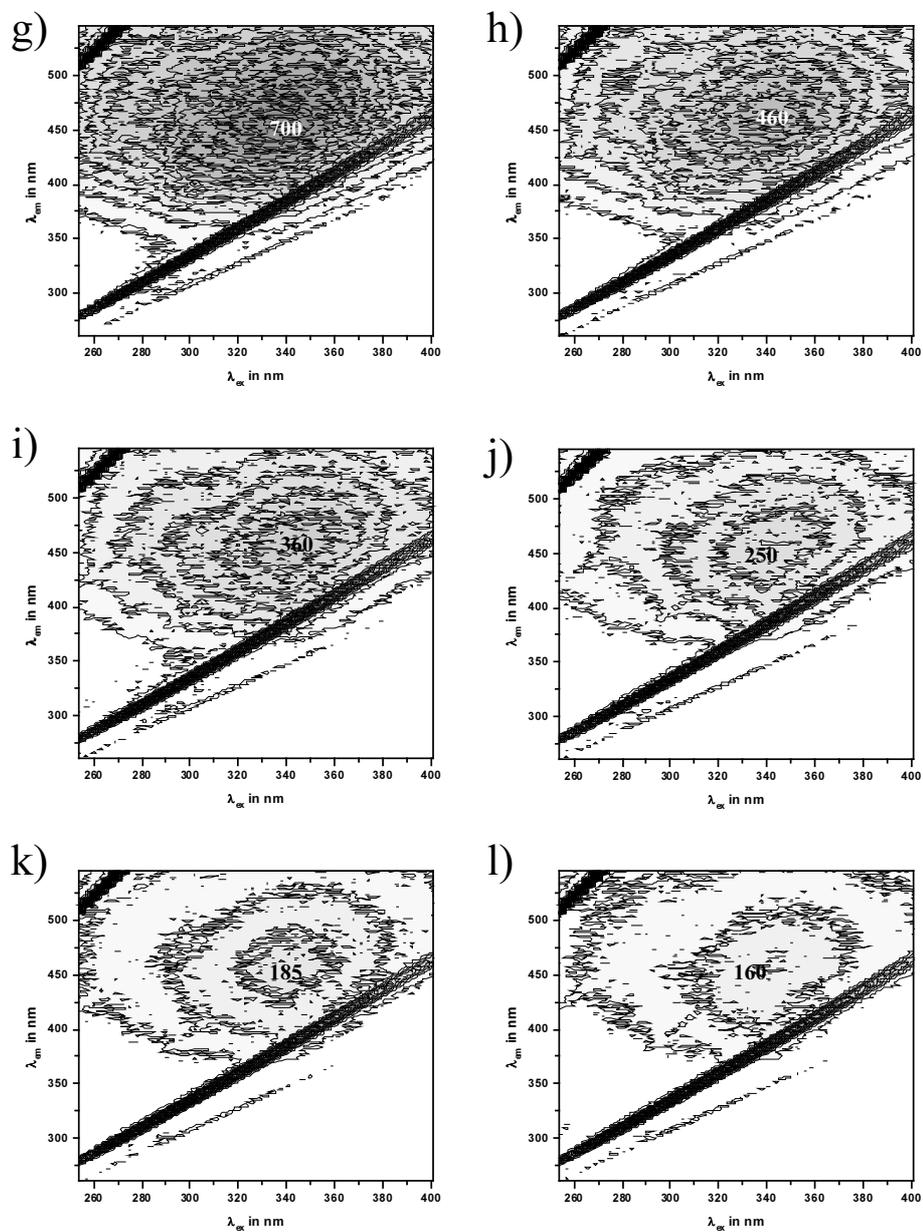


Abbildung C.12: TL-Spektren der NOM-Fractionen: (g) Fraktion 34,4 min bis 36,4 min, (h) Fraktion 36,4 min bis 38,4 min, (i) Fraktion 38,4 min bis 40,4 min, (j) Fraktion 40,4 min bis 42,4 min, (k) Fraktion 42,4 min bis 44,4 min, (l) Fraktion 44,4 min bis 46,4 min, Fluoreszenzintensitäten in counts

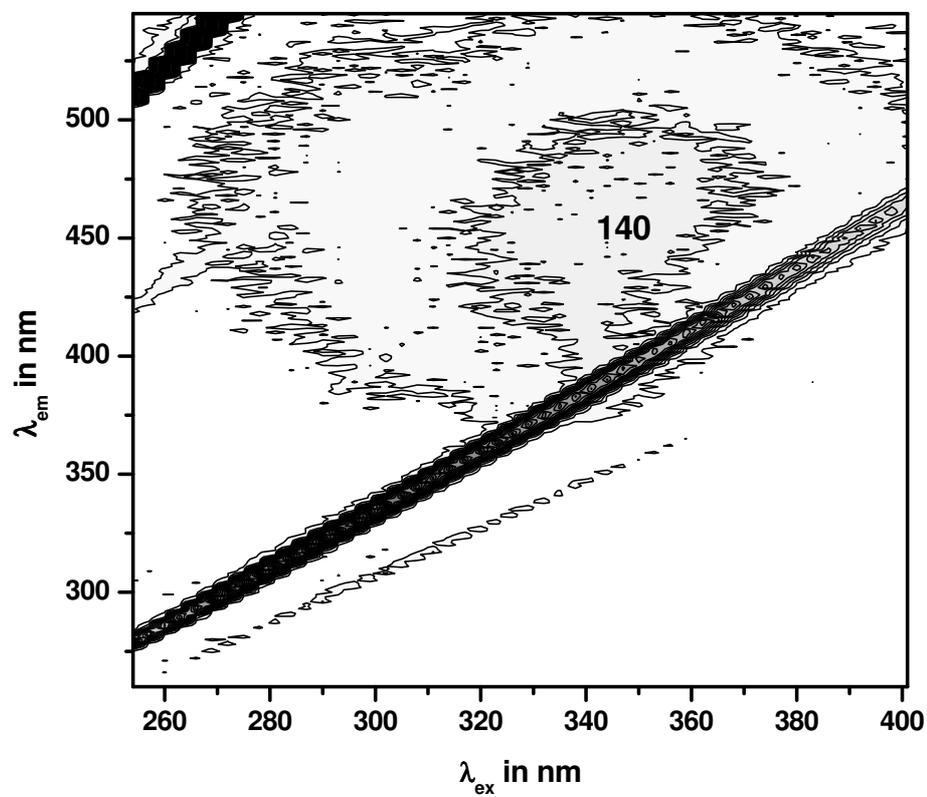


Abbildung C.13: TL-Spektrum der NOM-Fraktion 46,4 min bis 48,4 min, Fluoreszenzintensitäten in counts

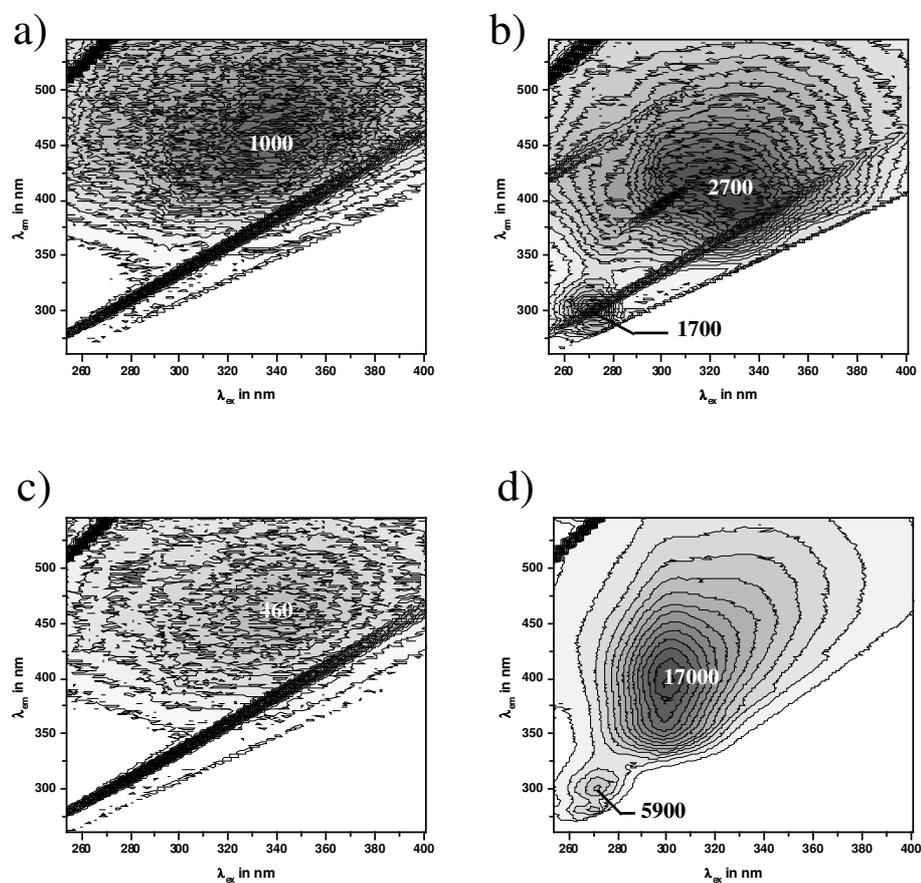


Abbildung C.14: TL-Spektren der NOM-Fractionen vor und nach der Hydrolyse: (a) Fraktion 28,4 min bis 30,4 min vor Hydrolyse, (b) Fraktion 28,4 min bis 30,4 min nach Hydrolyse, (c) Fraktion 32,4 min bis 34,4 min vor Hydrolyse, (d) Fraktion 32,4 min bis 34,4 min nach Hydrolyse, Fluoreszenzintensitäten in counts

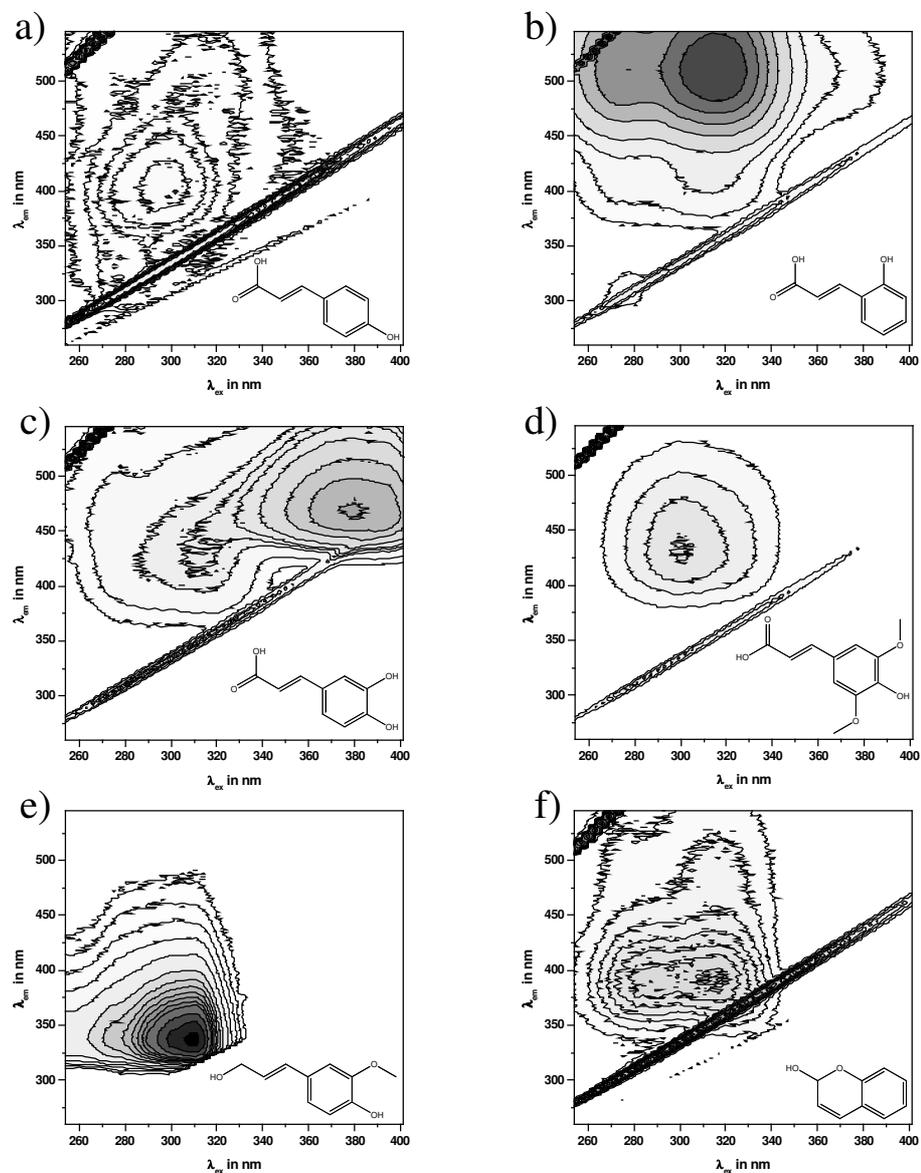


Abbildung C.15: TL-Spektren der Zimtsäurederivate: (a) *p*-hydroxy-zimtsäure, (b) *o*-hydroxy-zimtsäure, (c) 3,4-dihydroxy-zimtsäure, (d) Sinapinsäure, (e) Coniferylalkohol, (f) Cumarin

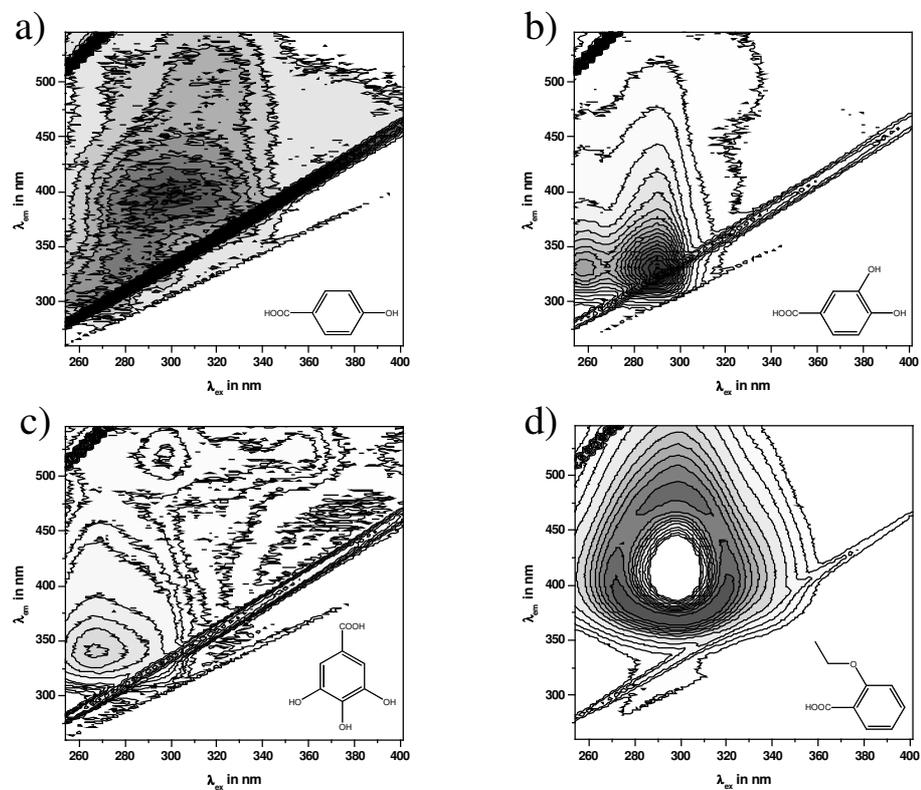


Abbildung C.16: TL-Spektren der Benzoessäurederivate: (a) *p*-hydroxy-benzoessäure, (b) 3,4-dihydroxy-benzoessäure, (c) Gallussäure, (d) Acetylsalicylsäure

C.5 Adsorption

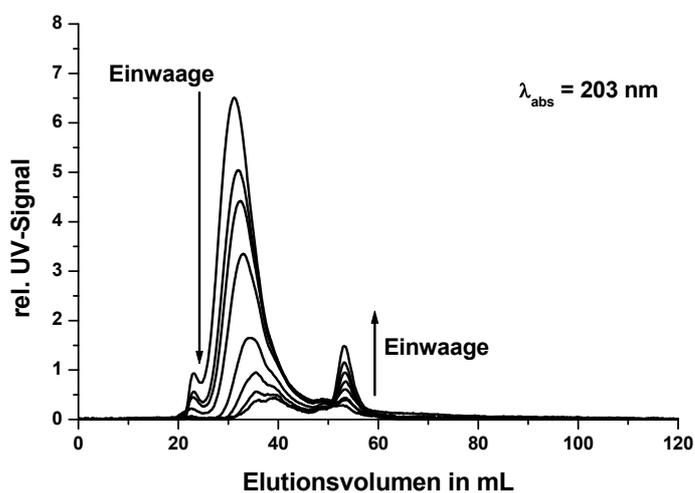


Abbildung C.17: $UV_{203\text{nm}}$ -Spur der SEC-Chromatogramme der nicht an Kaolinit adsorbierten Fraktionen von HO14

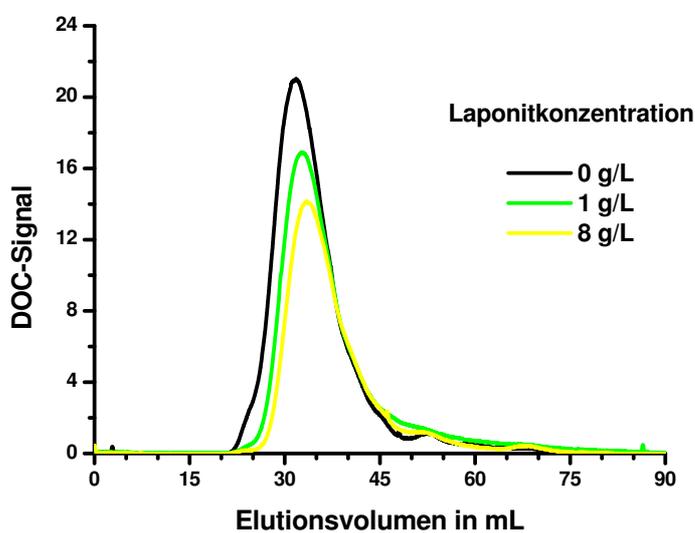


Abbildung C.18: SEC-Chromatogramme von HO19 nach Adsorption an Laponit bei $\text{pH} = 8$

C.6 Partikeltransport

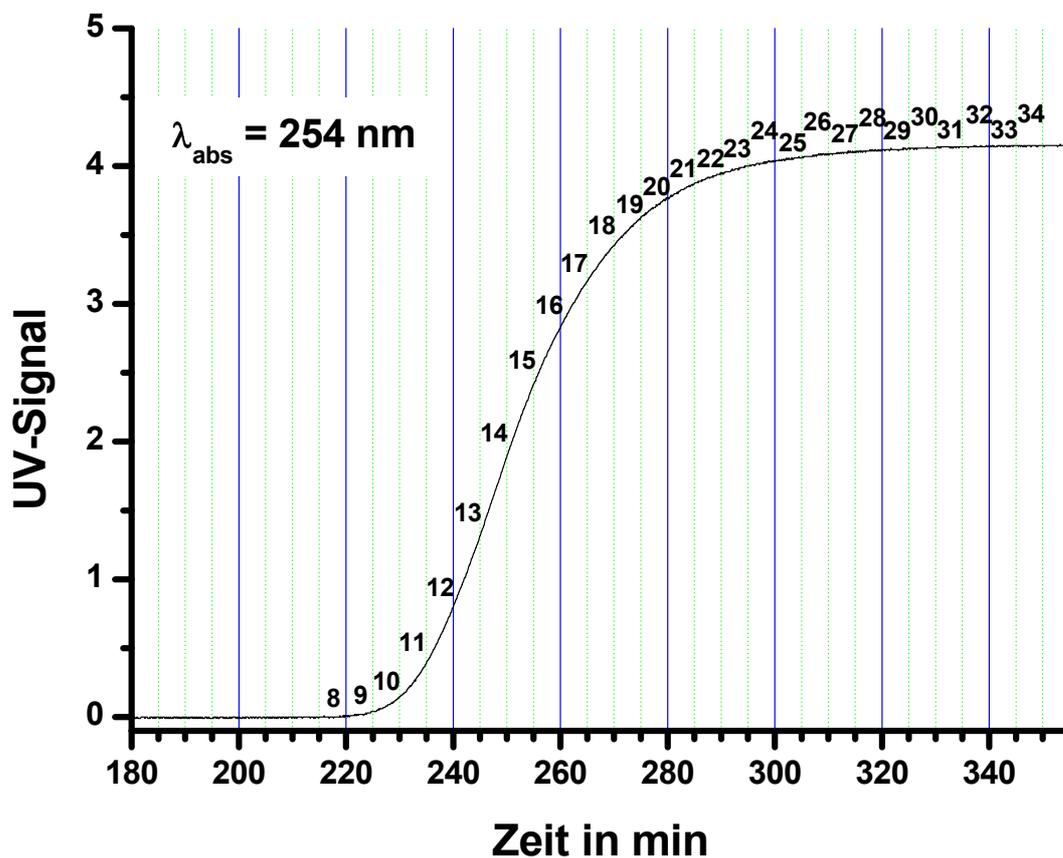


Abbildung C.19: Durchbruch von HO19 bei Beladung der Quarzschüttung, UV-Absorptionssignal

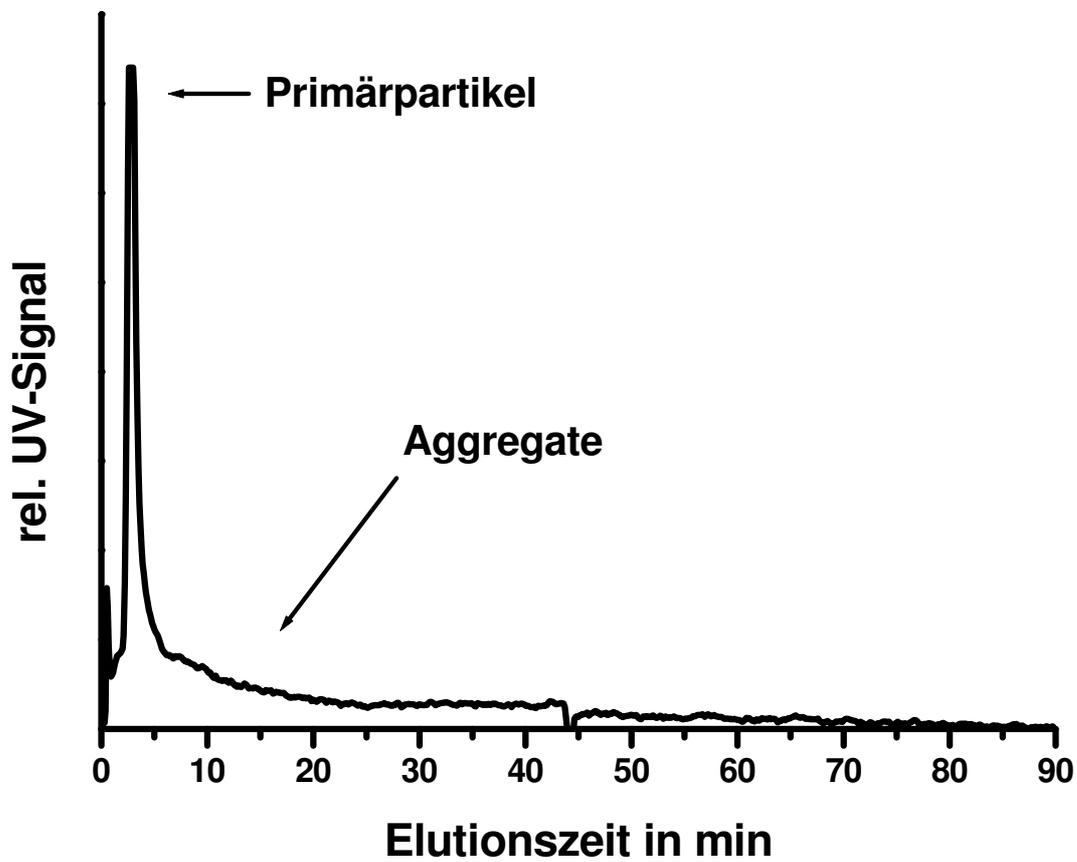


Abbildung C.20: *Sedimentations-Flow-Field-Fraktogramm von Laponit: Eluent 10^{-4} mol/L NaOH in Milli-Q Wasser, Startdrehzahl 2500, Equilibrierungszeit 10 min, Periode mit Startdrehzahl 5 min, Zeitkonstante der Drehzahlabnahme -40, Enddrehzahl 100 U/min, Rotordurchmesser 30,2 cm, Kanaldicke 254 μm ,*

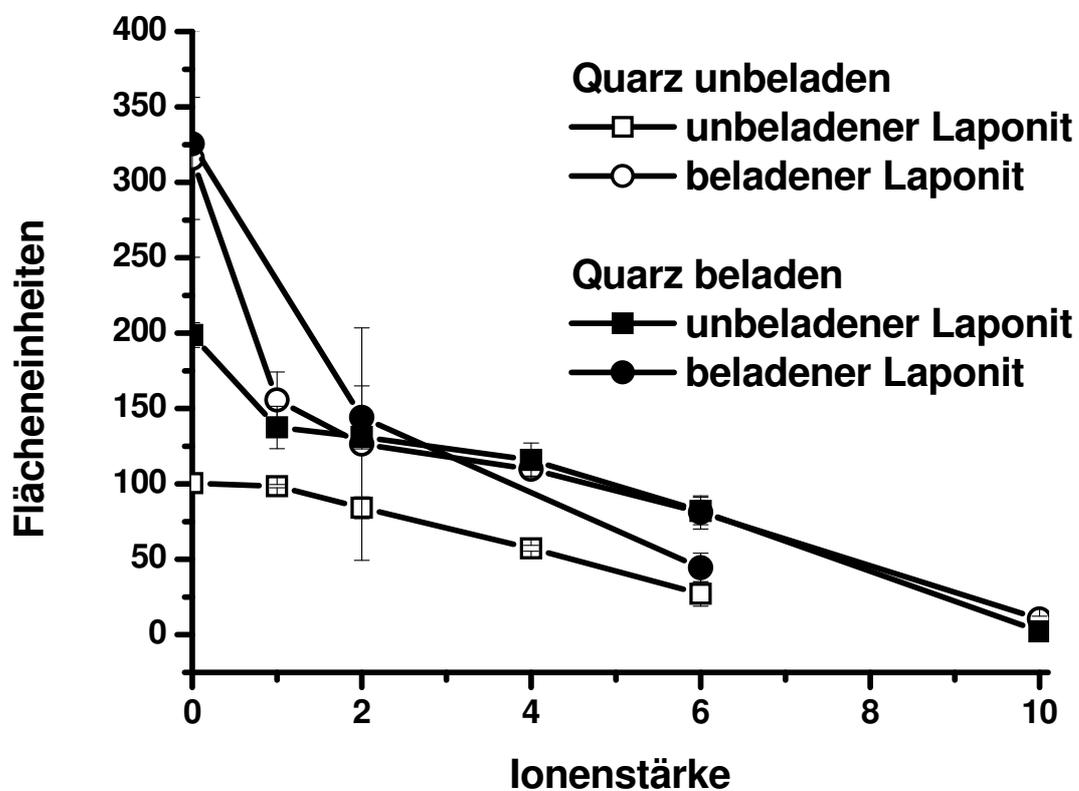


Abbildung C.21: Integrale der Impuls-Durchbruchkurven von nicht beladenem und beladenem Laponit in Abhängigkeit von der Ionenstärke, Quarzsand nicht beladen und beladen.

C.7 Tabellen

Tabelle C.1: *Elutionsvolumina von Alkoholen und Carbonsäuren*

Verbindung	Elutionsvolumen der nicht aufgepufferten in mL	Elutionsvolumen der aufgepufferten Probe in mL
Methanol	63	63
Äthanol	65	65
2-Propanol	67	67
1-Butanol	83	83
1-Hexanol	153	152
Essigsäure	43	45
Valeriansäure	44	49
Capronsäure	45	53
Oxalsäure	38	38
Malonsäure	38	39
Bernsteinsäure	37	38
DL-Aepfelsäure	37	38
Oxamidsäure	47	46
Glykolsäure	43	47
Benzoessäure	-	61
Phthalsäure	40	40
Salicylsäure	-	113
4-Hydroxy-Benzoessäure	-	72
3,4-Dihydroxy-Benzoessäure	-	73

Tabelle C.2: pK_1 , pK_2 , pK_3 und pH_i der verwendeten Aminosäuren, aus [164] und ihre Elutionsvolumina

Aminosäure	pK_1	pK_2	pK_3	pH_i	V_e in mL nicht aufgepuffert	V_e in mL aufgepuffert
Ala	2,34	9,69		6,01	53	53
Val	2,32	9,62		5,96	55	54
Leu	2,36	9,60		5,98	57	57
Ile	2,36	9,68		6,02	56	56
Met	2,28	9,21		5,74	57	57
Pro	1,99	10,6		6,30	54	54
Phe	1,83	9,13		5,48	67	67
Ser	2,21	9,15		5,68	53	53
Thr	2,71	9,62		6,16	53	53
Cys	1,71	8,27 (SH-)	10,78	5,02	51	50
Lys	2,18	9,12 ($\alpha - NH_2$)	10,53	9,82	63	62
Tyr	2,20	9,11		5,48	72	72
Arg	2,17	9,04 ($\alpha - NH_2$)	12,84 (Guanidyl)	10,76	71	70
His	1,82	6,00 (Imidazol)	9,17	7,59	59	58
Glu	2,16	4,32 ($\gamma - COOH$)	9,96	3,24	42	43

Tabelle C.3: $\nu(\text{C-O})$ und $\nu(\text{O-H})$ -Bandenlagen bei Alkoholen in cm^{-1} , aus [60]

	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{O-H})$
prim. Alkohole	1075 - 1000	3640
sek. Alkohole	1120 - 1090	3630
tert. Alkohole	1210 - 1100	3620
Phenole	1260 - 1180	3615 - 3590

Tabelle C.4: *Bandenlagen der Streck- und Biegeschwingungen von Carbonsäuren, aus [60]*

Schwingung	Bandenlage in cm^{-1}
$\nu(\text{C=O})$	1740 - 1680
$\nu(\text{C-O})$	1315 - 1200
$\nu(\text{COO}^-)_{sym.}$	1440 - 1360
$\nu(\text{COO}^-)_{asym.}$	1650 - 1550
$\delta(\text{C-OH})_{i.p.}$	1440 - 1395
$\delta(\text{C-OH})_{o.o.p.}$	960 - 875

Anhang D

Infrarot-Spektroskopie

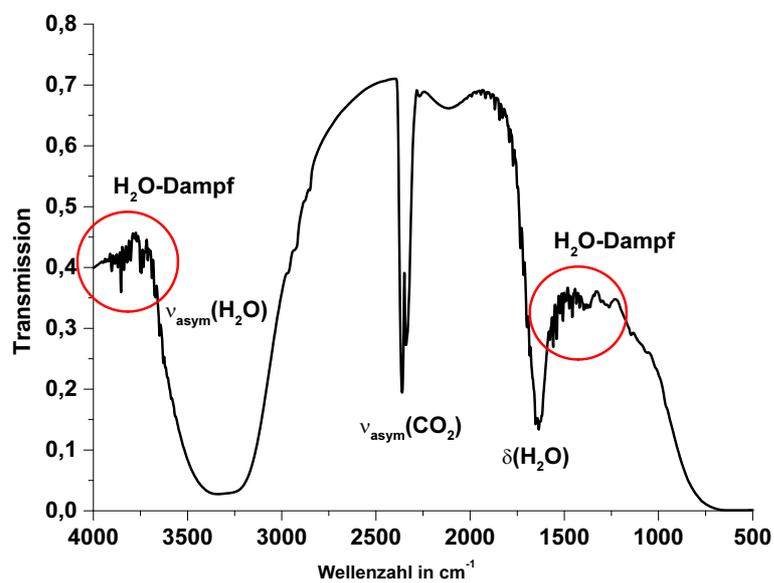


Abbildung D.1: FTIR-ATR-Spektrum von Wasser

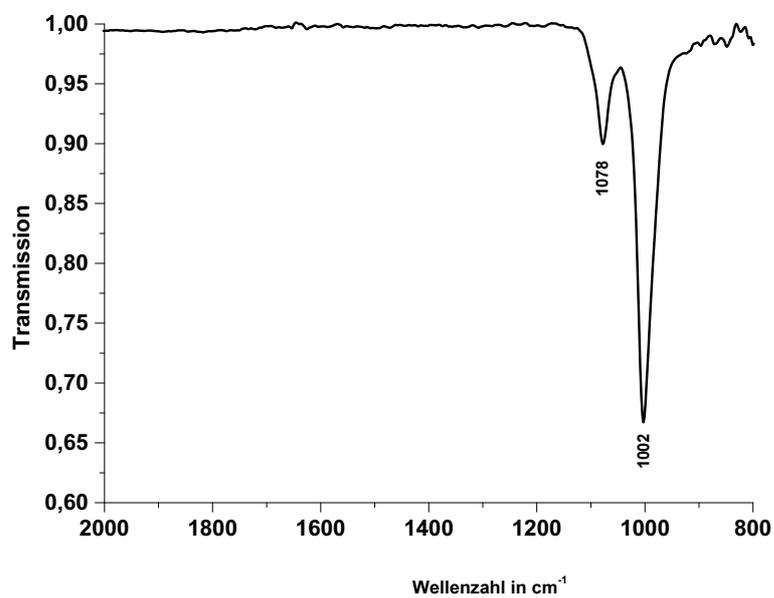


Abbildung D.2: FTIR-ATR-Spektrum von Laponit in Wasser

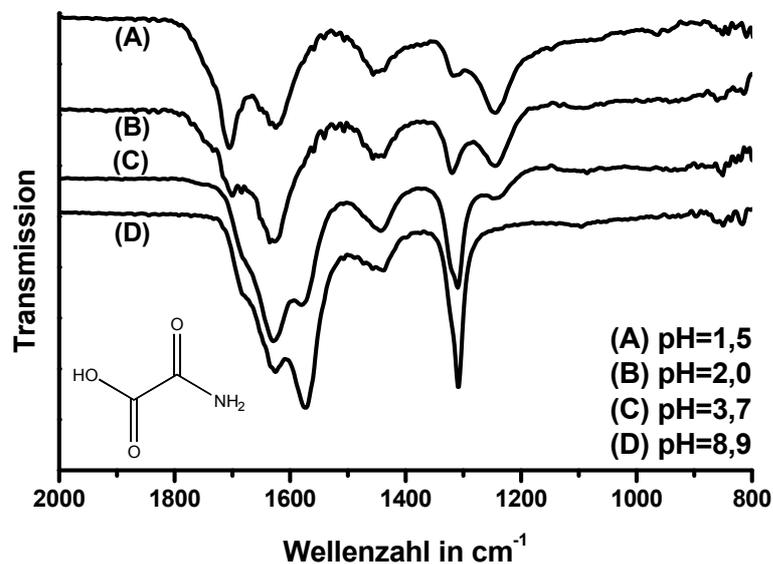


Abbildung D.3: FTIR-ATR-Spektren von Oxamidsäure in Wasser für verschiedene pH-Werte

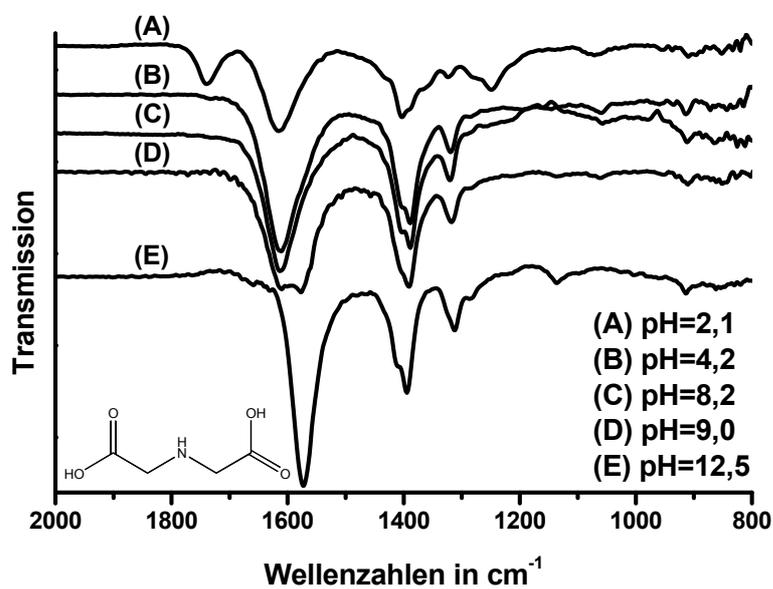
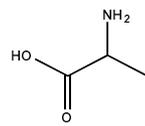


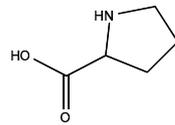
Abbildung D.4: FTIR-ATR-Spektren von Iminodiessigsäure in Wasser für verschiedene pH-Werte

Anhang E

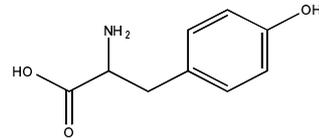
Strukturformeln



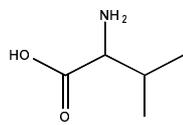
Alanin 53 mL



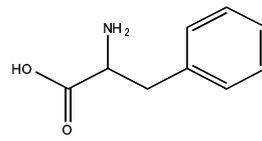
Prolin 54 mL



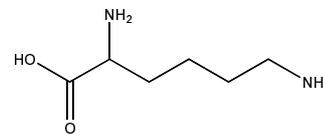
Tyrosin 72 mL



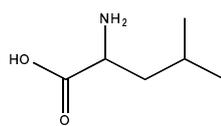
Valin 54 mL



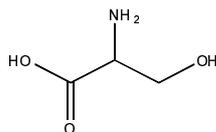
Phenylalanin 67 mL



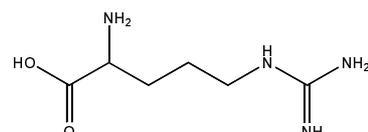
Lysin 62 mL



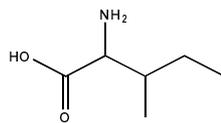
Leucin 57 mL



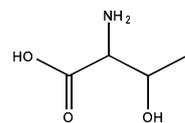
Serin 53 mL



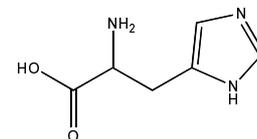
Arginin 70 mL



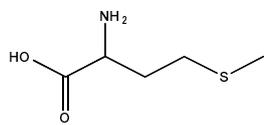
Isoleucin 56 mL



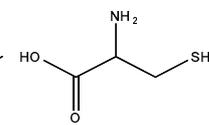
Threonin 53 mL



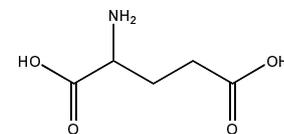
Histidin 58 mL



Methionin 57 mL



Cystein 50 mL



Glutaminsäure 43 mL

Abbildung E.1: Strukturformeln der Aminosäuren und ihre Elutionsvolumina

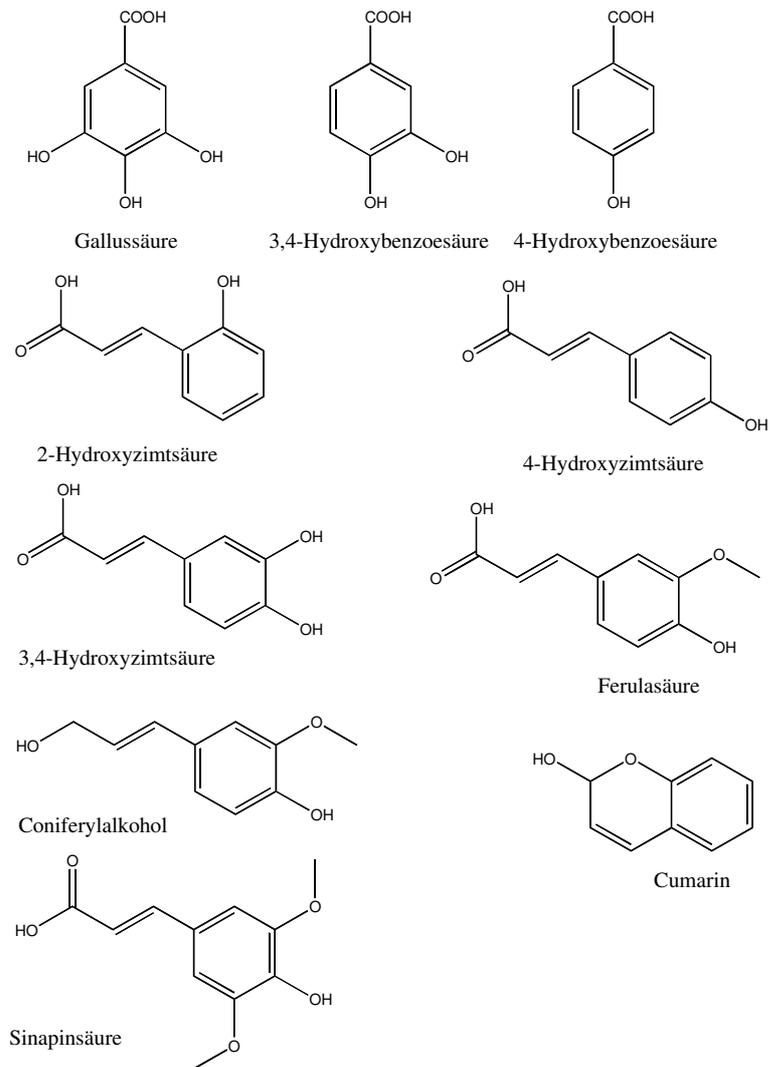


Abbildung E.2: *Strukturformeln der Hydroxybenzoe- und Hydroxyzimtsäuren*

Anhang F

Symmetrie und Struktur

aus:

1. Skript zur Vorlesung "Physikalische Chemie IV - Molekülspektroskopie und Quantenchemie", Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
2. Kettle, S. F. A. *Symmetrie und Struktur*, B. G. Teubner, Stuttgart, (1994)
3. Jaffé H. H. und Orchin , M. *Symmetrie in der Chemie*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1973)
4. Jaffé H. H. und Orchin , M. *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley, New York (1962)

F.1 Symmetrie-Elemente und -Operationen

Als Symmetrieeoperationen bezeichnet man Operationen, die einen Gegenstand mit sich selbst zur Deckung bringen. Bleibt bei der Durchführung der Symmetrieeoperation ein Punkt im Raum fixiert spricht man von Punktsymmetrie; wird in die Symmetrieeoperation auch eine Translation einbezogen, so betrachtet man die Raumsymmetrie. Moleküle sind stets punktsymmetrisch; die Translation ist nur bei dreidimensionalen unendlichen Teilchenanordnungen, also Kristallen, möglich. Alle Moleküle können durch maximal fünf Symmetrieelemente beschrieben werden. Hierbei ist ein Symmetrieelement ein Punkt, eine Gerade oder eine Ebene, bezüglich derer die Symmetrieeoperation durchgeführt wird.

1. Eine Symmetrieeoperation ohne resultierenden Effekt, wie beispielsweise die Drehung um 360° , bezeichnet man als Identitäts-Operation und symbolisiert sie mit E.
2. Eine n-zählige Rotation ist eine Rotation um $360^\circ/n$ um eine n-zählige Drehachse C_n .
3. Bei einer Inversion (Punktspiegelung) an einem Inversionszentrum i werden alle Punkte entlang einer geraden Linie durch das Inversionszentrum auf die andere Seite gespiegelt.
4. Eine Spiegelung erfolgt an einer Symmetrieebene.
5. Eine Drehspiegelung um eine Drehspiegelachse S_n besteht aus einer n-zähligen Drehung, gefolgt von einer Spiegelung an einer zur Drehachse senkrechten Spiegelebene.

F.2 Einteilung der Moleküle nach der Symmetrie

Alle an einem Molekül ausführbaren Symmetrieeoperationen werden zu Symmetriepunktgruppen zusammengefaßt. Jedes Molekül gehört dabei nur einer einzigen Symmetriepunktgruppe an. Um die Moleküle nach ihrer Symmetrie zu einzuteilen, listet man alle Symmetrieelemente eines Moleküls auf und schreibt Moleküle, deren Listen übereinstimmen, in die selbe Gruppe.

Systematik von Symmetriepunktgruppen

1. Die Gruppen C_1 , C_i und C_s : Ein Molekül gehört zu C_1 , wenn es außer der Identität kein anderes Element enthält. Es kann erst durch eine 360° -Drehung um eine beliebig hindurchgelegte Achse wieder zur Deckung gebracht werden. Das aber ist identisch mit der Ausgangslage. Enthält es neben der Identität noch die Inversion, gehört es zu C_i . Wenn es außer der Identität noch eine Symmetrieebene besitzt, gehört es zu C_s .
2. Die Gruppen C_n : Ein Molekül gehört zu C_n , wenn es die Identität und eine n -zählige Achse besitzt. (C_n hat drei Bedeutungen: es kann für ein Symmetrieelement, eine Symmetrieebene oder eine Gruppe stehen.)
3. Die Gruppen C_{nv} : Körper in diesen Gruppen besitzen als Symmetrieelemente die Identität, eine C_n -Achse und n vertikale Symmetrieebenen.
4. Die Gruppen C_{nh} : Körper in dieser Gruppe haben als Symmetrieelemente eine n -zählige Hauptachse und eine horizontale Symmetrieebene. Oft folgt aus der Anwesenheit bestimmter Symmetrieelemente, daß auch gewisse andere vorhanden sein müssen; in diesem Fall muß die Inversion i ein Element der Gruppe sein, weil C_2 und σ_h vorhanden sind.
5. Die Gruppen D_n : Die Moleküle dieser Gruppe haben eine n -zählige Hauptachse und n zweizählige Achsen senkrecht zu C_n .
6. Die Gruppen D_{nh} : Moleküle, die zusätzlich zu den Elementen der Gruppe D_n eine horizontale Symmetrieebene haben, bilden die Gruppe D_{nh} . Alle homonuklearen zweiatomigen Moleküle gehören zur Gruppe $D_{\infty h}$, und alle heteronuklearen Moleküle gehören zur Gruppe $C_{\infty v}$.
7. Die Gruppen D_{nd} : Moleküle, die zusätzlich zu den Elementen der Gruppe D_n n diagonale Symmetrieebenen haben, bilden die Gruppe D_{nd} .
8. Die Gruppen S_n : Körper mit einer Drehspiegelachse S_n gehören zur Gruppe S_n . Es gibt in S_n nur sehr wenige Moleküle mit $n > 4$. Die Gruppe S_2 ist identisch mit C_i .
9. Die kubischen Gruppen: Einige sehr wichtige Moleküle (z.B. CH_4) haben mehr als eine Hauptachse und gehören zu den kubischen Gruppen, vor allem zu den Tetraeder-Gruppen T , T_d , T_h und den Oktaeder-Gruppen O und O_h . Die Gruppe T_d ist die Gruppe des regelmäßigen Tetraeders, O_h die des regelmäßigen Oktaeders. Wenn ein Körper zwar die Rotationssymmetrie des Tetraeders bzw. Oktaeders hat, aber nicht die Symmetrieebenen dieser Körper,

dann gehört er zu den einfacheren Gruppen T bzw. O. Die Gruppe T_h enthält neben den Elementen von T noch ein Inversionszentrum i.

10. Die Rotationsgruppe R_3 : Zu dieser Gruppe gehören Kugel und ein einzelnes Atom, aber kein Molekül. Diese Gruppe spielt eine wichtige Rolle, wenn man an Atomen Symmetrieüberlegungen anstellt.

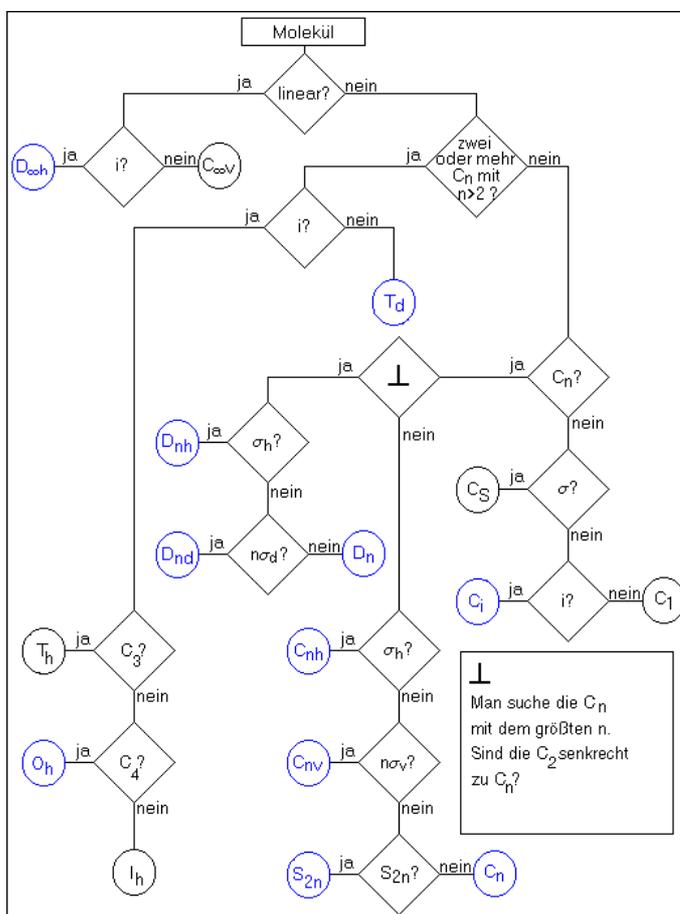


Abbildung F.1: Flußdiagramm zur Systematik der Symmetriegruppen – i: Inversionszentrum, C_2 : 2-zählige Drehachse, C_n : n-zählige Drehachse, σ_h : horizontale (zur Hauptachse senkrechte) Spiegelebene, σ_v : vertikale (zur Hauptachse parallele) Spiegelebene, σ_d : diedrische (diagonale) Spiegelebene, S_n Drehspiegelachse (aus [165]).

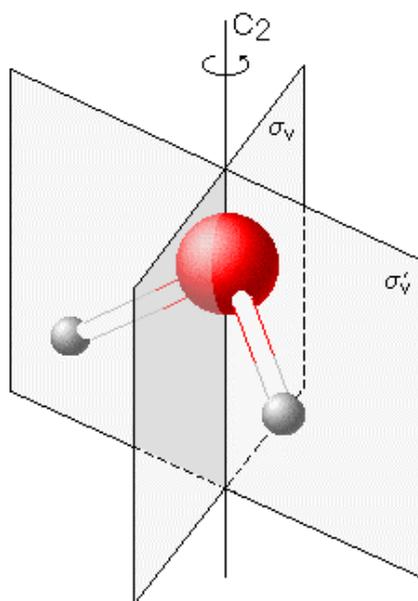


Abbildung F.2: Das Wassermolekül besitzt eine 2-zählige Drehachse C_2 und 2 zur Achse parallele Spiegelebenen σ_v und σ'_v und gehört damit zur Symmetriepunktgruppe C_{2v} (aus [165]).

F.3 Mulliken-Symbole

Atom- und Molekülorbitale werden in Symmetrieklassen eingeordnet und mit Hilfe der Mulliken-Symbole bezeichnet. Die Bezeichnung richtet sich danach, ob die Wellenfunktion der Orbitale durch das Ausführen der Symmetrieeoperationen ihr Vorzeichen ändert oder nicht, d. h. ob ihr Charakter -1 oder +1 ist. Die nachfolgende Aufstellung gibt einen Überblick über die von Mulliken eingeführten Symbole.

1. Der Grad der Entartung wird durch Großbuchstaben, und zwar nicht entartete Orbitale mit A und B, 2-fach entartete Orbitale mit E sowie 3-, 4-, 5-fach entartete Orbitale mit T, G, H. D.h. ist ein Orbital entartet, so gehören zum gleichen Energiezustand zwei bzw. drei Wellenfunktionen oder Orbitale. Mit Kleinbuchstaben wie a, b, e, t,... werden Einelektronensysteme (Atomorbitale, Wellenfunktionen u.a.) und mit großen Symbole A, B, E, T,... Mehrelektronensystemen entsprechender Symmetrie beschrieben.
2. Ist C_n die Drehung um die Hauptachse, so bezeichnet man die Orbitale je nach dem, ob bei Rotation der Wellenfunktion um eine Drehachse eine Vor-

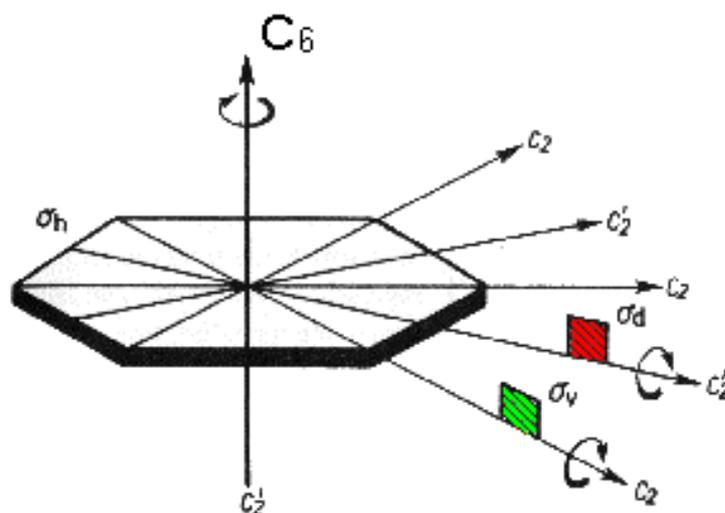


Abbildung F.3: Das Benzolmolekül besitzt ein Inversionszentrum i , 2-, 3-, 6- zählige Drehachsen C_2, C_2', C_3, C_6 , und eine horizontale (zur C_6 Achse senkrechte) Spiegelebene σ_h und zur Achse parallele Spiegelebenen σ_v und σ_d (jeweils 3) und gehört zur Symmetriepunktgruppe D_{6h} (aus [165]).

zeichenänderung der Funktion eintritt oder nicht, mit B bzw A.

3. Weitere Unterscheidungen in der Symmetrie erfolgen durch Indizes. Gibt es im Molekül senkrecht zur Hauptachse C_n stehende C_2 -Achsen oder σ_v – und σ_d -Ebenen, kann die Wellenfunktion bei entsprechenden Drehungen und Spiegelungen das Vorzeichen beibehalten oder ändern, sich also symmetrisch oder antisymmetrisch verhalten. Im ersten Falle erhalten die Symbole den Index 1 (A_1 bzw. B_1), im zweiten den Index 2 (A_2 bzw. B_2).
4. Sind die Wellenfunktionen symmetrisch bzw antisymmetrisch bezüglich der Inversion, so werden sie mit dem Index g (gerade) bzw. u (ungerade) versehen.
5. Das Verhalten bezüglich einer horizontalen Spiegelung wird durch Hochkommata angezeigt. A' bezeichnet ein Orbital, bei dem sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei der Spiegelung σ_h nicht ändert, A'' ein Orbital, bei dem sich das Vorzeichen ändert [165].

F.4 Benzol

Die π -Molekülorbitale des Benzols werden aus den p_z -Orbitalen der sechs Kohlenstoffatome gebildet. Da jedes dieser Atomorbitale relativ zur Molekülebene (σ_h) antisymmetrisch ist, müssen die Molekülorbitale zu Symmetrieklassen gehören, die für σ_h den Charakter -1 haben. Dies beschränkt die Molekülorbitale auf die Klassen A_{1u} , A_{2u} , B_{1g} , B_{2g} , E_{1g} und E_{2u} . Das niedrigste π -Elektronen-Molekülorbital gehört zu der Klasse A_{2u} . Die nächsten beiden Orbitale sind 2-fach entartet und gehören zu der Klasse E_{1g} . Die Orbitale 4 und 5 sind ebenfalls 2-fach entartet und gehören zur Symmetrieklasse E_{2u} und sind nicht mit Elektronen besetzt. Das sechste Molekülorbital ist nicht entartet und gehört zur Klasse B_{2g} . Somit besitzt das Benzolmolekül im Grundzustand die Konfiguration $a_{2u}^2 e_{1g}^4 = A_{1g}$. Wird durch Lichtabsorption ein Elektron aus dem dritten Orbital in das vierte angehoben, so besitzt das Molekül die Konfiguration $a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}$. Mit Hilfe der Gruppentheorie läßt sich zeigen, daß diese Konfiguration den Zuständen B_{2u} , B_{1u} und E_{1u} entspricht. Der Übergang von A_{1g} nach B_{2u} wird der Absorption bei 256 nm zugeordnet, der Übergang $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ der Bande bei 200 nm und der Übergang $A_{1g} \rightarrow E_{2u}$ der bei 180 nm [109, 166].

Lebenslauf

Christian H. Specht

Persönliche Daten

geboren: 6. Juni 1965 in Münster
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, 3 Kinder

Schulbesuch

1971 - 1974 Grundschule in Karlsruhe
1974 - 1977 Privatschule der Philip Holzmann AG in Joufrah, Libyen
1977 - 1984 Gymnasium in Karlsruhe,
Abschluß: Abitur (6. Juni 1984)

02.07.1984 - 30.09.1985 Wehrdienst in Eschweiler/Koblenz (Instandsetzung)

Berufsausbildung

01.10.1985 - 30.09.1988 Physikstudium an der Universität Karlsruhe,
Abschluß: Vordiplom
01.10.1988 - 19.04.1994 Chemieingenieurstudium an der Universität Karlsruhe,
Abschluß: Diplom (19. April 1994)

Berufstätigkeit

01.05.1994 - 30.04.1997 Stipendiat im Graduiertenkolleg "Ökologische Wasserwirtschaft" der Deutschen Forschungsgemeinschaft
01.05.1997 - 30.04.1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der DVGW-Forschungsstelle, Bereich Wasserchemie, Universität Karlsruhe
seit 01.05.1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Wasserchemie der Universität Karlsruhe