

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

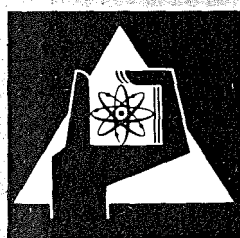
April 1973

KFK 1731 UF

Institut für Radiochemie

Extraktion von Huminsäure aus Wasser mit Trioctylamin

S.H. Eberle



**GESELLSCHAFT  
FÜR  
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

**KARLSRUHE**

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KFK 1731 UF

EXTRAKTION VON HUMINSÄURE AUS WASSER MIT TRIOCTYLAMIN

S.H. Eberle

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe



## Zusammenfassung

Bei der Suche nach einem Verfahren zur Bestimmung von Huminsäure in Wasser wurde gefunden, daß mit Trioctylamin ein in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut lösliches Salz entsteht und daß die Säure mit Lösungen des Amins in diesen Kohlenwasserstoffen aus Wasser extrahiert werden kann. Die Säure geht bei 10 Vol.-% Trioctylamin in Chloroform unterhalb pH 5 mit einem Verteilungskoeffizienten von mehr als 100 in die organische Phase und oberhalb pH 9 quantitativ in die wäßrige Phase. Hiermit ist erstmals die Möglichkeit zur selektiven Abtrennung von Huminsäure durch Flüssig-flüssigextraktion gegeben.

Aus Wasser des Schwarzwaldhochmoores "Hohlohsee" wurde durch die Aminextraktion Huminsäure abgetrennt und isoliert, die Ausbeute entspricht 10 mg/l. Eine Analysenvorschrift für die extraktiv-spektralphotometrische Bestimmung des Huminsäuregehaltes von Wasser wird angegeben. Ligninsulfonsäure verhält sich in Bezug auf die Extrahierbarkeit durch TOA wie Huminsäure. Beide Säuren können nebeneinander bestimmt werden, indem man ihre Konzentration aus der bei zwei Wellenlängen gemessenen Extinktion des Rückextraktes berechnet.

## Abstract

It was found that humic acid forms with trioctylamin a salt, easily soluble in aromatic and chlorinated hydrocarbons. The acid can be extracted from aqueous solutions by solutions of the amine in one of these solvents. Using 10 Vol.-% trioctylamin in chloroform the acid is extracted from water below pH = 5 with a partition coefficient of >100 and is backextracted quantitatively above pH 9. By this a new method is given for the selective separation of humic acid.

Humic acid was separated from water of a moore of the black forest ("Hohlohsee"), the yield was 10 mg/1 water. An analytic procedure for the extractive-spectrophotometric determination of humic acid in water is given. Ligninsulfonic acid behaves like humic acid with respect to the extraction by TOA. Both acids may be determined simultaneously by calculating their concentrations from the absorbance measured at two wavelengths.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung .....	1
2. Ergebnisse .....	2
2.1 Salzbildung von Huminsäure mit Trioctylamin (=TOA) .....	2
2.2 Löslichkeit von Trioctylaminhuminat .....	4
2.3 Extraktion von Huminsäure durch Trioctylamin in Chloroform .....	5
2.4 Isolierung von Huminsäure aus Moor- wasser durch Extraktion mit Trioctylamin .....	7
2.5 Extraktive Bestimmung von Huminsäure in Wasser .....	10
2.6 Extraktion von Ligninsulfonsäure .....	11
2.7 Extraktive Bestimmung von Huminsäure und Ligninsulfonsäure in Wasser .....	11





## 1. Einleitung

Für die Chemie der Huminsäure ist der Mangel an spezifischen und für die Trennung günstigen Eigenschaften charakteristisch. Zu nennen ist fast nur die Schwerlöslichkeit sowohl in hydrophilen wie in hydrophoben Solventien, auf der sogar die Definition der "Huminsäure" basiert: der Teil der organischen Bodensubstanz, der sich mit Natronlauge herauslösen und durch Ansäuern der entstehenden Lösung ausfällen läßt. In Wasser liegt Huminsäure zumeist in niedriger Konzentration und neben einer Vielzahl anderer organischer Stoffe mit ähnlich schlechten Trenneigenschaften vor, dementsprechend schwierig ist ihre quantitative Bestimmung. Zur Anreicherung im analytischen Maßstab wurde die Sorption an festen Trägern, wie Anionenaustauscher (1), spezielle Adsorberharze (2) und Metalloxide (3) vorgeschlagen, bewährte sich aber offenbar nur in Sonderfällen. Zum einen werden auch andere Stoffe sorbiert und zum anderen wird die hochmolekulare Säure irreversibel festgehalten, läßt sich also nicht mehr quantitativ eluieren. Eine Lösung der Abtrenn- und Anreicherungsprobleme ist von einer Flüssig-flüssigextraktion zu erwarten, jedoch galt Huminsäure bisher als nicht extrahierbar.

Mit dem Ziel, eine Methode zur Abtrennung von Huminsäure durch selektive Extraktion zu finden, wurde die Reaktion mit Trioctylamin untersucht. Die aliphatischen, langkettigen tertiären Amine bilden mit Säuren "HX" Ammoniumsalze  $[R_3HN]X$ , die sich in mit Wasser nicht mischbaren Solventien lösen und daher extrahiert werden können. Besonders hohe Verteilungskoeffizienten hat man bei organischen Metallkomplexsäuren höheren Molekulargewichtes gefunden (4). Die Vermutung, daß Lösungen von langkettigen aliphatischen Aminen in organischen Solventien generell hochmolekulare Säuren mittlerer Stärke bevorzugt extrahieren, war der Ausgangspunkt dieser Arbeit und hat sich für Huminsäure, wie aus den im folgenden mitgeteilten Ergebnissen hervorgeht, bestätigt.

## 2. Ergebnisse

### 2.1 Salzbildung von Huminsäure mit Trioctylamin (=TOA)

Beim Rühren von fester Huminsäure "Roth" mit flüssigem TOA tritt langsam eine schwache gelbe Färbung auf, ohne daß sich die Substanz wahrnehmbar verändert.

Aus dem Ungelösten wurde das anhaftende TOA durch Waschen mit n-Heptan und Trocknen im Vakuum entfernt. Die Elementaranalyse ergab:

	%C	%H	%N	%Asche
Huminsäure (Roth)	61,0	5,6	0,7	7,5
TOA-Huminsäure	65,4	8,9	1,9	5,7
TOA	80,8	14,2	3,8	
TOA berechnet			3,96	

Aus dem Stickstoffgehalt berechnet man die Zusammensetzung des Salzes zu 36,8% TOA und 63,2% Huminsäure, das entspricht 1,65 mval TOA je Gramm Huminsäure. Die Substanz ist im Gegensatz zu freier Huminsäure in Chloroform gut löslich und in Wasser ganz unlöslich. Bei intensivem Auswaschen mit verdünnter Mineralsäure wird sie wieder Chloroform-unlöslich; es handelt sich offensichtlich um das TOA-Salz der Huminsäure.

Wie weit die Säure in dem Salz neutralisiert ist, ergibt sich durch Vergleich der Zusammensetzung mit dem durch Titration ermittelten Gehalt an aciden Wasserstoffatomen. Die Titrationskurve der verwendeten Huminsäure (Abbildung 1) zeigt zwei Neutralisationsstufen, d.h. die Säure enthält zwei verschieden leicht dissoziierbare Wasserstoffatome:

1. Neutralisationsstufe	pH <sub>1/2</sub>	:	4,1
	mval/g	:	1,54
2. Neutralisationsstufe	pH <sub>1/2</sub>	:	6,7
	mval/g	:	3,45

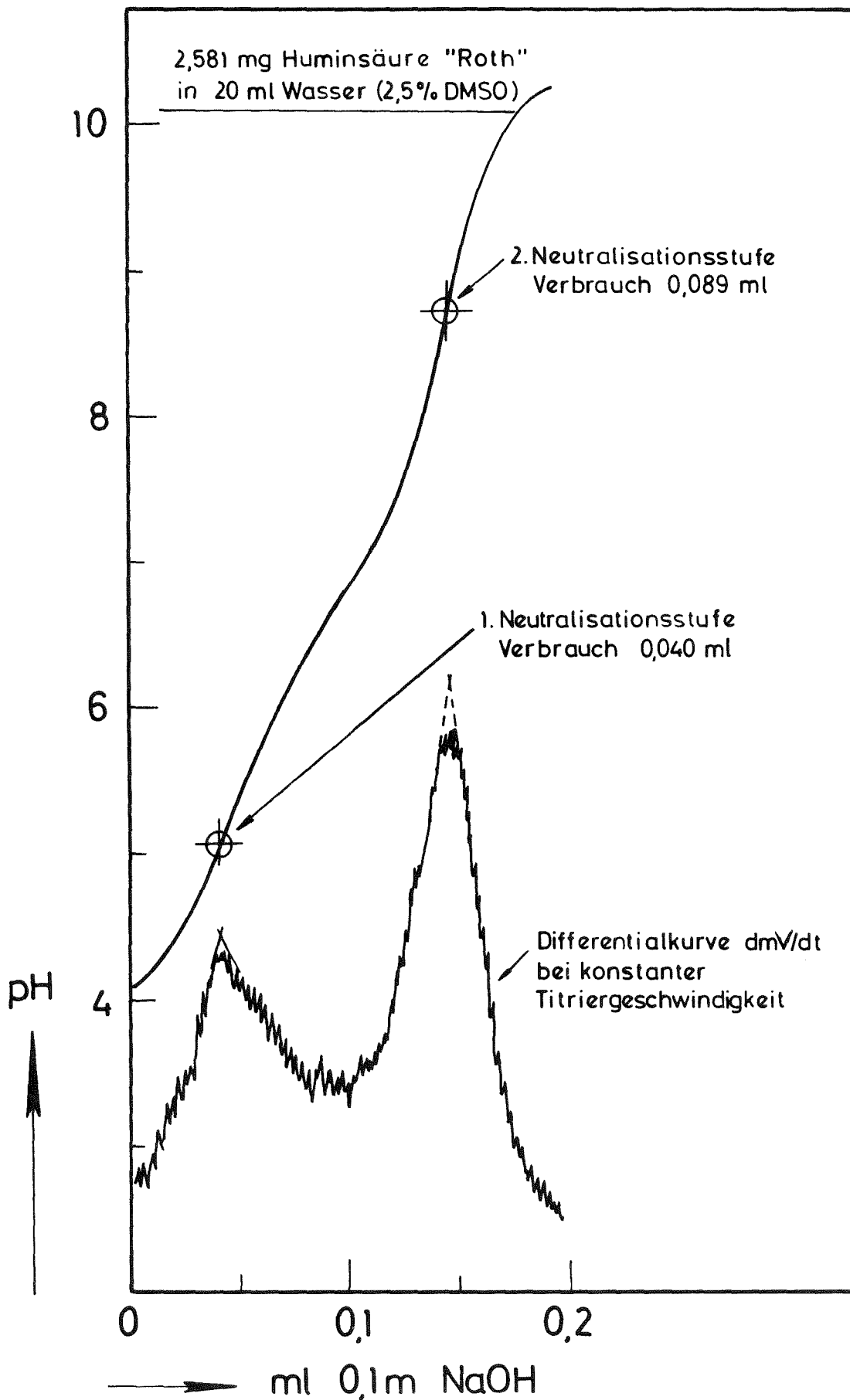


ABBILDUNG 1 Huminsäure-Titrationskurve

Der analytisch festgestellte TOA-Gehalt des Salzes von 1,64 mval/g ist etwa gleich dem Gehalt an H-Atomen der 1. Dissoziationsstufe der Säure. Nur diese beteiligen sich also an der Salzbildung.

Von entscheidender Bedeutung für das Ziel dieser Arbeit ist die Feststellung, daß sich TOA-Huminat in Chloroform und einigen anderen organischen Solventien gut und in Wasser schlecht (nicht meßbar!) löst. Damit ist die Grundbedingung für die Extrahierbarkeit erfüllt.

In dem flüssigen Amin selbst ist das TOA-Huminat nur wenig löslich; spektralphotometrisch wurde die Sättigungskonzentration zu ca. 40 mg Huminsäure/l gemessen. Das bedeutet, daß die Extraktionschromatographie nur bedingt, nämlich nur bei sehr geringer Huminsäurekonzentration möglich ist.

## 2.2 Löslichkeit von Trioctylaminhuminat

Zur Auswahl eines optimalen Extraktionssystems wurde die Löslichkeit von Huminsäure in mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeiten bei Gegenwart von TOA bestimmt. Feste Säure im Überschuß und Lösungsmittelgemisch wurden bei Zimmertemperatur 1/2 h gerührt und dann durch Zentrifugieren getrennt. Die spektralphotometrische Konzentrationsbestimmung lieferte nach Umrechnung von TOA-Huminat auf freie Huminsäure folgende Löslichkeitswerte:

n-Heptan (9 Vol.-% TOA)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	g Huminsäure/l		
Äther	"	$3,5 \cdot 10^{-2}$	g	" "
CCl <sub>4</sub>	"	$3,4 \cdot 10^{-1}$	g	" "
Xylol	"	$7,8 \cdot 10^{-1}$	g	" "
Hexon	"	$1,6 \cdot 10^0$	g	" "
Benzol	"	$4,4 \cdot 10^0$	g	" "
Chlorbenzol	"	$6,5 \cdot 10^1$	g	" "
Chloroform	"	$7,5 \cdot 10^1$	g	" "
Chloroform ohne TOA	1	$\cdot 10^{-1}$	g	" "

Die daraus erkennbaren generellen Tendenzen sind: unpolarer und aliphatischer Charakter bewirken niedrige Löslichkeit, aromatischer sowie polarer Charakter bewirken hohe Löslichkeit.

Da die Sättigungskonzentration von Huminsäure in Wasser ca. 0,36 g/l beträgt (3), ist bei der Extraktion mit TOA in Chloroform oder Chlorbenzol ein Verteilungskoeffizient von ca. 200 zu erwarten. Das reicht aus, um bei gleichen Volumina organischer und wäßriger Phase in einer Stufe praktisch vollständige Extraktion zu erreichen. Bei den anderen geprüften Solventien ist die Löslichkeit von TOA-Huminat zu klein dafür. Chloroform hat den Vorteil im System  $H_2O/CHCl_3$  die untere Schicht zu bilden, was bei den zur Volumreduktion erwünschten Mengenverhältnissen von wäßriger und organischer Phase ( $\approx 10:1$ ) die Abtrennung der letzteren erleichtert.

### 2.3 Extraktion von Huminsäure durch Trioctylamin in Chloroform

Die Verteilung in Zweiphasensystem  $H_2O/TOA+CHCl_3$  wurde mit einem aus Moorwasser isolierten Huminsäurepräparat (s. 2.4) untersucht. Wie Abbildung 2 zeigt, ist der Verteilungskoeffizient  $\lg Q = \lg \frac{[HMS]_{org}}{[HMS]_w}$  umgekehrt proportional zum pH-Wert, wie die Theorie es für eine Extraktion unter Salzbildung mit der undissoziierten Säure verlangt.

Bei 10 Vol.-% TOA in Chloroform geht unterhalb pH 5 die Säure praktisch quantitativ in die organische und oberhalb pH 9 vollständig in die wäßrige Phase. Für den Anstieg der Verteilungskurve findet man  $\lg \alpha \approx 1$ , was nicht ohne weiteres verständlich ist, da die Theorie für eine n-basige Säure  $\lg \alpha = n$  voraussagt; Huminsäure ist jedoch quasi zweibasig (d.h., sie zeigt zwei Neutralisationsstufen). Die Erklärung dürfte mit der oben berichteten Tatsache zusammenhängen, daß im TOA-Huminat nur so viel TOA gebunden ist, wie der ersten Neutralisationsstufe entspricht.

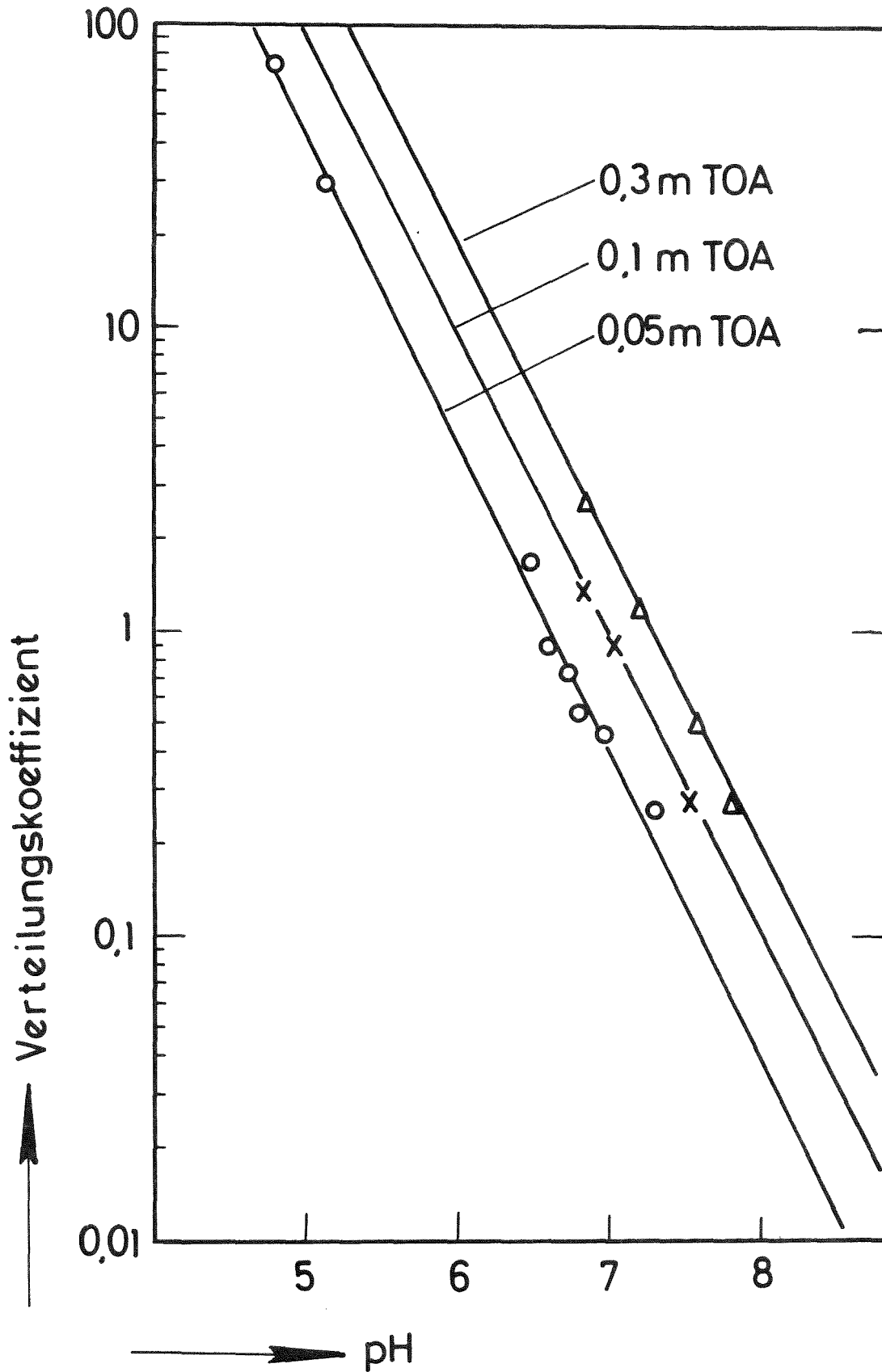


ABBILDUNG 2 Extraktion von Huminsäure durch Trioctylamin in Chloroform

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration des Amins im Chloroform geht aus folgenden Zahlen für pH 6 hervor:

0,05 m TOA	Q = 4,5
0,1 m TOA	Q = 9,0
0,3 m TOA	Q = 23,0

Das ergibt  $d(\lg Q)/d(\lg [\text{TOA}]) \approx 0,91$ , d.h., der Verteilungskoeffizient ist ungefähr linear proportional zur Konzentration des Amins.

Man kann im Prinzip den hier genannten Zahlen keine Gültigkeit für "Huminsäure" schlechthin geben, da sich Huminsäure verschiedener Herkunft voneinander unterscheiden. Die Unterschiede betreffen jedoch hauptsächlich das Molekulargewicht und das Mengenverhältnis der funktionellen Gruppen; die Natur dieser Gruppen schwankt nur wenig, und es ist kein Grund für erhebliche Unterschiede im Verteilungskoeffizienten zu sehen. Die Extrahierbarkeit durch Trioctylamin/ $\text{CHCl}_3$  ist jedenfalls eine generelle Eigenschaft der Huminsäure.

Damit ist eine neue Möglichkeit für die selektive Trennung und Konzentrierung der Huminsäure gegeben, die eine quantitative Bestimmung in Wasser ermöglicht.

#### 2.4 Isolierung von Huminsäure aus Moorwasser durch Extraktion mit Trioctylamin

Um die praktische Durchführbarkeit der extraktiven Trennung zu demonstrieren, wurde sie auf huminsäurehaltiges Wasser vom Abfluß des Hohlhsees (ein Hochmoorsee im Nordschwarzwald) angewandt. Das hellbraun gefärbte Wasser zeigt ein für die Gegenwart von Huminstoffen typisches Absorptionsspektrum (Abbildung 3). Der durch Eindampfen und Auswiegen bestimmte Feststoffgehalt war 53 mg/l, die TOC-Messung ergab 32 mg C/l.

Der pH-Wert lag bei 4,2, also gerade richtig für eine Extraktion ohne weitere Konditionierung. Anstelle des teuren reinen Trioctylamins wurde das technische Produkt

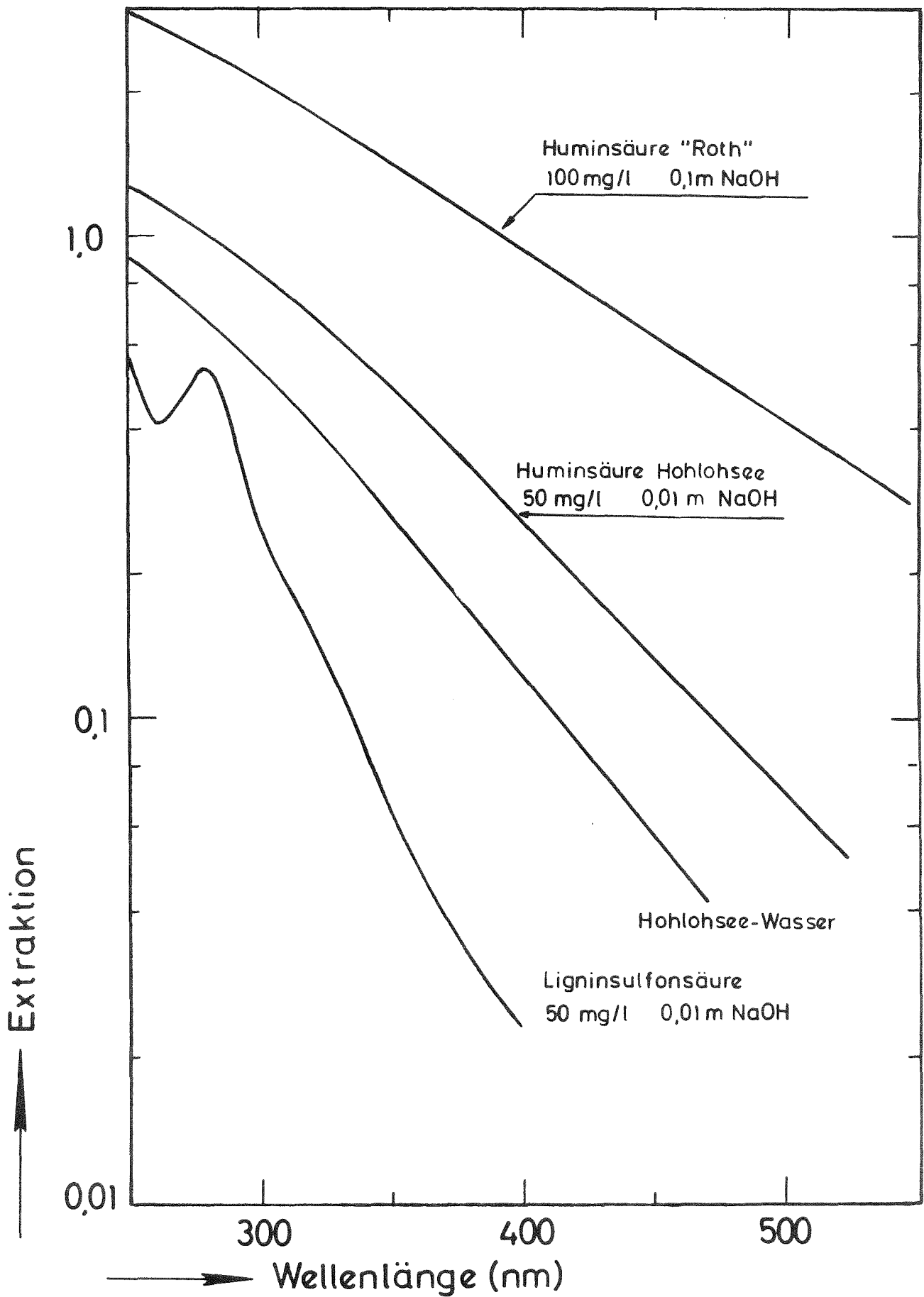


ABBILDUNG 3 Absorptionsspektren



ALAMIN 336S (Tricaprylylamin der Fa. General Mills, Kankakee, Illinois) verwandt.

Je 8 l Wasser wurden mit 0,8 l 30 Vol.-%igem ALAMIN /CHCl<sub>3</sub> 10 h kräftig gerührt. Um quantitative Extraktion zu erreichen, wurde die erste Wasserfraktion zweimal mit frischem Extraktanten äquilibriert und die folgenden Fraktionen jeweils zuerst mit der organischen Phase der vorhergehenden und dann mit frischem Extraktanten äquilibriert. Auf diese Weise ergaben 36 l Wasser 4,0 l tiefbraun gefärbten Extrakt. Nach Auskunft der spektralphotometrischen Messung bei 400 nm waren 97,8% der färbenden Substanz extrahiert worden.

Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 l Natronlauge 0,1m rückextrahiert; anschließend wurde das Na auf einer Säule mit 500 cm<sup>3</sup> DOWEX50-X12, 100-200 mesh entfernt und das saure Reaktion zeigende Eluat (pH ≈ 2) im Vakuum eingedampft. Nach Erreichen eines Volumens von ca. 50 cm<sup>3</sup> fiel über Nacht ein brauner Niederschlag aus. Nach Absaugen, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+NaOH blieben 360 mg braune Substanz zurück.

Die Elementaranalyse ergab 46,0% C, 10,0% H, <0,2% N, 1,4% S und 1,0% Glührückstand. Absorptionsspektrum (s. Abbildung 3) und IR-Spektrum zeigen das für Huminsäure typische Bild (5). Durch Titration mit NaOH wurde das Äquivalentgewicht zu 255 bestimmt; Huminsäure "Roth" ergab 200 (5). Mittels Gelfiltration konnte der Anteil mit einem Molekulargewicht >60 000 zu 17% ermittelt werden.

Durch diese und weitere Eigenschaften (5) ist die isolierte Substanz als Huminsäure identifiziert. Ihre Konzentration in dem zur Aufarbeitung gelangten Wasser war 10 mg/l, entsprechend 19% der gesamten Feststoffe und 14,7% des organischen Kohlenstoffs.

Beim vollständigen Eindampfen des Filtrates blieben 455 mg (=12,6 mg/l) einer hellbraunen Substanz zurück. Sie enthält 43,2% C, 12,4% H, 0,8% N, 2,5% S und 2% Glührückstand, der Anteil mit Molekulargewicht über 60 000 ist Null. Es handelt sich offenbar um niedermolekulare Huminsäurevorstufen (=Fulvosäuren).

## 2.5 Extraktive Bestimmung der Huminsäure aus Wasser

Die Extrahierbarkeit des TOA-Huminates ermöglicht die selektive Abtrennung der Huminsäure aus Wasser. Damit ist die Basis für ein neues schnelles Bestimmungsverfahren gegeben, bei dem die Säure aus ihren natürlichen verdünnt wässrigen Lösungen mit ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$  extrahiert, mit Natronlauge rückextrahiert und in der erhaltenen konzentrierten Lösung spektralphotometrisch bestimmt wird. Phenole und andere die spektralphotometrische Messung beeinflussende Stoffe werden erforderlichenfalls durch eine Vorextraktion mit Chloroform (ohne TOA) entfernt.

Zur Festlegung der geeigneten Arbeitsbedingungen wurden Extraktionsversuche mit einer wässrigen Lösung von 2,5 mg/l Hohlhohsee-Huminsäure wie folgt ausgeführt:

1. Extraktion von 2,00 l der mit HCl auf pH 4,2 eingestellten Lösung mit 100 cm<sup>3</sup> ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ -Phase (Dauer 1 h), nach Trennung der Phasen Ablassen des 1. Extraktes.
2. Extraktion mit 25,0 ml  $\text{CHCl}_3$  oder einer zweiten 100 cm<sup>3</sup>-Portion ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ -Phase, Vereinigung der beiden organischen Phasen
3. Rückextraktion mit 0,1 m Natronlauge und Aufnahme des Absorptionsspektrums des Rückextraktes zur Konzentrationsberechnung.

Der Extraktant muß, um eine unzulässige pH-Erhöhung der wässrigen Phase durch Mitextraktion der zum Ansäuern verwandten HCl zu vermeiden, mit 0,1 m HCl voräquilibriert werden.

TABELLE 1 Versuchsextraktionen

No.		1	2	3	4	5
ALAMIN-Gehalt der org. Phase	%	30	10	5	10	5
Volumen ALAMIN/ $\text{CHCl}_3$ -Phase	cm <sup>3</sup>	100	100	100	100	2x100
0,1m HCl zum Voräquilibrieren	cm <sup>3</sup>	40	40	40	40	2x 40
0,1m NaOH zum Rückextrahieren	cm <sup>3</sup>	50	50	50	100	100
Huminsäure extrahiert	%	13	68	90	91	>99

Die Versuche (Tabelle 1) ergaben, daß quantitative Abtrennung erreicht wird durch zweimaliges Extrahieren einer 2 l-Wasserprobe mit je 100 cm<sup>3</sup> 5 Vol.-%igem ALAMIN/CHCl<sub>3</sub>-Gemisch (voräquilißbriert mit je 40 cm<sup>3</sup> 0,1 m HCl) und Rückextrahieren der vereinigten organischen Phasen mit 100 cm<sup>3</sup> 0,1 m NaOH. Der Huminsäuregehalt der Wasserprobe berechnet sich dann aus der in 1 cm-Küvetten gemessenen Extinktion E<sub>400</sub> des Rückextraktes nach folgender Formel:

$$g/l = E_{400} / \epsilon_{400} \cdot 20$$

Für die aus Hohlohsee-Wasser isolierte Huminsäure ist  $\epsilon_{400} = 7,3$ , für käufliche, aus Torf gewonnene Huminsäure wurde  $\epsilon_{400} = 9,4$  gemessen (in 0,01 m NaOH). Die Gesamt-Huminsäuresubstanz (Huminsäure + Fulvosäure) des Hohlohseewasser ergab in 0,1 m NaOH  $\epsilon_{400} = 4,65$ , die reine Fulvosäurefraktion  $\epsilon_{400} = 2,96$  (s. auch Tabelle 2).

Voraussetzung für die spektralphotometrisch-extraktive Bestimmung ist natürlich, daß keine anderen gefärbten Substanzen in den Rückextrakt gehen.

## 2.6 Extraktion von Ligninsulfonsäure

Ligninsulfonsäure bildet mit TOA/CHCl<sub>3</sub> ebenfalls ein in CHCl<sub>3</sub> lösliches Ammoniumsalz (6). Mit ALAMIN336S wurden innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Verteilungskoeffizienten gemessen wie bei Huminsäure, das bedeutet, daß das in 2.5. beschriebene Analysenverfahren sich auch auf Ligninsulfonsäure anwenden läßt. Die Extinktion wird am günstigsten bei 280 nm gemessen ( $\epsilon_{280} = 10,1$ ).

## 2.7 Extraktive Bestimmung von Huminsäure und Ligninsulfonsäure in Wasser

Wenn sowohl Ligninsulfonsäure als auch Huminsäure anwesend sind, gehen unter den in Tabelle 1 No.5 angeführten Bedingungen beide quantitativ in den Rückextrakt. Anscheinend ist keine praktikable Methode zur weiteren analytischen Auftrennung bekannt, zumindest konnte keine in der

wasserchemischen Literatur gefunden werden. Jedoch ist eine Berechnung der Konzentration beider Säuren aus dem Extinktionen bei zwei Wellenlängen möglich. Um dabei Störungen durch andere extrahierbare, gefärbte Stoffe zu vermeiden, empfiehlt sich eine Vorextraktion mit reinem Chloroform.

Es wird folgende Arbeitsvorschrift vorgeschlagen:

#### 1. Konditionieren

Das zu untersuchende Wasser wird über Quarzwolle oder Sand filtriert und dann mit HCl auf pH 4,2 eingestellt.

#### 2. Vorextraktion

Eine 2 l-Wasserprobe wird mit 100 cm<sup>3</sup> Chloroform extrahiert (30 min) und dann die organische Phase abgetrennt.

#### 3. Extraktion

Man extrahiert die Wasserprobe zweimal mit je 100 cm<sup>3</sup> voräquilißriertem Extraktant (5 Vol.-% ALAMIN in CHCl<sub>3</sub>) je 30 min unter mittelstarkem Röhren (ca. 500 UpM), wobei jeweils nach 15 min Stehen die organische Phase abgelassen wird.

Zum Voräquilißrieren wird der Extraktant 15 min mit 4/5 seines Volumens 0,1 m HCl geröhrt und danach die organische Phase durch ein Papierfilter (Schwarzband) filtriert.

#### 4. Rückextraktion und Messung

Die vereinigteten ALAMIN-Extrakte werden durch ein Schwarzbandfilter filtriert und 10 min mit 100 ml 0,1 m NaOH extrahiert (Erlenmaierkolben, Magnetröhler). Die quantitativ abgetrennte wäßrige Phase wird 5 min mit 50 ml Chloroform nachextrahiert, um Aminspuren zu entfernen und dann ihre Extinktion in 1 cm-Küvetten bei 380 nm und 400 nm gemessen. Vergleichslösung: 0,01 m NaOH/0,09 m NaCl durch Schütteln mit dem gleichen Volumen CHCl<sub>3</sub> voräquilißriert und danach filtriert.

5. Berechnung

$$\text{Huminsäure (HS)} \quad \text{g/l} = \frac{1}{20} \cdot \frac{E_{400, \text{LS}} \cdot E_{280, \text{HS}} - E_{280, \text{LS}} \cdot E_{400, \text{HS}}}{E_{400, \text{HS}} \cdot E_{280, \text{LS}} - E_{280, \text{HS}} \cdot E_{400, \text{LS}}}$$

$$\text{Ligninsulfonsäure (LS)} \quad \text{g/l} = \frac{1}{20} \cdot \frac{E_{280, \text{HS}} \cdot E_{400, \text{LS}} - E_{400, \text{HS}} \cdot E_{280, \text{LS}}}{E_{280, \text{HS}} \cdot E_{280, \text{LS}} - E_{280, \text{HS}} \cdot E_{400, \text{LS}}}$$

Für die in dieser Arbeit verwandten Säuren wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Extinktionsmoduln gemessen.

TABELLE 2 Gemessene Extinktionsmoduln

Substanz	Extinktionsmoduln*		Elementaranalysen				
	(1 · g <sup>-1</sup> )		%C	%H	%N	%S	%Glührückstand
	280 nm	400 nm					
Huminsäure (Hohlohsee)							
0,1 m NaOH	25,0	8,50	52,1	4,5	0,8	1,1	4,0
0,01 m NaOH	23,1	7,32					
Fulvosäure (Hohlohsee)							
0,1 m NaOH	13,0	3,12	43,2	12,4	0,8	2,5	2,0
0,01 m NaOH	12,3	2,96					
Ligninsulfonsäure							
0,1 m NaOH	10,1	1,04	49,4	5,3	2,6	7,3	2,0
0,01 m NaOH	10,1	0,82					
Gesamthuminsäure des Hohlohseewassers							
0,01 m NaOH	16,7	4,65	44,3	9,4		0,6	7,5

\* auf aschefreie Substanz bezogen

Literatur

- (1) H. Klapper, R. Obenaus, K.H. Schmidt  
Das Vorkommen von Huminsäure in Oberflächenwässern  
und eine Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung  
WWT 10,367 (1960)
- (2) J.P. Riley, D. Taylor  
The analytical concentration of traces of dissolved  
organic materials from sea water with Amberlite  
XAD-1 resin  
Anal.Chim.Acta 46,307 (1969)
- (3) G. Bohnsack  
Eine Bestimmungsmethode für Huminsäure in Wasser  
Mitteilungen der VGB 73,276 (1961)
- (4) S.H. Eberle  
Komplexverbindungen der Actiniden mit organischen  
Liganden  
Bericht KFK-1136 (1971)
- (5) E. Willin  
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1972
- (6) F. Mels, L. Mühlberg  
Aminextraktion von verhefter Buchenholzsulfitablauge  
Zellstoff und Papier (1962),355