

KfK 2695 UF
September 1978

Untersuchungen über den Einsatz der Diafiltration zur Analyse der organischen Substanz des Wassers

S. H. Eberle, K. P. Knobel, S. v. Hodenberg
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

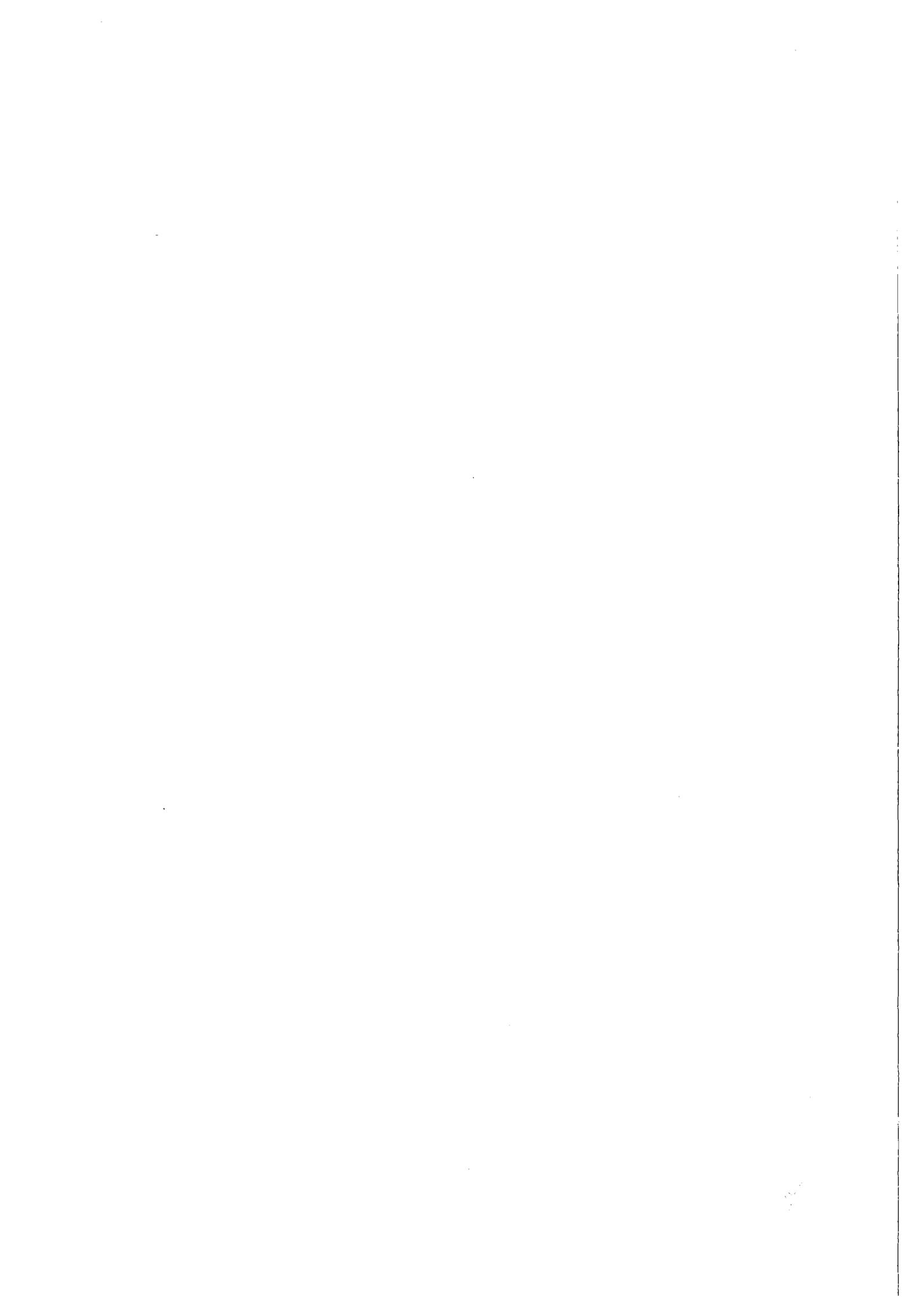
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 2695 UF

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN EINSATZ DER DIAFILTRATION ZUR ANALYSE
DER ORGANISCHEN SUBSTANZ DES WASSERS

S.H. Eberle, K.P. Knobel, S.v. Hodenberg

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	2
1. Einleitung	3
2. Experimentelles	5
3. Theoretische Grundlagen und Einsatzbereich der Diafiltration	7
3.1 Größenbezeichnungen	7
3.2 Diafiltrationsgleichungen	7
3.3 Einsatzbereich der Diafiltration	9
4. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Diafiltration	16
4.1 Auswirkungen auf die Filtrationsleistung	16
4.2 Auswirkungen auf den Permeationskoeffizienten	18
4.3 Diskussion	20
5. Untersuchung der Trennwirkung von Diafiltrationsmembranen mittels Eichsubstanzen	23
5.1 Methoden zur Bestimmung des Permeationskoeffizienten	23
5.2 Permeationskoeffizient der Membranen UM05 und UM2	25
6. Untersuchung des Diafiltrationsverhaltens von aus Wasser extrahierten organischen Säuren	30
6.1 Ligninsulfonsäure	30
6.2 Huminsäure	33
6.3 Organische Säuren aus Oberflächengewässern	34
6.4 Organische Säuren aus Abwässern	36
6.5 Zur Frage der realen Existenz der festgestellten Komponenten	37
7. Bestimmung des hochmolekularen Anteils durch "vollständige Auswaschdiafiltration"	40
8. Beschreibung der Diafiltrationsrechenprogramme	43
9. Tabellen und Programmlisten	48
10. Literatur	71

Zusammenfassung

Die Diafiltration der organischen Substanz des Wassers wurde im Hinblick auf den Einfluß der experimentellen Bedingungen, den Trennfaktor der Membranen und die diafiltrierbaren Anteile der aus Wasser isolierten Fraktion der organischen Säuren untersucht. Es wird ein Vorschlag für eine Prozedur zur Bestimmung des hochmolekularen Anteils der organischen Substanz des Wassers gemacht, wobei eine AMICON UM2-Membran eingesetzt und durch die Wasserprobe in der Dialysekammer 10 Kammervolumina destilliertes Wasser geleitet werden.

Der Permeationskoeffizient einer Verbindung ist gegeben durch $KP = M_5^R / (M_5^R + M^R)$, worin M_5 das Molekulargewicht für $KP = 0,5$, R eine mittels Eichsubstanzen zu bestimmende Konstante und M das Molekulargewicht der Verbindung ist. Die Konstanten M_5 und R wurden für die UM05- und UM2-Membran bestimmt.

Alle untersuchten organischen Substanzen aus Wasser zeigen ein Diafiltrationsverhalten, das erklärt werden kann mit dem Vorliegen einer die Membran nicht passierenden und zwei die Membran passierenden Komponenten, deren mittlere Molekulargewichte mit der o.g. Beziehung berechnet werden konnte.

INVESTIGATIONS OF THE USE OF DIAFILTRATION FOR THE ANALYSIS OF WATER ORGANICS

Summary

The diafiltration of water organics was investigated with special respect to the influence of the experimental conditions, the separation factor of the membranes and the diafiltrable components of organic acids isolated from surface and waste waters. A proposal is made for a procedure to determine the high molecular weight fraction of water organics using an AMICON UM2 membrane, characterized by passing 10 cell volumes of distilled water through the water sample in the cell.

The permeation coefficient of a compound is given by $KP = M_5^R / (M_5^R + M^R)$ with M_5 being the molecular weight for $KP = 0,5$, R being a coefficient determined with molecular weight standards and M the molecular weight of the compound. The constants M_5 and R were determined for the UM05 and the UM2 membranes.

All organics investigated show a diafiltration behaviour that can be described by one component not passing the membrane and two components passing the membrane the mean molecular weight of which could be calculated by the above given formula.

1. Einleitung

Als Diafiltration wurde von BLATT, FEINBERG, HOPPENBURG und SARAVIS das Auswaschen niedermolekularer Komponenten aus Lösungen hochmolekularer Stoffe mit destilliertem Wasser durch Ultrafiltration bezeichnet (1), wobei rundfilterförmige Membranen und eine Druckzelle verwendet werden. Die theoretischen Grundlagen und die Anwendungsmöglichkeiten in der Proteinchemie sind in der Monographie von DYTNEFSKIJ (12) sowie bei BLATT et al. (2) zusammenfassend beschrieben, insbesondere die Abtrennung niedermolekularer Verunreinigungen aus Lösungen hochmolekularer Stoffe und die Untersuchung von Bindungsgleichgewichten. Moderne Geräte und verschiedene Betriebsweisen sind bei PORTER und MICHAELS beschrieben (3). Sie zeigen darunter auch Anordnungen mit mehreren hintereinandergeschalteten Diafiltrationseinheiten zur Fraktionierung in Molekulargewichtsgruppen.

Von der normalen Ultrafiltration unterscheidet sich die Diafiltration vor allem dadurch, daß die Lösung während des ganzen Prozesses unter konstantem und in allen Teilen der Apparatur genau gleichem Druck steht, der mittels Druckgas aufgebracht wird. Bei der eigentlichen Ultrafiltration dagegen besteht ein Druckgefälle parallel zur Membran und in Strömungsrichtung. Die Diafiltration ist damit so konzipiert, daß die Membran unter konstanten Bedingungen gehalten und ihre Trennselektivität optimal ausgenutzt werden kann. Sie kann in zwei unterschiedlichen Arten angewandt werden. Bei der Auswasch-Diafiltration wird die zu behandelnde Lösung in der Dialysekammer mit destilliertem Wasser gespült, ohne daß sich das Volumen verändert und bei der Konzentrierungs-Diafiltration wird von einem vorgegebenen Lösungsvolumen ein bestimmter Anteil durch die Membran gepresst, wobei die nichtdiafiltrierbaren Stoffe dem Restvolumenanteil entsprechend aufkonzentriert werden.

In der Wasseranalyse wurde die Diafiltration zuerst von GJESSING (4) zur Bestimmung der hochmolekularen Huminstoffe in Seewasserproben eingesetzt, und zwar in Form der Konzentrierungstechnik. Er fand, daß 7 bis 12 % des DOC eine AMICON-UM2-Folie passieren, der Hauptteil des gelösten, organisch gebundenen Kohlenstoffs also ein Molekulargewicht über etwa 1000 hat. In einer weiteren Arbeit (5) vergleicht GJESSING Diafiltration und Gelfiltration mit dem Ergebnis, daß die beiden Verfahren wenig übereinstimmende Resultate liefern. Die Gelfiltration zeigt unkontrollierbare Salzeffekte und der Autor empfiehlt die Diafiltration als bessere Methode zur Entsalzung und Molekulargewichtsfractionierung.

Weitere Arbeiten zur Untersuchung von Huminsäure im Wasser mittels Konzentrierungs-Diafiltration haben WILANDER (6), OGURA (7) und SMITH (17) ausgeführt. Auch diese wendeten die einfache Filtration an, d.h. die vorgelegte Lösung wurde mittels Druckgas zum Teil durch die Membran filtriert, z.B. zu 80 % bei OGURA und zu 95 % bei SMITH. Diese Arbeitsweise ergibt grundsätzlich keine vollständige und saubere Trennung.

Wir haben bisher für analytische Zwecke überwiegend die Auswaschdiafiltration eingesetzt (9), für sehr verdünnte Lösungen und für präparative Arbeiten auch die Konzentrierungstechnik. Ziel war dabei, den niedermolekularen Anteil der organischen Säuren des Rheinwassers zu bestimmen (EBERLE et al., 18 und 9), die Wirkung verschiedener Aufbereitungsschemata für Rheinwasser festzustellen (EBERLE zitiert bei HABERER et al. 19), reine Huminsäure herzustellen (Dissertation WILLIN 10) und die Wirkung von Ozon auf Huminsäure aufzuklären (GILBERT 20).

Auf Basis unserer Erfahrungen haben ferner die Auswaschdiafiltration eingesetzt: KURZ (21) bei der Untersuchung der Wirkung von Ozon auf Huminsäure, BERNHARDT und HOYER bei der Analyse von Talsperrenwasser (22) sowie SHUVAL und PELEG bei Untersuchungen über die Ozonung von Abwasser (23).

Bei allen bisherigen wasserchemischen Arbeiten mit der Diafiltration wurde keine besondere Arbeitsvorschrift beachtet bzw. eingehalten und bezüglich der Trennwirkung der Membranen auf die Herstellerangaben vertraut. Um eine bessere Grundlage für die weitere Anwendung der Diafiltration zu schaffen, setzten wir uns zum Ziel:

1. den Einfluß der Arbeitsbedingungen auf das Diafiltrationsresultat festzustellen;
2. die Membranen mit Molekulargewichtsstandards zu eichen;
3. das Diafiltrationsverhalten exemplarischer organischer Wasserinhaltsstoffe eingehend aufzuklären.

Im folgenden wird über die bisherigen Resultate berichtet, die zu allen drei genannten Punkten neue Erkenntnisse lieferten.

2. Experimentelles

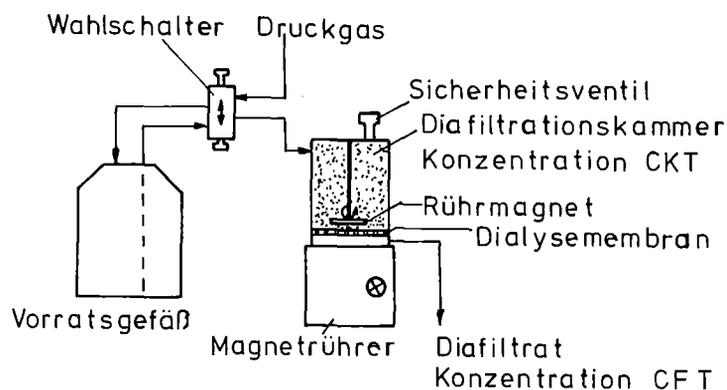
Für die Versuche wurden Geräte und Membranen verschiedener Größe der AMICON GmbH, Westfalenstr. 1, 5810 Witten verwendet. Die Herstellerangaben zu den verwendeten Membranen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1 Rückhaltvermögen und Filtratleistung der AMICON-Diafiltrationsmembranen

Bezeichnung	50 % Retentionsmolekulargewicht	Wasserdurchsatz (cm ³ /cm ² h) (bar)	Trenngrenze (Mol.-gewicht)	
UM 05	300	1 - 3	4	500
UM 2	350	2 - 5	"	1000
DM 5	-	2 - 6	"	5000
UM 10	600	5 - 15	"	10.000
PM 10	1.400	100 - 200	"	10.000
PM 30	10.000	200 - 300	"	30.000
XM 50	20.000	40 - 100	"	50.000
XM 100	70.000	30 - 100	0,7	100.000

Das Anordnungsschema der Geräte für Versuche mit einer Zelle ist in Abbildung 1 skizziert.

ABBILDUNG 1 Schematische Zeichnung einer Anordnung zur Diafiltration



Die aufgrund unserer Ergebnisse beste Arbeitsweise für die Auswasch-Diafiltration ist wie folgt: ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden, vorher membranfiltrierten, erforderlichenfalls angesäuerten (s.u.) Lösung wird in die Zelle gegeben, diese dann erforderlichenfalls mit destilliertem Wasser völlig aufgefüllt, mit dem Vorratsgefäß, in dem

sich bidestilliertes Wasser oder die entsprechende "Waschlösung" befindet, verbunden und das System unter Druck gesetzt, sodaß das Druckgas die Waschlösung in die Zelle drückt. In unseren Versuchen haben wir Stickstoff mit einem Druck bis zu 5 bar verwendet. Vor Beginn der Operation ist das Schlauchsystem mit Wasser gefüllt und der Wahlschalter auf "liquid" gestellt. Bei den meisten Versuchen haben wir die 200 ml-Zelle verwandt und das "Permeat" mit einem Fraktionssammler in 20 ml-Portionen aufgefangen.

Für die Membranen UM05, UM2, UM10 und DM5 wandten wir einen Druck von 4 bar an, bei allen anderen Membranen 1 bar.

Wenn man nur eine Trennung von hoch- und niedermolekularen Stoffen ausführen will, ist es nicht erforderlich, das Filtrat in Fraktionen aufzufangen. Das zweckmäßige Ende des Versuches, d.h. die Filtratmenge, wird in Abschnitt 7 diskutiert. Das Auffangen und die Analyse des Filtrates in Fraktionen liefert die "Diafiltrationskurve", (Filtratkonzentration als Funktion der Filtratmenge) aus welcher sich, wie im folgenden noch gezeigt wird, zusätzliche Erkenntnisse über die vorliegenden Stoffe ableiten lassen. Bei Proben, über deren wahrscheinliche Zusammensetzung keine Anhaltspunkte vorliegen, ist es unbedingt zu empfehlen, wenigstens bei der ersten Analyse die Diafiltrationskurve aufzunehmen.

Diese beschriebene Arbeitsweise hat sich als optimal erwiesen, wenn Permeationskoeffizienten bestimmt werden sollen. Dabei muß vor allem das Volumen der Lösung in der Dialysekammer während des ganzen Versuches konstant sein und das ist nur mit völlig gefüllter Kammer sicher zu erreichen.⁺ Will man nur die niedermolekularen Komponenten auswaschen, so kann auf das vollständige Füllen der Kammer verzichtet werden. Vielfach ist es auch günstig, die Lösung in der Kammer mit Stellung "gas" des Wahlschalters am Ende der Diafiltration aufzukonzentrieren.

Zur kombinierten Anreicherung und Reinigung gelöster hochmolekularer Stoffe aus größeren Probenvolumina füllt man zunächst das betreffende Wasser in das Vorratsgefäß und konzentriert auf. Anschließend wird die noch im Konzentrat enthaltene niedermolekulare Substanz mit destilliertem Wasser ausgespült.

Der DOC (dissolved organic carbon) wurde mit dem Beckman Gerät Model 915 und die UV-Extinktion mit dem Cary 14 recording spectrophotometer bestimmt.

Die zu dialysierende Lösung ist mit HCl auf pH < 1 anzusäuern oder vorher durch eine Kationenaustauschersäule zu leiten. Lösungen von organischen Säuren in der H⁺-Form können ohne Konditionierung diafiltriert werden (s. 4.1 und 4.2).

+) Das Gesamtvolumen jeder Kammer wurde jeweils gemessen, es lag im Bereich 220 bis 235 ml.

3. Theoretische Grundlagen und Einsatzbereich der Diafiltration

3.1 Größenbezeichnungen

Die Symbole der in Formeln auftretenden Größen sind aus zwei bis vier Großbuchstaben aufgebaut. Der erste kennzeichnet die Art der Größe (Konzentration "C", Volumen "V", Menge "S", Konstante "K"), der zweite den Prozeßstrom und der dritte und eventuelle vierte dient zur Erläuterung, z.B. für den Zeitpunkt der Probenahme.

Symbol	Bedeutung
VK, CK, SK	Volumen, Konzentration und Stoffmenge in der Kammer
VF, SF	Volumen und Stoffmenge des Filtrates
Δ VF, CF	Volumen und Konzentration einer Permeatfraktion
KP	Permeationskoeffizient
A	die zur Diafiltration angesetzten Lösungen
O	zu Beginn der Diafiltration
T	während der Diafiltration
E	am Ende der Diafiltration
R	Relative Volumina bzw. Konzentrationen (Division durch CKO, VKO bzw. SKO)

3.2 Diafiltrationsgleichungen

Die Konzentration einer permeationsfähigen Lösungskomponente während der "kontinuierlichen Auswaschdiafiltration" wird durch folgende Beziehungen beschrieben:

in der Dialysekammer (1)
$$CKT = CKO \cdot e^{-KP \cdot \frac{VFT}{VKO}}$$

im Filtrat (2)
$$CFT = CKO \cdot KP \cdot e^{-KP \cdot \frac{VFT}{VKO}}$$

Die Division dieser beiden Gleichungen ergibt die Definition des Permeationskoeffizienten

$$KP = CFT/CKT$$

Jede Verbindung bzw. Komponente der Lösung hat ihren eigenen Permeationskoeffizienten. Eine Komponente mit $KP = 1$ passiert die Membran mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Wasser, eine Komponente mit $KP = 0$ wird quantitativ zurückgehalten.

Wenn eine Lösung mehrere Komponenten enthält, die verschiedene Permeationskoeffizienten aufweisen, so gelten die angegebenen Gleichungen für jede unabhängig.

Vielfach werden die Konzentration des Filtrates und der Lösung in der Kammer mit Methoden bestimmt, die alle Komponenten erfassen. Ein Beispiel dafür ist der gelöste organische Kohlenstoff DOC. Man schreibt dann die Diafiltrationsgleichungen zweckmäßig mit relativen Konzentrationen und Volumina an:

$$CFR = CFT/CKO$$

$$CKR = CKT/CKO$$

$$VFR = VFT/VKO$$

$$(3) \quad CFR = KP \cdot e^{-KP \cdot CVR}$$

$$(4) \quad CKR = e^{-KP \cdot CVR}$$

Bei mehreren anwesenden Komponenten werden in dieser Arbeit ihre Anteile mit A_1, A_2 usw. bezeichnet. Die Diafiltrationsgleichung für eine beliebige Anzahl von Komponenten ist damit:

$$(5) \quad CFR = \sum A(I) \cdot KP(I) \cdot e^{-KP(I) \cdot VFR}$$

$$(6) \quad CKR = \sum A(I) \cdot e^{-KP(I) \cdot VFR}$$

$$(7) \quad \sum A(I) = 1$$

Es ist auswertetechnisch zweckmäßig, auch die Gleichung für eine singuläre Komponente mit einem Faktor A_1 anzuschreiben, der im Idealfall gleich 1 ist.

$$(8) \quad CFR = A_1 \cdot KP_1 \cdot e^{-KP_1 \cdot VFR}$$

Man erhält bei der Auswertung von Diafiltrationsmessdaten für A_1 meist einen von 1 verschiedenen Wert, worin sich die begrenzte Genauigkeit der Volum-

und Konzentrationsmessung ausdrückt. Ein von 1 stark abweichender Zahlenwert von A_1 bei einem Versuch mit einer angeblich reinen Substanz ist ein Hinweis auf das Vorhandensein weiterer Komponenten, z.B. von Verunreinigungen.

3.3 Einsatzbereich der Diafiltration

Die Diafiltration ist grundsätzlich *eine* Methode zur Trennung von Stoffen verschiedener Permeationskoeffizienten. Dieser ist um so kleiner, je höher das Molekulargewicht ist. Der Zusammenhang zwischen Permeationskoeffizient und Molekulargewicht ist vom Membrantyp abhängig.

Man kann die Diafiltration in folgender Weise in der Wasseruntersuchung einsetzen:

- A) vollständiges Auswaschen der niedermolekularen Komponenten eines Gemisches zur Bestimmung oder präparativen Gewinnung des hochmolekularen Anteils. Ein- und mehrstufige Arbeitsweise ist möglich.
- B) Anreichern der hochmolekularen Komponente eines Gemisches aus einer großen Lösungsmenge in einem kleinen Volumen
- C) Ausmessen der Diafiltrationskurve zur Ermittlung der Permeationskoeffizienten und der Anteile der betreffenden Komponenten
- D) Untersuchung der Bindung eines mit $KP = 1$ diafiltrierbaren Stoffes an einen nicht diafiltrierbaren Liganden.

Bisher wurde für die Wasseruntersuchung nur das Vorgehen nach A und B in der Literatur beschrieben (4-7,9,16-23). Permeationskoeffizienten bekannter Verbindungen werden zur Eichung und Prüfung von Membranen seit langem ermittelt. In dieser Arbeit wird vorgeschlagen, den Permeationskoeffizienten bzw. das damit zusammenhängende, aus einer Eichkurve ablesbare "scheinbare" Molekulargewicht zur Charakterisierung der organischen Stoffe des Wassers zu verwenden. Die Untersuchung der Komplexbildungsfähigkeit von organischen Wasserinhaltsstoffen durch Diafiltration wurde von WILLIN (10) in seiner Dissertation angewandt.

3.4 Auswertung von Diafiltrationskurven

Vor jeder rechnerischen Auswertung sollte die Diafiltrationskurve in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen und visuell inspiziert werden. Aus der Form ist zu erkennen, ob reine diafiltrierbare Stoffe oder Gemische von diesen vorliegen. Auf die Anwesenheit nicht diafiltrierbarer Stoffe gibt sie keinen Hinweis. Die nachfolgenden Erläuterungen sind nach der Form der Diafiltrationskurve gegliedert.

- lineare Diafiltrationskurve

In diesem Fall liegt ein System vor, bei welchem der diafiltrierbare Anteil der Gleichung 8 gehorcht, deren logarithmierte Form ist:

$$\ln \text{CFR} = \ln A_1 \cdot K_{P1} - K_{P1} \text{VFR}$$

Die Steigung $\text{tg} \alpha$ der Geraden im Diagramm $\ln \text{CFR} = f(\text{VFR})$ ist gleich dem Permeationskoeffizienten. Hat man den Zehnerlogarithmus von CFR aufgetragen, z.B. ein handelsübliches halblogarithmisches Millimeterpapier verwendet, so ist $K_{P1} = 2,303 \text{tg} \alpha$.

Mathematisch einwandfreier ist das Ergebnis einer Angleichsrechnung, die z.B. mit den in besseren Taschenrechnern bereits vorprogrammierter Funktionen für eine lineare Gleichung erster Ordnung $y = a + b \cdot x$ möglich ist. Man gibt $\ln \text{CFR}$ als y und VFR als x ein und erhält $K_{P1} = b$ und $A_1 = a \div b$. Für unsere Arbeiten wurden Auswertprogramme in APL geschrieben, welche einen nichtlinearen Angleich verwenden. Sie sind in Abschnitt 8 näher erläutert.

Ein von 1 verschiedener Wert von A_1 kann eine Inkongruenz der Messdaten andeuten, z.B. einen Fehler bei der Bestimmung von CKO , VKO usw. Er kann aber auch die Folge der Anwesenheit einer nicht diafiltrierbaren Komponente sein. Was der Fall ist, läßt sich anhand der Stoffbilanz entscheiden:

$$\Delta \text{SR} = 1 - \text{SKRE} - \text{SFRE}$$

Wenn ΔSR sehr klein ist (z.B. $\leq 0,1$) ist, sind die Daten kongruent. Man kann vom Vorliegen einer hochmolekularen Komponente ausgehen, wenn $1 - A_1 \gg \Delta \text{SR}$ ist, andernfalls ist eine sichere Aussage über die Ursache von $A_1 \neq 1$ nicht möglich. Der relative Anteil der nicht diafiltrierbaren Komponente wird berechnet durch

(9.)

$$A_2 = 1 - A_1$$

Der einfache Fall einer diafiltrierbaren Komponente ist mit dem Rechenprogramm DAK des Abschnittes 8 auswertbar. Für den Fall einer zusätzlichen, nicht diafiltrierbaren Komponente ist das Rechenprogramm DAKA0 bestimmt, das durch Angleich zunächst KP1 und A1 berechnet und dann A2 nach Gleichung 9.

Ein Beispiel einer linearen Diafiltrationskurve ist in Abbildung 2 dargestellt. Untersucht wurden die mittels ALAMIN extrahierten organischen Säuren (EBERLE et al. 9) aus einem industriell-kommunalen Mischabwasser unter Verwendung der UM2-Membran. Die Auswertung nach Gleichung 8 ergab:

$$\begin{aligned} A1 &= 0,587 \pm 0,007 \\ KP1 &= 0,59 \pm 0,01 \end{aligned}$$

In diesem Fall war $\Delta SR = 0,088$. Das ist wesentlich kleiner als die Abweichung des A1 von 1 und daher ist in diesem Fall eine "hochmolekulare" Komponente mit dem Anteil $1-A1 = 0,413$ nachgewiesen. (Ihr Anteil am gesamten DOC des Wassers betrug 5,2 %.)

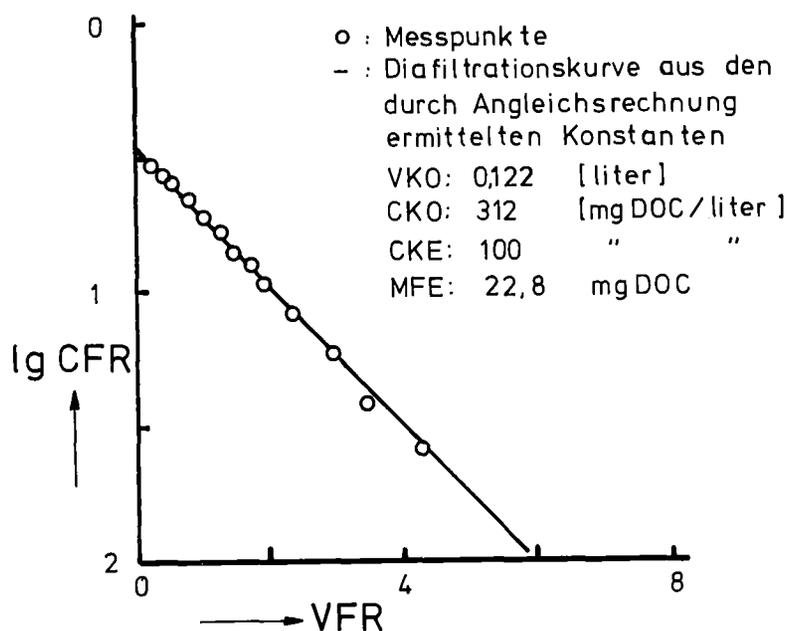


ABBILDUNG 2 UM2-Diafiltrationskurve eines ALAMIN-Extraktes der organischen Säuren aus einem industriell-kommunalen Mischabwasser

- Gegen die Abszisse durchgebogene Diafiltrationskurven

Eine gegen die VFR-Achse konkave Diafiltrationskurve bedeutet im Normalfall, daß mindestens zwei diafiltrierbare Komponenten anwesend sind. Eine mögliche, auf eine Fehlfunktion der Dialysekammer beruhende andere Ursache wird weiter unten diskutiert.

Gekrümmte Diafiltrationskurven werden im Prinzip ausgewertet, in dem man für verschiedene denkbare Zusammensetzungen der eingesetzten Lösung die Diafiltrationsgleichung aufstellt und versucht, durch Angleichsrechnung die Konstanten und den Standardfehler der Filtratkonzentration zu ermitteln. Dasjenige Modell, welches den besten Angleich gibt, wird als "richtige" angesehen.

Am einfachsten liegt der Fall, wenn die Diafiltrationskurve zwei voneinander deutlich abgegrenzte Äste aufweist; dann liegt ein Gemisch von zwei diafiltrierbaren Komponenten vor.

Abbildung 3 zeigt als Beispiel die Ergebnisse zweier Diafiltrationen von Raffinose über die UM2-Membran, wobei das Originalpräparat zwei Äste der Diafiltrationskurve ergab. Mit dem Programm "DA1AK" wurde ein ausreichend guter Angleich an die Beziehung

$$\text{CFR} = A_1 \cdot e^{-KP_1 \cdot \text{VFR}} + A_2 \cdot KP_2 \cdot e^{-KP_2 \cdot \text{VFR}}$$

erreicht, d.h. für ein Gemisch zweier Komponenten mit $KP_1 = 1$ und $0 < KP_2 < 1$. Die erhaltenen Konstanten sind:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,041 \pm 0,02 \\ A_2 &= 1,0 \pm 0,1 \\ KP_2 &= 0,063 \pm 0,09 \\ \sigma_{\text{CFR}} &= 0,023 \end{aligned}$$

Das Auswertergebnis wurde so gedeutet, daß die Raffinose eine niedermolekulare organische Verunreinigung enthält. Zum Beweis wurde das Präparat einer Vordialyse über eine UM05-Membran unterworfen, um die Verunreinigung abzutrennen. Eine anschließende Messung mit der UM2-Membran ergab eine gerade Diafiltrationskurve und mit dem Programm DAK den Permeationskoeffizienten $KP = 0,080 \pm 0,01$. Das stimmt innerhalb des Fehlerbereiches mit dem Ergebnis des Versuches mit dem ungereinigten Präparat überein und damit ist für diesen Fall die Richtigkeit der Auswertung nach dem Zweikomponentenmodell bewiesen.

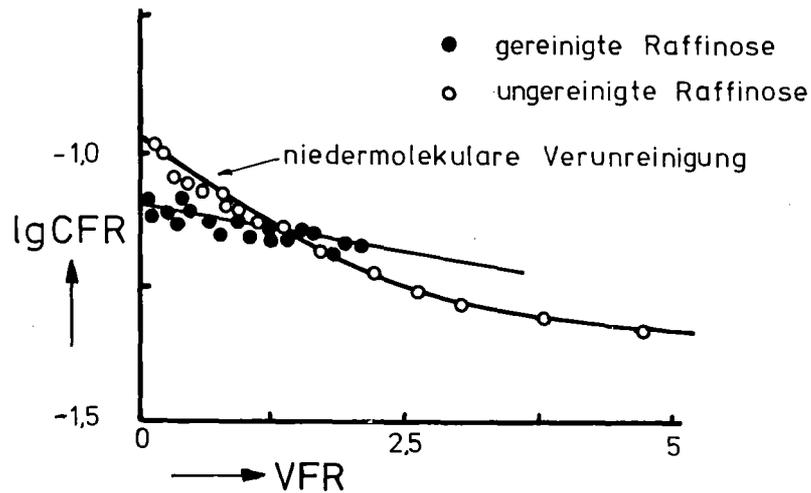


ABBILDUNG 3 Diafiltrationskurven gereinigter und ungereinigter Raffinose (UM2-Membran).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende weitere Kombinationen von Komponenten berücksichtigt und entsprechende APL-Programme, die in Abschnitt 9 beschrieben sind, entwickelt.

- drei Komponenten, davon zwei mit $0 < KP < 1$ und eine mit $KP = 0$
Angleichsfunktion

$$CFR = A1 \cdot KP1 \cdot e^{-KP1 \cdot VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$$

$$A3 = 1 - A1 - A2$$

- drei Komponenten, davon eine mit $KP1 = 1$, eine mit $0 < KP2 < 1$ und eine mit $KP3 = 0$
Angleichsfunktion

$$CFR = A1 \cdot e^{-VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$$

$$A3 = 1 - A1 + A2$$

Dabei sind bis zu vier Konstanten durch Angleichsrechnung zu ermitteln. Das ist mit einfachen Angleichsverfahren nicht mehr möglich, man benötigt Spezialprogramme für Summen von e-Funktionen oder solche Programme, die beliebige nichtlineare Zusammenhänge auszuwerten gestatten. Ohne leistungsfähigen Rechner läßt sich diese Auswertung durch Angleich nicht durchführen.

Im Prinzip kann man die Auswertung auf graphischem Weg vornehmen, indem man zunächst die Gerade für die höhermolekulare zweite Komponente zeichnet und dann von den Messwerten CFR die aus der Geraden abgelesenen partiellen Konzentrationswerte CFR(2) abzieht. Beim Auftragen der Differenz

CFR-CFR(2) erhält man die Diafiltrationsgerade der ersten Komponente. Das Verfahren gelingt nur, wenn die Permeationskoeffizienten genügend verschieden sind $KP1 > 2 KP2$!

- Unregelmäßigkeiten der Diafiltrationskurve

Die Anfangswerte einer Diafiltrationskurve weichen gelegentlich stark von dem Verlauf ab, welcher den Diafiltrationsgleichungen entspricht.

Man kann zwei Fälle unterscheiden

- A) die Anfangswerte liegen zu tief
- B) die Anfangswerte liegen zu hoch

Der Fall A ist damit zu erklären, daß sich in der Auslaufleitung der Diafiltrationskammer noch Wasser vom letzten Versuch befand und daher die ersten Filtratfraktionen verdünnt sind.

Bei Fall B kann es sich um eine niedermolekulare Komponente handeln. Wenn jedoch nur bei wenigen Fraktionen (zu 1/10 Kammervolumen) die Konzentrationen zu hoch liegen und der Abfall viel steiler ist als Steigung 1 der Diafiltrationskurve entspricht, dann liegt möglicherweise eine anfängliche Undichtigkeit der Kammer vor, durch welche die Lösung an der Membran vorbeiströmt. Wenn die undichte Stelle nach der Druckaufgabe sich zusetzt, erhält man den o.g. Effekt. Es ist ferner bekannt, daß die meisten Membranen einen Anfahreffekt zeigen, bedingt durch allmähliche Verdichtung der Matrix unter Einfluß des Druckes. Das Erreichen eines stationären Zustandes kann mehrere Stunden erfordern (12).

In beiden Fällen stören die betreffenden Messpunkte bei der Auswertung. Man kann sie unberücksichtigt lassen, muß aber die Anfangskonzentration wie folgt korrigieren:

$$(10) \quad CKO(NEU) = CKO(ALT) - \frac{\sum CFR(w) \cdot \Delta VFR(w)}{VKO}$$

In dieser Beziehung sind $\Delta VFR(w)$ die zu eliminierenden Messpunkte. Man kann nur alle "w" ersten Messpunkte entfernen. Für diese Operation ist das Programm DELIA von Abschnitt 9 bestimmt.

Als Beispiel für Fall A sind in Abbildung 4 die originale und die korrigierte Diafiltrationskurve von Anthrachinonsulfonsäure (UM2, 1 bar) dargestellt. Die ersten zwei Messpunkte lagen zu tief und wurden daher bei der Berechnung von KP eliminiert.

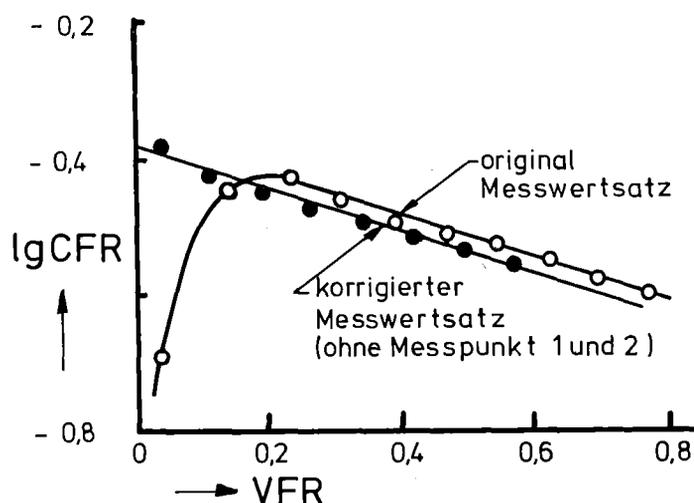


ABBILDUNG 4 Originale und durch Entfernung der ersten beiden Messpunkte korrigierte Diafiltrationskurve der Anthraquinon-2-sulfonsäure (UM2, 1 bar)

Die Konzentrationswerte der letzten Filtrate einer Diafiltrationsmessung streuen oft sehr stark, weil die Konzentrationen nahe der Messbarkeitsgrenze sind. Derartige Messpunkte sollten bei der rechnerischen Auswertung unberücksichtigt bleiben, da sie die Standardabweichung stark vergrößern und bei vielen Angleichprogrammen das Finden des Minimums der Fehlerquadratsumme erschweren. Eine Korrektur der Anfangskonzentration CK_0 ist nicht erforderlich. Für diese Operation ist das Programm DELIE (Abschnitt 8) bestimmt.

4. Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Diafiltration

Die Permeation einer Substanz durch eine Dialysemembran wird nicht nur von den Eigenschaften der Membran selbst, sondern auch stark von den Betriebsbedingungen bestimmt. Reproduzierbare Ergebnisse können nur erwartet werden, wenn diese ausreichend konstant gehalten werden. Um den Grad der Konstanz festlegen zu können, wurde der Einfluß der Filtrationsgeschwindigkeit, der Rührintensität, der Stoffkonzentration, des pH-Wertes und der Temperatur untersucht.

4.1 Auswirkungen auf die Filtrationsleistung

- Druck

Abbildung 5 zeigt gemessene Filtrationsleistungen bei Drucken zwischen 1 und 5 bar für die verschiedenen Membranen. Bei dem UM-Typ ist der Durchfluß dem Druck proportional, wogegen beim PM-Typ der Durchfluß sich ab 3 bar allmählich einem Grenzwert nähert. Die Membranen mit niedriger Trenngrenze haben ungefähr die gleiche Wasserdurchlässigkeit, Für den Filtrationskoeffizienten b ($\text{ml/h}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{bar}$) wurde z.B. bei einer Sendung gemessen: UM05 $0,33 \pm 0,02$; UM2 $0,50 \pm 0,04$; DM5 $0,33 \pm 0,03$.

Zwischen verschiedenen Herstellungschargen einer Membran bestehen nicht unbeträchtliche Unterschiede in der Wasserdurchlässigkeit der Membranen. Zum Beispiel wurde für drei Sendungen der UM2-Membran gemessen: $b = 0,36 \pm 0,02$, $0,50 \pm 0,04$ und $0,53 \pm 0,03$.

- Konzentration der hochmolekularen Stoffe

Mit Ligninsulfonsäurelösungen (LS) wurden bei der UM2-Membran folgende Filtrationskoeffizienten gemessen:

<u>LS (g/Liter)</u>	<u>b ($\text{ml/h}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{bar}$)</u>
0	$0,35 \pm 0,002$
1	$0,36 \pm 0,002$
5	$0,33 \pm 0,03$

Erst oberhalb 1 g/Liter beginnt sich die Konzentration auf die Filtrationsleistung auszuwirken.

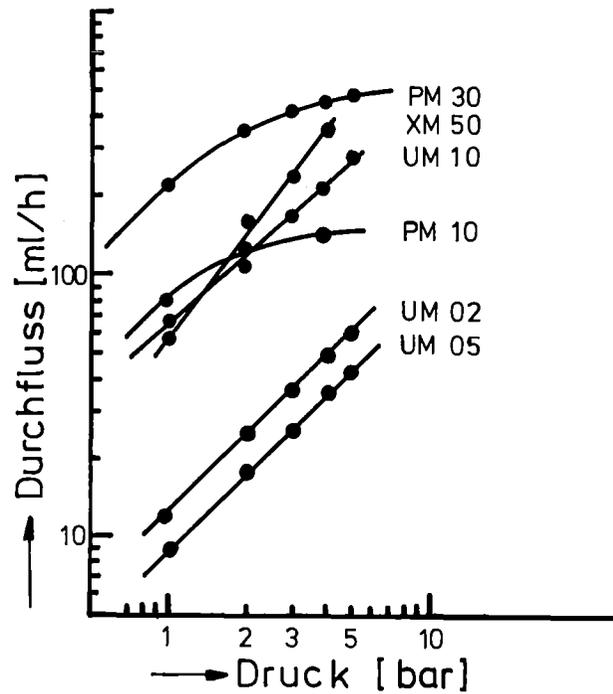


ABBILDUNG 5 Filtrationsleistung als Funktion des Druckes.
(Dest. Wasser, 62 mm-Membran, effektive Membranfläche 26,4 cm²)

- Rührintensität

Bei der Diafiltration einer Lösung von 1 g Ligninsulfonsäure im Liter über eine UM2-Membran in der 200 ml-Kammer wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Filtrationsleistungen gemessen. In dem untersuchten Bereich ist eine mäßige Zunahme mit steigender Rührerdrehzahl zu erkennen. Ab etwa 300 μpm bleibt die Filtrationsleistung konstant. Soweit nichts besonderes erwähnt, wurde in dieser Arbeit mit Rührerstellung 3 bis 4 gearbeitet.

TABELLE 2 Filtrationsleistung in der 200 ml-Zelle als Funktion der Rührerdrehzahl (UM2-Membran, 58 mm freier Durchm.; Ligninsulfonsäure 1 g/l, Magnetrührstäbchen ca. 2 mm über Membran)

Stellung des Rührpotentiometers	1	2	3	4
Umdrehungen/min	120	200	380	570
ml/h bei 1 bar	7,5	9,4	9,6	9,4
" " 2 bar	14	16,5	20,6	19,2
" " 3 bar	27,0	28,0	30,5	29,6
" " 4 bar	35,2	38,2	39,5	40,2
" " 5 bar	44,8	44,4	44,6	44,6

4.2 Auswirkungen auf den Permeationskoeffizienten

- Druck (Durchfluß)

Abbildung 6 zeigt Messergebnisse für Anthrachinon-2-sulfonsäure mit der UM2-Membran. Mit steigendem Druck nimmt der Permeationskoeffizient ab, jedoch ist der Effekt nur unterhalb 2 bar groß.

Soweit nicht besonders vermerkt, wurden alle Versuche dieser Arbeit bei 4 bar Diafiltrationsdruck ausgeführt.

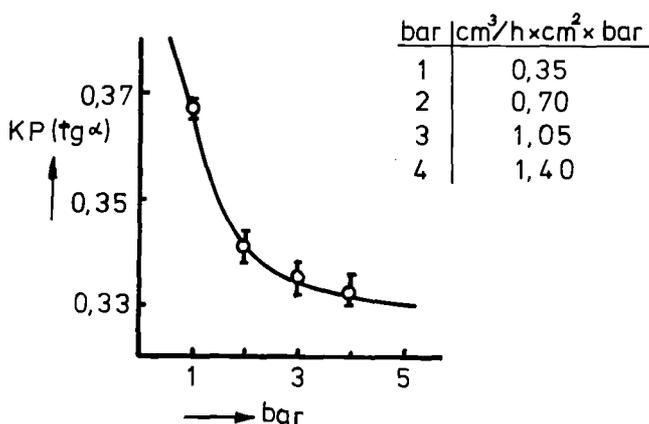


ABBILDUNG 6 Permeationskoeffizient für Anthrachinon-2-sulfonsäure bei der Diafiltration über die UM2-Membran mit verschiedenem Druck

- pH-Wert

Messungen der Diafiltrationskurve von Lösungen der Anthrachinon-2-sulfonsäure, die auf verschiedenem pH eingestellt war, ergaben folgende Permeationskoeffizienten:

pH	KP (UM2-Membran)
1 (fr.Säure)	0,34 ± 0,01
7	0,20 ± 0,01
11	0,26 ± 0,3

Bei neutralem pH ist die Durchlässigkeit der Membran am geringsten. Nach Angaben der Membranlieferanten ist dieser Effekt bei der UM05-Membran noch größer und bei den Membranen mit größerer mittlerer Durchlässigkeit kleiner.

Bei der Diafiltration von Abwässern und Extrakten aus Wässern verschiedener Art wurde ebenfalls eine minimale Permeation im Neutralbereich beobachtet, der Effekt ist sogar erheblich größer als im Falle der Anthrachinonsulfonsäure. Daneben weisen die bei pH 7 dialysierten Proben viel höheren Glührückstand auf als bei der Dialyse angesäuerter Lösung. So wurde beim vollständigen Auswaschen der niedermolekularen Anteile von biologisch geklärtem Abwasser mittels einer UM2-Diafiltration bei pH 7 ein Glührückstand des gefriergetrockneten Retentates von 65 % und bei pH 1 von 12 % gefunden. Der zugehörige hochmolekulare DOC-Anteil war 51 % bzw. 18,3 %. Die Präparation glührückstandsfreier Huminsäure erfordert Diafiltrieren der auf 1 m HCl eingestellten Lösung.

- Temperatur

Es wurden Versuche mit Ligninsulfonsäure und einer UM2-Membran in der 200 ml-Kammer ausgeführt, die mit einem von thermostatisiertem Wasser durchflossenen Plastikschlauch umwickelt war. Wie Abbildung 7 zeigt, ergibt sich bei 16 °C und 25 °C keine signifikant verschiedene Form der Diafiltrationskurve.

- Stoffkonzentration

Mit der UM05- und der UM2-Membran wurden folgende Permeationskoeffizienten für Glucose gemessen:

		KP(UM2)	KP(UM05)
Anfangskonzentration	1 g/l	0,61 ± 0,02	0,54 ± 0,01
"	2 g/l	0,63 ± 0,03	0,47 ± 0,02
	5 g/l	0,66	0,52 ± 0,04

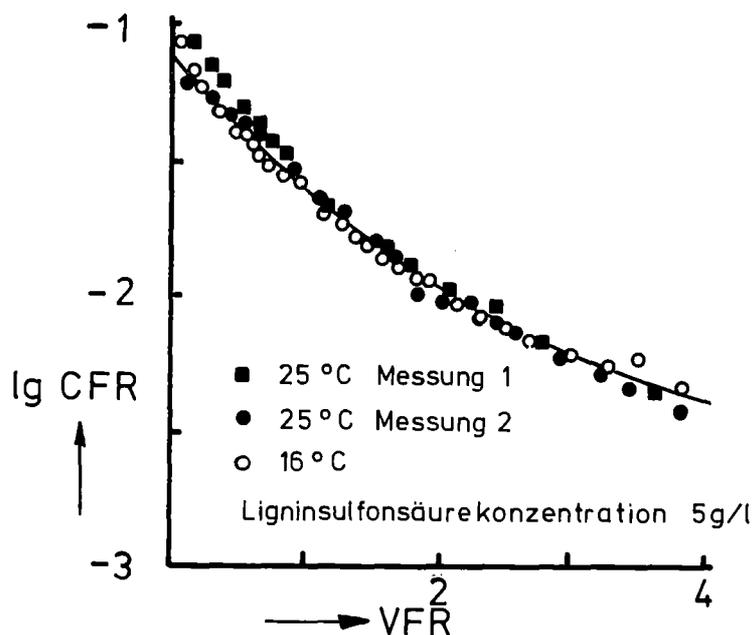


ABBILDUNG 7 Diafiltrationskurve von Ligninsulfonsäure unter Verwenden der UM2-Membran bei 16 °C und 25 °C

4.3 Diskussion

Die wesentlichsten Einflußfaktoren auf die Diafiltrationsleistung und den Permeationskoeffizienten sind die hydrodynamischen Bedingungen in der Zelle, die Stoffkonzentration und der pH-Wert.

Der Druck wirkt sich auf den Filtrationskoeffizienten des Wassers und den Permeationskoeffizienten eines Stoffes im entgegengesetzten Sinn aus; der erstere nimmt zu und der letztere nimmt ab. Beide Größen streben mit steigendem Druck einem Grenzwert zu. Hauptursachen des Effektes sind zum einen eine Kompression der Membran, die mindestens partiell irreversibel oder Anlaß für Hystereseerscheinungen ist, und zum andern die sich aufbauende Konzentrationspolarisationsschicht. Die letztere bildet eine dynamische zweite Membran auf der Oberfläche der stationären Dialysemembran, welche einen zusätzlichen Filtrationswiderstand und eine Verkleinerung des Permeationskoeffizienten ergibt. Die Trennergebnisse einer Druckdiafiltration sind daher grundsätzlich nicht mit denen einer drucklosen Dialyse vergleichbar.

Auch die Rührintensität beeinflusst die Konzentrationspolarisationsschicht, und zwar über die Turbulenz in der Nähe der Membranoberfläche. Wie die angeführten Messungen und Untersuchungen anderer Autoren (12) zeigen, ergeben sich mit steigender Rührerdrehzahl schnell konstante Verhältnisse. In unseren Versuchen mit der UM2-Membran war das ab 300 upm der Fall.

Ein signifikanter Einfluß der Temperatur auf die Diafiltration einer hochmolekularen Substanz war bei unseren Versuchen nicht nachweisbar. In der Literatur (12) wird berichtet, daß der Permeationskoeffizient mit steigender Temperatur abnimmt und die Stoffstromdichte zunimmt; jeweils um etwa 0,5 % je Grad Celsius. Ein Effekt dieser Größe wäre bei unseren Experimenten nicht zu erkennen gewesen.

Alle bisher besprochenen experimentellen Parameter wirken sich auf das Diafiltrationsergebnis aus. Man kann jedoch Bedingungen ermitteln, wo innerhalb der möglichen Genauigkeit der Einfluß unberücksichtigt bleiben kann. Diese müssen im Prinzip für jede Membran durch Messung gefunden werden. Für die UM2-Membran in der 200 ml-Diafiltrationskammer sind sie z.B.

Druck	$4 \pm 0,5$ bar
Temperatur	20 ± 5 °C
Rührer	300 ± 100 upm

Die gleichen Bedingungen sind für die UM05 und die DM5-Membran geeignet.

Die Stoffkonzentration hat bei den hier untersuchten Konzentrationen (< 5 g/l) keinen signifikanten Einfluß auf den Permeationskoeffizienten und den Durchfluß. STRATHMANN (8) gibt jedoch an, daß bei $M > 50.000$ merkliche Effekte schon ab einer Stoffkonzentration von 0,01 %, d.h. 100 mg/Liter auftreten, man sollte daher am besten unter 10 mg/Liter bleiben, um den Effekt sicher auszuschließen. Jedoch ist es meist nicht möglich, dieser Forderung zu genügen. Wenn kleine Permeationskoeffizienten bzw. kleine niedermolekulare Anteile genau gemessen werden sollen, ist eine hohe Konzentration in der Diafiltrationskammer erforderlich. Wie groß der Effekt ist, hängt auch von der Art der Stoffe ab, insbesondere vom Diffusionskoeffizient. Ein sicherer Vergleich von Proben ist bei der Diafiltration nur möglich, wenn kleine Konzentrationen gleicher Größenordnung angewandt werden.

Der Einfluß des pH auf die Diafiltration von organischen Wasserinhaltsstoffen ist mehrfacher Natur. Manche Membranen verändern ihre Permeationseigenschaften mit dem pH, besonders diejenigen, deren Matrix acide funktionelle Gruppen enthält. Ferner hängt bei Säuren und Basen die effektive Molekülgröße vom Dissoziationszustand bzw. der Hydratation ab. Das Ausmaß dieses Effektes wird von den zuvor angeführten Ergebnissen mit Anthrachinon-2-sulfonsäure charakterisiert. Wesentlich stärker wirkt sich der pH bei Gegenwart von hydrolysierbaren Metallkationen und von Kieselsäure aus. Diese

liegen im Neutralbereich kolloidal oder jedenfalls als hochmolekulare Aggregate vor, welche die Membran nicht passieren und darüberhinaus organische Stoffe binden können. Darauf basiert der Befund, daß bei der Dialyse von Abwässern bei pH 7 sowohl der Glührückstand des Retentates erheblich ist als auch der hochmolekulare Anteil des DOC sich viel zu hoch ergibt. Organisch belastete Wässer und daraus gewonnene Extrakte sollten daher immer bei mindestens Anfangs-pH 1 diafiltriert werden, wenn sie nicht von vornherein keine in dieser Hinsicht störenden anorganischen Stoffe enthalten.

5. Untersuchung der Trennwirkung von Diafiltrationsmembranen mittels Eichsubstanzen

Die Trennwirkung einer Membran wird ermittelt durch Diafiltrationsexperimente mit Eichsubstanzen bekannten Molekulargewichtes, wobei die gleiche Arbeitsweise zum Einsatz kommt, wie bei der Untersuchung von Wasserproben bzw. organischer Wassersubstanz. In der Literatur werden die Membranen vielfach durch das Molekulargewicht, für welches $KP = 0,5$ ist, charakterisiert. Manchmal ist auch eine "Trenngrenze" angegeben, jedoch ohne genaue Definition. Gemeint ist damit das Molekulargewicht, bei welchem innerhalb der Messgenauigkeit keine Permeation feststellbar ist.

In dieser Arbeit wird versucht, aus Messungen mit mehreren Eichsubstanzen den Zusammenhang von Molekulargewicht und Permeationskoeffizient aufzuklären und zur Charakterisierung der Membranen zu verwenden.

5.1 Methoden zur Bestimmung der Permeationskoeffizienten

Aus einem Diafiltrationsexperiment kann man den Permeationskoeffizient auf mehreren Wegen ermitteln, die sich in den benötigten Daten und hinsichtlich der Auswirkung experimenteller Fehler unterscheiden.

A) aus Momentanwerten von CFT und CKT

$$KP(CFT/CKT) = \frac{CFT}{CKT}$$

$$KP(CFE) = \frac{CFE}{CKE}$$

Erfordert die Messung eines zusammengehörenden Wertepaares der Kammer- und Filtratkonzentration. Das Volumen der Lösung in der Dialysekammer und des Filtrates braucht nicht bekannt zu sein. Die Lösung in der Dialysekammer darf keine fremde, durch die Methode zur Konzentrationsbestimmung erfaßte Komponente enthalten. Diese Methode ist also nur bei reinen Eichsubstanzen anwendbar. Niedermolekulare Verunreinigungen können durch eine Vordialyse entfernt werden. Höhermolekulare Verunreinigungen dürfen nicht anwesend sein. Ein Nachteil ist, daß die Bestimmung nur auf einer Messung basiert. Das Verfahren ist besonders für sehr kleine Permeationskoeffizienten geeignet und für $Kp \ll 0,01$ das einzig brauchbare.

- B) aus der auf Permeatvolumen null extrapolierten Permeat-
konzentration -----

$$KP(CF_0) = \frac{\lim_{VFT \rightarrow 0} CFT(VFT)}{CK_0}$$

Die Größe CF_0 erhält man durch Extrapolation der als Funktion des Filtratvolumens gemessenen Filtratkonzentration. Es gelten die gleichen Gesichtspunkte und Bedingungen wie bei A , mit dem Vorteil, daß sich KP hier aus mehreren Messpunkten ergibt. Es muß jedoch gewährleistet sein, daß sich das Volumen der Lösung in der Dialysekammer während des Versuches nicht verändert hat.

- C) aus der Steigung der Permeationskonzentrationskurve
 $CP = f(VP)$ -----

$$KP(\text{tg}\alpha) = \text{tg}(CFT = f(VFT))$$

Erfordert die Messung der Filtratkonzentration CFT als Funktion des Filtratvolumens VFT . Das Volumen der Lösung in der Kammer muß bekannt und am einfachsten während des ganzen Versuches konstant sein. Der Fehler von KP ist proportional zum Fehler von VK_0 .

Hochmolekulare Verunreinigungen stören nicht, niedermolekulare Verunreinigungen können durch Vordiafiltration entfernt werden. Die Konzentration in der Dialysekammer braucht nicht bekannt zu sein. Der so ermittelte Permeationskoeffizient basiert auf mehreren Messwerten. Vordialyse und Messdialyse können in einem zusammenhängenden Experiment bestimmt werden. Der Arbeitsaufwand ist groß.

Das Verfahren ist für Permeationskoeffizienten $KP > 0,01$ geeignet.

D) aus der Gesamtmenge des mit einem Filtratvolumen
ausgetragenen Stoffes-----

Hierbei geht man von der passend umgestellten Formel 1 aus:

$$KP(CKE) = \frac{VKO}{VFE} \cdot \ln \frac{CKO}{CKE}$$

Im Prinzip ist nur die Messung der Konzentration und des Volumens in der Dialysekammer am Anfang und am Ende, sowie des Volumens des Filtrates erforderlich. Das Kammervolumen muß während des Versuches konstant sein. Zu beachten ist, daß der Versuch abgebrochen werden muß, bevor die Filtratkonzentration unter die Messgrenze absinkt.

Dieses Verfahren ist nur bei reinen Stoffen zur Bestimmung der wahren Permeationskoeffizienten geeignet. Kleine Anteile niedermolekularer Komponenten verursachen jedoch nur einen kleinen Fehler von $KP(CKO \div CKE)$ ist dadurch zu hoch !).

Im Prinzip kann man die Endkonzentrationen des Filtrates auch als Differenz aus der Anfangskonzentration CKO und dem Integral $\int_{CFT} \cdot dVFT$ der Filtratkonzentrationen ermitteln.

5.2 Permeationskoeffizient der Membranen UM05 und UM2

Mit einer Reihe chemisch reiner Substanzen im Molekulargewichtsbereich 50 bis 1500 wurden Diafiltrationskurven gemessen und auf allen vier beschriebenen Wegen die Permeationskoeffizienten berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die verschiedenen Berechnungswege ergeben im allgemeinen innerhalb $\pm 20\%$ übereinstimmende Resultate. Es zeigte sich dabei, daß die genaue Ermittlung und die Konstanthaltung des Volumens der Lösung in der Kammer Voraussetzung für kongruente Resultate ist. Bei teilweise gefüllter Kammer ist das jedoch nicht zu gewährleisten. Aufgrund dieser Erkenntnisse sieht die in Teil 2 angegebene Arbeitsvorschrift eine vollständig gefüllte Kammer vor.

Abbildung 8 zeigt den Verlauf der Permeationskoeffizienten mit dem Molekulargewicht. Der Abfall ist sehr steil, in einem Bereich von 200 Einheiten des Molekulargewichtes nimmt KP von 1 auf 0,1 ab.

TABELLE 3 Ergebnisse der Bestimmung des Permeationskoeffizienten

Membran	Eichsubstanz		Mol.- gew.	KP(CFE)	KP(CFo)	KP(taa)	KP(CKE)	Mittelwert KP ⁺	$\frac{1-K^+}{K}$	$\lg \frac{1-K^+}{K}$	lgM
UM05	Essigsäure			-	0,99±0,02	1,06±0,01	-	0,99±0,02			
UM05	Benzoessäure		122	-	0,84±0,02	0,91±0,02	-	0,87±0,04	0,149	- 0,826	2,086
UM05	p-Toluolsulfonsäure	K1 K2	172	0,64 0,44	0,63±0,04 0,55±0,01	0,64±0,02 0,57±0,01	0,61 0,49	0,57±0,07	0,754	- 0,122	2,235
UM2	p-Toluolsulfonsäure		172	-	0,87±0,02	0,83±0,01		0,85±0,03	0,176	- 0,754	2,235
UM05	Glucose	K1 K2	180	0,58 0,52	0,60±0,01 0,55±0,01	0,65±0,01 0,56±0,01	0,26 ¹⁾ 0,53	0,57±0,05	0,760	- 0,119	2,255
UM05	Sacharose	K1 K2	342	0,21 ¹⁾ 0,090	0,11±0,02 0,16±0,02	0,10±0,01 0,099±0,0009	0,24 ¹⁾ 0,084	0,097±0,0009	9,31	0,97	2,534
UM2	Sacharose		342	0,342 ¹⁾	0,277±0,015	0,247±0,008	0,271	0,265±0,016	2,774	0,443	2,534
UM05	Raffinose		504	0,013	0,013±0,008	0,037±0,012	-	0,021±0,014	46,4	1,67	2,702
UM2	Raffinose	RAFUM2B RAFUM2C	504	- 0,088	0,063±0,012 0,087±0,018	0,063±0,009 0,080±0,014	- 0,074	0,076±0,011	12,16	1,085	2,702
UM05	Stachyose		666	0,010	0,008	0,010					
UM2	Stachyose		666	0,023	0,025±0,009	0,033±0,0006	0,013	0,023±0,003	42,5	1,63	2,323
UM2	Anthrachinon-2-sulfon- säure fr.Sre. ACSUM23B		288 "	0,484 -	0,378±0,009 0,42 ±0,05	0,347±0,005 0,355±0,029	0,41 -	0,40 ±0,05	1,50	0,017	2,459
UM2	Aurintrinsicarbon- säure ATSUM2 PH1		422	-	0,134	0,26 ±0,17	0,085	0,16 ±0,09	5,2	0,72	2,325
UM2	Bacitracin		1400	0,0015	-	-	-	0,0015	684	2,83	3,146
UM10	Bacitracin			0,0034	0,0044	0,0049	-	0,0042±0,0008	237	2,37	3,145
DM5	Bacitracin		1400	-	0,32 ±0,02	0,36 ±0,01	-	0,34 ±0,02	1,94	0,29	3,146

1) nicht zur Mittelwertbildung verwendet

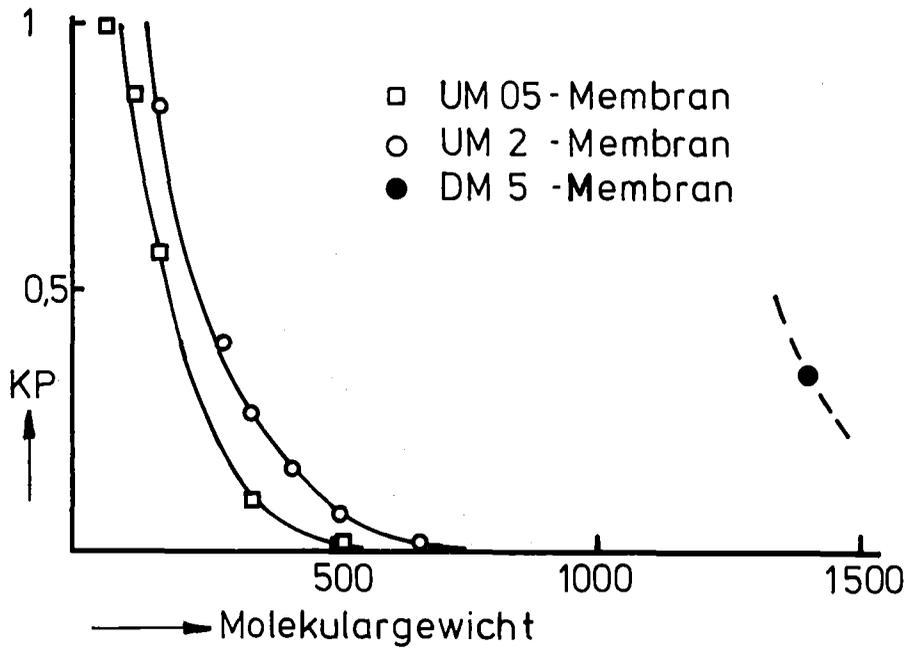


ABBILDUNG 8 Experimentell ermittelte Permeationskoeffizienten als Funktion des Molekulargewichtes

Bei der Prüfung der Korrelation zwischen KP und dem Molekulargewicht ergab sich, daß beim Auftragen des Quotienten $(1-KP)/KP$ über dem Molekulargewicht in einem doppeltlogarithmisch geteilten Diagrammpapier (Abbildung 9) Geraden entstehen, d.h. die Messergebnisse sich durch die Beziehung

$$(11) \quad \lg \frac{1-KP}{KP} = a + b \cdot \lg(M)$$

beschreiben lassen, worin M das Molekulargewicht ist. Durch Umstellen erhält man folgende Beziehung

$$(12) \quad KP = \frac{M_5^R}{M_5^R + M^R}$$

mit folgender Äquivalenz der Symbole

$M_5 = 10^{-a/b}$: Molekulargewicht, für welches der Permeationskoeffizient 0,5 ist.

$R = b$: Exponent

Bei beiden Messreihen genügen die Daten ausgezeichnet der Gleichung 11 bzw. 12. Die ermittelten Konstanten sind:

	UM05	UM2	UM10	DM5
a	$-9,082 \pm 0,24$	$-9,895 \pm 0,31$	-	-
b = R	$3,98 \pm 0,09$	$4,06 \pm 0,11$	-	-
M5	190 ± 30	270 ± 50	350	1400
Korrelationskoeffizient	0,998	0,997		

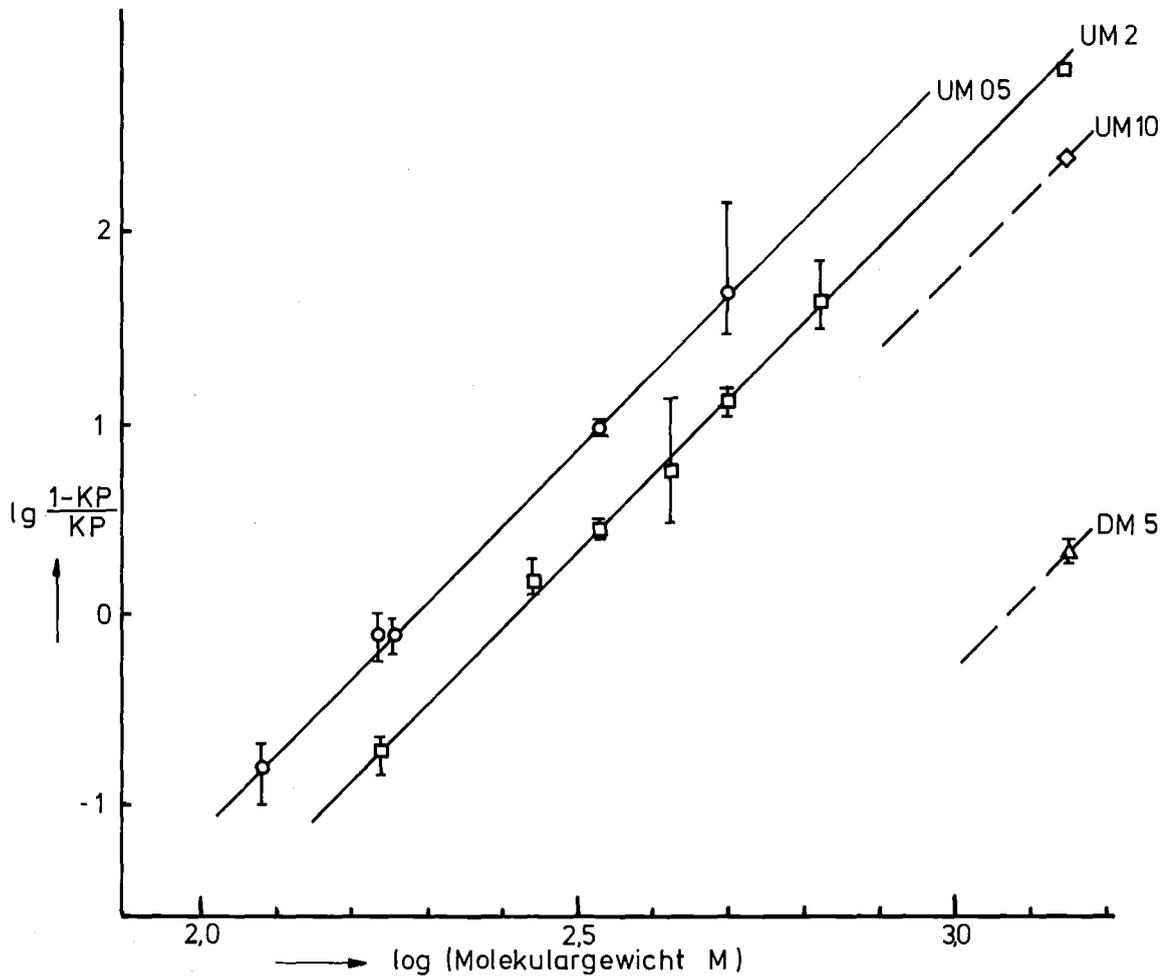


ABBILDUNG 9 Logarithmische Korrelation des Quotienten $(1-KP) \div KP$ mit dem Molekulargewicht

Die M5-Werte der Membranen UM10 und DM5 sind geschätzt unter der Annahme, daß für hier ebenfalls Gleichung 11 gilt.

Die in der Literatur vielfach zur Charakterisierung angegebene Trenngrenze repräsentiert, wie folgender Vergleich zeigt, ganz unterschiedliche Permeationskoeffizienten:

Membran	Molekulargewichts-Trenngrenze nach AMICON-Katalog	KP für Trenngrenze
UM05	500	0,02
UM2	1000	0,005
DM5	5000	0,005
UM10	10.000	$< 10^{-4}$

Im Falle der UM05-Membran wird als Trenngrenze ein Molekulargewicht genannt, bei welchem die Konzentration im Filtrat noch mehr als 2 % der Konzentration in der Kammer beträgt. Die UM10-Membran zeigt eine erheblich größere Stoffrückhaltung als die Angabe der Trenngrenze nahelegt. Sie hält Verbindungen mit Molekulargewicht 10.000 vollständig zurück, aber auch bei Molekulargewicht 800 beträgt der Permeationskoeffizient nur noch etwa 0,01. Das heißt, die UM10 liegt hinsichtlich der Trennwirkung zwischen UM2 und DM5.

Die vom Membranhersteller angegebenen Trenngrenzen führen zu falschen Vorstellungen über die molekulargewichtsmäßige Zusammensetzung des Retentates.

6. Untersuchung des Diafiltrationsverhaltens von aus Wasser extrahierten organischen Säuren

Untersucht wurden die hochmolekularen Hauptkomponenten der Oberflächen- und Grundwässer, Ligninsulfonsäure (LSR) und Huminsäure (HSH) sowie durch ALAMIN-Extraktion bzw. Adsorption an einen makroporösen Anionenaustauscher (11) isolierte organische Säuren aus Rheinwasser, Bodenseewasser und einem stark huminsäurehaltigen Grundwasser. Alle "Säuren" wurden in der H^+ -Form eingesetzt und in bidestilliertem Wasser gelöst. Die Analysendaten sind in Tabelle A1 zusammengestellt.

Die verwendete "Huminsäure" wurde aus Wasser des Hohlohsee's im Nord-schwarzwald isoliert und wird von uns als Standard für eine Gewässerhuminsäure verwendet. Nach der bei Bodenuminstoffen verwendeten Nomenklatur wäre sie als Fulvosäure zu bezeichnen, da sie in verdünnter Lösung nicht mit HCl ausfällbar ist. Jedoch ist die Ausfällung beim Ansäuern der "organischen Säure" des Hohlohseewassers eine Frage der Konzentration. HSH ist nur bis zu ca. 500 mg/Liter saurem Medium (1m) löslich. Wir verzichten daher generell auf die Unterscheidung von Huminsäure und Fulvosäure.

6.1 Ligninsulfonsäure (LSR)

Die Diafiltrationskurve der LSR verläuft bei halblogarithmischer Auftragung anfangs linear und flacht bei Filtratmengen VFR 2 allmählich ab (Abbildung 7). Dieser Verlauf bedeutet, daß mehr als eine diafiltrierbare Komponente vorliegt. Wenn zwei Komponenten vorliegen, sollte die Kurve zwei Äste aufweisen, bei mehr Komponenten ist eine im ganzen Messbereich durchgebogene Kurve zu erwarten.

Um die Verhältnisse beweiskräftig aufzuklären wurde ein Versuch mit hoher Ligninsulfonanfangskonzentration und einer Filtratmenge von fünfzig Kammerolumina (11,3 Liter durch 0,2 Liter-Kammer) ausgeführt. Damit sollten Komponenten mit Permeationskoeffizient $A \cdot KP > 0,01$ eindeutig erkannt werden können.

Die Diafiltrationskurve ist in Abbildung 10 dargestellt. Sie weist zweifelsfrei zwei Äste auf und das bedeutet, daß man zwei diafiltrierbare Komponenten annehmen muß. Die Auswertung mit dem Rechenprogramm DA1AKAO ergab, daß die Messdaten der Beziehung

$$CFR = A_1 e^{-VFR} + A_2 KP^2 \cdot e^{-KP^2 \cdot VFR}$$

$$A_3 = 1 - A_1 - A_2$$

entsprechen, d.h. die eine Komponente hat Permeationskoeffizient $KP = 1$ und die andere $KP < 1$. Die durch Angleichsrechnung erhaltenen Konstanten sind:

$$\begin{aligned} A1(UM2) &: 4,34 \pm 0,06 \% \\ A2(UM2) &: 16,1 \pm 2,4 \% \\ KP2(UM2) &: 0,032 \pm 0,005 \\ A3(UM2) &: 79,5 \pm 2,4 \% \\ \Delta SR &: 0,008 \end{aligned}$$

In Tabelle 4 sind weitere Ergebnisse der Diafiltration mit anderen Membranen zusammengestellt. In jedem Fall entsprechen die Messwerte dem Dreikomponentenmodell. Die Güte des Angleichs ist an dem sich ergebenden Standardfehler der Filtratkonzentration abzulesen, der mit einer Ausnahme ca. 7 % beträgt.

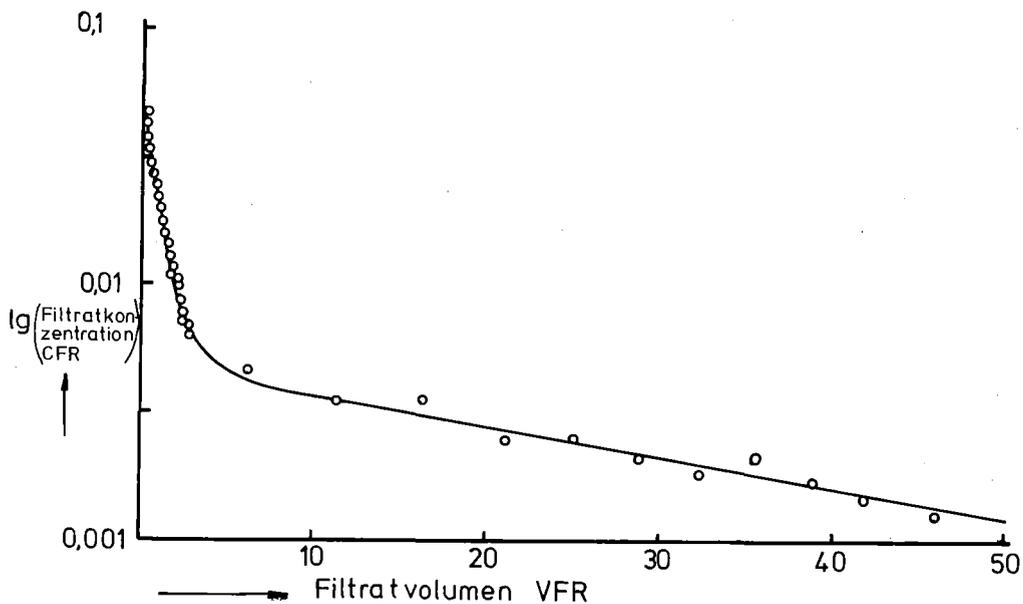


ABBILDUNG 10 UM2-Diafiltrationskurve von Ligninsulfonsäure
Daten-Code LSRUM2K94

Aus den Eichkurven für die UM05- bzw. UM2-Membran lassen sich die scheinbaren Molekulargewichte der diafiltrierbaren Komponenten berechnen, wobei für die erste bzw. dritte Komponente, deren Permeationskoeffizient gleich 1 bzw. 0 ist, als Grenzwert das Molekulargewicht für $KP = 0,95$ bzw. $KP = 0,005$ eingesetzt wird.

Membran		Komponente 1	Komponente 2	Komponente 3
UM 05	Anteil in %	5,0	--	95
	M	150		> 700
UM 2	Anteil in %	4,3	16,1	79,5
	M	≤ 130	630	> 1000

Man findet so, daß fast 1/4 der LSR ein Molekulargewicht unter 1000 aufweist. Dieser Anteil müßte eine PM 10-Membran unverzögert passieren, da diese für Bacitracin (M = 1400) Permeationskoeffizient 1 aufweist. Tatsächlich erhielten wir auch bei der Auswertung der PM 10-Diafiltrationskurve 25,7 % Anteil für eine Komponente mit KP = 1.

Der Vergleich der Membranen PM 10 und PM 30 zeigt, daß diese beiden nur geringe Unterschiede hinsichtlich der Stoffpermeationskoeffizienten besitzen. Dementsprechend wurde in unserer Arbeitsgruppe bei Mehrstufen-diafiltrationen immer nur sehr geringe Ausbeuten für die Fraktion zwischen PM 10 und PM 30 erhalten.

TABELLE 4 Diafiltrationskonstanten von Ligninsulfonsäure mit verschiedenen Membranen (Messdaten in Tabellenanhang)

Membran	UM05	UM2	PM10	PM30
CKA mg C/l	2120	2800	2225	2100
VFE (Liter) ¹⁾	0,765	11,27	1,78	2,32
VFRE	4,4	51,1	16,4	17,03
A1 (%)	5,0 ± 0,1	4,3 ± 0,1	25,7 ± 0,3	25,8 ± 0,5
KP1	0,75 ± 0,01	1	1	1
A2 (%)	-	16,1 ± 2,3	10,1 ± 2,4	13,7 ± 0,7
KP2		0,032 ± 0,006	0,11 ± 0,04	0,24 ± 0,03
A3 (%)	95,0 ± 0,1	79,5 ± 2,4	64,1 ± 2,8	60,5 ± 1,2
ΔSR	0,004	0,008	0,074	0,004
Standard- fehler CFR	0,067	0,09	0,064	0,13

1) alle Versuche mit der 200 ml-Kammer, Daten in Teil 9.

6.2 Huminsäure (HSH)

Das Diafiltrationsverhalten einer gesättigten Lösung freier Huminsäure wurde bis zu einem Filtratvolumen von 16 Kammervolumen (3,4 Liter aus der 0,2 Liter-Kammer) untersucht. Wie bei Ligninsulfonsäure ergibt sich eine Diafiltrationskurve mit zwei Ästen (Abbildung 11); es liegen also zwei die Membran passierende Komponenten vor.

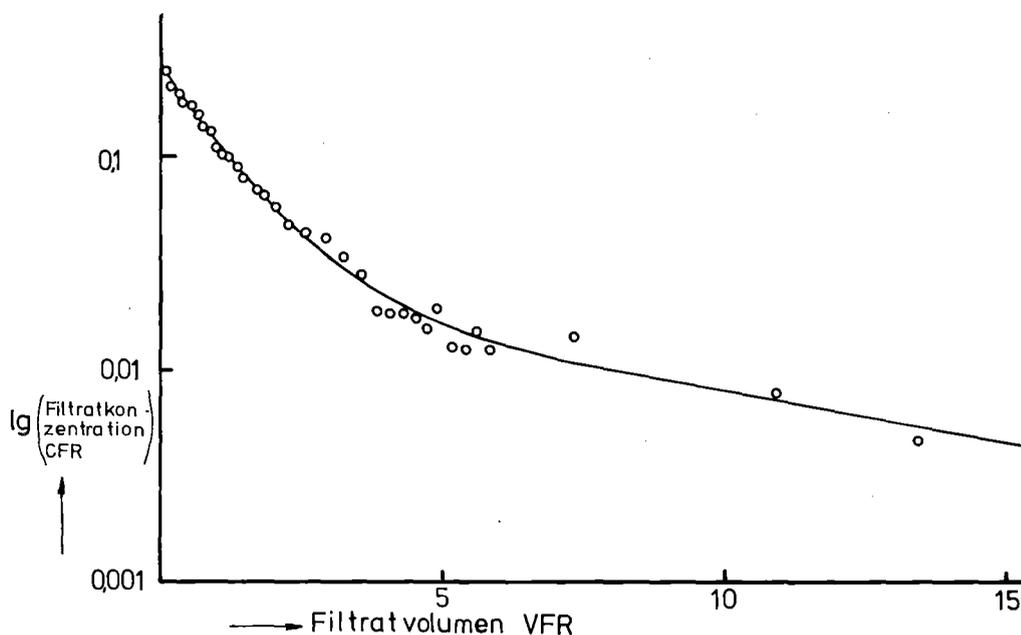


ABBILDUNG 11 UM2-Diafiltrationskurve von Huminsäure
(Daten-Code HSHUM2K95)

Die Auswertung ergab, daß beide im Filtrat erscheinende Komponenten einen von eins verschiedenen Permeationskoeffizienten aufweisen und daß eine dritte, nicht diafiltrierbare Komponente vorliegt. Die Angleichsbeziehung und ihre Konstanten sind:

$$CFR = A1 \cdot KP1 \cdot e^{-KP1 \cdot VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$$

$$A3 = 1 - A1 - A2$$

A1(UM2) %	30,2 ± 2,2	
KP1(UM2)	0,83 ± 0,04	(M=190)
A2(UM2) %	21,7 ± 5,4	
KP2(UM2)	0,10 ± 0,06	(M=470)
A3(UM2) %	48,0 ± 7,7	
ΔSR	0,09	

Huminsäure unterscheidet sich von Ligninsulfonsäure durch den mit 50 % wesentlich höheren Anteil der durch eine UM2-Membran ins Filtrat gehenden Komponenten. Deren Molekulargewichte sind deutlich niedriger als die des diafiltrierbaren Anteils der Ligninsulfonsäure. Eine präparative Dialyse über die PM10-Membran ergab nur 4 % Retentat (bezogen auf DOC !). Das bedeutet, daß die Huminsäure insgesamt zu mehr als 95 % aus Komponenten mit $M < 10.000$ besteht, also insgesamt ein weit niedrigeres Molekulargewicht als Ligninsulfonsäure aufweist.

Mit der UM05-Membran wurden bei einem nur bis $VFR = 5$ ausgeführten Versuch (35 Messpunkte) folgende Diafiltrationskonstanten ermittelt

A1(UM05) %	4,6 ± 0,2	
KP1(UM05)	1	(M < 90)
A2(UM05) %	14,0 ± 4,7	
KP2(UM05)	0,10 ± 0,05	(M = 330)
A3(UM05) %	81,4 ± 4,9	
ΔSR	0,06	

Der Standardfehler der Konstanten ist wegen der geringen Filtratmenge und der Messwertstreuung recht hoch.

Der Versuch ergab einen diafiltrierbaren Anteil von 18,6 %, also wesentlich weniger als bei der UM2-Membran.

6.3 Organische Säuren aus Oberflächengewässern

Untersucht wurden durch Adsorption an einen makroporösen Anionenaustauscher abgetrennte organische Säuren aus dem Rohwasser der Bodenseewasserversorgung (OSS) und durch Extraktion mit ALAMIN abgetrennte organische Säuren aus dem Rhein (OSR) sowie aus der Dreilägerbachtalsperre (OSD). Die Gewinnung der Substanzen erfolgte durch Elution bzw. Rückextraktion mit Natronlauge, Entfernen der Natronlauge mit einem Kationenaustauscher (DOWEX 5-X12) und Gefriertrocknen.

Die UM2-Diafiltrationskurven sind in Abbildung 12 dargestellt.

Die Substanz aus Sipplinger Bodenseewasser verhält sich hinsichtlich der Permeationskoeffizienten etwa wie Huminsäure, zeigt also zwei diafiltrierbare und eine nicht diafiltrierbare Komponente. Der hochmolekulare, nicht diafiltrierbare Anteil ist jedoch deutlich größer. Auch Untersuchungen mit anderen Membranen zeigen an, daß das Molekulargewicht höher ist als bei HSH.

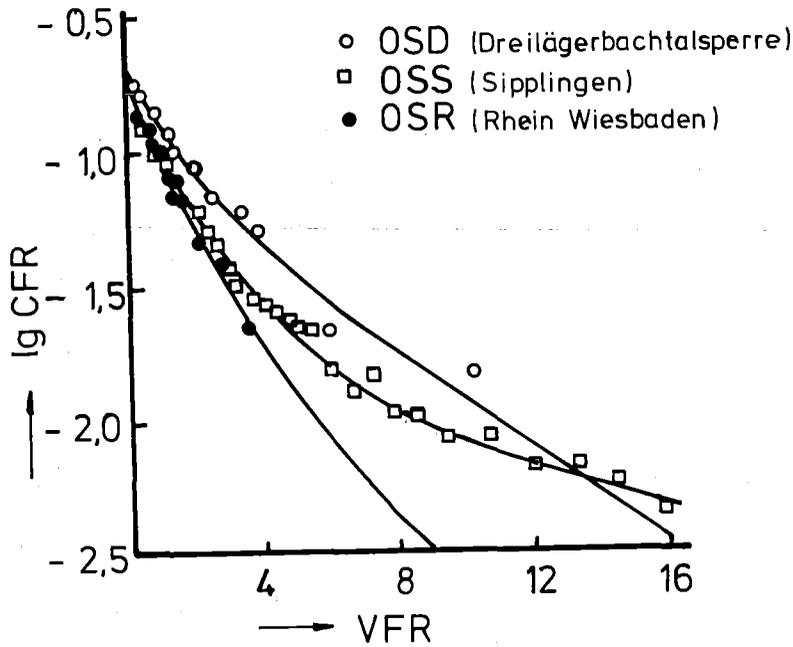


ABBILDUNG 12 UM2-Diafiltrationskurven von organischen Säuren aus Oberflächengewässern

Bei OSD und OSR bildet die Diafiltrationskurve eine Gerade bis VFR = 4 und verläuft darüber etwas flacher. Eine diafiltrierbare Komponente ist zweifelsfrei zu erkennen, die zweite ist angedeutet. Die berechneten Permeationskoeffizienten haben daher einen erheblichen Standardfehler (Tabelle 5).

TABELLE 5 Diafiltrationskonstanten von organischen Säuren aus Oberflächengewässern

	Siplingen OSS (MAESUM2K2)	Dreilägerbach- talsperre OSD (ALEDTSUM2S66)	Rhein- Wiesbaden OSR (ALERWVFK96)
A 1 (%)	16,2 ± 1,5	14 ± 17	12,2 ± 3,2
KP1	0,71 ± 0,04	0,73 ± 0,32	1
A 2 (%)	9,8 ± 1,2	26 ± 13	9,5 ± 1,6
KP2	0,13 ± 0,05	0,25 ± 0,13	0,40 ± 0,30
A 3 (K3=0) (%)	74,0 ± 2,7	60 ± 30	78,1 ± 4,9
St.-abwg. CFR	0,08	0,12	0,08
Δ SR	0,015	- 0,017	0,056
M (A1)	220	210	< 130
M (A2)	440	360	300

Für die "organischen Säuren" aus dem Wasser der Dreilägerbachtalsperre findet man Molekulargewichte und Anteile ähnlich wie bei Huminsäure HSH, mit einer etwas niedermolekularerer zweiten Komponente. Besonders beachtenswert ist, daß OSR für die erste Komponente das gleiche KP1 und A3 wie bei Ligninsulfonsäure gefunden wurde. Das entspricht der analytischen Feststellung, daß die OSR zum großen Teil aus Ligninsulfonsäure besteht.

6.4 Organische Säuren aus Abwässern

Aus den Abläufen der Nachklärbecken der Kläranlage Leopoldshafen (OSL) und einer Kläranlage, die einen erheblichen Zufluß von Abwasser eines Chemiewerkes erhält (OSBF), wurden mittels ALAMIN die organischen Säuren abgetrennt und isoliert.

Die Diafiltrationskurve zeigt bei beiden Substanzen zwei diafiltrierbare Komponenten an (Abbildung 13), wobei zwischen den zwei Substanzen keine großen Unterschiede sichtbar sind.

Die Auswertung ergibt jedoch, daß die Zusammensetzung ziemlich verschieden ist (Tabelle 6). Die organischen Säuren aus dem Ablauf der industriell-kommunalen Kläranlage sind überwiegend diafiltrierbar (A1 + A2 =>50 % !). Demgegenüber gleichen die organischen Säuren aus dem rein kommunalen Abwasser weitgehend der Huminsäure.

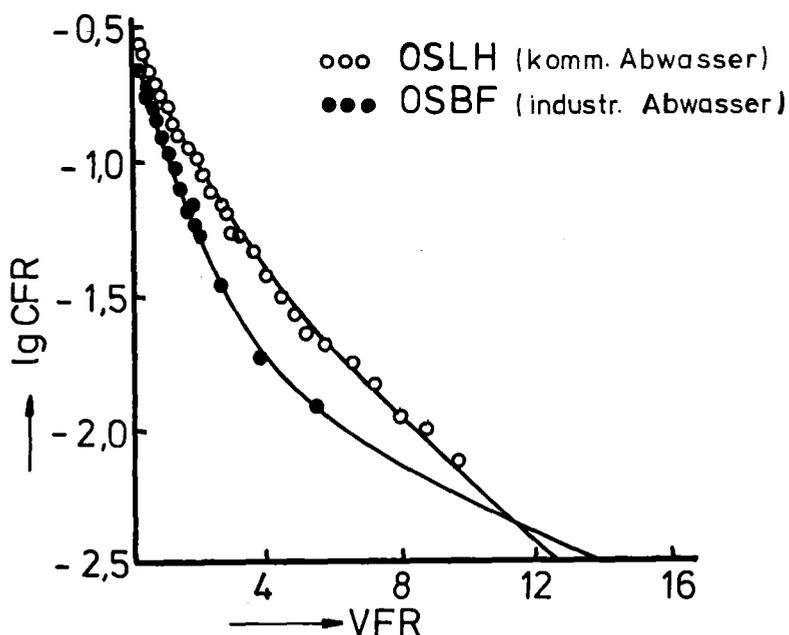


ABBILDUNG 13 UM2-Diafiltrationskurve von organischen Säuren aus biologisch behandelten Abwässern

TABELLE 6 UM2-Diafiltrationskonstanten von organischen Säuren aus dem Nachklärbeckenablauf zweier Kläranlagen

	Leopoldshafen OSL (ALEAKLHUM2S154)	industriell-kommunale Kläranlage OSB (ALEAKBFUM2K)
A 1 (%)	26,6 + 1,2	20,6 ± 1,8
KP1	1	1
A 2 (%)	17,3 + 8,9	39,2 ± 4,1
KP2	0,15 + 0,13	0,40 ± 0,04
A 3 (K3=0) (%)	56,1 + 10,1	40,2 ± 3,7
St.-abwg. CFR	0,043	0,048
ΔSR	0,018	0,01
M (A1)	130	< 130
M (A2)	420	300

6.5 Zur Frage der realen Existenz der festgestellten Komponenten

Alle hier untersuchten "organischen Säuren" aus Wasser zeigen eine Diafiltrationskurve, die sich an eine Diafiltrationsbeziehung für zwei, die Membran passierende Komponenten angleichen läßt.

In keinem Fall ergaben sich Hinweise, daß zur Beschreibung der Messwerte mehr als zwei, bzw. unter Zurechnung des nicht diafiltrierbaren Anteils, drei Komponenten angenommen werden müssen.

Die ein Fehlerminimum liefernde Kurvenanpassung ist allerdings generell kein allein gültiger Beweis für die bei Ableitung der Anpassungsbeziehung angenommenen Species. Insofern ist die reale Existenz der drei Komponenten in den "organischen Säuren" noch fraglich. Sicher liegen nicht Gemische von wenigen Verbindungen vor.

Als weitere Prüfung auf die physikalische Relevanz der "Komponenten" wurde Ligninsulfonsäure LSR im Hochdruckchromatographen an "controlled pore glass" mit 1011 Å-Porendurchmesser getrennt, wobei sich, wie Abbildung 14 zeigt, eine chromatographische Kurve mit deutlich drei Komponenten ergibt. Ein ähnliches Bild ergibt Huminsäure und Rheinwasser-ALAMIN-

Extrakt. Die durch Angleichsrechnung sich ergebenden Komponenten der Diafiltration sind also mehr als nur eine mathematische Fiktion. Ein direkter Vergleich über die Molekulargewichte oder den Mengenanteil zwischen Diafiltration und hochdruckchromatographischer Analyse ist zur Zeit nicht möglich, da für diese noch keine ausreichend genaue Eichung möglich war und als Konzentrationssignal nur die UV-Extinktion zur Verfügung steht.

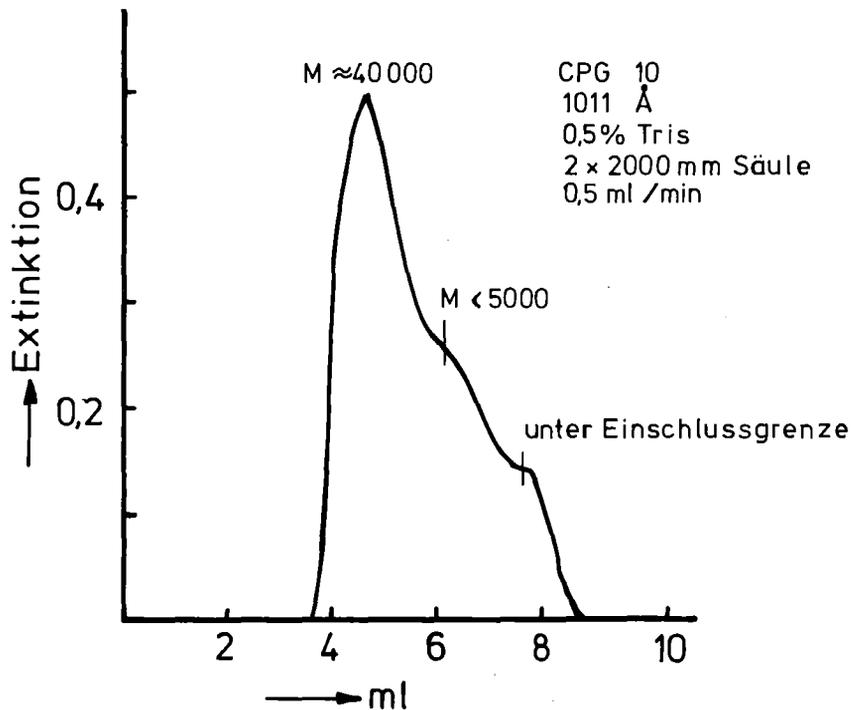


ABBILDUNG 14 Chromatographische Auftrennung von Ligninsulfonsäure an "controlled pore glass"

Das Vorliegen mehrerer, im Prinzip voneinander trennbaren Komponenten in Huminsäure und Ligninsulfonsäure läßt sich ebenso an Ergebnissen anderer Autoren zeigen, wenn auch diese ihre Ergebnisse nicht dahingehend interpretiert haben.

So zeigen Huminsäure-Gelfiltrationskurven von GJESSING (5,16), die an Sephadex G25 erhalten wurden, deutlich drei Peaks, das heißt drei Komponenten. Man kann aus seinen Messdaten ferner erkennen, daß bei der Diafiltration über eine UM2-Membran die eine Komponente ganz, die andere zum Teil und die dritte gar nicht entfernt wird. Die von ihm ermittelten DOC-Anteile in der Reihenfolge steigenden Molekulargewichtes sind 23 %, 44 % und 33 %. Die mittlere Fraktion entspricht etwa der bei HSR festgestellten Komponente 2. Für diese berechnet man, daß sie bei den experimentellen Bedingungen von GJESSING zu ca. 10 % entfernt worden wäre, sein Resultat ist 16 %. HALL + LEE (15) haben bei Gewässerhumini-

säure durch Gelchromatographie drei Haupt- und mehrere Nebenfraktionen erhalten; die letzteren durch nochmalige Auftrennung der Hauptfraktionen.

Bei Ligninsulfonsäure erhielten BARDNY + GUBA (14) durch fraktionierte Fällung zwei Fraktionen mit Molekulargewicht 800 ± 100 bzw.

6000 ± 800 . FORS + STENDLUND (13) wiesen gelchromatographisch mehrere Komponenten mit Molekulargewichten zwischen 3.300 und 126.000 nach.

Diese Befunde lassen kaum einen Zweifel mehr, daß sich aus den organischen Säuren des Wassers voneinander durch das Molekulargewicht abgegrenzte Fraktionen abtrennen lassen. Ob es sich dabei um Komponenten mit einer engen Molekulargewichtsverteilung oder um durch die Trennmethode bedingte Fraktionen handelt, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Auf jeden Fall aber stellen diese "Komponenten" ein Charakteristikum der betreffenden "organischen Säuren" dar.

7. Bestimmung des hochmolekularen Anteils durch "vollständige Auswaschdiafiltration"

Die Diafiltration wird bisher in der Wasseranalyse überwiegend mit der Vorstellung eingesetzt, den hochmolekularen Anteil der organischen Stoffe dadurch zu bestimmen, daß aus der Mischung alle diafiltrierbaren Stoffe ausgewaschen werden können. Dazu wird über eine UM2-Membran diafiltriert bis im Filtrat kein DOC mehr messbar ist; das bedeutet praktisch bis zu einem DOC von $< 1 \text{ mg/l}$. Das dafür erforderliche Filtratvolumen wurde nicht konstant gehalten, zumeist auch nicht extra gemessen. Die Restkonzentration in der Diafiltrationskammer gilt als "Hochmolekularer Anteil". Es wird angenommen, daß das Molekulargewicht der Stoffe im Retentat über der vom Membranhersteller angegebenen Trenngrenze liegt, im Fall der UM2-Folie also größer als 1000 ist.

Mit den in dieser Arbeit gemessenen Membraneichwerten läßt sich ausrechnen, wie groß der Restanteil in der Kammer für ein bestimmtes Filtratvolumen als Funktion des Molekulargewichtes ist. Für drei verschiedene Filtratvolumina ist das in Abbildung 15 dargestellt. Man erkennt, daß eine auch nur annähernd genaue Trenngrenze nicht gegeben ist. Der Bereich zwischen 10 und 90 % Rückhaltung erstreckt sich von $M = 350$ bis $M = 850$ bei $VFR=10$. Würde man einen reinen Stoff vom Molekulargewicht 500 dialysieren, so fände man

- bei $VFR = 5$: 67 % "Hochmolekulares"
- bei $VFR = 10$: 46 % "Hochmolekulares"
- bei $VFR = 20$: 21 % "Hochmolekulares"

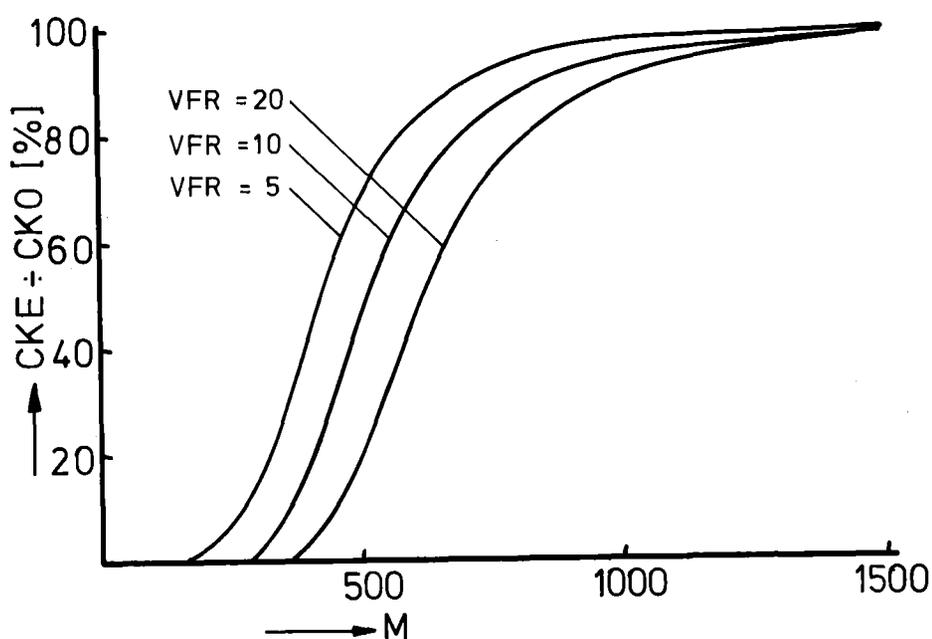


ABBILDUNG 15 Restkonzentration bei der Diafiltration als Funktion des Molekulargewichtes.

Bei Mischungen mit etwa gleichen Anteilen im gesamten Bereich $M = 100$ bis 1000 oder wenn reine Stoffe im Molekulargewichtsbereich 400 bis 800 eine Hauptkomponente sind, führt das Verfahren zu grob falschen Vorstellungen von der molekulargewichtsmäßigen Zusammensetzung der organischen Substanz. Man müßte ein Filtratvolumen von 50 bis 100 Kammervolumina anwenden. Grundsätzlich kann man nie sicher sein, daß bei einem bestimmten Filtratvolumen alle diafiltrierbaren Komponenten quantitativ ausgewaschen sind. Ein einwandfreies Bild der Zusammensetzung erhält man nur durch Messen und Auswerten der Diafiltrationskurve.

Das "vollständige" Auswaschen liefert jedoch in vielen Fällen ein annähernd richtiges Bild. Für die hier untersuchten Substanzen findet man z.B. bei $VFR=10$:

	"Hochmolekulares" nach Filtratvolumen $VFR = 10$	Nicht diafiltrier- barer Anteil aus Diafiltrationskurve
HSH	51 %	48,0 %
OSS (Sipplingen)	75 %	74,0 %
OSD (Dreilägerb.-tsp.)	66 %	64,2 %
OSR (Rheinwasser)	80 %	79,6 %
OSL (Leopoldshafen)	60 %	56,1 %
OSB (ind.-Kläranl.)	43 %	40 %
LSR	91 %	79,5 %

Der Einfluß der Filtratmenge auf das Ergebnis eines Auswaschversuches sei am Beispiel der HSH demonstriert:

VFR	2	5	10	20	∞
% im Retentat :	70	60	51	50	48

Bei $VFR=5$ ist das Ergebnis noch um 12% falsch, bei $VFR10$ um 3% und bei $VFR=20$ um 2% .

Bei Ligninsulfonsäure sind selbst bei $VFR=20$ im Retentat noch 87% der Substanz, der hochmolekulare, nicht diafiltrierbare Anteil beträgt jedoch 78% . Grund für diese Schwierigkeit ist der kleine Permeationskoeffizient der zweiten Komponente der Ligninsulfonsäure.

Man kann also den hochmolekularen Anteil als Retentatkonzentration nach $VFR=10$ annähernd bestimmen, wenn nicht Komponenten mit $KP < 0,05$ vorliegen. Das bedeutet, daß man zur Anwendung der Methode eine Information über die wahrscheinlichen Permeationskoeffizienten der diafiltrierbaren Komponenten haben muß. Diese kann man im Prinzip dadurch gewinnen, daß man das letzte Filtrat misst. Wenn $CFRE$ kleiner als $0,005$ ist, ist der Fehler d.h. die Differenz von $CKR(E)$ und $CKR(\infty)$ nicht bedeutend, bei $CFRE > 0,01$ ist Vorsicht geboten.

Die Definition einer Trenngrenze bei dieser Arbeitsweise ist exakt nicht möglich, sondern nur in der Art einer "Vereinbarung". Diese hängt zunächst davon ab, wann man eine Substanz als "vollständig" zurückgehalten ansieht. Wenn man das bei 95% Verbleib im Retentat als gegeben betrachtet, so ergibt sich die Trenngrenze "M(TG)" bei der UM2-Membran (!) wie folgt

$$\begin{aligned} CKR &= e^{-KP(TG) \cdot VFR} \\ 0,95 &= e^{-KP(TG) \cdot 10} \\ KP(TG) &= 0,005 \\ M(TG) &= 1000 \\ &===== \end{aligned}$$

Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, daß beim Vorliegen eines Stoffes mit Molekulargewicht 400 bis 800 die Interpretation des Ergebnisses eines Auswaschversuches mit "der Anteil von Stoffen mit einem Molekulargewicht größer als 1000 beträgt $CKR(10)\%$ " falsch ist.

Es erscheint wissenschaftlich einwandfreier, auf eine Nennung der Trenngrenze bei dem Auswaschversuch zu verzichten und das Ergebnis als "Anteil der durch eine UM2-Membran nicht diafiltrierbaren Stoffe" anzugeben.

Als Symbole schlagen wir vor

diafiltrierbarer Anteil	AF10(UM2)
nicht diafiltrierbarer Anteil	AN10(UM2)

Diese Nomenklatur ließe sich auf beliebige andere Membranen übertragen. Bei der Mehrstufenfraktionierung sind in der Klammer die beiden begrenzenden Membranen anzugeben; z.B. AN10(UM2/PM10).

8. Beschreibung der Diafiltrationsrechenprogramme

Die Rechenprogramme sind für die Ermittlung der Komponentenanteile A sowie der Permeationskoeffizienten KP aus der Diafiltrationskurve einer kontinuierlichen Auswasch-Diafiltration nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme konzipiert. Sie decken die wichtigsten vorkommenden Fälle von Stoffen verschiedener Permeationskoeffizienten ab. Erforderliche Messdaten sind VFT, CFT, VKA, VKO, VKE, CKA, CKE. Es wird eine APL-Angleichsfunktion für nichtlineare Zusammenhänge verwendet, die Schätzwerte der zu berechnenden Konstanten für den Beginn der iterativen Berechnung benötigt.

Die Standardfehler der Konstanten A und KP werden aus den Differentialquotienten $dCFR/dA$ bzw. $dCFR/dKP$ berechnet.

Man kann direkt an die Diafiltrationsgleichung angleichen oder an ihre logarithmierte Form. Letzteres ergibt manchmal eine bessere Berücksichtigung der Messpunkte niedriger Filtratkonzentration.

Die Angleichsprogramme werden generell in der folgenden Form aufgerufen

(Steuervektor X) Programmname Messdatenvariable

Der Steuervektor besteht aus mehreren Komponenten:

1. Rechensteuerzahl T

T = 0 Angleichsrechnung ohne (!) Ausdruck

T = 1 Angleichsrechnung mit Ausdruck der Konstanten

T = 2 wie T = 1, zusätzlich Ausdruck der Dialyseansatzdaten CKA, CVA usw.

T = 3 wie T = 2, zusätzlich Ausdruck der Messdaten

T = 0 wie T = 1,2,3, jedoch wird kein Angleich ausgeführt, sondern es wird nur mit den Schätzwerten gerechnet.

2. Diagrammsteuerzahl D

D = 0 keine Diagramm

D = 1 Fineplot-Diagramm $\lg(CFR) = f(VFR)$

3. Angleichssteuerzahl L

L = 0 Angleich an Diafiltrationsbeziehung
 $CFR = f(VFR)$

L = 1 Angleich an die logarithmierte Form
 $\lg(CFF) = f \lg(VFR)$

4. Ausgangswerte der durch Angleich zu ermittelnden Konstanten in der Reihenfolge, wie sie in der betreffenden Diafiltrationsbeziehung stehen.

Für den Anteil einer nicht diafiltrierbaren Komponente, die nach $A(i) = 1 - A(K)$ berechnet wird, ist kein Schätzwert angegeben.

Die Messdatenvariable ist eine dreispaltige Matrix mit

Spalte 1 : Voluminkremente VFR in Liter

Spalte 2 : Filtratkonzentrationen CFR in Liter⁻¹

Spalte 3 : Auf Platz 1 bis 5 müssen die Dialyseansatzdaten in der Reihenfolge VKA, VKO, VKE, CKA, CKE stehen, auf den weiteren Plätzen stehen zweckmäßig Nullen.

Beispiel eines Aufrufs für vollständigen Ausdruck und nichtlogarithmischen Angleich

(3 1 0 0.05 02 0.02) DA1AKAO LSRUM2K94

Bei Diafiltrationskurven mit zwei Ästen ist es meist zweckmäßig, zunächst jeden separat nach der einfachen Einkomponenten-Diafiltrationsgleichung auszuwerten (Programm DAK) und die so erhaltenen Konstanten als Ausgangswerte für die Mehrkomponentenrechnung zu benutzen.

8.1 Programm DAK (eine reine, diafiltrierbare Komponente)

Dieses Programm berechnet aus den Daten einer Diafiltration die Konstanten A1 und den Permeationskoeffizienten K1 der Gleichung

$$CFR = A1 \cdot e^{-K1 \cdot VFR}$$

8.2 DAKAO (zwei Komponenten, davon eine diafiltrierbar)

Für ein Gemisch aus einer mit KP1 permeierenden und einer völlig zurückgehaltenen Komponente. Angleichsfunktion

$$CFR = A1 \cdot KP1 \cdot e^{-KP1 \cdot VFR}$$

$$A2 = 1 - A1$$

A1 und A2 sind die relativen Anteile der Komponenten.

8.3 DA1AK (zwei Komponenten, beide diafiltrierbar)

Manche Substanzen enthalten niedermolekulare Komponenten, welche die Membran unverzögert passieren. Die Diafiltrationskurve weist zwei Äste auf. Der erste hat Steigung 1 ($KP1 = 1$) und erst der zweite repräsentiert die Steigung der verzögert permeierenden Komponente.

Das Programm DA1AK berechnet die Konstanten der folgenden Gleichung:

$$CFR = A1 \cdot e^{-VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$$

wobei der erste Term die Komponente mit Permeationskoeffizient $KP1=1$ und der zweite Term die Komponente mit Permeationskoeffizient $0 < KP2 < 1$ repräsentiert. $A1$ und $A2$ sind die relativen Anteile der beiden Komponenten. Ihre Summe sollte 1 sein, stärkere Abweichungen davon deuten auf die Anwesenheit völlig zurückgehaltener Komponenten hin.

Dieses Programm ist insbesondere bei der Auswertung von Diafiltrationskurven von verunreinigten Eichsubstanzen nützlich.

8.4 DAKAK (zwei Komponenten, beide diafiltrierbar)

Dieses Programm ist für Gemische bestimmt, welche zwei Komponenten mit Permeationskoeffizienten $0 < KP < 1$ enthalten. Angleichfunktion

$$CFR = A1 \cdot KP1 \cdot e^{-KP1 \cdot VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$$

Die Größen $A1$ und $A2$ sind wieder die relativen Anteile der beiden Komponenten. Ihre Summe sollte 1 sein, s.u. DA1AK.

8.5 DA1AKAO (drei Komponente, zwei davon diafiltrierbar)

Dieses Programm ist für Dreikomponentengemische mit den Permeationskoeffizienten $KP1=1$, $0 < KP2 < 1$, $KP3=0$ bestimmt, d.h. für die dritte Komponente wird vollständige Zurückhaltung angenommen. Es verwendet die Angleichsfunktion

$$CFR = A1 \cdot e^{-VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$$

$$A3 = 1 - A1 - A2$$

8.6 DAKAKAO (drei Komponenten, zwei davon diafiltrierbar)

Dieses Programm ist für Dreikomponentengemische mit den Permeationskoeffizienten $0 < KP1, KP2 < 1$ und $KP3=0$ bestimmt. Angleichsfunktion

$$CFR = A1 \cdot KP1 \cdot e^{-KP1 \cdot VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$$

8.7 Programm DELIA und DELIE

Vielfach sind die ersten Filtratfraktionen verdünnt, weil sich in der Auslaufleitung der Dialysekammer noch Wasser befand. Gelegentlich findet man überhöhte Konzentrationen, weil die Kammerdichtung von der Montage her noch nicht fest anlag. Mit Hilfe des Programmes DELIA kann man eine beliebige Zahl von Anfangszeilen der Messdatenvariable bei der Angleichsrechnung eliminieren. Dabei bleiben die Dialyseansatzdaten in Spalte 3 erhalten, jedoch wird CKA wie folgt umgerechnet.

$$CKA(NEU) = CKA(ALT) - \frac{\sum \Delta VFT \cdot CFT}{VKA}$$

Die Konzentration der letzten Permeatfraktion ist oft sehr niedrig und die Messwerte streuen stark. Das kann bei der Ausgleichsrechnung zu Schwierigkeiten führen. Mit DELIE kann man eine beliebige Anzahl von Endzeilen der Messdatenvariablen für die Angleichsrechnung eliminieren.

Beide Programme drucken die Zeilennummern der gestrichenen Zeilen aus und erzeugen eine neue Messdatenmatrix, die mindestens 5 Zeilen enthalten muß, damit die fünf Dialyseansatzdaten in Spalte 3 untergebracht werden können. Würden durch die Streichung weniger als 5 Zeilen in der Messdatenmatrix übrig bleiben, so wird eine Fehlermeldung ausgedruckt und die Operation nicht ausgeführt.

Die neue Messdatenmatrix (Messdatenvariable) ist als globale Variable Y1 verfügbar. Die alte Messdatenvariable wird nicht verändert!

Der Aufruf besteht aus 1. Steuervektor, 2. Programmname und 3. Datenvariable:

(X1, X2) DELIA bzw. DELIE Messdatenvariable

Der Steuervektor enthält

1. Komponente (X1) mit "0" ein explizites Ergebnis
mit "1" kein explizites Ergebnis
In Kombination mit einem Auswertprogramm ist "0" zu verwenden.
Die korrigierte Messdatenvariable ist als globale Variable Y1 verfügbar.
2. Komponente (X2) Anzahl der zu eliminierenden Datenpaare.
Es werden die X2 vorderen oder hinteren Datenpaare eliminiert.

Bei Verwendung in Kombination mit einem Auswertprogramm tritt der DELIA- bzw. DELIE-Aufruf an die Stelle der Datenvariablen.

```
(2 10 0,05 0,2 0,02) DA1AKAO (0 2) DELIA LSRUM2K94
```

Man kann beide Eliminationsprogramme gleichzeitig verwenden:

```
(2 10 0,05 0,2 0,02) DA1AKAO (0 1) DELIE (0 2) DELIA LSRUM2K94
```

DELIA und DELIE kann man auch verwenden zum separaten Auswerten von Teilstücken einer Diafiltrationskurve.

8.8 DTAB-Datenausdrucksprogramm

Mit DTAB kann man eine Liste der Messdaten erzeugen, welche u.a. die Relativwerte CFR und CKR sowie die berechnete Retentatkonzentration CKR enthält. Diese drei Größen in "FINEPLOT" als Diagramm $\lg(\text{CFR}, \text{CKR}) = f(\text{VFR})$ ausgedruckt wurden.

Aufruf:

Steuerzahl	DTAB	Messdatenvariable
Steuerzahl = 1	nur	Messdatentabelle
Steuerzahl = 2	nur	Diagramm
Steuerzahl = 3		Messdatentabelle + Diagramm

8.9 Hilfsprogramme

Die o.g. Rechenprogramme verwenden die Hilfsprogramme DGRAF1, DGRAF2, DLGYGRAF, DMGRAF, DTAB1, DTAB3, DWEMA, PLOT PASSIV, DNONLIN1, NONLIN2. Zu jedem Rechenprogramm DAK usw. gehört ein Unterprogramm DAKF usw., welches mit der betreffenden Gleichung aus VFR einen Wert von CFR berechnet. Das Programm POSITIV wird beim Ausdrucken eines Diagrammes in DLGYGRAF aufgerufen und bewirkt die Streichung von CFR,VFR-Wertepaaren mit negativem Zahlenwert vor der Berechnung von $\lg\text{CFR}$!

8.10 Programmlisten

Im folgenden sind die Listen der APL-Programme zum Teil mit Erläuterungen abgedruckt.

9. TABELLEN UND PROGRAMMLISTEN

9.1	Analysen der untersuchten organischen Säuren	49
9.2	Ergebnisdrucke	
	Ligninsulfonsäure, UM2	50
	Ligninsulfonsäure, UM05	51
	Ligninsulfonsäure, PM10	52
	Ligninsulfonsäure, PM30	53
	Huminsäure, UM2	54
	Huminsäure, UM05	55
	Organische Säuren Sipplingen OSS, UM2	56
	Organische Säuren Dreilägerbachtalsperre OSD, UM2	57
	Organische Säuren Rhein-Wiesbaden OSR, UM2	58
	Organische Säuren Ablauf Kläranlage Leopoldshafen OSL, UM2	59
	Organische Säuren Ablauf Kläranlage BF OSB, UM2	60
9.3	Programmlisten	
	DAK, DAKF	61
	DAKAO, DAKOAF	62
	DA1AK, DA1AKF	63
	DAKAK, DAKAKF	64
	DA1AKAO, DA1AKAOF	65
	DAKAKAO, DAKAKOF	66
	DELTA, DELIE, DWEMA, DGRAF2	67
	DTAB, DGRAF1	68
	DGLYGRAF, DMGRAF, POSITIV, DTAB1, DTAB3	69
	DNONLIN1, NONLIN2, NONLIN3	70

Anmerkung: In den Programmlisten und den Messwerttabellen ist der Permeationskoeffizient mit K1, K2 usw. bezeichnet.
"SIGMA CFR" bedeutet den mittleren quadratischen relativen Fehler (Standardabweichung) von CFR. In der Tabelle "Konstanten" ist als obere Zahl der Zahlenwert der Konstanten und als untere Zahl die Standardabweichung angegeben.

TABELLE A1 Analysendaten

Substanz	% C	% H	% N	% S	% Glührückstand
Ligninsulfonsäure LSR	45,7	4,6	<0,5	7,5	3,6
Huminsäure HSH	42,7	3,7	0,3	5,7	2,2
Sipplingen OSS	43,3	3,8	1,8	-	3,9
Dreilägerb.-Talsp. OSD	49,3	-	0,8	1,0	1,0
Rhein-Wiesbaden OSR	42,6	4,2	1,1	6,1	<1
Leopoldshafen OSL	36,8	3,5	0,8	1,0	27,0
ind.-komm.Kläranl. OSB	nicht in Substanz isoliert				

Messwerttabelle Ligninsulfonsäure, UM2

(3 0 1 0.05 0.2 0.02) DA1AKA0 LSRUM2K94

DA1AKA0

LOG-ANGLEICH FUER $CFR = A1 \times 1 \times E \times (-VFR) + A2 \times K2 \times E \times (-K2 \times VFR)$
 $A3 = 1 - (A1 + A2)$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....:	.200	2800.000
ANFAANGSWERTF VKO,CKO.....:	.233	2403.433
ENDWERTE VKE,CKE.....:	.233	1950.000
GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....:	12.530	
ZAHL DER MESSWERTE.....:	43.000	
BILANZ $1 - (SKE + SFE) \div SKA$:	.008	

KONSTANTEN

A1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.04342	.16104	.03238	.79554	
.00061	.02384	.00565	.02445	.09071

MESSWERTE

I	VVFT	CFT	VFR	CFR	CFRB	1 - CFR ÷ CFRB
1	.01380	110.000	.02961	.04577	.04737	.03373
2	.01500	112.000	.09142	.04660	.04483	.03952
3	.01520	110.000	.15622	.04577	.04233	.08120
4	.01500	100.000	.22103	.04161	.03999	.04046
5	.01500	93.500	.28541	.03890	.03781	.02896
6	.01490	89.500	.34957	.03724	.03577	.04109
7	.01490	83.000	.41352	.03453	.03386	.01986
8	.01510	79.000	.47790	.03287	.03206	.02524
9	.01550	74.000	.54356	.03079	.03034	.01487
10	.01560	69.000	.61030	.02871	.02870	.00034
11	.01580	66.000	.67768	.02746	.02715	.01140
12	.01600	63.000	.74592	.02621	.02569	.02052
13	.01620	60.000	.81502	.02496	.02430	.02738
14	.01600	56.000	.88412	.02330	.02300	.01285
15	.01640	53.000	.95365	.02205	.02179	.01210
16	.01640	49.500	1.02403	.02060	.02064	.00213
17	.01650	47.000	1.09464	.01956	.01956	.00049
18	.01660	45.000	1.16567	.01872	.01856	.00896
19	.01650	42.000	1.23670	.01748	.01762	.00808
20	.01670	40.000	1.30794	.01664	.01674	.00574
21	.03380	37.200	1.41631	.01548	.01552	.00243
22	.03410	33.000	1.56202	.01373	.01406	.02370
23	.03470	29.500	1.70966	.01227	.01279	.04035
24	.03480	26.000	1.85880	.01082	.01168	.07364
25	.03510	25.500	2.00880	.01061	.01071	.00948
26	.03520	23.700	2.15966	.00986	.00987	.00111
27	.03480	20.500	2.30987	.00853	.00915	.06777
28	.03440	18.700	2.45837	.00778	.00853	.08802
29	.03420	17.500	2.60558	.00728	.00800	.08983
30	.03410	16.500	2.75215	.00687	.00754	.08950
31	.05130	15.000	2.93541	.00624	.00705	.11448
32	1.50000	11.000	6.26438	.00458	.00434	.05459
33	.91000	8.500	11.43605	.00354	.00360	.01795
34	1.45000	8.500	16.50043	.00354	.00306	.15720
35	.77000	6.000	21.26438	.00250	.00262	.04690
36	1.00000	6.000	25.06266	.00250	.00232	.07783
37	.87000	5.000	29.07554	.00208	.00203	.02283
38	.72000	4.500	32.48755	.00187	.00182	.02808
39	.80000	5.000	35.74936	.00208	.00164	.26957
40	.72000	4.000	39.01116	.00166	.00147	.12880
41	.74500	3.500	42.15494	.00146	.00133	.09354
42	1.07500	3.000	46.06052	.00125	.00117	.06368
43	1.26000	1.500	51.07124	.00062	.00100	.37447

Messwerttabelle Ligninsulfonsäure, PM10

(3 0 1 0.25 0.1 0.05) DA1AKAO (0 2) DELIA LSRPM10796

NEUE MESSWERTMATRIX Y1 IST OHNE MESSPUNKTE : 1 2

CKA[ALT] : 2225.0000

CKA[NEU] : 2173.5000

DA1AKAO

$$\text{LOG-ANGLEICH FUER } \text{CFR} = A1 \times K1 \times E * (-VFR) + A2 \times K2 \times E * (-K2 \times VFR)$$

$$A3 = 1 - (A1 + A2)$$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....:	.150	2173.500
ANFAHGSWERTE VKO,CKO.....:	.100	3260.250
ENDWERTE VKE,CKE.....:	.100	1925.000
GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....:	1.765	
ZAHL DER MESSWERTE.....:	50.000	
BILANZ 1-(SKE+SPK)÷SKA.....:	.074	

KONSTANTEN

A1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.23386	.12214	.16206	.64399	
.01281	.03612	.09974	.04894	.10520

MESSWERTE

I	ΔVFT	CFT	VFR	CFR	CFRB	1-CFR÷CFRB	
1	.01270	610.000	.06350	.18710	.23907	.21736	.20802
2	.01420	575.000	.19800	.17637	.21102	.16423	.17344
3	.01250	553.000	.33150	.16962	.18664	.09118	.20985
4	.01350	500.000	.46150	.15336	.16578	.07491	.12086
5	.01350	450.000	.59650	.13803	.14677	.05956	.02699
6	.01300	405.000	.72900	.12422	.13040	.04738	.00358
7	.01250	375.000	.85650	.11502	.11654	.01301	.00292
8	.01350	313.000	.98650	.09600	.10407	.07752	
9	.01330	295.000	1.12050	.09048	.09277	.02469	
10	.01330	265.000	1.25350	.08128	.08292	.01981	
11	.01340	243.000	1.38700	.07453	.07423	.00404	
12	.01350	223.000	1.52150	.06840	.06654	.02793	
13	.01280	202.000	1.65300	.06196	.05992	.03399	.00460
14	.01340	185.000	1.78400	.05674	.05411	.04877	.00429
15	.01260	170.000	1.91400	.05214	.04901	.06397	.00368
16	.01350	152.000	2.04450	.04662	.04448	.04806	.00368
17	.01310	143.000	2.17750	.04386	.04041	.08538	.00368
18	.01300	134.000	2.30800	.04110	.03688	.11452	.00368
19	.01290	120.000	2.43750	.03681	.03377	.08994	.00368
20	.01300	110.000	2.56700	.03374	.03101	.08800	.00368
21	.01300	102.000	2.69700	.03129	.02855	.09583	.00368
22	.01280	93.000	2.82600	.02853	.02638	.08143	.00368
23	.01270	87.000	2.95350	.02669	.02446	.09084	.00368
24	.01260	80.000	3.08000	.02454	.02276	.07790	.00368
25	.01260	75.000	3.20600	.02300	.02125	.08260	.00368
26	.01250	71.000	3.33150	.02178	.01989	.09464	.00368
27	.01280	67.000	3.45800	.02055	.01867	.10088	.00368
28	.02560	60.000	3.65000	.01840	.01703	.08037	.00368
29	.02580	53.000	3.90700	.01626	.01521	.06880	.00368
30	.02570	50.000	4.16450	.01534	.01371	.11835	.00368
31	.02590	43.000	4.42250	.01319	.01247	.05732	.00368
32	.02580	40.000	4.68100	.01227	.01144	.07265	.00368
33	.02570	36.000	4.93850	.01104	.01057	.04496	.00368
34	.02580	33.000	5.19600	.01012	.00982	.03041	.00368
35	.02550	30.000	5.45250	.00920	.00918	.00205	.00368
36	.02540	28.000	5.70700	.00859	.00863	.00451	.00368
37	.02510	26.000	5.95950	.00797	.00814	.02017	.00368
38	.03800	24.000	6.27500	.00736	.00760	.03141	.00368
39	.03820	21.500	6.65600	.00659	.00703	.06219	.00368
40	.03850	19.000	7.03950	.00583	.00653	.10760	.00368
41	.01290	16.000	7.29650	.00491	.00623	.21175	.00368

Messwerttabelle Ligninsulfonsäure, PM30

(3 0 1 0.2 0.1 0.2) DA1AKAO LSRPM301396

DA1AKAO
 LOG-ANGLEICH FUER $CFR = A1 \times 1 \times E \times (-VFR) + A2 \times K2 \times E \times (-K2 \times VFR)$
 $A3 = 1 - (A1 + A2)$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....: .150 2100.000
 ANFAUGSWERTE VKO,CKO.....: .123 2560.976
 ENDWERTE VKE,CKE.....: .123 1565.000
 GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....: 2.317
 ZAHL DER MESSWERTE.....: 33.000
 RILANZ $1 - (SKE + SFE) \div SKA$: .004

KONSTANTEN

A1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.27549	.12401	.21064	.60050	
.00742	.01347	.05388	.02089	.08529

MESSWERTE

I	ΔVFT	CFT	VFR	CFR	CFRB	$1 - CFR \div CFRB$
1	.02400	666.000	.09756	.26006	.27547	.05596
2	.02030	600.000	.27764	.23429	.23334	.00405
3	.01250	526.000	.41098	.20539	.20661	.00588
4	.01320	463.000	.51545	.18079	.18797	.03817
5	.01330	430.000	.62317	.16790	.17064	.01602
6	.01050	377.000	.71992	.14721	.15655	.05968
7	.02050	345.000	.84593	.13471	.14009	.03835
8	.02050	303.000	1.01260	.11831	.12118	.02367
9	.01330	270.000	1.15000	.10543	.10773	.02139
10	.01360	250.000	1.25935	.09762	.09823	.00622
11	.02680	215.000	1.42358	.08395	.08571	.02046
12	.02670	187.000	1.64106	.07302	.07187	.01598
13	.02710	157.000	1.85976	.06130	.06055	.01243
14	.02690	135.000	2.07927	.05271	.05130	.02757
15	.02710	117.000	2.29878	.04569	.04375	.04425
16	.02690	100.000	2.51829	.03905	.03757	.03927
17	.02690	85.000	2.73699	.03319	.03252	.02066
18	.02680	77.000	2.95528	.03007	.02836	.06017
19	.02680	69.000	3.17317	.02694	.02492	.08103
20	.02680	61.300	3.39106	.02394	.02206	.08483
21	.06660	50.000	3.77073	.01952	.01815	.07564
22	.06650	39.000	4.31179	.01523	.01423	.07036
23	.06730	30.000	4.85569	.01171	.01154	.01531
24	.06610	25.000	5.39797	.00976	.00963	.01411
25	.06610	22.500	5.93537	.00879	.00821	.07000
26	.06600	17.000	6.47236	.00664	.00711	.06612
27	.13170	14.000	7.27602	.00547	.00583	.06269
28	.13150	11.000	8.34593	.00430	.00457	.05986
29	.12920	8.500	9.40569	.00332	.00363	.08441
30	.12840	7.000	10.45285	.00273	.00290	.05659
31	.26010	4.500	12.03211	.00176	.00207	.15251
32	.26460	3.000	14.16504	.00117	.00132	.11399
33	.44240	2.500	17.03902	.00098	.00072	.35276

Messwerttabelle Huminsäure, UM2

(3 0 1 0.3 0.7 0.3 0.1) DAKAKAO (0 1) DELIA HSHUM2K95

NEUE MESSWERTMATRIX Y1 IST OHNE MESSPUNKTE : 1

CKA[ALT] : 480.0000

CKA[NEU] : 470.6725

DAKAKAO

LOG-ANGLEICH FUER $CFR = A1 \times K1 \times E * (-K1 \times VFR) + A2 \times K2 \times E * (-K2 \times VFR)$

$A3 = 1 - A1 - A2$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....:	.200	470.672
ANFANGSWERTE VKO,CKO.....:	.236	398.875
ENDWERTE VKE,CKE.....:	.236	170.000
GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....:	3.404	
ZAHLE DER MESSWERTE.....:	47.000	
BILANZ $1 - (SKE + SFE) \div SKA$:	.088	

KONSTANTEN

A1	K1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.30239	.83031	.21710	.10407	.48051	
.02271	.03787	.05479	.06406	.07750	.09078

MESSWERTE

I	VVFT	CFE	VFR	CFR	CFRB	$1 - CFR \div CFRB$
1	.02000	102.000	.04237	.25572	.26489	.03462
2	.01880	103.000	.12458	.25823	.24870	.03829
3	.01650	97.000	.19936	.24318	.23490	.03527
4	.01560	91.500	.26737	.22940	.22306	.02839
5	.01390	80.000	.32987	.20056	.21275	.05728
6	.01380	77.000	.38856	.19304	.20354	.05156
7	.01360	75.000	.44661	.18803	.19485	.03501
8	.01350	74.000	.50403	.18552	.18665	.00607
9	.01340	71.500	.56102	.17925	.17889	.00203
10	.01300	68.000	.61695	.17048	.17162	.00663
11	.01310	67.000	.67225	.16797	.16475	.01959
12	.01290	65.500	.72733	.16421	.15820	.03799
13	.01300	62.500	.78220	.15669	.15197	.03107
14	.01290	59.000	.83708	.14792	.14601	.01306
15	.01280	56.500	.89153	.14165	.14035	.00923
16	.01270	54.000	.94555	.13538	.13498	.00294
17	.01250	52.000	.99894	.13037	.12991	.00355
18	.01260	49.000	1.05212	.12285	.12506	.01772
19	.01250	47.500	1.10530	.11908	.12042	.01111
20	.02510	44.000	1.18496	.11031	.11384	.03099
21	.02510	40.700	1.29131	.10204	.10568	.03451
22	.02510	39.700	1.39767	.09953	.09820	.01350
23	.02540	35.700	1.50466	.08950	.09130	.01970
24	.02500	33.500	1.61144	.08399	.08498	.01169
25	.02560	31.200	1.71864	.07822	.07916	.01184
26	.02530	29.800	1.82648	.07471	.07379	.01254
27	.02580	27.000	1.93475	.06769	.06884	.01668
28	.03840	26.000	2.07076	.06518	.06320	.03138
29	.05730	22.200	2.27352	.05566	.05585	.00346
30	.06600	19.200	2.53475	.04814	.04796	.00369
31	.08250	17.000	2.84936	.04262	.04036	.05589
32	.08380	16.000	3.20169	.04011	.03378	.18742
33	.08430	13.000	3.55784	.03259	.02869	.13603
34	.08640	11.000	3.91949	.02758	.02472	.11568
35	.05260	7.500	4.21398	.01880	.02216	.15158
36	.05240	7.200	4.43644	.01805	.02055	.12156
37	.05270	7.100	4.65911	.01780	.01916	.07085
38	.05240	6.700	4.88178	.01680	.01795	.06439
39	.05270	6.100	5.10445	.01529	.01691	.09541
40	.05250	7.500	5.32733	.01880	.01599	.17597
41	.05430	5.100	5.55360	.01279	.01517	.15724

.13191	.07187	.04483	.35328	.11106	.12486
.01444	.01380	.01312	.01037	.00677	.00516
.01254	.01479	.01254	.01404	.00752	.00451
5.78284	6.00869	6.27775	7.83347	11.60466	14.20000
5.000	5.900	5.000	5.600	3.000	1.800
.05390	.05270	.07430	.66000	1.12000	.10500
42	43	44	45	46	47

Messwerttabelle Huminsäure, UM05

(3 0 1 0.05 0.1 0.1) DA1AKAO (0 1) DELIA HSHUM05K101
 NEUE MESSWERTMATRIX Y1 IST OHNE MESSPUNKTE : 1
 CKA[ALT] : 132.0000
 CKA[NEU] : 131.6431
 DA1AKAO
 LOG-ANGLEICH FUER $CFR = A1 \times 1 \times E \times (-VFR) + A2 \times K2 \times E \times (-K2 \times VFR)$
 $A3 = 1 - (A1 + A2)$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....: .232 131.643
 ANFANGSWERTE VKO,CKO.....: .232 131.643
 ENDWERTE VKF,CKE.....: .232 110.000
 GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....: 1.171
 ZAHL DER MESSWERTE.....: 35.000
 BILANZ $1 - (SKE + SFF) \div SKA$: .062

KONSTANTEN

A1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.04620	.13928	.10111	.81452	
.00245	.04669	.04651	.04915	.05527

MESSWERTE

I	VVFT	CFT	VFR	CFR	CFRB	$1 - CFR \div CFRB$
1	.01250	7.300	.02694	.05545	.05902	.06041
2	.01250	7.300	.08082	.05545	.05658	.01996
3	.01300	7.000	.13578	.05317	.05423	.01941
4	.01320	7.000	.19224	.05317	.05193	.02390
5	.01330	6.800	.24935	.05165	.04974	.03856
6	.01320	6.100	.30647	.04634	.04766	.02774
7	.01300	5.800	.36293	.04406	.04571	.03622
8	.01340	6.100	.41983	.04634	.04386	.05651
9	.01340	5.800	.47759	.04406	.04208	.04711
10	.01320	5.300	.53491	.04026	.04040	.00351
11	.01320	5.100	.59181	.03874	.03883	.00226
12	.01330	5.300	.64892	.04026	.03733	.07840
13	.01330	4.600	.70625	.03494	.03591	.02698
14	.01340	5.100	.76379	.03874	.03456	.12095
15	.01330	4.400	.82134	.03342	.03328	.00427
16	.01340	4.100	.87888	.03114	.03207	.02885
17	.01330	4.000	.93642	.03039	.03092	.01737
18	.01320	3.900	.99353	.02963	.02984	.00729
19	.01370	3.600	1.05151	.02735	.02881	.05063
20	.02630	3.600	1.13772	.02735	.02736	.00056
21	.02650	3.500	1.25151	.02659	.02563	.03753
22	.02700	2.900	1.36681	.02203	.02404	.08372
23	.02610	2.900	1.48125	.02203	.02263	.02644
24	.02600	2.900	1.59353	.02203	.02137	.03061
25	.03910	2.700	1.73384	.02051	.01998	.02667
26	.03900	2.400	1.90216	.01823	.01851	.01526
27	.03900	2.200	2.07026	.01671	.01725	.03125
28	.03900	2.200	2.23836	.01671	.01616	.03437
29	.03950	1.700	2.40754	.01291	.01520	.15037
30	.03940	1.900	2.57759	.01443	.01436	.00504
31	.06480	1.900	2.80216	.01443	.01341	.07620
32	.12860	1.800	3.21897	.01367	.01202	.13776
33	.12600	1.400	3.76767	.01063	.01069	.00502
34	.12710	1.200	4.31315	.00912	.00972	.06252
35	.10640	1.200	4.81638	.00912	.00903	.00980

Messwerttabelle Organische Säuren Dreilägerbachtalsperre OSD, UM2

(3 0 0 0.4 0.6 0.1 0.1) DAKAKAO (0 1) DELIA ALEDTSUM2S66
 NEUE MESSWERTMATRIX Y1 IST OHNE MESSPUNKTE : 1
 CKA[ALT] : 141.0000
 CKA[NEU] : 139.2200
 DAKAKAO

$$\text{ANGLEICH FUER } \text{CFR} = A1 \times K1 \times E * (-K1 \times \text{VFR}) + A2 \times K2 \times E * (-K2 \times \text{VFR})$$

$$A3 = 1 - A1 - A2$$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....: .180 139.220
 ANFANGSWERTE VKO,CKO.....: .180 139.220
 ENDWERTE VKE,CKE.....: .180 90.000
 GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....: 2.230
 ZAHL DER MESSWERTE.....: 31.000
 BILANZ 1-(SKE+SFE)*SKA.....: -.017

KONSTANTEN

A1	K1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.14244	.73449	.25698	.24875	.60059	
.16902	.32591	.12836	.19642	.29738	.12002

MESSWERTE

I	VVFT	CFT	VFR	CFR	CFRB	1-CFR*CFRB
1	.01780	23.500	.04944	.16880	.16403	-.02907
2	.01790	21.000	.14861	.15084	.15540	.02936
3	.01800	20.500	.24833	.14725	.14727	.00014
4	.01820	19.000	.34889	.13647	.13958	.02223
5	.01830	19.500	.45028	.14007	.13231	-.05864
6	.01840	16.500	.55222	.11852	.12545	.05530
7	.01840	16.000	.65444	.11493	.11901	.03433
8	.01850	16.000	.75694	.11493	.11295	-.01747
9	.01870	16.000	.86028	.11493	.10722	-.07183
10	.01860	13.500	.96389	.09697	.10184	.04779
11	.01870	13.000	1.06750	.09338	.09678	.03515
12	.01880	12.500	1.17167	.08979	.09201	-.02414
13	.01900	12.500	1.27667	.08979	.08749	-.02622
14	.01900	12.000	1.38222	.08619	.08323	-.03562
15	.01910	10.500	1.48806	.07542	.07922	.04794
16	.01890	12.500	1.59361	.08979	.07546	-.18989
17	.01900	10.500	1.69889	.07542	.07193	-.04851
18	.01900	8.500	1.80444	.06105	.06860	.11005
19	.01890	10.000	1.90972	.07183	.06548	-.09694
20	.01900	8.500	2.01500	.06105	.06254	.02374
21	.03770	7.500	2.17250	.05387	.05845	.07832
22	.03740	6.500	2.38111	.04669	.05355	.12818
23	.03720	6.500	2.58833	.04669	.04921	.05118
24	.03710	6.000	2.79472	.04310	.04533	.04922
25	.03680	5.500	3.00000	.03951	.04186	.05625
26	.03680	5.500	3.20444	.03951	.03875	-.01958
27	.03690	5.500	3.40917	.03951	.03593	-.09955
28	.03710	5.500	3.61472	.03951	.03337	-.18402
29	.04580	4.500	3.84500	.03232	.03077	-.05036
30	.74500	1.500	6.04167	.01077	.01546	.30306
31	.77000	1.000	10.25000	.00718	.00505	-.42265

Messwerttabelle Organische Säuren Rhein-Wiesbaden OSR, UM2

(3 0 1 0.1 0.05 0.5) DA1AKAO ALEWVFUM2K96

DA1AKAO
 LOG-ANGLEICH FUER $CFR = A1 \times 1 \times E \times (-VFR) + A2 \times K2 \times E \times (-K2 \times VFR)$
 $A3 = 1 - (A1 + A2)$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....: .200 202.000
 ANFANGSWERTE VKO,CKO.....: .232 174.138
 ENDWERTE VKE,CKE.....: .232 130.000
 GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....: .916
 ZAHL DER MESSWERTE.....: 24.000
 BILANZ $1 - (SKE + SFE) \div SKA$: .056

KONSTANTEN

A1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.12286	.09545	.40505	.78169	
.03289	.01578	.29600	.04867	.08419

MESSWERTE

I	VVFT	CFT	VFR	CFR	CFRB	1 - CFR ÷ CFRB
1	.01620	26.000	.03491	.14931	.15676	.04755
2	.01490	25.000	.10194	.14356	.14805	.03029
3	.01650	24.000	.16961	.13782	.13979	.01405
4	.01650	22.500	.24073	.12921	.13164	.01850
5	.01650	21.200	.31185	.12174	.12402	.01834
6	.01620	20.200	.38233	.11600	.11694	.00802
7	.01600	18.900	.45172	.10853	.11040	.01690
8	.01590	19.000	.52047	.10911	.10432	-.04590
9	.01570	18.000	.58858	.10337	.09866	-.04768
10	.01530	17.300	.65539	.09935	.09344	-.06320
11	.01500	17.000	.72069	.09762	.08863	-.10142
12	.01500	16.900	.78534	.09705	.08415	-.15334
13	.02000	14.200	.86078	.08154	.07923	-.02921
14	.01950	13.000	.94591	.07465	.07407	-.00793
15	.01900	13.300	1.02888	.07638	.06940	-.10058
16	.01870	10.500	1.11013	.06030	.06514	.07441
17	.01850	9.800	1.19030	.05628	.06124	.08100
18	.01820	9.500	1.26940	.05455	.05764	.05358
19	.01790	8.200	1.34720	.04709	.05434	.13347
20	.01790	8.000	1.42435	.04594	.05128	-.10414
21	.08400	7.800	1.64397	.04479	.04360	-.02727
22	.16080	5.000	2.17155	.02871	.03005	.04447
23	.15910	4.100	2.86099	.02354	.01916	-.22863
24	.17310	2.000	3.57694	.01149	.01251	.08229

Messwerttabelle Organische Säuren Ablauf Kläranlage Leopoldshafen OSL, UM2

(3 0 1 0.3 0.2 0.1) DA1AKAO (0 1) DFLIA ALEAKLHUM2S154
 NEUE MESSWERTMATRIX Y1 IST OHNE MESSPUNKTE : 1
 CKA[ALT] : 934.0000
 CKA[NEU] : 924.4000
 DA1AKAO
 LOG-ANGLEICH FUER $CFR = A1 \times 1 \times E \times (-VER) + A2 \times K2 \times E \times (-K2 \times VER)$
 $A3 = 1 - (A1 + A2)$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....: .070 924.400
 ANFANGSWERTE VKO,CKO.....: .180 359.489
 ENDWERTE VKE,CKE.....: .180 220.000
 GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....: 1.135
 ZAHL DER MESSWERTE.....: 22.000
 RILANZ $1 - (SKE + SFE) \div SKA$: .018

KONSTANTEN

A1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.26605	.17278	.15491	.56117	
.01219	.08981	.13203	.10199	.04321

MESSWERTE

I	VVFT	CFE	VER	CFR	CFRB	1 - CFR ÷ CFRB
1	.01260	99.000	.03500	.27539	.28352	.02868
2	.01290	97.000	.10583	.26983	.26566	.01567
3	.01300	91.000	.17778	.25314	.24876	.01760
4	.01310	89.000	.25028	.24757	.23289	.06304
5	.01350	81.000	.32417	.22532	.21785	.03431
6	.01360	75.000	.39944	.20863	.20360	.02471
7	.01350	70.000	.47472	.19472	.19037	.02286
8	.01360	64.000	.55000	.17803	.17808	.00027
9	.01400	57.500	.62667	.15995	.16646	.03911
10	.02800	51.000	.74333	.14187	.15037	.05654
11	.02880	46.000	.90111	.12796	.13133	.02564
12	.02790	39.500	1.05861	.10988	.11502	.04471
13	.02820	34.000	1.21444	.09458	.10116	.06506
14	.02800	32.000	1.37056	.08902	.08921	.00223
15	.02800	28.500	1.52611	.07928	.07896	.00398
16	.02820	24.000	1.68222	.06676	.07010	.04763
17	.02850	25.000	1.83972	.06954	.06239	.11458
18	.02900	20.000	1.99944	.05563	.05566	.00051
19	.02900	19.000	2.16056	.05285	.04982	.06092
20	.14850	13.000	2.65361	.03616	.03647	.00852
21	.30120	7.000	3.90278	.01947	.01999	.02603
22	.28230	4.500	5.52361	.01252	.01244	.00648

Messwerttabelle Organische Säuren Ablauf Kläranlage BF OSB, UM2

(3 0 1 0.2 0.4 0.3) DA1AKAO (0 1) DELIA ALEAKBFUM2K

NEUE MESSWERTMATRIX Y1 IST OHNE MESSPUNKTE : 1

CKA[ALT] : 1001.0000

CKA[NEU] : 996.3391

DA1AKAO

LOG-ANGLEICH FUER $CFR = A1 \times 1 \times E * (-VFR) + A2 \times K2 \times E * (-K2 \times VFR)$
 $A3 = 1 - (A1 + A2)$

DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....:	.230	996.339
ANFANGSWERTE VKO,CKO.....:	.230	996.339
ENDWERTE VKE,CKE.....:	.230	420.000
GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....:	2.300	
ZAHLE DER MESSWERTE.....:	41.000	
BILANZ $1 - (SKE + SFE) \div SKA$:	.003	

KONSTANTEN

A1	A2	K2	A3	SIGMA CFR
.20672	.39194	.28697	.40134	
.01775	.01931	.04066	.03707	.04849

MESSWERTE

I	VYFT	CFE	VFR	CFR	CFRB	1 - CFR ÷ CFRB
1	.01330	275.000	.02891	.27601	.31237	.11641
2	.01600	270.000	.09261	.27099	.29796	.09051
3	.01680	265.000	.16391	.26597	.28277	.05941
4	.01750	260.000	.23848	.26096	.26789	.02590
5	.01650	260.000	.31239	.26096	.25409	.02703
6	.01650	250.000	.38413	.25092	.24152	.03891
7	.01700	230.000	.45696	.23085	.22955	.00565
8	.01730	220.000	.53152	.22081	.21805	.01263
9	.01750	210.000	.60717	.21077	.20713	.01759
10	.01750	200.000	.68326	.20073	.19684	.01981
11	.01750	190.000	.75935	.19070	.18719	.01873
12	.01800	180.000	.83652	.18066	.17803	.01481
13	.01790	175.000	.91457	.17564	.16934	.03721
14	.01800	165.000	.99261	.16561	.16121	.02728
15	.01840	155.000	1.07174	.15557	.15348	.01362
16	.01820	145.000	1.15130	.14553	.14620	.00456
17	.01820	140.000	1.23043	.14051	.13941	.00791
18	.01840	135.000	1.31000	.13550	.13301	.01870
19	.01850	125.000	1.39022	.12546	.12695	.01175
20	.03460	120.000	1.50565	.12044	.11888	.01313
21	.03760	110.000	1.66261	.11040	.10900	.01287
22	.03780	104.000	1.82652	.10438	.09987	.04520
23	.03790	95.500	1.99109	.09585	.09175	.04473
24	.03870	90.000	2.15761	.09033	.08445	.06960
25	.03780	81.500	2.32391	.08180	.07797	.04912
26	.03820	76.500	2.48913	.07678	.07221	.06324
27	.03750	68.000	2.65370	.06825	.06707	.01757
28	.03770	63.000	2.81717	.06323	.06247	.01219
29	.03400	57.000	2.97304	.05721	.05849	.02197
30	.08700	52.000	3.23609	.05219	.05256	.00711
31	.09100	46.000	3.62304	.04617	.04529	.01949
32	.08980	37.500	4.01609	.03764	.03925	.04110
33	.09490	32.000	4.41761	.03212	.03415	.05959
34	.09540	27.000	4.83130	.02710	.02976	.08952
35	.08290	23.000	5.21891	.02308	.02627	.12141
36	.16890	21.000	5.76630	.02108	.02215	.04826
37	.17070	17.500	6.50457	.01756	.01770	.00786
38	.17410	14.500	7.25413	.01455	.01417	.02677
39	.17440	11.000	8.01174	.01104	.01136	.02772
40	.17710	10.000	8.77587	.01004	.00910	.10340
41	.19310	7.500	9.58065	.00753	.00721	.04414

Programm DAK

Angleichsrechnung für die Beziehung $CFR = A1 \cdot KP1 \cdot e^{-KP1 \cdot VFR}$

"X" : Vektor der Komponenten Steuerzahl T,D,L Schätzwerte für A1 und KP1

"Y" : Dreispaltige Matrix der Messdaten

```

      VDAK[[]]V
    V X DAK Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;T0;T2
[1] GFN1←'DAKF'
[2] Z0←ρY[;1]
[3] Z1←ρB+3+X
[4] M← 1 1 0 0 1 1 0 /DWEMA Y
[5] T0←' RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1]<0
[7] →NL×11=X[3]
[8] RF←(RF←(Γ/M[;4])),1
[9] Z2←M[; 3 4]
[10] Z2[;2]←Z2[;2]÷RF[1]
[11] B←(Z2 DNONLIN1(X[3],4,100,B÷RF))×RF
[12] T0←' ANGLEICH'
[13] →N0
[14] NL:T0←'LOG-ANGLEICH'
[15] B←(M[;3],[1.5] 10⊗M[;4]) DHONLIN1(X[3],5,100,B)
[16] N0:M←M,Δ'(0,B) ',GFN1,' M[;3]'
[17] M←M,Z2←1-(÷/M[; 4 5])
[18] Z2←((+/Z2*2)÷(Z0-1))*0.5
[19] Z3←(+/(-/M[; 4 5])*2)÷(Z0-Z1)
[20] Z4←(Z3×(Δ'(2,B) ',GFN1,' M[;3]'))*0.5
[21] T2←' KONSTANTEN '
[22] T2←T2,[0.5] ' A1 K1 SIGMA CFR'
[23] T2←T2,[1]((10 5 ▽B), ' ')
[24] T2←T2,[1] 10 5 ▽Z4,Z2
[25] →((|X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[26] ' DAK'
[27] T0,' FUER CFR = A1×K1×F*(-K1×VFR)'
[28] DTAB1 Y
[29] ' '
[30] T2
[31] →N2×1X[1]≠3
[32] DTAB3 M
[33] →N2
[34] N1:' '
[35] T2
[36] N2:→0×1X[2]=0
[37] ' '
[38] (0,2+B) DGRAF2 M[; 3 4]
    V

```

```

      VDAKF[[]]V
    V Z←X DAKF Y;Z0;Z1;B1
[1] Z0←ρY
[2] B1← 2+X
[3] →N2×12=X[1]
[4] N1:Z←B1[1]×B1[2]×*(-B1[2]×Y)
[5] →0×10=X[1]
[6] Z←10⊗Z
[7] →0
[8] N2:Z1←*(-B1[2]×Y)
[9] Z←(Z0,1)ρZ1×B1[2]
[10] Z←Z,B1[1]×Z1×(1-B1[2]×Y)
[11] Z←NONLIN3 Z
    V

```

)SAVE

15.06.43 08/16/78 DIALYSE

Programm DAKAO

Angleichsrechnung für die Beziehung $CFR = R1 \cdot KP1 \cdot C^{-KP1 \cdot VFR}$; $R2 = 1 - R1$

"X" : Vektor der Komponenten Steuerzahl T,D,L Schätzwerte für A1, KP1

"Y" : Dreispaltige Matrix der Messdaten.

```

    ▽ DAKAO[ ] ▽
    ▽ X DAKAO Y; Z0; Z1; Z2; Z3; Z4; T0; T2
[1] GFN1 ← 'DAKAOF'
[2] Z0 ← ρ Y[ ; 1]
[3] Z1 ← ρ B ← 2 ↑ X
[4] M ← 1 1 0 0 1 1 0 / DWEMA Y
[5] T0 ← ' RECHNUNG '
[6] → NO × 1 X[1] < 0
[7] → NL × 1 1 = X[3]
[8] RF ← (RF ← (1 / M[ ; 4] )), 1
[9] Z2 ← M[ ; 3 4]
[10] Z2[ ; 2] ← Z2[ ; 2] ÷ RF[1]
[11] B ← (Z2 DNONLIN1(X[3], 4, 100, B ÷ RF)) × RF
[12] T0 ← ' ANGLEICH '
[13] → NO
[14] NL ← B ← (M[ ; 3], [1.5] 10 ⊗ M[ ; 4]) DNONLIN1(X[3], 5, 100, B)
[15] T0 ← ' LOG-ANGLEICH '
[16] NO ← M ← M, 1 (0, B) ', GFN1, ' M[ ; 3] '
[17] M ← M, Z2 ← 1 - ( ÷ / M[ ; 4 5] )
[18] Z2 ← ((+ / Z2 * 2) ÷ (Z0 - 1)) * 0.5
[19] Z3 ← (+ / (- / M[ ; 4 5] ) * 2) ÷ (Z0 - Z1)
[20] Z4 ← (Z3 × (1 (2, B) ', GFN1, ' M[ ; 3] ')) * 0.5
[21] B ← B, (1 - B[1])
[22] Z4 ← Z4, Z4[1]
[23] T2 ← ' KONSTANTEN '
[24] T2 ← T2, [0.5] ' A1 K1 A2 SIGMA CFR '
[25] T2 ← T2, [1] ((10 5 ▽ B), ' ')
[26] T2 ← T2, [1] 10 5 ▽ Z4, Z2
[27] → ((|X[1 1]) = 1 0) / (N1, N2)
[28] ' DAKAO '
[29] T0, ' FUER CFR = A1 × K1 × E * (-K1 × VFR) '
[30] ' A2 = 1 - A1 '
[31] DTAB1 Y
[32] ' '
[33] T2
[34] → N2 × 1 X[1] ≠ 3
[35] DTAB3 M
[36] → N2
[37] N1: ' '
[38] T2
[39] N2: → 0 × 1 X[2] = 0
[40] ' '
[41] (0, 2 + B) DGRAF2 M[ ; 3 4]
    ▽

    ▽ DAKAOF[ ] ▽
    ▽ Z ← X DAKAOF Y; Z0; Z1; B1
[1] Z0 ← ρ Y
[2] B1 ← 2 ↑ X
[3] → N2 × 1 2 = X[1]
[4] N1: Z ← B1[1] × B1[2] × * (-B1[2] × Y)
[5] → 0 × 1 0 = X[1]
[6] Z ← 10 ⊗ Z
[7] → 0
[8] N2: Z1 ← * (-B1[2] × Y)
[9] Z ← (Z0, 1) ρ Z1 × B1[2]
[10] Z ← Z, B1[1] × Z1 × (1 - B1[2] × Y)
[11] Z ← NONLIN3 Z
    ▽

    )SAVE
    15.11.33 08/16/78 DIALYSE

```

Programm DA1AK

Angleichsrechnung für die Beziehung $CFR = A1 \cdot e^{-VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$
 "X" : Vektor der Komponenten Steuerzahlen T,D,L Schätzwerte für A1,A2, und KP2
 "Y" : Dreispaltige Matrix der Messdaten

```

    V DA1AK[[]] V
    V X DA1AK Y; Z0; Z1; Z2; Z3; Z4; T0; T2
[1] GFN1←'DA1AKF'
[2] Z0←ρY[;1]
[3] Z1←ρB+3+X
[4] M← 1 1 0 0 1 1 0 /DWEMA Y
[5] T0←' RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1] < 0
[7] →NL×11=X[3]
[8] RF←(RF, RF←(1/M[;4])), 1
[9] Z2←M[; 3 4]
[10] Z2[;2]←Z2[;2]÷RF[1]
[11] B←(Z2 DNONLIN1(X[3],4,100,B÷RF))×RF
[12] T0←' ANGLEICH'
[13] →N0
[14] NL:T0←'LOG-ANGLEICH'
[15] B←(M[;3],[1.5] 10⊗M[;4]) DNONLIN1(X[3],5,100,B)
[16] N0:M←M, Δ'(0,B) ', GFN1, ' M[;3]'
[17] M←M, Z2←1-(÷/M[; 4 5])
[18] Z2←((+ /Z2*2)÷(Z0-1))*0.5
[19] Z3←(+ /(- /M[; 4 5])*2)÷(Z0-Z1)
[20] Z4←(Z3×(Δ'(2,R) ', GFN1, ' M[;3]'))*0.5
[21] T2←' KONSTANTEN
[22] T2←T2,[0.5] ' A1 A2 K2 SIGMA CFR'
[23] T2←T2,[1]((10 5 ▽B), ' )
[24] T2←T2,[1] 10 5 ▽Z4,Z2
[25] →(|X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[26] ' DA1AK'
[27] T0,' FUER CFR = A1×1×E*(-VFR) + A2×K2×E*(-K2×VFR)'
[28] DTAB1 Y
[29] ' '
[30] T2
[31] →N2×1X[1]≠3
[32] DTAB3 H
[33] →N2
[34] N1:' '
[35] T2
[36] N2:→0×1X[2]=0
[37] ' '
[38] (0,3+B) DGRAF2 M[; 3 4]
    V

```

```

    V DA1AKF[[]] V
    V Z←X DA1AKF Y; Z0; Z1; B1
[1] Z0←ρY
[2] B1←3+X
[3] →N2×12=X[1]
[4] N1:Z←(B1[1]×*(-Y))+(B1[2]×B1[3]×*(-B1[3]×Y))
[5] →0×10=X[1]
[6] Z←10⊗Z
[7] →0
[8] N2:Z1←*(-B1[3]×Y)
[9] Z←(Z0,1)ρ*(-Y)
[10] Z←Z,B1[3]×Z1
[11] Z←Z,B1[2]×Z1×(1-B1[3]×Y)
[12] Z←NONLIN3 Z
    V

```

Programm DAKAK

Angleichsrechnung für die Beziehung $CFR = R1 \cdot KP1 \cdot e^{-KP1 \cdot VFR} + R2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$

"X" : Vektor der Komponenten Steuerzahlen T,D,L, Schätzwerte für A1,KP1,A2,KP2.

"Y" : Dreispaltige Matrix der Messdaten.

```

VDAKAK[[]]V
V X DAKAK Y;Z0;Z1;Z2;Z3;Z4;T0;T2
[1] GFN1←'DAKAKF'
[2] Z0←ρY[;1]
[3] Z1←ρB←3←X
[4] M← 1 1 0 0 1 1 0 /DWEMA Y
[5] T0←' RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1]<0
[7] →NL×11=X[3]
[8] RF←RF,1,(RF←(1/M[;4])),1
[9] Z2←M[; 3 4]
[10] Z2[;2]←Z2[;2]÷RF[1]
[11] B←(Z2 DNONLIN1(X[3],4,100,B÷RF))×RF
[12] T0←' ANGLEICH'
[13] →N0
[14] NL:T0←'LOG-ANGLEICH'
[15] B←(M[;3],[1.5] 10⊗M[;4]) DNONLIN1(X[3],5,100,B)
[16] N0:li←M,Δ'(0,B) ',GFN1,' M[;3]'
[17] M←M,Z2←1-(÷/M[; 4 5])
[18] Z2←((+ /Z2*2)÷(Z0-1))*0.5
[19] Z3←(+ /(- /M[; 4 5])*2)÷(Z0-Z1)
[20] Z4←(Z3×(Δ'(2,B) ',GFN1,' M[;3]'))*0.5
[21] T2←' KONSTANTEN
[22] T2←T2,[0.5] ' A1 K1 A2 K2 SIGMA CFR'
[23] T2←T2,[1]((10 5 ▽B), ' ')
[24] T2←T2,[1] 10 5 ▽Z4,Z2
[25] →((|X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[26] ' DAKAK'
[27] T0,' FUER CFR= A1×K1×E*(-K1×VFR) + A2×K2×E*(-K2×VFR)'
[28] DTAB1 Y
[29] ' '
[30] T2
[31] →N2×1X[1]≠3
[32] DTAB3 M
[33] →N2
[34] N1:' '
[35] T2
[36] N2:→0×1X[2]=0
[37] (0,4←B) DGRAF2 M[; 3 4]
V
VDAKAKF[[]]V
V Z←X DAKAKF Y;Z0;Z1
[1] Z0←ρY
[2] B1← 4←X
[3] →N2×12=X[1]
[4] N1:Z←(B1[1]×B1[2]×*(-B1[2]×Y))+(B1[3]×B1[4]×*(-B1[4]×Y))
[5] →0×10=X[1]
[6] Z←10⊗Z
[7] →0
[8] N2:Z1←*(-B1[2]×Y)
[9] Z←(Z0,1)ρZ1×B1[2]
[10] Z←Z,B1[1]×Z1×(1-B1[2]×Y)
[11] Z1←*(-B1[4]×Y)
[12] Z←Z,Z1×B1[4]
[13] Z←Z,B1[3]×Z1×(1-B1[4]×Y)
[14] Z←NONLIN3 Z
V
)SAVE
15.20.05 08/16/78 DIALYSE

```

Programm DA1AKAO

Angleichsrechnung für die Beziehung $CFR = A1 \cdot e^{-VFR} + A2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}$; $A3 = 1 - (A1 + A2)$.

"X" : Vektor der Komponenten Steuerzahlen T,D,L, Schätzwerte für A1,A2 und KP2.

"Y" : Dreispaltige Matrix der Messdaten.

```

V DA1AKAO[[]]▽
V X DA1AKAO Y; Z0; Z1; Z2; Z3; Z4; T0; T2
[1] GFP1←'DA1AKAOF'
[2] Z0←ρY[;1]
[3] Z1←ρB+3+X
[4] M← 1 1 0 0 1 1 0 /DWENA Y
[5] T0←' RECHNUNG'
[6] →N0×1X[1]<0
[7] →NL×11=X[3]
[8] RF←(RF,RF←(1/M[;4])),1
[9] Z2←M[; 3 4]
[10] Z2[;2]←Z2[;2]÷RF[1]
[11] B←(Z2 DNONLIN1(X[3],4,100,B÷RF))×RF
[12] T0←'ANGLEICH'
[13] →N0
[14] NL:T0←'LOG-ANGLEICH'
[15] B←(M[;3],[1.5] 100M[;4]) DNONLIN1(X[3],5,100,B)
[16] M0:M←M,Δ'(0,B) ',GFP1,' M[;3]'
[17] M←M,Z2+1-(÷/M[; 4 5])
[18] Z2←((+/Z2*2)÷(Z0-1))*0.5
[19] Z3←(+/-/M[; 4 5])*2÷(Z0-Z1)
[20] Z4←(Z3×(Δ'(2,B) ',CFP1,' M[;3]'))*0.5
[21] B←B,(1-+/B[1 2])
[22] Z4←Z4,(+/Z4[1 2])
[23] T2←' KONSTANTEN
[24] T2←T2,[0.5] ' A1 A2 K2 A3 SIGMA CFR'
[25] T2←T2,[1]((10 5 ρB), ' ')
[26] T2←T2,[1] 10 5 ρZ4,Z2
[27] →((|X[1 1])= 1 0)/(N1,N2)
[28] ' DA1AKAO'
[29] T0,' FUER CFR = A1×1×E*(-VFR) + A2×K2×E*(-K2×VFR)'
[30] ' A3 = 1 - (A1+A2)'
[31] DTAB1 Y
[32] ' '
[33] T2
[34] →P2×1X[1]≠3
[35] DTAB3 M
[36] →N2
[37] N1:' '
[38] T2
[39] N2:→0×1X[2]=0
[40] (0,3+B) DGRAF2 M[; 3 4]
▽

```

```

V DA1AKAOF[[]]▽
V Z←X DA1AKAOF Y; Z0; Z1; Z2; B1
[1] Z0←ρY
[2] B1←3+X
[3] →N2×12=X[1]
[4] N1:Z←(B1[1]×*(-Y))+(B1[2]×B1[3]×*(-B1[3]×Y))
[5] →0×10=X[1]
[6] Z←10⊗Z
[7] →0
[8] N2:Z1←*(-B1[3]×Y)
[9] Z←(Z0,1)ρ×*(-Y)
[10] Z←Z,P1[3]×Z1
[11] Z←Z,B1[2]×Z1×(1-B1[3]×Y)
[12] Z←NONLIN3 Z
▽

```

Programm DAKAKAO

Angleichsrechnung für die Beziehung

$CFR = R1 \cdot KP1 \cdot e^{-KP1 \cdot VFR} + R2 \cdot KP2 \cdot e^{-KP2 \cdot VFR}; R3 = 1 - (R1 + R2).$

"X" : Vektor der Komponenten Steuerzahlen T,D,L, Schätzwerte für A1,KP1,A2,KP2.

"Y" : Dreispaltige Matrix der Messdaten.

```

V DAKAKAO [ ] V
V X DAKAKAO Y; Z0; Z1; Z2; Z3; Z4; T0; T2
[1] CFR1 ← 'DAKAKAOF'
[2] Z0 ← ρ Y [ ; 1 ]
[3] Z1 ← ρ B ← 3 + X
[4] M ← 1 1 0 0 1 1 0 / DWEMA Y
[5] T0 ← ' RECHNUNG '
[6] → N0 × 1 X [ 1 ] < 0
[7] → NL × 1 1 = X [ 3 ]
[8] RF ← RF, 1, (RF ← ( [ / M [ ; 4 ] )), 1
[9] Z2 ← M [ ; 3 4 ]
[10] Z2 [ ; 2 ] ← Z2 [ ; 2 ] ÷ RF [ 1 ]
[11] B ← ( Z2 DNONLIN1 ( X [ 3 ], 4, 100, B ÷ RF )) × RF
[12] T0 ← ' ANGLEICH '
[13] → N0
[14] NL: T0 ← ' LOG-ANGLEICH '
[15] B ← ( M [ ; 3 ], [ 1.5 ] 10 ⊗ M [ ; 4 ] ) DNONLIN1 ( X [ 3 ], 5, 100, P )
[16] N0: M ← M, 2 ( 0, B ) ', GFF1, ' M [ ; 3 ] '
[17] M ← M, Z2 ← 1 - ( ÷ / M [ ; 4 5 ] )
[18] Z2 ← ( ( + / Z2 * 2 ) ÷ ( Z0 - 1 ) ) * 0.5
[19] Z3 ← ( + / ( - / M [ ; 4 5 ] ) * 2 ) ÷ ( Z0 - Z1 )
[20] Z4 ← ( Z3 × ( 2, B ) ', GFF1, ' M [ ; 3 ] ' ) * 0.5
[21] B ← B, ( 1 - ( B [ 1 ] + B [ 3 ] ) )
[22] Z4 ← Z4, + / Z4 [ 1 3 ]
[23] T2 ← ' KONSTANTEN '
[24] T2 ← T2, [ 0.5 ] ' A1 K1 A2 K2 A3 SIGMA
[25] T2 ← T2, [ 1 ] ( ( 10 5 √ B ), ' ) CFR '
[26] T2 ← T2, [ 1 ] 10 5 √ Z4, Z2
[27] → ( ( | X [ 1 1 ] ) = 1 0 ) / ( N1, N2 )
[28] ' DAKAKAO '
[29] T0, ' FUER CFR = A1 × K1 × E * ( - K1 × VFR ) + A2 × K2 × E * ( - K2 × VFR ) '
[30] ( 18 ρ ' ), ' A3 = 1 - A1 - A2 '
[31] DTAB1 Y
[32] ' '
[33] T2
[34] → N2 × 1 X [ 1 ] ≠ 3
[35] DTAB3 M
[36] → N2
[37] H1: ' '
[38] T2
[39] H2: → 0 × 1 X [ 2 ] = 0
[40] ( 0, 4 + B ) DGRAF2 M [ ; 3 4 ]

```

```

V DAKAKAOF [ ] V
V Z ← X DAKAKAOF Y; Z0; Z1
[1] Z0 ← ρ Y
[2] B1 ← 4 + X
[3] → N2 × 1 2 = X [ 1 ]
[4] N1: Z ← ( B1 [ 1 ] × B1 [ 2 ] × * ( - B1 [ 2 ] × Y ) ) + ( B1 [ 3 ] × B1 [ 4 ] × * ( - B1 [ 4 ] × Y ) )
[5] → 0 × 1 0 = X [ 1 ]
[6] Z ← 10 ⊗ Z
[7] → 0
[8] N2: Z1 ← * ( - B1 [ 2 ] × Y )
[9] Z ← ( Z0, 1 ) ρ Z1 × B1 [ 2 ]
[10] Z ← Z, B1 [ 1 ] × Z1 × ( 1 - B1 [ 2 ] × Y )
[11] Z1 ← * ( - B1 [ 4 ] × Y )
[12] Z ← Z, Z1 × B1 [ 4 ]
[13] Z ← Z, B1 [ 3 ] × Z1 × ( 1 - B1 [ 4 ] × Y )
[14] Z ← NONLIN3 Z

```

Hilfsprogramme DELTA, DELIE, DWEMA, DGRAF2

```

      VDELIA[']V
      V Z←X DELIA Y;Z1;Z2
[1]   →M2×15>(1+ρY)-X[2]
[2]   Z1←1X[2]
[3]   Z2←Y[4;3]-(+/Y[Z1;1]×Y[Z1;2])÷Y[1;3]
[4]   Y1←(X[2],0)+Y
[5]   Y1[1 2 3 4 5 ;3]←Y[1 2 3 4 5 ;3]
[6]   Y1[4;3]←Z2
[7]   Z←Y1
[8]   ' NEUE MESSWERTMATRIX Y1 IST OHNE MESSPUNKTE : ', 3 0 ▽Z1
[9]   ' GRA[ALF] : ', 10 4 ▽Y[4;3]
[10]  ' GRA[BEU] : ', 10 4 ▽Y1[4;3]
[11]  →0×1X[1]=0
[12]  Z←0ρ0
[13]  →0×1X[1]≠2
[14]  3 DTAF Y1
[15]  →0
[16]  M2:'NICHT AUSGEFUEHRT, NEUE MESSWERTMATRIX HAEETTE <5 ZEILEN'
[17]  Z←0ρ0

```

```

      V
      VDELIF[']V
      V Z←X DELIF Y;Z1
[1]   →M2×15>(1+ρY)-X[2]
[2]   Z1←(-X[2])↑11+ρY
[3]   Y1←(-X[2],0)+Y
[4]   Z←Y1
[5]   ' NEUE MESSWERTMATRIX Y1 IST OHNE MESSPUNKTE : ', 3 0 ▽Z1
[6]   →0×1X[1]=0
[7]   Z←0ρ0
[8]   →0×1X[1]≠2
[9]   3 DTAF Y1
[10]  →0
[11]  M2:'NICHT AUSGEFUEHRT, NEUE MESSWERTMATRIX HAEETTE <5 ZEILEN'
[12]  Z←0ρ0

```

```

      VDWEMA[']V
      V Z←X DWEMA Y;Z0;Z1
[1]   ρZ = ΔVP,CF,VP,MP,V,P,R
[2]   Z0←ρY[;1]
[3]   Z←(Z0,7)ρ0
[4]   Z[; 1 2]←Y[; 1 2]
[5]   Z[;5]←(÷Y[2;3])×Z[;3]←(+\Y[;1])-(Y[;1]÷2)
[6]   Z[;6]←Y[;2]÷Z1←(Y[4;3]×Y[1;3]÷Y[2;3])
[7]   Z[;7]←1-(÷Y[2;3]×Z1)×Z[;4]←+\(×/Y[; 1 2])

```

```

      VDGRAF2[']V
      V X DGRAF2 Y;Z1;Z2;Z3
[1]   ' '
[2]   ' LOGMIN,LOGMAX,XMIN,XMAX EINGEBEN FUER DIAGRAMM'
[3]   ' LOG[Y+CFR]=F[X+VFR] FINEPLOTKOPF, WAGENRUECKLAUF'
[4]   Z1←[']
[5]   Z3←10×Z1[1]-1
[6]   Z2←(100 1 ρ(Z1[3]+(1100)×0.01×(-/Z1[4 3])))
[7]   Z2←Z2, &'X ',GFH1,' Z2'
[8]   Z1 DELYGRAF(Z2 DMGRAF Y)

```

Hilfsprogramme DTAB, DGRAF1

```

      VDTAB[[]]V
V X DTAB Y; Z0; Z1; Z2; Z3; Z4; Z5; Z6
[1]  Z0←Y[;1]
[2]  Z1←Y[3;3]×Y[1;3]÷Y[2;3]
[3]  Z3←(÷Y[2;3])×Z2+Y[Z0;1]
[4]  N←PLOTMA Y
[5]  P1:→0×IX≤0
[6]  →12×IX=2
[7]  ' DTAB-AUSDRUCK '
[8]  ' '
[9]  DTAB1 Y
[10] ' '
[11] ' MESSDATEN '
[12] Z5←' I      AVET      CFT      VET      MFT '
[13] Z5←Z5, '      VFR      CFR      CKR      '
[14] Z6←'      [LITER] [LITER-1] [LITER] '
[15] Z6←Z6, '      (VFT÷VK0) (CFT÷CF0) (CUT÷CK0) '
[16] Z5←Z5, [0.5] Z6
[17] Z6←'-----'
[18] Z6←Z6, '-----'
[19] Z5←Z5, [1] Z6
[20] Z6← 3 0 √(Z0,1)ρ(1Z0)
[21] Z6←Z6, 10 3 √M[; 1 2 3]
[22] Z6←Z6, 10 5 √M[; 4 5 6 7]
[23] Z5
[24] Z6
[25] →0×IX=1
[26] P2:' '
[27] DGRAF1 M[; 5 6 7]
      V
      VDGRAF1[[]]V
V DGRAF1 Y; Z1; Z2
[1]  M1:' NINCABS LOGYMIN, LOGYMAX, XMIN, XMAX FUER DIAGRAM '
[2]  ' LOG[Y+CFR]=F[X+VFR], FINEPLOTKOPF, WAGENBUECKLAUF '
[3]  Z1←'
[4]  Z1 DLOGGRAF Y
      V
      )SAVE
15.35.32 08/16/78 DIALYSE
```

Hilfsprogramme DGLYGRAF, DMGRAF, POSITIV, DTAB1, DTAB3

```

V DGLYGRAF[ ] V
V X DGLYGRAF Y; Z1
[1] Z1←(1+ρY)-1
[2] ORDINATE LOW LIMIT X[1]
[3] ORDINATE HIGH LIMIT X[2]
[4] ABSCISSA LOW LIMIT X[3]
[5] ABSCISSA HIGH LIMIT X[4]
[6] SET ORDINATE TOTAL 5 SPACED 6 NUMBERED 2
[7] SET ABSCISSA TOTAL 5 SPACED 10 NUMBERED 2
[8] ORDINATE FORMAT 'E9.3'
[9] ABSCISSA FORMAT 'E9.3'
[10] ORDINATE TEXT 'LOG CFR'
[11] ABSCISSA TEXT 'VFR'
[12] Y←POSITIV Y
[13] Y[;1+;Z1]←10⊙Y[;1+;Z1]
[14] PLOT Y
V
V DMGRAF[ ] V
V Z←Y DMGRAF X; I1; I2
[1] I1←ρY[;1]
[2] I2←ρX[;1]
[3] Z←((I1+I2),3)ρZ3
[4] Z[;I1; 1 2]←Y
[5] Z[I1+;I2; 1 3]←X
V
V POSITIV[ ] V
V Z←POSITIV Y; Z0; Z1; Z2; Z3; Z4
[1] Z0←1+ρY
[2] Z2←ρZ1←(×/(0 1 +Y)>0)/;Z0
[3] Z←Y[Z1;]
[4] →0×;0=Z4←Z0-Z2
[5] ' ',(3 0 ρZ4), ' ZEILEN GESTRICHEN DA NULL ODER NEGATIV'
V
V Z←DTAB1 Y; Z0; Z1
[1] Z0←ρY[;1]
[2] Z1←Y[1;3]×Y[4;3]÷Y[2;3]
[3] Z←50ρ' '
[4] Z←Z,[0.5] ' DIALYSEANSATZ VKA,CKA.....:', 10 3 ρY[1 4 ;3]
[5] Z←Z,[1] ' ANFAHGSWERTE VKO,CKO.....:', 10 3 ρY[2;3],Z1
[6] Z←Z,[1] ' ENDWERTE VKE,CKE.....:', 10 3 ρY[3 5 ;3]
[7] Z←Z,[1] ' GESAMTES FILTRATVOLUMEN.....:',(10 3 ρ+/Y[;1]),'
[8] Z←Z,[1] ' ZAHL DER MESSWERTE.....:',(10 3 ρρY[;1]),'
[9] Z1←1-((×/Y[3 5 ;3])+(+/×/Y[; 1 2]))÷(×/Y[1 4 ;3])
[10] Z←Z,[1] ' BILANZ 1-(SKE+SFE)÷SKA.....:',(10 3 ρZ1),'
V
V DTAB3[ ] V
V Z←DTAB3 Y
[1] Z0←ρY[;1]
[2] Z1← 3 0 ρ(Z0,1)ρ;Z0
[3] Z1←Z1, 10 5 ρ(Z0,1)ρY[;1]
[4] Z1←Z1, 10 3 ρ(Z0,1)ρY[;2]
[5] Z1←Z1, 10 5 ρ(Z0,4)ρY[; 3 4 5 6]
[6] Z←63ρ' '
[7] Z←Z,[0.5] ' MESSWERTE',53ρ' '
[8] T1←' I VVFT CFT VFR CFR CFRB 1-CFR÷CFRB'
[9] Z←Z,[1] T1
[10] T1←63ρ'-'
[11] Z←Z,[1] T1
[12] Z←Z,[1] Z1
V
)SAVE
15.40.51 08/16/78 DIALYSE

```

Angleichsprogramm DNONLIN1 und zugehörige Hilfsfunktionen

Modifiziertes KFK-APL-Bibliotheksprogramm NONLIN. Die Funktion FUNC von NONLIN ist in NONLIN2 und die globale, in NONLIN2 benötigte ÜbergabevARIABLE X ist in GX umbenannt. Die durch Angleich zu berechnenden Konstanten werden als die Komponenten 2,3 usw. dem hinteren Eingabeparameter entnommen bzw. zugefügt. X(1) ist die Steuerzahl für Angleich an die logarithmierte Form der Diafiltrationsgleichung.

```

      VNONLIN1[[]]V
V Z←XY DNONLIN1 X;ERR;E;H;MF;ST;GX;C
[1] →OK1×10^.(0+0ρXY),0+0ρC+1+X
[2] ER:'INVALID DATA'
[3] →0
[4] OK1:→ER×1(2≠ρρXY)∨(1≠ρρC)∨2≥ρ,C
[5] ST←(10*-2×C[1]),C[2], 1 1 ,ρZ+2+C
[6] VACUOUS
[7] C←(ST[5],ρGX+XY[;1])ρ0.5
[8] MF←|/|E+(NONLIN2(X[1],Z))-XY[;2]
[9] H←MF[1E-9[0.001×|Z
[10] ST[3]+1
[11] C[ST[3];]←((NONLIN2(X[1],(Z+H×ST[3]=1ST[5])))-E+XY[;2])÷H[ST[3]]
[12] →11×1≥/ST[5 3]+ST[5 3]+ 0 1
[13] Z←Z-(F(ST[5 5])ρ(ST[5]+1)+MF×10×1|+/×MF- 1 10 +1E-14)+C+.×QC)+.×ERR←C+
[14] →((2+ST)≥(ERR+.×ERR),ST[4]←ST[4]+1)/ 0 8
[15] 'NO CONVERGENCE AFTER 'ST[2];' ITERATIONS.' +.×E
[16] VSTSC
V
VNONLIN2[[]]V
V Z←NONLIN2 C
[1] Z←'C ',GFN1,' GX'
V
VNONLIN3[[]]V
V Z←NONLIN3 Y;Z1
[1] Z←F((QY)+.×Y)
[2] Z1←1+(ρZ)
[3] Z←+/(1Z1)°.=(1Z1))×Z
V
)SAVE
15.43.52 08/16/78 DIALYSE
```

10. Literatur

- (1) W.F. Blatt, M.P. Feinberg, H.B. Hoppenburg, C.A. Saravis
Protein solutions: concentration by a rapid method
Science 150 (1965) 224-226
- (2) W.F. Blatt, S.M. Robinson, H.J. Bixler
The Diafiltration Technique and its Application to
Microsolute Exchange und Binding Phenomena
Anal.Biochemistry 26 (1968) 151-173
- (3) M.C. Porter, A.S. Michaels
Membrane Ultrafiltration
Chem. Technology 1 (1971) 56-63
- (4) E.T. Gjessing
Ultrafiltration of Aquatic Humus
Env. Science Technol. 4 (1970) 437-438
- (5) E.T. Gjessing
Gel- and Ultramembrane Filtration of Aquatic Humus:
A Comparison of the two methods
Schweiz.Z.f.Hydrologie 35 (1973) 286-294
- (6) A. Wilander
A Study on the Fractionation of Organic Matter in natural
Waters by Ultrafiltration Techniques
Schweiz.Z.f.Hydrologie 34 (1972) 190-200
- (7) N. Ogura
Molecular Weight Fractionation of Dissolved organic Matter
in Coastal Seawater by Ultrafiltration
Marine Biology 24 (1974) 305-312
- (8) H. Strathmann
Untersuchungen zur Konzentrationsüberhöhung bei der
Membranfiltration
Chem.Ing.Techn. 44 (1972) 1160-1167, 45 (1973) 825-832
- (9) S.H. Eberle, O. Hoyer, S.v. Hodenberg
Die Anwendung der Diafiltration zur Untersuchung der
organischen Stoffe bei der Wasseranalyse
Vortrag Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemie Berlin 1977

- (10) E. Willin
Untersuchungen über das Komplexierungsvermögen von
Gewässerhuminsäure
Dissertation Universität Karlsruhe 1977
- (11) S.H. Eberle, O. Hoyer, K.P. Knobel, S.v. Hodenberg
Analytische und präparative Abtrennung organischer Säuren
aus Wasser durch Extraktion mit Trioktylamin
KFK 2529 UF (1977)
- (12) J.I. Dytneriskij
Membran zur Trennung flüssiger Gemische
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1977
- (13) K. Forss, B. Stenlund
Molecular Weights of Ligninsulfonates fractionated
by Gelchromatography
Papper och Trä 1969 93-104
- (14) K. Bardny, F. Guba
Molekulargewichtsbestimmung von Ligninsulfonsäure
Faserforschung + Textiltechnik 8 (1957) 27-29
- (15) K.J. Hall, G.F. Lee
Molecular Size and Spectral Characterization of
Organic Matter in a Meromictic Lake
Water Research 8 (1974) 239-251
- (16) E. Gjessing
Effect of pH on the Filtration Aquatic Humus Using
Gels and Membranes
Schweiz.Z.f.Hydrologie 33 (1971) 592-600
- (17) R.G. Smith
Evaluation of Combined Applications of Ultrafiltration
and Complexation Capacity Techniques to Natural Waters
Anal.Chem. 48 (1976) 74-76
- (18) S.H. Eberle, K.H. Schweer
Bestimmung von Huminsäure und Ligninsulfonsäure im
Wasser durch Flüssig-flüssigextraktion
VOM WASSER 41 (1973) 27-44
- (19) K. Haberer, S. Normann
Entfernbarkeit organischer Stoffe aus Rheinwasser
durch Fällung und Flockung
VOM WASSER 47 (1976) 399-419

- (20) E. Gilbert
Zur Wirkung von Ozon auf hochmolekulare Wasserinhaltsstoffe
VOM WASSER, im Druck
- (21) R. Kurz
Untersuchungen zur Wirkung von Ozon auf Flockungsvorgänge
Dissertation Universität Karlsruhe 1977
- (22) H. Bernhardt
Oligotrophierung stehender Gewässer durch chemische Nährstoffeliminierung aus den Zuflüssen am Beispiel der Wahnbachtalsperre
BMFT-KFK-DVGW Statusseminar "Neue Technologien in der Trinkwasserversorgung" Hannover 1978
- (23) H. Shuval, M. Peleg
Studies on Refractory Organic Matter Removal from Wastewater by Ozonation
Progress Report Jan 1977 - Dez. 1977
Hebrew University of Jerusalem 1978