



TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

Institut für Geoökologie, Abt. Bodenkunde und Bodenphysik

Bodenchemische Untersuchungen zur Puffer und Filterfunktion von Böden

Skript für das Praktikum Bodenchemie

April 2003

Dr. Karsten Schulz

Dr. Wolfgang Durner

Schulz, K. und W. Durner (2003): Bodenchemische Untersuchungen zur Puffer und Filterfunktion von Böden Skript zum Praktikum Bodenchemie. Institut für Geoökologie, Abteilung Bodenkunde und Bodenphysik, TU Braunschweig (unveröffentlicht).

Vorwort

Dieses Skript beschreibt vier Laborversuche zur Charakterisierung wichtiger bodenchemischer Prozesse und Bodeneigenschaften. Spezifisch sollen die Puffereigenschaft des Bodens hinsichtlich Säureeinträgen sowie Wechselwirkungen zwischen Böden und gelösten Substanzen untersucht werden, die für die Filterfunktion von Böden beim Eintrag und Transport von Umweltchemikalien bzw. für die Beurteilung der ökologischen Bedeutung von Böden (N- Emissionen) von Bedeutung sind.

Das Praktikum ist als Bestandteil der parallel stattfindenden Vorlesung „Bodenchemie“ mit den dazugehörigen Übung konzipiert. Einzelne Inhalte der Vorlesung sollen verdeutlicht und „im Experiment überprüft“ werden. Die Versuche sind auch Ausgangspunkt für Fragestellungen in der Übung. Hier werden Auswerte- und Rechenverfahren zur Quantifizierung einzelner bodenchemischer Teilprozesse vorgestellt und praktiziert, so wie sie zur Auswertung der Praktikumversuche benötigt und eingesetzt werden sollen.

Die Darstellung der Arbeiten erfolgt in zwei Teilen. Im ersten Teil „Organisatorisches“ finden sich die technischen Angaben im Zusammenhang mit der Einordnung und dem geplanten Ablauf des Praktikums. Der zweite Teil stellt dann die Beschreibungen der einzelnen Versuche dar wobei die knapp gehaltenen einleitenden Hintergrundinformationen zur Einordnung der Versuche und zur Motivation dienen sollen.

Teile dieses Dokumentes sind den Skripten zum Praktikum *Bodenkunde* und dem ehemaligen Praktikum *Bodenkunde 2* (WS 2001) sowie dem Lehrbuch „Experimentelle aquatische Chemie“ (Peiffer und Pecher 1997) entnommen. Weiterhin wurden Vorlagen von Joachim Ingwersen, Alwin Küsters, und Andrea Kern verwendet; dafür sei herzlich gedankt.

Braunschweig, im April 2003,

K. Schulz und W. Durner

Inhaltsverzeichnis

Organisatorisches	5
Versuche	11
1 Pufferungsvermögen von Böden	13
1.1 Versuchsidee und Design	13
1.2 Hintergrund.....	13
1.3 Durchführung	15
1.4 Auswertung.....	17
2 Adsorption von Brilliant Blue	19
2.1 Versuchsidee und Design	19
2.2 Hintergrund.....	19
2.3 Versuchsdurchführung	21
2.4 Auswertung.....	25
3 Adsorption von Cadmium in Abhängigkeit von pH	27
3.1 Versuchsidee und Design	27
3.2 Hintergrund.....	27
3.3 Durchführung	28
3.4 Auswertung.....	32
3.5 Fragen	33
4 Potentiometrische Bestimmung des pK_a-Wertes von NH₄⁺/NH₃	35
4.1 Versuchsidee und Design	35
4.2 Hintergrund.....	35
4.3 Durchführung	37
4.4 Auswertung und Fragen	38
5 Literatur	41

Organisatorisches

1 Einordnung und Ziel des Praktikums

Das Verhalten und der Transport reaktiver Stoffe in Böden ergibt sich aus dem Wechselspiel physikalischer Transportprozesse und (bio)chemischer Wechselwirkungen. Die bodenkundliche, bodenphysikalische Ausbildung an der TU Braunschweig versucht im Hauptstudium in einer Kaskade von aufeinanderfolgenden Lehrveranstaltungen das Verständnis für die wichtigsten beteiligten Prozesse zu vermitteln. Es sind dies das Verhalten und der Transport von Wasser in Böden (5. Semester, Bodenphysik I), die Wechselwirkungen zwischen Bodenlösung und Bodenmatrix (6. Semester, Bodenchemie), die Formulierung und Modellierung von Transportvorgängen für nichtreaktive Stoffe in Böden (7. Semester, Bodenphysik II), und schließlich die Kopplung der Transportvorgänge mit den chemischen Wechselwirkungen: der reaktive Stofftransport (8. Semester, Bodenphysik III).

Die Idee hinter dem Praktikum Bodenchemie ist, einige der wesentlichen bodenchemischen Prozesse, die für den Transport von Umweltchemikalien durch die (un-)gesättigte Bodenzone von Bedeutung sind, experimentell zu untersuchen und zu quantifizieren. Die Wechselwirkungen von in den Boden eingetragenen Substanzen mit der Bodensubstanz erfolgen in Abhängigkeit vom vorliegenden bodenchemischen Milieu. Dieses wiederum ist durch die chemischen Eigenschaften und Struktur des Bodenmaterials gegeben.

Eine zentrale Rolle spielen hierbei Gleichgewichtschemische und Redox-Reaktionen, die maßgeblich den Boden pH Wert und damit auch die Anionen- und Kationenzusammensetzung von Bodenlösung und Austauschern regulieren. Den Wechselwirkungen gelöster Substanzen mit der Bodenmatrix über Kationen-/Anionenaustausch und Adsorptions-/Desorptionsprozesse kommen für eine Abschätzung und Bewertung potentieller Austragsrisiken eine große Bedeutung zu. Im Praktikum sollen deshalb für zwei verschiedene Oberbodenmaterialien das Pufferungsverhalten gegen Säuren und Basen sowie das Sorptionsverhalten eines organischen Modellstoff (Farbstoff Brilliant blue) und eines

Schwermetall (Cadmium) untersucht und verglichen werden. Ebenfalls wird in einem Versuch mittels potentiometrischer Messketten (Elektroden) die Gleichgewichtskonstante für ein ökologisch relevantes Säure-Basen-Paar ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) ermittelt.

Die Versuche sollen zu einem Symposiumstermin zum Ende des Semester durch die Gruppen in vergleichender Weise vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert werden. Termine, Inhalte sowie weitere Ankündigungen können der Web-Seite zu dieser Veranstaltung entnommen werden (<http://www.soil.tu-bs.de/lehre/Bodenchemie>).

2 Teilnehmer und Teilnahmevoraussetzungen

Das Praktikum „*Bodenchemie*“ stellt nach aktueller Prüfungsordnung eine Pflichtveranstaltung im Studium der Geoökologie dar und ist Teil einer dreistündigen Veranstaltung, die aus jeweils einstündiger Vorlesung, Übung und Praktikum zusammengesetzt ist. Die Inhalte dieser Veranstaltung werden zum Ende jeden Semesters mit denen der Veranstaltung „*Bodenphysik I*“ in einer gemeinsamen TPL-Klausur geprüft.

Voraussetzung zur Teilnahme ist die *Immatrikulation* im Studienfach Geoökologie an der TU Braunschweig. Mögliche Schäden an Geräten etc. durch Studierende müssen durch die Verursacher getragen werden; der Abschluss einer *Laborversicherung* wird deshalb empfohlen.

Eine *Sicherheitsbelehrung* für die Arbeiten im Labor wird durch Prof. Dr. Nieder zum ersten Vorlesungstermin am Do. 10.4.03 um 8:45 Uhr durchgeführt. Die Teilnahme an der Sicherheitsbelehrung ist Pflicht und muss durch Unterschrift bestätigt werden. Die weiteren Anwesenheitsregelungen zur Veranstaltung werden im Rahmen einer Vorbesprechungen in der zweiten Woche des Semester geklärt.

3 Zeitlicher Umfang und Ablaufplan

Das Praktikum soll insgesamt etwa ein Drittel einer dreistündigen Lehrveranstaltung einnehmen. Als Praktikumstermine sind die Mittwoch Nachmittage ab 13:00 Uhr vorgesehen..

Folgende Termine, Gruppenaufteilung und Versuchsdurchführungen sind für das Praktikum vorgesehen.

Termin	Gr. 1	Gr. 2	Gr. 3	Gr. 4	Gr. 5	Gr. 6	Gr 7	Gr. 8
16. April	Vorbereitung							
23. April	V1	V2	V3	V4				
30. April					V1	V2	V3	V4
07. Mai	V2	V3	V4	V1				
14. Mai					V2	V3	V4	V1
21. Mai	V3	V4	V1	V2				
28. Mai					V3	V4	V1	V2
04. Juni	V4	V1	V2	V3				
11. Juni	Exkursionswoche							
18. Juni					V4	V1	V2	V3
25. Juni	-							
02. Juli	Symposium: Schlusspräsentationen Versuche 1 und 2							
09. Juli	Symposium: Schlusspräsentationen Versuche 3 und 4							
15. Juli	---							

- V1 bis V4 = Versuch 1 bis Versuch 4 am Boden „FAL“
- V1 bis V4 = Versuch 1 bis Versuch 4 am Boden „Podsol“

Teilnehmer und Gruppeneinteilung

Name	Sem	Praktikum/Gruppe
	5	1
	5	1
	5	2
	5	2
	5	3

	5	3
	5	4
	5	4
	5	5
	5	5
	6	5
	7	6
	7	6
	9	6
	5	7
	5	7
	5	8
	5	8

4 Standorte und Beprobung

Das Bodenmaterial für die Versuche stammt von zwei Standorten, die künftige Studierende vom 4. Semester bis zum 8. Semester aus unterschiedlichen Blickrichtungen immer wieder untersuchen werden:

1. Standort 1: A_h -Horizont eines Podsols, Heide bei Vollbüttel (Nähe Gifhorn)..
2. Standort 2: A_p -Horizont einer Braunerde, FAL.

Für beide Standorte werden jeweils nur die Oberböden im Praktikum untersucht! Die Beprobung erfolgt im Vorfeld durch die Praktikumsbetreuung. Für einzelne Daten, die für die Auswertungen von Belang sind, kann auf die Ergebnisse des simultan stattfindenden Praktikums „Bodenkunde 1“ (4. Semester) zurückgegriffen werden.

5 Besondere Hinweise

Organisation in Gruppen

Die Teilnehmer organisieren sich in 2er oder 3er Gruppen; es sollte darauf geachtet werden, dass in jeder Gruppe wenigstens eine Person ist, die keine Berührungängste mit dem Rechner hat, und die in der Übung Bodenchemie behandelten gleichgewichtsschemischen Rechenprogramme einsetzen kann.

Kleidung

Zum Praktikum ist das Tragen eines Laborkittels, geschlossener Schuhe, ggf. Schutzhandschuhe und einer Schutzbrille verpflichtend. Die letztgenannten Teile werden gestellt.

Kommunikation

Die Kommunikation zwischen Praktikumsleitung und den Teilnehmern wird in der Regel über den direkten Kontakt während der Vorlesungs- und Übungsveranstaltung erfolgen. Zusätzlich wurde wie bereits erwähnt eine Webseite für die Veranstaltung (www.soil.tu-bs.de/lehre/Bodenchemie) eingerichtet, auf der wesentliche Punkte (Termine, Inhalte, Dokumente) nachzulesen sind. Ebenfalls wird eine e-mail Liste zu Beginn der Vorlesung erstellt werden, über die auch kurzfristige Ankündigen weitergeleitet werden können. Es wird davon ausgegangen, dass E-mails regelmäßig gecheckt werden und ein Zugang zum WWW für alle TeilnehmerInnen unproblematisch ist.

Last but not Least

Das Praktikum findet in dieser Form erst das zweite Mal statt, wurde gegenüber dem Vorjahr modifiziert und befindet sich damit weiterhin in einem „experimentellen“ Stadium. Die betreuenden Lehrpersonen versuchen, Ihnen die bestmögliche Unterstützung zukommen zu lassen. Wir bitten Sie im Gegenzug, ihre Arbeit einerseits ernst zu nehmen, eventuellen Unvollkommenheiten aber doch eine humorige Seite abzugewinnen. Ihre Hinweise für die Verbesserung des Praktikums sind sehr willkommen.

Versuche

1 Pufferungsvermögen von Böden

1.1 Versuchsidee und Design

Mit diesem Versuch wollen wir testen, wie sehr die untersuchten Böden in der Lage sind, atmosphärische Säureeinträge abzupuffern. Interessant ist hierbei die Unterscheidung des Verhaltens der reinen Bodenlösung vom Verhalten der Bodenlösung in Kontakt mit dem Boden. Die Frage der Versauerung und der Versauerungsgeschwindigkeit wird immer wieder diskutiert im Zusammenhang mit mittel- und langfristigen Vorhersagen des Verhaltens von Schwermetallen in Böden (siehe Versuch 3: pH-Abhängigkeit der Cadmiumsorption). Die umgekehrte Frage - die Basenpufferkapazität - stellt sich beim Aufkalken von Böden: Wie viel Kalk wird für eine pH-Erhöhung benötigt, und wie nachhaltig dürfte eine solche Kalkung sein? (vgl. Versuch aus dem Grundpraktikum).

Ein Nebenaspekt dieses Versuchs ist die durchaus ungewöhnliche Gewinnung von Bodenlösung, die den in situ Zustand möglichst gut annähern soll.

1.2 Hintergrund¹

Verschiedene Böden verfügen über eine unterschiedliche Kapazität, Säuren zu neutralisieren. diese Fähigkeit wird als Säureneutralisationskapazität (SNK) bezeichnet. die Fähigkeit, Basen zu neutralisieren wird entsprechend als Basenneutralisationskapazität (BNK) bezeichnet. SNK und BNK hängen von der Menge Puffersubstanzen des Bodens ab und sind ein quantitativer Ausdruck für ihre Pufferkapazität gegenüber Säuren und Basen.

Im Verlauf der Bodenentwicklung in humiden Klimaten nimmt die SNK durch die ständige Zufuhr von Wasserstoffionen allmählich ab. Gleichzeitig verlieren die Böden Metallkationen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} u.a.), die durch Protonen ersetzt werden. Die hierbei gebildeten Säuregruppen (z. B. COOH) und Säuren (z.B. Al^{3+}) können

¹ Aus Scheffer/Schachtschabel (1992), Kap. XII: Bodenacidität, leicht verändert.

durch Zufuhr von Basen (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) in teilweiser Umkehrung der Versauerungsreaktionen wieder neutralisiert (deprotoniert) werden: Mit zunehmender Versauerung, d. h. Verlust von SNK, baut sich also BNK auf. Nach ihr bemisst sich z. B. die Menge an Kalk als Base, die notwendig ist, um die bei der Versauerung gebildete Bodenacidität zu neutralisieren und so den pH-Wert anzuheben (*Kalkbedarf*).

Da in industrialisierten Ländern den Böden in den letzten 100 Jahren verstärkt H^+ -Ionen über die Atmosphäre zugeführt wurden, ist ihre noch vorhandene SNK von großer Wichtigkeit für ihre Säurebelastbarkeit. Die SNK eines Bodens ist gleich der Summe aller Metallkationen, die durch Anionen schwacher Säuren oder schwach saurer funktioneller Gruppen gebunden sind. Sie ist also identisch mit der Summe der nicht protonierten Puffersubstanzen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Puffersubstanzen variiert in weiten Grenzen. Lässt man einen Boden im Labor mit Säure oder Base reagieren (Titration), so erfasst man lediglich die schnellreagierenden Anteile der SNK (unterhalb des Ausgangs-pH) bzw. BNK (oberhalb des Ausgangs-pH).

Solche Titrationskurven sind für 3 Böden in Abb. 1 dargestellt. Es handelt sich um 3 stark saure bis extrem stark saure Böden mit wechselndem Gehalt an Ton und Huminstoffen. Auf letztere lassen sich die Unterschiede in Höhe und Art der Pufferung zurückführen. Der huminstoffreiche Oh-Horizont (27,2% Gesamtkohlenstoff) hat eine sehr viel höhere Pufferkapazität (ausgedrückt in mval

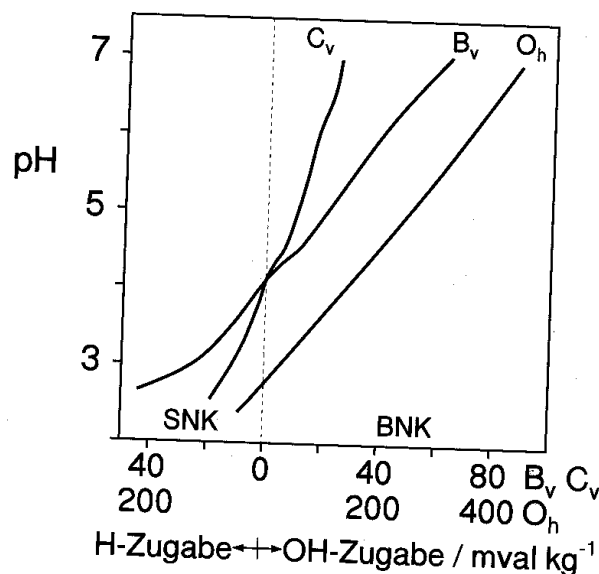


Abb. 1: Pufferkurven eines O_h (47 % org. Subst.)- und eines B_v (22 % Ton)-Horizontes einer Podsol-Braunerde aus Phyllitschutt und eines C_v (16 % Ton) einer Podsol-Braunerde aus Granitschutt aus dem Fichtelgebirge (aus Scheffer/Schachtschabel, 1998).

pro kg und pH-Einheit) als die beiden Mineralbodenhorizonte. (man beachte die verschiedenen Abszissenmaßstäbe!).

Von den beiden Mineralbodenhorizonten wiederum puffert der tonreichere B_v-Horizont (22% Ton) stärker als der tonärmere C_v-Horizont (16% Ton).

Die unterschiedliche Art der Pufferung äußert sich in der Form der Titrationskurve: die Kurve des O_h-Horizontes ist nahezu linear, ein Zeichen dafür, dass die Pufferkapazität in dem weiten pH-Bereich von 2.5 bis 7 nahezu konstant ist. Da die Pufferung hier im wesentlichen durch funktionelle Gruppen an Huminstoffen bewirkt wird, zeigt dies, dass die Säurestärke dieser Gruppen offenbar nahezu gleichmäßig über den ganzen pH-Bereich verteilt ist. Die Titrationskurven des huminstoffärmeren B_v- und C_v-Horizonts zeigen dagegen Wendepunkte: Sie haben zwischen pH 4 und 5 eine etwas höhere Pufferkapazität als darüber und darunter. Diese Pufferung ist auf austauschbares Al zurückzuführen. Da die Titration in 0,1 M KCl erfolgte, wurde Aluminium ausgetauscht und nach



Base verbraucht. Bei pH-Werten über 5 werden dann Protonen variabler Ladungen neutralisiert. Der H⁺-Verbrauch im stark bis extrem sauren Bereich, d. h. unterhalb des Ausgangs-pH der drei Böden (SNK) ist wohl durch Protonierung von Al-Hydroxiden und Tonmineralen zu erklären.

Aus den Titrationskurven lässt sich auch die Kalkmenge entnehmen, die ein saurer Boden benötigt, um seinen pH-Wert um einen bestimmten Betrag zu erhöhen. Dieser sog. *Kalkbedarf*, eine auf die Base CaO oder CaCO₃ bezogene BNK, lässt sich dagegen nicht aus dem pH-Wert des Bodens ableiten, da dieser nur einen Teil der Gesamtacidität erfasst. So haben die beiden Mineralbodenhorizonte in Abb. 1 zwar etwa den gleichen pH-Wert (~ 4), der tonreichere B_v-Horizont hatte jedoch im ganzen Bereich oberhalb 4 einen etwa doppelt so hohen Kalkbedarf wie der tonärmere C_v-Horizont. Einen noch höheren Kalkbedarf hätte der O_h-Horizont. Daher würde der pH-Wert bei Oberflächenkalkung stark versauerter Waldböden nur sehr wenig ansteigen.

1.3 Durchführung

Im Versuch sollen Sie an möglichst natürlicher Bodenlösung, sowie an Bodenlösung in Kontakt mit Boden die SNK und BNK bestimmen. Verwenden Sie hierzu eine Bodenprobe „ihres“ Standortes (wird bereitgestellt).

Die Schritte der Versuchsdurchführung sind

1. Einwiegen von 10 g feldfrischem Boden
2. Gewinnung von Bodenlösung aus einer Bodensäule „ihres“ Bodenhorizont
3. Titrations (2 x Säuretitration an Bodenlösung und Bodensuspension, 2 x Basetitration an Bodenlösung und Bodensuspension)

1.3.1 Geräte:

250 ml Erlenmeyer-Kolben

50 ml Vollpipette

Dosimat und Titriergefäß

Magnetrührer + Rührkern

Titrierlösungen 1M, 0.1M bzw. 0.01M HCl und
1M, 0.1M bzw. 0.01 M NaOH

pH Meter + pH-Elektrode

Leitfähigkeitsmessgerät + Messzelle

Waage, Trockenschrank, Aludosen



1.3.2 Gewinnung von Bodenlösung

Eine ungestörte Bodensäule von 1000 cm³ Volumen wurde im Vorfeld mit dest. Wasser durch Aufsättigung von unten bis auf Laborkapazität aufgesättigt und in diesem Status zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenmatrix und Bodenlösung eine Woche bei 4°C gelagert.

Zu Beginn des Praktikums wird die Säule auf ein Drahtsieb gestellt und von oben über eine poröse Platte mit 250 ml dest. Wasser beaufschlagt, so dass kein Überstau auftritt. Als Folge werden ca. 250 ml Bodenlösung aus der Säule verdrängt und laufen aus. Diese Lösung wird in einem 250 ml Erlenmeyerkolben aufgefangen.

An der Bodenlösung wird die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert bestimmt.

1.3.3 Bestimmung des Säurebindungsvermögens (SNK, Alkalinität) durch Titration

100 ml Bodenlösung werden mit einer Vollpipette in einen 250 ml Erlenmeyer-

Kolben pipettiert, auf einen Magnetrührer gestellt, und dort durch Zugabe von 0.1M HCl (bei schwach gepufferten Systemen evtl. mit 0.01 M HCl) unter Rühren bis auf einen Endpunkt von pH 2.5 mit einem Dosimaten titriert. Der pH wird laufend durch eine pH-Elektrode gemessen, der Wert nach Einstellung eines lokalen Gleichgewichtes (ca. 20s-1min) notiert. Der Lösungs-pH wird gegen die zugegebene Menge an H^+ (in mval/l Bodenlösung) aufgetragen.

Der Versuch wird mit einer Bodensuspension wiederholt. Hierzu werden 10g feldfrischer Boden mit 100 ml dest. Wasser in einen 250 ml Titrationsgefäß gefüllt. Die Titration erfolgt analog zur Titration der reinen Bodenlösung. Der Lösungs-pH wird gegen die zugegebene Menge an H^+ (in mval/kg TG Boden) aufgetragen (vgl. Abb. 1). Das Trockengewicht (TG) des eingewogenen Bodens wird durch Trocknung eines Aliquots des feldfrischen Bodens (24 h im Trockenschrank bei 105°C) ermittelt. Hierzu werden in dreifacher Wiederholung etwa 50g feldfeuchter Boden in eine Alu-Dose eingewogen und über nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Nach Abkühlung der Probe wird zurückgewogen.

1.3.4 Bestimmung der Basenneutralisationskapazität (BNK, Azidität) durch Titration

Die Versuche werden analog zur Bestimmung der SNK für die reine Bodenlösung und eine Bodensuspension durchgeführt. Titriert wird mit NaOH (Konzentration je nach Boden) bis zu einem Endpunkt von pH 9.0.

Der pH wird gegen die zugegebene Menge an OH^- (für die reine Bodenlösung in mval/l, für die Suspension in mval/kg) aufgetragen (vgl. Abb. 1).

1.4 Auswertung

Folgende Aufgaben bzw. Fragen gehören zur Auswertungen die jede Gruppe individuell durchführen muss, bevor sie ihre Resultate an die „Präsentationsgruppe“ weitergibt.

- Tragen Sie die Pufferkurven für ihren Bodenhorizont (Abszisse: Säure- bzw. Basenzugabe in mval/kg trockenen Boden) bzw. ihre Bodenlösung (Abszisse: Säure- bzw. Basenzugabe in mval/l) in einer Grafik auf.
- Berechnen Sie den theoretischen pH-Verlauf einer Titration von Aq. dest. (ohne CO_2 -Eingasung) und tragen Sie den Verlauf zusätzlich in die Grafik für die Pufferungskurven der Bodenlösung ein.

- Errechnen Sie für ihren Bodenhorizont die Pufferung des Bodens bei Feldkapazität (Schätzen des Wassergehalts bei Feldkapazität für die entsprechende Bodenart; addieren der Pufferwirkung von Boden und Bodenlösung). Tragen Sie die Pufferungskurven für den Bodenlösungsanteil, den Bodenmatrixanteil, und den Gesamtboden bezogen auf das Bodenvolumen auf (mval/l Boden).
- Bestehen signifikante Unterschiede im Verlauf der Titrationskurven für reine Bodenlösung und Bodensuspension?

Fragen für die „Präsentationsgruppe:

- Wie groß ist die Säureneutralisierungskapazität der einzelnen Bodenlösungen im Vergleich zwischen den Böden. Rechnen Sie diese Kapazität auf den Freilandstandort um: Wie groß ist die SNK des Oberbodens, wenn sie allein aus der Bodenlösung stammt (Oberbodenmächtigkeiten: Braunerde, Podsol)?
- Wie groß ist im Vergleich dazu die SNK des Bodens.
- Wie groß sind die Pufferungsanteile, die auf die Bodenlösung, wie groß die Anteile, die auf die Bodenmatrix zurückgehen (%-Angaben).
- Ist ein direkter Bezug zwischen dem Ausgangs-pH der Bodenlösung und der SNK bzw. BNK herzustellen?
- Bestehen signifikante Unterschiede zwischen dem Boden-pH aus dem Schüttelversuch (Boku1-Praktikum kontaktieren!) und dem pH der durch Elution der Bodensäule gewonnenen Bodenlösung?
- Versuchen Sie, die obigen Fragen analog für die Basenneutralisierungskapazität zu beantworten.
- Wo sehen Sie die größten Probleme bei dem Versuch, in-situ Bodenlösung im Labor durch die Perkulationslösung der Säule nachzustellen?

1.4.1 Literatur

Scheffer/Schachtschabel (1992): Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H., Schwertmann, U. (Hrsg), Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart. Kapitel XII: Bodenacidität.

2 Adsorption von Brilliant Blue

2.1 Versuchsidee und Design

In diesem Versuch wollen wir zwei Fragen klären, die für das Verhalten und den Transport jeder gelösten Substanz im Boden von ganz grundlegender Bedeutung sind: Wie stark wird ein gelöster Stoff vom Boden „festgehalten“, d.h., wie groß für einen reaktiven Stoff das Konzentrationsverhältnis zwischen gelöster und sorbierter Phase? Damit verbunden untersuchen wir die Fragen: Wie lange dauert es eigentlich, bis sich ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen in Lösung und an der Festphase einstellt? Hängt das Konzentrationsverhältnis von dem Konzentrationsniveau ab (ev. Nichtlinearität)? Als Nebeneffekt untersuchen wir noch die heiß umstrittene Frage: Hängt das Konzentrationsverhältnis auch von dem Mengenverhältnis Wasser:Boden im Versuch ab? Und schließlich: Können wir das Konzentrationsverhältnis mit anderen bodenchemischen Parametern, z.B. dem pH-Wert oder dem Gehalt an organischer Substanz korrelieren?

Zur Klärung dieser Fragen verwenden wir nicht einen Schadstoff, sondern „Brilliant Blue“ (BB), einen blauen Lebensmittelfarbstoff, der oft im Freiland zur Markierung von Fließbahnen eingesetzt wird. Brilliant Blue vereinigt eine Reihe von Vorteilen für unsere Zwecke: es ist ungiftig, optisch leicht zu erkennen, relativ mobil (d.h., als anionischer Farbstoff nur schwach sorbierend), und analytisch über Photometrie leicht und kostengünstig nachzuweisen.

2.2 Hintergrund

Viele Stoffe adsorbieren an der Festphase des Bodens und werden deshalb nur mit Verzögerung transportiert (Retardation). Dabei stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der Lösungsphase und der Festphase ein. Das Verhältnis zwischen der adsorbierten Konzentration S und der Lösungskonzentration C wird durch *Adsorptionsisothermen* beschrieben. Die Adsorptionsisotherme wird durch Batch-Versuche (Schüttelversuche) bestimmt: eine definierte Menge Boden wird mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration geschüttelt; nach Einstellung des

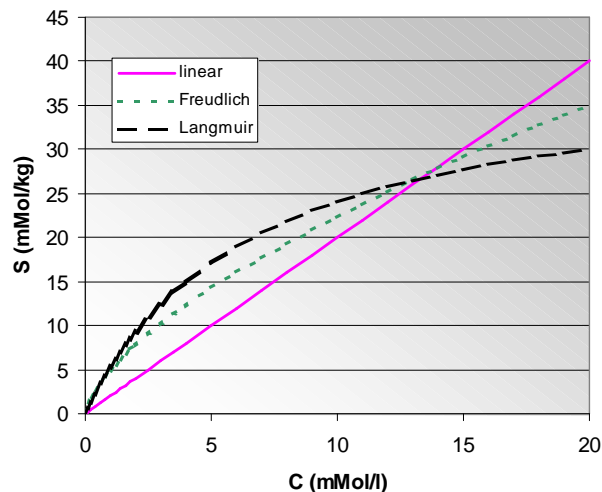


Abb. 2: Lineare, Freundlich- und Langmuir-Verteilungsisothermen im Vergleich. Die Parameter der dargestellten Kurven sind: $S_{\max} = 40 \text{ mMol/kg}$, $k_p = 2 \text{ g/cm}^3$, $k_F = 5 \text{ g/cm}^3$, $k_L = 0.15 \text{ g/cm}^3$, $n = 0.65$.

Verteilungsgleichgewichts wird die Restkonzentration in der Lösung bestimmt. Die Differenz wird auf die Adsorption an die Bodenfestphase zurückgeführt (dazu muss der Abbau der Substanz während des Versuchs ausgeschlossen sein). Um das Ergebnis der Schüttelversuche in mathematischer Form auszudrücken (und weiterzuverwenden), wird an die Daten eine Funktion angepasst.

Als wichtigste Funktionen gelten drei Beziehungen (Abb. 2):

1. die *lineare* Sorptionsisotherme $S = k_p C$
2. die nichtlineare *Freundlich-Isotherme* $S = k_F \cdot C^n$
3. die nichtlineare *Langmuir-Isotherme*. Die Langmuir-Isotherme nähert sich – im Gegensatz zur Freundlich-Isotherme – asymptotisch einem Maximalwert S_{\max} .

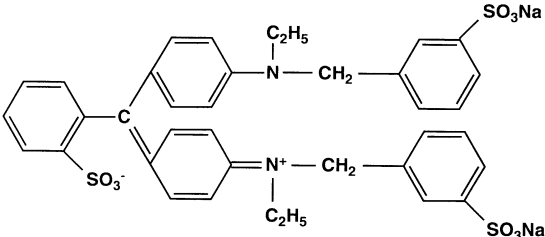
$$S = S_{\max} \cdot \frac{k_L \cdot C}{1 + k_L \cdot C}$$

mit	C	($\mu\text{Mol/l}$)	Konzentration in Lösung
	S	($\mu\text{Mol/kg}$)	Konzentration an der Bodenmatrix
	S_{\max}	($\mu\text{Mol/kg}$)	Maximalkonzentration an der Bodenmatrix
	k_p	(kg/l)	linearer Verteilungskoeffizient
	k_F	(kg/l) ⁿ	Freundlich-Verteilungskoeffizient
	k_L	($\mu\text{Mol/l}$)	Langmuir-Verteilungskoeffizient
	n	(-)	Freundlich-Exponent

2.2.1 Einige Stoffeigenschaften von Brilliant Blue

Brilliant Blue (BB) ist ein Farbstoff, der zur Blaufärbung in Produkten der Lebensmittelindustrie entwickelt wurde und auch in vielen Flüssigkeiten im Nicht-Lebensmittelbereich eingesetzt wird. Seit den wegweisenden Arbeiten in der Arbeitsgruppe Flühler (ETH Zürich) wird dieser Farbstoff häufig auch zur Markierung von Fließbahnen in Böden eingesetzt. Brilliant Blue zeigt im allgemeinen eine nicht allzu stark ausgeprägte Sorption an Böden, die durch den pH des Bodens, den Gehalt an organischer Substanz, und durch die Zusammensetzung der Bodenlösung beeinflusst wird. Einige wichtige Stoffeigenschaften sind in Tabelle 1 gelistet.

Tab. 1: Stoffeigenschaften von Brilliant Blue

Name:	Brilliant Blue FCF, C.I. Acid Blue 9 (non-food grade), C.I. Food Blue 2, FD&C Blue No. 1; diverse Handelsnamen
Molekülformel:	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9-S_3$
Strukturformel:	
Molmasse:	$792.85 \text{ g mol}^{-1}$
pK _a :	5.83; 6.58
K _{ow} :	$<10^{-4}$
Wasserlöslichkeit:	200 g L^{-1} (2°, 25°, 60°)

2.3 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung besteht aus den folgenden Schritten:

1. Trockenmassebestimmung des Bodens ihres Horizontes
2. Herstellen der Brilliant-Blue – Standardlösungen unterschiedlicher Konzentration
3. Ansetzen der Batch-Versuche (3 Parallelen je Ansatz)

4. Ansetzen des Kinetik-Versuchs: (3 Parallelen je Ansatz)
5. Abzentrifugieren der Lösungen
6. Kalibrierung des Photometers mit den BB-Standards
7. Messung der BB-Konzentration in den Lösungen

2.3.1 Trockenmasse Bestimmung

Dreimal 50g feldfeuchter Boden werden in Alu-Dosen eingewogen und über Nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Nach Abkühlung der Probe wird zurückgewogen.

$$\text{Wassergehalt (Gew.\%)} = \frac{(\text{Boden}_{\text{feucht}} - \text{Boden}_{\text{trocken}}) \cdot 100}{\text{Boden}_{\text{trocken}}}$$

2.3.2 Herstellen der Brilliant Blue - Lösungen

Zur Herstellung der Lösungen stehen folgende *Stammlösungen* zur Verfügung:

$$c(\text{BB}) = 1000 \text{ mg/l}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mol/l}$$

Alle anzusetzenden Lösungen (Standards und Schüttellösungen, incl. Blindwerte) sollen nach Fertigstellung 0.002 mol/l CaCl₂ enthalten!!!

1. Herstellen der Standards zum Kalibrieren des Photometers

Die BB-Stammlösung und die CaCl₂-Stammlösung werden in 100 ml Messkolben vorgelegt und mit Aq. dest. aufgefüllt. Die Vorlagevolumina errechnen sich nach

$$V_s = \frac{c_l \cdot V_l}{c_s}$$

- mit
- V_s = Volumen der vorzulegenden Stammlösung
 - V_l = Volumen der Kalibrierlösung (= Messkolbenvolumen)
 - c_s = Konzentration der Stammlösung
 - c_l = Konzentration der Kalibrierlösung

Konz (BB) in mg/l	Zugabe Stammlösung BB (=1000 mg/l BB) in μ l	Zugabe Stammlösung CaCl ₂ (=1 molar) in μ l
Blindwert		
0.2		
0.5		
2.0		
5.0		
10.0		
20.0		

Alle Standards sind in 100 ml Messkolben anzusetzen.

2. Herstellen der Schüttellösungen

Die Schüttellösungen werden analog zu den Standards angesetzt, allerdings **in 250 ml Messkolben**.

Konz (BB) in mg/l	Zugabe Stammlösung BB (=1000 mg/l BB) in μ l	Zugabe Stammlösung CaCl ₂ (=1 molar) in μ l
Blindwert		
0.1		
0.5		
2.0		
10.0		
50.0		
200.0		

2.3.3 Durchführung des Batch-Versuchs

Um die Ergebnisse (ansatzweise) statistisch abzusichern, wird der Versuch für jede der 6 Konzentrationsstufen + Blindwert in 3 Parallelen für jeweils 2 Boden-Wasser-Verhältnisse durchgeführt ((6 Konzentrationsstufen + 1 Blindwert) x 3 Parallelen x 2 Boden-Wasser Verhältnisse = 42 Proben):

A) Ansatz mit Boden:Wasser-Verhältnis 1:5

Jeweils 5.0g feldfeuchter Boden werden in ein 50ml - Zentrifugenröhrchen eingewogen, 25ml der Brilliant-Blue-Schüttellösung werden mit einer 25ml Vollpipette zugegeben und das verschlossene Gefäß für 168 Std (7.Tage) mit einer Schüttelmaschine geschüttelt. Für die Blindwerte werden statt der Brilliant-Blue-Lösung 25ml der 0.002 M CaCl₂-Lösung benutzt.

B) Ansatz mit Boden:Wasser-Verhältnis1:10

Jeweils 2.50g feldfeuchter Boden werden in ein 50ml- Zentrifugenröhrchen eingewogen, 25ml der Brilliant-Blue-Lösung zugegeben. Ansonsten wird wie unter

Ansatz A verfahren.

Nach Ablauf der Schüttelzeit werden die Proben für 10min bei 4500U/min abzentrifugiert. Die Kalibrationsreihe und die Proben werden nun am Photometer bei einer Wellenlänge von 630nm gemessen und der Messwert protokolliert. **Achten Sie bitte auf den Konzentrationsbereich der Eichung, Proben müssen ggf. verdünnt werden!**

2.3.4 Durchführung des Kinetik-Versuchs (Boden:Wasser-Verhältnis 1:5)

Alle Kinetik-Versuche werden mit einer Konzentration von **10 mg/l Brilliant-Blue** durchgeführt (0.002mol/l CaCl₂ beachten!).

Es sind folgende Zeitstufen vorgesehen: Null Minuten, 10 Minuten, 30 Minuten, 2 Stunden, 6 Stunden, 24 Stunden und 7 Tage (168 Stunden). Um die Ergebnisse (ansatzweise) statistisch abzusichern, wird der Versuch für jede der 7 Zeitstufen in 3 Parallelen durchgeführt. Für jede Zeitstufe sind auch ein Blindwerte anzusetzen (7 Zeitschritte x (3 Parallelen + 1 Blindwert) = 28 Proben).

Jeweils 5.00g feldfeuchter Boden werden in ein 50ml - Zentrifugenröhrchen eingewogen, 25ml der Brilliant-Blue-Lösung werden mit einer 25ml Vollpipette zugegeben und mit einer Schüttelmaschine geschüttelt. Für die Blindwerte werden statt der Brilliant-Blue-Lösung 25ml der 0.002 M CaCl₂-Lösung benutzt. Die Proben sind zu den vorgesehenen Zeiten vom Schüttler zu nehmen und zu zentrifugieren. Einzelheiten zur Durchführung siehe Batch- Versuch.

2.3.5 Materialien:

1 x 1000 ml Messkolben

7 x 100 ml Messkolben

7 x 250 ml Messkolben

70 x Zentrifugenröhrchen in Ständer

Schüttelmaschine

7 x 25 ml Vollpipetten

Zentrifuge

Photometer

Waage

3 x Alu Dosen

Brilliant Blue – Lösung $c(\text{BB}) = 1000 \text{ mg/L}$

Calciumchlorid - Lösung $c(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mol/l}$

2.4 Auswertung

2.4.1 Berechnung der Sorptionsisothermen und -Kinetiken

Kalibriergerade

Für die 6 Standard-Konzentrationen C_A (0.1, 0.5, 2, 5, 10 und 20 mg l^{-1}) wird die Extinktion gegen die Konzentration aufgetragen und eine Regressionsgerade angepasst. Die gemessenen Extinktionen der Proben werden mittels dieser Regressionsgerade in Konzentration umgerechnet.

Sorptionsisotherme

Aus der Differenz zwischen Anfangs- $[C_A]$ und Restkonzentration $[C \text{ in mg/l}]$ wird die adsorbierte Konzentration Brilliant Blue berechnet $[S \text{ in mg/kg feuchter Boden}]$. Über den Wassergehalt des feuchten Bodens wird dieser Wert auf trockenen Boden umgerechnet.

Die Anpassung einer linearen Isotherme erfolgt durch Fitten einer Ausgleichsgeraden an die S - C -Daten. Die Anpassung einer Freundlich-Isotherme erfolgt nach Logarithmieren der Freundlich-Beziehung

$$\log S = \log k_F + n \cdot \log C$$

Um die Parameter k_p und n zu bestimmen, werden die Daten logarithmiert aufgetragen und die Regressionsgerade bestimmt. Die Steigung der Geraden ist n , der Achsenabschnitt liefert $\log k_p$.

Wie bei der Freundlich-Isotherme erfolgt die Bestimmung von k_L und S_{\max} durch Linearisierung der Langmuir-Gleichung:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{\max}} + \frac{1}{k_L \cdot S_{\max}} \cdot \frac{1}{C}$$

Bei näherem Hinschauen entpuppt sich auch diese Gleichung als Gerade mit $y = 1/S$ und $x = 1/C$. Zur Bestimmung von k_L und S_{\max} werden die Daten als $1/S$ gegen $1/C$

aufgetragen, Steigung und Achsenabschnitt der Regressionsgerade ermittelt und diese Werte zurücktransformiert.

Sorptionskinetik

Aus der Differenz zwischen Anfangs- und Restkonzentration [mg/l] wird die adsorbierte Menge Brilliant Blue berechnet [mg/kg Boden].

Der Verteilungskoeffizient k_p (l/kg)

$$k_p = \frac{S}{C}$$

wird gegen die Zeit aufgetragen, und mit einer passenden Funktion angepasst.

2.4.2 Fragen

Protokollieren sie ihren Versuch möglichst bald nach der Durchführung.

Gruppenauswertung:

- Wie stark sorbiert Brilliant Blue an ihrem Boden (überlegen Sie, wie man eine solche Frage überhaupt beantworten kann...)
- Ist eine kinetische Hemmung der Sorption im Schüttelversuch zu erkennen? Wenn ja, kann sie mit einer einfachen Kinetik beschrieben werden, oder erfordert die Beschreibung komplexere Modelle?
- Ist die Sorption unabhängig vom Konzentrationsniveau der vorgelegten Bodenlösung?
- Ist die Sorptionsstärke für BB vom eingesetzten Massenverhältnis Wasser:Boden abhängig? Wenn ja: was bedeutet dies für die in der Bodenschutzverordnung vorgesehenen Elutionsversuche?

Zusätzliche Fragen für die „Präsentationsgruppe“:

- Falls die Sorption abhängig vom Konzentrationsniveau der vorgelegten Bodenlösung ist, gibt es in dieser Hinsicht Unterschiede zwischen den Böden: Wie ausgeprägt ist die Nichtlinearität der Sorption?
- Ist die Sorptionsstärke der Böden für BB verschieden für die verschiedenen Bodenhorizonte?

3 Adsorption von Cadmium in Abhängigkeit von pH

3.1 Versuchsidee und Design

Ziel dieses Versuches ist, die Sorption eines bedeutenden Schwermetalls – Cadmium – an den Versuchsböden zu quantifizieren, und darüber hinaus die eventuelle Abhängigkeit vom Bodenlösungs-pH zu prüfen. Mit den Ergebnissen dieses Versuchs wollen wir im 8. Semester eine Transportprognose für Cadmium in den von uns untersuchten Böden vornehmen.

3.2 Hintergrund

Im biogeochemischen Kreislauf von Schwermetallen stellen Böden aufgrund ihrer Puffer- und Filterfunktion ein wichtiges Umweltkompartiment dar. Der Transfer von Schwermetallen ins Grundwasser und die Aufnahme durch Pflanzen hängt stark von den Wechselwirkungen zwischen Schwermetall und Boden ab.

Cadmium ist eines der mobilsten und bioverfügbarsten Schwermetalle im Boden, und verursacht bereits in geringen Konzentrationen human- und ökotoxikologische Störungen. Cadmium wird in agrarisch genutzte Böden über Düngung, Abwasserverrieselung, Klärschlamm- und Kompostaufgabe, sowie über atmosphärische Deposition eingetragen. Nach dem Eintrag in den Boden wird Cadmium hauptsächlich an der Oberfläche der organischen Substanz und an Tonpartikeln sorbiert. Nur ein kleiner Teil verbleibt in Bodenlösung. Dieser Teil ist jedoch entscheidend für die Bioverfügbarkeit und für die Sickerwasserbeschaffenheit (Allen 1993).

Die Mobilität von Cadmium hängt von der Konzentration selbst (nichtlineare Sorption) sowie von unterschiedlichen Bodeneigenschaften, insbesondere dem Gehalt an organischer Substanz und dem pH-Wert des Bodens ab. Wenn man Metallsorption in Böden studiert, kann darüber hinaus der mögliche Einfluss der Umwelt- (bzw. Versuchs-) Bedingungen und der Bödenlösung auf die experimentellen Systeme nicht ignoriert werden. Zwar sind die Eigenschaften der Bodenmineraloberflächen für die

Sorption eines Metallions bestimmend. Da die Zusammensetzung der Bodenlösung ihrerseits aber die Mineraloberflächeneigenschaften beeinflusst, hat diese ebenfalls Auswirkungen auf die Reaktionsfähigkeit. Beispiele für Faktoren, welche die Sorption von Metallen an Bodenoberflächen beeinflussen, sind Ionenstärke, Gehalt und Art von Kationen, Anionen und/oder organische Liganden in der Bodenlösung, Lösungs-pH sowie die Konzentration des Metalls. Zusätzlich wird Sorption durch externe Faktoren wie Druck, Temperatur, Boden/Lösungs-Verhältnis sowie durch die Art der Probenlagerung und -vorbereitung beeinflusst.

Gemäß der erst kürzlich in Kraft getretenen Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999, <http://www.titro.de/phstarti/download/bschv798.pdf>) gelten für Cadmium für den Wirkungsgrad Boden-Grundwasser folgende Prüf- bzw. Vorsorgewerte:

- Prüfwert: 5 µg/l
- Vorsorgewert: 1.5 mg/kgTS (Ton)
1.0 mg/kgTS (Schluff/Lehm)
0.4 mg/kgTS (Sand)

Wird der Prüfwert überschritten, muss die zuständige Landesbehörde durch „prüfende Massnahmen“ an diesem Standort aktiv werden. Bei Überschreitung des Vorsorgewertes müssen konkrete Sanierungsmassnahmen eingeleitet werden.

3.3 Durchführung

Die Schritte der Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Sorptionsisothermen sind:

1. Abwiegen von Bodenproben
2. Ansetzen von Cd-dotierten Lösungen
3. Versetzen von Bodenproben mit den Lösungen
4. Schütteln bis zur Gleichgewichtseinstellung
5. Abtrennen der Bodenlösung, pH-Messung und Bestimmung der Cd-Konzentration.

Die Versuche zur Bestimmung der eventuellen pH-Abhängigkeit der Sorption erfolgen analog zur Bestimmung der Sorptionsisothermen. Allerdings untersuchen wir nur eine einzige Konzentrationsstufe (s.u.) und manipulieren den pH der Suspension

durch Zugabe von Säure/Base.

Neben den pH-Werten und Cd-Gehalten der Bodenlösung muss der Gehalt des Bodens an organischer Substanz bestimmt werden, für die feldfrischen Proben zusätzlich an einem Aliquot der Wassergehalt. Alle Ansätze erfolgen in dreifacher Wiederholung.

3.3.1 Trockenmasse Bestimmung

Siehe unter 2.3.1.

3.3.2 Dotierung und Rückgewinnung der Bodenlösung (nach Seuntjens et al., 2001, modifiziert)

Zur Herstellung der Lösungen stehen folgende Stammlösungen zur Verfügung:

$$c(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{Cd}) = 1000 \text{ mg/l}$$

Aus dem 1000mg/l Cd-Standard wird in einem 50ml Messkolben zunächst ein 10mg/l Cd-Standard hergestellt, der für die weiteren Verdünnungsschritte verwendet wird.

Alle anzusetzenden Lösungen (Standards und Schüttellösungen, incl. Blindwerte) sollen nach Fertigstellung 0.002 mol/l CaCl₂ enthalten!!!

1. Herstellen der Standards zur Kalibrierung (Graphitrohr AAS) :

Die Cd-Stammlösung und die CaCl₂-Stammlösung werden in 50 ml Messkolben vorgelegt und mit Aq. dest. aufgefüllt. Die Vorlagevolumina errechnen sich nach

$$V_s = \frac{c_l \cdot V_l}{c_s}$$

mit V_s = Volumen der vorzulegenden Stammlösung

V_l = Volumen der Kalibrierlösung (= Messkolbenvolumen)

c_s = Konzentration der Stammlösung

c_l = Konzentration der Kalibrierlösung

Zur Stabilisierung der Lösung sind vor dem Auffüllen mit Aq. Dest, in jeden Messkolben 3,5 ml 20%ige HNO₃ zuzusetzen.

Konz (Cd) in $\mu\text{g/l}$	Zugabe Stammlösung Cd (=10 mg/l Cd) in μl	Zugabe Stammlösung CaCl_2 (=1 mol/l) in μl
Blindwert		
0.5		
1.0		
1.5		
2.0		
2.5		
3.0		
4.0		
5.0		

2. Herstellen der Standards zur Kalibrierung (Flammen AAS). Beachten Sie die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche für Flamme und Graphitrohr. Stammlösungen evt. verdünnen!:

s. Graphitrohr AAS

Konz (Cd) in mg/l	Zugabe Stammlösung Cd (=10 mg/l Cd) in μl	Zugabe Stammlösung CaCl_2 (=1 mol/l) in μl
Blindwert		
0.2		
0.4		
0.6		
0.8		
1.0		
1.2		
1.6		
2.0		

3. Herstellen der Schüttellösungen

Die Schüttellösung sind in einem 100 ml Messkolben anzusetzen

Konz (Cd) in $\mu\text{g/l}$	Zugabe Stammlösung Cd (=10 mg/l Cd) in μl	Zugabe Stammlösung CaCl_2 (=1 mol/l) in μl
Blindwert		
20		
50		
100		
200		
500		
1000		

Jeweils 2.5 g Boden (feldfrisch) werden in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen eingewogen (jeweils 3 Parallelen). 25 ml der Schüttellösung werden mit einer 25 ml Vollpipette zugegeben und die verschlossenen Gefäße für 1 Woche mit einem Überkopfschüttler geschüttelt. Nach Ablauf der Schüttelzeit werden die Proben für 10min bei 4500 U/min abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird über einen Faltenfilter (Schleicher und Schüll 595½) in ein 15 ml Sampleröhrchen filtriert. Zur Stabilisierung der Probe werden 500 µl 20 %ige HNO₃ – Lösung vor dem filtrieren in das Sampleröhrchen pipettiert und am AAS (Flamme / Graphitrohr) unter Standardbedingungen gemessen.

Zunächst werden alle Proben am Flammen-AAS gemessen – nur für Proben bei denen Cd hier unter der Nachweisgrenze liegt, wird am Graphitrohr-AAS nachgemessen. Absprache mit Alwin Küsters!

4. Sorption in Abhängigkeit vom pH – Wert.

Für die Variante „pH-Abhängigkeit“ wird der Ansatz mit 10 µg/l Cd verwendet. Jeweils 2.5 g Boden (feldfeucht) werden in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen eingewogen (jeweils 3 Parallelen und ein Blindwert → 5*4=20 Proben). 25 ml der 10µg/l Cd-Schüttellösung werden mit einer 25 ml Vollpipette zugegeben.

Nach Herstellen der Bodensuspension werden durch langsame Zugabe von 0.1 M (0.01M) HCl bzw. 0.1 M (0.01 M) NaOH unter Rühren der pH-Wert der Suspension um ca. eine pH-Stufe und zwei pH-Stufen nach oben sowie nach unten gebracht

pH der susp.- 2	pH der susp.- 1	pH der Suspension	pH der susp.+ 1	pH der susp.+ 2
-----------------	-----------------	-------------------	-----------------	-----------------

An dieser Stelle kann auf Ergebnisse aus Versuch 1 zurückgegriffen werden. Erfahrungswerte für die verschiedenen Böden können ebenfalls bei der Praktikumsleitung erfragt werden!

Nach der Schüttelzeit von 7 Tagen wird noch mal der pH-Wert in der Suspension gemessen und anschließend bei 4500 U/min für 10 Minuten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird über einen Faltenfilter (Schleicher und Schüll 595½) in ein 15 ml Sampleröhrchen filtriert. Zur Stabilisierung der Probe werden 500 µl 20 %ige HNO₃ – Lösung vor dem filtrieren in das Sampleröhrchen pipettiert und am AAS (Flamme / Graphitrohr) unter Standardbedingungen gemessen.

5. Bestimmung der Trockenmasse

Siehe unter Versuch Adsorption von BB

6. Bestimmung C-org

Siehe Bodenkundepraktikum I

3.3.3 Geräte und Chemikalien (je Gruppe):

18 x 50 ml Messkolben (Standardlösungen, evt. Gruppen übergreifende Nutzung, erst bei der Messung notwendig)

7 x 100 ml Messkolben (Isothermen) - 1 x 1000 ml Messkolben (pH-Abhängigkeit)

21 x Zentrifugenröhrchen in Ständer (Isothermen) - 20 x Zentrifugenröhrchen in Ständer (pH-Abhängigkeit)

9 x 25 ml Vollpipetten (Isothermen) - 2 x 25 ml Vollpipetten (pH-Abhängigkeit)

21 x 15ml Samplerröhrchen in Ständer (Isothermen) - 20 x 15ml Samplerröhrchen in Ständer (pH-Abhängigkeit)

µl-Pipetten

Schüttelmaschine, Zentrifuge

Flammen-AAS, Graphitrohr-AAS

Filter

Waage

3 x Alu Dosen

Cd – Lösung $c(\text{Cd}) = 20 \text{ mg/L}$

Calciumchlorid - Lösung $c(\text{CaCl}_2) = 1 \text{ mol/l}$

HNO₃- Lösung 20%ig

0.1M HCl – Lösung

0.1M NaOH - Lösung

pH-Messgerät, Rührer

3.4 Auswertung

Die Menge an sorbiertem Cadmium wird aus der Differenz zwischen Anfangskonzentration der Lösung C_0 und Konzentration nach Gleichgewichtseinstellung C_∞ errechnet. Die sorbierte Konzentration S ergibt sich unter Berücksichtigung des Wasser:Boden-Verhältnisses nach

$$M_{\text{sorb}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (C_0 - C_\infty)$$

$$S = M_{\text{sorb}} / M_{\text{TS}}$$

mit M_{sorb} (μg) = sorbierte Masse, $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (l) = Volumen an Wasser, M_{TS} (g) = Masse an getrocknetem Boden. Der Verteilungskoeffizient k_p (l/kg) bei der Konzentration C_∞ errechnet sich demzufolge durch

$$k_p(C_\infty) = \frac{S}{C_\infty}$$

Die Berechnung wird für alle Konzentrationsstufen und Versuchsvarianten durchgeführt, die resultierende Sorptionsisotherme grafisch aufgetragen und mit einem passenden Modell gefittet (vgl. Versuch 2).

3.5 Fragen

Protokollieren sie ihren Versuch möglichst bald nach der Durchführung.

Gruppenauswertung:

- Ist die Sorptionsisotherme linear oder nicht linear?
- Kann die Sorptionsisotherme gut durch ein lineares (freundlich-, Langmuir-) Modell beschrieben werden?
- Ist eine Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert der Bodenlösung zu erkennen?
Wenn ja: kann diese quantifiziert werden?

„Präsentationsgruppe“:

- Ist die Sorption von Cd an den beiden untersuchten Böden unterschiedlich stark?
- Ist eine Abhängigkeit der Sorption vom Gehalt an organischer Substanz zu erkennen?
- Ist die Gesamtsorption durch folgendes Modell beschreibbar (beschreibbar (vgl. Streck und Richter, 1997; Seuntjes et al., 2001; Harter und Naidu, 2001)?)

$$S = k_F \cdot (H^+)^a \cdot OC^b \cdot C^m$$

4 Potentiometrische Bestimmung des pK_a-Wertes von NH₄⁺/NH₃²

4.1 Versuchsidee und Design

Ziel dieses Versuches ist es für das Säure-Basen-System NH₃/NH₄⁺ die Protolysekonstante für das Massenwirkungsgesetz zu ermitteln. Diese wird direkt aus einer pNH₃/pH-Titrationskurve abgeleitet, die mit Hilfe potentiometrischer Messketten für den pH-Wert (pH-Einstabmesskette) und den Partialdruck für NH₃ (gassensitive NH₃-Elektrode) bestimmt werden.

4.2 Hintergrund

Stickstoffkreislauf

Stickstoff kommt in Gewässern vor allem in den Oxidationsstufen -3 (Ammonium, NH₃, Aminosäuren), 0 (molekular gelöstes N₂), +3 (Nitrit) und +5 (Nitrat) vor. Die Oxidationsstufe -1 (Hydroxylamin) hat nur eine untergeordnete Bedeutung; sie ist gelegentlich als Zwischenprodukt von Redoxprozessen nachweisbar. Nitrat (NO₃⁻) und Ammonium (NH₄⁺) spielen nach dem Phosphat eine wichtige Rolle als wachstumsregulierende Faktoren und können daher an Eutrophierungsprozessen in Gewässern beteiligt sein. Im Gegensatz zum Phosphorkreislauf ist der Stickstoffkreislauf geschlossen (kreislaufschließende Gasphase: N₂). Vor allem die erhöhten Nitratwerte im Bodenwasser und damit auch häufig im Grund- und Trinkwasser führten in letzter Zeit zu einer verstärkten Diskussion des Nitratproblems, da Nitrat im Körper zu Nitrit reduziert wird, was vor allem bei Säuglingen zu Erstickungserscheinungen (sog. „Blausucht“) führen kann. Nitrit selber kann im Körper zu Nitrosaminen umgebaut werden, welche krebserregend sind.

Ammonium entsteht beim Abbau von Proteinen oder anderen N-haltigen organischen

² Teile dieser Versuchsbeschreibung sind dem Praktikumsript „Hydrologisches Praktikum 1“ des Studiengangs Geoökologie an der Universität Bayreuth bzw. Peifer und Pecher (1997) entnommen.

Verbindungen durch heterotrophe Bakterien. Zu dieser autochthonen Ammoniumquelle in Boden- und Gewässerökosystemen addieren sich häufig Einträge, die aus der direkten oder diffusen Einleitung von Abwässern herrühren.

Im Trinkwasser sind Ammonium bzw. Ammoniak in erster Linie als allgemeine Verschmutzungsindikatoren von Bedeutung. Nach der neuen Trinkwasserverordnung darf für NH₄⁺ ein Grenzwert von 0,5 mg/l nicht überschritten werden.

Tabelle: Grenzwerte für ionare Verbindungen des Stickstoffs laut Trinkwasserverordnung 1986

NO ₃ ⁻	50 mg/l
NO ₂ ⁻	0.1 mg/l
NH ₄ ⁺	0.5 mg/l (außer in stark reduzierten Gewässern)

Kommt es in ammoniumreichen Böden oder Gewässern zu pH-Erhöhungen, bildet sich Ammoniak, das als korrespondierende Base mit dem Ammonium im Gleichgewicht steht. Hierdurch kommt es zu N-Verlusten für die Landwirtschaft und zum Eintrag von N in die Atmosphäre. Ammoniak ist ebenfalls für viele höhere Organismen toxisch.

Die Kenntnis der genauen Lage des pKa-Wertes für das NH₄/NH₃-Gleichgewicht in Abhängigkeit von Temperatur und Ionenstärke ist deshalb für viele ökologisch relevante Fragestellungen von entscheidender Bedeutung.

Prinzip der Bestimmung

Bei den folgenden Überlegungen werden vereinfacht Aktivitäten und Konzentrationen gleichgesetzt. Das Massenwirkungsgesetz des Protolysegleichgewichts zwischen NH₃ und NH₄⁺ läßt sich in logarithmischer Form schreiben (Henderson-Hasselbalch-Gleichung):

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(NH_3)}{c(NH_4^+)}$$

Für einen konstanten Gehalt an NH_{4,TOT} folgt:

$$pH = pK_a - pNH_3 - \lg \{c(NH_{4,TOT}) - c(NH_3)\}$$

Wenn c(NH_{4,TOT}) durch eine NH₄⁺-Salzlösung vorgegeben und konstant ist und die EMK einer pNH₃(= -lg[c(NH₃)])-sensitiven Elektrode sowie der pH gemessen werden, kann somit der pKa-Wert direkt aus der EMK/pH-Titrationskurve bestimmt werden

4.3 Durchführung

4.3.1 Eichung der pH-Elektrode

Das Messgerät muss vor der Messung geeicht werden! Die Eichung der pH-Elektrode führen sie bitte nach Anweisung des Laborpersonal am Laborplatz aus. Die Vorgehensweise hängt vom benutzten Messgerät ab

4.3.2 Eichung der pNH₃-Elektrode

Lassen Sie sich zunächst vom Laborpersonal in die Funktionsweise und Handhabung der Messgeräte einweisen!!!!

Die Durchführung der Eichung erfolgt unter langsamen Rühren im geschlossenen Titrationsgefäß im Alkalischen, so dass gilt:

$$c(\text{NH}_3) = c(\text{NH}_{4,\text{TOT}}).$$

Zu 100 ml VE-Wasser + 3-4 Tropfen NaOH ($c = 10 \text{ mol/l}$) werden unterschiedliche Volumina des **NH₄Cl-Standards** ($c = 0.1 \text{ mol/l}$) zugegeben. Mit jedem Zugabeschritt wird dabei das Volumen des vorherigen Schritts etwa verdoppelt: 10 µl, 20 µl, 50 µl, 100 µl, 200 µl, 500 µl, 1 ml. Die exakten pNH₃-Werte der Eichlösungen können nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$p\text{NH}_3 = -\lg \left(c(\text{NH}_{4,\text{Standard}}^+) \cdot \frac{V_{\text{Zugabe}}}{V_{\text{Vorlage}} + V_{\text{Zugabe}}} \right)$$

mit V_{zugabe} = das nach jedem Zugabeschritt insgesamt zugegebene Volumen an NH₄Cl

Die Messung erfolgt auf der mV-Skala. Wenn der Ablesewert konstant ist, kann das nächste Volumeninkrement zugegeben werden. Die Ablesewerte werden in ein mV-pNH₃-Diagramm aufgetragen. Die Steilheit S sollte zwischen +56 und +60 mV pro pNH₃-Einheit liegen. **Das Gefäß muss während der Messung verschlossen bleiben!!**

4.3.3 Durchführung der Titration

Füllen Sie **100 ml NH₄Cl** ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$) !!! in das Titrationsgefäß und geben Sie dann 2 - 3 Tropfen NaNO₃ ($c = 10 \text{ mol/l}$) hinzu. Nach dem Einstecken der Elektroden (pH-, und NH₃-Elektrode) verschließen Sie das Gefäß und geben unter ständigem Rühren schrittweise mit der Spritze NaOH ($c = 0.2 \text{ mol/l}$) zu. Nach jeder NaOH-Zugabe ist die Zugabemenge zu notieren, der pH-Wert und die EMK der pNH₃-Elektrode zu messen. Die Messung ist bis ca. pH = 11.2 fortzuführen. Zu Beginn der

Titration sind kleine Volumina (10 μl) nötig; mit steigendem pH-Wert muss das Volumen erhöht werden, um eine deutliche pH-Erhöhung zu erreichen (50 bzw. 100 μl).

4.3.4 Geräte und Chemikalien:

gasdichtes Gefäß mit Quetschverschlüssen für Elektroden und Septen

pH/mV-Meter (möglichst mit 0.1 mV Genauigkeit)

p NH_3 -Meßkette

NaNO_3 p.a. ($c = 10 \text{ mol/l}$)

NH_4Cl -Standardlösung ($c = 0.1 \text{ mol/l}$)

Mikroliter-Spritzen: 10 μL , 100 μL

NH_4Cl -Lösung ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$)

NaOH ($c = 0.2 \text{ mol/l}$, Titrisol)

NaOH ($c = 10 \text{ mol/l}$)

Magnetrührer, Rührfisch

100 mL Messkolben

4.4 Auswertung und Fragen

Alle Gruppen haben diese Auswertung durchzuführen!

4.4.1 Konstruieren Sie ein theoretisches Stabilitätsdiagramm (pH vs. pX) für das System $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ und für $c(\text{NH}_{4,\text{tot}}) = 10^{-3} \text{ mol/l}$ im pH-Bereich $6 < \text{pH} < 12$

Benutzen Sie dazu die Protolysekoeffizienten α_0 und α_1 , die den relativen Anteil der Konzentration der Spezies NH_4^+ bzw. NH_3 an der Gesamtkonzentration $c(\text{NH}_{4,\text{tot}})$ haben:

$$c(\text{NH}_4^+) = \alpha_0 \cdot c(\text{NH}_{4,\text{tot}}) = \alpha_0 \cdot [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3)] \quad \text{bzw.}$$

$$c(\text{NH}_3) = \alpha_1 \cdot c(\text{NH}_{4,\text{tot}}) = \alpha_1 \cdot [c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3)]$$

Durch Logarithmieren und Umformung unter Einbeziehung des Massenwirkungsgesetzes erhält man:

$$\text{pNH}_4^+ = -\lg[c(\text{NH}_{4,\text{tot}})] - \frac{c(\text{H}^+)}{K_a + c(\text{H}^+)} \lg$$

$$\text{pNH}_3 = -\lg[c(\text{NH}_{4,\text{tot}})] - \lg \frac{K_a}{K_a + c(\text{H}^+)} \quad (*)$$

$$K_a = 10^{-9,25} \text{ mol/l}$$

4.4.2 Zeigen Sie mathematisch, daß die graphische Extrapolation der beiden linearen Abschnitte von Gleichung (*) einen Schnittpunkt ergibt, für den die Bedingung pH = pKa erfüllt ist

Überlegen Sie dazu zunächst, warum Gleichung (1) über einen weiten pH-Bereich linear ist !

4.4.3 Berechnen Sie eine Eichfunktion für die pNH₃-Elektrode

$$\text{EMK} = A_0 + A_1 \text{pNH}_3$$

Verwenden Sie dazu nur den linearen Bereich der Eichwerte

4.4.4 Tragen Sie graphisch die gemessenen pNH₃-Werte gegen den jeweiligen pH-Wert auf und bestimmen Sie den pKa'-Wert entsprechend 4.4.1!

Zeichnen Sie dieses Diagramm in dieselbe Graphik, in der Sie Ihre berechneten Werte aufgetragen haben! Der so gefundene pK_a-Wert muß jedoch als scheinbarer pK_a-Wert (pK_a'-Wert) bezeichnet werden, da er sich auf eine beliebige Temperatur und Ionenstärke bezieht! Vergleichen Sie das theoretische und experimentell bestimmten Stabilitätsdiagramm (Steigungen, Lage des pKa-Wertes)

4.4.5 Aus welchem Grunde ist vor der Titration die Zugabe von 10-molarer NaNO₃-Lösung nötig ?

5 Literatur

- Scheffer/Schachtschabel (1989): Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H., Schwertmann, U. (Hrsg), Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- Harter R.D., und R. Naidu (2001): An Assessment of Environmental and Solution Parameter Impact on Trace-Metal Sorption by Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 597-612.
- Appel C., und L. Ma (2001): Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils. *J. Environ. Qual.*, 31: 581-589.
- P. Seuntjens, K. Tirez, J. Simunek, M.Th. van Genuchten, C. Cornelis, and P. Geuzens (2001): Aging Effects on Cadmium Transport in Undisturbed Contaminated Sandy Soil Columns. *J. Environ. Qual.* , 30: 1040-1050.
- Li Z., J.A. Ryan, J.-L. Chen und S.R. Al-Abed (2001): Adsorption of Cadmium on Biosolids-Amended Soils. *J. Environ. Qual.* 30: 903-911.
- Å.R. Almås and B.R. Singh (2001): Plant Uptake of Cadmium-109 and Zinc-65 at Different Temperature and Organic Matter Levels. *J. Environ. Qual.* 30: 869-877.
- Hettiarachchi G.M. und G.M. Pierzynski (2002): In Situ Stabilization of Soil Lead Using Phosphorus and Manganese Oxide: Influence of Plant Growth. *J. Environ. Qual.* 31: 564-572.
- Saha U.K., S. Taniguchi und K. Sakurai (2001): Adsorption Behavior of Cadmium, Zinc, and Lead on Hydroxyaluminum- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 694-703.
- Streck T. und J. Richter (1997): Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale: I Measurements and parameterization of sorption. *J. Environ. Qual.* 26:49-56.
- Elzinga E.J. und D.L. Sparks (2001): Reaction Condition Effects on Nickel Sorption Mechanisms in Illite-Water Suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 94-101.
- Högbom L., H.-Ö. Nohrstedt und S. Nordlund (2001): Nitrogen Fertilization Effects on Stream Water Cadmium Concentration.. *J. Environ. Qual.* 30: 189-193.
- Naidu R. und R.D. Harter (1998): Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 644-650.
- Peiffer, S. und Pecher, K (1997): Experimentelle aquatische Chemie. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.