

Säure- und Basekapazität –
Vergleich unterschiedlicher Vor-Ort-
Bestimmungsmethoden bei unterschiedlichen
Bergwerkswässern und Bearbeitern

Studienarbeit

vorgelegt von

Lieber, Diana

Institut für Mineralogie
TU Bergakademie Freiberg

im Mai 2003

Betreuer: Dr. Chr. Wolkersdorfer

1. Aufgabe

Um die Kohlenstoffspezies in Wässern zu bestimmen, werden vor Ort üblicherweise die Säure- und Basekapazität bestimmt. Daraus lassen sich die Kohlenstoffspezies errechnen. Eine andere Methode ist die Bestimmung des TIC-Werts und eine rechnerische Ermittlung der Kohlenstoffspezies unter Zuhilfenahme des pH-Werts. Bei der titrimetrischen Feldbestimmung können sowohl Indikatoren verwendet werden, um den Umschlagspunkt des pH-Werts zu ermitteln, oder ein pH-Meter, das im Erlenmeyerkolben eingetaucht ist. Mittels einer Studienarbeit soll an unterschiedlichen Bergwerkswässern und mit unterschiedlichen Methoden sowie Bearbeitern die Unterschiede der einzelnen Methoden untersucht werden. Die Ergebnisse sind statistisch auszuwerten und die Methoden der Säure- und Basekapazitätsbestimmung zu beschreiben. Dabei ist auf das Problem der anorganischen und organischen Säuren einzugehen, die eine Verfälschung der Ergebnisse hervorrufen können. Außerdem sind gegebenenfalls unterschiedliche Begriffe zur Bestimmung der Säure- und Basekapazität (z.B. p-Wert, m-Wert, Alkalinität, Acidität) gegenüberzustellen.

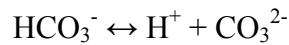
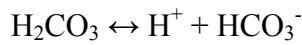
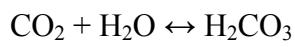
2. Einleitung

Säure- und Baseneutralisationskapazität sind wichtige Eigenschaften eines Wassers, denn sie drücken dessen Widerstandsvermögen gegenüber natürlich oder anthropogen bedingten pH-Veränderungen aus. Zu ihrer Bestimmung werden verschiedene Verfahren genutzt. So hat sich am Lehrstuhl für Hydrogeologie der TU Bergakademie die Vor-Ort-Bestimmung durch Titration bis zu einem festen Endpunkt durchgesetzt, wobei dieser Endpunkt teils mit einem Farbindikator und teils mit einem pH-Messgerät festgestellt wird. Beide Methoden haben ihre Vor- und Nachteile. Während sich die Titration bis zum Farbumschlag des Indikators sicher schneller und komfortabler durchführen lässt, ist sie im Vergleich zur potentiometrischen pH-Messung anfälliger gegenüber Störungen. Seit einiger Zeit findet auch die Berechnung der Pufferkapazitäten aus dem Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff im Wasser Anwendung. Um die Bestimmung von Säure- und Baseneutralisationskapazität zu optimieren, wird in der vorliegenden Arbeit getestet, welchen Einfluss das Verfahren auf die Qualität der Ergebnisse hat.

3. Grundlagen

3.1 Rolle des Kohlensäuregleichgewichtes

Eine große Rolle bei der Bestimmung des pH-Wert natürlicher Gewässer spielt das Kohlenstoffdioxid. CO₂ selbst ist zwar nicht sauer, reagiert jedoch mit Wasser zu Kohlensäure, welche in zwei Dissoziationsstufen Protonen abgeben kann:



Diese Reaktionen sind pH-abhängig (Abb. 1): mit steigendem pH verlagert sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite der Gleichungen.

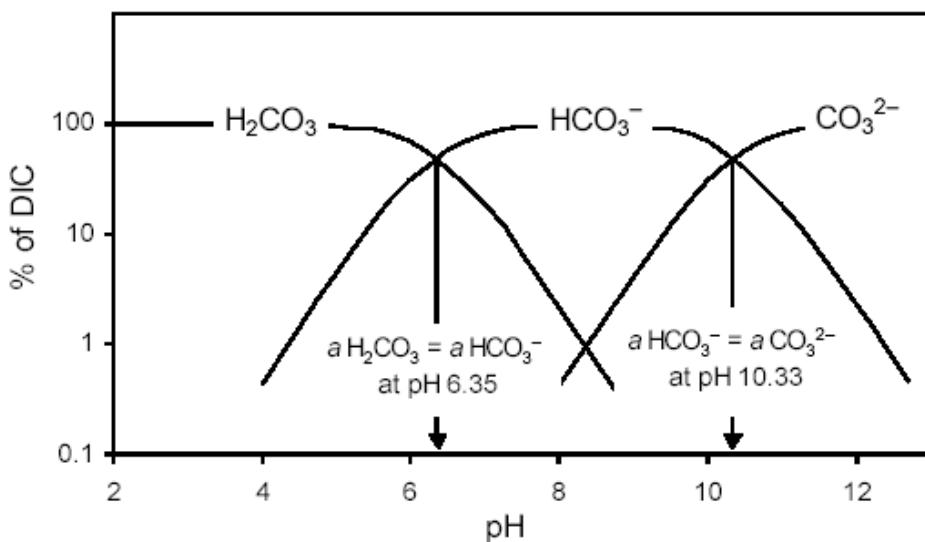


Abb. 1: Relative Verteilung der gelösten Kohlensäurespezies in reinem Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert ($\theta = 25^\circ\text{C}$) (CLARK).

Die Titrationskurve in Abb. 2 zeigt zwei Endpunkte, und zwar bei pH 8,35 und 4,32. Am ersten Endpunkt (B) wurde gerade soviel Säure zugegeben, dass alles CO_3^{2-} zu HCO_3^- reagiert ist, wobei beachtet werden sollte, dass ein geringer Anteil CO_3^{2-} über den gesamten pH-Bereich vorhanden ist. Die Äquivalenzbedingung lautet $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{H}^+] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$. Am zweiten Endpunkt (D) wurde HCO_3^- zu H_2CO_3 umgewandelt, und es gilt $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$ (DREVER, 1997; STUMM et al., 1996).

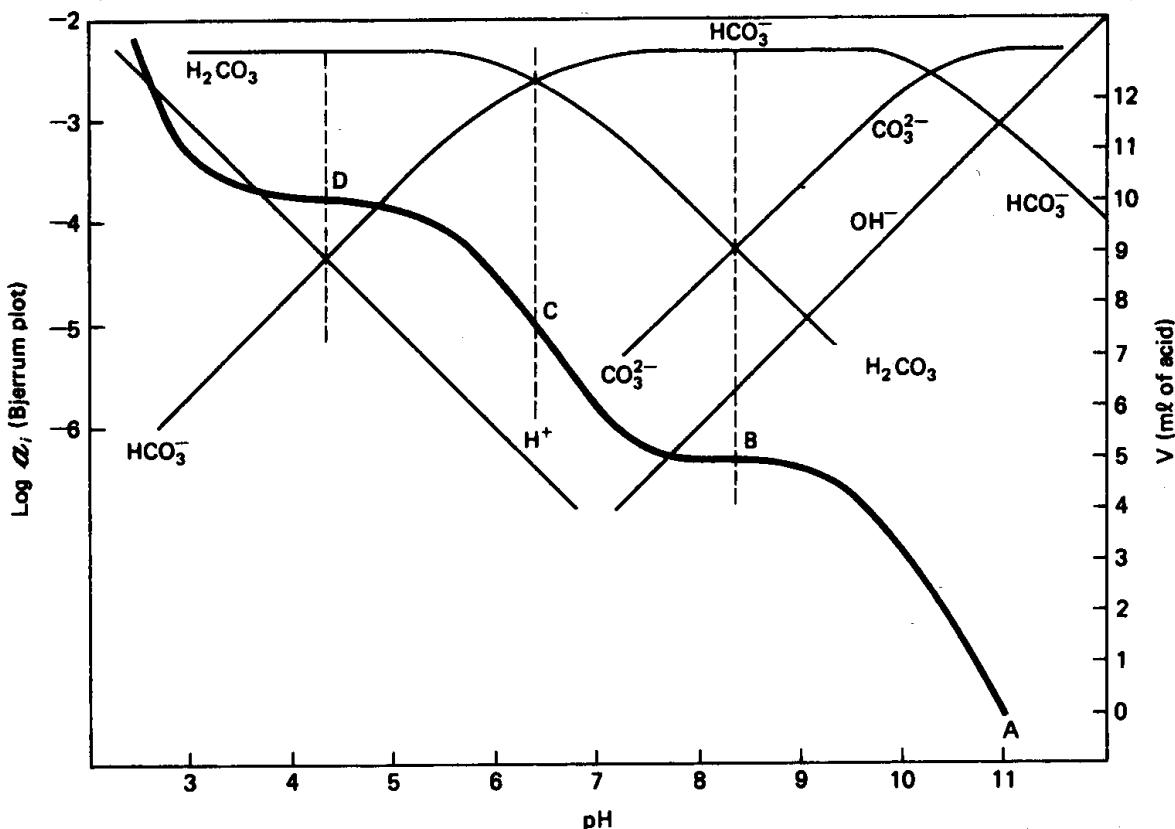


Abb. 2: Titrationskurve für $5 \cdot 10^{-3}$ m Na_2CO_3 mit Säure und Bjerrum-Plot für $\sum \text{CO}_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ m. A: Titrationsbeginn; B: Carbonat-Endpunkt; C: Region starker Pufferung; D: Hydrogencarbonat-Endpunkt. (DREVER, 1997)

Literaturquelle	pH des 1. Endpunkts	pH des 2. Endpunkts
DIN 38 409	8,2	4,3
DIN EN ISO 9963-1	8,3	4,5
DREVER (1997)	8,35	4,32
HEM (1985)	8,3	4,4
WEINER (2000)	8,3	3,7

Tab. 1: Gegenüberstellung der pH-Werte der in verschiedenen Literaturquellen verwendeten festen Äquivalenzpunkte der Kohlensäure.

Die Lage der Endpunkte kann je nach Literatur mehr oder weniger stark variieren (Tab. 1). Diese Unterschiede liegen in der Abhängigkeit der Äquivalenzpunkte von der Temperatur, der Ionenstärke und der Konzentration des gesamten anorganischen Kohlenstoffs (TIC) begründet. Die korrekten Endpunkte befinden sich dort, wo die Änderung des pH-Wertes pro zugegebenem Säurevolumen maximal ist (HEM, 1985).

In den nachfolgenden Betrachtungen wird von einer Lage der Endpunkte bei pH 8,2 und 4,3 ausgegangen. Nach DIN 38 409 hat eine wässrige Hyrogencarbonat-Lösung mit mehr als 1 mmol·L⁻¹ HCO₃⁻, θ = 25°C und I = 10 mmol·L⁻¹ einen pH-Wert von 8,2 und eine wässrige Kohlendioxid-Lösung mit c(HCO₃⁻) = 0,01·c(CO₂), θ = 25°C und I = 10 mmol·L⁻¹ einen pH-Wert von 4,3.

3.2 Begriffserklärung

3.2.1 Säureneutralisationskapazität

Unter der Säureneutralisationskapazität k_S versteht man die quantitative Fähigkeit eines wässrigen Mediums, mit Hydronium-Ionen zu reagieren. Sie ist eine konservative Eigenschaft, das heißt von Druck und Temperatur unabhängig (STUMM et al., 1996).

Da k_S in den meisten natürlichen Wässern fast ausschließlich von der Konzentration der Kohlensäurespezies abhängt, haben sich die pH-Werte ihrer Äquivalenzpunkte als Bezug durchgesetzt. So wird zwischen $k_{S,8,2}$ für Wässer mit pH > 8,2 und $k_{S,4,3}$ bei Wässern mit pH > 4,3 unterschieden. In einem reinen Carbonatsystem (H₂CO₃, H₂O) setzt sich die Säureneutralisationskapazität wie folgt zusammen:

$$k_{S,8,2} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$k_{S,4,3} = [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-].$$

Befinden sich im Wasser noch andere säurepuffernde Substanzen wie Silikat, Borat, organische Liganden oder Phosphat, so müssen diese in die Berechnung einbezogen werden, wobei sich die Säureneutralisationskapazität allgemein aus der Summe der Protonenakzeptoren minus der Summe der Protonendonatoren ergibt.

Die in der Literatur oft anzutreffende Bezeichnung Alkalinität entspricht der Definition der Säureneutralisationskapazität. In der EU-Norm wird sie in die Gesamtalkalinität A_T , die durch Titration bis zum Methylorange- oder Methylrot-Indikatorendpunkt bestimmt wird (entspricht $k_{S,4,3}$), und die zusammengesetzte Alkalinität A_P , dem Teil der Alkalinität bis zum Phenolphthalein-Indikatorendpunkt (entspricht $k_{S,8,2}$), unterschieden. Nach dem USGS (ROUNDS et al., 2001) sind Alkalinität und Säureneutralisationskapazität nicht synonym zu verwenden, da sich erstere Größe auf die filtrierte, letztere hingegen auf die unfiltrierte Wasserprobe bezieht.

3.2.2 Baseneutralisationskapazität

Die Baseneutralisationskapazität k_B ist die Fähigkeit eines Wassers, durch Aufnahme von Hydroxid-Ionen bestimmte pH-Werte zu erreichen (DIN 38 409). Ebenso wie die Säurekapazität ist sie druck- und temperaturunabhängig.

Wie bei der Säureneutralisationskapazität, muss auch bei der Bestimmung von k_B angegeben werden, welcher Endpunkt-pH oder Indikator als Referenz benutzt wurde. Bezogen auf die Äquivalenzpunkte der Kohlensäure berechnet sich k_B für ein reines $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ -System über folgende Gleichungen:

$$k_{B \ 8,2} = [\text{H}^+] + [\text{CO}_2]$$

$$k_{B \ 4,3} = [\text{H}^+].$$

Gleichbedeutend der Baseneutralisationskapazität ist die Bezeichnung Acidität. Ähnlich der Alkalinität wird sie in die Gesamtacidität ($k_{B \ 8,3}$) und die freie Mineralacidität ($k_{B \ 4,3}$) unterschieden.

Während die Alkalinität hauptsächlich durch im Wasser gelöstes CO_2 verursacht wird, lässt sich die Acidität nicht so leicht quantifizieren. Während die Hauptquelle in natürlichen Wässern gelöstes, undissoziiertes CO_2 (H_2CO_3) ist, entsteht sie aber beispielsweise auch durch vulkanische Gase, sauren Regen, Sulfidoxidation oder durch organische Säuren (HOUNSLOW, 1995). So unterscheidet HEM (1985) drei Gruppen von Acidität: a) die Protonen-Acidität, welche sich im pH-Wert wiederspiegelt, b) die organische Acidität, hervorgerufen durch gelöste organische Verbindungen, und c) Mineral-Acidität, resultierend aus im Wasser gelösten Metallen, welche über Hydrolyse-Reaktionen wie z.B. $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 3\text{H}^+$ Protonen erzeugen können (HEDIN et al., 1994).

Nicht mehr verwendet werden sollten die Bezeichnungen p-Wert, bestimmt durch Titration bis zum Umschlagpunkt der Indikators Phenolphthalein, und m-Wert, abgeleitet vom Methylorange. Je nachdem, ob mit Säure oder Base titriert wird, erhalten p- und m-Wert ein positives oder negatives Vorzeichen:

$$\begin{array}{ll} k_{S \ 4,3} = m & k_{B \ 4,3} = -m \\ k_{S \ 8,2} = p & k_{B \ 8,2} = -p \end{array}$$

Auch wenn die Basekapazität der Gegenbegriff zur Säurekapazität ist, so bedeutet das nicht, dass beide Eigenschaften einander ausschließen. Wässer mit $k_S > k_B$ werden netto-alkalisch genannt, während bei netto-acidischen Wässern $k_S < k_B$ gilt (DIN EN ISO 9963-1).

3.3 Methoden zur Bestimmung der Pufferkapazitäten

3.3.1 Titration

Gewöhnlich erfolgt die Bestimmung von Säure- und Baseneutralisationskapazität über Titration mit einer starken Säure (H_2SO_4 oder HCl) bzw. Base (NaOH) bis zu den Äquivalenzpunkten der Kohlensäure. Dabei können die Titrationsendpunkte visuell über einen Farbindikator oder potentiometrisch mit Hilfe eines pH-Meßgerätes festgestellt werden. Bei der colorimetrischen Titration werden die Indikatoren Methylrot bzw. -orange oder ein Mischindikator für den pH 4,3 und Phenolphthalein für den pH 8,2 verwendet. Zu beachten ist, dass der Farbumschlag dieser Indikatoren je nach Ionenstärke und Temperatur der Wasserprobe nicht genau bei den genannten pH-Werten stattfindet. Außerdem kann eine starke Eigenfarbe der Probe den Farbumschlag verschleiern, so dass in diesem Fall eine potentiometrische Titration bevorzugt werden sollte. Gemessen wird der Verbrauch an Säure bzw. Base bis zum Erreichen der Äquivalenzpunkte. Einfluss auf die Genauigkeit der Messung haben

Probevolumen, Konzentration des Titranten und die Art des verwendeten Titrationssystems (ROUNDS et al., 2001). So lässt sich das Volumen an zugegebenem Titranten mit einem Digitaltitrator aufgrund mechanischer Unzulänglichkeiten weniger genau bestimmen als mit einer Bürette, jedoch hat dieser den Vorteil, dass er weniger bruchempfindlich ist und sich der Titrant in einem geschlossenen System befindet. Nach ROUNDS et al. (2001) sollten Probevolumen und Normalität des Titranten bei der Bestimmung der Säureneutralisationskapazität wie folgt gewählt werden:

k_S in meq·L ⁻¹	k_S in mg·L ⁻¹ CaCO ₃	Probevolumen [mL]	Titrant-Normalität
0 – 1,0	0 – 50	100 (oder mehr)	0,1600 (oder weniger)
1,0 – 4,0	50 – 200	50	0,1600
4,0 – 20	200 – 1000	100	1,600
> 20	> 1000	50	1,600

Tab. 2: Vorgeschlagene Probevolumina und Titrant-Normalitäten für verschiedene Größenordnungen von k_S (k_S bezieht sich auf die unfiltrierte Probe). (ROUNDS et al., 2001)

3.3.2 Bestimmung aus dem TIC

Im Labor kann der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff (TIC: total inorganic carbon) in der Wasserprobe gemessen werden. Bei bekanntem pH-Wert lässt sich mit Hilfe des BJERRUM-Plots (Abb. 3) über die Beziehung

$$\text{TIC} = (k_{S\ 4,3} + k_{B\ 4,3}) - (k_{S\ 8,2} + k_{B\ 8,2})$$

die Konzentration der einzelnen Kohlensäurespezies berechnen (HANCKE, 2000):

pH < 4,3

$$[\text{CO}_2] = -k_{B\ 8,2} - [\text{H}^+]$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0$$

4,3 < pH < 8,2

$$[\text{CO}_2] = -k_{B\ 8,2}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = k_{S\ 4,3}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0$$

8,2 < pH < 9,5

$$[\text{CO}_2] = 0$$

$$[\text{HCO}_3^-] = k_{S\ 4,3} - 2k_{S\ 8,2}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = k_{S\ 8,2}$$

pH > 9,5

$$[\text{CO}_2] = 0$$

$$[\text{HCO}_3^-] = k_{S\ 4,3} - 2k_{S\ 8,2} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = k_{S\ 8,2} - [\text{OH}^-]$$

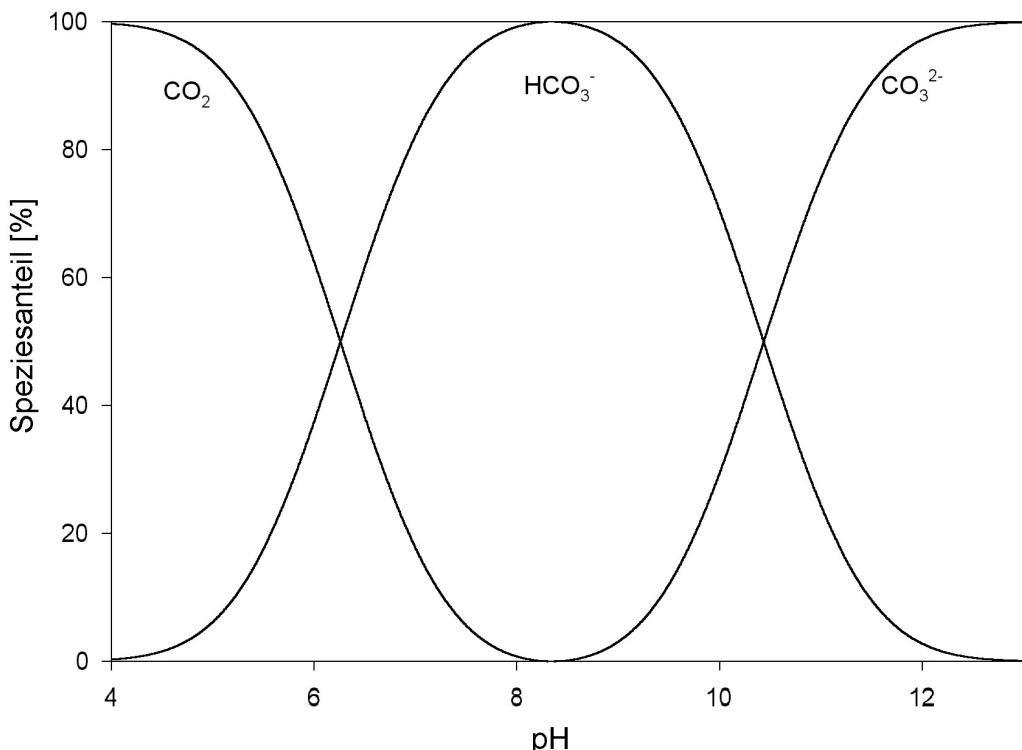


Abb. 3: Verteilung der Kohlensäurespezies in Abhängigkeit vom pH-Wert (BJERRUM-Plot).

3.3.3 Vorteile einer Vor-Ort-Bestimmung der Pufferkapazitäten

Nach dem USGS (Quelle: Internet – URL unbekannt) sind Säure- und Basekapazität möglichst vor Ort zu bestimmen, da folgende Prozesse sonst zu Fehlern führen können:

- Durch längere Aufbewahrung der Probe kann es zur Ausfällung von Carbonaten oder Hydroxiden kommen, was sich auf die Alkalinität auswirkt.
- Ein CO_2 -Austausch zwischen Probe und Luft hat zwar keinen Einfluss auf Alkalinität oder Acidität, schlägt sich jedoch im pH-Wert nieder, der wiederum eine Veränderung der Verteilung der Kohlensäurespezies bewirkt.
- Chemische und biologische Reaktionen wie Photosynthese und Respiration während der Aufbewahrung haben Einfluss auf die Alkalinität. Dieser Fehler lässt sich durch kühle und dunkle Lagerung minimieren.

Eine abweichende Temperatur der Wasserprobe zur Zeit der Messung von der zur Probenahme wirkt sich geringfügig auf die Säuredissoziationskonstante der Kohlensäure aus, was zu einem geringen Fehler in Carbonat- und Hydrogencarbonatkonzentration führt.

4. Durchführung

4.1 Charakterisierung der Wässer

Es wurden vier verschiedene Grubenwässer beprobt:

- I Strassberg (Flussspatgrube), Harz
- II Fürstenstollen, bei Freiberg
- III Rothschorberger Stollen, bei Nossen
- IV Königlicher Verträglicher Gesellschaft Stollen, Halsbach bei Freiberg

Parameter	I	II	III	IV
Temp. [°C]	14,1	12,8	16,6	16,8
pH	5,94	6,94	7,50	5,04
Lf [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	879	730	915	618
TDS [ppm]	616,4	508,2	640,4	425,6
Redox [mV]	60	278	292	296

Tab. 3: Wasserparameter der Proben, gemessen mit einem Multiparametergerät von MYRON. Die Daten sind aus zwei (I und II) bzw. drei Werten (III und IV) gemittelt.

4.2 Beschreibung der Methoden

4.2.1 Titration

Um Fehler durch eine abweichende Zusammensetzung des fließenden Grubenwassers zu vermeiden, wurde zu Beginn der Messungen eine 3L-PE-Flasche mit der Wasserprobe gefüllt, aus der dann die Proben für alle folgenden Titrationen entnommen wurden. Um den Gasaustausch mit der Luft so gering wie möglich zu halten, wurde beim Umdichten wie auch beim Schwenken der Probe während der Titration darauf geachtet, dass sich keine Blasen bilden.

Die Titration erfolgte mit dem Digitaltitrator-Set der Firma HACH. Das Probenvolumen betrug 25 mL, und es wurde mit einer 0,1 N Salzsäure bzw. einer 0,099 N Natronlauge titriert. Da der pH-Wert aller beprobteten Wässer zwischen 4,3 und 8,2 lag, genügte die Bestimmung von $k_{S\ 4,3}$ und $k_{B\ 8,2}$.

Bei der colorimetrischen Titration haben drei verschiedenen Personen je dreimal das zugegebene Säurevolumen bis zum Farbumschlag des Mischindikators (blaugrün → violett) sowie den Baseverbrauch bis zum Umschlag von Phenolphthalein (farblos → rosa) gemessen. Die zum Digitaltitrator-Set gehörenden Erlmeyerkolben bestehen aus einem leicht milchigen Plastik. Da dies einen Einfluss auf die Wahrnehmung des Farbumschlages haben könnte, wurde für die visuelle Endpunktbestimmung ein völlig transparenter Kolben verwendet. Für die potentiometrische Titration mussten jedoch die milchigen Kolben verwendet werden, da nur hier der Aufsatz zur Befestigung des pH-Meters passte. Es wurden wieder drei verschiedene Messungen gemacht, wobei der Titratorverbrauch nicht allein für die pH-Werte 4,3 und 8,2 sondern in einem Bereich von $\pm 0,1$ pH um die Endpunkte notiert wurde, um einen Eindruck vom Verlauf der Titrationskurve zu bekommen. Zudem wurde zusätzlich zum pH-Meter ein Farbindikator zur Probe gegeben und von den drei Versuchspersonen der Farbumschlag beobachtet, um abschätzen zu können, inwieweit es Unterschiede zwischen der Verwendung eines trüben oder klaren Kolbens bei der Titration gibt. Jedoch sind diese Daten kritisch zu

betrachten, da der Farbumschlag von den drei Personen während einer Messung parallel abgeschätzt wurde und eine gegenseitige Beeinflussung dadurch nicht ausgeschlossen werden kann. Zum Zeitpunkt des Umschlags wurde zusätzlich der pH-Wert der Probe gemessen (Tab. 5).

4.2.2 Bestimmung des TIC

Die TIC-Analyse erfolgte am Gerät *liquiTOC* der Firma „elementar Analysensysteme GmbH“. Die Funktionsweise ist in Abb. 4 dargestellt. Im Reaktor wird die Probe mit H_3PO_4 auf einen pH 2,0 angesäuert und alle enthaltenen Kohlensäurespezies in Kohlendioxid überführt. Das CO_2 und andere flüchtige Nebenprodukte werden mit dem Trägergas aus dem Reaktor ausgeblasen und gelangen zum CO_2 -sensitiven IR-Detektor (VOLKE et al.).

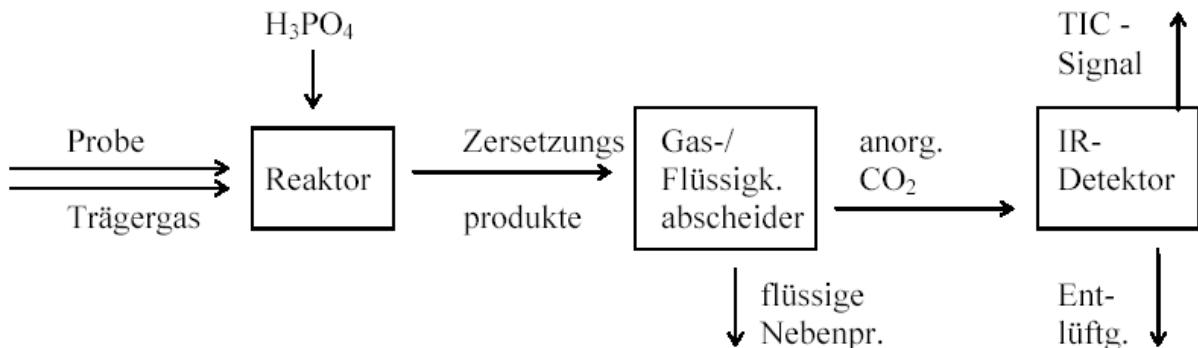


Abb. 4: Ablauf einer TIC-Bestimmung (VOLKE et al.)

Normalerweise sollte die Messung bei Kühlzimmertemperatur ($\theta \leq 4^\circ C$) spätestens einen Tag nach der Probenahme erfolgen – vor Beginn der Messung ist die Probe auf Zimmertemperatur zu bringen – jedoch lässt sich das im Wasserlabor des Hydrogeologischen Instituts der TUBAF nicht realisieren. Die Probe IV wurde zudem nicht kühl gelagert, so dass der hierfür gemessene TIC nicht als repräsentativ angesehen werden kann. Für die anderen drei Wässer wurden zweimal zwei Werte gemessen (Tab. 4), wobei die Wiederholungsmessung bei der Berechnung von Säure- und Baseneutralisationskapazität nicht berücksichtigt wurden, da während der ersten Analyse bereits gelöstes CO_2 entwichen sein kann, was die geringeren TIC-Gehalte der Wiederholungsmessung zeigen.

Probe	$TIC_1 [mg \cdot L^{-1}]$	$TIC_2 [mg \cdot L^{-1}]$
I	30,0	27,2
II	7,87	7,65
III	23,0	22,5
IV	4,41	-

Tab. 4: TIC-Konzentration der Proben (TIC_1 : Erstbestimmung; TIC_2 : Wiederholungsmessung).

4.3 Berechnung der Pufferkapazitäten aus den Messdaten

4.3.1 Berechnung der Säure- und Baseneutralisationskapazitäten aus den Titrationsdaten

Die Säure- und Baseneutralisationskapazität berechnet sich aus der Formel

$$k = \frac{V_T \cdot c \cdot 1000}{V_P}$$

wobei k : $k_{S\ 8,2}$, $k_{S\ 4,3}$, $k_{B\ 8,2}$ oder $k_{B\ 4,3}$ in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

V_T : Volumen des zugegebenen Titrators in ml

V_P : Probenvolumen in ml

c : Konzentration des Titrators in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($c_{HCl} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c_{NaOH} = 0,099 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Nach Angaben der Firma HACH entsprechen 800 Skalenteile des Digitaltitrators 1 mL. Somit berechnet sich das zugegebene Titratorvolumen V_T über

$$V_T = \frac{Sk_t}{800} \quad Sk_t: \text{Anzahl der Skalenteile.}$$

Die umgerechneten Messdaten befinden sich im Anhang in den Tabellen 13 und 14.

4.3.2 Interpretation der mittels Titration gewonnenen Daten

Die Titration mit potentiometrischer und visueller Endpunktbestimmung kombiniert zeigte, dass die Indikatoren meist bei höheren pH-Werten als erwartet ihre Farbe ändern (Tab. 5). Die Abweichung vom erwarteten pH-Wert ist bei der Titration mit Lauge besonders hoch.

Probe	pH (Säure)		pH (Base)	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s
I	-	-	9,15	0,055
II	4,67	0,047	9,28	0,103
III	4,49	0,160	8,71	0,225
IV	4,43	0,114	8,37	0,321

Tab. 5: Gemittelte pH-Werte, bei denen die drei verschiedenen Personen bei Titration mit Säure bzw. Base einen Farbumschlag feststellten. \bar{x} : Mittelwert; s: Standardabweichung. (detaillierte Daten siehe Tab. 13 im Anhang)

Auch fällt auf, dass die Streuung der Messwerte für $k_{B\ 8,2}$ bei der colorimetrischen Titration viel höher als für $k_{S\ 4,3}$ ist. Das liegt wahrscheinlich darin begründet, dass der Farbumschlag des Phenolphthaleins von farblos nach rosa nur mäßig gut sichtbar war. Deshalb wurde getestet, ob ein anderer Farbindikator bessere Ergebnisse liefert. Die in Tab. 6 aufgelisteten Indikatoren zeigen in einem ähnlichen pH-Bereich wie Phenolphthalein einen Farbumschlag.

Indikator	pH-Bereich des Farbumschlags	Farbumschlag
Phenolphthalein	8,2 – 9,8	farblos → rosa
m-Kresolpurpur	7,4 – 9,0	gelb → purpur
Kresolrot	7,2 – 8,8	orange → purpur
α -Naphtholphthalein	7,3 – 8,7	rosa → blau

Tab. 6: Indikatoren, die in einem ähnlichen pH-Bereich wie Phenolphthalein (zum Vergleich mit aufgeführt) einen Farbumschlag zeigen.

Indikator	pH (Farbumschlag)			\bar{x}_{pH}
m-Kresolpurpur	7,43	7,56	7,68	7,56
Kresolrot	7,55	7,49	7,44	7,49
α -Naphtholphthalein	7,32	7,24	7,25	7,27

Tab. 7: Gegenüberstellung der pH-Werte zum Zeitpunkt des Farbumschlags der ausgewählten Indikatoren.

Um diese Indikatoren auf ihre Eignung zu testen, wurden 25 mL Leitungswasser ($\text{pH} = 6,94$; $\theta = 13,4^\circ\text{C}$) mit 4 Tropfen Indikator bzw. mit einem Pulverkissen Phenolphthalein versetzt und mit Natronlauge bis zum Farbumschlag titriert. Mit dem pH-Meter wurde der pH-Wert zum Zeitpunkt des Farbumschlages registriert (Tab. 7).

Problematisch war, dass das pH-Meter eine gewisse Zeit brauchte, um den korrekten pH-Wert anzuzeigen, der Indikator bei längerem Stehen jedoch wieder die Farbe änderte. Daher wurde der pH-Wert notiert, den das Gerät genau bei Eintreten des Farbumschlages anzeigte. Das Kresolrot änderte zudem oft schon beim Einführen des Digitaltitrators in die Probe trotz gründlichem Abspülen der Apparatur mit destilliertem Wasser seine Farbe.

Der Versuch zeigte, dass die ausgewählten Indikatoren keine geeignete Alternative zu Phenolphthalein darstellen, da der Farbumschlag bei viel zu geringen pH-Werten eintritt.

Wie bereits zu Beginn erwähnt wurde, liegt der Äquivalenzpunkt bei dem pH-Wert, wo gilt:

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V_T} = \max.$$

Bei der potentiometrischen Titration wurde ein kleiner Teil der Titrationskurve aufgenommen. Aus diesen Daten kann mittels Interpolation obenstehender Quotient berechnet werden. Für die Säureneutralisationskapazität wurde das mit Hilfe des web-basierenden „Alkalinity-Calculators“ des USGS (<http://oregon.usgs.gov/alk/>) getan. Die Inflexionspunktmetode lieferte folgende Äquivalenzpunkte:

Probe	I	II	III	IV
pH_{eq}	4,31	4,28	4,32	4,38

Diese pH-Werte liegen sehr nah am festgelegten Titrationsendpunkt von pH 4,3, nur Probe IV zeigt eine stärkere Abweichung. Für die Baseneutralisationskapazität wurden die Quotienten manuell berechnet (Tab. 8). Hier liegen die Äquivalenzpunkte bei zwei Proben mehr als 0,05 pH-Einheiten über dem festen Endpunkt von pH 8,2. Günstiger für derartige Betrachtungen ist die Aufnahme der gesamten Titrationskurve, da sich hier Differenzen besser feststellen lassen als allein im Bereich der Äquivalenzpunkte.

pH	Q_I	Q_{II}	Q_{III}	Q_{IV}
8,10	0,0064	0,0610	0,0419	0,0129
8,15	0,0046	0,0188	0,0167	0,0044
8,20	0,0054	0,0188	0,0188	0,0079
8,25	0,0079	0,0136	0,0094	0,0100
8,30	0,0062	0,0150	0,0071	0,0094
pH_{eq}	8,25 – 8,30	8,15 – 8,20	8,15 – 8,20	8,25 – 8,30

Tab. 8: Berechnete Titrationskurvenanstiege $Q = d(\text{pH})/d(V_T)$ von pH_0 bis $\text{pH} 8,30$. Die Werte hinter $\text{pH} 8,10$ sind die Anstiege der Titrationskurven zwischen dem Anfangs-pH (pH_0) und $\text{pH} 8,10$. pH_{eq} gibt die ungefähre Lage des Äquivalenzpunktes an.

4.3.3 Berechnung der Säure- und Baseneutralisationskapazitäten aus dem TIC-Gehalt

Zuerst wurde der in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ angegebene TIC in $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ umgerechnet:

$$\text{TIC} \left[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \right] = \frac{\text{TIC} \left[\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \right]}{12}.$$

Anschließend wurde über den pH-Wert der Proben und mit Hilfe der Daten von Abb. 2 der Anteil an HCO_3^- und CO_2 am TIC interpoliert ($\text{CO}_3^{2-} = 0$ im pH-Bereich der hier verwendeten Proben) und daraus ihre Konzentrationen berechnet (Tab. 9):

$$c = \frac{\text{TIC} \cdot x}{100 \%} \quad x: \text{Anteil der Kohlenstoffspezies in \%}.$$

Wie in Abschnitt 3.3.2 bereits zu lesen war, entspricht die Säureneutralisationskapazität $k_{S,4,3}$ der Konzentration der Hydrogencarbonat-Ionen und die Baseneutralisationskapazität $k_{B,8,2}$ der Konzentration an gelöstem Kohlenstoffdioxid im Wasser.

Probe	pH	TIC [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$]	TIC [$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$]	$x_{\text{HCO}_3^-}$ [%]	x_{CO_2} [%]	$k_{S,4,3}$ [$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$]	$k_{B,8,2}$ [$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$]
I	7,67	7,87	0,66	96,66	3,34	0,63	0,02
II	6,94	23,04	1,92	80,21	19,79	1,54	0,38
III	5,94	30,02	2,50	34,85	65,15	0,87	1,63
IV	5,04	4,41	0,37	6,82	93,18	0,02	0,34

Tab. 9: Berechnung der Säure- und Basekapazität aus dem TIC.

Es fällt auf, dass die über den TIC berechneten Pufferkapazitäten in keinem ersichtlichen Zusammenhang mit den titrimetrisch bestimmten Daten stehen (Tab. 10). Um die Ursache für diese starke Abweichung zu finden, wurden die Daten einer Arbeit von Anja Landgraf herangezogen, die ebenfalls Säure- und Basekapazität einmal über Titration und zum anderen über den TIC bestimmte (siehe Tab. 19 im Anhang). Dort gibt es zwar auch Abweichungen zwischen den auf verschiedene Weise bestimmten Kapazitäten – die Standardabweichungen betragen im Mittel 7 % bei k_S und 13 % bei k_B – jedoch fallen diese wesentlich geringer aus als in dieser Arbeit, wo die Standardabweichung für k_S durchschnittlich 52 % und bei k_B sogar 72 % beträgt. Ob diese Differenzen durch Fehler bei der Titration oder der TIC-Bestimmung begründet sind, lässt sich nicht herausfinden.

Probe	Colorimetrische Titration		Potentiometrische Titration		Berechnung aus TIC	
	$k_{S,4,3}$	$k_{B,8,2}$	$k_{S,4,3}$	$k_{B,8,2}$	$k_{S,4,3}$	$k_{B,8,2}$
I	1,82	2,49	1,68	1,78	0,63	0,02
II	0,70	0,51	0,75	0,12	1,54	0,38
III	1,77	0,63	1,77	0,10	0,87	1,63
IV	0,14	1,18	0,12	1,27	0,02	0,34

Tab. 10: Vergleich der über die verschiedenen Methoden bestimmten Säure- und Baseneutralisationskapazitäten (in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Bei den Daten der colorimetrischen Titration fanden nur die im klaren Erlenmeyerkolben bestimmten Kapazitäten Berücksichtigung.

5. Datenvergleich

5.1 Statistische Grundlagen

Mit Hilfe von Signifikanztests kann geprüft werden, ob es zwischen verschiedenen Datengruppen Zusammenhänge gibt oder nicht. Dazu wird eine Nullhypothese H_0 formuliert, die am Ende entweder angenommen oder verworfen wird. Bei Ablehnung der Nullhypothese gilt die Arbeitshypothese H_A , die meist das Gegenteil von H_0 aussagt.

Da es in dieser Arbeit um den Vergleich von Gruppen in Hinblick auf eine einzige unabhängige Variable, nämlich der Säure- bzw. Baseneutralisationskapazität, geht, genügt hier die Durchführung von einfaktoriellen Tests.

6.1.1 Varianzanalyse (ANOVA – Analysis Of Variance)

Bei der Varianzanalyse wird geprüft, ob es zwischen den Mittelwerten verschiedener Stichprobengruppen signifikante Unterschiede gibt.

$$H_0 : \bar{x}_1 = \bar{x}_2 = \dots = \bar{x}_k$$

$$H_A : \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2 \neq \dots \neq \bar{x}_k$$

An die Anwendung einer Varianzanalyse sind folgende Bedingungen geknüpft:

- Die Daten müssen annähernd normalverteilt sein, und es sollte keine großen Ausreißer geben. Ist dies nicht der Fall, sollte eine Datentransformation (z.B. Logarithmierung der Daten) oder ein nicht-parametrischer Test durchgeführt werden (PROPHET StatGuide, 1996).
- Die Proben sollen unabhängig voneinander sein und dem System zufällig entnommen werden.
- Die Varianzen der untersuchten Gruppen sollten möglichst ähnlich sein. Vorteilhaft ist dabei ein großer Stichprobenumfang, denn hier können bereits kleine Abweichungen zwischen den Mittelwerten signifikant sein (GARSON).
- Die Anzahl der Werte pro Gruppe sollte annähernd gleich sein. Je ähnlicher sich die Stichprobenumfänge der Gruppen sind, desto eher werden Abweichungen von der Normalverteilung toleriert (GARSON).

Bei geringer Anzahl von Datenpunkten pro Gruppe ist es schwierig, eine Verletzung dieser Annahmen zu bemerken. Auch wenn eine solche nicht existiert, ist der Test nicht so wirksam bei der Feststellung signifikanter Unterschiede zwischen den Gruppen, selbst wenn sich die Mittelwerte tatsächlich unterscheiden. Bei geringer Probenzahl lässt sich auch bei stark abweichenden Mittelwerten keine aussagekräftige Test-Statistik erstellen, wenn nicht gerade die Varianz der Proben gering ist. Vor der Probenahme sollte also überlegt werden, wieviele Proben mindestens benötigt werden (PROPHET StatGuide, 1996).

6.1.2 Kruskal-Wallis Test

Der Kruskal-Wallis Test ist die nicht-parametrische Alternative zur Varianzanalyse, das heißt, es werden hier keine Annahmen in Bezug auf die Verteilung der Werte gemacht. Getestet wird allgemein die Nullhypothese, dass die untersuchten Gruppen gleiche Verteilungen haben. Im speziellen können die Hypothesen aber auch wieder wie folgt lauten:

$$H_0 : \bar{x}_1 = \bar{x}_2 = \dots = \bar{x}_k$$

$$H_A : \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2 \neq \dots \neq \bar{x}_k$$

Für den Kruskal-Wallis Test sollten folgende Voraussetzungen erfüllt sein (GARSON):

- Die Datenpunkte müssen voneinander unabhängig sein.
- Die Proben sollen zufällig genommen werden. Jede Probe hat die gleiche Chance, ausgewählt zu werden.
- Die Anzahl der Werte pro Gruppe soll annähernd gleich sein.
- Jede Gruppe sollte idealerweise mehr als drei Datenpunkte beinhalten.

6.1.3 Signifikanzniveau (HELSEL et al., 2002)

Das Signifikanzniveau α ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Nullhypothese verworfen wird, obwohl sie richtig ist (Irrtumswahrscheinlichkeit). Dieser Fehler wird als Fehler 1. Art bezeichnet. Ein Fehler 2. Art tritt dann auf, wenn eine falsche Nullhypothese angenommen wird. In Tab. 11 sind alle vier möglichen Ausgänge eines Hypothesentests dargestellt. Traditionell wird $\alpha = 0,05$ gewählt, es sind jedoch je nach Ziel der Statistik auch andere Werte möglich. Je geringer α ist, desto größer sind die Chancen für eine Annahme der Nullhypothese.

Wurde eine angemessene Irrtumswahrscheinlichkeit gewählt, so kann β durch eine genügend große Probenzahl und die Wahl eines möglichst wirksamen Tests minimiert werden. Ist der Probenumfang nicht veränderbar, so lässt sich der eine Fehler meist nur noch durch Erhöhen des anderen verringern.

Als Ergebnis eines Signifikanztests erhält man den p -Wert. Dieser gibt an, wie unwahrscheinlich die Teststatistik ist, wenn die Nullhypothese der Wahrheit entspricht. Je kleiner der p -Wert, desto weniger wahrscheinlich ist die beobachtete Teststatistik für den Fall, dass H_0 wahr ist und um so eher sollte die Nullhypothese abgelehnt werden. Während in keinem Zusammenhang mit den gemessenen Daten steht, verbirgt sich hinter dem p -Wert der eigentliche Gehalt der wissenschaftlichen Aussage. Die Nullhypothese wird verworfen, wenn der p -Wert kleiner als das Signifikanzniveau ist. Ansonsten wird H_0 angenommen.

$p \geq \alpha$: H_0 wird angenommen

$p < \alpha$: H_0 wird verworfen

Genau betrachtet wird die Nullhypothese weder ‚angenommen‘ noch als wahrheitsgetreu bewiesen. Sie wird lediglich angenommen, wahr zu sein, bis das Gegenteil bewiesen wird, beziehungsweise ‚nicht abgelehnt‘ wenn es nicht ausreichend Beweise dafür gibt.

		unbekannte wahre Situation	
		H_0 ist wahr	H_0 ist falsch
Entscheidung	H_0 wird angenommen	richtige Entscheidung Wahrscheinlichkeit = $1 - \alpha$	Fehler 2. Art Wahrscheinlichkeit = β
	H_0 wird verworfen	Fehler 1. Art Wahrscheinlichkeit = α Signifikanzniveau	richtige Entscheidung Wahrscheinlichkeit = $1 - \beta$ Power

Tab. 11: Mögliche Ergebnisse eines Hypothesentests. (HELSEL et al., 2002)

5.2 Anwendung der Tests + Auswertung

Die statistische Aufarbeitung der gesammelten Daten erfolgte mit dem Programm SPSS. Es soll geprüft werden, ob es signifikante Unterschiede zwischen

- der Farbumschlagwahrnehmung der drei Personen,
- der potentiometrischen und der colorimetrischen Titration,
- der Bestimmung von k_S und k_B mittels Titration und ihrer Berechnung aus dem TIC, sowie
- der Verwendung eines milchigen oder klaren Kolbens bei der colorimetrischen Titration

gibt. Für die Durchführung der Varianzanalyse muss zu Beginn untersucht werden, ob die Daten normalverteilt sind. Dazu können mit SPSS P-P-Plots erstellt werden, in denen die beobachteten Werte gegen die bei Normalverteilung zu erwartenden aufgetragen sind. Liegt eine Normalverteilung vor, so sind alle Punkte auf einer Geraden $y = x$ angeordnet. Überschlagend kann aber auch der Variationskoeffizient berechnet werden. Ist

$$\frac{s}{\bar{x}} < 0.5 \quad \text{mit} \quad s : \text{Standardabweichung} \\ \bar{x} : \text{Mittelwert}$$

so kann von einer Normalverteilung der Daten ausgegangen werden (MERKEL et al., 2002).

Die P-P-Plots fielen sehr unterschiedlich aus (Abb. 5 und 6). Teilweise ist es aufgrund der geringen Zahl von Messpunkten auch schwierig, eine Aussage zur Verteilung zu treffen. Nach den Variationskoeffizienten (Tab. 20-23) müssten hingegen alle Daten normalverteilt sein. Um falschen Testergebnissen durch Missachtung der Annahmen vorzubeugen, wurde neben der Varianzanalyse auch der nicht-parametrische Kruskal-Wallis-Test durchgeführt.

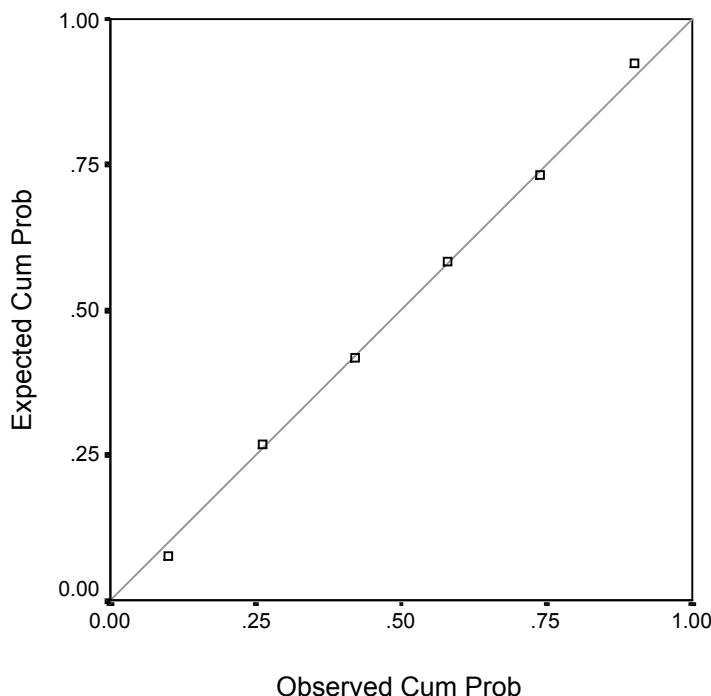


Abb. 5: Beispiel für eine sehr gute Normalverteilung der Daten (Probe III: Verteilung der von Person 3 durch Titration im klaren und trüben Ermeyerkolben bestimmten $k_{S,4,3}$)

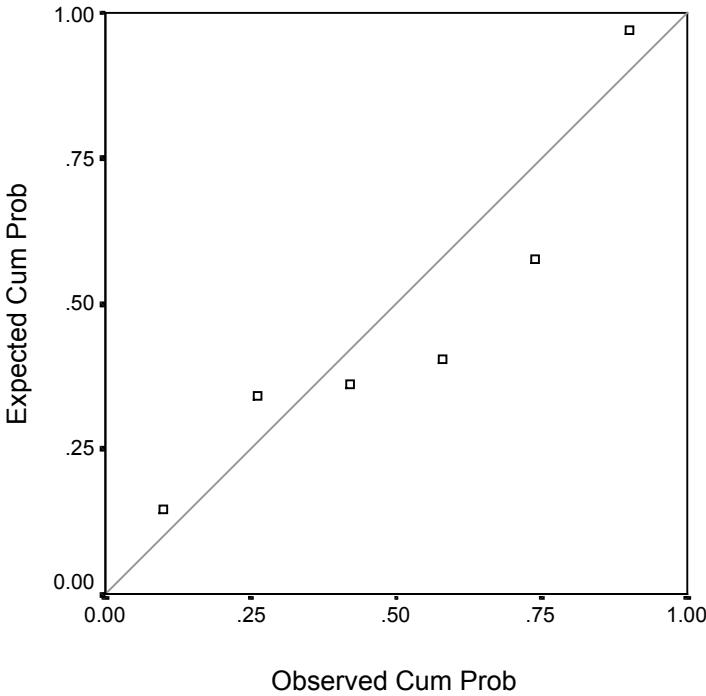


Abb. 6: Beispiel für eine fragwürdige Normalverteilung (Probe IV: Verteilung der von Person 2 durch Titration im klaren und trüben Ermeyerkolben bestimmten $k_{B,8,2}$)

Zuerst wurde geprüft, inwieweit es zwischen den Versuchspersonen Unterschiede bei der Wahrnehmung des Farbumschlages gibt. Dabei wurden auch die durch Titration im trüben Ermeyerkolben gewonnenen Säure- und Baseneutralisationskapazitäten berücksichtigt. Anschließend erfolgte der Vergleich der verschiedenen Methoden zur Endpunktbestimmung bei der Titration, diesmal ohne die Daten aus der Bestimmung im trüben Kolben. Ein Vergleich mit den aus dem TIC berechneten Pufferkapazitäten wurde als wenig sinnvoll erachtet, da diese ganz offensichtlich in keinem Zusammenhang mit den Titrationsdaten stehen. Zum Schluss wurde noch der Einfluss der Transparenz des Titiergefäßes bei der Feststellung des Farbumschlages getestet. Dazu bildeten unabhängig von der Versuchsperson alle im klaren Kolben titrierten Proben die eine Gruppe und die im trüben Kolben die andere.

Die Varianzanalyse und der Kruskal-Wallis-Test lieferten dahingehend ähnliche Ergebnisse, dass entweder beide gleichzeitig zur Annahme oder zur Ablehnung der Nullhypothese führten. Meistens lagen die p -Werte beider Tests sogar in der gleichen Größenordnung. Zusammengefasst zeigten die Signifikanztests folgende Ergebnisse:

Vergleich	Variable	$p > 0,05$	$p < 0,05$
Personen	$k_{S,4,3}$	3	1
	$k_{B,8,2}$	4	0
Kolbentransparenz	$k_{S,4,3}$	3	1
	$k_{B,8,2}$	1	3
Methode	$k_{S,4,3}$	2	2
	$k_{B,8,2}$	1	3

Tab. 12: Anzahl der Proben, deren p -Wert beim Signifikanztest größer bzw. kleiner als das festgelegte Signifikanzlevel ist. $p > 0,05$ steht für eine Annahme der Nullhypothese, während es bei $p < 0,05$ signifikante Unterschiede zwischen den verglichenen Gruppen gibt.

Demnach macht es keinen bedeutenden Unterschied, von welcher Person die Titration bei Verwendung eines Farbindikators durchgeführt wird. Die Transparenz des Titrierkolbens hat auf die Wahrnehmung des Mischindikator-Farbumschlages kaum eine Rolle. Beim Phenolphthalein hingegen spiegeln sich die bereits bei der Versuchsdurchführung festgestellten Probleme deutlich in den Testergebnissen wieder. Der Farbumschlag von farblos nach rosa wird in einem trüben Ermeyerkolben später als in einem klaren Kolben erkannt, so dass hier stärker abweichende Pufferkapazitäten berechnet werden. Die Art, auf die der gesuchte pH-Wert festgestellt wurde – visuell oder potentiometrisch – hat einen ähnlichen Einfluss auf die Qualität der Daten. Wie Tabelle 5 deutlich macht, änderten die Indikatoren meist erst bei pH-Werten von > 4,3 bzw. 8,2 ihre Farbe, was zu abweichenden Säure- und Baseneutralisationskapazitäten gegenüber der pH-Messung mittels pH-Meter führt.

Über Signifikanztests kann nur festgestellt werden, ob es Unterschiede zwischen verschiedenen Gruppen gibt, nicht jedoch, welche der Gruppen aus der Reihe fällt. Einen besserer Einblick bieten hier Box-Plots (siehe Anhang 8.2.2). Sie unterstreichen die in Tabelle 12 zusammengefassten Testergebnisse. Die von den verschiedenen Personen bestimmten Pufferkapazitäten liegen fast durchweg auf gleichem Niveau. Die im trüben Kolben gemessenen Daten sind auch meist ungefähr in einer Höhe mit denen der drei Personen. Die mittels potentiometrischer Titration bestimmten Kapazitäten weichen hingegen sehr stark von denen der colorimetrischen Titration ab, wobei sie meist geringer, bei Probe IV jedoch wesentlich größer als die übrigen Werte sind.

6. Zusammenfassung

Diese Arbeit hat gezeigt, dass die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Säure- und Baseneutralisationskapazität eines Wassers abweichende Ergebnisse liefern. Die colorimetrische Titration ist zwar schneller und einfacher in der Durchführung als die potentiometrische Titration, jedoch stimmt der pH-Wert des Indikator-Farbumschlages nicht genau mit den Äquivalenzpunkten der Kohlensäure überein. Das fällt besonders am Carbonat-Endpunkt ($\text{pH} \approx 8,2$) auf, der mit Phenolphthalein festgestellt wird. Der Farbumschlag dieses Indikators von farblos nach rosa ist nur bedingt gut erkennbar, was zu einer starken Streuung der Daten führt. Als ungünstig haben sich in diesem Zusammenhang auch die zum Digitaltitrator-Set der Firma HACH gehörenden Ermeyerkolben erwiesen, die aus einem milchigen Plastik bestehen, wodurch sich der Farbumschlag des Phenolphthaleins noch schlechter beobachten lässt. Unterschiede in der Wahrnehmung des Indikator-Farbumschlages durch verschiedene Personen haben hingegen keinen bedeutenden Einfluss auf das Ergebnis. Genauer ist die Endpunktbestimmung mittels eines pH-Meters. Zwar stimmt auch hier der gewählte Titrationsendpunkt je nach Zusammensetzung und Temperatur des Wassers nur ungefähr mit dem wahren Äquivalenzpunkt überein, aber diese Methode ist weniger störanfällig gegenüber anderen Wasserinhaltsstoffen, die im gleichen pH-Bereich wie die Kohlensäure eine Pufferung bewirken. Die aus dem TIC berechneten Pufferkapazitäten stehen in keinem Zusammenhang mit den titrimetrisch bestimmten. Eine Ursache dafür ließ sich allerdings nicht finden.

Aufgrund der sehr geringen Datenmenge kann die vorliegende Arbeit nur einen groben Anhaltspunkt geben. Um eine aussagekräftigere Statistik zu erhalten, sind weitere Untersuchungen mit einer größeren Anzahl von Messdaten (mindestens zehn pro Person) notwendig. Es wird auch dringend empfohlen, das Probenvolumen auf 100 mL (mindestens 50 mL) zu erhöhen und die TIC-Analysen möglichst rasch nach der Probenahme durchzuführen.

7. Literaturverzeichnis

DIN 38 409 Teil 7. DEV 8. Lieferung 1979.

DIN EN ISO 9963-1 (Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Alkalinität - Teil 1: Bestimmung der gesamten und zusammengesetzten Alkalinität). Ausgabe: 1996-02.

(1996) PROPHET StatGuide. BBN Corporation. accessed: 29.04.2003 at
<http://www.basic.nwu.edu/statguidefiles/list.html>

CLARK, I. Groundwater Geochemistry. In: GEO4342, University of Ottawa, Ottawa.

DREVER, J.I. (1997) The geochemistry of natural waters: Surface and Groundwater Environments. Prentice-Hall, New Jersey, 436 p.

GARSON, G.D. PA 765 Statnotes: An Online Textbook. accessed: 28.04.2003 at
<http://www2.chass.ncsu.edu/garson/pa765/statnote.htm>

HANCKE, K. (2000) Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 308 p.

HEDIN, R.S., NAIRN, R.W. & KLEINMANN, R.L.P. (1994) Passive Treatment of Coal Mine Drainage. USDI, Bureau of Mines Information Circular, IC 9389.

HELSEL, D.R. & HIRSCH, R.M. (2002) Statistical Methods in Water Resources. U.S. Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 4, Chapter A3.

HEM, J.D. (1985) Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S. Geological Survey Water Supply Paper (2254): 263 p.

HOUNSLOW, A.W. (1995) Water quality data: Analysis and interpretation. Lewis Publishers, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 397 p.

MERKEL, B.J. & PLANER-FRIEDRICH, B. (2002) Integrierte Datenauswertung Hydrogeologie. Freiberger Online Geology, 7.

ROUNDS, S.A. & WILDE, F.D. (2001) National field manual for the collection of water-quality data. U.S. Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 9.

STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1996) Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons Inc., New York, 1022 p.

VOLKE, P., PETER, H.-J. et al. Hydrochemisches Praktikum, Freiberg, 79 p.

WEINER, E.R. (2000) Applications of environmental chemistry: a practical guide for environmental professionals. Lewis Publisher, Boca Raton, 276 p.

8. Anhang

8.1 Tabellen

8.1.1 Aus den Titrationsdaten berechnete Säure- und Baseneutralisationskapazitäten

Probe	Person	Säureneutralisationskapazität			Baseneutralisationskapazität		
		Skt	V_{HCl} [mL]	$k_{S\ 4,3}$ [mmol·L ⁻¹]	Skt	V_{NaOH} [mL]	$k_{B\ 8,2}$ [mmol·L ⁻¹]
I	1	365	0,456	1,83	502	0,628	2,48
		356	0,445	1,78	468	0,585	2,32
		348	0,435	1,74	481	0,601	2,38
		x 315	0,394	1,58	464	0,580	2,30
		x 344	0,430	1,72	477	0,596	2,36
	2	x 335	0,419	1,68	450	0,563	2,23
		367	0,459	1,84	500	0,625	2,48
		366	0,458	1,83	460	0,575	2,28
		380	0,475	1,90	527	0,659	2,61
		x 303	0,379	1,52	467	0,584	2,31
	3	x 332	0,415	1,66	486	0,608	2,41
		x 335	0,419	1,68	475	0,594	2,35
		365	0,456	1,83	504	0,630	2,49
		354	0,443	1,77	538	0,673	2,66
		x 367	0,459	1,84	549	0,686	2,72
II	1	x 335	0,419	1,68	489	0,611	2,42
		x 335	0,419	1,68	486	0,608	2,41
		-	-	-	475	0,594	2,35
	2	148	0,185	0,74	108	0,135	0,53
		147	0,184	0,74	105	0,131	0,52
		154	0,193	0,77	105	0,131	0,52
		126	0,158	0,63	99	0,124	0,49
		135	0,169	0,68	110	0,138	0,54
	3	139	0,174	0,70	101	0,126	0,50
		x 133	0,166	0,67	108	0,135	0,53
		x 137	0,171	0,69	98	0,123	0,49
		x 134	0,168	0,67	100	0,125	0,50
III	1	134	0,168	0,67	95	0,119	0,47
		138	0,173	0,69	101	0,126	0,50
		146	0,183	0,73	97	0,121	0,48
		345	0,431	1,73	137	0,171	0,68
		352	0,440	1,76	118	0,148	0,58
	x	351	0,439	1,76	135	0,169	0,67
		340	0,425	1,70	90	0,113	0,45
		x 353	0,441	1,77	103	0,129	0,51
	x	348	0,435	1,74	71	0,089	0,35

Probe	Person	Säureneutralisationskapazität			Baseneutralisationskapazität		
		Skt	V_{HCl} [mL]	$k_{S\ 4,3}$ [mmol·L ⁻¹]	Skt	V_{NaOH} [mL]	$k_{B\ 8,2}$ [mmol·L ⁻¹]
III	2	355	0,444	1,78	144	0,180	0,71
		361	0,451	1,81	130	0,163	0,64
		359	0,449	1,80	123	0,154	0,61
		x 342	0,428	1,71	102	0,128	0,50
		x 353	0,441	1,77	95	0,119	0,47
	3	x 348	0,435	1,74	88	0,110	0,44
		352	0,440	1,76	122	0,153	0,60
		349	0,436	1,75	114	0,143	0,56
		356	0,445	1,78	119	0,149	0,59
		x 342	0,428	1,71	37	0,046	0,18
IV	1	x 348	0,435	1,74	71	0,089	0,35
		x 346	0,433	1,73	-	-	-
		26	0,033	0,13	232	0,290	1,15
		27	0,034	0,14	235	0,294	1,16
		26	0,033	0,13	235	0,294	1,16
	2	x 39	0,049	0,20	258	0,323	1,28
		x 20	0,025	0,10	246	0,308	1,22
		x 26	0,033	0,13	256	0,320	1,27
		28	0,035	0,14	250	0,313	1,24
		27	0,034	0,14	247	0,309	1,22
IV	2	28	0,035	0,14	221	0,276	1,09
		x 32	0,040	0,16	330	0,413	1,63
		x 14	0,018	0,07	245	0,306	1,21
		x 18	0,023	0,09	266	0,333	1,32
	3	30	0,038	0,15	251	0,314	1,24
		26	0,033	0,13	245	0,306	1,21
		29	0,036	0,15	237	0,296	1,17
		x 36	0,045	0,18	264	0,330	1,31

Tab. 13: Säure- und Baseverbrauch sowie daraus errechnete Säure- und Baseneutralisationskapazitäten der colorimetrischen Titration. Die mit einem ‚x‘ versehenen Daten wurden durch Titration im trüben Ermeyerkolben bestimmt.

Probe	Säureneutralisationskapazität			Baseneutralisationskapazität		
	Skalenteile	V_{HCl} [mL]	$k_{S,4,3}$ [mmol·L ⁻¹]	Skalenteile	V_{NaOH} [mL]	$k_{B,8,2}$ [mmol·L ⁻¹]
I	318	0,398	1,59	347	0,434	1,72
	344	0,430	1,72	373	0,466	1,85
	343	0,429	1,72	356	0,445	1,76
II	148	0,185	0,74	23	0,029	0,11
	154	0,193	0,77	17	0,021	0,08
	150	0,188	0,75	33	0,041	0,16
III	356	0,445	1,78	11	0,014	0,05
	354	0,443	1,77	26	0,033	0,13
	353	0,441	1,77	23	0,029	0,11
IV	24	0,030	0,12	274	0,343	1,36
	20	0,025	0,10	265	0,331	1,31
	25	0,031	0,13	228	0,285	1,13

Tab. 14: Säure- und Baseverbrauch sowie daraus errechnete Säure- und Baseneutralisationskapazitäten der potentiometrischen Titration

8.1.2 Titrationsverlauf im Bereich der Endpunkte

Probe	pH	Skalenteile			$k_{S,4,3}$ [mmol·L ⁻¹]				
		1	2	3	1	2	3	\bar{x}	s
I	4,40	-	337	-	-	1,69	-	1,69	-
	4,35	-	340	-	-	1,70	-	1,70	-
	4,30	318	344	343	1,59	1,72	1,72	1,68	0,074
	4,25	-	347	346	-	1,74	1,73	1,73	0,004
	4,20	324	350	351	1,62	1,75	1,76	1,71	0,077
II	4,40	142	150	145	0,71	0,75	0,73	0,73	0,020
	4,35	145	153	147	0,73	0,77	0,74	0,74	0,021
	4,30	148	154	150	0,74	0,77	0,75	0,75	0,015
	4,25	149	156	152	0,75	0,78	0,76	0,76	0,018
	4,20	152	158	155	0,76	0,79	0,78	0,78	0,015
III	4,40	352	350	348	1,76	1,75	1,74	1,75	0,010
	4,35	354	353	351	1,77	1,77	1,76	1,76	0,008
	4,30	356	354	353	1,78	1,77	1,77	1,77	0,008
	4,25	358	357	356	1,79	1,79	1,78	1,79	0,005
	4,20	359	359	358	1,80	1,80	1,79	1,79	0,003
IV	4,40	37	18	21	0,19	0,09	0,11	0,13	0,051
	4,35	39	19	23	0,20	0,10	0,12	0,14	0,053
	4,30	42	20	25	0,21	0,10	0,13	0,15	0,058
	4,25	45	22	26	0,23	0,11	0,13	0,16	0,061
	4,20	49	24	29	0,25	0,12	0,15	0,17	0,066

Tab. 15: Titrationsverlauf im Bereich des Endpunkts bei pH 4,3; kursiv gedruckte Werte wurden bei der Darstellung des Kurvenverlaufs (Kapitel 8.2.1) nicht berücksichtigt.

Probe	pH	Skalenteile			$k_{B,8,2}$ [mmol·L ⁻¹]				
		1	2	3	1	2	3	\bar{x}	s
I	8,10	326	354	335	1,61	1,75	1,66	1,67	0,071
	8,15	335	362	351	1,66	1,79	1,74	1,73	0,067
	8,20	347	373	356	1,72	1,85	1,76	1,78	0,065
	8,25	354	378	363	1,75	1,87	1,80	1,81	0,060
	8,30	364	383	372	1,80	1,90	1,84	1,85	0,047
II	8,10	19	10	28	0,09	0,05	0,14	0,09	0,045
	8,15	21	13	31	0,10	0,06	0,15	0,11	0,045
	8,20	23	17	33	0,11	0,08	0,16	0,12	0,040
	8,25	26	22	36	0,13	0,11	0,18	0,14	0,036
	8,30	28	27	39	0,14	0,13	0,19	0,16	0,033
III	8,10	8	19	16	0,04	0,09	0,08	0,07	0,028
	8,15	10	22	20	0,05	0,11	0,10	0,09	0,032
	8,20	11	26	23	0,05	0,13	0,11	0,10	0,039
	8,25	15	32	29	0,07	0,16	0,14	0,13	0,045
	8,30	20	41	36	0,10	0,20	0,18	0,16	0,054
IV	8,10	255	240	219	1,26	1,19	1,08	1,18	0,090
	8,15	264	260	224	1,31	1,29	1,11	1,23	0,109
	8,20	274	265	228	1,36	1,31	1,13	1,27	0,121
	8,25	279	270	233	1,38	1,34	1,15	1,29	0,121
	8,30	283	277	238	1,40	1,37	1,18	1,32	0,121
	8,35	289	281	-	1,43	1,39	-	1,41	0,028
	8,40	292	286	247	1,45	1,42	1,22	1,36	0,121

Tab. 16: Titrationsverlauf im Bereich des Endpunkts bei pH 8,2; kursiv gedruckte Werte wurden bei der Darstellung des Kurvenverlaufs (Kapitel 8.2.1) nicht berücksichtigt.

Probe	Person 1	Person 2	Person 3
II	4,65	-	-
	4,63	-	-
	4,72	-	-
III	4,75	4,67	4,67
	4,33	4,33	4,45
	4,40	4,40	4,44
IV	4,35	4,62	4,44
	4,34	4,54	4,47
	4,25	4,48	4,36

Tab. 17: pH-Werte, bei denen die drei verschiedenen Personen bei der Titration mit Salzsäure einen Farbumschlag feststellten.

Probe	Person 1	Person 2	Person 3
I	-	-	9,24
	9,12	9,16	9,16
	9,06	9,17	9,17
II	9,39	-	-
	9,25	-	-
	9,19	-	-
III	8,90	8,99	-
	8,83	8,74	8,27
	8,59	8,77	8,59
IV	8,10	8,98	8,13
	8,09	8,12	-
	8,44	8,56	8,56

Tab. 18: pH-Werte, bei denen die drei verschiedenen Personen bei der Titration mit Natronlauge einen Farbumschlag feststellten.

8.1.3 Daten von Anja Landgraf

Probe	Titration		TIC	
	$k_{S\ 4,3}$ [mmol·L ⁻¹]	$k_{B\ 8,2}$ [mmol·L ⁻¹]	$k_{S\ 4,3}$ [mmol·L ⁻¹]	$k_{B\ 8,2}$ [mmol·L ⁻¹]
1	0,28	1,02	0,26	1,21
2	1,01	0,70	0,52	0,92
3	1,36	0,69	1,33	0,79
4	1,47	0,66	1,45	0,97
5	0,77	0,55	0,77	0,72
6	0,82	0,46	0,78	0,64
7	0,32	0,72	0,20	0,88
8	0,24	0,47	0,20	0,03
9	0,61	0,46	0,72	0,39
10	0,19	0,09	0,03	0,10

Tab. 19: Gegenüberstellung der von Anja Landgraf über Titration und TIC-Messung bestimmten Säure- und Baseneutralisationskapazitäten.

8.1.4 Variationskoeffizienten und p-Werte

Vergleich	Gruppen	\bar{x}	s	s / \bar{x}	sig.	asymp.sig.
$k_{S\ 4,3}$	1	1,72	0,087	0,051		
	Personen	2	1,74	0,144	0,083	0,844
		3	1,76	0,078	0,044	0,831
$k_{B\ 8,2}$	Kolben	klar	1,81	0,049	0,027	0,000
		trüb	1,67	0,089	0,053	0,000
	Methode	Indikator	1,81	0,049	0,027	0,003
		pH-Meter	1,68	0,074	0,044	0,012
$k_{B\ 8,2}$	1	2,34	0,087	0,037		
	Personen	2	2,40	0,122	0,051	0,095
		3	2,51	0,149	0,059	0,093
	Kolben	klar	2,49	0,151	0,061	0,019
		trüb	2,35	0,062	0,026	0,038
	Methode	Indikator	2,49	0,151	0,061	0,000
		pH-Meter	1,78	0,065	0,037	0,012

Tab. 20: Variationskoeffizienten sowie p-Werte (sig.: Varianzanalyse; asymp.sig.: Kruskal-Wallis-Test) der Probe I.

Vergleich	Gruppen	\bar{x}	s	s / \bar{x}	sig.	asymp.sig.
$k_{S\ 4,3}$	1	0,75	0,019	0,025		
	Personen	2	0,67	0,022	0,033	0,005
		3	0,70	0,031	0,044	0,033
$k_{B\ 8,2}$	Kolben	klar	0,70	0,034	0,049	0,294
		trüb	0,67	0,010	0,015	0,191
	Methode	Indikator	0,70	0,034	0,049	0,099
		pH-Meter	0,75	0,015	0,020	0,062
$k_{B\ 8,2}$	1	0,52	0,099	0,190		
	Personen	2	0,51	0,025	0,049	0,059
		3	0,48	0,015	0,031	0,097
	Kolben	klar	0,51	0,025	0,049	0,944
		trüb	0,50	0,026	0,052	0,925
	Methode	Indikator	0,51	0,025	0,049	0,000
		pH-Meter	0,12	0,040	0,333	0,012

Tab. 21: Variationskoeffizienten sowie p-Werte (sig.: Varianzanalyse; asymp.sig.: Kruskal-Wallis-Test) der Probe II.

Vergleich	Gruppen	\bar{x}	s	s / \bar{x}	sig.	asymph.sig.
$k_{S\ 4,3}$	1	1,74	0,025	0,014		
	Personen	2	1,77	0,035	0,020	0,394 0,410
	3	1,74	0,024	0,014		
$k_{B\ 8,2}$	Kolben	klar	1,77	0,025	0,014	0,355 0,110
		trüb	1,73	0,023	0,013	
	Methode	Indikator	1,77	0,025	0,014	0,829 0,639
		pH-Meter	1,77	0,008	0,005	
	1	0,54	0,129	0,239		
	Personen	2	0,56	0,109	0,195	0,454 0,586
	3	0,46	0,185	0,402		
	Kolben	klar	0,63	0,050	0,079	0,000 0,001
		trüb	0,41	0,109	0,266	
	Methode	Indikator	0,63	0,050	0,079	0,000 0,013
		pH-Meter	0,10	0,039	0,390	

Tab. 22: Variationskoeffizienten sowie p -Werte (sig.: Varianzanalyse; asymp.sig.: Kruskal-Wallis-Test) der Probe III

Vergleich	Gruppen	\bar{x}	s	s / \bar{x}	sig.	asymp.sig.
$k_{S\ 4,3}$	1	0,14	0,031	0,221		
	Personen	2	0,12	0,035	0,292	0,730 0,943
	3	0,13	0,034	0,262		
$k_{B\ 8,2}$	Kolben	klar	0,14	0,007	0,050	0,403 0,284
		trüb	0,12	0,045	0,375	
	Methode	Indikator	0,14	0,007	0,050	0,007 0,021
		pH-Meter	0,12	0,013	0,108	
	1	1,21	0,056	0,046		
	Personen	2	1,29	0,185	0,143	0,557 0,492
	3	1,25	0,061	0,049		
	Kolben	klar	1,18	0,049	0,042	0,011 0,004
		trüb	1,32	0,134	0,102	
	Methode	Indikator	1,18	0,049	0,042	0,100 0,307
		pH-Meter	1,27	0,121	0,095	

Tab. 23: Variationskoeffizienten sowie p -Werte (sig.: Varianzanalyse; asymp.sig.: Kruskal-Wallis-Test) der Probe IV

8.2 Bilder

8.2.1 Titrationskurven

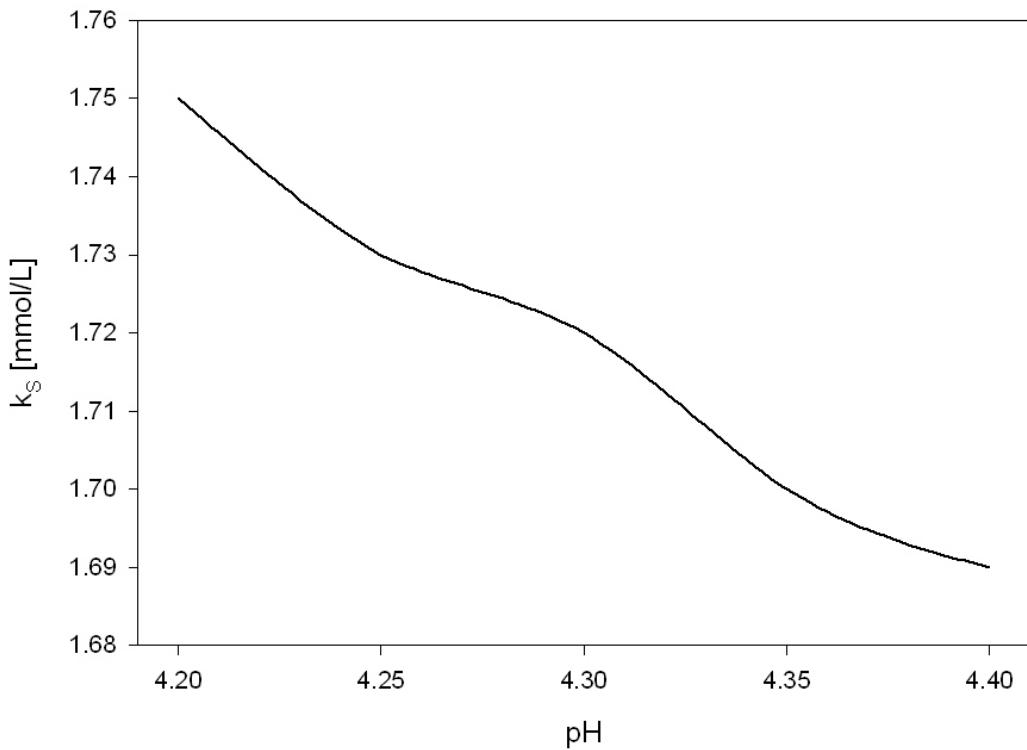


Abb. 7: Titrationsverlauf im Bereich des Hydrogencarbonat-Endpunktes für Probe I.

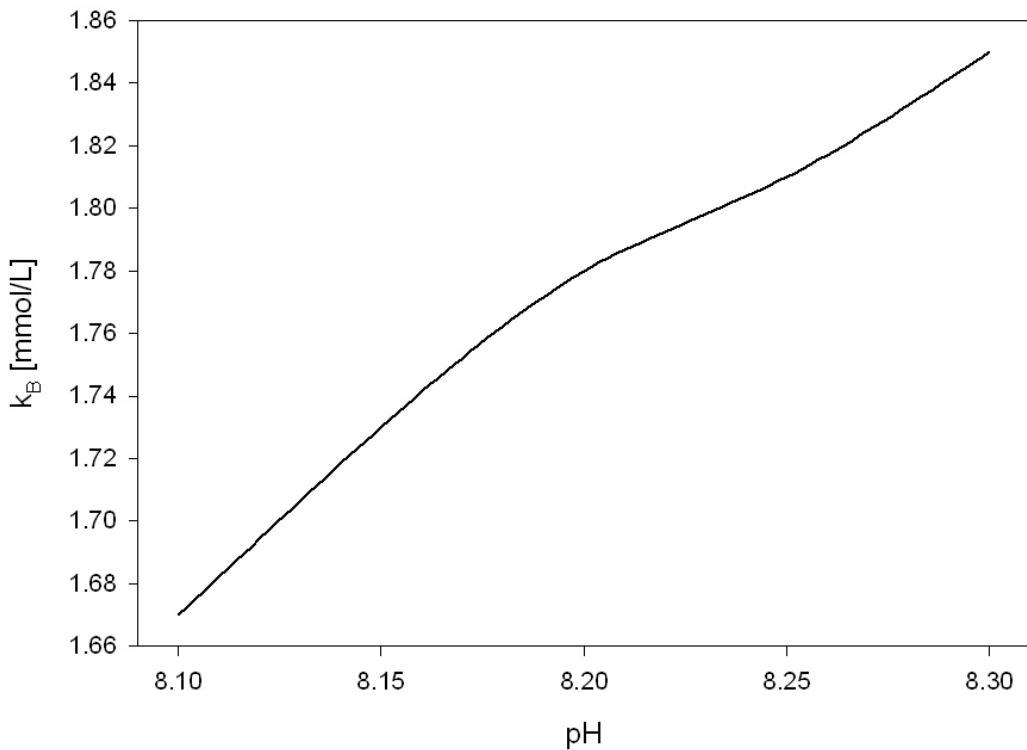


Abb. 8: Titrationsverlauf im Bereich des Carbonat-Endpunktes für Probe I.

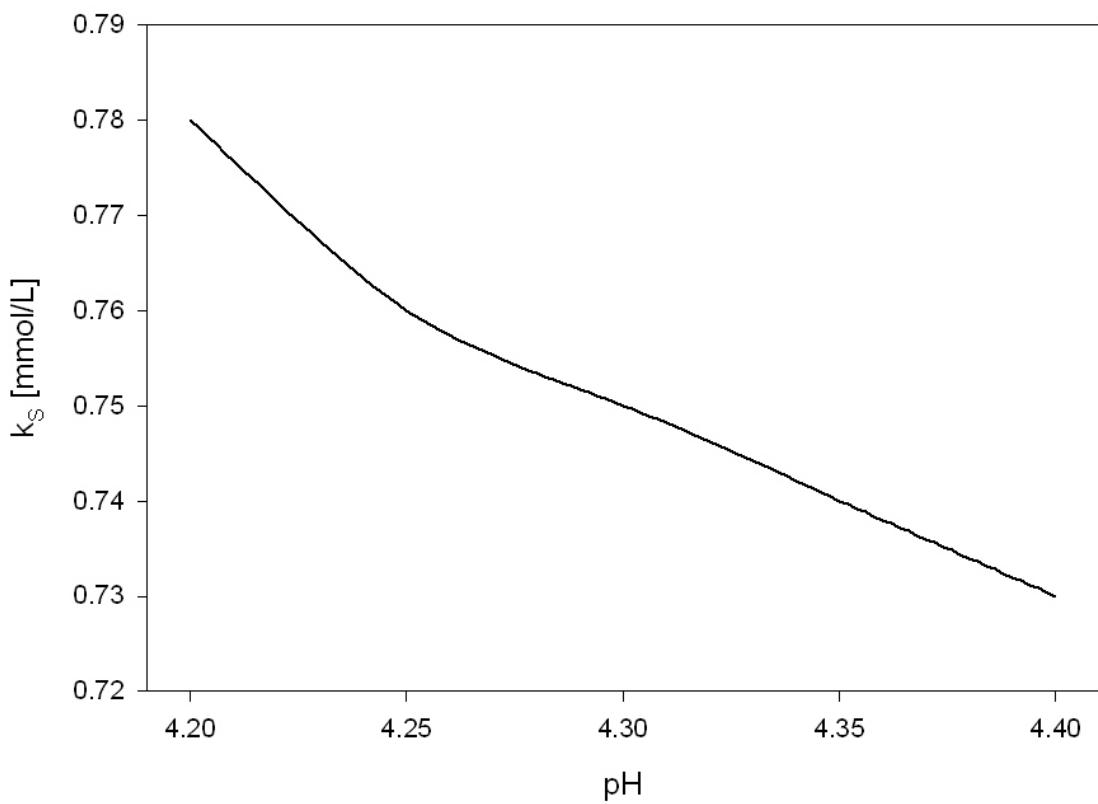


Abb. 9: Titrationsverlauf im Bereich des Hydrogencarbonat-Endpunktes für Probe II.

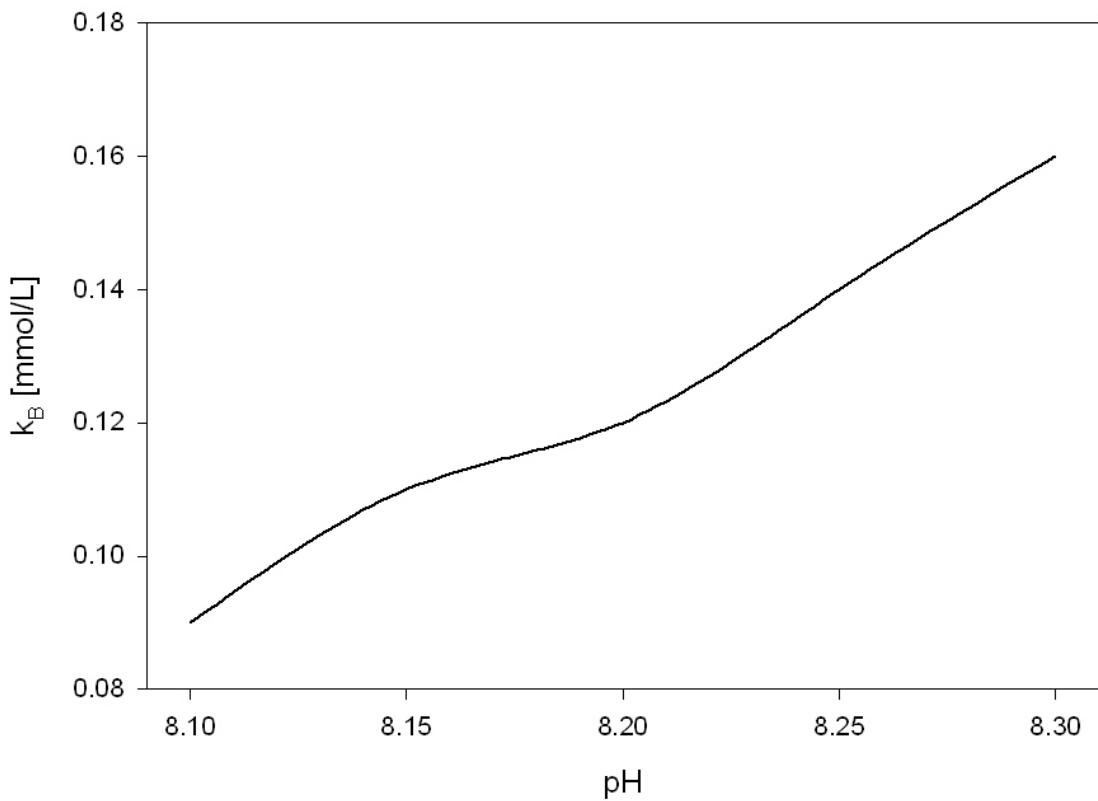


Abb. 10: Titrationsverlauf im Bereich des Carbonat-Endpunktes für Probe II.

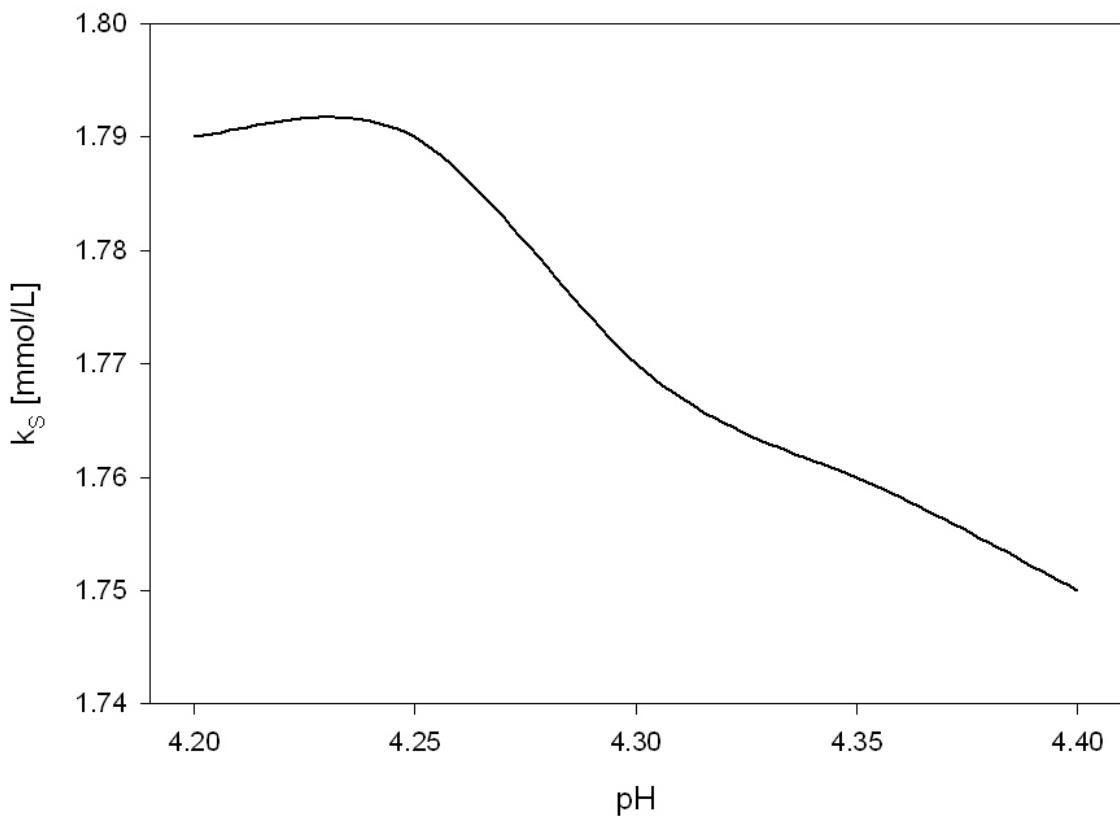


Abb. 11: Titrationsverlauf im Bereich des Hydrogencarbonat-Endpunktes für Probe III.

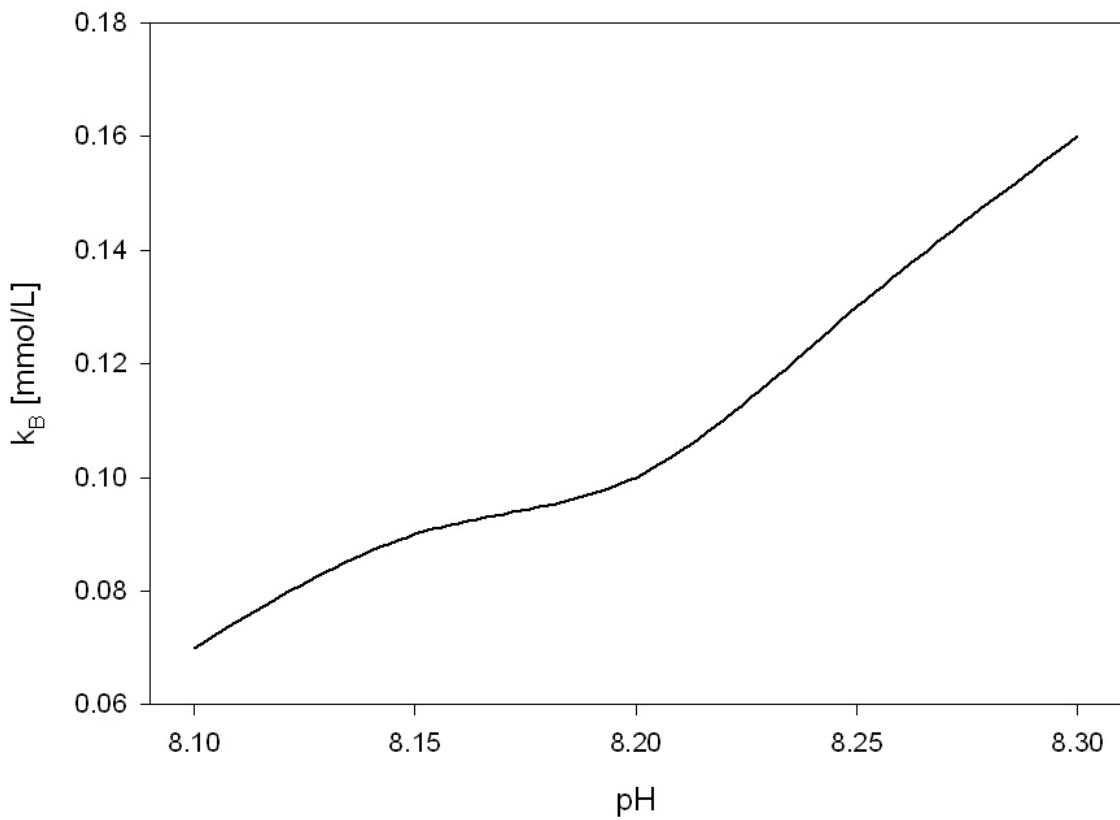


Abb. 12: Titrationsverlauf im Bereich des Carbonat-Endpunktes für Probe III.

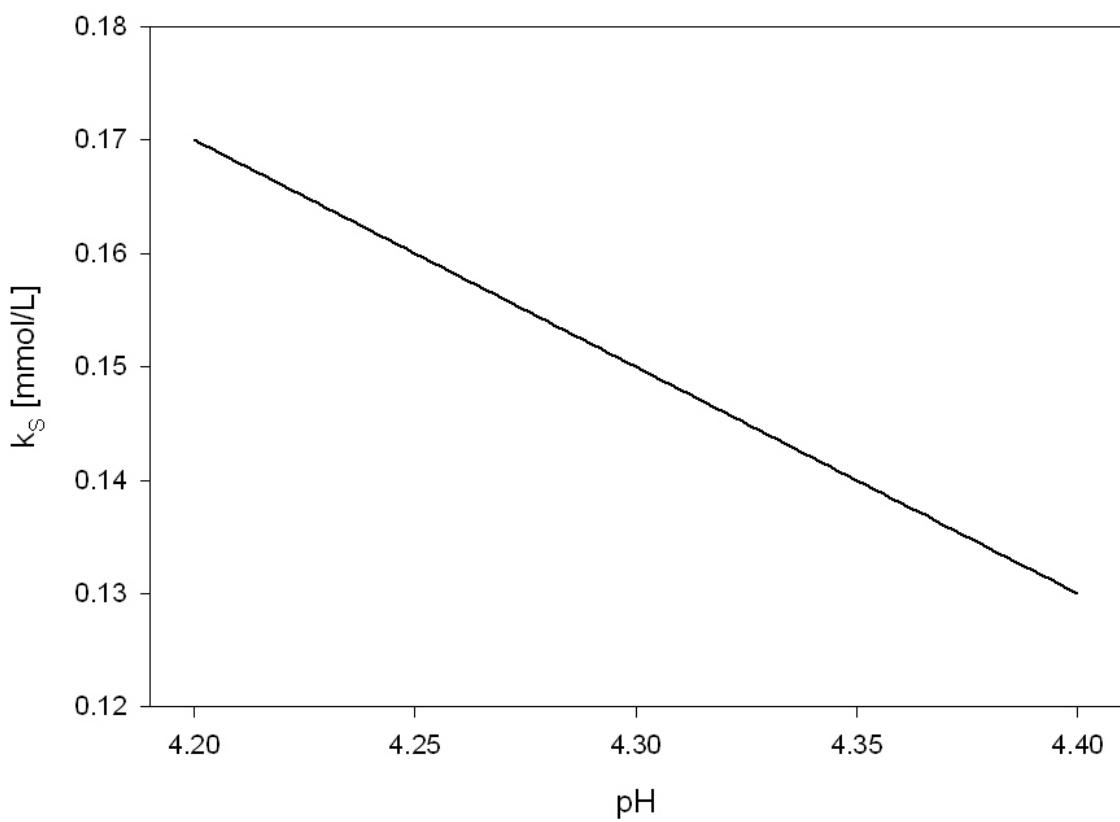


Abb. 13: Titrationsverlauf im Bereich des Hydrogencarbonat-Endpunktes für Probe IV.

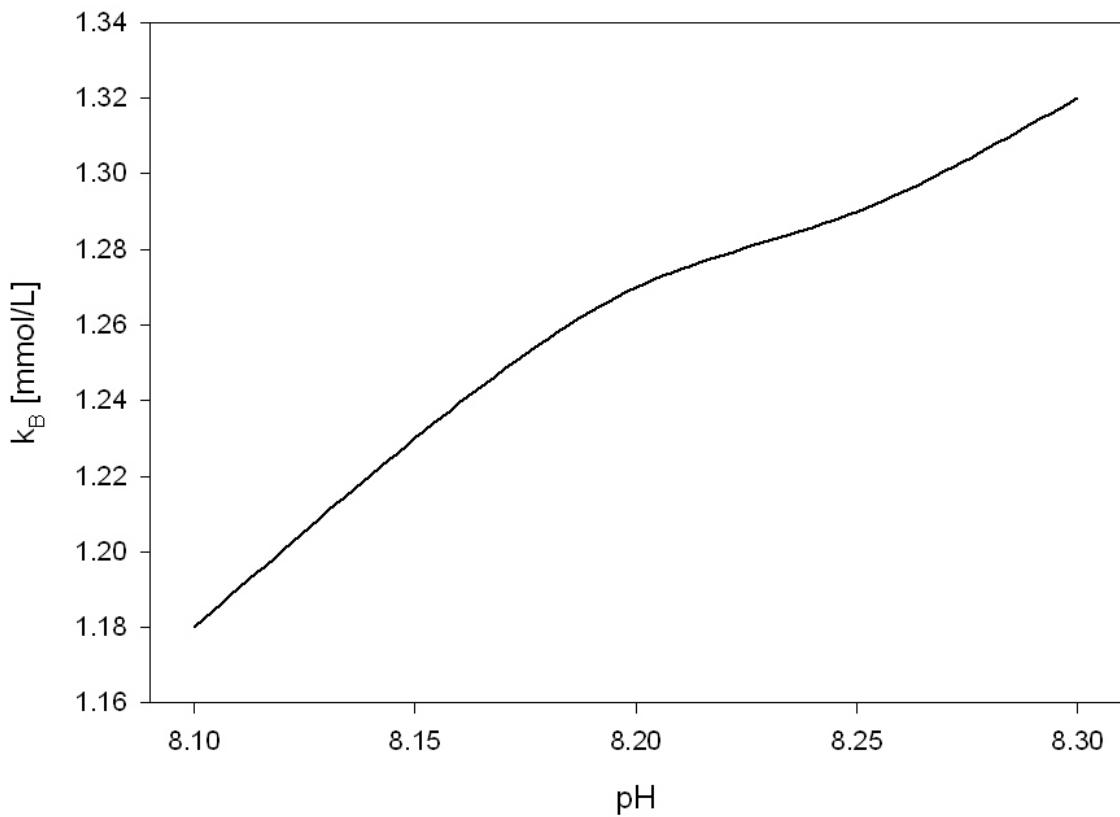


Abb. 14: Titrationsverlauf im Bereich des Carbonat-Endpunktes für Probe IV.

8.2.2 Darstellung der Box-Plots

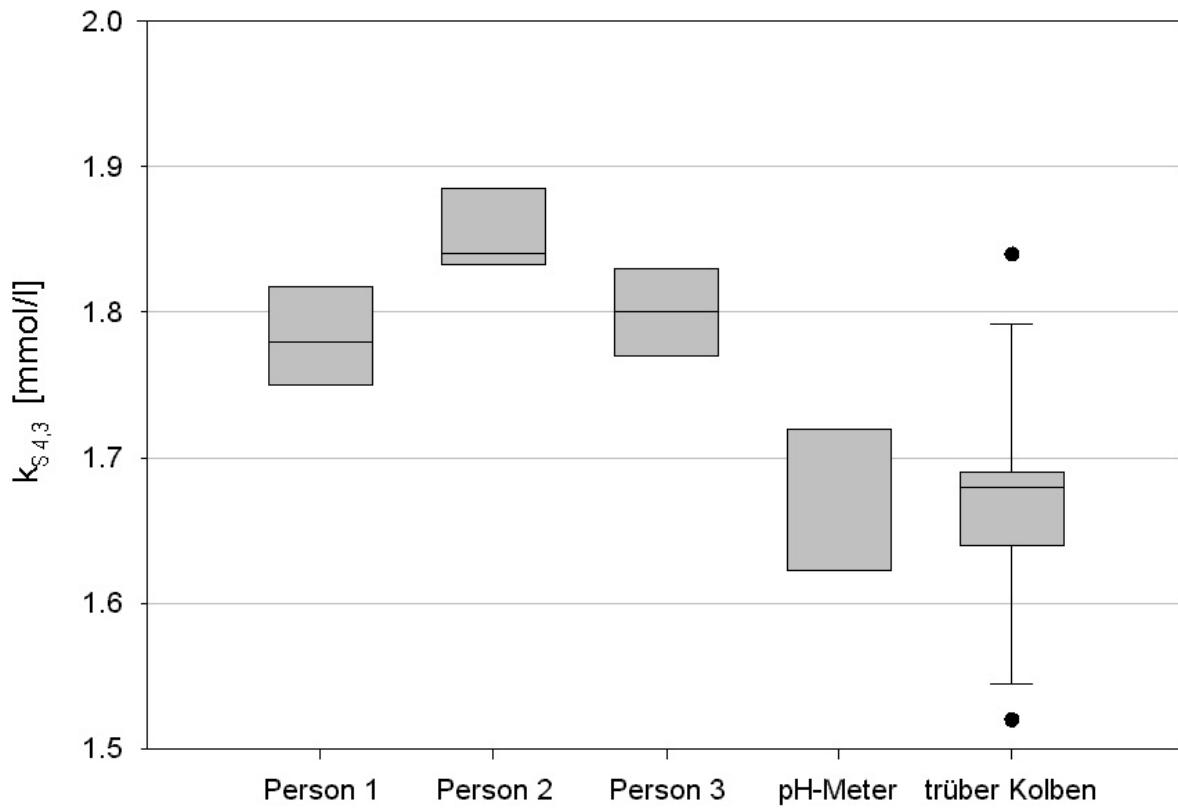


Abb. 15: Box-Plot für die Säureneutralisationskapazitäten der Probe I.

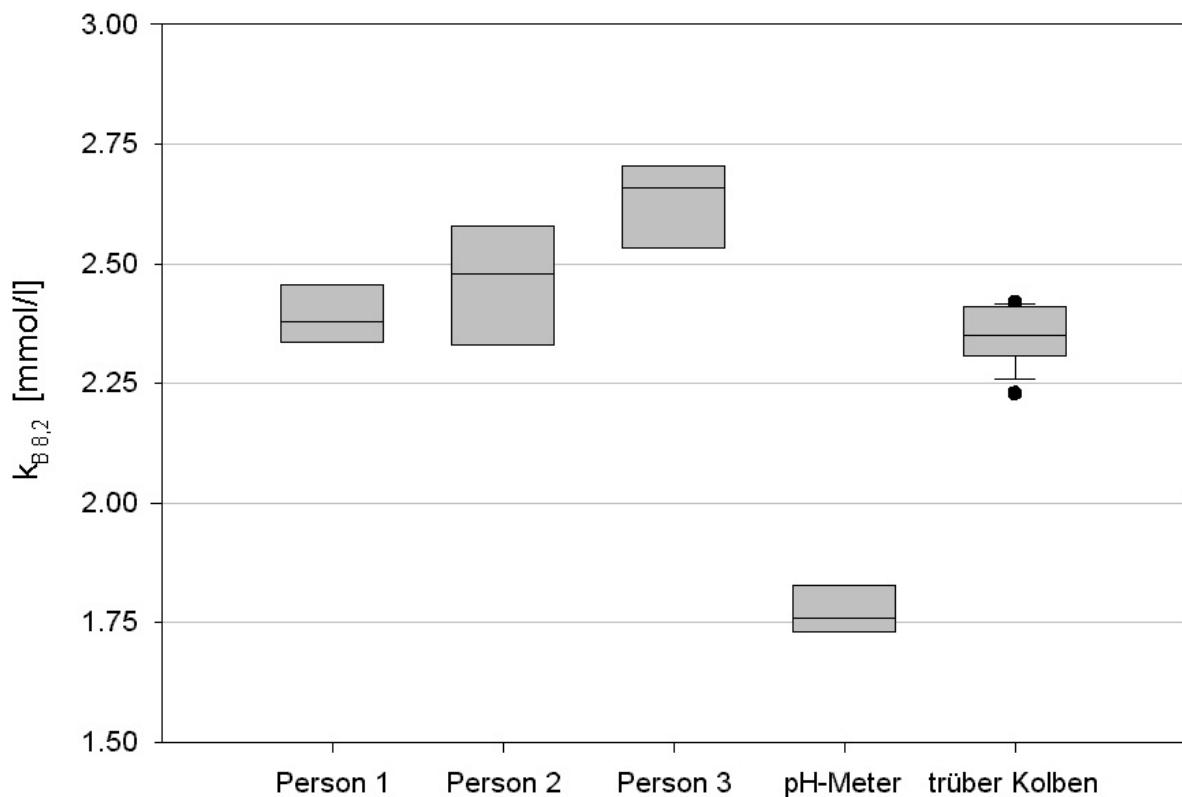


Abb. 16: Box-Plot für die Baseneutralisationskapazitäten der Probe I.

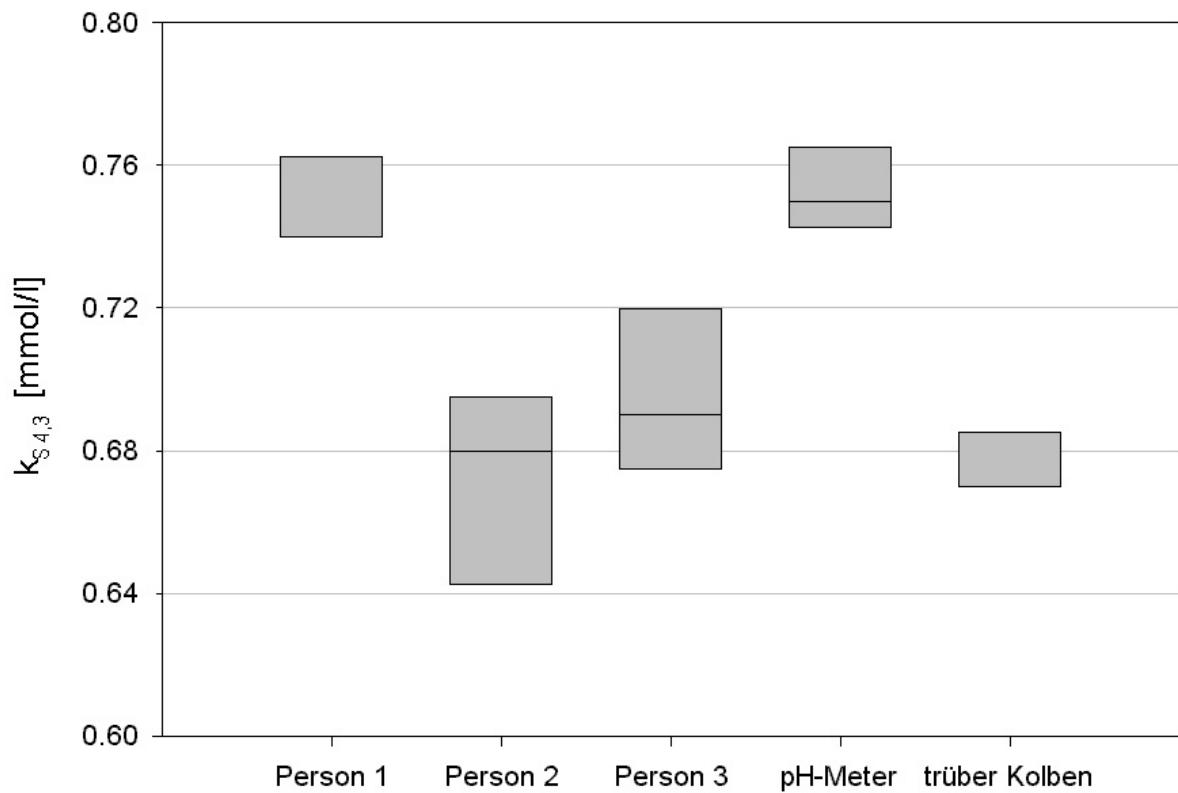


Abb. 17: Box-Plot für die Säureneutralisationskapazitäten der Probe II.

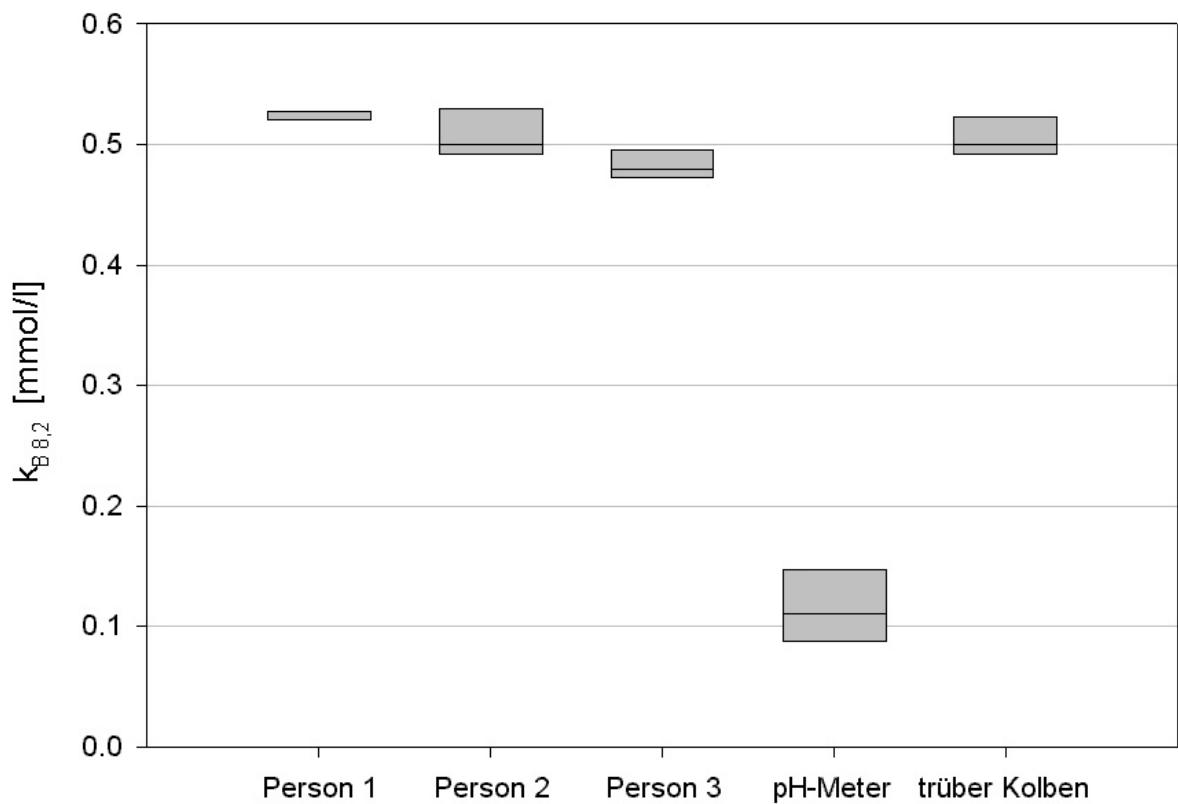


Abb. 18: Box-Plot für die Baseneutralisationskapazitäten der Probe II.

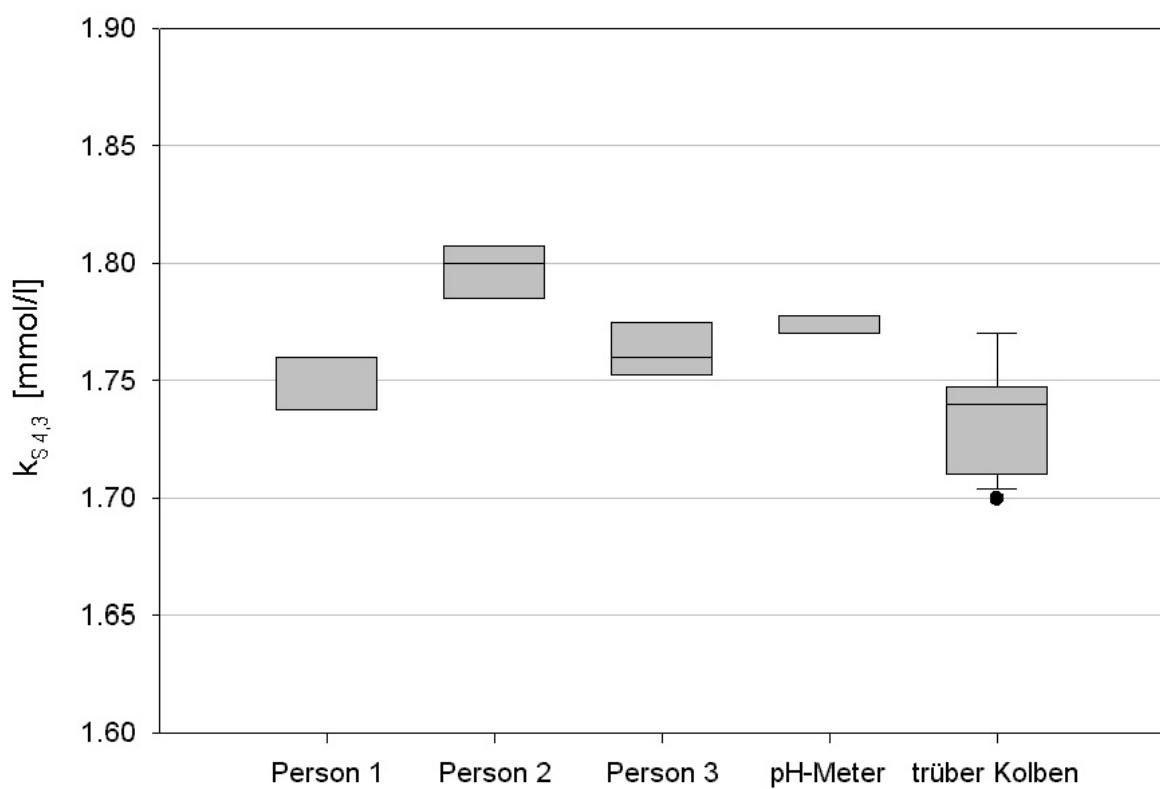


Abb. 19: Box-Plot für die Säureneutralisationskapazitäten der Probe III.

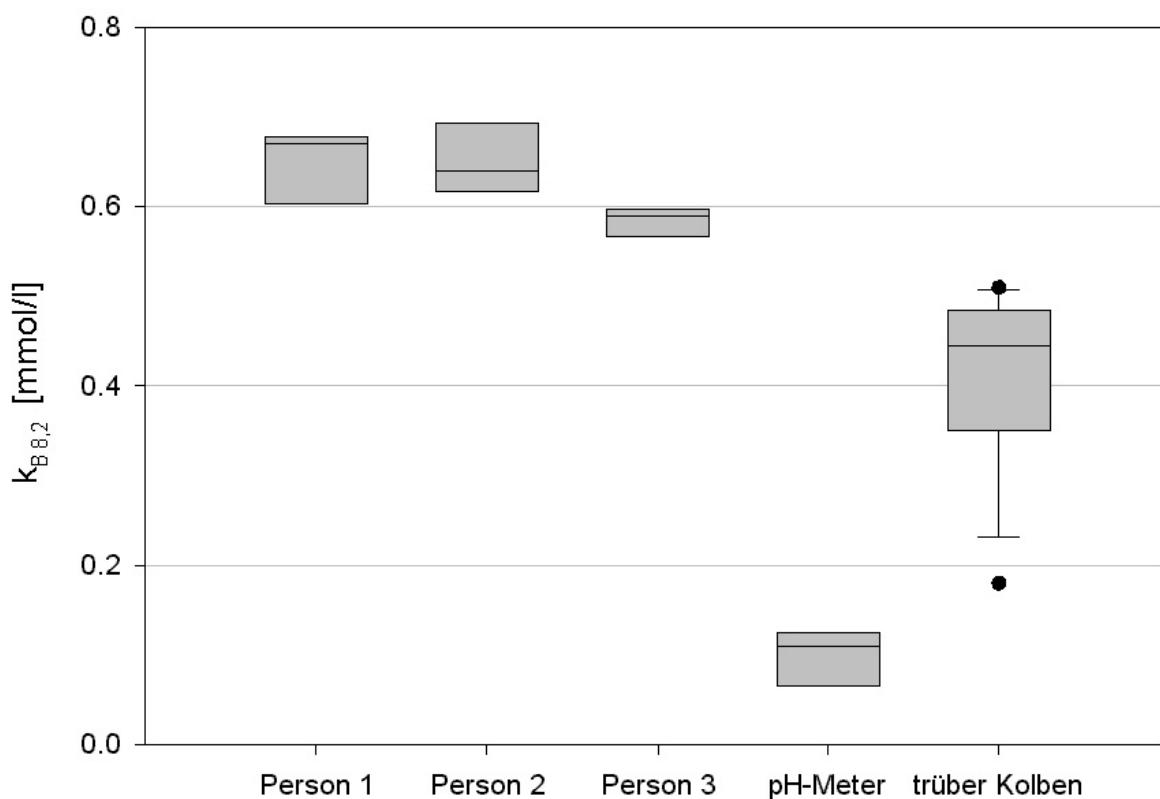


Abb. 20: Box-Plot für die Baseneutralisationskapazitäten der Probe III.

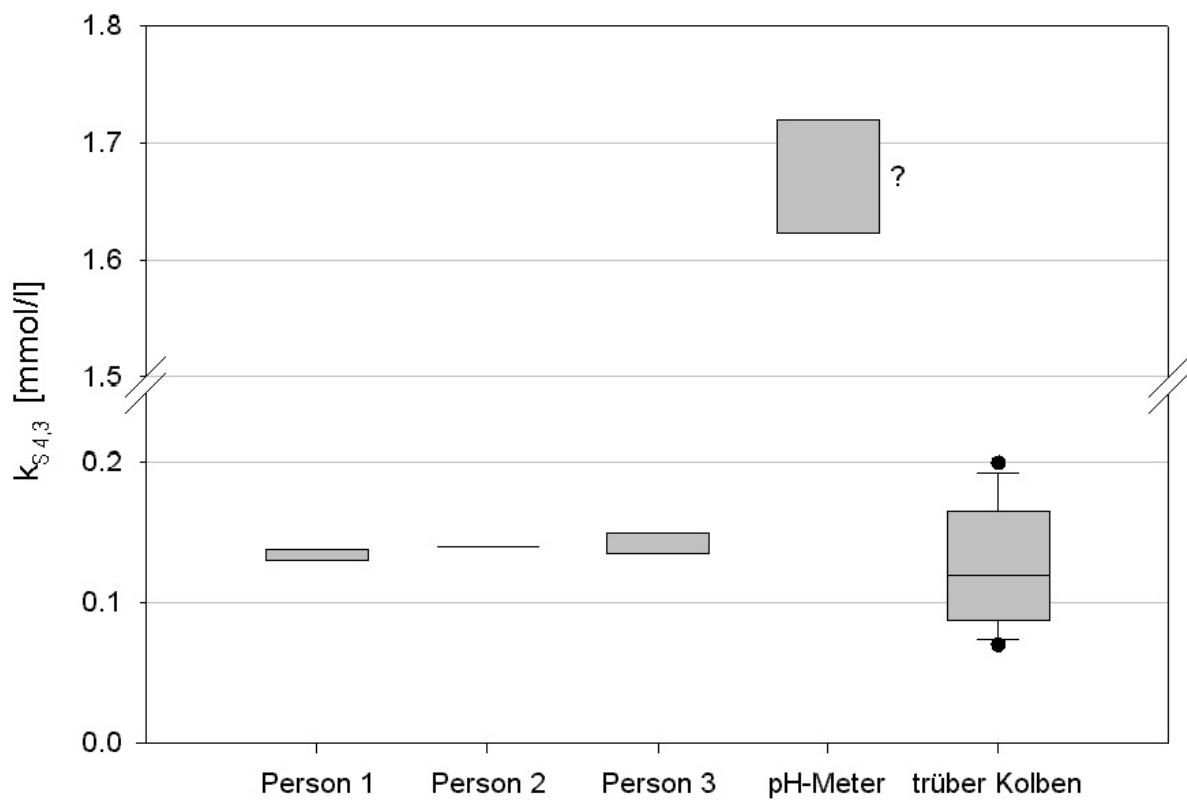


Abb. 21: Box-Plot für die Säureneutralisationskapazitäten der Probe IV.

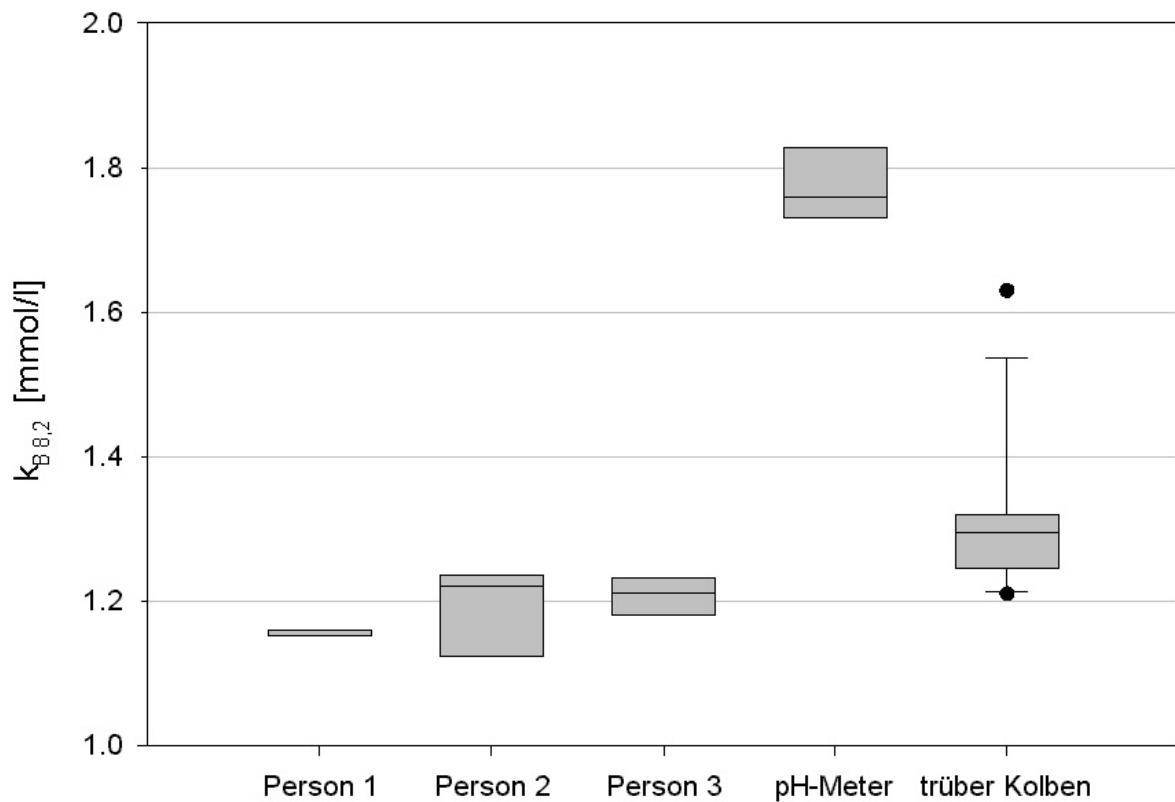


Abb. 22: Box-Plot für die Säureneutralisationskapazitäten der Probe IV.