

# **Mobilität von Platingruppenelementen in Böden**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von  
Natalia Tabler  
aus  
Kaliningrad (Russland)

Referent: Dr. rer. nat. Heinz-Martin Kuß

Korreferent: Dr. Marion Hoch

Datum der mündlichen Prüfung: 20.06.2007

Arbeitsort: IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser  
gemeinnützige Forschungsgesellschaft mbH.

Zeitraum der Bearbeitung: 11.2003 – 12.2006

Betreuer: Prof. Dr. Heinz-Martin Kuß (Universität Duisburg-  
Essen)

## Publikationen

1. Tabler, N., Schwesig, D. (2006): Sorption and Desorption of Platinum Group Elements on Kaolinite, Applied Geochemistry, (eingereicht).

2. Kharlanova, N., Schwesig, D., Funtikov, V.A. (2006): Adsorption and desorption of platinum group elements (Pt, Pd, Rh) onto soils. Межвуз. Сб. научных трудов «Актуальные проблемы неорганической и аналитической химии». Калининград. Изд-во РГУ им. И. Канта. Вып. № 2. 2006. (В печати.), (Regionale Zeitschrift der Kaliningrader Staatlichen Universität „Aktuelle Probleme der anorganischen und analytischen Chemie“, Verlag RGU, (2) (In Druck)).

3. Kharlanova, N., Schwesig, D., Funtikov, V.A. (2006): Масс-спектрометрическое определение элементов платиновой группы в объектах окружающей среды. (Quantitative Untersuchungen von Platingruppenelementen (PGE) mittels ICP-MS), Сб. тезисов VI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды "ЭКОАНАЛИТИКА-2006". Самара. 2006. (В печати.), (Tagungsband der russischen wissenschaftlichen Konferenz zur Analyse von Umweltkompartimenten „EKOANALYTIKA-2006“, Samara, 2006. (In Druck)).

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am IWW (Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung Gemeinnützige GmbH) auf der Basis eines Promotionsstipendiums der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) von November 2003 bis Dezember 2006 durchgeführt. Da diese Arbeit ohne die Hilfe und Zusammenarbeit mit vielen verschiedenen Personen nicht zustande gekommen wäre, möchte ich mich für die fachliche, organisatorische und menschliche Unterstützung bei allen Menschen bedanken, die mich die in den letzten drei Jahren begleitet haben.

Meinem Betreuer Dr. David Schwesig gilt mein Dank für die Überlassung der interessanten Aufgabenstellung, fachliche Unterstützung und die konstruktive Kritik, sowie für die zahlreiche Diskussionen.

Mein herzlicher Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. Heinz-Martin Kuß (Universität Duisburg-Essen) für die begleitende wissenschaftliche Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit.

Frau PD Dr. Marion Hoch danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferates.

Mein weiterer Dank gilt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Finanzierung der Arbeit im Rahmen eines Promotionsstipendiums.

Herzlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des IWW für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft bedanken. Außerdem ein besonderes Dankeschön an Renate Schulz für die tolle Zusammenarbeit im Labor sowie für die zahlreichen praktischen Ratschläge und ihre Hilfsbereitschaft.

Ein sehr großes Dankeschön geht an Frau Beate Sennlaub, die die gesamte Arbeit gelesen hat und mir zeigte, an welchen Stellen ich noch an sprachlichen Problemen arbeiten musste.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Allgemeine Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Natürliches Vorkommen von Platingruppenelementen (PGE)</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>Physikalische und chemische Eigenschaften von PGE</b> .....	<b>4</b>
2.2.1	Allgemeine Bemerkungen zur Platinmetall-Chemie .....	6
2.2.2	Binäre Verbindungen.....	7
2.2.2.1	Halogenide der Platinmetalle.....	7
2.2.2.2	Komplexe des Palladium (II) und Platin (II). .....	7
2.2.2.3	Komplexe des Palladium (IV) und Platin (IV).....	7
2.2.2.4	Komplexe des Rhodiums(III) .....	8
<b>2.3</b>	<b>Emissionspfade</b> .....	<b>9</b>
2.3.1	Emission durch Autokatalysatoren .....	9
2.3.2	Emission durch Krankenhausabwässer.....	10
2.3.3	Emission durch chemische Industrie. ....	11
<b>2.4</b>	<b>Belastungssituation</b> .....	<b>12</b>
2.4.1	Boden.....	12
2.4.2	Wasser .....	13
2.4.3	Luft .....	15
2.4.4	Biota (Organismen) .....	15
<b>2.5</b>	<b>Sorption an der Phasengrenze Boden/Wasser</b> .....	<b>16</b>
<b>2.6</b>	<b>Wissensdefizit</b> .....	<b>20</b>
<b>2.7</b>	<b>Möglicher Transportmechanismus von PGE in natürlichen Systemen Wasser/Boden(Sediment)</b> .....	<b>22</b>

<b>3</b>	<b>Ziel der Arbeit.....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Verwendete Chemikalien und Geräte .....</b>	<b>27</b>
4.1.1	Wasser und Substanzen .....	27
4.1.2	Geräte .....	29
4.1.3	Verwendete Festphasen .....	29
<b>4.2</b>	<b>Aufbau und Durchführung des Batchversuchs.....</b>	<b>31</b>
4.2.1	Auswahl des Puffervolumens.....	31
4.2.2	Auswahl der Schüttelzeit.....	33
4.2.3	Eignung von Gefäßmaterialien .....	34
4.2.3	Batchversuche .....	35
4.2.5	Erstellung von Sorptionsisothermen .....	36
4.2.6	Ermittlung der Sorption und Bestimmung der Verteilungskoeffizienten .....	37
<b>4.3</b>	<b>Änderung der lösungsschemischen Parameter .....</b>	<b>39</b>
<b>4.4</b>	<b>Sequentielle Extraktion .....</b>	<b>41</b>
4.4.1	Extraktion nach BCR-Methode.....	42
4.4.2	Mikrowellen – Druckaufschluss mit Königswasser .....	46
<b>4.5</b>	<b>PGE-Analytik .....</b>	<b>47</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>52</b>
<b>5.1</b>	<b>Vorversuche .....</b>	<b>52</b>
5.1.1	Optimierung des Volumens der Pufferlösung.....	52
5.2.2	Eignung von Gefäßmaterialien.....	54
5.1.3	Ermittlung der Reaktionszeit .....	56
<b>5.2</b>	<b>Sorptionsverhalten der PGE unter Batch-Bedingungen.....</b>	<b>58</b>
5.2.1	Sorption und Desorption von PGE an Kaolinit bei pH 5,5 und 7,4....	59

5.2.2	Sorption von PGE an realen Bodenmaterialien .....	64
5.2.3	pH-Änderung .....	73
5.2.4	Änderung der Ionenstärke.....	76
5.2.5	Änderung der DOC-Konzentration .....	88
<b>5.3</b>	<b>Versuche zur PGE- Extraktion.....</b>	<b>94</b>
5.3.1	Künstlich PGE-kontaminierte Böden .....	94
5.3.2	Natürlich PGE-kontaminierte Sedimente.....	98
<b>6</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>102</b>
6.1	Erklärungen zum Sorptionsversuch .....	102
6.2	Sorption und Desorption von PGE an Bodenmaterialien .....	103
6.3	Sorptionsmechanismus .....	104
6.4	Beeinflussung der Sorption durch äußere Faktoren.....	110
6.4.1	Ionenstärke.....	110
6.4.2	Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC).....	115
6.4.3	Extraktionsversuche mit Boden und Sedimenten .....	120
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>123</b>
<b>8</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>129</b>
8.1	Anhang zu Kapitel 5 .....	129
<b>9</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>184</b>
<b>10</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>190</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Ac.	Acetat
BCR	Community Bureau of Reference
DOC	Dissolved organic carbon, gelöster organischer Kohlenstoff, [mg/l]
Gew.-%	Gewichtsprozent
I	Ionenstärke
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KAK	Kationenaustauschkapazität
$K_S$	Sorptionskoeffizient
$K_D$	Desorptionskoeffizient
$K_f$	Freundlich-Sorptions-Konstante
$K_{eff}$	effektive Kationenaustauschkapazität
M	Mol/Liter (Molarität)
min	Minuten
PGE	Platingruppenelemente (Pt, Pd, Rh)
$pK_a$	Säure-Dissoziationskonstante
$R^2$	Bestimmtheitsmaß einer linearen Beziehung
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
seq. Extr.	sequentielle Extraktion
T	Temperatur
U	Umdrehungen
V	Volumen

### Bodenhorizontsymbole

BvCv	durch Verbraunung (Silikatverwitterung) gekennzeichnete Unterbodenhorizont, mit stark ausgeprägten Merkmalen eines Verwitterungshorizontes.
Ah	Humushaltiger mineralischer Oberbodenhorizont.
Oh	Organischer Auflagehorizont mit hohem Anteil an Feinsubstanz.



## 1. Allgemeine Einleitung

In den letzten Jahren wurden einige Forschungsergebnisse über eine zuverlässige Bestimmung von Platingruppenelementen (PGE) sowie über neue analytischen Methoden veröffentlicht, mit denen die anthropogene Anreicherung von PGE in diversen Umweltkompartimenten abgeschätzt werden können [1],[2],[3]. Zurzeit ist bekannt, dass zu den Quellen für die anthropogenen Emissionen von Platinmetallen in die Umwelt Kraftwerke, Industrieanlagen, Straßenverkehr und Abwässer von Krankenhäusern gehören [4],[5].

Da die Platinmetalle sehr gute katalytische Eigenschaften haben, ist die Katalysatortechnik ein großer Anwendungsbereich von Platinmetallen. Katalysatoren werden zur Nachbehandlung von Emissionen von Kraftfahrzeugen (Kfz) als 3-Wege-Katalysator bei Ottomotoren und als Oxidationskatalysator bei Dieselmotoren eingesetzt. Obwohl sich das Katalysatormaterial chemisch nicht verändert, können kleine Mengen davon in feinstverteilter Form durch mechanischen Abrieb in die Umwelt abgegeben werden [6].

Große Anteile der PGE-Metalleinträge werden durch industrielle Abwässer verursacht, die ungenügend gereinigt in die Vorfluter gelangen. Praktisch kann jeder PGE-verarbeitende Betrieb aber auch viele andere Industriebetriebe punktuelle Emissionsquellen darstellen.

Als weiteres Problem ist die Emission von PGE durch Krankenhausabwässer anzusehen. Auf diesem Pfad emittierte PGE liegen vermutlich schon in gelöster Form vor und können somit leichter in der Umwelt reagieren. Vor allem sollte geklärt werden, inwieweit bei den emittierten Spezies eine Transformation stattfindet und wie stark sie in Umweltmedien gebunden sind. Zahlreiche Literaturstudien zeigen einen guten Überblick über die Platinmetall-Emission aus Autoabgaskatalysatoren aber geben keinen Überblick über die Informationen zu Bioakkumulation, Remobilisierbarkeit und Speziesanalytik der PGE [7],[8],[9]. Es existiert eine Vielzahl von Untersuchungen und Daten

über die Emission dieser Elemente in die Biosphäre, die eventuell eine Umweltbelastung darzustellen könnten [10],[13].

Für die Abschätzung des Gefährdungspotentials PGE-belasteten Böden ist die Kenntnis der Bindungsformen, mit denen die Platinmetalle an die Feststoffmatrix gebunden sind, von großer Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Mobilisierbarkeit. Wie Platingruppenelemente sich in der Umwelt verhalten und welche Wirkung sie entfalten, hängt von ihrer Konzentration und vor allem von ihrer Bindungsform ab. Um das Gefährdungspotenzial zuverlässig abschätzen zu können, ist es nötig, die relevanten Transportprozesse zu verstehen und Modelle zu entwickeln, die diese beschreiben.

Im biogeochemischen Kreislauf von Metallen stellen Böden aufgrund ihrer Puffer- und Filterfunktion ein wichtiges Umweltkompartiment dar. Insbesondere ist die Untersuchung der Bindung von Metallionen an natürliche Kolloide wichtig. Es gibt in natürlichen aquatischen Systemen eine Vielzahl solcher Kolloide, die für die Reaktionen mit Metallionen in Frage kommen. Die dominante Reaktion, an denen Metallionen in der gelösten Phase beteiligt sind, ist die Komplexbildung. Die chemische Reaktionsfreudigkeit von Humus und Tonmineralen ermöglichen es, freigesetzte Stoffe zu binden und zu akkumulieren. Dies betrifft nicht nur Nährelemente, sondern auch Schadstoffe, die aus der Bodenlösung ausgefiltert werden. Platinmetallionen können vermutlich durch verschiedene Mechanismen in der Bodenmatrix festgehalten werden. Dazu zählen die Sorption an anorganische und organische Bodenbestandteile, die Ionenbindung an negativ geladene Tone, Fe-, Mn- und Al-Hydroxide oder funktionelle Gruppen der Huminstoffe, die Einlagerung in Hohlräume des Bodennetzwerks und die Ausfällung von Metallsalzen bzw. -verbindungen, wenn deren Löslichkeitsprodukt in der Bodenlösung überschritten wird [11].

PGE, die in Luft oder Gewässer eingetragen werden, werden letztendlich im Boden oder in den Sedimenten von Gewässern abgelagert. Falls sie aus diesen Speichern durch veränderte Umweltbedingungen wieder mobilisiert

weden können, können Platinmetalle auch in lebende pflanzliche oder tierische Zellen und Organismen aufgenommen werden. Es gibt auch Hinweis darauf, dass PGE-haltige Partikel von Zellen höherer Organismen aufgenommen werden können und dass daraufhin eine Mobilisierung der Platinmetalle aus diesen Partikeln erfolgt [12]. PGE, die in aquatischen Organismen akkumulieren, können letztlich über die Nahrungskette auch den Menschen erreichen [13].

Daher sind die bisher nicht geklärten Fragen nach Verbleib und Mobilität dieser Metalle von hohem umweltchemischen Interesse.

## 2. Einführung

### 2.1. Natürliches Vorkommen von Platingruppenelementen (PGE)

Platin bildet mit Palladium und Rhodium die Gruppe der Platinmetalle. Die drei Platinmetalle (Pt, Pd und Rh) kommen fast immer gemeinsam vor, jedoch in wechselnden Mischungsverhältnissen. Sie zählen mit Konzentration von je ca. 10 mg/t Pt und Pd und etwa 2 mg/t Rh zu den seltensten Elementen der Erde [14].

Bei dem Vorkommen der Platinmetalle wird zwischen primären und sekundären Lagerstätten unterschieden. Der Gehalt der primären Lagerstätten (Eisen-, Chrom-, Nickel-, Kupfererze) an Platinmetallen ist sehr niedrig. Durch Verwitterung solcher primärer Lagerstätten und durch die durch fließende Gewässer bedingten Erosions- und Sedimentationsprozesse haben sich die Platinmetalle dank ihrer hohen Dichte an bestimmten Stellen angereichert. Derartige sekundäre Lagerstätte finden sich vor allem am Ost- und Westabhang des Urals sowie in Kolumbien.

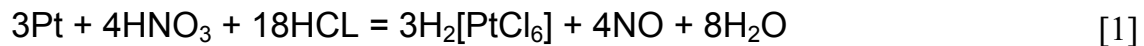
Als Platinmetall-Mineralien seien genannt: der Sperrylith ( $\text{PtAs}_2$ ), der Cooperit ( $\text{PtS}$ ) und der Braggit ( $\text{Pt, Pd, Ni} \text{S}$ ), die den Nickelmineralien  $\text{NiAs}_2$  und  $\text{NiS}$  entsprechen. Reine Rhodiumminerale kommen in der Natur nicht vor. Von den in der Erdkruste vorkommenden Elementen steht Rhodium in der Häufigkeit an 81. Stelle [15].

### 2.2. Physikalische und chemische Eigenschaften von PGE

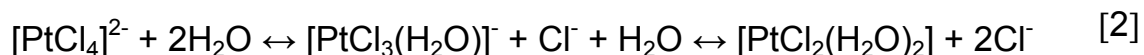
Platin findet sich in der Natur als Gemisch fünf stabiler Isotope und eines sehr langlebigen radioaktiven Isotops: Pt-190 (0,01%), Pt-192 (0,79%), Pt-194 (32,9%), Pt-195 (33,8%), Pt-196 (25,3%) und Pt-198 (7,2%). Natürliches Platin kommt meist zusammen mit anderen Platinmetallen gediegen vor.

Platin gilt aufgrund seiner Reaktionsträgheit als ein sehr edles Metall, doch ist es reaktiver als Rhodium. Platin wird von heißer Salpetersäure nicht

angegriffen, und auch mit Sauerstoff und Halogenen setzt es sich nur in der Hitze um. Alle Platinverbindungen sind intensiv gefärbt. Die bekannteste Verbindung des Platins ist die Hexachloroplatin(IV)-Säure  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , die beim Lösen von Platin in Königswasser entsteht.



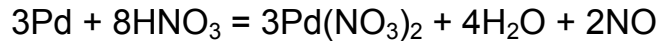
Zweiwertiges Platin ist bevorzugt quadratisch-planar koordiniert. Besonders wichtig sind zwei Verbindungen von Pt(II), die wasserlöslich sind. Dies sind  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  und  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ . Sie lösen sich in Salzsäure unter Bildung der Tetrachloroplatin(II)-Säure  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ . Im Wasser liegt  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  zum Teil in hydrolysierten Form vor:



Viele Platin(II)-Komplexe erweisen sich als kinetisch stabil. Aufgrund dieser Eigenschaft werden die Platin(II)-Komplexe bevorzugt zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen herangezogen.

In anorganischen Verbindungen tritt Platin meistens in den Oxidationsstufen +II (z.B.  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtCl}_2$ ) und +IV (z.B.  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ ) auf [15]. Verbindungen mit der Oxidationsstufe +III, +V und +VI werden dagegen nur sehr selten beobachtet. In Komplexen stellen die zwei- und die vierwertige Stufe des Platins die wichtigsten Oxidationsstufen dar.

Palladium tritt in der Natur als Gemisch von sechs Isotopen auf: Pd-102 (1,02%), Pd-104 (11,14%), Pd-105 (22,33%), Pd-106 (27,33%), Pd-108 (26,46%) und Pd-110 (11,72%). Palladium ist ein Edelmetall, auch wenn es deutlich reaktiver ist als das verwandte Element Platin. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Metall nicht an, wohl aber konzentrierte Salpetersäure, unter deren Einwirkung sich gelbbraunes Palladiumnitrat bildet:



[3]

In Salzsäure löst es sich bei Luftzutritt langsam auf. Die wichtigste Oxidationsstufe des Palladiums ist (II). Das beste Lösungsmittel für Palladium ist Königswasser. Sauerstoff und Chlor oxidieren Palladium bei dunkler Rotglut zu Palladium(II)-oxid (PdO) bzw. -chlorid (PdCl<sub>2</sub>). In seinen Verbindungen tritt Palladium überwiegend zweiwertig, seltener vierwertig auf, wobei quadratisch planare Palladium(II)-Komplexe vorherrschen und oktaedrische Palladium(IV)-Komplexe bekannt sind.

Rhodium ist monoisotopsch (<sup>103</sup>Rh, 100%). Das reine Rhodium ist sehr beständig, schwer schmelzbar und unlöslich in gewöhnlichen Säuren. In kompakter Form wird Rhodium auch nicht von Königswasser angegriffen – dies geschieht nur bei feingepulvertem Metall. In seinen Verbindungen tritt das Übergangsmetall in den Oxidationsstufen eins bis sechs auf. Die wässrigen Lösungen seiner Salze sind oft rosenrot gefärbt.

Rhodium hat die Tendenz zur Bildung von Komplexen, und bevorzugt +3-wertig [16].

### **2.2.1. Allgemeine Bemerkungen zur Platinmetall-Chemie**

Das chemische Verhalten von Pt, Pd und Rh zeigt einige Gemeinsamkeiten. Diese erstrecken sich hauptsächlich auf folgende Punkte:

Binäre Verbindungen: man kennt eine Anzahl von Oxiden, Sulfiden, Phosphiden usw. Die Halogenide sind die weitaus wichtigsten binären Verbindungen in der Chemie der Platinmetalle.

Aquoionen von Rh(III) und Pd(II) existieren, doch werden in Gegenwart von Anionen (außer ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) Komplexanionen gebildet. Deren genaue Struktur in Lösungen ist kompliziert und häufig unbekannt. Eine große Zahl komplexer Ionen, vornehmlich mit Halogenid- oder Stickstoff-Donorliganden, ist

wasserlöslich. Mit vielen von ihnen wurden Austausch- und kinetische Untersuchungen angestellt [16].

## **2.2.2. Binäre Verbindungen.**

### **2.2.2.1. Halogenide der Platinmetalle.**

Alle Fluoride von Pt, Pd und Rh sind sehr reaktive und korrodierende Substanzen.

Mit Ausnahme der Pd- und Pt-Halogenide sind die Verbindungen im allgemeinen in Wasser unlöslich, recht inert und für die Darstellung von Komplexverbindungen von nur geringem Nutzen.

Palladium(II)-chlorid löst sich in Salzsäure unter Bildung des Ions  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  und reagiert ferner mit vielen Liganden. Die rotbraunen Kristalle lösen sich leicht im Wasser – vermutlich unter Bildung von Ionen wie  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$  - und in polaren Lösungsmitteln.

### **2.2.2.2. Komplexe des Palladium (II) und Platin (II).**

Die Komplexe von Pd(II) in Lösung sind noch weniger stabil als die Pt(II)-Komplexe.

Das rote  $\text{PtCl}_4^{2-}$  -Ion stellt man normalerweise durch Reduktion von  $\text{PtCl}_6^{2-}$  mit einer stöchiometrischen Menge an Hydrazinhydrochlorid, Oxalsäure und andern Reduktionsmitteln her.

### **2.2.2.3. Komplexe des Palladium (IV) und Platin (IV).**

Pd(IV) – Komplexe sind zwar beständiger als einfache Pd(IV) – Verbindungen, doch kennt man nur wenige, und abgesehen von dem durch Auflösen von Pd in konzentrierter Salpetersäure (unter Bildung von Pd(IV)  $(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) erhältlichen Komplex sind es hauptsächlich die Halogenanionen. Die Fluorokomplexe von Pd und Pt werden durch Wasser rasch hydrolysiert. Die

Chloro- und Bromionen sind hydrolysebeständig, werden jedoch durch heißes Wasser in den Pd(II)-Komplex und Halogen zerlegt. Das rote  $\text{PdCl}_6^{2-}$ -Ion entsteht, wenn man Pd in Königswasser auflöst, oder wenn man  $\text{PdCl}_4^{2-}$ -Lösungen mit Chlor behandelt. Die Oxidation von  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  durch Persulfat in Gegenwart von KCN führt zum gelben  $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$  [17],[18].

Pt(IV) bildet viele kinetisch stabile Komplexe. Soweit bekannt, sind Pt(IV) – Komplexe ausnahmslos oktaedrisch, und tatsächlich hat Pt(IV) eine so starke Neigung zu sechsfacher Koordination, dass es in einigen seiner Verbindungen recht ungewöhnliche Strukturen annimmt. Die wichtigsten Pt(IV)-Verbindungen sind die Salze des roten Hexachloroplatinat(IV)-Ions,  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Die „Säure“, häufig, als Chlorplatinsäure bezeichnet, ist ein Oxoniumsalz. Sie oder ihr Na- oder K-Salz stellen die üblichen Ausgangsmaterialien für die Darstellung zahlreicher Platinverbindungen dar. Das Ion bildet sich beim Auflösen von Pt in Königswasser oder in mit  $\text{Cl}_2$  gesättigter Salzsäure.

#### 2.2.2.4. Komplexe des Rhodiums(III)

Rh bildet eine große Zahl oktaedrischer, kationischer, neutraler und anionischer Komplexe. Im Gegensatz zu Co(III)-Komplexen führt die Reduktion von Rh(III) offenbar nicht zu zweiwertigen Komplexen (außer in einigen besonderen Fällen). Daher kann die Reduktion je nach der Natur der Liganden und den Bedingungen bis zum Metall führen - gewöhnlich bei Anwesenheit von Halogeniden, Wasser oder Aminliganden – oder zu hydridischen Komplexen von M(III) oder M(I), wenn  $\pi$ -bindende Liganden beteiligt sind. Die kationischen und neutralen Komplexe von Rhodium sind kinetisch und allgemein stabil, doch sind die anionischen Komplexe des Rh(III) normalerweise recht unbeständig.

Das Rhodium-aquaion.

Rhodium bildet ein stabiles Aquaion,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Das Ion reagiert sauer, ( $\text{pK}_a \approx 3,3$ ), und bildet in schwachsauren Lösungen das  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  - Ion. Das



kristalline, hygroskopische Perchlorat ist isomorph mit anderen, oktaedrische Kationen enthaltenden Salzen, z.B. mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$  [18].

### **2.3. Emissionspfade**

Platin, Palladium und Rhodium sind die wichtigsten und häufigsten Metalle in der Gruppe der PGE und finden unterschiedliche Verwendung.

Aufgrund vielfältiger technischer Anwendungen (Industrie, Apparatebau, Glas, Textil, Pflanzenschutzmittel, Schmuck, Medizin, Kfz-Katalysatoren) erhöht sich ihr Eintrag in die Umwelt stetig [19].

#### **2.3.1. Emission durch Autokatalysatoren**

Die Platingruppenelemente haben in letzter Zeit besonders durch den verstärkten Einsatz in Autoabgaskatalysatoren an Bedeutung gewonnen. Zur Reduzierung der Schadstoffemissionen aus benzingetriebenen Fahrzeugmotoren baut die Automobilindustrie seit 20 Jahren Abgaskatalysatoren ein, die etwa zwei bis drei Gramm Platingruppenelemente enthalten.

Im Jahr 2000 lag der Ausstattungsgrad von Kraftfahrzeugen mit Abgaskatalysatoren in der Bundesrepublik bei 86%. Heutige Automobilkatalysatoren bestehen aus einem wabenförmig aufgebauten Keramikkörper mit einem die Oberfläche enorm vergrößernden Überzug aus Aluminiumoxid oder Kohlenstoff, auf dem die katalytisch aktiven Platinmetalle (Pt, Pd und Rh) fein verteilt werden. Aus wirtschaftlichen und technischen Gründen erfolgt eine ständige Weiterentwicklung der Autokatalysatoren. Technisch sind sowohl Platin als auch Palladium und Rhodium für Automobilkatalysatoren geeignet. Die Wahl der Metalle für die Beschichtung von Katalysatoren ist daher stark vom jeweiligen Weltmarktpreis dieser Metalle bestimmt.

Durch die thermische (bis zu 900 °C) und strömungsmechanische Belastung sowie durch fahrtbedingte Vibrationen werden aus Kfz-Katalysatoren je nach Fahrweise und Katalysatorbauart unterschiedliche Mengen an PGE-haltigen Partikeln freigesetzt [20]. Grobe platinhaltige Partikel werden durch den Wind in unmittelbarer Umgebung von Fahrbahnen deponiert, während die feinen Partikel sich großflächig verteilen. Ca. 90 % der Platingruppenmetalle (PGM) aus dem Katalysator werden vermutlich in unmittelbarer Nähe der Straßen und im Boden innerhalb weniger Meter neben der Autobahn abgelagert [21]. Der Hauptanteil der Partikel besitzt einen aerodynamischen Durchmesser ~ 15 µm. So sind 11 – 36 % der Partikel kleiner als 3,14 µm, 6 % sogar kleiner als 0,3 µm. Platin liegt in den Partikeln überwiegend elementar vor, cirka 1 % aber oxidiert, vermutlich als Pt<sup>4+</sup> [22].

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass auch die Palladiumemissionen aus Kfz-Katalysatoren in Form sehr feiner Teilchen, wenige Mikrometer groß (ca. 2 µm), erfolgen und mit steigender Geschwindigkeit und Abgastemperatur zunehmen.

Bei der Untersuchung zur Risikoabschätzung des Gefährdungspotentials von Platin, Palladium und Rhodium aus Kfz-Katalysatoren für die Umwelt wurde festgestellt, dass der Kfz-Katalysator in verkehrsreichen Gegenden die bedeutendste Quelle für den Eintrag von PGE in die Umwelt darstellt [23].

### **2.3.2. Emission durch Krankenhausabwässer**

Als weitere PGE-Quellen kommen Krankenhäuser in Frage. Erst in den letzten Jahren tritt das Gefährdungspotential von Zytostatika für die Umwelt aus dem Schatten der zahlreichen Untersuchungen bezüglich des Patientenmonitorings.

Das Vorkommen von Zytostatika in der aquatischen Umwelt hat mehrere Ursachen. Sowohl Unfälle als auch unsachgemäße Entsorgung jedweder Art führen zu einer Belastung der Abwässer. Jedoch erfolgen in Deutschland die Zytostatika-Applikationen in der Regel durch Infusionen oder orale Gaben

stationär im Bereich der Krankenhäuser und Kliniken. Krankenhausabwässer enthalten Platin aus Ausscheidungen von Patienten, die mit platinhaltigen Zytostatika behandelt wurden. Hier gelangen die Ausgangssubstanzen durch die Ausscheidungen der Patienten zu einem großen Teil unmetabolisiert oder in Form der zytostatisch wirkenden Metaboliten in die Klinikabwässer, wodurch sie zum Gesamteintrag von Pharmaka ins Abwasser beitragen [24],[25].

Platingruppenelemente werden hier vermutlich in Form löslicher Verbindungen emittiert. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich Löslichkeit, Mobilität und Sorption.

Der Gehalt in den Abwasserproben, die tagsüber genommen wurden, war höher (110 – 276 ng/L) als in den nachts genommenen Proben (38 ng/L). Die im Gesamtabwasser eines Universitätsklinikum gemessenen Konzentrationen lagen bei bis zu 3000 ng/L [26],[27],[28].

Untersuchungen des Urins von mit solchen Zytostatika behandelten Personen haben ergeben, dass Pt-Konzentrationen darin auch nach 8 Jahren noch 40 Mal höher waren als der Normalwert, der bei ca. 0,2 – 10 ng/L liegt.

### **2.3.3. Emission durch chemische Industrie.**

PGE werden außerdem in der industriellen Fertigung als Katalysatoren eingesetzt. Dabei findet Platin, als das häufigste und wichtigste Element der PGE, eine sehr ausgedehnte, technische Verwendung. Die anderen PGE kommen dagegen eher nur in untergeordneter Rolle als Legierungsbestandteile in Platinkatalysatoren vor. Mit speziellen Mischkatalysatoren wird z.B. Rohöl zu Produkten wie Waschmittelrohstoffe, Grundstoffe für Textilien u.v.m. weiterverarbeitet. In der Elektrotechnik und Meßtechnik finden PGE als oxidationsunempfindliche Kontaktmaterialien, Thermolemente und Werkstoffe für temperaturabhängige Widerstände Verwendung [29].

In der chemischen Industrie werden PGE meistens als Katalysatoen eingesetzt. Obwohl Katalysatoren an sich nicht verbraucht weden, ist hier mit

Verlusten (z.B. durch mechanische Belastungen) zu rechnen. Bei Verfahren der homogenen Katalyse (z.B. Silikonherstellung) verbleiben auch immer Spuren des Katalysators im Endprodukt [30].

Im Rahmen der Untersuchungen zum Eintrag von PGE verschiedener Emittenten in Oberflächengewässer des Landes Nordrhein – Westfalen wurden zahlreiche Abwasserprobe industrieller Abwasseranleiter auf PGE untersucht. Die höchste Konzentration von bis zu  $19 \mu\text{g/l}^{-1}$  Platin,  $5 \mu\text{g/l}^{-1}$  Palladium und  $1,5 \mu\text{g/l}^{-1}$  Rhodium wurden im Abwasser eines Recycling-Betriebes ermittelt [31].

In Bezug auf die insgesamt in Fließgewässer freigesetzten PGE-Frachten dominierten jedoch mit  $\sim 75\%$  die Abwasseremissionen aus der chemischen Industrie.

## **2.4. Belastungssituation**

### **2.4.1. Boden**

Die Verteilung verkehrsbürtiger Platingruppenelemente (PGE) aus Kfz-Abgaskatalysatoren in straßennahen Böden wurde an verschiedenen Standorten in Deutschland untersucht.

Die Platingruppenelemente erreichen in Bodenproben, die entlang von Autobahnen entnommen wurden, besonders hohe Konzentrationen. Dies resultiert aus den Einträgen von Kfz-Katalysatoren. Straßensediment von der Autobahnstrecke A3 enthält durchschnittlich  $61 \mu\text{g/kg}$  Platin,  $11 \mu\text{g/kg}$  Rhodium, sowie ca.  $5 \mu\text{g/kg}$  Palladium [32],[33]. Das Verhältnis von Platin zu Rhodium, wie es in den Katalysatoren der ersten Generationen vorlag, lag bei 5,5:1. Dieses Sediment spiegelt die relative Zusammensetzung der Emissionen korrekt wider.

Deutliche Abhängigkeiten der Immissionen von PGE wurde von der Entfernung zur Fahrbahn, der Bodentiefe, Hauptwindrichtung sowie der Verkehrsdichte und Stauhäufigkeit festgestellt. Grobe platinhaltige Partikel werden durch den Wind in unmittelbarer Umgebung von Fahrbahnen

deponiert, während die feinen Partikel sich großflächig verteilen. Die von Helmers [34] zusammengestellten Untersuchungen zu Palladium im Boden ergeben eine ausgeprägte Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Entfernung von der Straße. In einer Entfernung bis 1,5 m vom Fahrbahnrand der Autobahn bei Pforzheim waren die Palladiumkonzentrationen schon wesentlich niedriger als in unmittelbarer Straßennähe.

Die größten Anreicherungen in Bodenproben der Autobahn Frankfurt – Mannheim (A6) gegenüber dem geogenen Hintergrund wurden besonders für Platin festgestellt. Die Konzentrationen des Metalls bewegen sich zwischen 7 und 168 ng/g Bodenmasse, während für Rhodium Gehalte zwischen 3 und 26 ng/g und für Palladium Gehalte zwischen <NWG und 13 ng/g gemessen wurden [35].

An stark befahrenen Straßen lassen sich z.B. in Gräsern erhöhte Pt-Gehalte nachweisen [36]. Für den Zeitraum von 1992 bis 1995 ist in Deutschland eine Verdoppelung der Pt-Gehalte in Grasproben von Straßenrändern festgestellt worden [37].

PGE aus dem Straßenverkehr können auch über Kläranlagen in Gewässer gelangen, wo sie sich im Sediment anreichern. Schlämme in der Nähe von Autobahnen ergaben Palladiumgehalte von 1 µg/kg bis 6 µg/kg [38]. In einem Versickerungsbecken der Autobahn A3 in der Nähe von Frankfurt/Main wurden in Sedimentkernen PGE-Gehalte von bis zu 208 ng/g Pt, 49 ng/g Rh und 35 ng/g Pd gefunden [39].

#### **2.4.2. Wasser**

Neben dem Eintrag in die terrestrische Umwelt gelangen PGE auch durch Abschwemmung in aquatische Ökosysteme und Sedimente. Dieser Eintragungspfad scheint z.B. für Palladium aufgrund seiner höheren Mobilität gegenüber den anderen PGE von besondere Bedeutung zu sein [40].

Im Niederschlagsabfluss von Straßen wurden in Bayreuth stark schwankende Platingehalte abhängig von Trockenzeit und Abflussgeschehen gemessen. Der Schwankungsbereich lag zwischen 2 und 1.120 ng/L [41].

Als Transportmittel spielt das Oberflächenwasser oder Regenwasser eine bedeutende Rolle. Die Kontamination mit PGE beschränkt nicht nur auf den mittelbaren Straßenbereich, sondern die PGE werden auch in angrenzende Umweltkompartimente eingetragen. So wurden PGE in aquatischen Ökosystemen nachgewiesen [42].

Hoppstock [43] hat Pt-Gehalte aus Untersuchungen verschiedener Wassermatrizes zusammengestellt. Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1 Pt-Konzentration in Wassermatrizes**

Umweltmatrizes	Pt-Konzentration
Trinkwasser	0,1 ng/L
Regenwasser	0,2 – 0,08 ng/L
Elbewasser	0,8 – 7 ng/L

In von Zereini et al. (1997) analysierten Wasserproben aus Entwässerungsbecken an den Bundesautobahnen A5 und A3 wurden 10-78 ng/L Pt gefunden [44]. Die Untersuchungsergebnissen von Zereini zeigen, dass der Einfluß von Regenwasser im pH-Bereich von 6-7 auf die Löslichkeit von Platin sehr gering ist. Sie liegt für Platin zwischen 0,01% und 0,03% und für Rhodium bei 0,05% der Pt-gesamtmenge an suspendierten Partikeln [12].

Messungen in Regenrückhaltebecken von Autobahnen in NRW (an denen Zulauf und Ablauf beprobt und sowohl die gelösten als auch die partikulär gebundenen PGE-Konzentrationen analysiert wurden) zeigen, dass die PGE-Konzentrationen sich im Zulauf und Ablauf im unteren ng/L-Bereich bewegen. Platin und Palladium liegen auf einen nahezu identischen Konzentrationsniveau (zwischen 10 und 15 ng/L), Rhodium etwas niedriger (meist < 10 ng/L) [31].

### **2.4.3. Luft**

Da Staub das primäre Sedimentationsprodukt der partikulären Katalysatoremissionen darstellt, ist es von großer Bedeutung, die direkte Belastung dieses Mediums zu erfassen. Die Luftbelastung mit PGE ist extrem schwierig zu messen und die Literaturangaben unterliegen dementsprechend starken Schwankungen. Fernab von Straßen werden Werte von  $0,02 \text{ pg/m}^3$  Pt gemessen, die in Verkehrsnähe auf bis zu  $30 \text{ pg/m}^3$  ansteigen [45]

Erhöhte Mengen von PGE wurden auch in Tunnelstaub (Frankfurt a. Main) und in innerstädtischem Straßenstaub ermittelt. Pt-Gehalte in Tunnelstäuben (Hafentunnel und Theatertunnel) lagen zwischen 133 und  $150 \text{ } \mu\text{g/kg}$  [45].

Hees et al. (1998) zitieren unveröffentlichte Messwerte in urbanen Schwebstaubproben von Schwarzer aus dem Jahre 1998, die zwischen 50 und  $590 \text{ } \mu\text{g/kg}$  Palladium liegen [46].

Dennoch findet auch ein Transport in weiter entfernt liegende Bereiche statt. Zum Nachweis der verkehrsbedingten Herkunft von Pt im Straßenstaub wurden Untersuchungen an unterschiedlich stark durch den Verkehr belasteten Stellen durchgeführt. Die Platinkonzentration in Proben nimmt entsprechend steigenden Verkehrseinfluss zu [47].

### **2.4.4. Biota (Organismen)**

Durch die vermehrte Freisetzung von PGE in die Umwelt werden auch Pflanzen und Tiere belastet.

An erhöhten Konzentrationen in Aalen und Muscheln konnte gezeigt werden, dass alle drei Elemente bioverfügbar sind und sich in Organismen anreichern können. Sures & Zimmermann (2002; 2001) haben die Versuche mit huminstoffreichem Wasser und Muscheln durchgeführt. Hier konnte gezeigt werden, dass Pd und Rh aus huminstoffreichem Wasser von den Muscheln besser aufgenommen werden als aus Leitungswasser (Steigerung um ca. 50

%). Für Muscheln, Barben und deren Parasiten konnte gezeigt werden, dass Pd deutlich stärker akkumuliert als Pt und Rh [48].

Sonntag et al. [49] berichten über die Untersuchung von PGE in parasitischen Würmern von Fischen. In ersten Ergebnissen konnte am Beispiel von Pt und Rh gezeigt werden, dass Acanthocephalen (Nematoden) Platingruppenmetalle in größer Menge anreichern, was die Bedeutung derartiger Endoparasiten als Bioindikatoren unterstreicht. Für Palladium liegen noch keine Ergebnisse vor.

Es wurden auch Lebern und Nieren von Aalen nach vierwöchiger Exposition mit Straßenstaub auf Palladium untersucht. In den Nieren der Aale lag der Pd-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze (0,01ng/g). In den Lebern konnte ein Pd-Gehalt von  $0,18 \pm 0,05$  ng/g bestimmt werden. In den nicht exponierten Kontrollaalen lag die Pd-Konzentration in der Leber unterhalb der Nachweisgrenze. Dies ist ein Beweis für eine Bioakkumulation von Palladium [50].

In Gewässerorganismen (*Asellus aquaticus*) wurden ebenfalls erhöhte Gehalte an Platin und Rhodium festgestellt : Pt: 3,3 µg/kg; Rh: 7,5 µg/kg) [51].

Auch in Menschen konnte ein Anstieg von PGE nach entsprechender Exposition nachgewiesen werden. Hoppstock [2001] fand in Blutplasma Pt-Gehalte von < 0,8-6,9 pg/g (unbelastete Personen) bzw. 9,5 – 180 pg/g (beruflich belastet). Im Urin derselben Gruppe wurden 0,5-14 pg/g Pt (unbelastet) bzw. 2,1 - 2900 pg/g Pt (beruflich belastet) nachgewiesen [43].

## **2.5. Sorption an der Phasengrenze Boden/Wasser**

Böden adsorbieren sowohl Kationen, als auch Anionen. Die möglichen Wechselwirkungen zwischen Metall und Festphase werden über einen Sorptions-Mechanismus beschrieben. Als Sorption bezeichnet man sowohl die reversible als auch irreversible Bindung an organische oder anorganische Bestandteile des Bodens [52].

Bei der Sorption können folgende Kräfte wirken: Van-der-Waals-Kräfte, Coulombsche Anziehungskräfte und chemische Bindung.



Van-der-Vaals-Kräfte: diese Kräfte treten zwischen ungeladenen Molekülen auf. Die Bindungen, die auf diesen Kräften beruhen, sind meistens schwach, weil die Dipolmomente sehr klein sind, und reversibel. Für den Zustand der Van-der-Vaals-Bindung müssen sich 2 Moleküle sehr nahe kommen, was statistisch unwahrscheinlich ist, weil mit der Zunahme der kinetischen Energie der Moleküle die Temperatur ansteigt und dadurch diese Bindung leicht aufgebrochen wird.

Coulombsche Anziehungskräfte: beschreiben die elektrostatische Kraft zwischen zwei Punktladungen von Adsorbens und Adsorbat. Diese Bindung hat auch sehr geringe Anziehungskräfte.

Chemische Bindung: Bei der chemischen Bindung wird das Adsorbat durch stärkere chemische Bindungen an das Adsorbent gebunden und beide können chemisch verändert werden. Diese Bindung ist nicht immer reversibel und weist in der Regel eine ziemlich hohe Bindungsenergie auf.

Die Bindungsmechanismen der Sorption können spezifisch und unspezifisch sein [53].

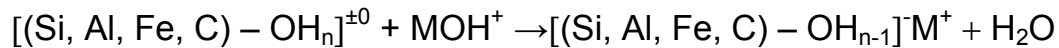
## 1. spezifische Sorption

Bei der spezifischen Adsorption treten zusätzlich zu den van-der-Waalschen Kräften, Coulombsche Kräfte und kovalente Kräfte auf. Die spezifische Sorption ist selektiv und bildet stabilere Bindungen, die einen stärker irreversiblen Charakter haben.

### Kationenadsorption

Die besondere Struktur verschiedener Austauscher bewirkt, dass einzelne Kationen weitergehend unabhängig von ihrer Ladung und Hydratation stark bevorzugt werden. Die spezifische Sorption der Kationen beruht darauf, dass diese Kationen leicht dehydratisiert werden. Auf diese Weise werden sie fest gebunden.

Die Bindung folgt nach dem Schema:



M<sup>+</sup> - ein Kation der Bodenlösung, das nach Dissoziation adsorbiert wird.

### Anionenadsorption

Die spezifische Adsorption von Anionen beruht auf einer spezifischen Wechselwirkung zwischen bestimmten Anionen und Adsorbentien an Hydroxo-, Oxidoberflächen über Ligandenaustausch. Dazu gehören vor allem Fe- und Al-Oxide und einige Tonminerale.

Dieser Mechanismus ist für solche Anionen relevant, deren Ionen eine starke Affinität zu Hydroxo-, bzw Oxidoberflächen haben. Durch das Eindringen in die Koordinationshülle des Metallatoms werden die Anionen Teil der Oberfläche und teilen dieser ihre Ladung mit. Daher haften die spezifisch adsorbierten Anionen deutlich fester an der Oberfläche als die unspezifisch gebundenen und werden durch unspezifisch adsorbierte Anionen auch bei höher Konzentration in der Lösung nicht verdrängt.

### 2. unspezifische Sorption

Bei der unspezifischen Sorption konkurrieren alle Kationen bzw. Anionen miteinander um die vorhandenen Austauschplätze.

Die unspezifische Sorption von Anionen erfolgt durch die positive Ladungen an der Oberfläche der Adsorbentien. Die Positive Ladung entsteht durch Anlagerung eines zusätzlichen Protons an eine (Al, Fe) – OH-Gruppe der Oberfläche. Die positive Ladung wird durch die Adsorption eines Anions (A<sup>-</sup>) neutralisiert entsprechend:



Diese durch rein elektrostatische Kräfte bedingte Adsorption des Anions, bei der äquivalente Mengen an H-Ionen mitadsorbiert werden, ist unspezifisch,

denn an ihr nehmen die verschiedenen Anionen lediglich entsprechend ihrer Konzentration in der Gleichgewichtslösung und ihrer Wertigkeit teil. Die adsorbierten Anionen befinden sich wie die Kationen in der elektrischen Doppelschicht und können gegen andere Anionen leicht ausgetauscht werden. Sie werden desorbiert, sobald der pH-Wert steigt, da hierdurch adsorbierte H-Ionen desorbiert werden, so die positive Ladung verringert wird.

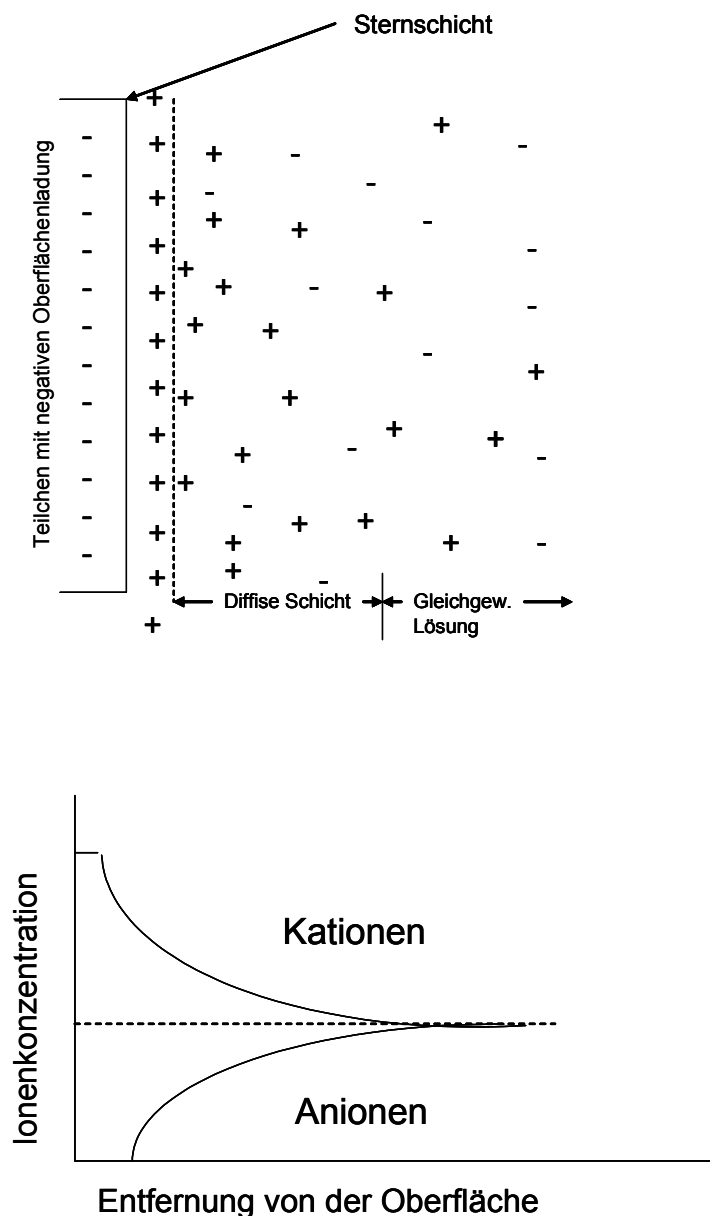


Abbildung 1 Stern-Model zur Beschreibung der elektrischen Doppelschicht. Grafik 1 zeigt die Doppelschicht in der Nähe einer negativ geladenen Oberfläche. Grafik 2 stellt den Zusammenhang zwischen der Ladung und dem Potenzial dar [64].

Die Oberflächenladung der Bodenteilchen wird durch Anlagerung von äquivalenten Mengen an Gegenionen ausgeglichen. Die geladene Oberfläche und die Gegenionenschicht werden als elektrische Doppelschicht bezeichnet. Die Theorie der elektrischen Doppelschicht ist in Abbildung 1 schematisch skizziert.

Die Ladung der Oberfläche führt zur Bindung von Ionen entgegengesetzter Ladung. Dadurch bildet sich eine elektrische Doppelschicht. Je höher nun die Ionenkonzentration ist, umso leichter erfolgt die Abschirmung des Oberflächenpotentials. Damit fällt die Potentialkurve steiler ab und die Abstossung wird erst bei kleineren Abständen maßgebend. So werden die spezifisch sorbierten Ionen in der geordneten Sternschicht lokalisiert.

Die Adsorption an Humusbestandteile repräsentiert einen weiteren wesentlichen Aspekt der Metallchemie in Böden. Als Kation oder als Kationenkomplex können Metalle durch elektrostatische Anziehung an negativ geladene Oberflächen (an anionische Gruppen bzw. am elektrostatischen Feld innerhalb der diffusen Doppelschicht) der organischen Bodensubstanz gebunden werden. Diese Art der Bindung ist für den Kationenaustausch verantwortlich.

Die Metallbindung mit der organischen Substanz ist weiterhin in Form von Komplexen mit unterschiedlicher Stabilität und mit unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften möglich.

## **2.6. Wissensdefizit**

Viele Böden sind heute mit anthropogenen Substanzen kontaminiert. Aus den bisherigen Erkenntnissen zum Umweltverhalten von PGE kann geschlussfolgert werden, dass Böden und Sedimenten als potentielle Schadstoffsenken für PGE eine besondere Bedeutung zukommt. Der Eintrag von Platingruppenelementen kann aus der Luft, durch Niederschläge

(Abschwemmung) und durch Kfz-Emission erfolgen. PGE-Verhalten und Mobilität in Boden und Sedimenten sind jedoch bisher ungeklärt.

Ein deutliches Wissensdefizit besteht hinsichtlich des Verständnisses der Transportprozesse von Platingruppenelementen in Böden und Sedimenten. Die Frage, wie genau die Platinmetalle an der Oberfläche eines Feststoffs gebunden werden, ist ebenfalls bisher ungeklärt.

Für die Platinmetalle und PGE-Spezies liegen bisher fast keine Untersuchungen und fast keine Erkenntnisse über die Remobilisierbarkeit von PGE in umweltrelevanten Festphasen (aquatische Sedimente, Böden) vor. Derzeit ist wenig bekannt, welche Arten von Festphasen in Böden und Sedimenten für PGE die bedeutendste Rolle als eine potenzielle Senke spielen können. Es gibt in der Literatur wenig Information über Umweltbedingungen (z.B. sinkender pH-Wert des Bodens), die die Remobilisierbarkeit von PGE von natürlichen Festphasen beeinflussen. Es gibt auch keine direkte Information über die chemischen Bindungsformen von Platinmetallen in Böden

Über die Wechselwirkung von PGE mit Oberflächen von Biota liegen erste Untersuchungen vor [54]. Aber die Frage der Remobilisierbarkeit von PGE aus aquatischen Sedimenten bzw. Böden wurde bisher nicht untersucht und nicht zufriedenstellend geklärt.

Vielfach in der Literatur beschrieben sind die Sorptionsuntersuchungen, in denen der Einfluss von Zusammensetzung und Eigenschaften der Böden und insbesondere der Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von einzelnen Metallionen untersucht wird [55]. Für Platingruppenelemente liegen bisher keine diesbezüglichen grundlegenden Untersuchungen vor.

## 2.7. Möglicher Transportmechanismus von PGE in natürlichen Systemen Wasser/Boden(Sediment)

Der überwiegende Teil der Studien, die das Sorptionsverhalten von Metallen an Boden untersuchen, stellen die Ergebnisse über die Untersuchung der Reaktion von Schwermetallionen in natürlichen aquatischen Systemen vor. In der Literatur finden sich unterschiedliche Definitionen für Kolloide in aquatischen Systemen. Die häufigste ist die Abgrenzung über ihre Größe von gelösten Stoffen einerseits und von großpartikulären Suspensionen andererseits [56]. Als untere Grenze zu den gelösten Stoffen wird in der Regel ein Durchmesser von einem  $10^{-6}$  m festgelegt (Abbildung 2).

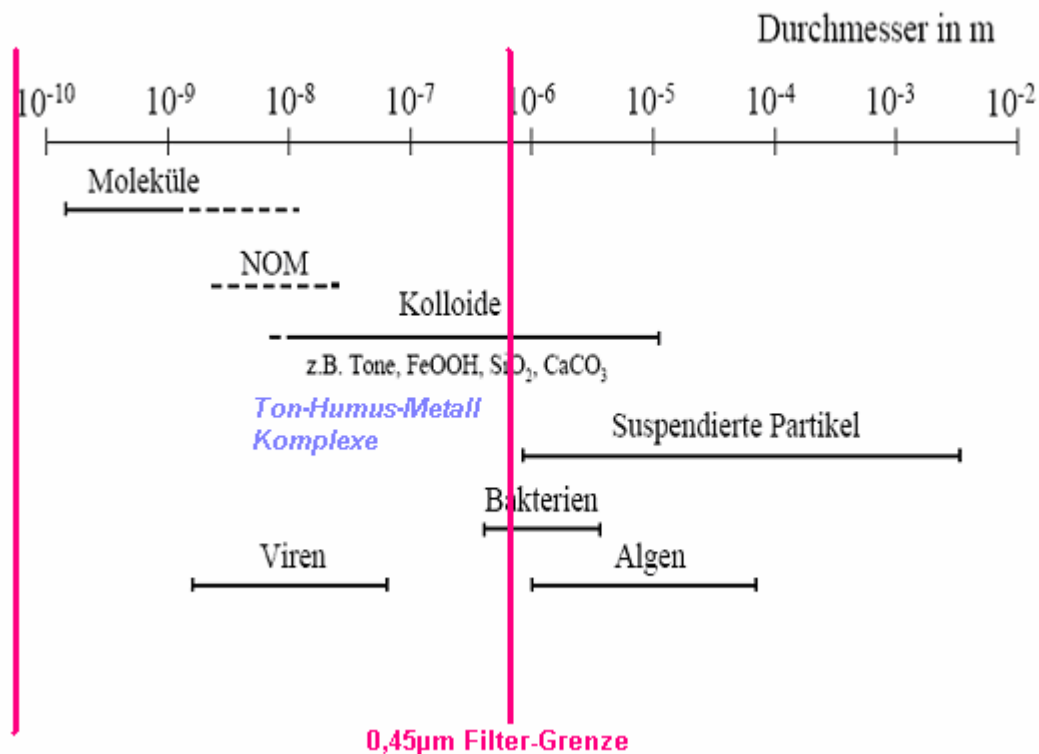


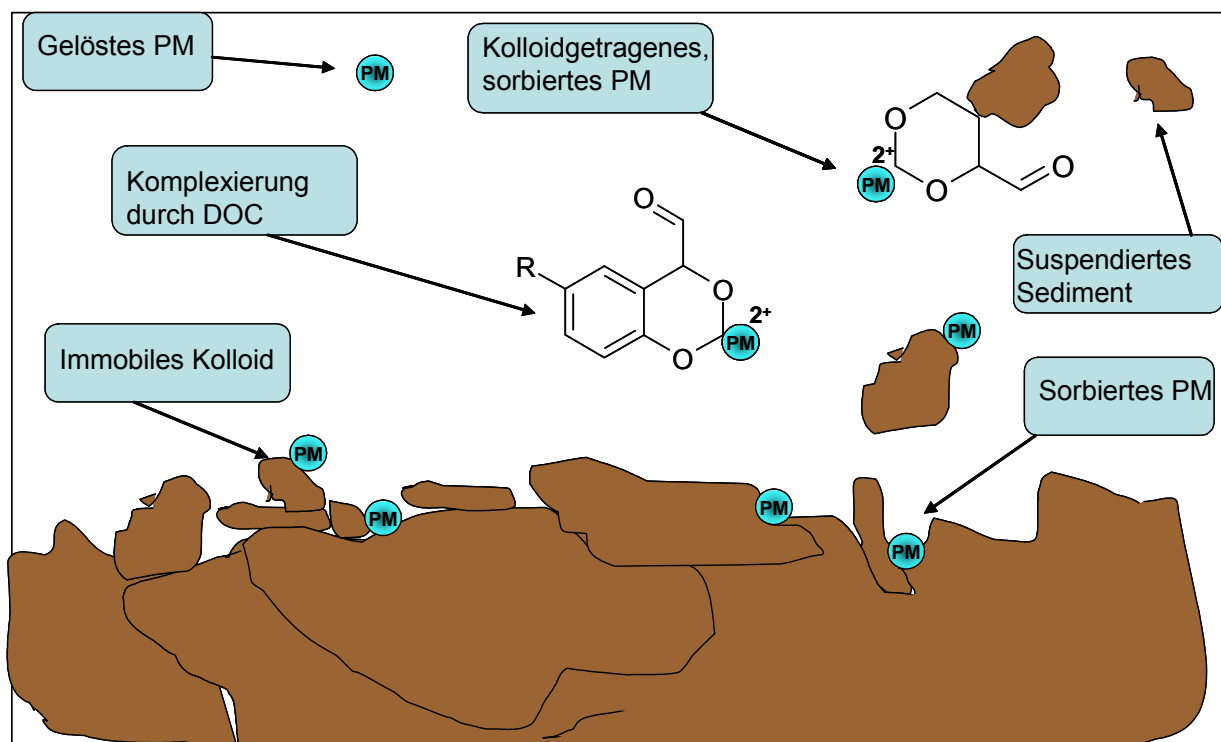
Abbildung 2 Größenspektrum aquatischer Moleküle und Partikel [57]

Die Untersuchungen von anderen Studien zeigen, dass signifikante Anteile des als gelöst definierten organischen Kohlenstoffs (DOC) mit einer per Definition festgelegten Größe  $< 0,45 \mu\text{m}$  tatsächlich jedoch als kolloidale Feststoffphasen vorliegen. Den Einfluss von organischen Kohlenstoff auf den Stofftransport zeigen Davids et al. (2001) [58]. Nach STUMM [59] stellen Kolloide Sorptionssenken für die Schadstoffe aller Art dar.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Differenzierung zwischen der an Feststoffen gebundenen und der gelösten PGE-Fraktion auch die Konventionelle Filtration von 0,45µm angewendet. Unter Berücksichtigung der obigen Ausführungen kann die als „gelöst“ bezeichnete Fraktion aber auch an Kolloide gebundene PGE beinhalten. Die Frage, wie die PGE-Verbindungen nach der Filtration in der Lösungsphase unter natürlichen Bedingungen vorliegen, bleibt offen.

Einige lösliche PGE-Komplexe unter natürlichen Bedingungen, die kinetisch stabil sind, sind zwar bekannt. In der Literatur gibt es auch einige Hinweise auf die Löslichkeit der Platingruppenelemente in natürlichen Systemen [60].

Ein deutliches Wissensdefizit besteht jedoch darin, dass sehr wenige Untersuchungen über die Bindungsformen von PGE im umweltrelevanten pH-Bereich 4 - 7 durchgeführt wurden. Häufig wurden die Untersuchungen an Systemen mit sehr hoher PGE-Konzentration oder an Systemen unter extremen pH-Bedingungen durchgeführt, die nicht auf natürliche aquatische Systemen übertragbar sind [61].



**Abbildung 3 Darstellung möglicher Transportmechanismen von PGE an Boden & Sedimenten. (PM – Platinmetalle)**

In wässrigen Lösungen können PGE in verschiedenen Formen auftreten: als freies Ion, anorganischer Komplex oder gebunden an Kolloide oder an Partikel (Tabelle 2). Von vielen Metallen ist bekannt, dass sie mehrere Bindungen mit gelösten organischen und anorganischen Liganden eingehen können oder an kolloidale Partikel oder Sediment- und Bodenmatrix adsorbieren [62]. Ähnliche Mechanismen sind auch für PGE denkbar aber bisher wenig untersucht.

**Tabelle 2** wahrscheinlichste PGE-Formen in wässrigen Lösungen

Anorganische Komplexe	Organische Komplexe	Gebunden an Kolloide (Teilchen)
$[\text{PM}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ , z.B. $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $\text{PtCl}_5(\text{OH})^{2-}$ $\text{PtCl}_4^{2-}$ $\text{PtCl}_3\text{OH}^{2-}$ $\text{PtOH}^+$ , $\text{Pt}(\text{OH})_2 (\text{aq})$ $\text{PtCl}_2^- (\text{aq})$ $\text{Pd}(\text{OH})_2$ $\text{PdCl}_4^{2-}$	PM- Huminsäure	$\text{PM-Fe}(\text{OH})_n$ -Tonteilchen

In dieser Arbeit wird vermutet, dass die Platinmetalle in wässrigen Lösungen mobil vorliegen können und an Feststoff (Boden bzw. Mineralen) als Kation sorbiert werden können.

Die Darstellung möglicher Bindungs- und Transportmechanismen von PGE-Verbindungen an Boden und Sedimenten zeigt die Abbildung 3.



### 3. Ziel der Arbeit

Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf grundlegenden Untersuchungen zu Wechselwirkungen von PGE mit natürlichen Festphasen in stark vereinfachten Modellsystemen. Die quantitative Beschreibung der Sorption von Platinmetallen in den Böden ist eine Grundlage für das Verständnis der wichtigen Platinmetallmobilisierung im terrestrischen Ökosystem. Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu liefern, den PGE-Transport in Wasser- und Bodensystemen unter natürlichen Bedingungen besser zu verstehen.

Die Sorption/Desorption von PGE an Böden und Sedimenten wurde im Batch-Versuch untersucht. Die Untersuchung im Batch-Verfahren bedeutet, dass die vorbehandelten Böden in Adsorptions- und Desorptions-Experimenten mit definierten PGE-haltigen Lösungen durch Schütteln in Kontakt gebracht wurden. In dieser Arbeit sollten die Vorgänge bei der Sorption von PGE an Böden und Sedimenten unter möglichst realitätsnahen Bedingungen hinsichtlich des PGE-Konzentrationsniveaus untersucht werden. Die Untersuchungen unter Batch-Bedingungen stellen eine sehr gute Möglichkeit dar, den Einfluss von Eigenschaften (Zusammensetzung) der Böden und insbesondere den Einfluss von Änderungen der wichtigsten wasserchemischen Parameter auf die Sorption von PGE an ausgewählten Böden zu untersuchen.

Die Aufgabestellung dieser Arbeit zielte in einem ersten Schritt auf die Ermittlung der tatsächlichen Sorptionseigenschaften von PGE an Böden und Sedimenten. Nach der Quantifizierung des Sorptionsverhaltens von PGE sollte die Auswirkung von Änderungen der wichtigsten wasserchemischen Parameter auf das Sorptionsverhalten von PGE untersucht werden. In mehreren Versuchsreihen wurden pH, Ionenstärke und die Konzentration von DOC so variiert, dass die Konzentration des jeweils variierten wasserchemischen Parameters innerhalb realitätsnaher Grenzen blieb.

Die Mobilität von PGE ist abhängig von deren chemischen Zustandsformen, der Speziesverteilung, und steht in einer Beziehung zu den chemischen

Bodeneigenschaften. Für eine erste Abschätzung der quantitativen Bedeutung verschiedener Bindungsformen von PGE an Böden und Sedimenten wurde eine sequentielle Extraktion verwendet, deren Grundprinzip darin besteht, mittels unterschiedlicher Extraktionsmittel lösliche und weniger lösliche Bindungsformen von PGE zu unterscheiden.

Dies in der Bodenkunde etablierte Verfahren beruht auf der Annahme, dass durch die Auswahl eines bestimmten Extraktionsmittel jeweils eine bestimmte Fraktion des Bodens aufgelöst wird und den darin enthaltenen Analyt in die Lösungsphase freisetzt (z.B. Auflösung von Carbonaten durch Säure oder Auflösen von Fe-Oxiden durch Reduktionsmittel).

Die in der vorliegenden Arbeit schwerpunktmäßig behandelten Fragenstellungen sind nachstehend aufgelistet:

- Ist Sorption ein relevanter Bindungsprozess für PGE an Böden?
- Nach welchem Typ der Sorption wurden die Platinmetalle an Böden & Sedimenten sorbiert?
- Welche Bodenkomponenten sind für die Bindung von PGE in Böden besonders relevant?
- Welchen Einfluss besitzen die pH-Werte auf die Sorption von PGE?
- Welchen Einfluss besitzt die Ionenstärke auf die Sorption von PGE?
- Welchen Einfluss besitzt die DOC-Konzentration in Lösung auf die Sorption von PGE?
- In welchen Bindungsformen können die Platinmetalle an Böden und Sedimenten vorliegen?

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, anhand von Laborversuchen, das Sorptionsverhalten der ausgewählten PGE-Verbindungen unter möglichst realitätsnahen Bedingungen zu ermitteln, um Aussagen über die Mobilität der Stoffe treffen zu können. Mit den Ergebnissen können Prognosen über deren Mobilitätsverhalten in natürlichen Systemen erstellt werden.

## **4. Material und Methoden**

An einem einfachen Modellsystem wurde exemplarisch die Methodik zur Untersuchung von Sorptionsprozessen für PGE im Spurenbereich entwickelt und auch in ersten Versuchsreihen erfolgreich angewendet. Insbesondere für die Elemente Pd und Rh war eine aufwändige Optimierung und Anpassung der Versuchsbedingungen notwendig.

Untersucht wurden die Sorption und Desorption von PGE-Spezies aus wässrigen Lösungen unterschiedlicher pH-Werte an einem Tonmineral und unterschiedlichen Bodenhorizonten. Die Sorption von PGE wurde in Schüttelversuchen („Batchversuche“) quantitativ erfasst.

Ferner wurde das Sorptionsverhalten von PGE unter der Variation lösungschemischer Parameter (pH und Ionenstärke, Konzentration von  $\text{Cl}^-$  und natürlichen Komplex- und Chelatbildner) untersucht.

Die Analyse gelöster PGE-Verbindungen erfolgte mittels induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS).

### **4.1. Verwendete Chemikalien und Geräte**

#### **4.1.1. Wasser und Substanzen**

PGE-Analytik mittels ICP-MS

Die für die Analytik eingesetzten Referenzsubstanzen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die daraus hergestellten Standardlösungen enthalten die PGE-Metallionen in 0,07M Salpetersäure.

**Tabelle 3 Verwendete Standardlösungen für die PGE-Analytik mittels ICP-MS**

Substanz	vorliegend als	Hersteller	Reinheitsgrad
Platin (IV)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	Merck	CertiPUR
Platin (IV)	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	Merck	CertiPUR
Platin (II)	$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	Merck	CertiPUR
Palladium (II)	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Merck	CertiPUR
Palladium (II)	$\text{Na}_2\text{PdCl}_4$	Merck	CertiPUR
Rhodium (III)	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	Merck	CertiPUR

In wässrigen Lösungen können die in Tabelle 3 aufgeführten PGE-Verbindungen dissoziieren und weiteren Reaktionen unterworfen sein (z.B. Hydrolyse). Über die exakten Spezies in verdünnten wässrigen Lösungen besteht derzeit keine Klarheit (s. Kapitel 6.3). In Folgenden werden aus daher pragmatischen Gründen zur Bezeichnung der jeweils eingesetzten PGE-Verbindungen die in Tabelle 3 angegebenen Summenformeln verwendet.

#### Reagenzien

Für die Analyse wurden nur Reagenzien anerkannter analytischer Reinheit zu verwendet, die der hier beschriebenen Analyse entsprechen. Als Betriebsgas für die ICP-MS wurde Argon der Reinheit 5.0 verwendet.

**Tabelle 4 Für die Analyse verwendeten Reagenzien**

Substanzen	Hersteller	Reinheitsgrad
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Merck	pro Analyse
NaOH	Merck	pro Analyse
konz. $\text{CH}_3\text{COOH}$ (99,9%)	Merck	Suprapur
$\text{CH}_3\text{COONa}$	Merck	pro Analyse
NaCl	Merck	pro Analyse
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Merck	pro Analyse
konz. HCl (32%)	Merck	Suprapur
konz. $\text{HNO}_3$ (65%)	Merck	Suprapur

Indium-Standard, c(In) 1000 mg/l	Merck	CertiPUR
Iridium-Standard, c(Ir) 1000 mg/l	Merck	CertiPUR
Referenzmaterial (Aquatic NOM) Suwannee River, 1R101N	IHSS	-

---

Pufferlösung CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa 0,1M

Pufferlösung KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/NaOH 0,1M

Lösungsmittel

Wasser wurde einer Reinstwasseranlage entnommen. Arbeitsstandards der Metalle wurden messtätig durch Verdünnung aus den konzentrierten Stammlösungen angesetzt.

#### 4.1.2. Geräte

Analysensiebe (2 mm, 0,25 mm, 0,2 mm, 0,0263 mm)	RETSCH
Zentrifuge	VARIFUGE-RF
Labor-pH-Meter mit Elektrode, SE 103	KNICK
Laborwaage	SARTORIUS
Laborwaage P 10200N	METTLER
Schüttelgerät (Rechteckeschüttler)	BENDER
Trockenschrank, 561504	MEMMERT
ICP-Massenspektrometer (ICP-MS ELAN DRC II)	PERKIN ELMER
Mikrowellen-Laborsystem MARS 5	CEM

#### 4.1.3. Verwendete Festphasen

Die Sorptionsversuche in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Material von vier verschiedenen Bodenhorizonten und mit Kaolinit durchgeführt.

Da Tonminerale eine hohe Metallbindungskapazität aufweisen und in nahezu allen natürlichen Sedimenten vorhanden sind, wurde zum Vorversuch Kaolinit

des Source Clay Minerals Repository (Columbia, USA) ausgewählt, weil es sich hierbei um ein gut charakterisiertes Material handelt, das bereits in vielen Studien zum Sorptions-/Desorptionsverhalten anthropogener Schadstoffe verwendet wurde.

Böden stellen natürliche Stoffgemische aus einer Vielzahl von anorganischen und organischen Bestandteilen dar. Alle untersuchte Bodenproben stammen aus dem Wassereinzugsgebiet „Lehstenbach“ im Fichtelgebirge (NO-Bayern). Zum Versuch wurden verschiedene Böden herangezogen.:

Das Probenmaterial des Oh-, Ah- und BvCv-Horizontes entstammt einer Podsol-Braunerde. Das Material des H-Horizontes entstammt einer Niedermoorfläche des oben genannten Standortes.

Die o.g. Horizontproben dieses Standortes wurden ausgewählt, da es sich um Böden von Versuchsflächen handelt, auf denen seit langen Jahren Untersuchungen zu Stoffeinträgen und -umsätzen in Waldböden durchgeführt werden. Zu diesen Böden existieren eine Vielzahl von Untersuchungen und Daten auf die zu Interpretations- und Vergleichszwecken zurückgegriffen werden kann. Ferner handelt es sich um einen verkehrsfernen Standort, d.h. in verwendeten Böden keine Hintergrundbelastung mit PGE nachweisbar.

In Absprache mit dem kooperierenden Institut (BITÖK, Universität Bayreuth) wurden die Untersuchungsergebnisse zu grundlegenden Bodeneigenschaften, die schon ermittelt wurden, übernommen (S.Tabelle 5).

**Tabelle 5 Eigenschaften der untersuchten Bodenmaterialien.**

	Tiefe, cm	KAK <sub>eff</sub>	pH <sub>CaCl2</sub>	pH <sub>H2O</sub>	Tongehalt, g/kg	Total OC g/kg <sup>-1</sup>	Fe <sub>ox</sub> g/kg
BvCv	25	279	4,3	5,0	120	8	2,0
Ah	10	248	2,8	4,3	100	38	0,4
Oh	3	980	2,6	4,1	-	377	-

Probenvorbereitung:

Die Böden wurden luftgetrocknet und dann mechanisch homogenisiert. Durch eine anschließende Siebung des Bodens erfolgte eine Entfernung des

Grobkornanteils > 2 mm. Die Lagerung des Bodens erfolgte unter trockenen Bedingungen in verschlossenen Gefäßen.

Als Sorptiv wurde in allen Versuchen eine wässrige PGE-Lösung verwendet.

## 4.2. Aufbau und Durchführung des Batchversuchs

### 4.2.1. Auswahl des Puffervolumens

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Untersuchung der Mobilität von PGE in Böden. Die Löslichkeit bzw. Mobilität von Metallen im Boden ist von mehreren Faktoren abhängig [63]. Eine zentrale Rolle spielt dabei der pH-Wert des Bodens. Der pH-Wert in verschiedenen Böden variiert entsprechend ihrer Zusammensetzung zeitlich und örtlich. Die Tabelle 6 zeigt die Einstufung von Böden nach dem pH (CaCl<sub>2</sub>) Wert [64].

**Tabelle 6 Einstufung von Böden nach dem pH (CaCl<sub>2</sub>)-Wert [64].**

Reaktionsbezeichnung	pH	Reaktionsbezeichnung	pH
neutral	7,0	schwach alkalisch	7,1-8,0
schwach sauer	6,9-6,0	mäßig alkalisch	8,1-9,0
mäßig sauer	5,9-5,0	stark alkalisch	9,1-10,0
stark sauer	4,9-4,0	sehr stark alkalisch	10,1-11,0
sehr stark sauer	3,9-3,0	extrem alkalisch	>11,0
extrem sauer	<3,0		

Die Wirkung des pH-Wertes auf die Sorption beruht auf dem Konzentrationseffekt der Hydronium-Ionen, auf der Veränderung der Oberflächenladung der Austauscher sowie seinem Einfluss auf die Bindung bevorzugt sorbierter Hydroxo-Metallkomplexe (Me(OH)<sup>+</sup>) [65], [66].

Sorptionsversuche müssen bei konstanten pH-Werten durchgeführt werden. Da PGE-Standardlösungen in der Regel säurestabilisiert sind, muss sichergestellt werden, dass der pH-Wert im untersuchten System durch diesen

Säureeintrag nicht zu stark vom eingestellten pH-Wert der Sorptionsuntersuchung abweicht. In diesem Fall soll eine Pufferlösung verwendet werden.

Die Auswahl der Puffervolumens war nur im Sorptionsversuch mit dem Feststoff Kaolinit (Tonmineral) nötig, um unter natürlichen Bedingungen zu arbeiten. Die natürlichen Böden sind relativ gut gepuffert. Die Zugabe von PGE-Standardlösungen zu den Proben mit natürlichen Böden beeinflusst nicht die pH-Werte der Bodensuspension.

Ziel dieses Versuchs ist das optimale Volumen an notwendiger Pufferlösung zu ermitteln, um einerseits einen konstanten pH zu gewährleisten und um andererseits mit Rücksicht auf die Analyse mittels ICP-MS die Salzkonzentrationen der Lösungen so niedrig wie möglich zu Untersuchung des Sorptionsverhaltens von PGE an Böden und Sedimenten wurde zuerst ein einfaches Modellsystem verwendet, das die Untersuchung der Sorption von PGE an Festphasen im Spurenbereich ermöglicht. Als Sorptionsmaterial wurde Kaolinit des Source Clay Minerals Repository (Columbia USA) ausgewählt. Kaolinit wurde ausgewählt, weil es sich hierbei um ein gut charakterisiertes Material handelt, das bereits in vielen Studien zum Sorptions-/Desorptionsverhalten anthropogener Schadstoffe verwendet wurde sowie auch, dass die Mineralien dieser Gruppe in den gemäßigten Breiten eine weite Verbreitung in Böden und aquatischen Sedimenten aufweisen, und somit als repräsentativ für die Tonmineralzusammensetzung dieser Kompartimente angesehen werden können.

Es wurden pH-Werte in der Suspension Kaolinit/Wasser gemessen. Die Messwerte lagen bei 6,1. In Böden der gemäßigten Breiten oder Behältern von Klärschlammbehandlungsanlagen liegt der pH-Wert normalerweise zwischen 4,0 und 7,5. Um unter realistischen Bedingungen zu arbeiten, die auf moderat versauerte Systeme übertragbar sind, wurden erste Sorptionsversuche bei pH 5,5 durchgeführt.

Um unter pH 5,5 zu arbeiten, wurde eine Pufferlösung ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ) verwendet. Für die Versuche, die unter pH 7,0



durchgeführt werden mussten, wurde eine  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ -Pufferlösung ausgewählt. Die Informationen über die Herstellung der Pufferlösungen sind in der Tabelle 7 dargestellt.

In umfangreichen Vorversuchen musste das optimale Versuchsdesign entwickelt werden, um in diesem Spurenbereich reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. So musste z.B. das Volumen der Pufferlösung optimiert werden, um einerseits für die Durchführung des Versuchs einen konstanten pH-Wert zu gewährleisten, und andererseits eine nachteilige Beeinflussung der PGE-Analytik (z.B. durch Kontamination oder Matrixeffekte) zu minimieren.

**Tabelle 7 Herstellung von Puffergemischen**

Nr	pH	Puffersystem	Stammlösung A		Stammlösung B,		t, in °C
			C, mol/L	Substanz	C, mol/L	Substanz	
1	5,5	Essigsäure/Na-Acetat	0,1	$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,1	$\text{CH}_3\text{COONa}$	20
2	7,0	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$	0,1	$\text{KH}_2\text{PO}_4$		NaOH	20

Die Pufferlösung wurde nur für die Untersuchung im System Wasser/Kaolinit verwendet. Alle weiteren Versuche an realen Bodenhorizonten wurden ohne Zugabe der Pufferlösung durchgeführt.

#### 4.2.2. Auswahl der Schüttelzeit

Bei der Untersuchung der PGE-Sorption von Böden in Batch-Experimenten ist die Reaktionszeit ein entscheidender Parameter. Die Bodenproben werden in der Regel mit Metallsalzlösungen definierter Konzentration geschüttelt und die Verteilung des Metalls zwischen Fest- und Lösungsphase bestimmt. Voraussetzung für die Erstellung von Sorptionsisothermen ist, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Ad- und Desorption eingestellt hat. Die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung wird durch Widerstände beim Stoffübergang aus der Lösung bestimmt. Häufig ist bei der Untersuchung der Sorption von Metallen im Boden-Lösungs-System die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung nicht bekannt. In anderen Untersuchungen ist die

Findung dieses Zeitpunkts Ziel der Arbeit [67]. Allerdings ist die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung vom untersuchten System und dabei insbesondere von dem Metall und den Bindungsformen abhängig. Die in der Literatur angegebenen Schüttelzeiten variieren zwischen 1 h [68] und 48 h [69].

Bei der experimentellen Untersuchung der Sorptionskinetik wird ein Lösungsvolumen mit der Sorbentmasse in Kontakt gebracht. Zu jedem Zeitpunkt  $t$  gibt es eine Stoffbilanz analog zum Gleichgewicht.

Da das Sorptionsverhalten von Platingruppenelementen an Tonminerale und Böden bisher nicht untersucht wurde, musste die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit in Vorversuchen ermittelt werden. Bei der Untersuchung der Kinetik der Sorption von PGE an Böden und Mineralien wurden die Böden bzw. Mineralien und die Wasserlösung mit definierter PGE-Konzentration unterschiedlich lange in Kontakt gebracht. Die zeitlichen Abstände zwischen zwei Probenahmen sind zu Beginn 6 Stunden und wurden im weiteren Verlauf des Versuchs auf bis zu 3 Tage ausgedehnt. Zu dem ausgewählten Sorbenten wird in einem Reaktionsgefäß eine Lösung mit gelösten Platinmetallen zugegeben und das Feststoff-Lösung-Gemisch bis zum Erreichen eines Konzentrationsgleichgewichts zwischen beiden Phasen homogenisiert.

Die Proben wurden entnommen und auf den nicht sorbierten Anteil an Platin, Palladium und Rhodium mit Hilfe der ICP-MS analysiert (Kapitel 5.1.3.).

#### **4.2.3. Eignung von Gefäßmaterialien**

Zu Minimierung von Fehlern in der Bestimmung der sorbierten bzw. desorbierten Mengen müssen die Verluste ausgeschlossen werden. Bei der Wahl des Gefäßmaterials für die Sorptions-/Desorptionsversuche ist auch die Gefahr einer unerwünschten Kontaminierung bzw. eines Verlusts durch Desorption von bzw. Sorption an den Gefäßwandungen zu beachten. Bei der Verwendung von Polypropylen (PP) als Gefäßmaterial wurde festgestellt, dass zwischen den experimentellen Parallelen die Konzentration von PGE in der

Lösung nach dem Schüttelversuch sehr stark schwankt. Um Analytverluste sowie verschiedene analytische Schwierigkeiten während der Prozedur zu reduzieren wurden Versuche zur Findung eines geeigneten Gefäßmaterials durchgeführt.

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der verwendeten Materialien auf die Sorption von PGE an den Gefäßwänden wurden PP (Polypropylen)-, Teflon (Polytetrafluorethylen)- und PFA (Perfluoralkoxycopolymer)-Gefäße verwendet.

#### **4.2.3. Batchversuche**

Im Folgenden wird der Versuchsaufbau beschrieben, der für die Mehrzahl der Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet wurde. Das Sorptionsverhalten von Metallen wird häufig durch Batch-Versuche getestet. Batchversuche stellen eine Möglichkeit dar, unter gut reproduzierbaren experimentellen Bedingungen einzelne Versuchsparameter zu verändern, um das Adsorptionsverhalten von Schadstoffen unter verschiedenen Bedingungen bestimmen zu können. Diese Versuche eignen sich sowohl für Sorptionsstudien unter Gleichgewichtsbedingungen als auch für Untersuchungen, bei denen die Zeitabhängigkeit einer Reaktion im Vordergrund steht. Neben solchen Standardbatchversuchen sind in der Literatur eine Reihe modifizierter Versuchsaufbauten insbesondere zur Untersuchung der Reaktionskinetik beschrieben worden [70],[71],[72].

Basierend auf den o.g. Untersuchungen, die sehr gut und reproduzierbare Ergebnisse liefern, wurde die Untersuchung der Sorption von PGE mit Hilfe des Batchversuchs durchgeführt.

In Batchversuchen wird zu einer Bodenprobe eine Lösung definierter Zusammensetzung gegeben. Das Versuchsgefäß wird über eine festgelegte Zeitdauer geschüttelt. Um klare Lösungen für die Analyse der Lösungen zu erhalten müssen nach der Sorption die feste und flüssige Phase voneinander getrennt werden. Prinzipiell kann dies durch Filtrieren und Zentrifugieren geschehen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte in der Regel im Filtrat.

Wegen der sehr guten Kontrolle der chemischen und chemisch-physikalischen Bedingungen im Reaktionsgefäß eignen sich Batchexperimente gut zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Platinmetallen in Bodenproben.

Die Zugabe der Platinspezies erfolgte im Form gelöster Salze (Chloride, Nitrate), wobei die Zugabekonzentration im umweltrelevanten Bereich variiert wurde.

Die sorbierte Menge wurde bestimmt, indem die Konzentration der überstehenden Lösung ermittelt wurde. Durch Differenzbildung zur Ausgangskonzentration wurde berechnet, welche PGE-Menge sorbiert wurde.

Um die Verluste des Sorptivs in der Lösung durch die Sorption an der Innenwand der Gefäße zu vermeiden, wurden die gefilterten Proben mit 375 µl 30% HCL und mit 125µl 65% HNO<sub>3</sub> angesäuert.

#### **4.2.5. Erstellung von Sorptionsisothermen**

Zur Erstellung von Sorptionsisothermen wurden folgende Arbeitsschritte durchgeführt. Die Extraktionslösungen wurden bei Bedarf auf einen pH-Wert von  $5,5 \pm 0,1$  (2 ml der 0,1 M Essigsäure/Na-Acetat Pufferlösung) eingestellt. Jeweils 0,5 g luftgetrocknete Bodenprobe wurde in PFA-Gefäße (50 ml) eingewogen.

Die so präparierten Proben wurden 24 Stunden lang gelagert. Diese Lagerung wurde durchgeführt, um eine Gleichgewichtseinstellung des pH-Wertes in dieser Lösung durch evtl. stattfindende Desorption von Kationen und Anionen des Tonminerals zu ermöglichen. Nach 24 Stunden wurden die pH-Werte kontrolliert und ggf nachjustiert durch tropfenweise Zugabe verdünnter HCl bzw. NaOH. Die Lösungen wurden anschließend mit PGE dotiert und das Lösungsvolumen jeweils auf 25 ml justiert. Nach der Zugabe des PGE-Standards wurden die Proben mittels eines Rechteckschüttlers 48 Stunden geschüttelt und danach in einer Zentrifuge bei einer Geschwindigkeit von 3000 U/min (entsprechend 2200 G) für 15 min zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren wurden 10 ml des Überstands in einer Spritze abpipettiert und

angesäuert (entsprechend einer Königswasser-Matrix in Verdünnung 1:20). Eventuell enthaltene Schwebstoffe wurden durch Filtration über eine Celluloseacetat-Membran (0,45 µm) entfernt.

Anschließend wurden die Proben auf ihre Konzentration an PGE mittels ICP-MS analysiert.

Nach der Durchführung des Experiments wurden unterschiedliche mathematische Modelle zur Beschreibung von Isothermen an die Sorptionsdaten angepasst.

#### 4.2.6 Ermittlung der Sorption und Bestimmung der Verteilungskoeffizienten

In dieser Arbeit wurden erste Ergebnisse zur Abschätzung der Bindung von PGE in Böden erzielt. Zur quantitativen Beschreibung von Sorptionsprozessen in heterogenen Medien werden häufig Sorptionsisothermen verwendet. Dabei handelt es sich um mathematische Beziehungen, wobei die Verteilung eines Stoffes zwischen der gelösten Phase und der sorbierten Form bei konstanter Temperatur in einem System mit Sorbat und Sorbens beschrieben wird [73].

Das Sorptionsverhalten kann je nach Verlauf der Isothermen mit verschiedenen mathematischen Modellen beschreiben werden.

$$C_S = \frac{Q \cdot b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (\text{Langmuir-Isotherme}) \quad [4]$$

$C_{eq}$ : Konzentration des Stoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen ( $\text{mg l}^{-1}$ );

$C_S$ : am Feststoff sorbierter Anteil ( $\text{mg kg}^{-1}$ );

$b$  : Sorptionskoeffizient der Langmuir-Isothermen

$Q$  : maximal mögliche Sorption

$$C_S = K_f \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Freundlich-Isotherme}) \quad [5]$$

$C_{eq}$ : Konzentration des Stoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen ( $\text{mg l}^{-1}$ );

$K_f, n$  : empirische Konstanten

Nach Sleyko [74] beruht das theoretische Model von Langmuir auf folgenden Annahmen:

Die maximale Adsorptionskapazität entspricht der Ausbildung einer monomolekularen Schicht von Atomen oder Molekülen auf der zur Verfügung stehenden Oberfläche. Die Oberfläche des Adsorbens ist energetisch homogen. Es bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen. Die Adsorptionsenergie ist konstant und damit vom Belegungsgrad der Oberfläche unabhängig.

Die Beschreibung des Verhaltens von Metallen in Böden mit Hilfe von Freundlich-Isothermen wurde und wird immer noch in der Bodenkunde sehr häufig angewendet [75],[76]. Durch doppelt-logarithmische Auftragung der Lösungsverteilung zwischen Fest- und Flüssigphase lassen sich sehr große Konzentrationsbereiche darstellen. Auch wenn die Isothermen nicht exakt das Verhalten der Metalle in der Natur simulieren können, so lässt sich die Sorption verschiedener Metalle unter sonst gleichen Bedingungen an gleichen Böden vergleichen.

#### Lineare Sorption

Die Verteilung eines Stoffes zwischen der Festphase und der Wasserphase kann im Gleichgewichtszustand unter bestimmten Bedingungen auch durch eine einfache lineare Gleichung beschrieben werden:

$$S = K \cdot C \quad [6]$$

$C$  :Konzentration in Lösung ( $\text{mg l}^{-1}$ ),

S : sorbierte Konzentration an der Festphase ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),

K : linearer Verteilungskoeffizient ( $\text{l kg}^{-1}$ )

Der Verteilungskoeffizient wird durch folgende Gleichung bezeichnet:

$$K = S/C \quad [7]$$

Je nachdem ob K in einem Sorptions- Desorptionsexperiment ermittelt wird, kann K als  $K_S$  oder als  $K_D$  bezeichnet werden.

$$K_S = S_s/C_s \quad [8]$$

$$K_d = S_d/C_d \quad [9]$$

Durch eine lineare Regression werden die Verteilungskoeffizienten der Sorption ( $K_S$ ) und Desorption ( $K_D$ ) erhalten.

### **4.3. Änderung der lösungschemischen Parameter**

Aus der Literatur ist es bekannt, dass die am Feststoff sorbierte Menge bei der Veränderung der Umweltbedingungen remobilisiert werden kann. Inwieweit eine Variation der lösungschemischen Parameter zu einer Remobilisierung von PGE führen kann, ist derzeit noch nicht untersucht worden. Durch unterschiedliche Variation der lösungschemischen Parameter wurde in dieser Arbeit ermittelt, von welchen Bedingungen die Remobilisierung abhängig ist und welche Größen einen Einfluss auf die Sorption/Desorption von PGE zwischen der Fest- und der Lösungsphase haben.

#### **Einfluss der pH-Änderung auf die Sorption/Desorption**

Der Einfluss der pH-Änderung auf die Sorption wurde analog zum Versuch zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Platinmetallen in Boden unter Batchbedingungen untersucht. Der gemessene pH-Wert in der Wassersuspension für Ah-Material lag bei 4,37. Um der Einfluss der pH-Änderung auf die Sorption von PGE zu untersuchen, wurde eine 0,1M

Acetatpufferlösung verwendet. Durch die entsprechende Zugabe der Pufferlösung wurde der pH-Wert für das Ah-Material auf 5,0 eingestellt.

#### Einfluss der Ionenstärke auf die Sorption/Desorption

Die entsprechende Konzentration von Pt, Pd und Rh-Lösung wurden in einem 50 mL-Gefäß zu einer Bodenprobe vorgelegt und mit Reinstwasser aufgefüllt. Die Lösungen wurden zusätzlich mit NaCl-Lösungen und mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung aufgefüllt, so dass sich eine Ionenstärke von 0,01 bis 0,3 ergab. Durch Zugabe eines Begleitelektrolyts bei Sorptionsexperimenten soll die Lösung in einer Ionenstärke den „natürlichen“ Verhältnissen angepasst werden. Dabei ist nicht nur die Konzentration des Elektrolyts von Bedeutung, sondern auch die Zusammensetzung, die auch einen Einfluss auf die Sorption nehmen kann. In der Literatur wird überwiegend mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  gearbeitet [77],[78],[79].

In dieser Arbeit wurde auch NaCl verwendet, da natürliche Systeme, die eine hohe Konzentration von NaCl enthalten, bekannt sind. Z.B. bei der Verwendung von Streusalz im Winter werden der straßennahe Boden oder die Sedimente in Regenrückhaltebecken von Autobahnen mit höherer Salzkonzentration an NaCl belastet. Gerade derartige Systeme sind häufig mit verkehrsbürtigen PGE kontaminiert.

#### Einfluss von DOC auf die Sorption/Desorption

Der Einfluss komplexierender Substanzen wurde analog zum Einfluss der Ionenstärke untersucht. Anstelle von NaCl und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wurde hierbei allerdings der PGE-Lösung eine standardisierte DOC-Lösung (Suwannee R., 1R101N, International Humic Substances) zugesetzt. Deren Konzentrationen wurden so gewählt, dass die DOC-Konzentration in der Lösung 5 mg/L und 25 mg/L war.



#### 4.4. Sequentielle Extraktion

Mit Hilfe sequentieller Extraktionsverfahren ist es möglich, Aussagen über die Bindungscharakteristik eines Metalls und im Zusammenhang damit über seine Mobilität in Böden und Sedimenten zu treffen [80]. Die Mobilität und die Mobilisierbarkeit von PGE im Böden sind auch abhängig davon, in welcher chemischen Form die PGE vorliegen und wie sie in Böden bzw. Sedimenten eingebunden sind. Durch die Änderung der äußeren Bedingungen kann die Mobilität der Platingruppenelemente variieren [81],[82].

Eine sequenzielle Extraktionsprozedur ermöglicht einen detaillierten Blick darauf, welche Mengen der analysierten Metalle in welcher Fraktion am Feststoff gebunden sind und lässt Aussagen über ihre jeweilige Verfügbarkeit zu, bzw. über die Bedingungen, unter denen sie in die gelöste Phase mobilisiert werden können.

Die Durchführung der sequentiellen Extraktionen ist bei den meisten in der Literatur aufgeführten Verfahren prinzipiell gleich. Eine kleine Probe im Gramm-Bereich des zu untersuchenden Materials soll bei der sequentiellen Extraktion nacheinander mit verschiedenen Extraktionslösungen, die für bestimmte Phasen spezifisch sind, geschüttelt werden. Die Analyten werden dabei aus diesen Phasen oder zusammen mit den Phasen gelöst und anschließend quantifiziert.

In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur sequentiellen Extraktion beschrieben [83]. Grundlegende Unterschiede sind in der Anzahl der Extraktionsschritte, der Art des Probenmaterials sowie in der Wahl der Extraktionsmittel zu finden.

Ein Überblick über Extraktionsverfahren ist in Tabelle 8 angegeben.

**Tabelle 8 Extraktionsverfahren zur Quantifizierung der Phasen**

Vorschrift	Extraktionsmittel	Extrahierte Phase
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	unspezifisch adsorbiert
	NH <sub>4</sub> Acetat	spezifisch adsorbiert
Zeien und Brümmer [84]	NH <sub>2</sub> OH·HCL, NH <sub>4</sub> Acetat	gebunden an Mn-Oxide
	NH <sub>4</sub> -EDTA	organisch
	(NH <sub>4</sub> )Oxalat	amorphe Fe-Oxide
	CHCOOH	carbonatisch
BCR [85]	NH <sub>2</sub> OH·HCL, HNO <sub>3</sub>	gebunden an Fe- und Mn-Oxide
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> ac, HNO <sub>3</sub>	organisch
	NH <sub>4</sub> Ac	austauschbar
	NaAceat	carbonatisch
Förster [86]	NH <sub>2</sub> OH·HCL, HNO <sub>3</sub>	leicht reduzierbar
	(NH <sub>4</sub> )Oxalat	mäßig reduzierbar
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Ac, HNO <sub>3</sub>	oxidierbar

Die Auswahl einer geeigneten Methode ist vom Ziel der Arbeit abhängig. Da in dieser Arbeit zum ersten Mal die Frage der Mobilität und Verfügbarkeit von Platingruppenelementen anhand einer sequentiellen Extraktion geklärt werden soll, ist eine niedrigstufige Extraktion ausreichend.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten sequentiellen Extraktion wurde um ein weit verbreitetes und auf europäischer Ebene standardisiertes Verfahren handelt [85].

#### 4.4.1. Extraktion nach BCR-Methode

An den Bodenproben [Fraktion < 2 mm] wurde die sequentielle Extraktion nach BCR-Methode in 2 Parallelen mit jeweils 50 ml Extraktionslösung durchgeführt.

## Durchführung der Extraktionen

Verwendete Chemikalien: Salpetersäure 65%p.a. (Merck), Wasserstoffperoxid 35 % p.a. (Fluka), Essigsäure 99 bis 100% p.a. (Baker), Salzsäure 30%p.a. (Merck), Reinstwasser.

Zum Vorspülen aller verwendeten Behälter wurden diese mit Königswasser in Verdünnung 1:20 gereinigt und anschließend wurde dreimal mit Reinstwasser gespült. Aus den o.g. Chemikalien wurden mit Reinstwasser folgende Extraktionslösungen angesetzt: 0,11 M Essigsäure, 0,1 M Hydroxylaminhydrochloridlösung und  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{konz})$ .

## Praktische Durchführung:

Die im BCR-Schema verwendete Probenmenge von 1 g reicht für die Analytik der Extraktionsrückstände aus.

### Schritt E1:

Je 6 Zentrifugenbecher werden mit 1 g Feststoff (Trockenmasse) und 40 ml 0,11N Essigsäure versetzt. Durch manuelles Schütteln werden gleichmäßige Suspensionen hergestellt. Diese werden sofort ca. 16 Stunden bei 20 °C auf der Schüttelmaschine bewegt, so dass der Feststoff in Suspension bleibt. Anschließend wird bei 3000 U/min 20 min bei 20 °C zentrifugiert und dann dekantiert.

Jeweils 0,5 g des Feststoffs werden aufgeschlossen und in einem Polypropylenfläschchen bei 20 °C bis zur Analyse gelagert. Ansonsten wird der Rückstand mit je 100 mL Reinstwasser versetzt, 15 min geschüttelt, zentrifugiert und dekantiert. Das Waschwasser wird verworfen.

### Schritt E2:

Die restlichen 4 Becher werden mit 40 mL frisch hergestellter 0,1 M Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt und wie in Schritt 1 weiterbehandelt.

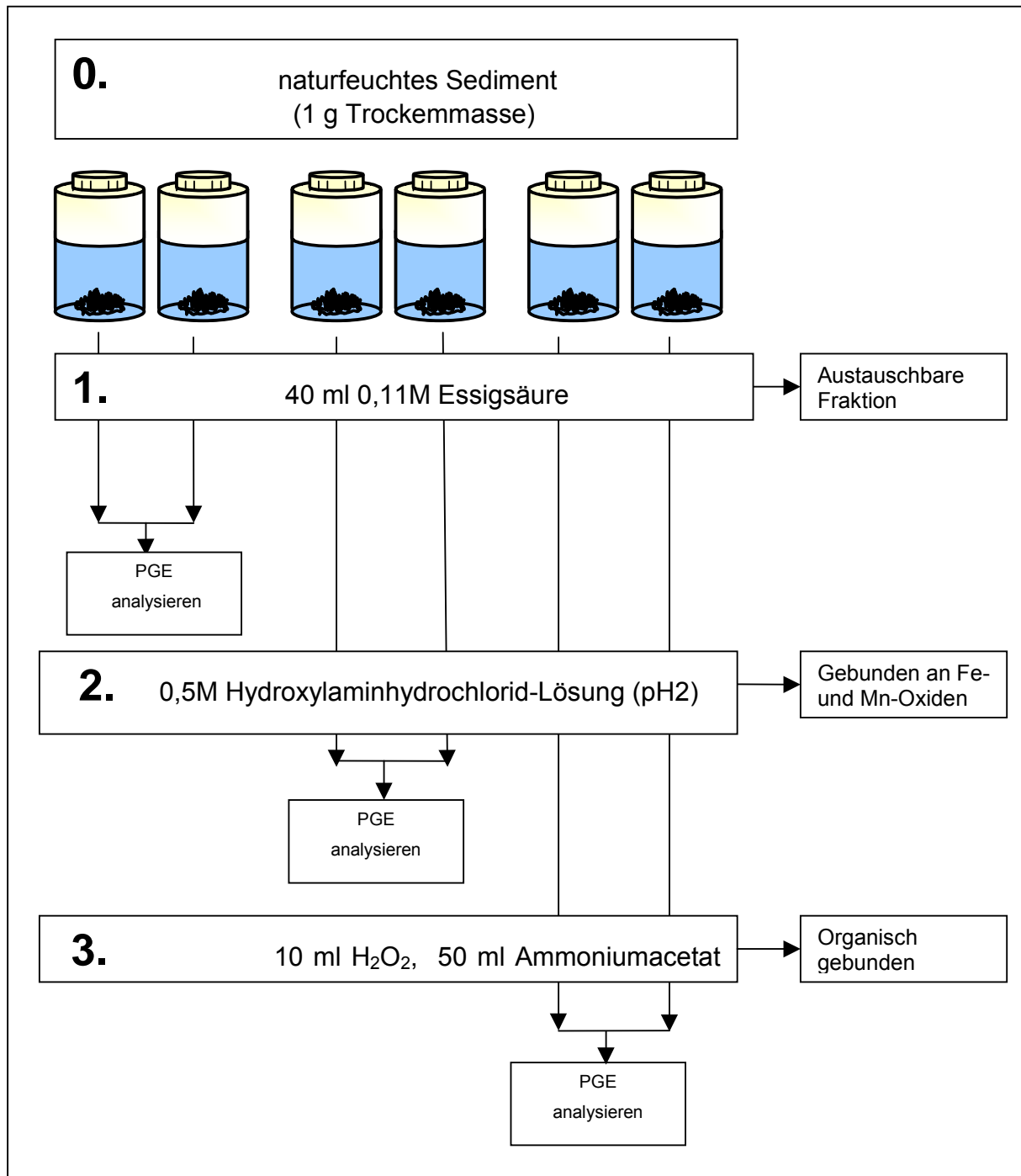


Abbildung 4 Arbeitschema zur sequentiellen Extraktion nach dem BCR-Schema

### Schritt E3:

Zu den letzten Proben werden jeweils vorsichtig 50 ml Wasserstoffperoxidlösung gegeben und 1 Stunde lang abgedeckt und wieder geschüttelt. Das Wasserbad wird auf  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  erhitzt (1 h) und anschließend ohne Deckel fast bis 3 ml eingedampft. Nach der Zugabe weiterer 50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung wird diese Prozedur wiederholt. Nun werden je 50 ml

Ammoniumacetatlösung zugefügt, 16 Stunden geschüttelt, zentrifugiert, dekantiert und gewaschen.

Die so wie o.g. angesetzten Proben enthalten eine extrem hohe Salzkonzentration. Da bei der Analyse mittels ICP-MS in der Lösung die Salzkonzentration so niedrig wie möglich sein sollte (zumindest  $< 2$  g/L), wurden die PGE-Verbindungen nach der Extraktion in der Rückstandfraktion quantifiziert. Die in jeweiligen Extraktionsschritt extrahierbare PGE-Menge werden über Differenzenbildung ermittelt.

#### Künstlich mit PGE kontaminierte Böden

Zur Untersuchung wurden zwei Bodenhorizonte (BvCv und Ah) und ein gemahlene Kfz-Katalysatormaterial (Kornfraktion  $< 2$  mm) herangezogen. Zur Verfügung stand ein Pt/Rh/Pd-Katalysator (539 mg/kg Pt, 173 mg/kg Pd, Rh 134 mg/kg).

Die höchste PGE-Belastung in straßennahen Böden, die nach der Literaturrecherche ermittelt wurde, ist für Pt 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  [21]. Zu den ausgewählten Bodenproben wurde eine entsprechende Menge von Kfz-Material gegeben, so dass die Gesamtkonzentration in der Mischprobe für Pt 300  $\mu\text{g}/\text{kg}$  war. Die künstlich mit Platin kontaminierten Bodenproben wurden befeuchtet und über 3 Tage bei Raumtemperatur gelagert. damit sollten zumindest die kurzfristigen „Alterungs“-Effekt nach einem frischen Eintrag PGE-haltiger Partikel in Böden simuliert werden.

Nach der Extraktion mit der jeweiligen Lösung wurde die Konzentration von PGE im Rückstand von der Ausgangskonzentration errechnet.

#### Mit PGE kontaminierte Sedimente

Aus der Literatur ist es bekannt, dass die PGE in aquatischen Systemen überwiegend in partikulär gebundenen Formen [40]. Am IWW (Mülheim an der Ruhr) wurden einige Festphasen aus aquatischen Systemen auf ihren PGE-Gehalt untersucht. Basierend auf diesen Untersuchungen wurden PGE-haltige

Sedimentproben zum Extraktionsversuch ausgewählt. Aus einem Regenrückhaltebecken wurden eines Autobahnkreuzes an drei unterschiedlichen repräsentativen Probenstellen drei PGE-kontaminierten Sedimentproben entnommen. An den Sedimentproben [Fraktion < 2 mm] wurde die sequentielle Extraktion nach BCR-Methode in 2 Parallelen durchgeführt. Die PGE-Gehalte wurde im Rückstand bestimmt.

#### 4.4.2. Mikrowellen – Druckaufschluss mit Königswasser

Chemikalien:

Reinstwasser

Salzsäure, HCl, 1,19 g/ml (ca. 37%)

Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>, 1,40 g/ml (ca. 65%)

Durchführung:

Je ca. 0,2 g des Feststoffs werden auf der Analysenwaage in einen Aufschlusskolben auf 0,0001 g genau eingewogen. Zu jedem Ansatz werden nacheinander 9 ml konz. Salzsäure und 3 ml konz. Salpetersäure mit der Messpipette zugegeben.

Die Proben wurden bei 180°C bei 1200 W aufgeschlossen. Nach Ablauf des Aufschlussprogramms wurden die Behälter abgekühlt, anschließend der gesamte Inhalt des Innenbehälters in ein Röhrchen überführt und dieses mit Reinstwasser bis zur Markierung ausgefüllt.

Die Berechnung des Massenanteils eines Analyten im Feststoff bezogen auf die Probeneinwaage erfolgt nach folgendem Prinzip:

$$W_X = \frac{(C_X - C_{BW}) \cdot V}{m_E \cdot 1000} \quad [10]$$

w<sub>X</sub>: Massenanteil des Analyten im Feststoff bezogen auf die Einwaage, in

- [mg/kg]
- $c_X$ : Gemessene Konzentration des Analyten in der Aufschluss-Lösung, in  $[\mu\text{g/l}]$
- $c_{\text{BW}}$ : Gemessene Konzentration des Analyten in der Blindwert-Lösung, in  $[\mu\text{g/l}]$
- $V$ : Auffüllvolumen, in [ml]
- $m_E$ : Einwaage Feststoff vor Aufschluss, in [g].

#### 4.5. PGE-Analytik

Die Quantifizierung der Spezies der PGE (Pt, Pd und Rh) wurde mittels induktiv gekoppelten Plasma – Massenspektrometrie (ICP-MS) an einem Gerät des Typs Elan 6000 von Perkin-Elmer mit dynamischer Reaktionszelle (DRC II) durchgeführt. In einem Argonplasma (ICP) werden die Probekomponenten atomisiert und anschließend im Massenspektrometer nach ihrer Masse aufgetrennt und detektiert. Diese Analysenmethode ermöglicht die Bestimmung einer Vielzahl von Elementen in relativ kurzer Zeit und ist aufgrund ihrer Nachweisstärke inzwischen eines der genauesten und am häufigsten genutzten Verfahren der Spurenelementanalytik.

Mit dieser Methode können Platin, Palladium und Rhodium auch in matrixbelasteten Wässern mit einer Bestimmungsgrenze in der Größenordnung von 1,0 ng/L bestimmt werden. Typische Gerätparameter sind in Tabelle 9 dargestellt.

In dieser Arbeit wurden zur quantitativen Messung der PGE die Isotope von  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{105}\text{Pd}$  und  $^{103}\text{Rh}$  benutzt.

Bei der Anwendung dieser Methode zur PGE-Analyse können einige Probleme mit Interferenzen auftreten, besonders durch die Störungen von Cu und Sr.

Effekte, die eine Veränderung der Signalintensität auf einer bestimmten Masse bewirken, die nicht der Konzentration des untersuchten Elementions zugeordnet sind, werden als Interferenz bezeichnet.

**Tabelle 9 Konstant gehaltene Gerätparameter des Elan 6000.**

Parameter	Wert
Plasmaleistung	1250 W
Gasflüsse:	
Plasmagas	15 L min <sup>-1</sup>
Hilfsgas	0,9 l min <sup>-1</sup>
Zerstäubergas	0,9 – 1,05 l min <sup>-1</sup>
Waschschritt	90 s
Vorspülzeit mit Probe	90 s
Messmodus	peak hopping
Sweeps/Reading	30
Wiederholungen	3
Interne Standards	<sup>115</sup> In und <sup>193</sup> Ir (1 µg l <sup>-1</sup> )

Man unterscheidet zwischen spektralen und nicht-spektralen Interferenzen.

Von spektralen Interferenzen wird gesprochen, wenn Matrix- und Analytelemente ein Isotop mit gleicher Masse besitzen (isobare Interferenz, z. B. <sup>106</sup>Pd und <sup>106</sup>Cd) oder wenn durch Matrixelemente Molekülonen gebildet werden, welche dieselbe Masse wie das Analytelement haben (z.B. <sup>88</sup>Sr<sup>17</sup>O und <sup>105</sup>Pd). Isobare Interferenzen können korrigiert werden, indem man auf ein ungestörtes Isotop des Analytelements ausweicht oder indem die Signalintensität des interferierenden Isotops auf einer Analytmasse bestimmt wird. Dabei muss mindestens ein zweites Isotop des Interferenzelements vorhanden sein, welches in allen Proben mitgegessen wird. Mit Hilfe der Intensität des zweiten Isotops und der vorher ermittelten Korrekturgleichung (z.B. auf der Basis der Isotopenverhältnisse für isobare Interferenzen oder anhand experimentell ermittelter Bildungsraten für Molekülonen – Interferenzen) kann dann die Intensität, die das Interferenzelement auf der Analytmasse hervorruft, korrigiert werden.

Nicht-spektrale Interferenzen, oft auch einfach Matrix-Effekte genannt, basieren darauf, dass viele Prozesse in der ICP-MS von der Konzentration



aller Ionen in der Probe abhängen. Beispiele hierfür sind eine verschlechterte Ionisierung mit steigender Ionenstärke, sowie Effekte die auf gegenseitiger Abstoßung und somit Defokussierung von Ionen im Interface-Bereich beruhen. In der Praxis können nichtspektrale Interferenzen durch matrixangepasste Kalibrierung ausgeglichen werden.

Bei der Spurenbestimmung von Pd und Rh mittels ICP-MS sind bei ICP-MS einige spektrale Interferenzen sehr störend. In Tabelle 10 sind die wichtigsten Interferenzen für die Messung der in dieser Arbeit bestimmten Metalle aufgeführt.

**Tabelle 10 Spektrale Interferenzen von PGE**

Isotop	Isobare Interferenz	andere Interferenzen	
$^{105}\text{Pd}$	-	doppelt geladene Oxide Argide Chloride Hydride Dimere	- $^{87}\text{Rb}^{18}\text{O}$ , $^{88}\text{Sr}^{17}\text{O}$ , $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}$ $^{40}\text{Ar}^{65}\text{Cu}$ $^{70}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$ , $^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$ $^{104}\text{Ru}^1\text{H}$ , $^{104}\text{Pd}^1\text{H}$ $^{52}\text{Cr}^{53}\text{Cr}$
$^{195}\text{Pt}$	-	doppelt geladene Oxide Argide Chloride Hydride Dimere	- $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$ , $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}$ $^{155}\text{Gd}^{40}\text{Ar}$ , $^{157}\text{Gd}^{38}\text{Ar}$ , $^{160}\text{Gd}^{35}\text{Cl}$ , $^{160}\text{Dy}^{35}\text{Cl}$ $^{194}\text{Pt}^1\text{H}$ $^{98}\text{Mo}^{97}\text{Mo}$
$^{103}\text{Rh}$	-	doppelt geladene Oxide Argide Chloride Hydride Dimere	$^{206}\text{Pb}^{2+}$ $^{87}\text{Rb}^{16}\text{O}$ , $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}$ $^{66}\text{Zn}^{37}\text{Ar}$ , $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$ , $^{65}\text{Cu}^{38}\text{Ar}$ $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$ $^{102}\text{Pd}^1\text{H}$ , $^{102}\text{Ru}^1\text{H}$ $^{51}\text{Cr}^{52}\text{Cr}$

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben waren vor allem Molekülonen-Interferenzen von Cu und Sr für die Bestimmung von Pd und Rh relevant.

Diese Interferenzen wurden mit Hilfe von messtäglich ermittelten Korrekturfaktoren korrigiert.

Die Berechnung des Korrekturfaktors erfolgte durch die Ermittlung einer Bildungsrate der Spezies durch die Analyse einer Standardlösung. Zum Beispiel wurde bei der Palladiumanalyse eine palladiumfreie Sr-Lösung analysiert und Mess-Signale auf den Massen von Palladium und Strontium ermittelt. Zur Ermittlung des Korrekturfaktors ist auch die Analyse einer Blindwert-Lösung notwendig, um die Hintergrundsignale von Sr und Pd zu bestimmen. Basierend auf diesen ermittelten Signalen wurde ein Korrekturfaktor wie folgt berechnet:

$$F(^{105}\text{Pd}) = \frac{{}^{105}\text{Pd}_{\text{Sr}} - {}^{105}\text{Pd}_{\text{Bl}}}{{}^{88}\text{Sr}_{\text{Sr}} - {}^{88}\text{Sr}_{\text{Bl}}} \quad [11]$$

${}^{105}\text{Pd}_{\text{Sr}}$  : Signal auf  $m/z = 105$  in Pd-freier Sr-Standardlösung;

${}^{105}\text{Pd}_{\text{Bl}}$  : Hintergrundsignal auf  $m/z = 105$  in Blindwertlösung;

Die Korrektur ist durch die Anwendung des Korrekturfaktors nur dann möglich, wenn die Proben ähnliche Matrices haben und die Bildungsrate des Molekülonen konstant ist.

Das korrigierte Signal des Analytelementes wird über den ermittelten Korrekturfaktor (F) und über die Mess-Signale des störenden Elements wie folgt berechnet:

$${}^{105}\text{Pd}_{\text{Korr}} = {}^{105}\text{Pd} - F(^{105}\text{Pd}) \times {}^{88}\text{Sr}$$

Zur Herstellung einer Kalibrierkurve wurden Standardlösungen 20 µg/l (Pt, Pd, Rh) benutzt. Die Proben wurden vor der Messung mit HCL und HNO<sub>3</sub> (als

Königswasser 1:20 verdünnt) angesäuert. Zusätzlich wurde in jeder Probelösung 0,1 ml Indium- und Iridium-Stammlösung als interner Standard zugesetzt und auf 10 ml mit Reinstwasser aufgefüllt.

#### Herstellung der Kalibrierlösungen

Es werden in Messkolben (PP) mit einem Nennvolumen von 100 ml mit Kolbenhubpipetten folgende Volumina der PGE-Stammlösung 1 pipettiert:

**Tabelle 11 Herstellung der Kalibrierlösung**

Name	PGE (0), ng/L	PGE (50), ng/L	PGE (100), ng/L	PGE (250), ng/L	PGE (500), ng/L	PGE (1000), ng/L
Volumen (PGE), ml	0	0,25	0,50	1,25	2,50	5,00

Es wird dann noch 0,1 ml der Indium-, (Iridium)-Stammlösung als interner Standard und 2,0 ml Salpetersäure zugefügt und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

Alle Lösungen wurden messtäglich frisch angesetzt.

## **5. Ergebnisse**

### **5.1. Vorversuche**

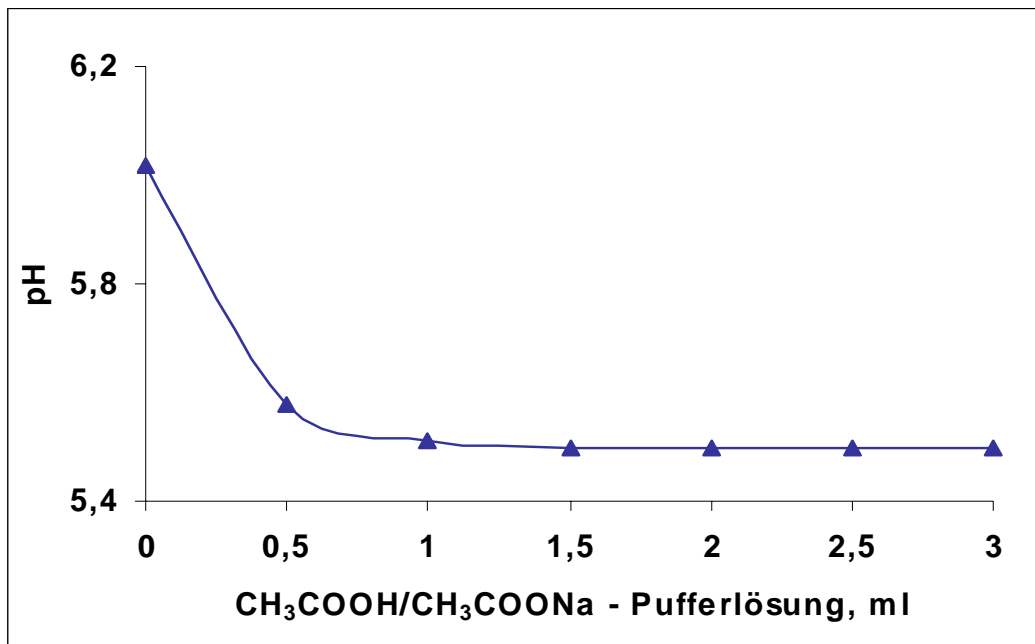
Der pH-Wert hat einen wesentlichen Einfluss auf Prozesse in Böden [87]. Da die Versuche zur Untersuchung der Sorption von PGE unter natürlichen aber jeweils konstanten Bedingungen durchgeführt werden sollten, muss der gewünschte pH-Wert eingestellt werden. In natürlichen Böden und Gewässern in gemäßigten Breiten bewegen sich die pH-Werte zwischen 4 – 7. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen zur PGE-Mobilität im pH-Bereich von 4,1 bis 7,4 durchgeführt. Es muss zuerst in Vorversuchen das optimale Volumen an notwendiger Pufferlösung ermittelt werden, um einerseits einen konstanten pH zu gewährleisten und um andererseits mit Rücksicht auf die Analyse mittels ICP-MS die Salzkonzentrationen der Lösungen so niedrig wie möglich zu halten.

#### **5.1.1. Optimierung des Volumens der Pufferlösung**

Zur Bestimmung der pH-Werte in der Suspension Kaolinit/Wasser wurden 0,5g Kaolinit eingewogen. Der pH-Wert der Lösung bzw. der Suspension wurde durch unterschiedliche Zugaben der 0,1M Pufferlösung ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ) eingestellt. Anschließend wurden die Proben abzentrifugiert und der pH-Wert mit einer Glaselektrode und einem pH-Meter bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 16 (Anhang) aufgeführt.

Aus der Abbildung 5 ist ersichtlich, dass die pH-Werte der Suspension Kaolinit/Wasser ohne Pufferzugabe wesentlich höher sind, als die pH-Werte, die für diesen Versuch ausgewählt wurden. In natürlichen Böden und Sedimenten tragen die Tonminerale zur Pufferung der Bodenlösung bei. Die pH-Werte von Bodenlösungen liegen typischer Weise zwischen 4 und 8 [88].

Die gemessene pH-Werte in der Suspension Kaolinit/Wasser beim Verhältnis 1/20 lagen bei 6,1.



**Abbildung 5 Optimierung des Puffervolumens im System Wasser-Kaolinit**

Durch eine Pufferzugabe von 0,5 ml wurde eine kleine Senkung des pH-Wertes bis 5,58 beobachtet, aber die ermittelten pH-Werte waren nicht stabil und mussten weiter optimiert werden. Nach der Zugabe der Pufferlösung bis 2,0 ml wurde der gewünschte pH-Wert auf einem stabilen Niveau erreicht.

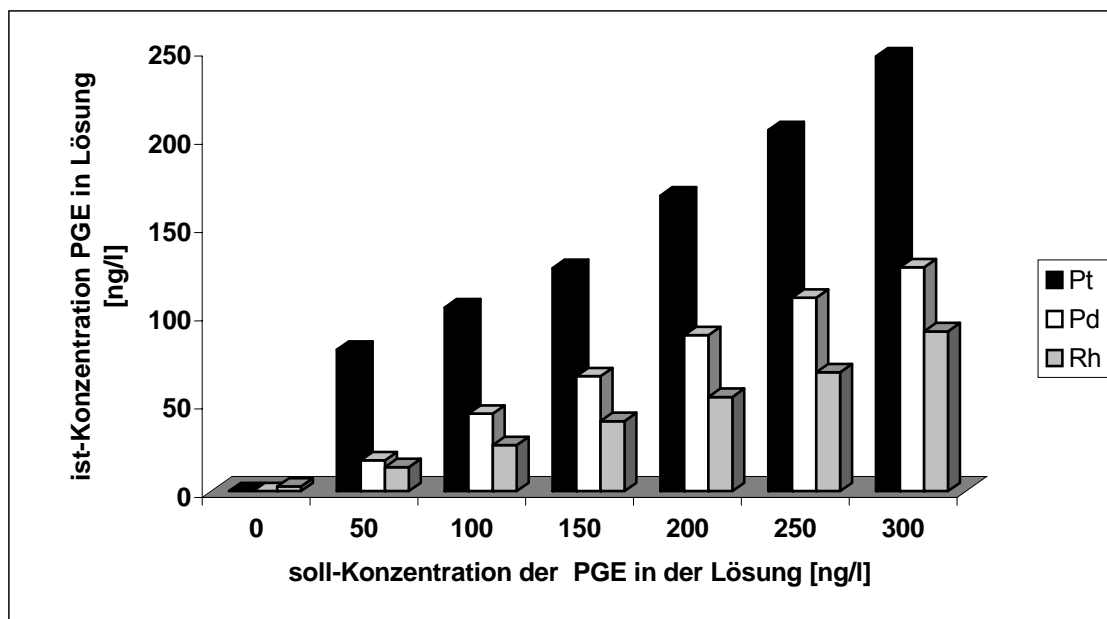
Die Messergebnisse zeigen, dass die Zugabe von 2,0 ml der 0,1 M Na-Acetat/Essigsäurepufferlösung in der Suspension genug sind, um die entsprechenden pH-Werte konstant zu halten.

Ferner sollte die Stabilität des pH-Wertes in der gepufferten Lösung durch die Zugabe der Stammlösung von der PGE-Standardlösung getestet werden. Bei der Herstellung der PGE-Stammlösung wurde 1,0 ml HNO<sub>3</sub>(konz.) zur Stabilität der PGE-Lösung verwendet. Um den Einfluss des in saurer Matrix vorliegenden PGE-Standards ebenfalls zu berücksichtigen, wurde die höchste im Sorptionsversuch einzusetzende PGE-Konzentration durch Zugabe von 750 µl eines salpetersauren PGE-Standards simuliert. Diese Säurekonzentration kann eine mögliche Wirkung auf die Stabilität des pH-

Werts in der Suspension ausüben. Anschließend wurde in der Lösung der pH-Wert bestimmt. Die Messergebnisse bestätigen, dass die Zugabe von 750µl des angesäuerten PGE-Standards zu der mit 2 ml gepufferten von CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa-Lösung keinen Einfluss auf die eingestellten pH-Werte hat.

### 5.2.2. Eignung von Gefäßmaterialien

Während der Vorversuche wurde festgestellt, dass die PGE-Konzentration in den Lösungen nach dem Batch-Versuch sehr stark variieren und sehr schlecht reproduzierbar sind. Dies erschwert die Bestimmung der PGE in der Lösungsphase.



**Abbildung 6** Untersuchung der Eignung von Polypropylen-Gefäßen für Sorptionsversuche mit PGE

Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass PGE-Spezies z.B. an Kunststoffe adsorbiert werden können. Um diese Fehlerquelle zu minimieren bzw. zu vermeiden, wurde die Eignung verschiedener Gefäßmaterialien für Sorptionsversuche mit PGE untersucht.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 6, Abbildung 7 und Abbildung 8 grafisch dargestellt.

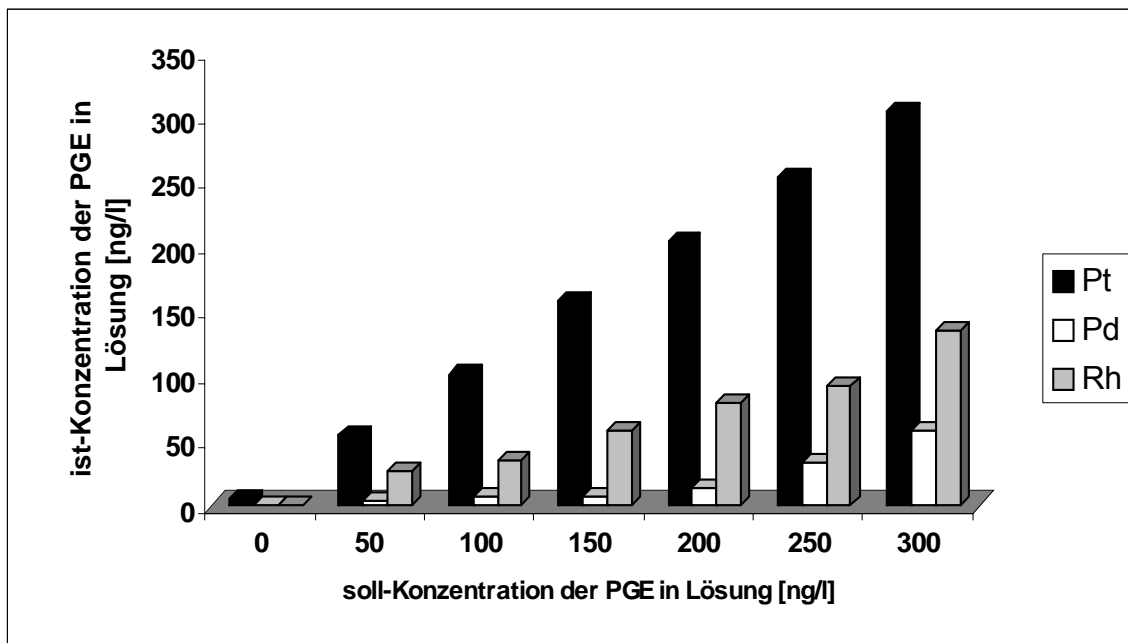


Abbildung 7 Untersuchung der Eignung von Polytetrafluorethylen-Gefäßen für Sorptionsversuche mit PGE

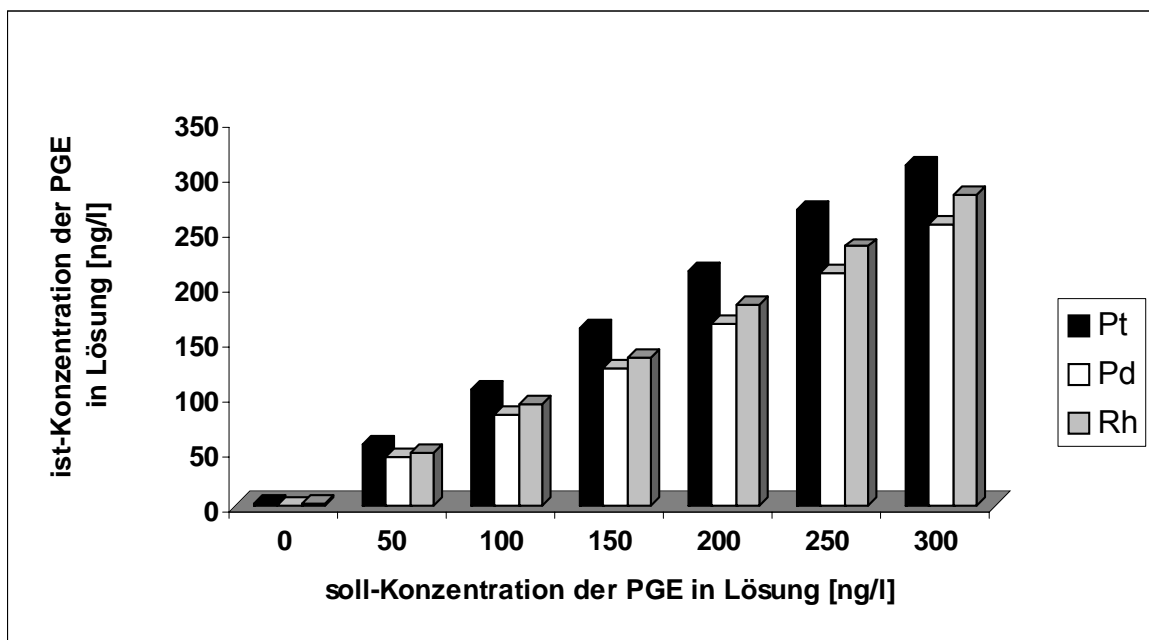


Abbildung 8 Untersuchung der Eignung von PFA-Gefäßen für Sorptionsversuche mit PGE

Die Messergebnisse zeigen, dass bei der Verwendung von Gefäßen aus dem Standard-Material Polypropylen Konzentrationsverluste durchschnittlich von ~5% Pt, ~56% Pd und ~72% Rh auftreten. Somit sind diese Gefäße für die

Untersuchung der Sorption von PGE nicht geeignet. Weiterhin wurden Versuche mit PTFE-Gefäßen durchgeführt. PTFE zeigt eine gute Chemikalienbeständigkeit und wird in der Spurenanalytik gerne benutzt, weil es mit den meisten Analyten keine Wechselwirkungen oder Sorptionseffekte gibt. Die ermittelte Werte nach dem Versuch zeigen durchschnittliche Verluste an PGE-Konzentrationen: Pt ~4%, Pd ~82% und Rh ~66%.

Abbildung 8 zeigt die Änderung der Konzentration von PGE nach 48 Stunden bei der Verwendung von PFA-Gefäßen. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass die Verluste der Analyten während des Versuchs wesentlich geringer als bei der Verwendung von PP- oder PTFE-Gefäßen sind. Die höchste Sorption an PFA-Gefäßwänden tritt im Fall von Pd mit ca. 22% auf. Die Konzentrationsverluste von Pt ca. 0,5% und Rh ca. 15% sind geringer. Eine mögliche Erklärung zur geringen Sorption von PGE an der Gefäßoberfläche ist, dass PFA im Vergleich zu PTFE eine geringere Oberflächen-Rauhigkeit aufweist. Die Konzentrationsverluste an PFA sind im untersuchten Konzentrationsbereich linear sowie gut reproduzierbar und können unproblematisch mathematisch korrigiert werden.

Für alle Versuchsreihen zu den Elementen Pd und Rh wurden Gefäße aus PFA verwendet. Für die Versuchsreihe mit Pt sind Gefäße aus PP hinreichend geeignet.

### 5.1.3. Ermittlung der Reaktionszeit

Es wurde der zeitliche Verlauf der Sorption von 3 PGE-Verbindungen an Kaolinit untersucht. Dazu wurde in bestimmten Zeitabständen die Konzentration der überstehenden Lösung mittels ICP-MS ermittelt. Anschließend wurden jeweils 10,0 ml von der überstehenden Lösung abpipetiert und filtriert. Die sorbierte Menge  $n_{\text{sorb}}$  zum Zeitpunkt  $t$  wurde mit folgender Formel berechnet:

$$n_{\text{sorb}} = \frac{V}{m_{\text{Kaolinit}}} (c_0 - c_t) \quad [12]$$



$V$  – das Volumen der Lösung (ml);

$M_{\text{Kaolinit}}$  – Masse von Kaolinit (g);

$C_0$  – die Ausgangskonzentration (ng/L);

$C_t$  – die Konzentration zum Zeitpunkt  $t$ .

Die eingesetzten Lösungen hatten eine Ausgangskonzentration von 0 ng/L bis 1500 ng/L. die Konzentrationen sind im Anhang in Tabelle 17, Tabelle 18, Tabelle 19 und Tabelle 20 angegeben. Alle ermittelten Sorptionsisothermen sind linear und durch die Sorptionskapazität der untersuchten Festphasen nicht limitiert. Die ermittelten Korrelationskoeffizienten liegen in der Größenordnung von 0,9.

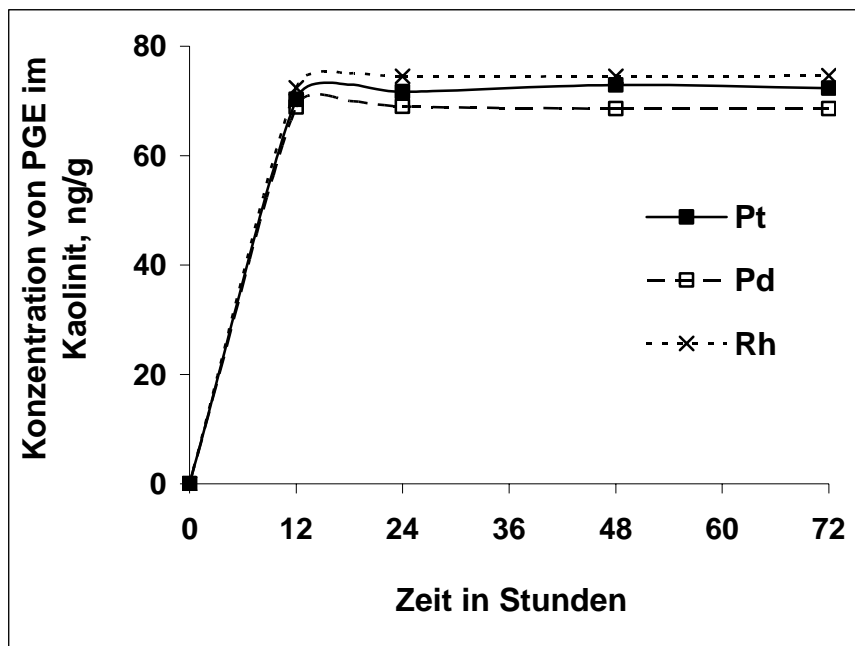


Abbildung 9 zeitlicher Verlauf der Sorption von PGE-Verbindungen

Die Kurvenverläufe von Pt, Pd und Rh zeigen eine schnelle Sorption, bei der ca. 90 % der Stoffmenge sorbiert werden, die im Gleichgewichtszustand an der festen Phase haften werden. Ein Gleichgewichtszustand stellte sich für alle PGE-Verbindungen bereits nach 24 Stunden ein (Abbildung 9) und veränderte sich über einen Zeitraum von 72 Stunden nicht wesentlich.

**Tabelle 12 Prüfung der pH-Stabilität**

Zeit	Messung I	Messung II	Messung III
	Kaolinit + CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa	Kaolinit + CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa + PGE	Nach dem Schütteln
48 St.	5,52	5,49	5,50
	5,51	5,50	5,51
	5,50	5,50	5,50
	5,50	5,50	5,49
72 St.	5,52	5,49	5,45
	5,52	5,48	5,48
	5,52	5,49	5,44
	5,51	5,49	5,45

Es ist in diesem Zusammenhang keine Änderung des pH-Wertes während der Reaktion zu beobachten. Die beobachteten pH-Werte sind in Tabelle 12 dargestellt. Der pH-Wert der Bodenlösung lag bei 6,02. Nach der Zugabe von Pufferlösung lagen die gemessenen Werte bei 5,49 (ca. 6,0). Nach 72 Stunden wurde ein pH-Wert von 5,45 gemessen. Die Messergebnisse bestätigen, dass während des Versuchs die pH-Werte sehr stabil sind.

Für die Anwendung ist zu schlussfolgern, dass alle Untersuchungen zur Sorption von PGE aus wässrigen Lösungen nach einer Gleichgewichtseinstellung von 48 Stunden untersucht werden können.

## **5.2. Sorptionsverhalten der PGE unter Batch-Bedingungen**

Ziel der Adsorptionsversuche war es, in einem einfachen Model (Wasser/Kaolinit) die Sorption von PGE an natürlichem Feststoff zu quantifizieren. Für diesen Versuch wurden die pH-Werte 5,5 und 7,4 ausgewählt, um unter umweltrelevanten Bedingungen zu arbeiten. Für die pH-Einstellung 5,5 wurde eine Essigsäure/Na-Acetat-Pufferlösung verwendet. Für die Experimente bei pH 7,4 wurde ein natürliches Flusswasser (Ruhr) ausgewählt, das diesen pH aufwies. Die Kinetik der Adsorption wurde in einem

ersten Schritt ermittelt (Kapitel 5.1.3.). Die Kontrolle des pH-Wertes wurde nach Abschluss der jeweiligen Experimente durchgeführt. Anschließend wurden analoge Versuche an diversen realen Bodenproben durchgeführt. Anschließend wurden diese Versuche unter Variation diverser lösungschemischer Parameter durchgeführt.

### 5.2.1. Sorption und Desorption von PGE an Kaolinit bei pH 5,5 und 7,4

Das hier vorgestellte Verfahren basiert auf dem konzeptionellen Modell, dass sich zwischen der Konzentration in der Flüssigphase und an der Festphase in einem Schüttelversuch ein Gleichgewicht eingestellt. Zunächst werden die Ergebnisse des Sorptions- Desorptionsversuchs für die Pt-Spezies und danach für die Pd- und Rh-Spezies dargestellt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 - Abbildung 12 grafisch dargestellt.

Es wurde ein großer Unterschied in der Verteilung der PGE-Metalle zwischen Lösung und Festphase im Batch-Experiment bei einem pH-Wert der eingesetzten Lösungen von 5,5 und 7,4 beobachtet. In fast allen Fällen waren Sorption und Desorption von PGE im untersuchten Konzentrationsbereich bis zu 2000 ng/L linear beschreibbar und nicht limitiert.

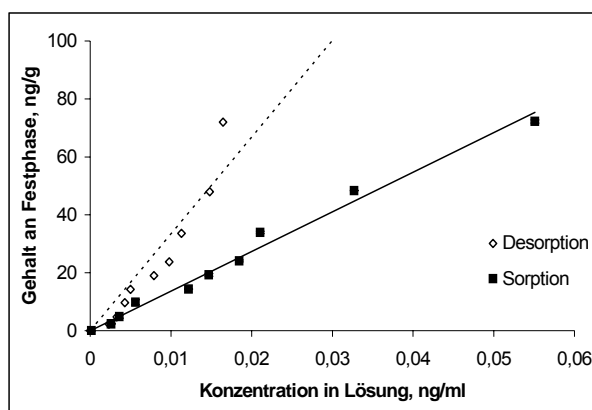


Abbildung 10 Sorption von Pt(IV) als  $(H_2PtCl_6)$  an Kaolinit bei pH 5,5

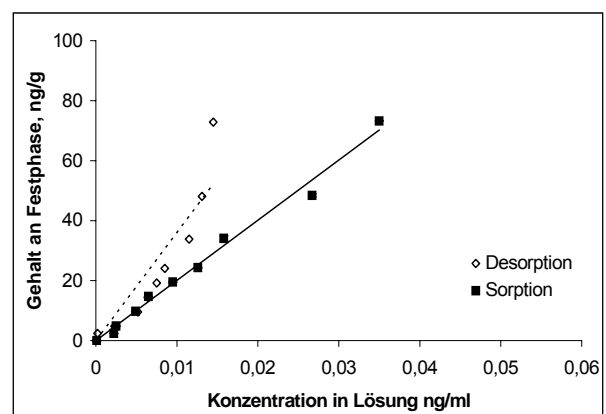
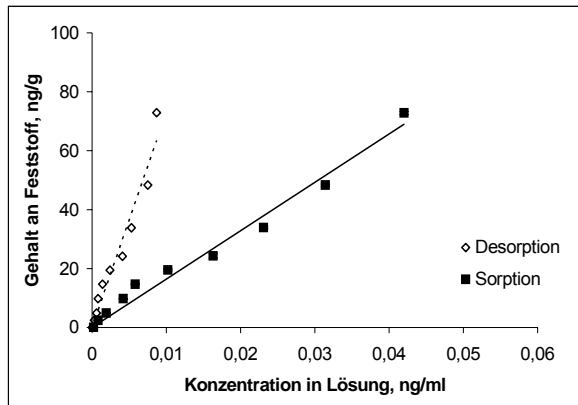


Abbildung 11 Sorption von Pt(IV) als  $(K_2PtCl_6)$  an Kaolinit bei pH 5,5



**Abbildung 12 Sorption von Pt(II) als  $(K_2PtCl_4)$  an Kaolinit bei pH 5,5**

### Pt-Spezies

Im Falle des Sorptionsexperimentes bei pH 5,5 können nur geringere Unterschiede zwischen Pt(II) und Pt(IV) entdeckt werden. Die Sorptionskoeffizienten ( $K_S$ ) sind fast identisch und bewegen sich in der Größenordnung von 1368 bis 2000 ml/g. Ordnet man die Pt-Spezies in der Reihenfolge der Mengen, die an Kaolinit sorbiert wurden, so kommt man zu folgender Reihenfolge der Sorption bei pH 5,5:



Die Desorption von Pt-Spezies sieht ganz anders aus. Im Fall der Desorption ist der  $K_D$  von Pt (II) deutlich höher als bei Pt (IV). Dies lässt darauf schließen, dass die Desorption von Pt (II) weniger reversibel ist als die Desorption von Pt (IV). Die Desorptionskoeffizienten nehmen in der Reihenfolge ab:



Sie sind in der Tabelle 29 dargestellt. Das Verhalten der Pt-Spezies in dem gleichen Feststoff bei höherem pH-Wert (pH 7,4) unterscheiden sich deutlich vom Verhalten der Pt-Spezies bei pH 5,5 (Abbildung 13). Durch die Änderung des pH-Wertes unterscheidet sich deutlich die Position der Isothermen sowie auch die insgesamt sorbierte Menge von PGE. Die Sorptionskoeffizienten  $K_S$  bei pH 7,4 sind eine Größenordnung kleiner als die  $K_S$ -Werte bei pH 5,5 und nehmen in der Reihenfolge zu:



Es war keine Änderung der Reihenfolge der Desorption bei pH 7,4 zu beobachten. Die  $K_D$ -Werte bei pH 7,4 nehmen in derselben Reihenfolge zu wie die  $K_S$ -Werte.

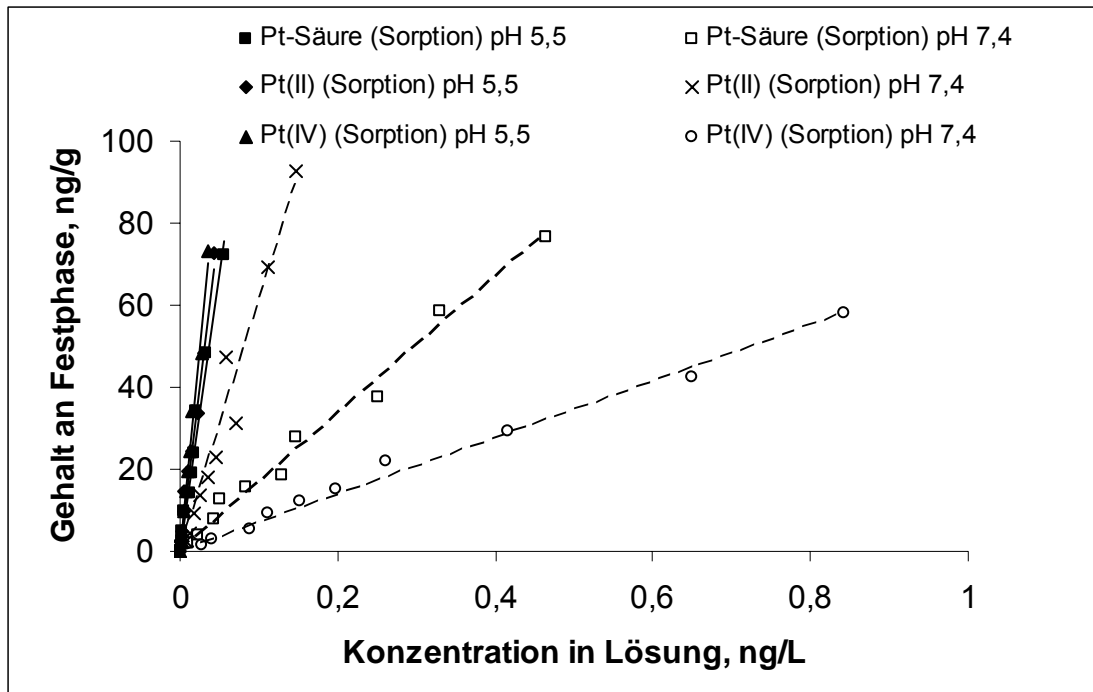


Abbildung 13 Sorption von Pt-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5 (Pufferlösung) und 7,4 (Ruhrwasser)

Es wurde festgestellt, dass bei pH 5,5 etwa 96 bis 98% von Pt im System aus der flüssigen Phase durch die Sorption, ohne Rücksicht auf die Spezies, entfernt wurden. Nur ein geringer Anteil (von 2-4%) des sorbierten Platins kann wieder in die Flüssigphase mobilisiert werden (s. Tabelle 30 im Anhang). Im Gegensatz dazu sind die ermittelten Werte der insgesamt sorbierten Pt-Menge bei pH 7,4 beträchtlich kleiner. Von  $K_2PtCl_4$  (Pt II) sind 93% sorbiert und nur 7% desorbiert worden. Unter ansonsten identischen Verhältnissen, wie im Versuch bei pH 5,5, sind die an Kaolinit sorbierten Anteile von Pt(IV) bei pH 7,4 wesentlich kleiner (58 – 77%). Ein großer Anteil von (19 – 34%) wurde durch die Desorption wieder mobilisiert (Tabelle 29).

#### Pd-Spezies

Zur Beschreibung der Sorption von Pd-Spezies wurde ein linearer Ansatz nach Henry gewählt.

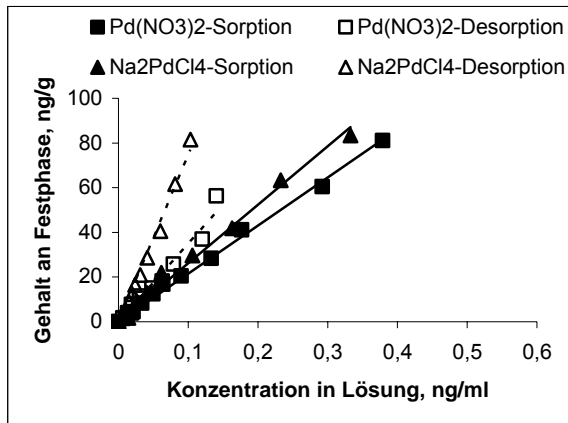


Abbildung 14 Sorption-, Desorption von Pd-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5

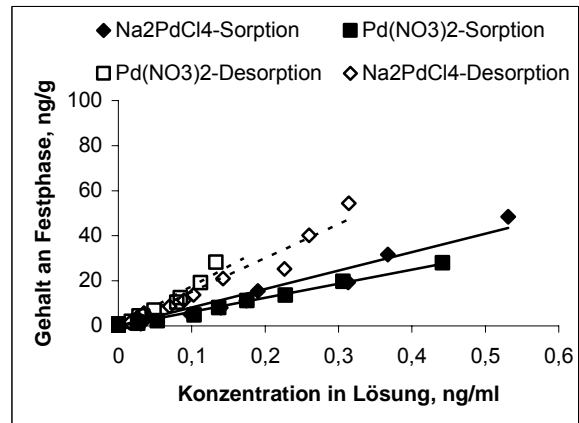


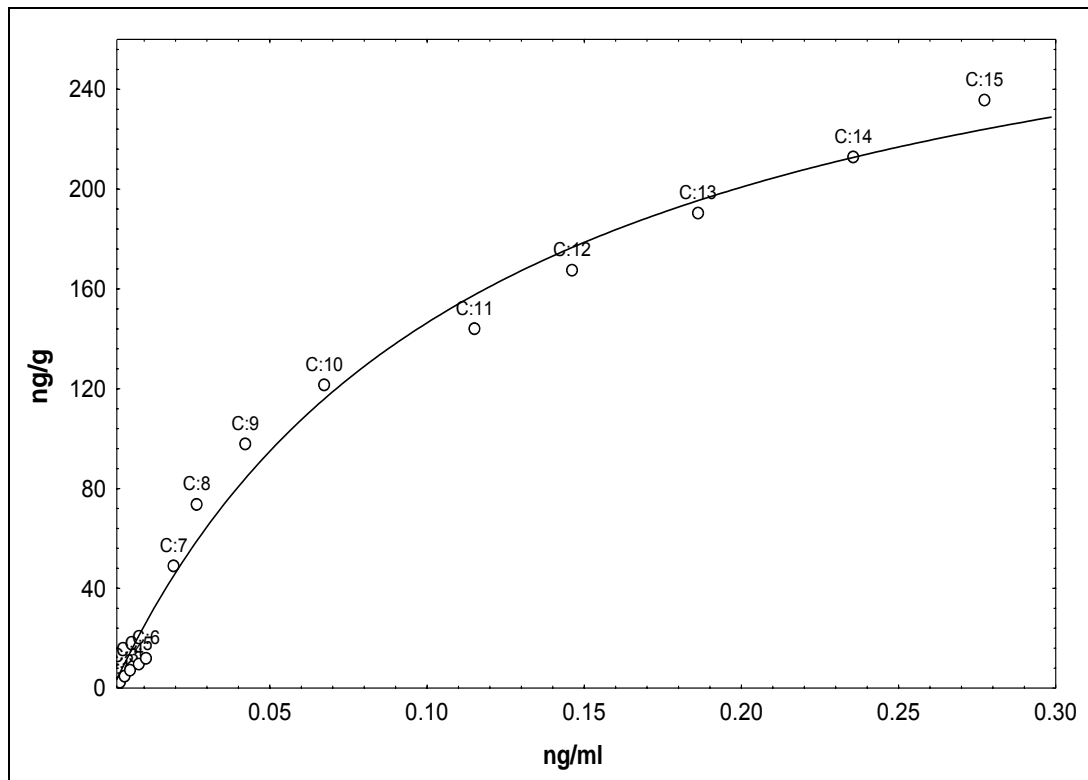
Abbildung 15 Sorption-, Desorption von Pd-Spezies an Kaolinit bei pH 7,4

Bei pH 5,5 sind die Sorptionsisothermen für die beide Pd-Spezies fast identisch (Abbildung 14 und Abbildung 15). Im Desorptions-Experiment bei pH 5,5 wurden jedoch beträchtliche Unterschiede zwischen  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  und  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  beobachtet. Der Desorptionskoeffizient  $K_D$  von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  bei pH 5,5 ist zweimal höher als  $K_D$  von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (Tabelle 29). Ein großer Anteil (81-85%) von beiden Spezies wurden aus der flüssigen Phase durch die Sorption an Kaolinit entfernt und nur 21-37% des sorbierten Anteil wurden durch die Desorption wieder mobilisiert (Tabelle 29).

Die Verteilung der Pd-Spezies zwischen Lösung und Festphase im Batch-Experiment lässt bei einem pH-Wert der eingesetzten Lösungen von pH 7,4 einen deutlichen Unterschied zum Sorptionsverhalten der Pd-Spezies bei pH 5,5 erkennen. Die ermittelten Sorptionskoeffizienten sind deutlich niedriger, als  $K_S$  bei pH 5,5. Die Anteile des bei pH 7,4 sorbierten Palladiums sind beträchtlich höher als bei pH 5,5 (46-69%). Die  $K_S$  und  $K_D$ -Werte von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  und  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  sind jeweils fast identisch (Tabelle 29).

### Rh-Spezies

Im Gegensatz zu Platin und Palladium konnte die Sorption von Rh-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5 nicht durch eine lineare Isotherme beschrieben werden.



**Abbildung 16 Sorption von  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  an Kaolinit bei pH 5,5**

Während des ersten Versuchs, der im Konzentrationsbereich bis 2000 ng/L durchgeführt wurde, wurden Ergebnisse ermittelt, an die keine Anpassung einer Isothermen für die Beschreibung der Sorption möglich war. Aus diesem Grund wurde die Konzentrationsserie im Sorptionsexperiment bis zu einer maximalen Konzentration von 5000 ng/L erweitert. Eine bessere Kurvenanpassung wurde durch die Langmuir-Isotherme (Abbildung 16) erreicht. Die Sorptionskapazität (nach der Ableitung der Langmuir-Isotherme) wurde auf 319 ng/g abgeschätzt.

Bei pH 7,4 wurden während der Sorption von fast 99,9% der gesamten Rh-Konzentration aus der Lösungsphase entfernt. Da die restlichen Rh-Konzentrationen in der Lösung nach der Sorption nah an der Bestimmungsgrenze lagen, war die mathematische Anpassung an Isothermen-Gleichungen nicht möglich. Im Desorptionsexperiment wurde beobachtet, dass nur 0,2% des sorbierten Rhodiums in die flüssige Phase wieder mobilisiert werden können.

Zusammenfassend kann die Sorption und die Desorption von Platingruppenelementen an dem einfachen Modellsystem Kaolinit/Wasser folgendermaßen beschrieben werden: In allen Fällen war die Sorption unter schwach sauren Bedingungen (pH 5,5) beträchtlich höher als unter schwach alkalischen Bedingungen (pH 7,4). Zusätzlich war der desorbierte Anteil bei pH 5,5 wesentlich kleiner als bei pH 7,4. Offensichtlich begünstigen schwach saure Bedingungen die Sorption von PGE an Tonmineralen und eine Remobilisierung ist in geringerem Maße möglich als unter neutralen (bzw. leichtalkalischen) Bedingungen. In Bezug auf Sorptionskoeffizienten und die sorbierten Anteile wurde die folgende Sorptionsordnung beobachtet:

$$\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd}$$

Das bedeutet, dass die Sorption von Rh am höchsten war. Palladium wird als das mobilste Element im System Kaolinit-Wasser betrachtet, wohingegen, wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass Rhodium effektiv sorbiert und kaum in die Lösungsphase remobilisiert werden kann.

Im untersuchten Konzentrationsbereich bis 2000 ng/L zeigten Platin und Palladium ein lineares Sorptionsverhalten.

### **5.2.2. Sorption von PGE an realen Bodenmaterialien**

Platinmetallionen können durch verschiedene Mechanismen in der Bodenmatrix festgehalten werden. Dazu zählen die Sorption an anorganische und organische Bodenbestandteile, die Ionenbindung an negativ geladene Tone, Fe-, Mn- und Al-Hydroxide oder funktionelle Gruppen der Huminstoffe, die Einlagerung in Hohlräume des Bodennetzwerks und die Ausfällung von Metallsalzen bzw. -Verbindungen, wenn deren Löslichkeitsprodukt in der Bodenlösung überschritten wird [89].

Der pH-Wert hat einen wesentlichen Einfluss auf das Verhalten der zu untersuchenden Metalle. Schwach alkalische pH-Werte fördern in der Regel die Mobilität organischer Substanzen. Saure Böden haben daher ein höheres Sorptionspotential für organische Schadstoffe als neutrale oder schwach



alkalische Böden [85]. Viele Metalle werden im Gegensatz dazu in Böden unter sauren Bedingungen deutlich leichter verlagert als unter neutralen bis alkalischen Bedingungen.

In dieser Arbeit wurde zur Untersuchung der Sorption von PGE an Böden ein Sorptionsverfahren mit einer Reaktionszeit von 48 Stunden bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 50:1 verwendet. Die Festphase wurde nach der Sorption einem Desorptionsversuch mit PGE-freier Lösung unterzogen.

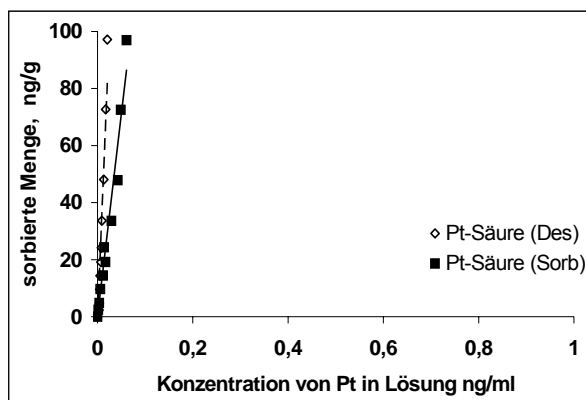


Abbildung 17 Sorption und Desorption von  $H_2PtCl_6$  an BvCv-Material

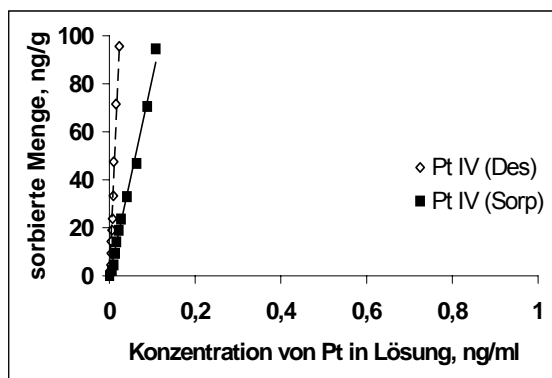


Abbildung 19 Sorption und Desorption von  $K_2PtCl_6$  an BvCv-Material

### Platinspezies

Mit drei Platinspezies ( $H_2PtCl_6$ ,  $K_2PtCl_4$  und  $K_2PtCl_6$ ) wurden Adsorptions- und Desorptionsversuche an ausgewählten Bodenhorizonten (BvCv, Ah, Oh und

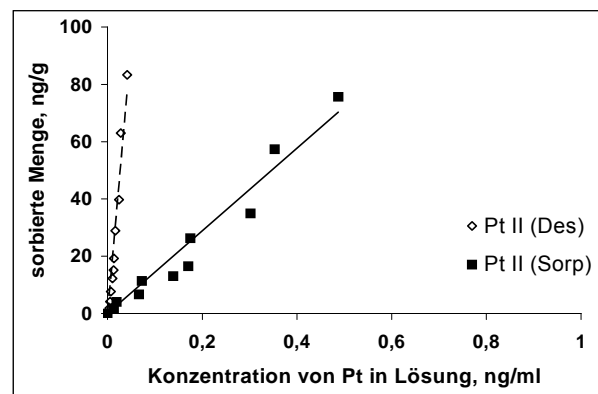


Abbildung 18 Sorption und Desorption von  $K_2PtCl_4$  an BvCv-Material

Die Sorption an BvCv-Material wurde bei dem sich in der Bodensuspension einstellenden pH von 5,0 durchgeführt. Die in dieser Arbeit ermittelten Sorptions- und Desorptionsisothermen wurden gut mit Hilfe der linearen Henrygleichung beschrieben.

Moor) mit einer Metallkonzentration bis 20µg/l durchgeführt. Höhere PGE-Konzentrationen wurden in Deutschland in stark belasteten Gewässern und Abwässern nicht gefunden [31].

Die Korrelationskoeffizienten sind größer 0,9. Es wurde keine Limitierung der Sorption festgestellt. Die Reproduzierbarkeit wurde durch drei parallel laufenden Extraktionsversuchen überprüft. Die Ergebnisse werden als Mittelwerte dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Sorption der drei Pt-Spezies an BvCv-Material bei dem untersuchten pH von 5,0 deutlich unterscheidet (Abbildung 17 bis Abbildung 19). Es sind deutliche spezies-spezifische Unterschiede im Sorptionsverhalten von Pt(II) und Pt (IV) feststellbar. Die Sorption von  $H_2PtCl_6$  verläuft nahezu ähnlich wie die Sorption von  $K_2PtCl_6$ . Form und Position der Isothermen zueinander sind fast identisch. Beim Vergleich der drei Isothermen kann festgestellt werden, dass die Sorption von Pt(II) wesentlich geringer als die Sorption von beiden Pt(IV)-Spezies ist. Im Bezug auf den Sorptionskoeffizienten  $K_S$  und den sorbierten Anteil, wurde folgende Ordnung beobachtet:



Der Desorptionskoeffizient  $K_D$  liegt für  $K_2PtCl_6$  und  $H_2PtCl_6$  in der gleichem Ordnung  $\sim 4050$  ml/g und mehr als doppelt so hoch wie derjenige von  $K_2PtCl_4$ . Die insgesamt aus der Lösungsphase sorbierte Menge des Platins an BvCv-Material liegt bei 96% und nur ca.  $\sim 6\%$  des sorbierten Platins werden durch Desorption remobilisiert.

Die Sorption an Ah-Material wurde bei dem sich in der Bodensuspension entstellenden pH von 4,37 durchgeführt und im untersuchten Konzentrationsbereich wurde auch keine Limitierung der Sorption durch die Sorptionskapazität der untersuchten Festphasen ermittelt (Abbildung 20, bis Abbildung 22). Die ermittelten Sorptionskoeffizienten nehmen in der Reihenfolge ab:



Im Gegensatz zu den Sorptionskoeffizienten, die bei der Sorption der Pt-Spezies an BvCv-Material ermittelt wurden, sind die  $K_S$  am Ah-Material deutlich niedriger. Sie liegen bei  $\sim 90$  ml/g. Die Desorptionskoeffizienten der Pt-Spezies nehmen in derselben Reihenfolge ab. Den höchsten Desorptionskoeffizient im Ah zeigt  $K_2PtCl_4$ .

Die Berechnung des Anteils der sorbierten Pt-Spezies zeigt, dass etwa 60% der Platinkonzentration aus der flüssigen Phase durch die Sorption entfernt wurden. Hier sind aber die remobilisierbaren Pt-Anteile mit 13-32% deutlich höher als im BvCv (Tabelle 49).

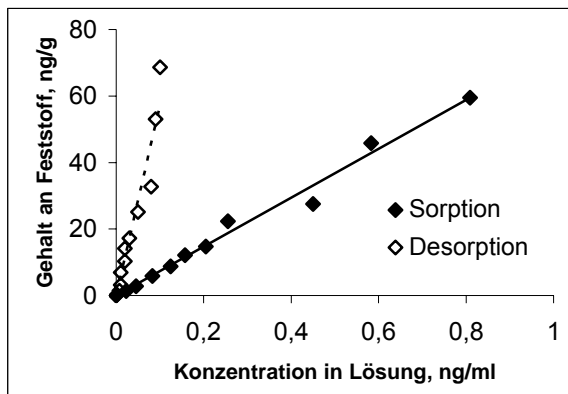


Abbildung 20 Sorption und Desorption von  $H_2PtCl_6$  an Ah-Horizont

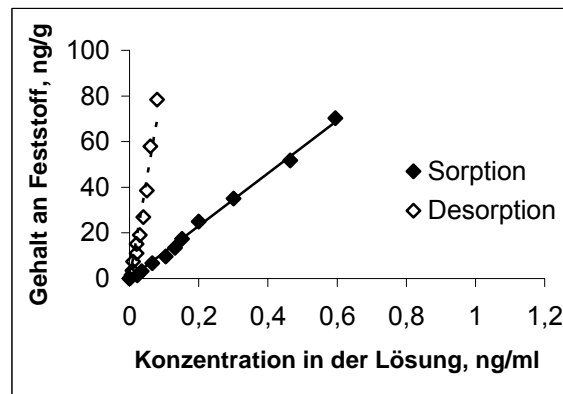


Abbildung 21 Sorption und Desorption von  $K_2PtCl_4$  an Ah-Horizont

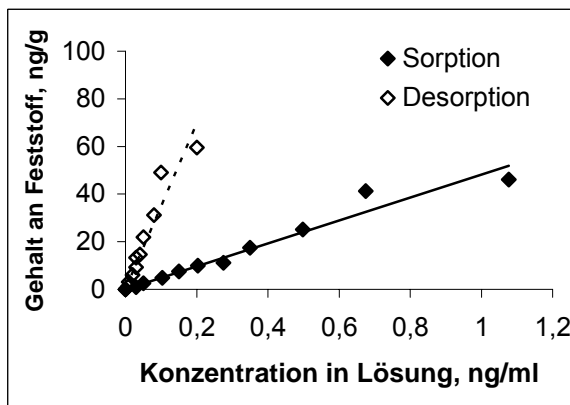


Abbildung 22 Sorption und Desorption von  $K_2PtCl_6$  an Ah-Horizont

Im Falle des Sorptionsexperimentes an Oh-Material bei pH 4,1 können nur geringe Unterschiede zur Sorption von Pt am Ah-Material festgestellt werden (Abbildung 23 bis Abbildung 25).

Die Sorption und die Desorption des Platins kann auch hier durch lineare Sorptionsisothermen beschrieben werden. Über die ganze Konzentrationsreihe bis zu 2000 ng/L wurde keine Limitierung der Sorption beobachtet.

Im Versuch mit Oh-Bodenhorizont liegt der  $K_S$  von  $H_2PtCl_6$  in der gleichen Größenordnung wie der  $K_S$  von  $K_2PtCl_4$  (ca. 45 ml/g). Der Desorptionskoeffizient von  $K_2PtCl_4$  ist mehr als doppelt so hoch wie der  $K_D$  von beiden Pt(IV)-Verbindungen. Ein Anteil von 60% der Konzentration von Pt-Spezies wurde durch Sorption aus wässriger Phase entfernt und nur 13 bis 26% der sorbierten Menge sind durch Desorption remobilisierbar.

Die Sorption von Pt-Spezies an Moor-Horizont (pH 4,5) konnte auch mit Hilfe einer linearen Isotherme beschrieben werden (Abbildung 26, Abbildung 27 und Abbildung 28). Die Sorption der Pt-Spezies an Moor-Material (pH 4,5) ist beträchtlich höher, als die Sorption an Ah-(pH 4,4) und Oh-Horizonten (pH 4,1). Die Sorptionskoeffizienten nehmen in der Reihenfolge ab:



Die Desorptionskoeffizienten nehmen in derselben Ordnung zu und liegen um ein Vielfaches höher als die Sorptionskoeffizienten. Über 80% der eingesetzten Konzentration sind sorbiert. Nur die geringere Anteile von 10 bis 21% der sorbierten Menge können durch Desorption remobilisiert werden.

Palladium- und Rhodiumspezies.

Sorptionsverhalten von Palladium und Rhodium wurde sehr gut mit Hilfe Henry-Gleichung beschrieben (Abbildung 29 bis Abbildung 38). Die Korrelationskoeffizienten sind größer als 0,9. Über die ganze Konzentrationsspanne wurde keine Limitierung der Sorption beobachtet.

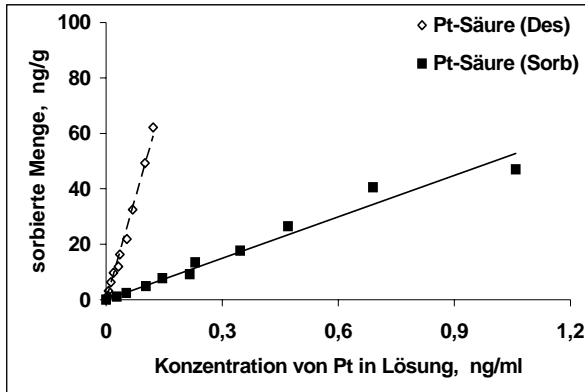


Abbildung 23 Sorption und Desorption von  $H_2PtCl_6$  an Oh-Horizont

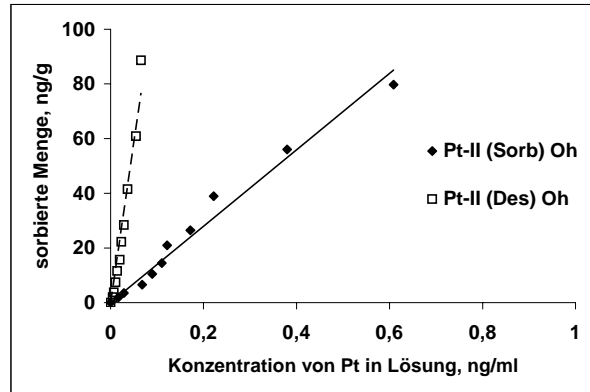


Abbildung 24 Sorption und Desorption von  $K_2PtCl_4$  an Oh-Horizont

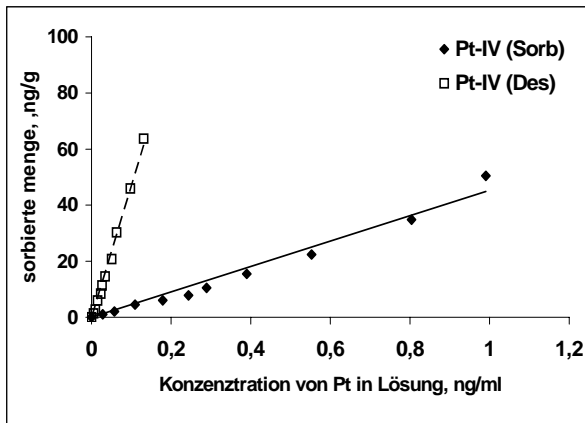


Abbildung 25 Sorption und Desorption von  $K_2PtCl_6$  an Oh-Horizont

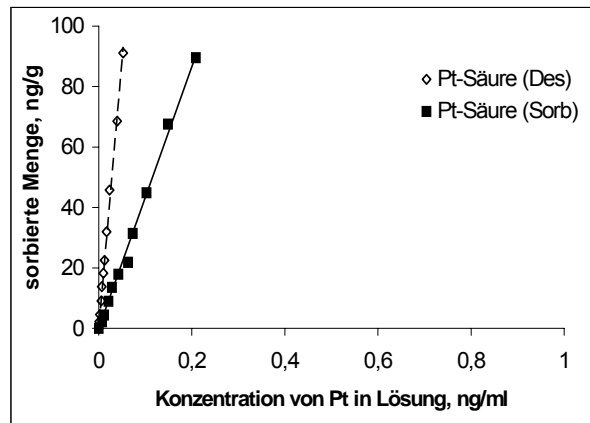


Abbildung 26 Sorption und Desorption von  $H_2PtCl_6$  an Moor-Horizont

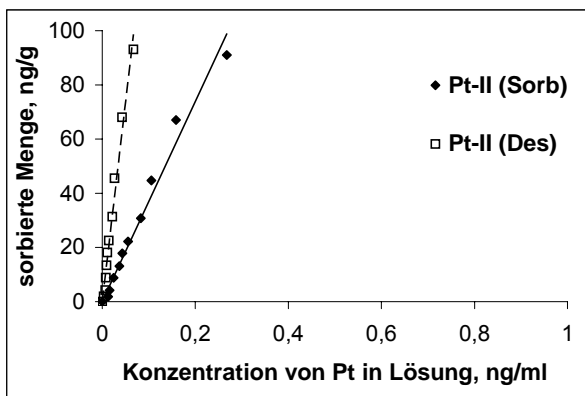


Abbildung 27 Sorption und Desorption von  $K_2PtCl_4$  an Moor-Horizont

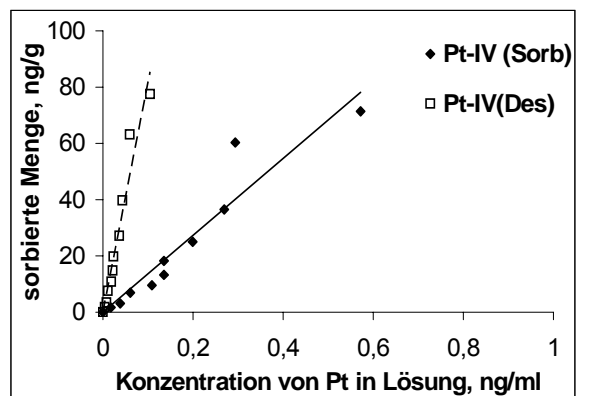


Abbildung 28 Sorption und Desorption von  $K_2PtCl_6$  an Moor-Horizont

Die Sorptionsisothermen der beiden Pd(II)-Spezies sind nahezu identisch und verlaufen synchron mit einem ähnlichen Anstieg der Konzentration von Pd in der Lösung. Die maximale Werte für  $Pd(NO_3)_2$  und  $Na_2PdCl_4$  liegen in der Größenordnung von 9000 bis 10000 ml/g (Tabelle 49).

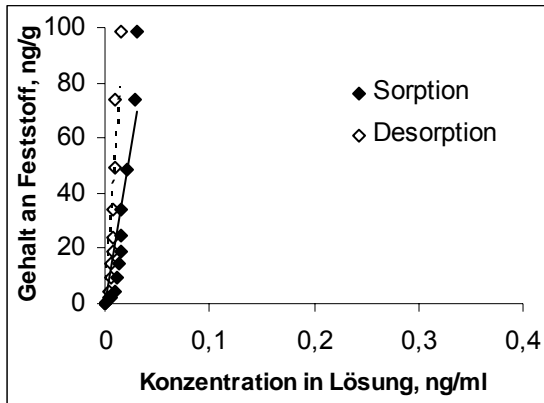


Abbildung 29 Sorption und Desorption von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  an BvCv-Material bei pH 5,0

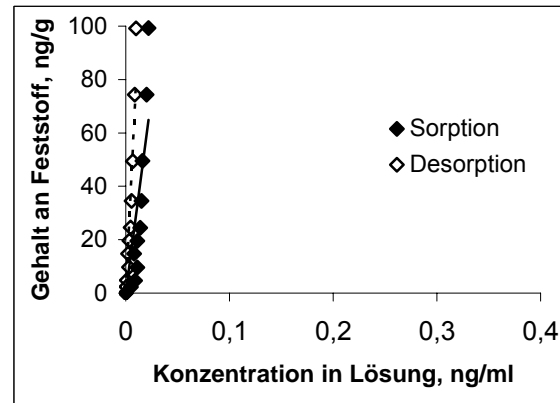


Abbildung 30 Sorption und Desorption von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  an BvCv-Material bei pH 5,0

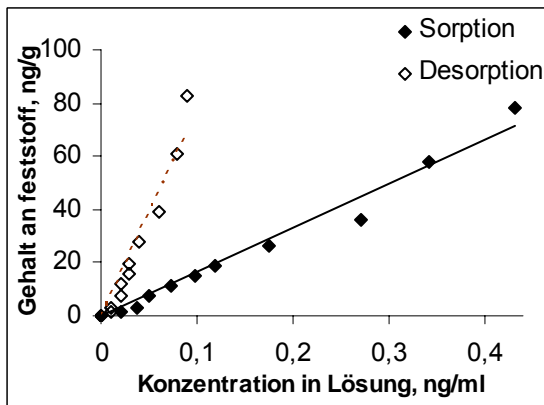


Abbildung 31 Sorption und Desorption von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  an Ah-Material bei pH 4,37

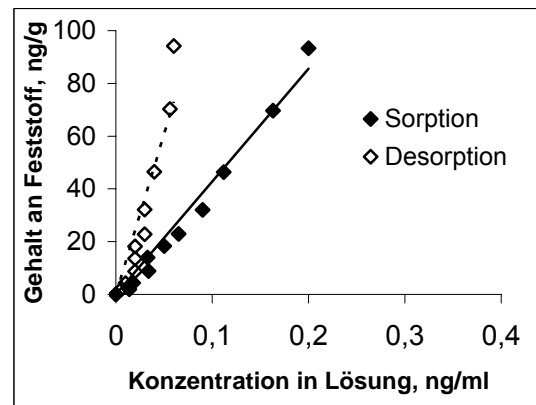


Abbildung 32 Sorption und Desorption von  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  an Ah-Material bei pH 4,37

Bei pH 5,0 wurde eine maximale Sorption von Palladium beobachtet. Es wurden ~90% der Pd- bzw. Rh-Konzentration aus der Lösung an der Festphase fast irreversibel sorbiert. Sorption in Ah- und Oh-Materialien, die niedrigere pH-Werte aufweisen, sind wesentlich geringer als in BvCv. Die gesamt sorbierte Menge an diesen Horizonten sind 50-60%. Die Sorptionskoeffizienten liegen in der Größenordnung von 300-400 ml/g.

Die Sorption von Rhodium wurde auch mit Hilfe der Henry-Gleichung beschrieben. Die maximale Sorption wurde für Rh an BvCv-Material bei pH 5,0 festgestellt (Abbildung 35 bis Abbildung 38). Bei diesem pH ist die Sorption von Rh fast irreversibel. Die ermittelte  $K_S$ -Werte sind sehr groß und liegen in der Größenordnung von 18000 ml/g. Die  $K_D$ -Werte liegen bei 36000 ml/g. Die

geringste Sorption wurde an Oh-Material beobachtet. An diesem Material wurden ca. 80% der gesamten Konzentration von Rh sorbiert. Die desorbierte Rh-Anteile von Oh-Material sind größer. Sie sind zwanzigmal höher als die desorbierten Rh-Anteile von BvCv-Material. In Abbildung 39 werden die pH(H<sub>2</sub>O)-Werte für die 4 untersuchten Bodenhorizonte dargestellt.

Die Variabilität des pH-Wertes ist relativ gering, aber die Verteilung der PGE-Spezies ist sehr verschieden. Die Auswertung der Lösungskonzentration zeigt, dass bei abnehmenden pH-Werten die Konzentration in der Lösungsphase ansteigt. Bei höherem pH im Bereich von 4,5 bis 5,0 ist die Sorption beträchtlich höher und weniger gut reversibel.

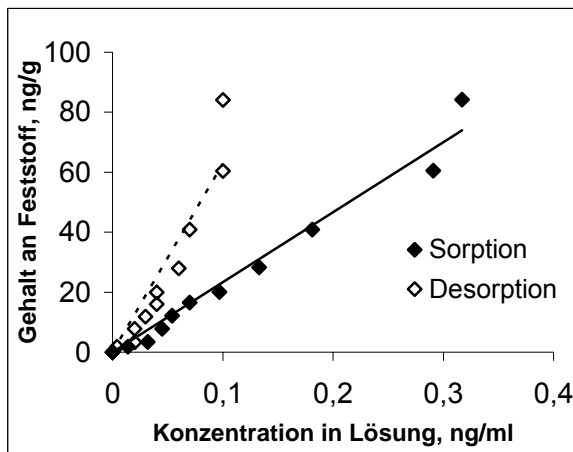


Abbildung 33 Sorption und Desorption von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> an Oh-Material bei pH 4,1

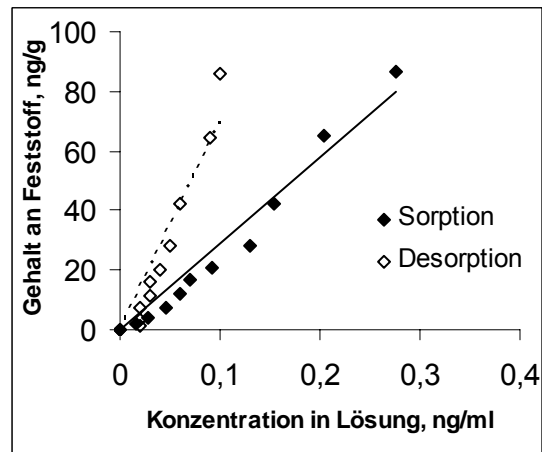


Abbildung 34 Sorption und Desorption von Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> an Oh-Material bei pH 4,1

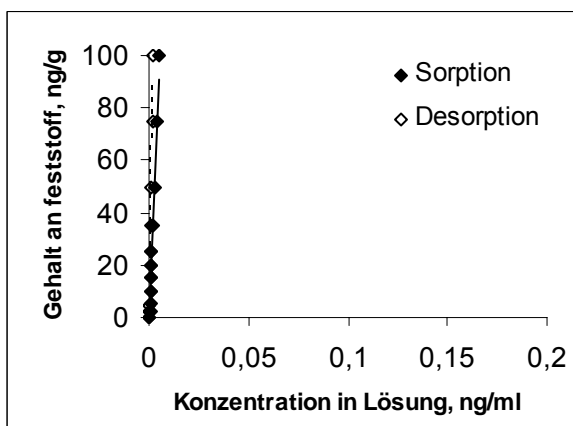


Abbildung 35 Sorption und Desorption von Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an BvCv-Material bei pH 5,0

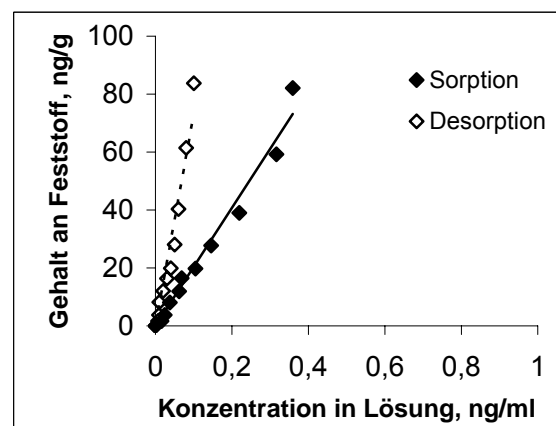


Abbildung 36 Sorption und Desorption von Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> an Ah-Material bei pH 4,4

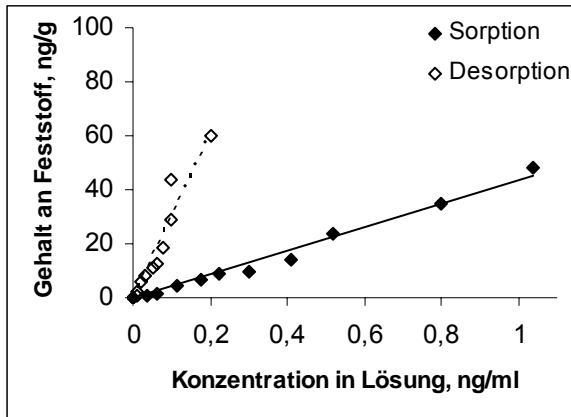


Abbildung 37 Sorption und Desorption von  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  an Oh-Material bei pH 4,1

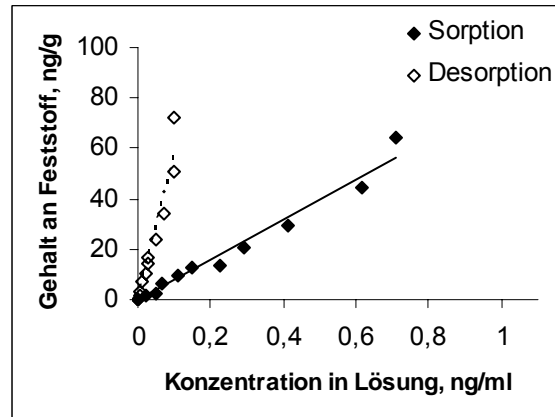


Abbildung 38 Sorption und Desorption von  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  an Moor-Material bei pH 4,5

Nur von 4 bis 8% der sorbierten PGE-Konzentration können remobilisiert werden. Die Sorptionsverhalten von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  im untersuchten Bodenmaterialien zeigen fast keine Unterschiede.

In Bezug auf  $K_S$  wurde die folgende Sorptionsordnung festgestellt:

$$\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}.$$

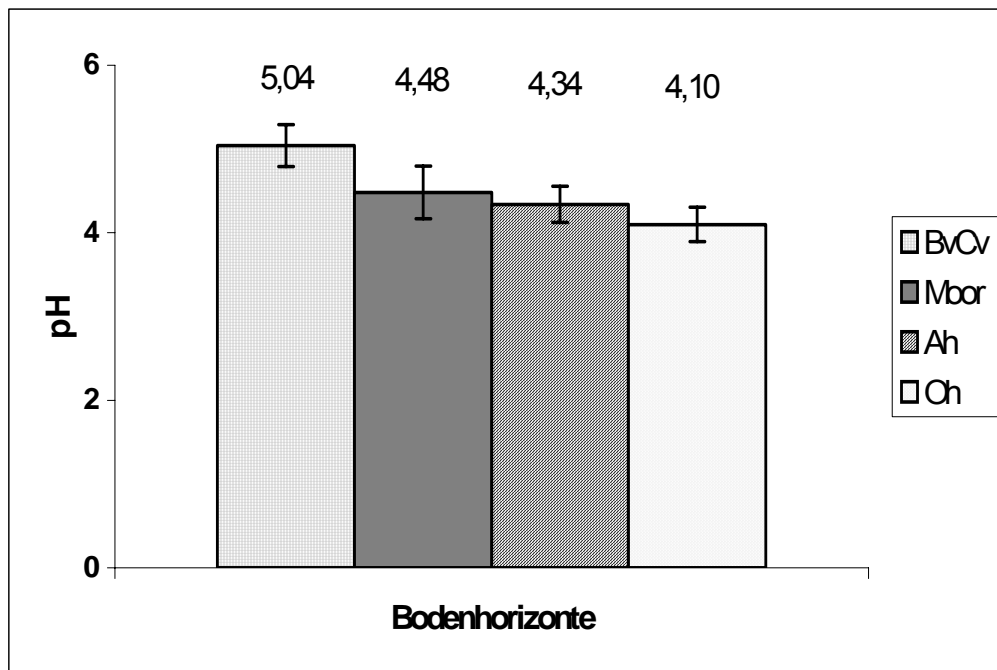


Abbildung 39 Ermittelte  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ -Werte für BvCv-, Ah-, Oh- und Moor-Horizonten



Aus den bisherigen Ergebnissen deutet sich eine Korrelation zwischen Mobilität und pH-Wert des Bodenmaterials an: je niedriger der pH-Wert ist, desto höher ist die Mobilität (d.h. geringere Sorption bzw. leichtere Desorption) [51]. In den Oberbodenhorizonten mit niedrigem pH ist die PGE-Mobilität dort auch am höchsten. Die höchste Sorption für alle drei PGE-Spezies tritt in den Proben des BvCv-Horizontes auf, der den höchsten pH-Wert aufweist. Eine leichtere Remobilisierung sowie wesentlich geringe Sorption zeigen PGE-Spezies im Material aus dem Ah- und Oh-Horizont.

Die Batch-Versuche mit unterschiedlichen Bodenhorizonten sowohl überwiegend mineralischer als auch organischer Zusammensetzung zeigten, dass sowohl die mineralische Komponente z.B. Tonminerale/Eisenoxide als auch die organische Substanz wichtige Sorbenten für die PGE-Spezies sind. Inwieweit die oben dargestellten pH-Unterschiede zwischen den untersuchten Bodenmaterialien oder die Unterschiede in der Zusammensetzung der Festphasen für die beobachteten Unterschiede in der Sorption von PGE verantwortlich sind, kann mit dem beschriebenen Ergebnissen nicht abschließend geklärt werden. Zur Untersuchung des pH-Einflusses auf die beschriebenen Ergebnisse wurde der nachfolgend beschriebene Versuch durchgeführt.

### **5.2.3. pH-Änderung**

Um festzustellen, ob es wirklich eine Wirkung von der pH-Änderung der Lösung auf die Sorptionsverhalten der PGE gibt oder diese von anderen Parametern abhängig ist, wurden die Ah-, BvCv-Bodenhorizonte und 2 Platinspezies untersucht. Der  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  des Ah-Horizontes liegt bei 4,37. Der  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  des BvCv-Horizontes liegt bei 5,0.

Für den oben beschriebenen Zweck wurde die Suspension des BvCv-Materials auf den  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$  des Ah-Horizonts eingestellt, die Suspension des

Ah-Materials auf den pH(H<sub>2</sub>O) des BvCv-Materials. Unter diesen veränderten pH-Bedingungen wurden mit beiden Materialien erneut Sorptionsversuche durchgeführt.

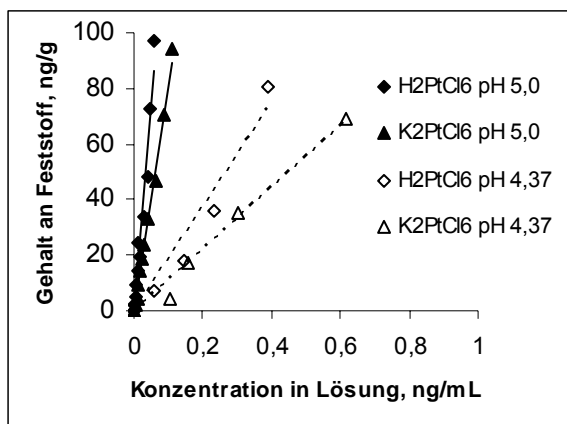
Abbildung 40 und Abbildung 43 zeigen die Abhängigkeit der Pt-Sorption von der Variabilität des pH-Wertes.

#### Ah-Material

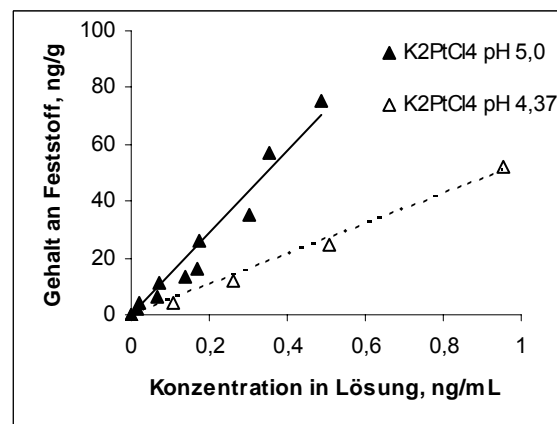
Erhöht man den pH-Wert der eingesetzten Lösungen von 4,37 bis 5,0 so findet man in der Verteilung der Platinspezies deutliche Unterschiede (Abbildung 40).

Die Sorption der Pt(IV)-Verbindung nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Durch die Änderung des pH-Wertes unterscheiden sich die Position der Isothermen zueinander. Die Erhöhung des pH-Wertes des Oberbodens auf 5,0 führte immer zu einer niedrigen Lösungskonzentration von Platinspezies.

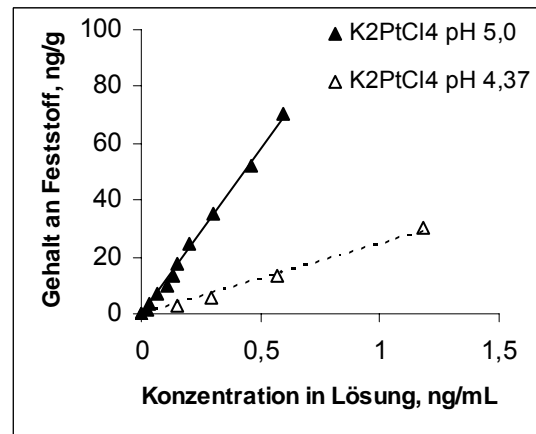
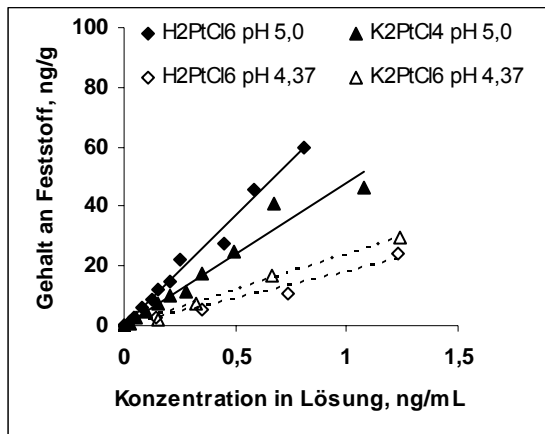
Die  $K_S$ -Werte, die bei der Untersuchung der Sorption von Pt (IV) an Ah-Material bei der Erhöhung des pH-Wertes durch eine entsprechende Zugabe von Pufferlösung ermittelt wurden, sind höher und liegen in der Größenordnung von 1400 ml/g. Die  $K_S$ -Werte bei original-pH liegen in der Größenordnung von 70 ml/g.



**Abbildung 40 Sorption von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> an Ah-Material bei pH 5,0 und 4,37**



**Abbildung 41 Sorption von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> an BvCv-Material bei pH 5,0 und 4,37**



**Abbildung 42 Sorption von  $H_2PtCl_6$  und  $K_2PtCl_6$  an BvCv-Material bei pH 4,37 und 5,0** **Abbildung 43 Sorption von  $K_2PtCl_4$  an Ah-Material bei pH 4,37 und 5,0**

Die Sorptionsverhalten von Pt(IV) als  $H_2PtCl_6$  und  $K_2PtCl_6$  an Ah-Material bei pH 5,0 unterscheiden sich fast nicht (Abbildung 40). Ein direkter Vergleich der Sorptionsisothermen der untersuchten Pt-Spezies zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen der Sorption von Pt (IV) und Pt (II). Die Sorption von Pt (II) ist weniger ausgeprägt als die Sorption von Pt(IV). Die ermittelten  $K_S$ -Werte von Pt(II) bei pH 5,0 betragen nur ca. 10% der  $K_S$ -Werte von Pt(IV) bei gleichem pH.

#### BvCv-Material

Die Ergebnisse von der Untersuchung der Sorption von Pt-Spezies an BvCv-Material bei der pH-Änderung zeigen ein ähnliches Bild wie bei der Sorption von Pt-Spezies an Ah-Material, nur die Sorption von Pt-Verbindungen an diesem Material ist nicht so stark ausgeprägt wie an Ah-Material. Offensichtlich spielen bei der Sorption auch die Eigenschaften des Feststoffes eine Rolle. Die Absenkung des pH-Wertes von 5,0 bis 4,37 führte immer zur Verringerung der Sorption von Pt (Abbildung 41 und Abbildung 42).

An BvCv-Material wurde Pt(II) besser sorbiert als Pt(IV). Die  $K_S$ -Werte für Pt (II) bei pH 4,37 sind doppelt so hoch wie für Pt(IV) und liegen in der Größenordnung von 25 ml/g.

Die in diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse machen deutlich, dass die pH-Änderung einen deutlichen Einfluss auf die Sorption von PGE hat und bei beiden Materialien in die gleiche Richtung wirkt.

#### **5.2.4. Änderung der Ionenstärke**

Zur Beurteilung der Mobilität von PGE in Böden und aquatischen Sedimenten müssen quantitative Erkenntnisse über Sorptions- und Desorptionsprozesse sowie die relevanten Einflussfaktoren vorliegen. Die Wirkung der Ionenstärke auf die Mobilität der Platinmetalle wurde bisher nicht untersucht.

In der Natur gibt es eine Vielzahl von Kompartimenten, für die starke Schwankungen der Ionenstärke durch einen anthropogenen Eintrag charakteristisch sind. Ein typisches Beispiel ist, dass bei der Verwendung von Streusalz im Winter der straßennahe Boden oder die Sedimente in Regenrückhaltebecken von Autobahnen temporär mit Wasser extrem hoher Salzkonzentration belastet werden. Ob diese extremen Schwankungen in der Ionenstärke von Strassenablauf und Sickerwasser einen Einfluss auf die Sorption bzw. Mobilität von PGE haben, ist bisher noch nicht bekannt.

Ziel dieses Versuchs ist, die Verteilung von PGE zwischen der Festphase und der Lösungsphase bei der Variation der Ionenstärke innerhalb realitätsnaher Grenzen zu untersuchen. Da die Ionenstärke der Lösung in den Bodenproben ohne Salzzugabe sehr klein ist, kann die Ionenstärke der Lösung für BvCv-, Ah- und Oh-Bodenextrakten praktisch als 0 angesehen werden.

Sorption

Platin und NaCl

Bei Material aus dem BvCv-Bodenhorizont beeinflusst eine Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von NaCl von 0 bis 0,01 sehr stark die Sorption

von Pt(IV) (Abbildung 44). Aus den Messergebnissen wird es schon ersichtlich, dass Pt(IV) die höchste Sorption an BvCv-Material bei der Versuchsvariante ohne NaCl-Zugabe aufweist. Die Erhöhung durch NaCl-Zugabe der Ionenstärke auf 0,01 führte zu einer starken Verringerung der Sorption von Pt(IV). Die ermittelten  $K_S$ -Werte bei einer Ionenstärke von 0 liegen um Faktor 10 höher als die ermittelten  $K_S$ -Werte bei einer Ionenstärke von 0,01 (Tabelle 13).

Für Pt(II) wurde auch eine Verringerung der Sorption beobachtet, aber sie war nicht so stark ausgeprägt wie für Pt(IV). Die maximale Sorption an BvCv-Material wurde auch für Pt(II) bei einer Ionenstärke von 0 festgestellt. Bei einer Erhöhung der Ionenstärke durch Zugabe von NaCl wird das Bindungsverhalten von Platinspezies auch am Ah-Material beeinträchtigt, aber der beobachtete Effekt ist nicht so extrem stark ausgeprägt wie bei der Sorption von Pt(IV) an BvCv-Material. Schon bei einer geringen Erhöhung der Ionenstärke wird ein deutlicher Effekt auf die Sorption von  $H_2PtCl_6$  und  $K_2PtCl_4$  beobachtet (Abbildung 46). Bei der niedrigsten Stufe der Ionenstärke (Erhöhung der Ionenstärke auf 0,01) sinken die Sorptionskoeffizienten für Pt(II) und Pt(IV) am Ah-Material auf das Niveau ab, das für das BvCv-Material erst bei der höchsten Ionenstärke ermittelt wird (Tabelle 13).

Die Sorption von Pt-Spezies an Oh-Horizonten zeigt ein ganz anderes Bild (Abbildung 48). Eine Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von NaCl förderte die Sorption beider Pt-Spezies. Die maximalen  $K_S$ -Werte werden für Pt(II) bei einer Ionenstärke von 0,05, für Pt(IV) bei einer erhöhten Ionenstärke von 0,1 ermittelt (Tabelle 13). Die jeweiligen  $K_S$ -Werte liegen um Faktor 5 für Pt(IV) und um Faktor 2 für Pt(II) höher als die ermittelten Werte im Versuch ohne NaCl-Zugabe.

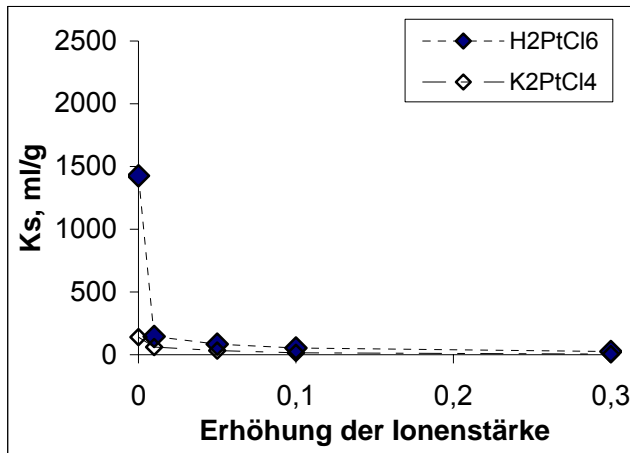


Abbildung 44 Einfluss von NaCl auf die Sorption von Platin-Spezies an BvCv-Material

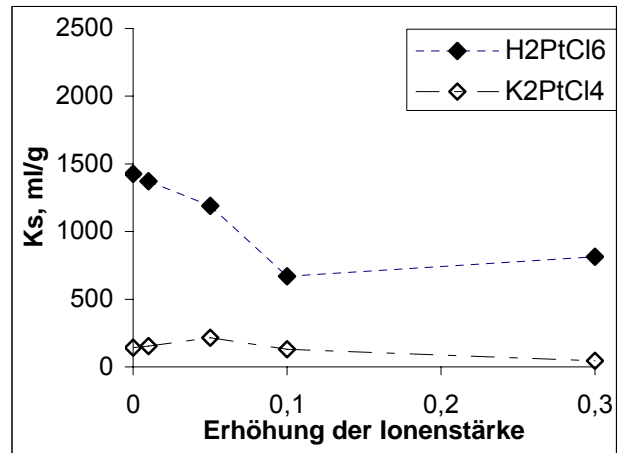


Abbildung 45 Einfluss von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  auf die Sorption von Platin-Spezies an BvCv-Material

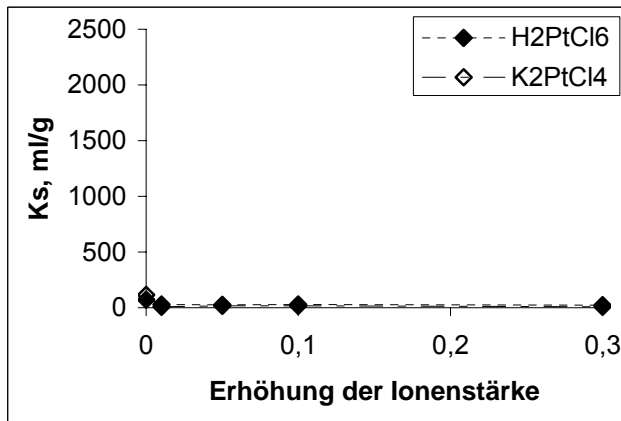


Abbildung 46 Einfluss von NaCl auf die Sorption von Platin-Spezies an Ah-Material

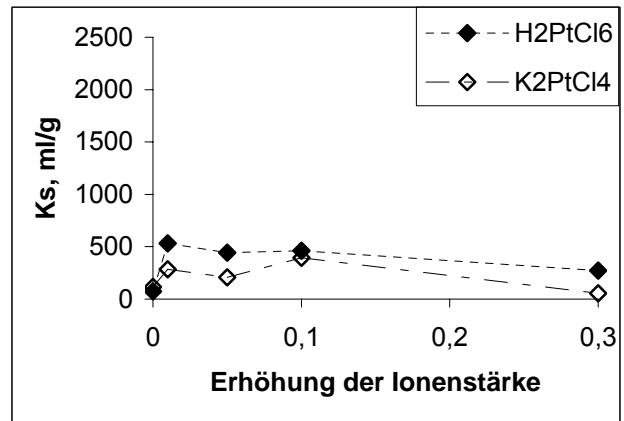


Abbildung 47 Einfluss von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  auf die Sorption von Platin-Spezies an Ah-Material

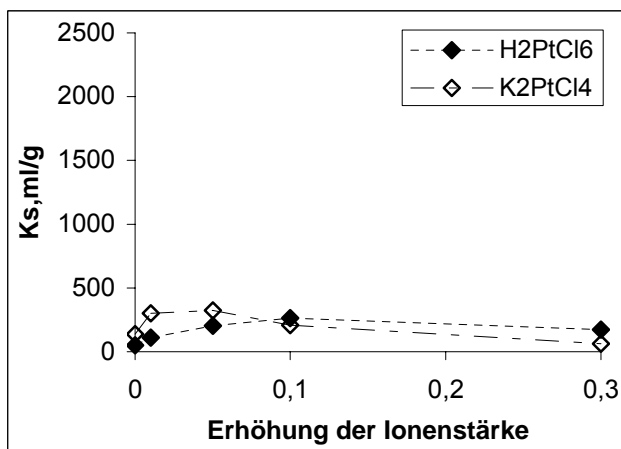


Abbildung 48 Einfluss von NaCl auf die Sorption von Platin-Spezies an Oh-Material

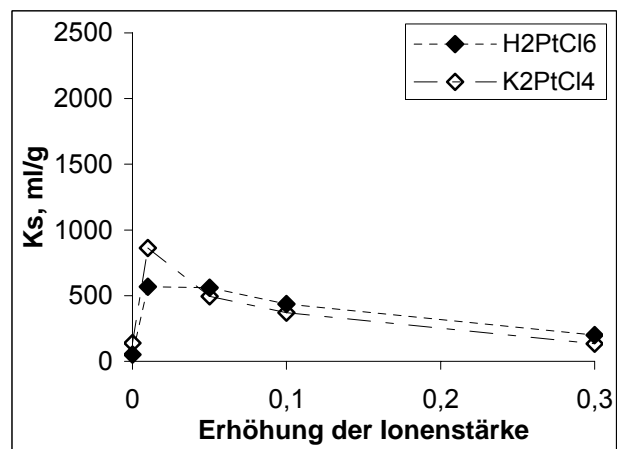


Abbildung 49 Einfluss von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  auf die Sorption von Platin-Spezies an Oh-Material

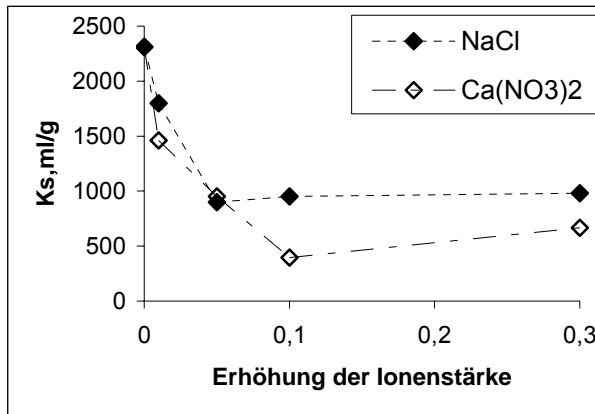


Abbildung 50 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Sorption von Palladium(II) an BvCv-Material

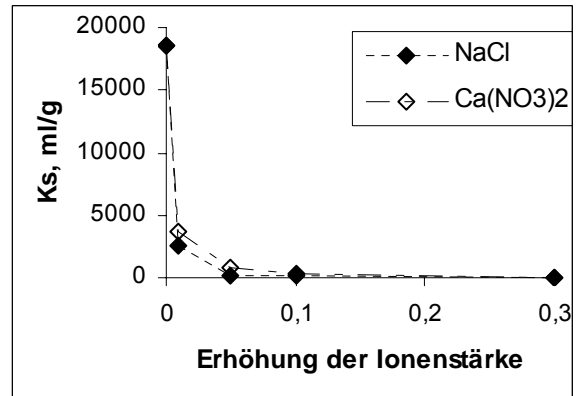


Abbildung 51 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Sorption von Rhodium(III) an BvCv-Material

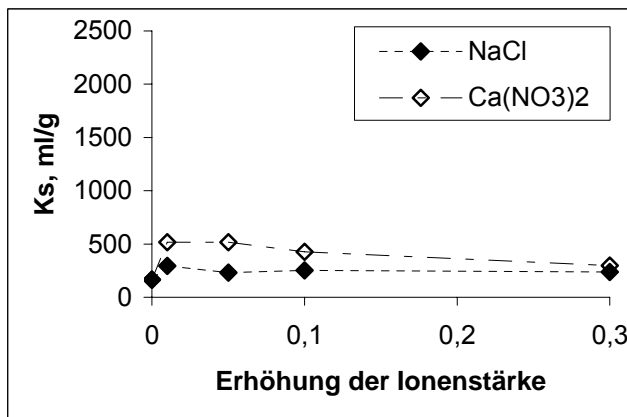


Abbildung 52 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Sorption von Palladium(II) an Ah-Material

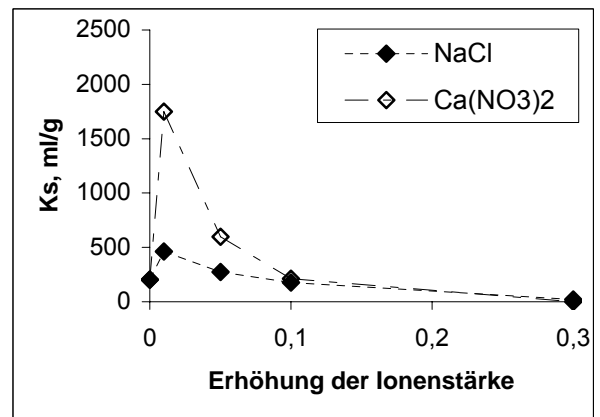


Abbildung 53 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Sorption von Rhodium(III) an Ah-Material

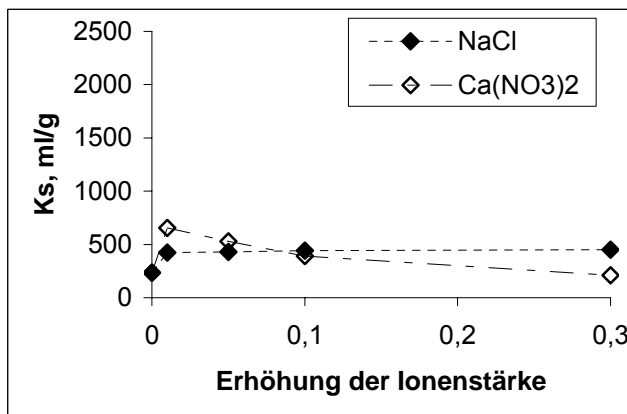


Abbildung 54 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Sorption von Palladium(II) an Oh-Material

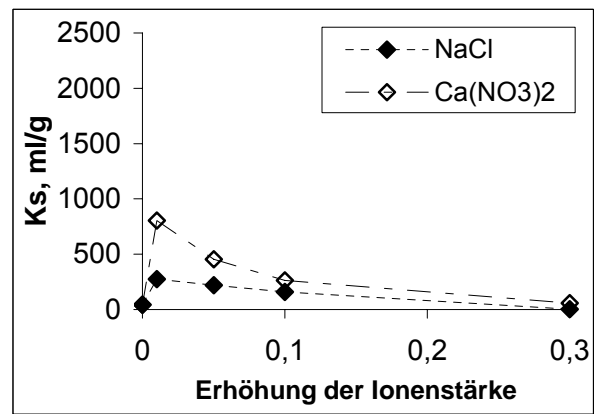


Abbildung 55 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Sorption von Rhodium(III) an Oh-Material

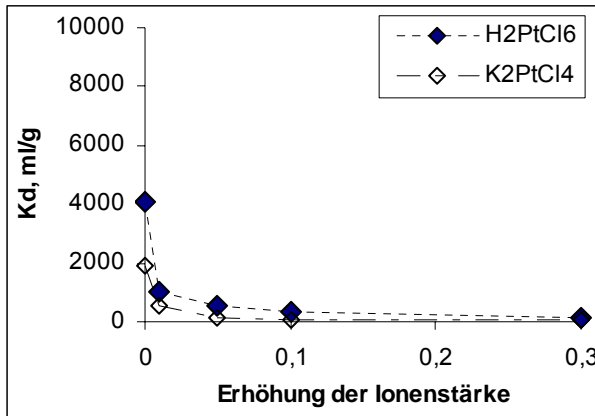


Abbildung 56 Einfluss von NaCl auf die Desorption von Platin-Spezies von BvCv-Material

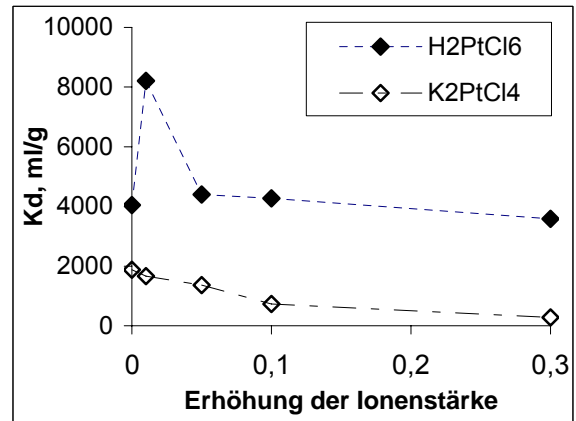


Abbildung 57 Einfluss von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  auf die Desorption von Platin-Spezies von BvCv-Material

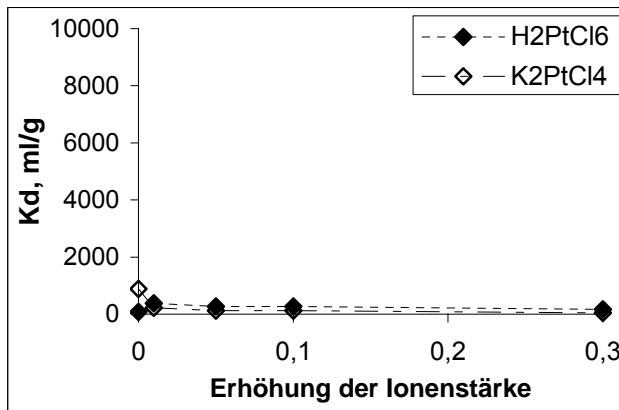


Abbildung 58 Einfluss von NaCl auf die Desorption von Platin-Spezies von Ah-Material

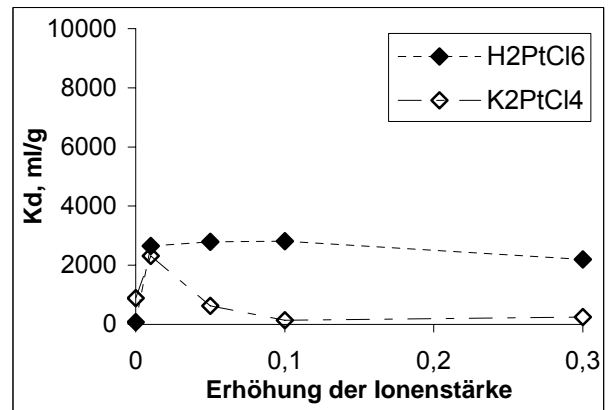


Abbildung 59 Einfluss von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  auf die Desorption von Platin-Spezies von Ah-Material

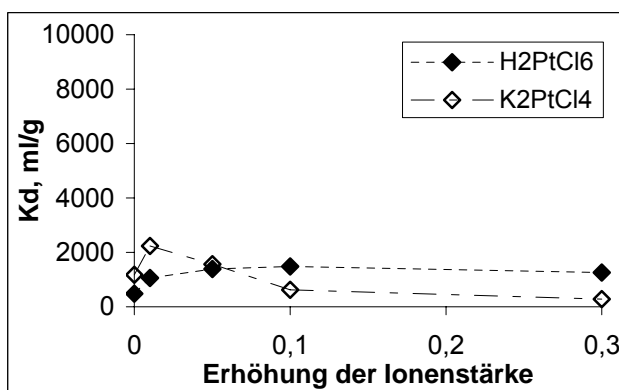


Abbildung 60 Einfluss von NaCl auf die Desorption von Platin-Spezies von Oh-Material

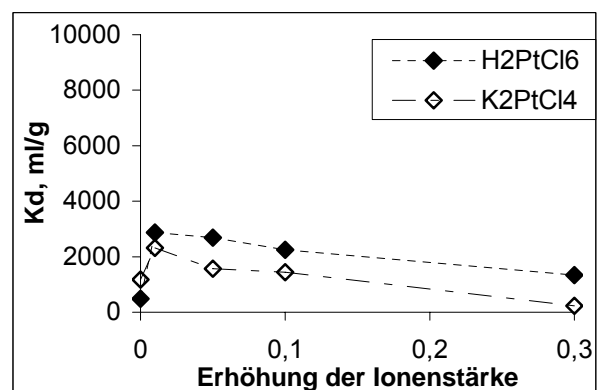


Abbildung 61 Einfluss von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  auf die Desorption von Platin-Spezies von Oh-Material



## Platin und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Analog zu den Versuchen mit NaCl wurde der Einfluss einer durch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  erhöhten Ionenstärke auf die Sorption von Pt-Spezies untersucht. Das Sorptionsverhalten von Pt-Spezies an ausgewählten Bodenhorizonten mit der Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  zeigt deutlich einige Unterschiede im Vergleich mit den Ergebnissen im Versuch mit NaCl-Zugabe.

An BvCv-Material wurde die Sorption von Pt(IV) bis zu einer Ionenstärke von 0,1 verringert (Abbildung 45). Dieser Effekt war nicht so stark ausgeprägt wie bei der Zugabe von NaCl. Bei dem weiteren Anstieg der Ionenstärke wurde eine geringfügige Zunahme des Sorptionskoeffizienten von Pt(IV) beobachtet. Für Pt(II) wurde mit der Erhöhung der Ionenstärke bis zu 0,1 eine leichte Erhöhung der Sorption beobachtet, die mit weiterem Anstieg der Ionenstärke langsam abnimmt. Die ermittelten  $K_S$ -Werte zeigt Tabelle 13.

Die Erhöhung der Ionenstärke durch Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  erhöht die Sorption von Platin(IV) und Pt(II) an Ah-, und Oh-Material. Eine erhöhte Sorption zeigte Pt(IV) an Ah-Böden bis zu einer Ionenstärke von 0,1, die mit der weiteren Erhöhung des Salzgehaltes langsam abnimmt.

Selbst bei der höchsten untersuchten Ionenstärke liegen die  $K_S$ -Werte für Pt(II) und Pt(IV) an Oh und Ah-Material in der gleichen Größenordnung wie in der Variante ohne Salzzugabe, in der Regel sogar noch deutlich darüber.

Der Einfluss der durch  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  erhöhten Ionenstärke auf die Sorption von Pt(IV) und Pt(II) an Oh-Bodenmaterial weist ein ähnliches Muster auf, aber mit einem deutlicher als beim Ah-Material ausgeprägten Maximum der  $K_S$ -Werte bei einer Ionenstärke von 0,01. Eine weitere Erhöhung der Ionenstärke führte auch zur Verringerung der Sorption von beiden Pt-Spezies (Abbildung 49).

**Tabelle 13** Ermittelte  $K_S$ -Werte für Pt(II) und Pt(IV) bei der Änderung der Ionenstärke durch die Zugabe von NaCl und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Boden	Ionenstärke	Pt-Spezies	NaCl	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
			$K_S$ , ml/g	$K_S$ , ml/g	
BvCv-Horizont	0	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	1422	1422	
	0,01		145	1268	
	0,05		83	1190	
	0,1		54	670	
	0,3		25	814	
	0	$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	141	141	
	0,01		62	154	
	0,05		32	215	
	0,1		15	129	
	0,3		5	44	
	Ah-Horizont	0	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	73	73
		0,01		30	531
		0,05		27	442
		0,1		30	460
0,3		24		272	
0		$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	115	115	
0,01			10	283	
0,05			17	209	
0,1			17	395	
0,3			9	54	
Oh-Horizont		0	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	50	50
		0,01		110	567
		0,05		203	560
		0,1		264	437
	0,3	173		200	
	0	$\text{K}_2\text{PtCl}_4$	139	139	
	0,01		302	862	
	0,05		323	494	
	0,1		208	370	
	0,3		62	133	

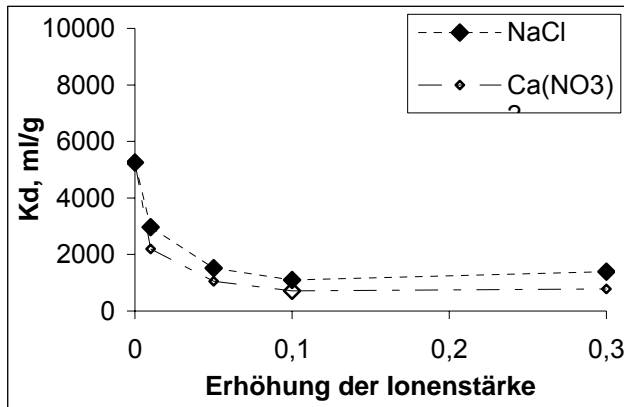


Abbildung 62 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Desorption von Palladium(II) von BvCv-Material

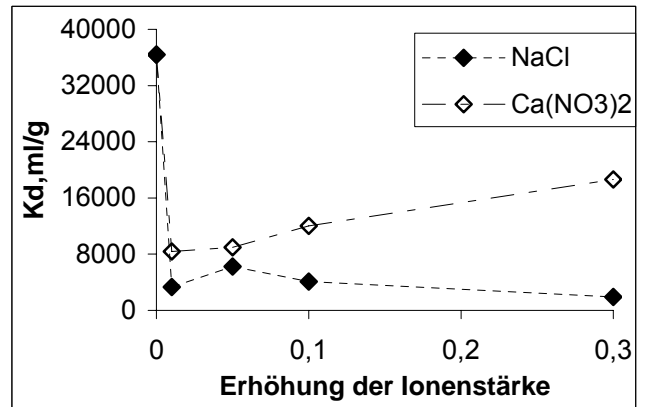


Abbildung 63 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Desorption von Rhodium(III) von BvCv-Material

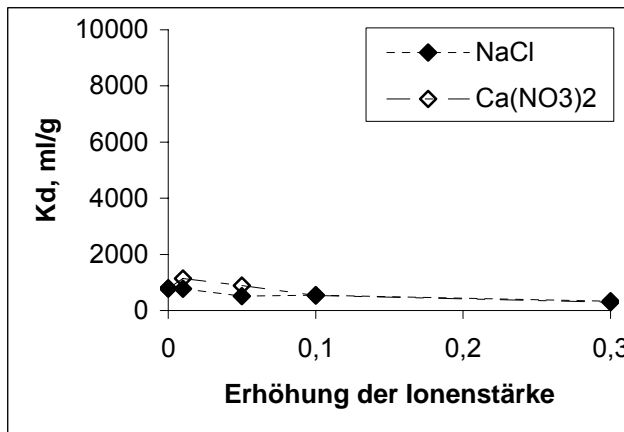


Abbildung 64 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Desorption von Palladium(II) von Ah-Material

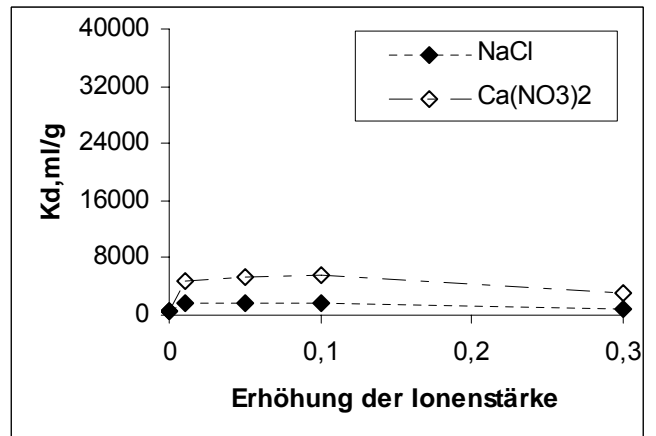


Abbildung 65 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Desorption von Rhodium(III) von Ah-Material

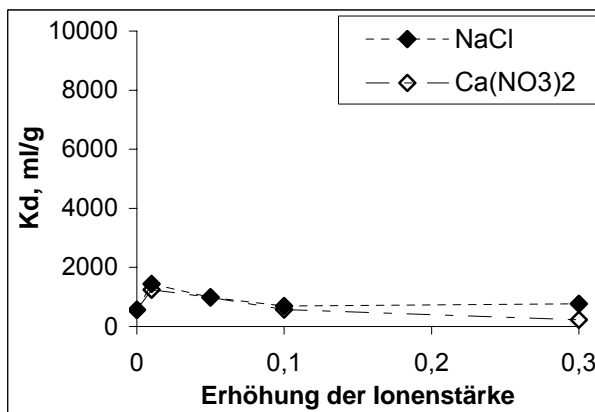


Abbildung 66 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Desorption von Palladium(II) von Oh-Material

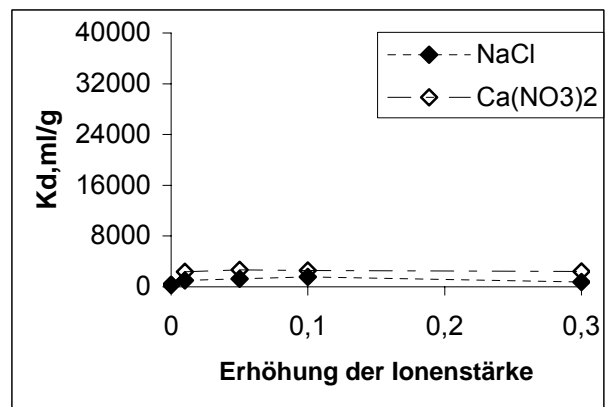


Abbildung 67 Einfluss von NaCl und Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf die Desorption von Rhodium(III) von Oh-Material

## Palladium und Rhodium

Abbildung 50 bis Abbildung 55 zeigen das Sorptionsverhalten von Pd und Rh an ausgewählten Bodenmaterialien. Bei der Untersuchung der Pd-Sorption an BvCv-Material wurde ermittelt, dass die erhöhte Ionenstärke in der Lösung die Sorption von Pd verringert. Die  $K_S$ -Werte bei der Ionenstärke 0,1 sind nur ungefähr halb so hoch wie bei der Ionenstärke 0. Die Sorption von Pd bei der Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wurde noch stärker verringert. Die ermittelten  $K_S$ -Werte für Pd bei derselben Ionenstärke sind 395 ml/g.

Beim Ah- und Oh-Material verläuft der Einfluss steigender Ionenstärke auf die Sorption von Pd fast identisch. Eine geringfügige Erhöhung der Pd-Sorption bei der Erhöhung der Ionenstärke durch NaCl bis zu einer Ionenstärke von 0,01 ist in beiden Fällen feststellbar (Abbildung 54, Abbildung 55). Für höhere Ionenstärken ist diese jedoch nicht mehr feststellbar. Die Sorptionskoeffizienten sinken auf das Niveau der Variante ohne Salzzugabe ab.

Für Rh wurden im Prinzip die gleiche Effekte der Ionenstärke auf die Sorption beobachtet wie für Palladium, jedoch in deutlich stärkerer Ausprägung.

Eine Erhöhung der Ionenstärke durch Zugabe von NaCl und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  führt zu einer starken Verringerung der sorbierten Rh-Anteile. Die im Versuch ohne NaCl-Zugabe ermittelten  $K_S$ -Werte liegen in der Größenordnung von 18595 ml/g. Bei der Ionenstärke von 0,3 sind die  $K_S$ -Werte in der Größenordnung von 29 ml/g. Dieser Effekt wurde auch im Versuch mit  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Zugabe beobachtet.

An Ah- und Oh-Material wurden sehr ähnliche Ergebnisse ermittelt (Abbildung 53 und Abbildung 53). Der Unterschied ist, dass an Ah-Boden die Sorption von  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  insgesamt auf einem höheren Niveau liegt. Eine maximale Sorption für beide Bodenmaterialien wurde bei der Ionenstärke von 0,01 nachgewiesen. Ein weiterer Anstieg der Ionenstärke führte hingegen zur Verringerung der Sorption von Rh (sinkende  $K_S$ -Werte,)

Desorption

## Platin an BvCv-Material.

Eine Erhöhung der Ionenstärke von 0 auf 0,1 führte zu einer stärkeren Desorption von Pt(IV) und Pt(II) an BvCv-Material (Abbildung 56).

Mit der Erhöhung der Ionenstärke nehmen die Kd-Werte sehr stark ab, was eine stark ausgeprägte Desorption von Pt-Spezies von BvCv-Material anzeigt. Die Kd-Werte bei einer Ionenstärke von 0,01 durch NaCl-Zugabe sind um Faktor 4 kleiner als die Kd-Werte im Versuch ohne NaCl-Zugabe. Die Erhöhung der Konzentration von NaCl in der Lösung förderte die weitere Desorption von Pt-Spezies. Beim Vergleich von den Kd-Werten der beiden Pt-Spezies zeigt sich, dass Pt(II) stärker desorbiert wurde als Pt(IV). Bei einer Ionenstärke von 0,3 liegen die Kd-Werte von Pt(IV) um Faktor 5 höher als die Kd-Werte von Pt(II) bei ähnlicher Ionenstärke.

Die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  fördert die Desorption von Pt-Spezies wesentlich geringer. Bei einer Erhöhung der Ionenstärke um 0,01 wurde an BvCv-Material eine Verringerung der Desorption von Pt(IV) beobachtet (in Abbildung 58 als Anstieg des Kd-Wertes erkennbar). Fall von Pt(II) steigt die Pt-Desorption in der Lösung kontinuierlich der Erhöhung der Ionenstärke an.

## Platin an Ah-Material.

Die Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von NaCl von 0 auf 0,01 führte zu besser Desorption von Pt(II) von Ah-Material. Für Pt(IV) wurde eine leichte Hemmung der Desorption von Ah-Material bei einer Ionenstärke von 0,01 beobachtet (Abbildung 58)

Bei der Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wurden ganz andere Beobachtungen gemacht. Bis zu einer Ionenstärke von 0 bis 0,01 wurde ein Anstieg der Kd-Werte beobachtet, d.h. eine Desorption für beide Pt-Spezies findet statt. Eine weitere Erhöhung der Ionenstärke von 0,01 auf 0,3 hat keinen weiteren hemmenden Einfluss auf die Desorption von Pt(IV). Für Pt(II) förderte die weitere Erhöhung der Ionenstärke von 0,01 auf 0,3 die Desorption vom Ah-Material.

## Platin an Oh-Material.

Die Auswertung der Lösungskonzentration im Versuch zur Desorption von Pt(IV) und Pt(II) an Oh-Bodenmaterial zeigt, dass bereits ein geringfügiger Anstieg der NaCl- und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration die Desorption von Pt-Spezies hemmt (Abbildung 60 und Abbildung 61). Die  $K_d$ -Werte bei einer Ionenstärke von 0,01 sind doppelt so hoch wie im Versuch ohne Salzzugabe. Eine weitere Zunahme der NaCl-Konzentration in der Lösung hat fast keinen Einfluss auf die weitere Remobilisierbarkeit von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  bei der Ionenstärke von 0,05 bis 0,3. Die  $K_d$ -Werte liegen fast in der gleichen Größenordnung. Ab 0,1 bis 0,3 wurde eine leicht erhöhte Desorption für Pt(II) beobachtet (Abbildung 60).

Bei der Änderung der Ionenstärke durch die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wurde festgestellt, dass die beiden Pt-Spezies ein ähnliches Desorptionsverhalten am Oh-Material aufweisen. Eine geringfügige Erhöhung der Ionenstärke um 0,01 verringert die Desorption beider Pt-Spezies vom Oh-Material. Die ermittelte  $K_d$ -Werte für Pt(IV) bei einer Ionenstärke von 0,01 sind doppelt so hoch wie im Versuch ohne Salzzugabe. Bei der Ionenstärke von 0,01 bis 0,3 nehmen die  $K_d$ -Werte von Pt(II) und Pt(IV) immer parallel ab. Die Desorptionsverhalten von beiden Pt-Spezies sind fast ähnlich aber Pt(II) wurde besser Desorbiert als Pt(IV). (Abbildung 61).

## Palladium und Rhodium.

Im Falle des Desorptionsexperimentes an BvCv-Material wurde einen starker Einfluss der Änderung der Ionenstärke auf die Desorption von Pd und Rh festgestellt (Abbildung 62, Abbildung 67). Bei der Erhöhung der Ionenstärke bis zu 0,1 wurde eine Erhöhung der Desorption von Pd beobachtet. Die  $K_d$ -Werte sinken von 5225 ml/g bis ca. 2200 ml/g. Für Rh wurde auch eine starke Erhöhung der Desorption bei der Erhöhung der Ionenstärke von 0 auf 0,01 beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  hemmt die Rh-Desorption.

An Ah- und Oh-Bodenmaterial wurde kein deutlicher Unterschied im Desorptionsverhalten von  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  durch den Anstieg der Ionenstärke festgestellt (Abbildung 64 und Abbildung 66). Nur bei der Ionenstärke 0,01 wurde eine leichte Verringerung der desorbierten Pd-Anteile in der Lösung festgestellt. Ein Unterschied zwischen der Zugabe von NaCl und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  auf die Pd-Desorption von Ah- und Oh-Material wurde nicht festgestellt.

Die im diesen Kapitel dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Änderung der Ionenstärke einen großen Einfluss auf die Sorption/Desorption von PGE an Böden hat.

Der stärkste Einfluss auf das Sorptionsverhalten von PGE wurde bei der Erhöhung der Ionenstärke von 0 auf 0,1 beobachtet.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung der Ionenstärke bis 0,1, die häufig in Bodensubstraten anzutreffen, die Sorption von PGE an BvCv-Material wesentlich begünstigen kann. Für Material aus Bodenhorizonten mit hohem Anteil organischer Substanz (Ah-, Oh-Material).

Die Erhöhung der Ionenstärke führt zu einem Anstieg der Sorptions- bzw. Desorptionskoeffizienten. Bei einer Ionenstärke von 0,01 bis 0,1 wurde häufig eine erhöhte Sorption von PGE beobachtet, die danach entweder kein weiterer Anstieg oder sogar leichtes Absinken zeigt.

Für BvCv-Material.

Erhöhung der Ionenstärke in kleiner Stufe führt zu deutlichem Absinken der Verteilungskoeffizient.

Es wurde beobachtet, dass die Anwesenheit von NaCl und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in der Lösung, die für die Einstellung der Ionenstärke verwendet wurden, das Sorptionsverhalten von PGE unterschiedlich beeinflussen. Die Sorption von Pt und die Sorption von Rh am BvCv-Material wurde in der Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$  Ionen stärker verringert als die Sorption von Pd. Bei der Anwesenheit von

Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der Lösung wurde die Sorption von Pt an BvCv-Material wesentlich geringer gehemmt. An Ah- und Oh-Materialien wurden die geringfügige Unterschiede zum Sorptionsverhalten von Platin und Palladium bei der Änderung der Ionenstärke, die durch verschiedene Salze eingestellt wurde, beobachtet.

### **5.2.5. Änderung der DOC-Konzentration**

Ziel dieses Versuches war es, den Einfluss von natürlichem, gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) auf die Sorption von PGE an Boden zu quantifizieren. Als DOC-Quelle wurde ein standardisiertes Material der International Humic Substances Society (IHSS) verwendet. Es handelt sich um durch Umkehrosiose aus einem Oberflächengewässer gewonnenes Material, das als repräsentativ für DOC in Oberflächengewässern gemäßigter Breiten angesehen werden kann.

Die Proben wurden folgendermaßen angesetzt: einmal in demineralisiertem Wasser, einmal mit einer DOC-Konzentration von 5 mg/l und einmal mit einer DOC-Konzentration von 25 mg/l. Zur Messung der Adsorptionsisothermen der PGE-Metallionen an Böden wurden Schüttelversuche durchgeführt. Jede Probe wurde zweifach angesetzt. Die Proben wurden nach 48 Stunden bei 3000 min<sup>-1</sup> 20 min zentrifugiert. Für die PGE-Analytik wurden die Überstände abpipettiert und in 1:20 verdünnten Königswasser stabilisiert.

Platinspezies

Abbildung 68 und Abbildung 69 zeigen einen Vergleich der Sorptionsverhalten von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> und K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> an Kaolinit und BvCv-Bodenmaterialien in Abhängigkeit von der DOC-Konzentration.



Die Sorption von beiden Platinspezies wurde bis zu einer Konzentration von 2000 ng/L untersucht, und es wurde keine Limitierung der Sorption im untersuchten Konzentrationsbereich festgestellt.

Der Einfluss steigender DOC-Konzentration ist in beiden untersuchten Materialien ähnlich: eine Erhöhung der DOC-Konzentration führt zu einer Verringerung der Sorption von Pt-Verbindungen, die jedoch für Pt(IV) wesentlich stärker ausgeprägt ist als für Pt(II).

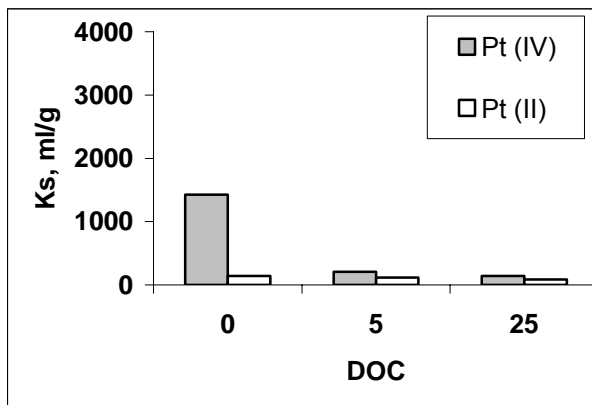


Abbildung 68 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pt-Spezies an BvCv-Bodenmaterial

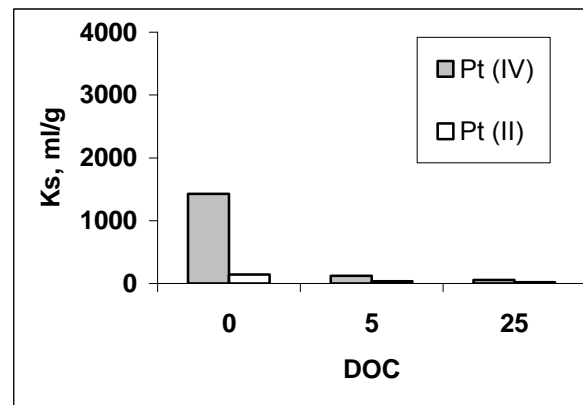


Abbildung 69 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pt-Spezies an Kaolinit

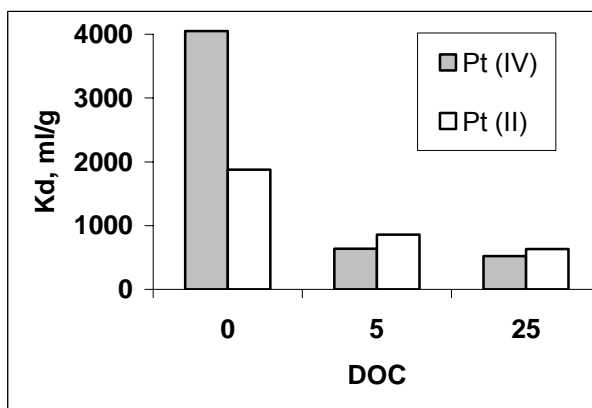


Abbildung 70 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Desorption von Pt-Spezies von BvCv-Bodenmaterial

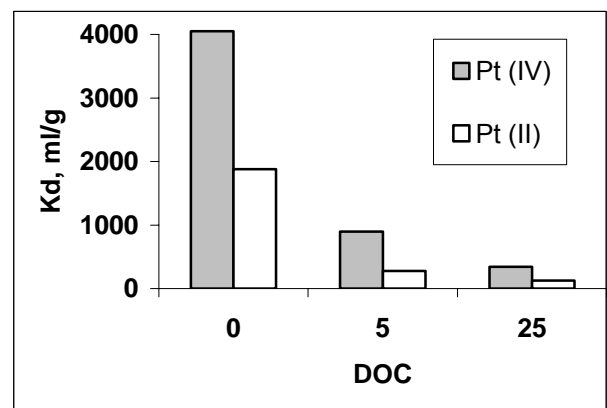


Abbildung 71 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Desorption von Pt-Spezies von Kaolinit

Die in diesem Versuch ermittelten Sorptionskoeffizienten bei der Erhöhung der DOC-Konzentration zeigen drastische Unterschiede im Vergleich zu den  $K_S$ -

Werten, die im Sorptionsversuch unter normalen Bedingungen ermittelt wurden. Tabelle 14 gibt einen Überblick zu ermittelten  $K_S$ .

**Tabelle 14 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pt an BvCv-Material und Kaolinit**

Boden	Analyt	DOC, 0 mg/L	DOC, 5 mg/L	DOC, 25 mg/L
		$K_S$	$K_S$	$K_S$
BvCv	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1400	209	124
	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	144	115	36
Kaolinit	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1368	141	58
	K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	1643	88	19

Die Erhöhung der DOC-Konzentration in der Lösung führt in den Proben zu einer Verringerung der Sorption.

Fasst man die Ergebnisse der Sorptionsversuche an BvCv-Bodenmaterial und Kaolinit zusammen, in denen die DOC-Konzentration variiert wurde, so kommt man zu der Feststellung, dass die Sorption von Pt an Kaolinit und BvCv-Material ähnlich ausgeprägt ist. Die verbliebene Pt-Konzentration in der Lösung in beiden Versuchen war fast identisch. Im Desorptionsexperiment wurde beobachtet, dass die Desorption von Pt von Kaolinit stärker ausgeprägt war, als die Pt-Desorption von BvCv-Material (Abbildung 70, Abbildung 71).

Eine mögliche Erklärung des Einflusses der DOC-Änderung auf die Sorption/Desorption von Pt-Spezies an BvCv-Material und Kaolinit wird in der Diskussion (Kapitel 6) gegeben.

#### Palladium- und Rhodiumspezies

Aus der Verteilung von Pd-Spezies zwischen der wässrigen Phase und der Festphase ergibt sich ein völlig anderes Bild. Im Gegensatz zur Pt-Sorption, die durch die Erhöhung der DOC-Konzentration in der Lösung immer mehr verringert wurde, wirkt sich bei Pd eine Erhöhung der DOC-Konzentration nicht in allen Fällen verringend auf die Sorption aus.

Abbildung 72 und Abbildung 73 zeigen den Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pd(II) und Rh(III).

Die maximale Sorption von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> an Böden wurde bei der DOC-Konzentration 0 mg/l festgestellt. Die maximale Pd-Konzentration in den untersuchten Proben war 2 µg/l und nach dem Sorptionsversuch wurden ca. 93% von der gesamten Konzentration durch Sorption aus der Lösungsphase in den Proben mit DOC-Konzentration 0 mg/l entfernt. An BvCv-Bodenhorizonten ist zu sehen, dass der Anstieg der DOC-Konzentration bis 5 mg/l einen drastischen Einfluss auf die Sorption von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hat. Die verbliebene Konzentration von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in der Lösung nach dem Sorptionsversuch, in dem Proben mit 5 mg/l DOC dotiert wurden, war wesentlich höher.

Offensichtlich führt eine Erhöhung der DOC-Konzentration bis 5 mg/l zu einer Verringerung der Sorption von Pd(II) an BvCv-Bodenhorizonten. Eine weitere Erhöhung der DOC-Konzentration hat keinen deutlichen Einfluss auf das Sorptionsverhalten von Pd. Die ermittelten K<sub>S</sub> bei einer DOC-Konzentration von 25 mg/l liegen in der gleichen Größenordnung wie bei DOC 5 mg/l.

Im Gegensatz dazu führte die Zugabe von DOC bis zu einer Konzentration von 5 mg/l im Sorptionsversuch mit Kaolinit zu einer Erhöhung der Sorption von Pd(II) (Abbildung 73).

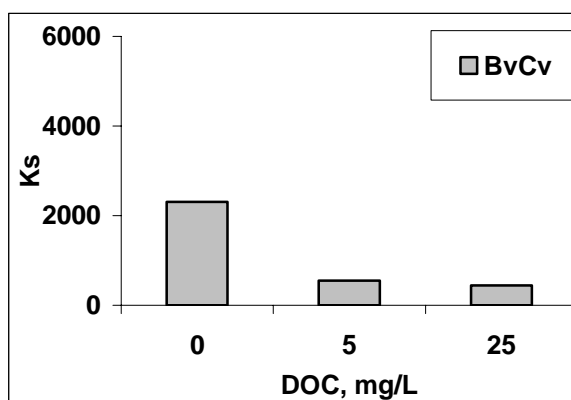


Abbildung 72 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> an BvCv-Material

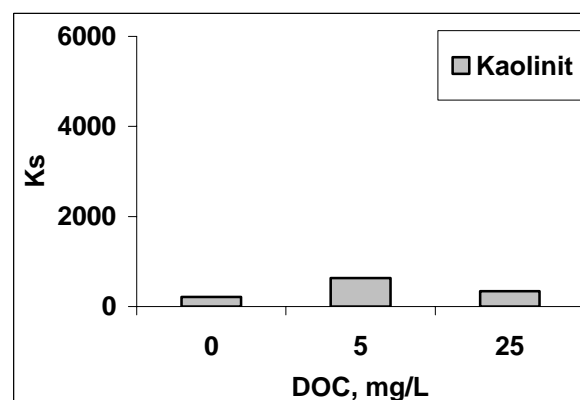
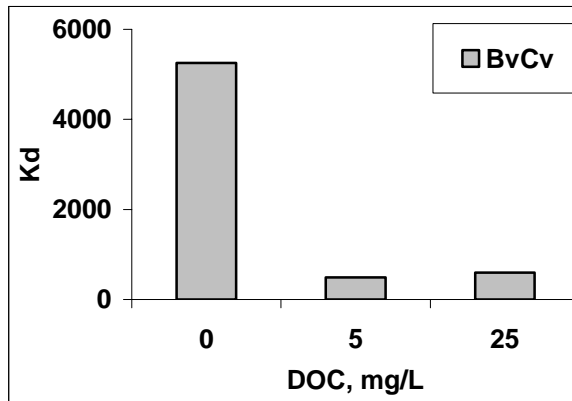
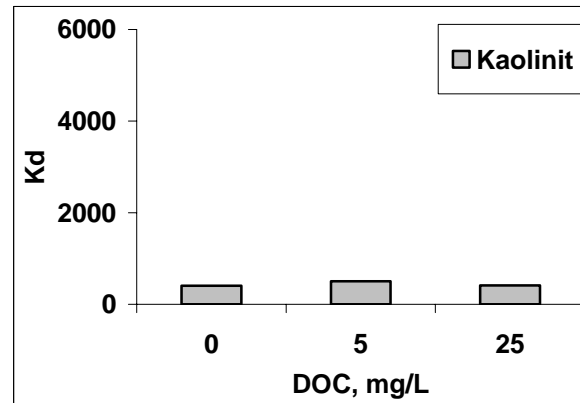


Abbildung 73 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> an Kaolinit



**Abbildung 74 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Desorption von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von BvCv-Material**



**Abbildung 75 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Desorption von Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von Kaolinit**

Bei der Variation der DOC-Konzentration bei dem Desorptionsversuch wurde festgestellt, dass die Erhöhung der DOC-Konzentration auf 5 mg/l die Pd-Desorption vom BvCv-Material stark fördert.

Eine weitere DOC-Erhöhung auf 25 mg/l hat jedoch keinen weiteren deutlichen Einfluss auf die Desorption. Die K<sub>d</sub>-Werte für Pd an BvCv-Material bei 5 mg/l und 25 mg/l DOC liegen in der gleichen Größenordnung (Abbildung 74). Die Änderung der DOC-Konzentration im Versuch mit Kaolinit hat fast keine Wirkung auf die Desorption von Pd (Abbildung 75). Die desorbierte Pd-Menge ändert sich nur geringfügig mit der Erhöhung der DOC-Konzentration.

Analog zum Versuch mit Pd wurde auch der Einfluss des DOC auf die Rh-Sorption und Desorption überprüft. Die Ergebnisse zu diesen Versuch sind in Abbildung 76 - Abbildung 79 dargestellt.

Erhöht man die DOC-Konzentration der eingesetzten Lösungen, so findet man in der Sorption von Rh (III) an BvCv-Material deutliche Unterschiede. Beide DOC-Konzentrationstufen 5 mg/l und 25 mg/l führen jeweils zu einer deutlichen Änderung der Rh-Sorption.

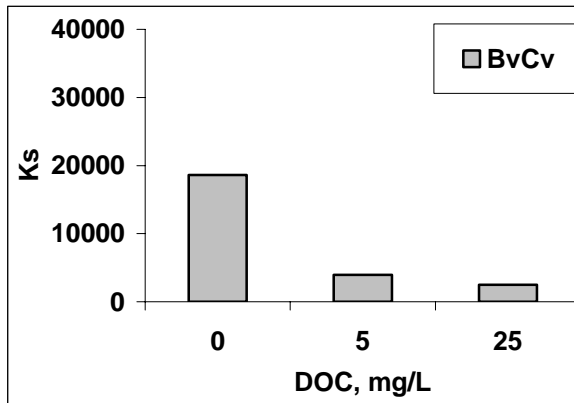


Abbildung 76 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption von  $Rh(NO_3)_3$  an BvCv-Bodenmaterial

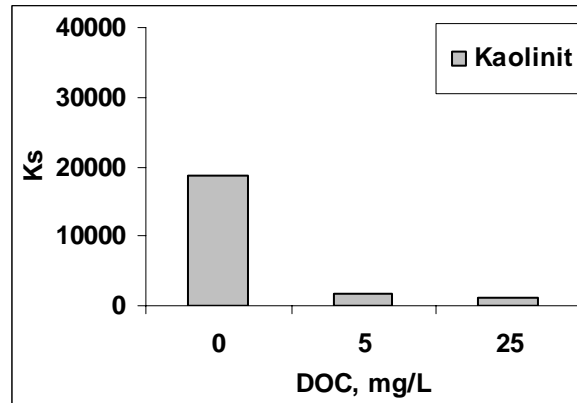


Abbildung 77 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption von  $Rh(NO_3)_3$  an Kaolinit

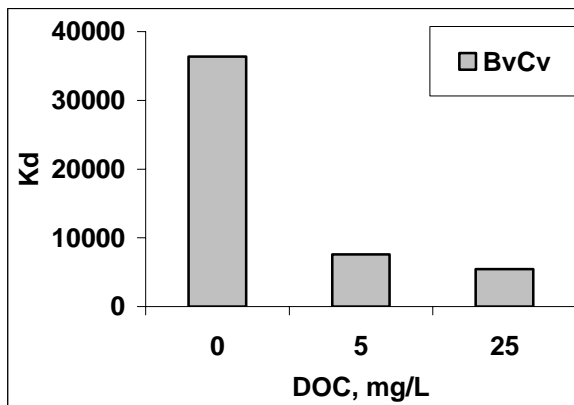


Abbildung 78 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Desorption von  $Rh(NO_3)_3$  von BvCv-Bodenmaterial

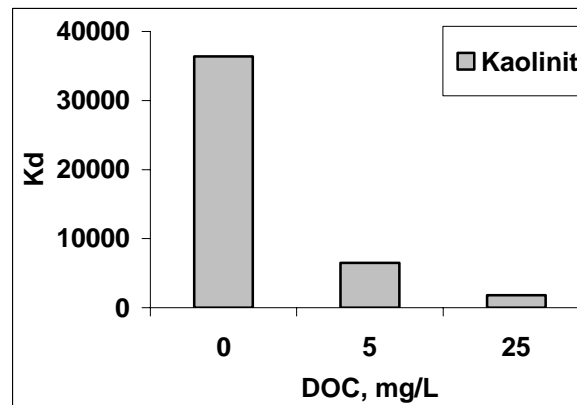


Abbildung 79 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Desorption von  $Rh(NO_3)_3$  von Kaolinit

Es wurde festgestellt, dass die sorbierten Anteile des Rhodiums bei der Erhöhung der DOC-Konzentration abnehmen.:  $K_{S(DOC\ 0\ mg/L(BvCv))} = 18595$ ,  $K_{S(DOC\ 5\ mg/L(BvCv))} = 3952$ ,  $K_{S(DOC\ 25\ mg/L(BvCv))} = 2512$ .

Die Rh-Sorption an Kaolinit zeigte ein ähnliches Muster, aber die Rh-Sorption an Kaolinit wurde wesentlich stärker beeinflusst (Tabelle 60). Im Vergleich mit den  $K_S$ -Werten bei der Rh-Sorption an BvCv-Material sind die  $K_S$ -Werte von Rh an Kaolinit halb so hoch.

Die Rh-Desorption von BvCv-Material und von Kaolinit hat eine ähnliche Tendenz: die Rh-Desorption nimmt mit der Zunahme der DOC-Konzentration in der Lösung zu.

Insgesamt ist ersichtlich, dass sich der Einfluss des DOC auf die mobilisierbaren PGE-Anteile in den verschiedenen untersuchten Böden stark voneinander unterscheidet. Mit Ausnahme der Pd-Sorption/Desorption an Kaolinit ist in allen Fällen ein deutlich mobilisierender Effekt steigender DOC-Konzentration auf PGE auf PGE in den untersuchten Systemen festzustellen. Der Unterschied in den Sorptionsverhalten von Platingruppenelementen an BvCv-Horizonten und Kaolinit kann möglicherweise dadurch geklärt werden, dass die beiden Materialien sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

### **5.3. Versuche zur PGE- Extraktion**

Zur Bestimmung der Bindungsformen bzw. zur Beurteilung der Mobilisierbarkeit von PGE an Boden wurde das sequentielle Verfahren des BCR (Community Bureau of Reference) verwendet [91]. Es ist anzumerken, dass es sich bei den ermittelten „Bindungsformen“ um operationell definierte Fraktionen handelt. Untersucht wurden folgende Fraktionen:

- Austauschbar:* mobile, leicht lösliche und austauschbare Platinmetallanteile
- Reduzierbar:* Platinmetalle gebunden an amorphe Oxide- und Hydroxide von Eisen und Mangan
- Oxidierbar:* Platinmetalle in organischer und sulfidischer Bindung
- Restfraktion:* nicht in o.g. Fraktionen extrahierbare Metallgehalte

#### **5.3.1. Künstlich PGE-kontaminierte Böden**

Platin

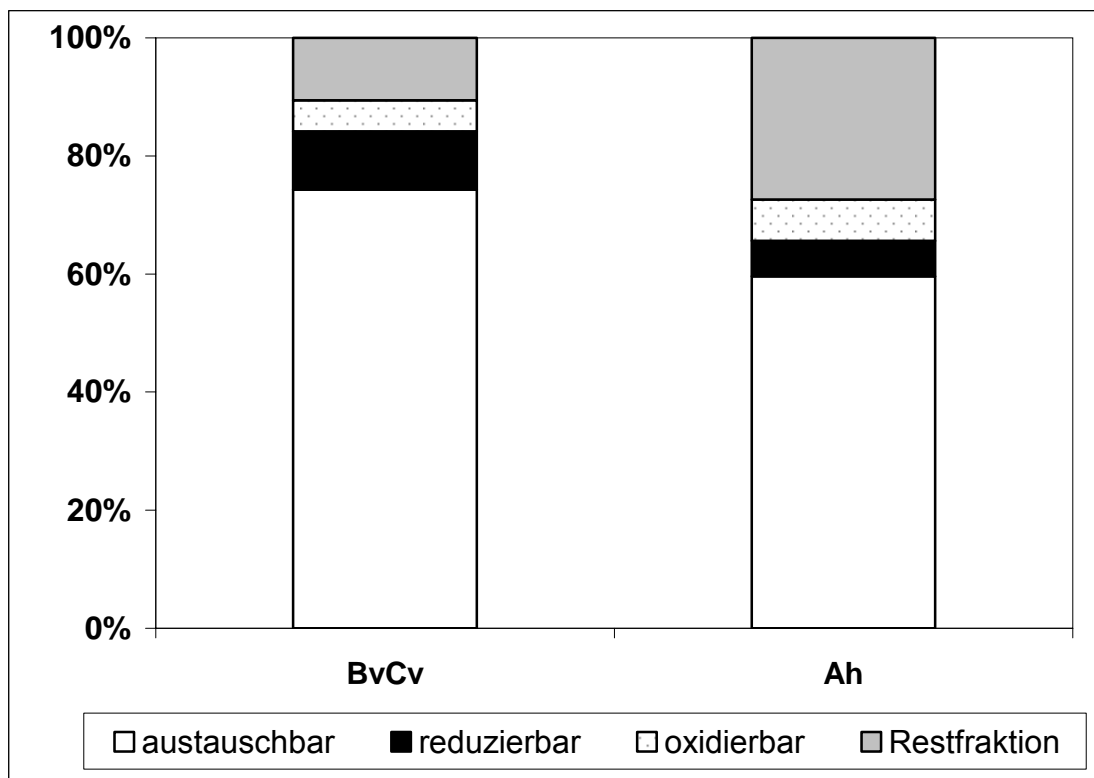
In der Abbildung 80 sind die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion für Platin aus künstlich mit PGE kontaminierten und einem künstlichen Alterungsprozess

im Labor unterzogenen Bodenmaterialien dargestellt. Da beide Bodenmaterialien mit einem identischen PGE-Gehalt künstlich kontaminiert wurden, sind die als prozentuale Anteile am Gesamt-Pt-Gehalt bestimmten Fraktionen direkt miteinander vergleichbar.

Die ermittelten Ergebnisse zeigen unterschiedliche Bindungsformen von Platinmetallen an BvCv- und Ah-Bodenhorizonten.

Aus den graphisch dargestellten Ergebnissen (Abbildung 80, Abbildung 81 und Abbildung 82) werden folgende Effekte beobachtet.

Im Fall des Platins weisen die Fraktionen zwischen BvCv- und Ah-Material nicht so große Unterschiede auf als im Fall des Palladiums und des Rhodiums.



**Abbildung 80** Ergebnis der sequentiellen Extraktion von Platin aus künstlich kontaminierten Bodenproben

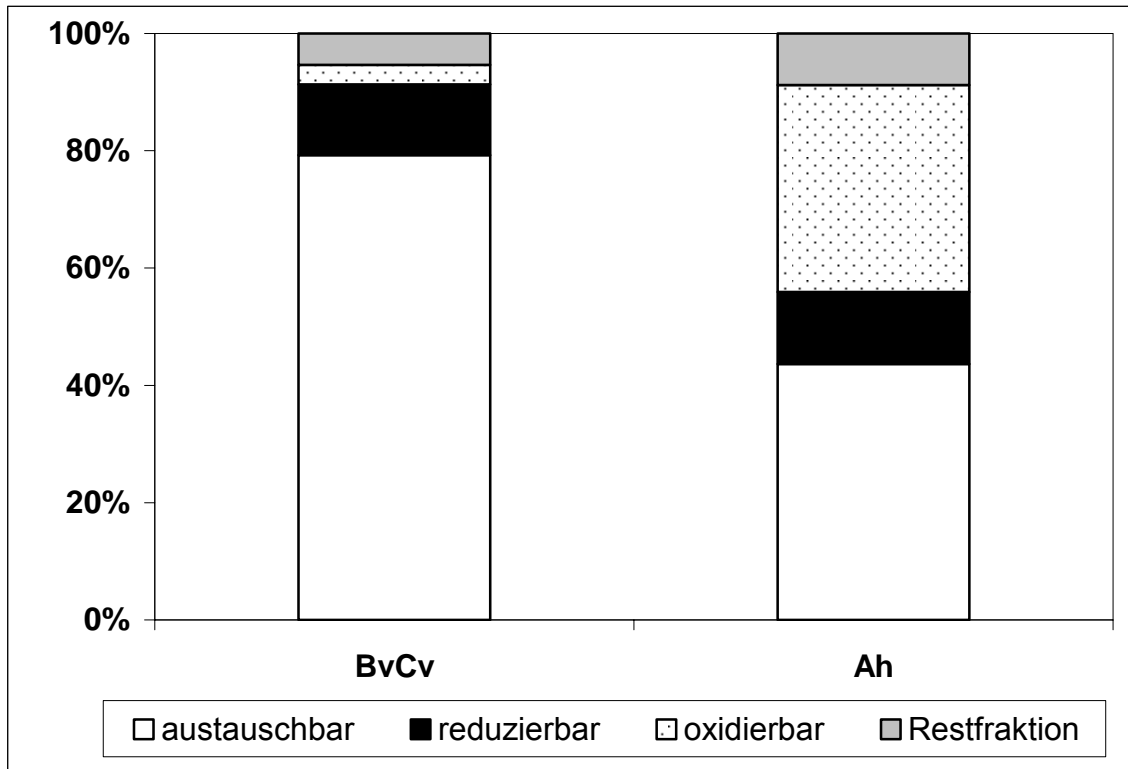


Abbildung 81 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Palladium

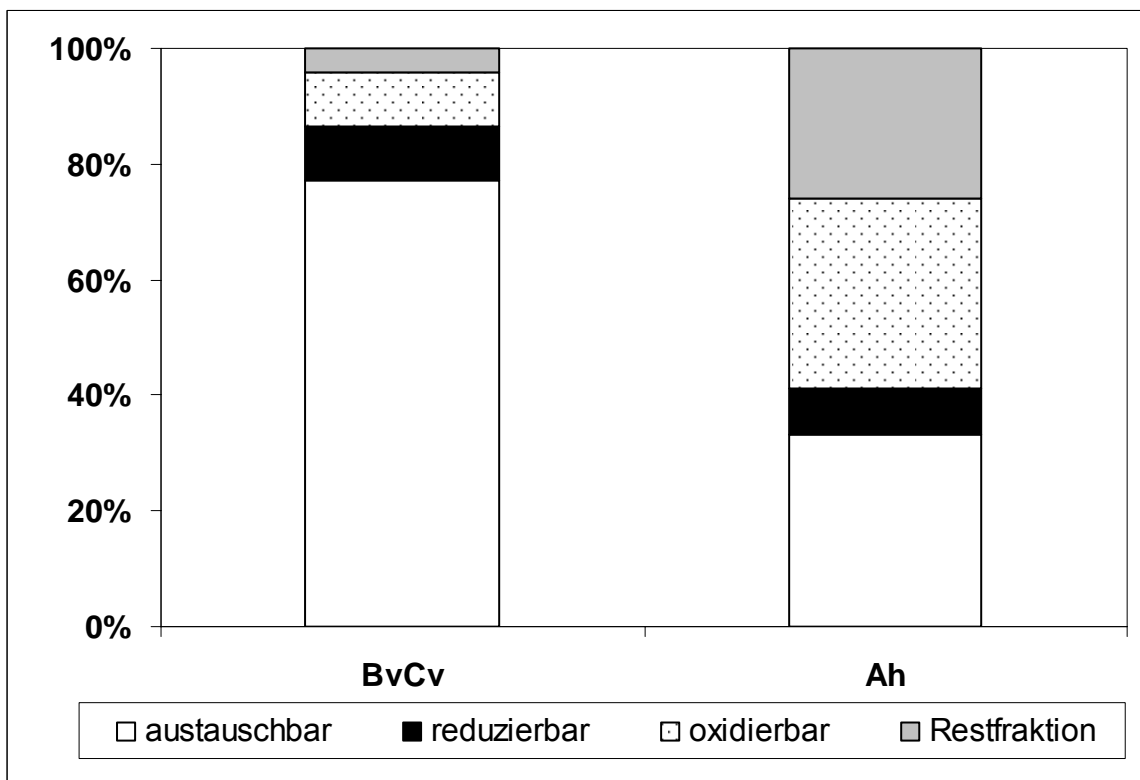


Abbildung 82 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Rhodium



Es dominiert mit 60%-70% die austauschbare und somit unter realen Standortbedingungen potenziell leicht mobilisierbare Fraktion, gefolgt von der Restfraktion (10-25%). Platin in der reduzierbaren Fraktion (d.h. ggf. spezifisch an Fe-, Mn-Oxiden gebunden) sowie in der organisch gebundenen Fraktion macht mit 5-10% nur einen geringeren Anteil an Gesamt-Pt-Gehalt aus (Abbildung 80).

Der Anteil der nicht extrahierbaren Fraktion (Restfraktion) liegt in Ah-Material nahezu doppelt so hoch wie in BvCv-Material. Die Relationen zwischen den austauschbaren und reduzierbaren Fraktionen deutet darauf hin, dass der unspezifisch gebundene Anteil (austauschbare Anteile) des Platins deutlich höher ist als der spezifisch gebundenen Anteile (reduzierbare, oxidierbare Anteile und Restfraktion) (Abbildung 80).

#### Palladium und Rhodium

Vergleicht man die Ergebnisse von Palladium und Rhodium, so gibt es auffallenden Ähnlichkeiten. Am BvCv-Material ist deutlich zu erkennen, dass die Pd- und Rh-Spezies sehr gut mobilisierbar sind. Die überwiegenden Anteile von Pd und Rh wurden im ersten Extraktionsschritt aus dem BvCv-Material entfernt. Für das Ah-Material für Pd und Rh wurde ein anderes Verteilungsmuster beobachtet. Ein wesentlicher Anteil bilden die oxidierbare und Restfraktion von Pd und Rh.

Leichte Verschiebungen finden sich beim extrahierbaren Palladium und Rhodium in der reduzierbaren Fraktion. Die Pd- und Rh-Menge, die an Fe- oder Mn-Oxiden gebunden sind, verglichen mit dem Gesamtgehalt, ist sehr gering. Beide Elemente weisen sehr wenig spezifische Bindungsformen auf.

In der austauschbaren Phase von Ah-Material sind für Pd und Rh nur geringere Unterschiede festzustellen. Die Bindungsformen von Pd und Rh sind fast ähnlich. Etwa 7-15% des Gehaltes von Pd und Rh wurden während

der Extraktion in der reduzierbaren Fraktion aus der Festphase entfernt. Leichte Verschiebungen in den Restkonzentrationen finden sich in Fraktion 3. Pd und Rh weisen einen großen Anteil auf, der im Schritt 3 extrahiert wurde. Dies sind ca. 30-40%.

Das Ah-Material ist relativ reich an organischem Material, das zu einem großen Teil als Huminstoff vorliegt. Die organischen Substanzen der Böden wurden im dritten Schritt während der Extraktion vermutlich zerstört. Dies ist daran erkennbar, dass die Fraktion 3 vor der Extraktion eine typische hellbraune Färbung hat aber nach der Extraktion keine Braunfärbung mehr aufweist.

### 5.3.2. Natürlich PGE-kontaminierte Sedimente

Die untersuchten natürlichen Sedimente wurden aufgeschlossen und sie erhalten folgende Gesamtkonzentration an PGE:

**Tabelle 15 Gesamtgehalte von PGE in Sedimenten**

Sedimente	Pt	Pd	Rh	
		ng/g	ng/g	ng/g
Sediment 1 (SE 1)		237	527	36
Sediment 2 (SE 2)		160	269	36
Sediment 3 (SE 3)		38	253	13

#### Platin

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion nach dem BCR-Verfahren zeigen, dass der überwiegende Anteil des Platins in den untersuchten Sedimentproben in einer potenziell leicht mobilisierbaren Fraktion vorliegt: in allen drei Sedimenten liegt der Anteil der austauschbaren Fraktion bei >60% und erreicht in Sediment 2 sogar bis zu 71%. Die zweitgrösste Fraktion bildet die reduzierbare (d.h. an Mn- und Fe-Oxiden) gebundene Fraktion, mit

Ausnahme von Sediment 3, in dem die organisch gebundene Fraktion einen größeren Anteil einnimmt.

## Palladium und Rhodium

In alle 3 untersuchten Sedimenten ist Pd das dominierende Platingruppenelement. Maximale Gesamtkonzentration in untersuchten Sedimenten wurde für das Palladium festgestellt. Während der Extraktion weist Palladium im Vergleich zu Rhodium ein anderes Bild auf. Vergleicht man die Pd-Ergebnisse der 3 Sedimente, so gibt es keine auffallenden Unterschiede. Leichte Verschiebungen finden sich beim extrahierbaren Palladium in Fraktion 1. Die ermittelte Anteile (18-23%) sind mobil und somit leicht nachlieferbar. Der mobilisierbare Anteil nimmt vom SE 1 zum SE 3 zu. In allen Sedimenten wird nur ein geringer Anteil an „organisch gebundenen Pt“ extrahiert (4-15%). Vorwiegend (ca. 60% von der Gesamtkonzentration) wurde Pd an Sediment an Fe- und Mn-Oxiden spezifisch gebunden.

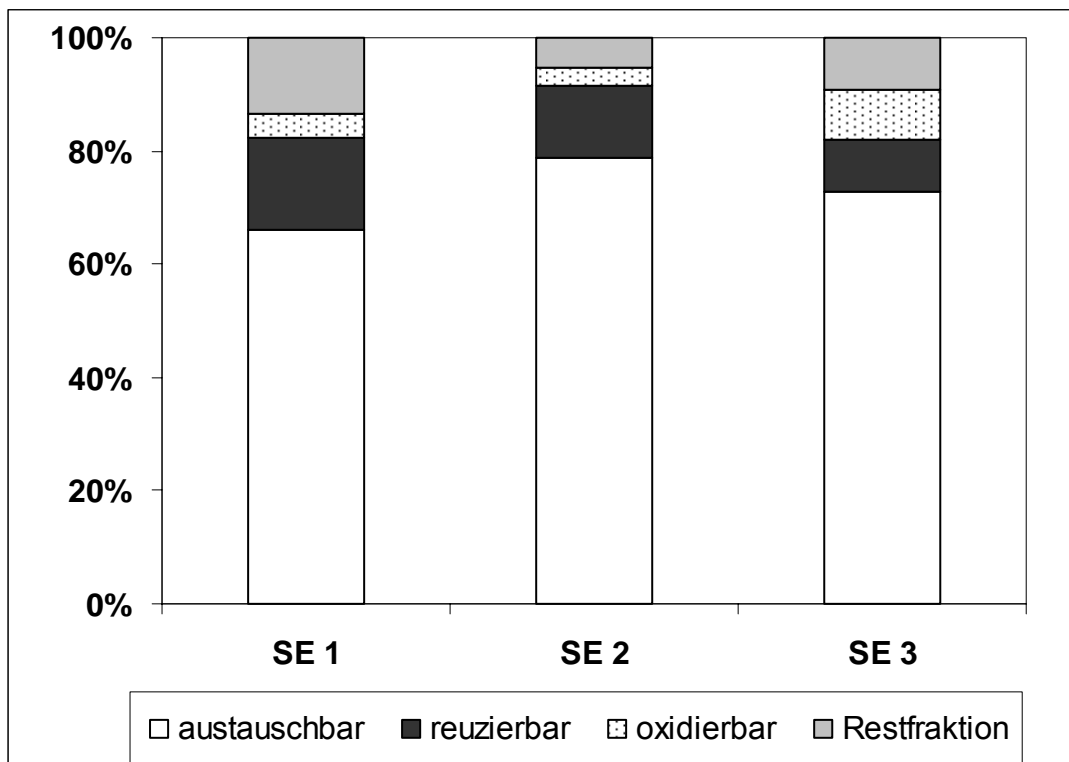


Abbildung 83 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Platin

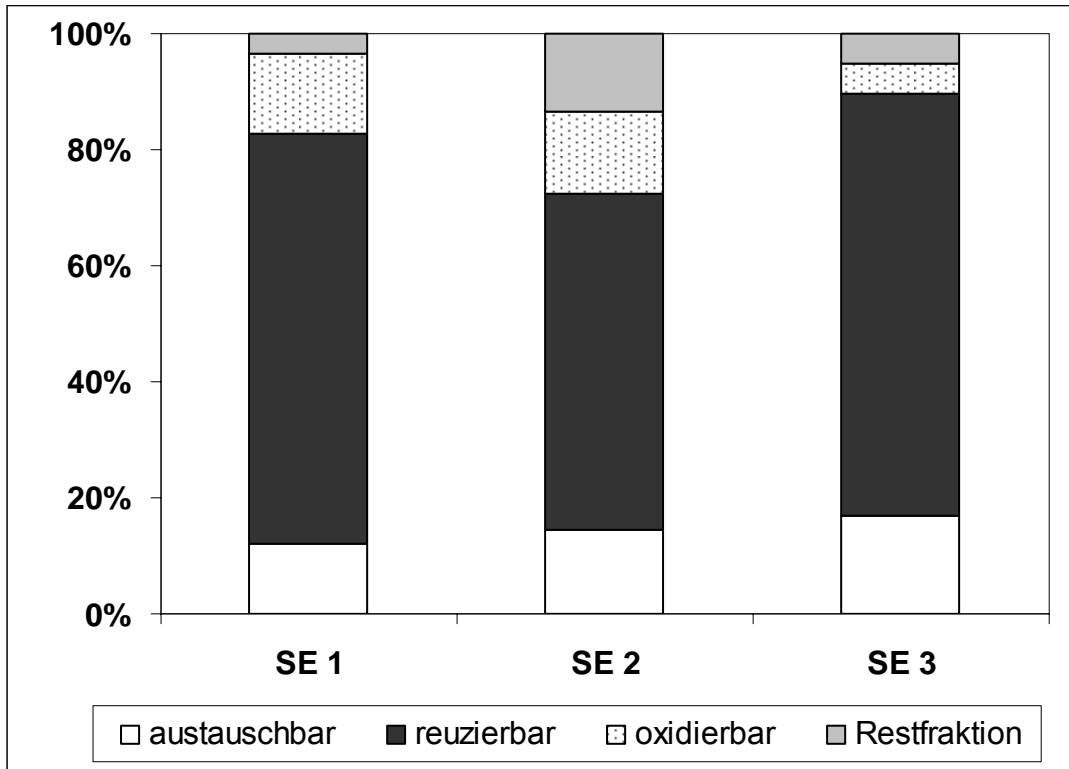


Abbildung 84 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Palladium

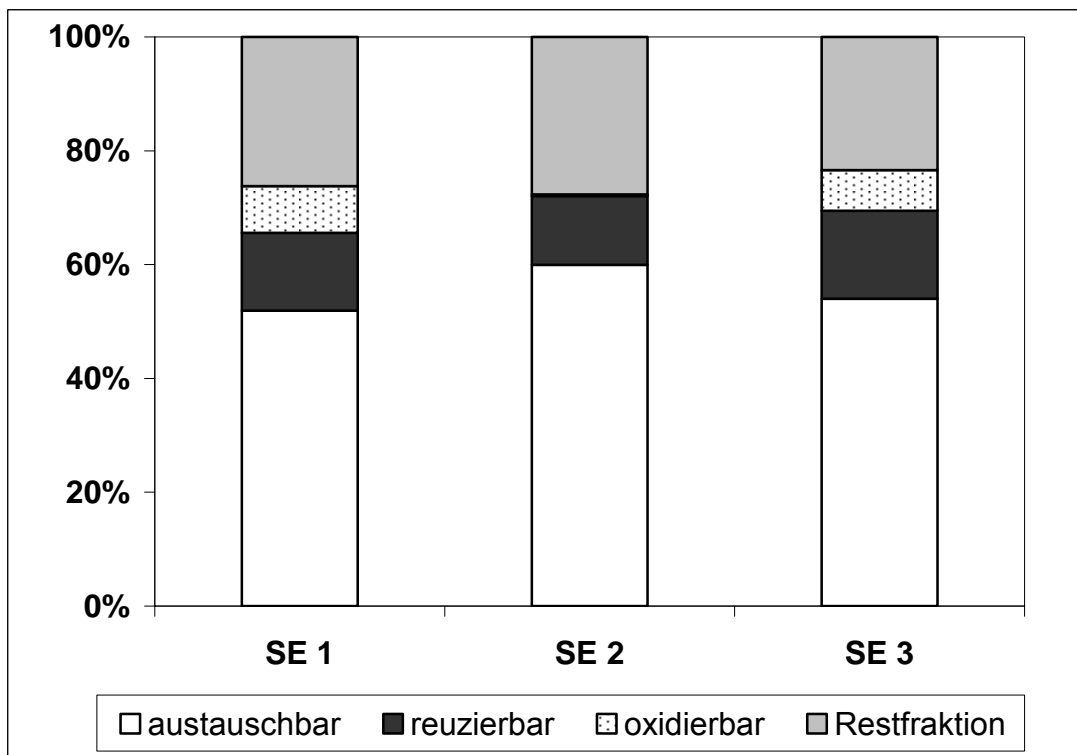


Abbildung 85 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Rhodium

Für das Element Rh (Abbildung 85) konnte ein anderes Verteilungsmuster beobachtet werden. Im Gegensatz zu Palladium ist Rhodium in Sedimenten offensichtlich sehr mobil. Es wurden bis zu 53% - 57% nach dem ersten Extraktionsschritt der leicht mobilisierbare Rh-Verbindungen freigesetzt. Der höchste mobilisierbare Rh-Anteil wurde in der Probe 2 (SE 2) beobachtet (57%). Es verbleibt ein Anteil von 20%, der an Fe-, Mn-Oxiden gebunden ist. Ein kleiner Anteil von Rh-Verbindungen in der Fraktion „organisch gebunden“ wurde nur in den Proben SE1 und SE3 ermittelt. In der Probe SE 2 wurde kein Anteil gefunden, der organisch gebunden ist.

Alle Sedimentproben weisen einen großen Anteil von Rh-Verbindungen in der Restfraktion auf.

## **6. Diskussion**

Über die Bindungsformen und Bindungsstärke von PGE an umweltrelevanten Festphasen wie z.B. Böden und Sedimenten liegen bisher kaum Erkenntnisse vor. Ebenso ist wenig über die Wechselwirkungen von gelösten PGE mit natürlichen Oberflächen in Gewässern bekannt [59]. In diesem Kapitel werden die bisher dargestellten Ergebnisse und beobachteten Effekte im Kontext des aktuellen Wissensstandes interpretiert und diskutiert.

### **6.1. Erklärungen zum Sorptionsversuch**

Damit Sorptionsdaten von Bodenhorizonten aus Batchversuchen miteinander verglichen werden können, müssen die Ergebnisse unter Gleichgewichtsbedingungen ermittelt werden. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse basieren auf dem Modell, dass sich zwischen der Konzentration in der Flüssigphase und dem Gehalt an der Festphase in einem Schüttelversuch ein Gleichgewicht einstellt.

In Vorversuchen wurde die benötigte Zeit für die Einstellung dieser Gleichgewichtsbedingungen bei der Sorption von PGE an Böden und bodenähnlichen Festphasen ermittelt. Die meisten Sorptionsprozesse laufen in relativ kurzer Zeit ab. Die in der Literatur angegebenen Schüttelzeiten für Batchversuche zur Schwermetallsorption an Böden variiert zwischen 1 Stunde und 48 Stunden [64].

Für die Untersuchung der Sorption von PGE an Bodenmaterialien und Kaolinit wurde eine Schüttelzeit von 48 Stunden als ausreichend ermittelt und bei der Versuchsdurchführung auch verwendet (Kapitel 4.2.2.).

## 6.2. Sorption und Desorption von PGE an Bodenmaterialien

Die Verteilung der Platinspezies zwischen Lösung und Festphase im unmanipulierten Versuch an reale Boden wurde im Kapitel 5.2.2 beschrieben. Die höheren Sorptionskoeffizienten ( $K_S$ -Werte), die z.B. im Versuch zur Untersuchung der Pt-Sorption beim BvCv-Material im Vergleich zum Oh-Material beobachtet wurden, bedeuten eine Förderung der Sorption. Die ermittelten  $K_S$ -Werte von PGE an Materialien, die an organischen Stoffen reich sind, lagen immer niedriger als die  $K_S$ -Werte an BvCv-Material. Dies bedeutet, dass humushaltige Auflage- und Oberbodenhorizonte eine geringere Sorption aufweisen, als die Bodenhorizonte mit überwiegendem Anteil an mineralischen Komponenten. In Bezug auf den Sorptionskoeffizienten ( $K_S$ ) wurde die folgende Reihenfolge der untersuchten Bodenmaterialien ermittelt:

$$\text{Oh} < \text{Ah} < \text{Moor} < \text{BvCv}.$$

Der Anstieg der  $K_d$ -Werte im Desorptionsversuch (im Vergleich zum Sorptionsversuch) bedeutet dagegen, dass die Desorption der untersuchten Elemente beträchtlich geringer und somit der Sorptionsprozess weniger gut reversibel ist. An Materialien, die hohe Anteile von organischen Substanzen aufweisen, ist ein deutlich stärkerer immobilisierender Effekt auf PGE festzustellen (d.h.  $K_d$  deutlich höher als  $K_S$ ). In Bezug auf den Desorptionskoeffizienten ( $K_d$ ) wurden die folgende Reihenfolge der untersuchten Bodenmaterialien ermittelt:

$$\text{BvCv} < \text{Moor} < \text{Ah} < \text{Oh}.$$

Die ermittelten  $K_S$ -Werte für PGE sind relativ groß. Zu den hier untersuchten Platingruppenelementen Pt, Pd und Rh gibt es leider keinen publizierten Daten aus analogen Versuchsreihen. Dai et al. (2000) untersuchten jedoch das Sorptionsverhalten von Iridium (Ir) an Sedimenten [92]. Die  $K_S$ -Werte für Ir sind wesentlich geringer, als die in dieser Arbeit ermittelten  $K_S$ -Werte für Pt, Pd und Rh. Die  $K_S$ -Werte für Ir liegen in der Größenordnung von 20 ml/g. Die  $K_S$ -Werte für Pt, Pd und Rh an Boden mit mineralischen Komponenten liegen im Vergleich dazu (mit ca. 1400 ml/g für Pt, 2300 ml/g für Pd und 18000 ml/g

für Rh) um mehrere Zehnerprozenten höher. Dies bedeutet, dass Platin, Palladium und Rhodium eine deutlich stärkere Sorption an Bodenmaterialien aufweisen als das ebenfalls zur Gruppe der Platinmetalle gehörende Iridium.

Die Sorption von Platin und Rhodium ist an Oh- und Ah-Materialien nicht so stark ausgeprägt wie die Sorption der beiden Elemente an Böden mit überwiegend mineralischen Komponenten. Es wurde eine deutliche Abhängigkeit der Sorption für Platin und Rhodium von Bodenmaterialien und Bodeneigenschaften festgestellt. Für Palladium wurde eine deutliche Abhängigkeit der Sorption vom untersuchten Material nicht nachgewiesen. Palladium zeigt eine relativ geringe Sorption und hohe Reversibilität der Sorption an allen untersuchten Bodenmaterialien.

Während der Untersuchung der Sorption/Desorption wurden deutliche spezies-spezifische Unterschiede nur für Platin festgestellt. An Oh- und Ah-Material wurde Pt(II) stärker als Pt(IV) sorbiert. Bei den Moor- und BvCv-Materialien ist es umgekehrt.

Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse zeigen, dass die Bodeneigenschaften die Sorption von PGE sehr beeinflussen können. Die ermittelten Ergebnisse liefern leider keine eindeutige Information, über welche Art von Prozess die Sorption von PGE (z.B. durch Kationenaustausch oder Anionenaustausch) an den untersuchten Böden und Sedimenten erfolgt. Eine ausführlichere Diskussion hierüber befindet sich in Kapitel 6.3.

### **6.3. Sorptionsmechanismus**

Die Sorptionsversuche in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Material verschiedener Bodenhorizonte eines Waldstandortes und mit dem Tonmineral Kaolinit durchgeführt. Einige charakteristische Kenndaten der Sorbentien sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Aus den Ergebnissen zur Untersuchung der Sorption von PGE an ausgewählten Böden ist ersichtlich, dass das Sorptionsverhalten von PGE an diesen drei Böden sich deutlich unterscheidet (Kapitel 5.2.2). Um die PGE-



Sorption in Böden und Sedimenten näher zu charakterisieren, ist es wichtig zu wissen, nach welcher Art die Sorption von PGE an der Oberfläche erfolgt. Eine grundlegende Frage ist z.B., ob die untersuchten PGE als Kationen oder als Anionen an den untersuchten Bodenmaterialien sorbiert werden. Über die in verdünnten wässrigen Lösungen vorliegenden PGE-Spezies ist wenig bekannt. Lediglich für Platin sind einige diesbezügliche Untersuchungen und Berechnungen verfügbar. In der Tabelle 2 sind die wahrscheinlichsten PGE-Formen in wässrigen Lösungen dargestellt. Die Abbildung 86 zeigt die aus experimentellen und thermodynamischen Daten ermittelten Pt-Spezies in wässriger Lösung für den pH-Bereich von pH 3 bis pH 12. Aus dieser Abbildung wird deutlich, dass im in der vorliegenden Arbeit untersuchten pH-Bereich (4,1 – 7,4) Platin vorwiegend in der kationischen Form  $\text{Pt}(\text{OH})^+$  vorliegt.

Auf der Basis dieser Daten wird geschlussfolgert, dass die Sorption von Platin an Böden und Sedimenten im untersuchten pH-Bereich hauptsächlich durch Kationenaustausch erfolgen kann.

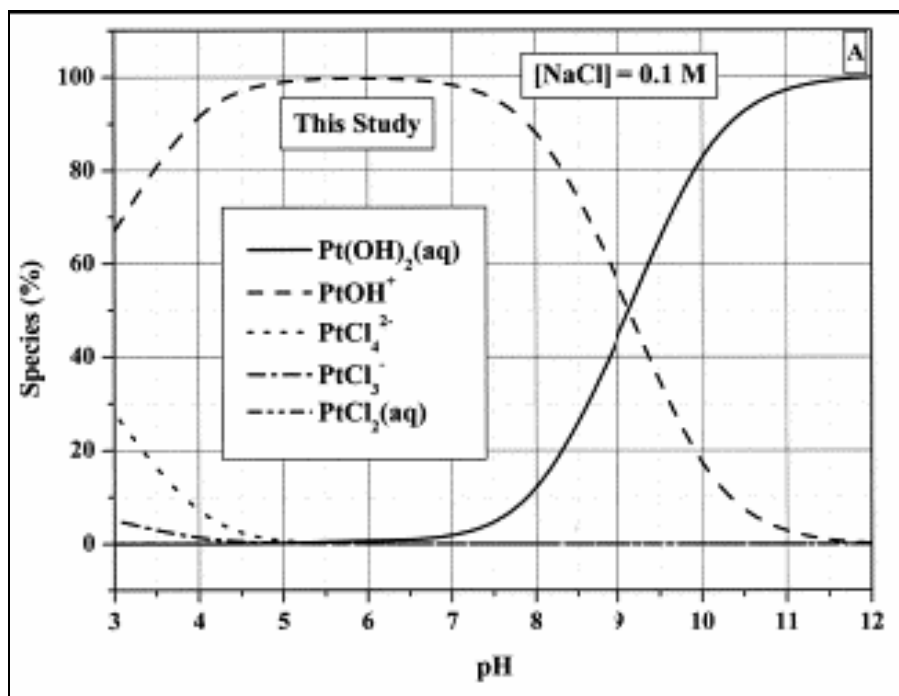


Abbildung 86 Ermittelte Pt-Verbindungen bei pH von 3 bis 12 (bei  $t = 25^\circ$  und  $c(\text{NaCl}) = 0,1\text{M}$ ) nach Sassani und Shock (1998).

Leider liegen keine Modellierungsdaten bezüglich der Palladium- und Rhodiumspezies vor, die bei realitätsnahen Spurenkonzentrationen dieser Elemente in verdünnten wässrigen Lösungen unter natürlichen Bedingungen bei pH 4 -7 existieren [93].

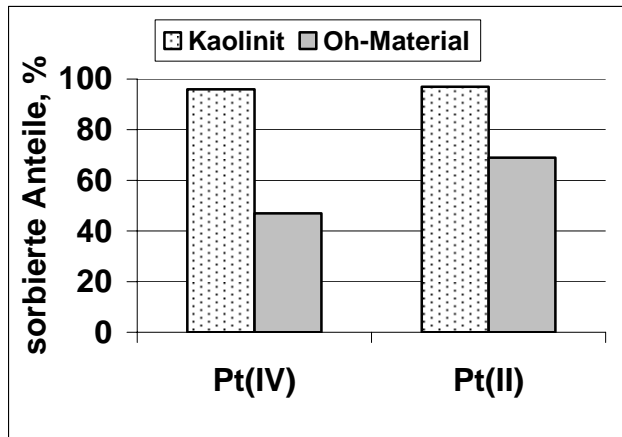


Abbildung 87 Insgesamt sorbierte Anteile von Pt(II) und Pt (IV) im Versuch an Kaolinit und an Oh-Material

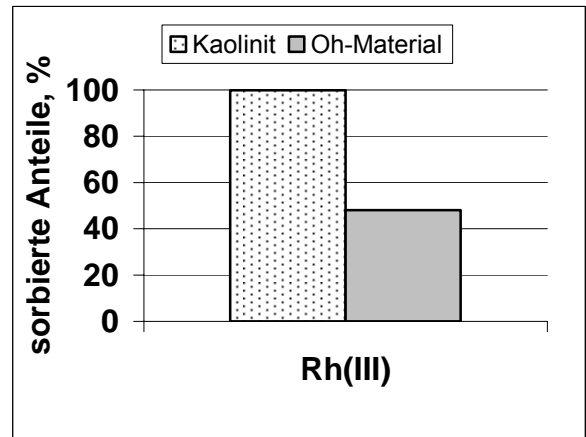


Abbildung 88 Insgesamt sorbierte Anteile von Rh(III) im Versuch an Kaolinit und an Oh-Material

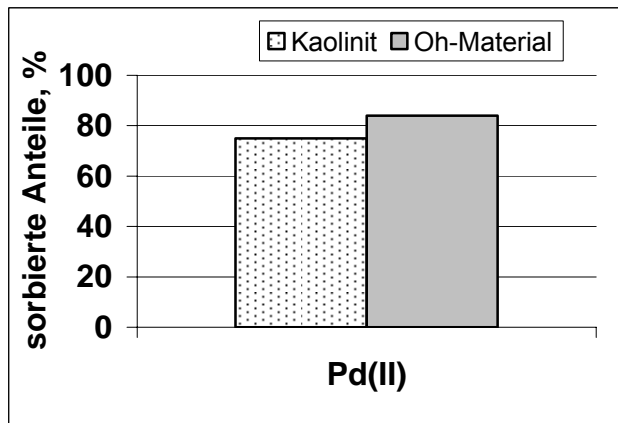


Abbildung 89 Insgesamt sorbierte Anteile von Pd(II) im Versuch an Kaolinit und an Oh-Material

Die wichtigsten Kationenaustauscher in Böden sind Tonminerale und die organische Substanz (Huminstoffen). Daher wurde aus jeder dieser Gruppen je ein repräsentatives Material für die durchgeführten Sorptionsversuche verwendet. Als Repräsentant der organischen Substanz wurde Oh-Material verwendet; als Tonmineral kam Kaolinit zum Einsatz (Kapitel 0).

Der Oh-Horizont ist der am stärksten humifizierte Horizont der organischen Auflage eines terrestrischen Bodens. Derartige Materialien enthalten einen großen Anteil (>70%) organischer Substanz. Die organische Bodensubstanz hat generell sehr hohe Anteile geladener potenzieller Bindungsplätze. Anders als bei den Tonmineralien ist die Ladung aber auf die funktionellen Gruppen der organischen Bodensubstanz beschränkt, in erster Linie auf –OH, und –COOH-Gruppen. Eine Vielzahl dieser Gruppen kann bei pH-Bedingungen

oberhalb der pKa-Werte (Säure-Dissoziationskonstante) dieser Gruppen in dissoziierter (anionischer) Form vorliegen, und dann als Kationaustauscher fungieren. Folglich können die organische Bodenbestandteile in Böden unter nicht zu stark versauerten Bedingungen als Kationaustauscher wirken.

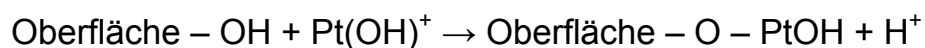
In Abbildung 87, Abbildung 88 und Abbildung 89 sind die sorbierten Anteile von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  und  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  während des Sorptionsversuches an Kaolinit und an Oh-Bodenmaterial dargestellt.

Es ist zu sehen, dass die Sorption von Pt(IV), Pt(II) und Rh am Kaolinit am stärksten ausgeprägt ist. Am Oh-Material wurden ca. 50% weniger sorbiert. Für die Palladium sind diese Unterschiede nicht feststellbar. Die sorbierten Pd-Anteile an Oh- und Kaolinit-Material sind fast identisch. Da Oh-Material und Kaolinit typische Kationenaustauscher sind, wurde offensichtlich die Adsorption von Kationen an negativ geladene Bodenbestandteile beobachtet, der sogenannte Kationenaustausch.

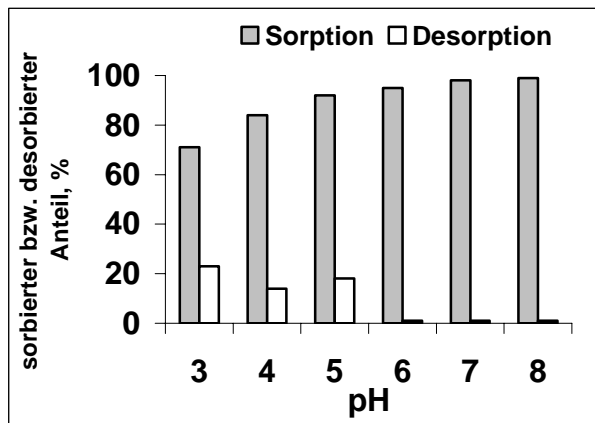
Offensichtlich können die eingesetzte Pt-Verbindungen leicht hydrolysiert werden und liegen in der Lösung als  $\text{Pt}(\text{OH})^+$  vor.

Vermutlich kann auch Rh aus der wässrigen Lösung in Form eines kationischen Hydrokomplexes wie z.B.  $\text{Rh}(\text{OH})_2^+$  sorbiert werden.

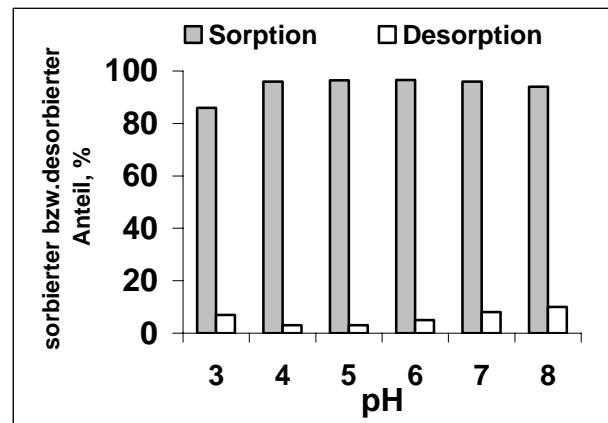
Die spezifische Sorption z.B. von Pt kann durch folgende Reaktion ablaufen:



Um diese Hypothese zur kationischen Sorption von PGE an Böden weiter zu stützen, wurden einige Versuche zur Untersuchung der Sorption von Pt an zwei Materialien unter Variation des pH-Wertes (im Bereich von pH 3 bis pH 8) durchgeführt.



**Abbildung 90 Sorptions- und Desorptionsverhalten von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> an Kaolinit bei Änderung des pH-Wertes zwischen 3 und 8**



**Abbildung 91 Sorptions- und Desorptionsverhalten von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> an BvCv-Bodenmaterial bei Änderung des pH-Wertes zwischen 3 und 8**

Die in diesem Versuch ermittelten Ergebnisse bei der Variation des pH-Wertes von 3 bis 8 sind in der Abbildung 90 und Abbildung 91 dargestellt (Kapitel 5.2.3).

Aus den hier dargestellten Ergebnissen wird deutlich, dass die Oberflächenladung der beiden Feststoffe pH - abhängig ist, d.h. je niedriger die pH-Werte sind, desto weniger potenzielle Bindungsplätze für kationische Pt-Spezies stehen zur Verfügung. Die Ergebnisse zeigen, dass bei pH 3 die sorbierten Anteile von Pt(IV) wesentlich kleiner als bei pH 8 sind. Es ist eine Tendenz zur Steigerung der Platin-Sorption bei der Erhöhung des pH-Wertes feststellbar.

Die dargestellten Ergebnisse in Abbildung 90 und Abbildung 91 zeigen auch deutliche Unterschiede im Desorptionsverhalten von Platin bei der pH-Änderung an Kaolinit und BvCv-Bodenmaterial. Beim Kaolinit nimmt der desorbierbare Anteil des sorptiv gebundenen Platins mit steigendem pH-Wert ab. Beim BvCv ist diese abnehmende Desorbierbarkeit mit steigendem pH nur bis zu einem pH-Wert von 5 beobachtbar. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes führt zur Erhöhung der Desorption von Pt von BvCv-Material. Diese Unterschiede können durch unterschiedliche Eigenschaften der Festphase erklärt werden:

Im Versuch mit Kaolinit (reines Material) handelt es sich um ein Zweiphasensystem mit einer einzigen Festphase in Suspension. Die Adsorptionsisothermen beschreiben eine idealisierte Adsorption für Einzelstoffsysteme. Die Sorption bzw. Desorption der Pt-Ionen hängt in entscheidendem Maße nur vom Einfluss des pH-Wertes auf eine einzige Feststoffkomponente ab. Im Falle des Kaolinit nimmt die Remobilisierbarkeit mit steigendem pH-Wert ab. Dies spricht dafür, dass in diesem System die oben beschriebene Kationensorption ein relevanter Bindungsprozess ist.

Im Fall des BvCv-Materials handelt es sich um ein Mehrkomponentensystem, d.h. eine Mischung unterschiedlicher natürlicher organischer und anorganischer Feststoffe. Die zunehmende Remobilisierbarkeit von Pt(IV) von BvCv-Material im pH-Bereich von 6 bis 8 kann durch einen Einfluss der organischen Substanz in dem untersuchten Bodenmaterial auf die Desorption zurückgeführt werden. Es ist ein bekannter Effekt, dass mit steigendem pH-Wert die Löslichkeit/Extrahierbarkeit der organischen Substanz zunimmt [65]. Im BvCv-Material liegt der Massenanteil der organischen Substanz um Größenordnungen über demjenigen im Kaolinit (organischer Kohlenstoff im Kaolinit: von 0,04% vs. 1,5% im BvCv-Material).

Der Anstieg der desorbierbaren Pt-Anteile bei Erhöhung des pH-Wertes von 5 auf 8 im BvCv-Material ist somit ein Hinweis darauf, dass für Pt auch die Bindung an organische Substanzen relevant ist (sofern sie in den jeweiligen Festphasen vorliegen). Die Mobilisierung organischer Substanz in der Lösungsphase bei der Erhöhung des pH-Wertes führt somit auch zu einer stärkeren Freisetzung der an die organische Substanz gebundenen PGE-Anteile.

Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse zeigen, dass Platinelemente an verschiedenen Komponenten der Böden über Kationensorption immobilisiert werden können. Böden besitzen, auf Grund ihrer großen Oberfläche, ein sehr großes Adsorptionsvermögen für PGE. Die Platinmetalle können im untersuchten Konzentrationsbereich bis 2000 ng/L nahezu unbegrenzt in Boden deponiert und akkumuliert werden.

Die Sorptionskoeffizienten sind im Vergleich zu anderen Metallen hoch, und die Sorption ist im untersuchten Konzentrationsbereich nicht begrenzt. Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, können Böden somit als Senke für PGE fungieren. Die ersten Untersuchungen zum Einfluss des Gehalts an organischer Substanz und des pH-Werts zeigen jedoch, dass die Sorption von PGE durch äußere Faktoren stark beeinflussbar ist. Welche äußeren Faktoren in welchem Ausmaß die Immobilisierung bzw. Remobilisierung von PGE in bzw. an Böden beeinflussen können, wird im Folgenden diskutiert.

#### **6.4. Beeinflussung der Sorption durch äußere Faktoren**

##### **6.4.1. Ionenstärke**

Wie die Änderung des Salzgehalts das Sorptions/Desorptionsverhalten von PGE beeinflussen kann, wurde bisher noch nicht untersucht. Der Salzgehalt des Bodens bzw. der Wasserphase bestimmt im Wesentlichen die Ionenstärke der Bodenlösung bzw. des Sickerwassers. Die Ergebnisse zum Versuch zur Untersuchung der Sorption bei einer Änderung der Ionenstärke wurden im Kapitel 5.2.4. dargestellt.

In Abbildung 44 - Abbildung 49 sind die Ergebnisse zur Untersuchung der Sorption von Pt an BvCv-, Ah- und Oh-Bodenmaterial bei der Änderung der Ionenstärke zusammengefasst.

Bei der Untersuchung der Sorption/Desorption von PGE an Bodenmaterialien wurden deutliche Unterschiede im Sorptionsverhalten von PGE schon bei einer geringfügigen Erhöhung der Ionenstärke auf 0,1 festgestellt. Das Sorptionsverhalten von PGE an Böden, die an organischen Substanzen reich sind (Oh- und Ah-Bodenmaterialien), unterscheidet sich deutlich vom PGE-Sorptionsverhalten an den Bodenmaterialien mit überwiegend mineralischen Komponenten. An Ah- und Oh-Bodenmaterialien wurde schon bei einer Ionenstärke von 0,01 eine deutliche Erhöhung der Sorption von PGE beobachtet (im Vergleich zur unmanipulierten Ionenstärke, die bei  $<0,001$  lag).

Im Gegensatz dazu wurde die Sorption von PGE an BvCv-Material bei Anwesenheit von Salzen stark verringert (Abbildung 44 - Abbildung 61).

Eine mögliche Erklärung zum beobachteten Effekt ist, dass die Bodeneigenschaften, wie z.B. der Gehalt an organischer Substanz im Bodenmaterial, die Sorptionsprozesse stark beeinflussen können.

Die Bodenmaterialien, die in dieser Arbeit als Feststoffe für Sorptionsuntersuchungen von PGE ausgewählt wurden, wurden bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften für andere kationische Spurenschadstoffe (Organozinnverbindungen) bereits durch Huang & Matzner (2004) untersucht [94]. Die Böden weisen deutlich unterschiedliche organische Kohlenstoffgehalte auf: BvCv-Material: 1,55%, Ah-Material: 4,82%, Oh-Material: 31,4%. Wie die Ergebnisse zeigen, weisen das Ah- und das Oh-Material den höchsten prozentualen Gehalt an organischem Kohlenstoff auf. Aus den hier dargestellten Ergebnissen wird deutlich, dass die deutlich erhöhte Sorption von PGE an Ah- und Oh-Material bei der Erhöhung der Ionenstärke durch die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und NaCl offensichtlich zum einen auf die Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ - oder  $\text{Na}^+$ - Ionen in der Lösung und zum anderen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff in Böden zurückgeführt werden kann.

Die zunehmende Sorption von PGE bei höherer Ionenstärke wurde an Ah- und Oh-Materialien besonders bei der Zugabe von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  nachgewiesen. Ein fördernder Einfluss von  $\text{Na}^+$ -Ionen auf die Sorption von PGE an Bodenmaterialien wurde zwar auch festgestellt, ist, aber wesentlich geringer ausgeprägt, als der Effekt von  $\text{Ca}^{2+}$  bei gleicher Ionenstärke.

Ein derartiger Effekt wurde häufig bei Sorptionsuntersuchungen beobachtet. In ihrem Übersichtsartikel weisen Ryan & Gschwend (1996) daraufhin, dass mit der Zunahme der Ionenstärke und insbesondere mit dem

Konzentrationsanstieg bivalenter Kationen häufig eine verminderte Freisetzung von natürlichen organischen Substanzen in die wässrige Phase zu beobachten ist [95].

Im Batchversuch werden kolloidale Bodenbestandteile durch Schütteln in die Lösungsphase mobilisiert. Die kolloidalen Bodenbestandteile wirken bei der Sorption von Metallen als negativ geladene Ionenaustauscher. Infolgedessen können die in der Wasserphase vorhandenen PGE-Verbindungen nach der Einstellung des Gleichgewichts z.B. an den Kolloiden kationisch gebunden werden.

Die Anwesenheit von anorganischen Salzen in der Lösung ändert den natürlichen Vorgang der Fixierung von PGE an Kolloiden. Bei Anwesenheit von Salzen, besonders von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, wurden wesentlich höhere Anteile der PGE an Ah- und besonders an Oh-Materialien sorbiert.

Aus der Literatur ist bekannt, dass anthropogen belastete Böden bei Anwesenheit von Salzen wesentlich weniger organischen Substanzen von Boden desorbiert wurden. Dabei zeigte sich, dass nicht allein die Ionenstärke der Lösung, sondern der gelöste Anteil an bivalenten Kationen (wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) ausschlaggebend ist.  $\text{Na}^+$ -Ionen können ebenfalls einen regressiven Einfluss auf die Freisetzung von organischen Substanzen ausüben [96]. Eine mögliche Erklärung zum im Versuch zur Untersuchung des Einflusses der Ionenstärke auf die PGE Sorption beobachteten Effekt ist, dass natürliche organische Substanzen, die als Kolloide in der Lösungsphase vorliegen, bei der Erhöhung der Ionenstärke auf 0,1 durch die Hydrat-Hülle der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus der wässrigen Lösung an die Festphase gedrängt werden [96]. Da die Platingruppenelemente, die wie o.g. vermutlich an den Kolloiden gebunden werden können, wurde durch diesen Verdrängungseffekt eine deutlich ausgeprägte PGE-Sorption an Ah- und Oh-Materialien, die an organischen Substanzen reich sind, beobachtet. Schon bei einer geringfügigen Ionenstärke von 0,01 wurde dieser Effekt festgestellt. Besonders stark wurde dieser Effekt



für Rh ausgeprägt. Weiterhin können  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen organische Moleküle an der Festphase über sog. Ca-Brücken binden oder in gelösten Zustand mit funktionellen Gruppen organischer Bodensubstanzen eine Ausfällung jener bewirken [96].

Eine weitere Erhöhung der Ionenstärke auf 0,3 im Versuch mit den Böden, die an organischen Substanzen reich sind, führte zu einer deutlichen Verringerung der Sorption von PGE. Eine mögliche Erklärung zum beobachteten Effekt zur Verringerung der Sorption von PGE bei der Erhöhung der Ionenstärke der Lösung ist, dass die Ionen von PGE mit  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, falls sie schon eine relativ große Konzentration in der Lösung aufweisen, um die Sorptionsplätze zu konkurrieren. Bei einer weiteren Erhöhung der Salzkonzentration in der Lösung findet eine Verdrängung der Pt (Pd, Rh)-Kation durch  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{Na}^+$ -Ionen in der Festphase statt, so dass PGE-Kationen in die wässrige Phase remobilisiert werden können und die Konzentration von PGE in der Lösung wieder zunimmt.

Die im Versuch zur Untersuchung des Einflusses veränderter Ionenstärke gemachten Beobachtungen an Böden mit deutlichem Anteil an organischer Substanz können somit durch zwei gegenläufige Prozesse erklärt werden:

Eine geringfügige Erhöhung der Ionenstärke (bis  $\sim 0,05$ ) führt durch Verdrängung organischer Kolloide (insbesondere durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen) an die Festphase zu einer stärkeren Immobilisierung von PGE (die offensichtlich auch an organischen Kolloiden sorbiert vorliegen) [97].

Bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke wird dies durch Konkurrenz-/Verdrängungseffekt der um Zehnerpotenzen im Überschuss vorliegende  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{Na}^+$ -Ionen überkompensiert, und es erfolgt eine geringere Sorption von PGE.

An BvCv-Material wurde immer eine Verringerung der Sorption von PGE bereits auch bei einer geringeren Erhöhung der Ionenstärke festgestellt.

Die verringerte PGE-Sorption an BvCv-Materials bei der Erhöhung der Ionenstärke < 0,001 auf 0,3 kann durch Ca- oder Na-Belegung von potentiellen PGE-Sorptionsplätze erklärt werden:

Aufgrund der Erhöhung der Ionenstärke nimmt die Konzentration von  $\text{Na}^+$  - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Lösung auch zu. Die Konkurrenz zwischen PGE-Ionen und Calcium- und Natriumionen kann durch den molaren Überschuss an Calcium und Natrium in der Lösung hervorgerufen werden. Insbesondere Calcium, das im Gegensatz zu anderen Metallen im Allgemeinen eine geringere Affinität zur Oberfläche besitzt, kann erst im Bereich hoher Konzentration in Konkurrenz zu den übrigen Metallionen treten [98]. Aufgrund der um mehrere Zehnerpotenzen höheren Konzentration von  $\text{Na}^+$  - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Lösung, im Vergleich zu den untersuchten PGE findet offensichtlich eine Belegung der meisten potentiellen Kationenaustauschplätze durch  $\text{Na}^+$  - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen statt. PGE-Ionen bleiben in einem großen Maß in der wässrigen Phase.

Die in diesem Versuch ermittelten Ergebnisse zeigen, dass einen entscheidenden Einfluss auf die Sorption von PGE nicht nur die Bodeneigenschaften haben, sondern auch die in der Lösung vorhandene Salzkonzentration. Dabei übt die Konzentration von  $\text{Na}^+$ -Ionen in der Lösung nicht den gleichen Einfluss auf die Sorption von PGE aus wie Konzentration bivalenter Kationen wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ .

Erhöhte Salzkonzentrationen in der Größenordnung der hier verwendeten Ionenstärke im Sickerwasser können z.B. durch einen anthropogenen Eintrag herbeigeführt werden, zum Beispiel durch die Verwendung von Streusalz. Die Auswirkung derartiger Salzkonzentrationen können jedoch – je nach Eigenschaften der jeweils betroffenen Böden – durchaus gegensätzlich sein:

An Böden, die an organischen Substanzen reich sind, kann bei einer geringen Konzentration von  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen im Sickerwasser eine stärkere Immobilisierung von PGE stattfinden. Eine weitere Erhöhung der Ionenstärke auf über 0,1 kann jedoch zu einer stärkeren Mobilisierung von PGE aus den

Böden führen. An Böden mit überwiegend mineralischen Komponenten wurde dieser ambivalente Effekt von Ca- und Na-Ionen nicht festgestellt. In solchen Böden führt bereits eine geringfügige Erhöhung der Ionenstärke zu einer Verringerung der PGE-Sorption. Eine erhöhte Salzkonzentration in straßennahen Böden kann somit je nach Bodeneigenschaften sowohl zu einer Erhöhung als auch zu einer Verringerung der Sorption von PGE führen.

#### **6.4.2. Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)**

Von besonderer Bedeutung für das Sorptions/Desorptionsverhalten vieler Metalle und somit vermutlich auch für PGE ist der Einfluss löslicher, komplexierend wirkender organischer Stoffe. Es ist bekannt, dass die Löslichkeit vieler Schwermetalle sehr stark durch komplexierend wirkende natürliche organische Substanzen in wässrigen Lösungen beeinflusst wird [99].

Die natürlichen DOC-Konzentrationen in Grundwasser, Bodensickerwasser sowie in natürlichen aquatischen Systemen liegen häufig in einem Konzentrationsbereich zwischen 5 mg/L und 25 mg/L [100]. Aus diesem Grund wurde der Einfluss von DOC auf das Sorptionsverhalten von PGE in Böden auch in diesem natürlichen Konzentrationsbereich untersucht. Ziel der Sorptionsversuche war es, den Einfluss von natürlichem DOC auf die Sorption von PGE an Bodenmaterialien in Suspension zu quantifizieren.

Die Ergebnisse des Versuchs zur Untersuchung des Einflusses der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption-/Desorption von Platingruppenelementen an Böden und Mineralien sind in Kapitel 5.2.5 dargestellt.

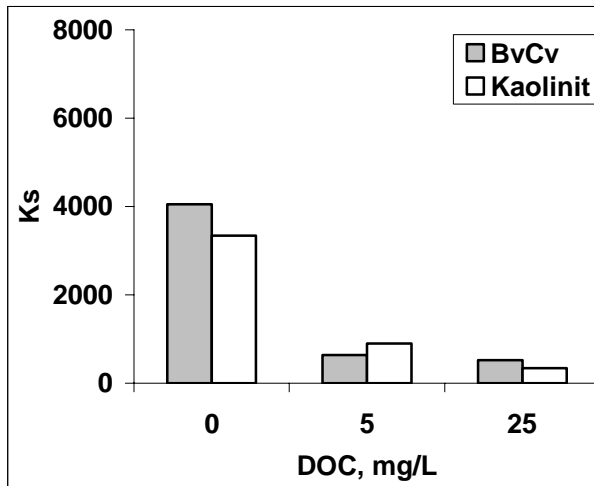


Abbildung 92 Einfluss der DOC-Änderung auf die Sorption von Pt(IV) an BvCv-Material und Kaolinit

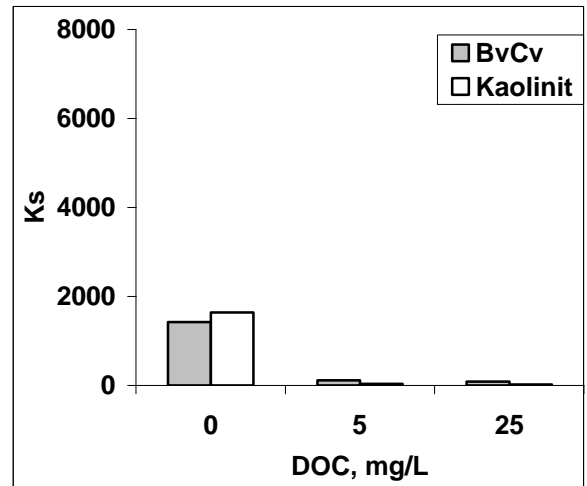


Abbildung 93 Einfluss der DOC-Änderung auf die Sorption von Pt(II) an BvCv-Material und Kaolinit

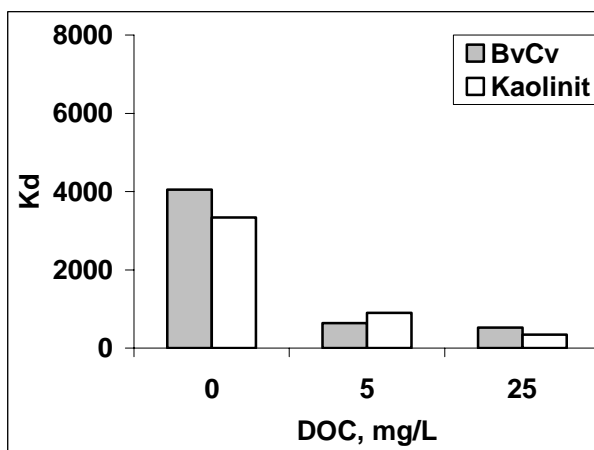


Abbildung 94 Einfluss der DOC-Änderung auf die Desorption von Pt(IV) von BvCv-Material und Kaolinit

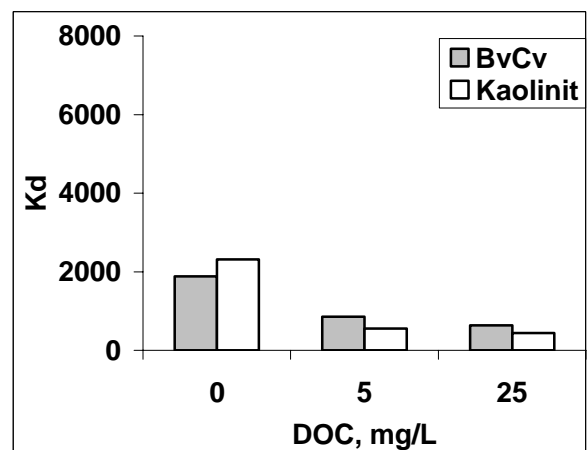


Abbildung 95 Einfluss der DOC-Änderung auf die Desorption von Pt(II) von BvCv-Material und Kaolinit

In Abbildung 92 bis Abbildung 95 wird der Einfluss erhöhter DOC-Konzentrationen auf die Sorption von PGE an BvCv-Material und Kaolinit zusammenfassend dargestellt. Eine Erhöhung der DOC-Konzentration beeinflusst das Sorptionsverhalten von PGE an BvCv-Material und Kaolinit sehr stark.

Eine Erhöhung der DOC-Konzentration in der Lösung auf 5 mg/l führte immer zur Verringerung der PGE-Sorption.

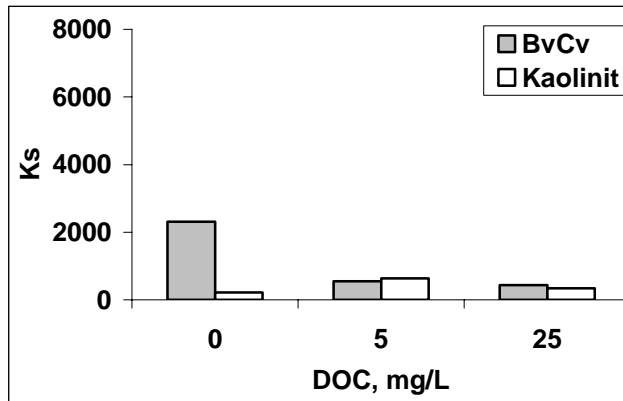


Abbildung 96 Einfluss der DOC-Änderung auf die Sorption von Pd(II) bei pH 5,0 und 5,5

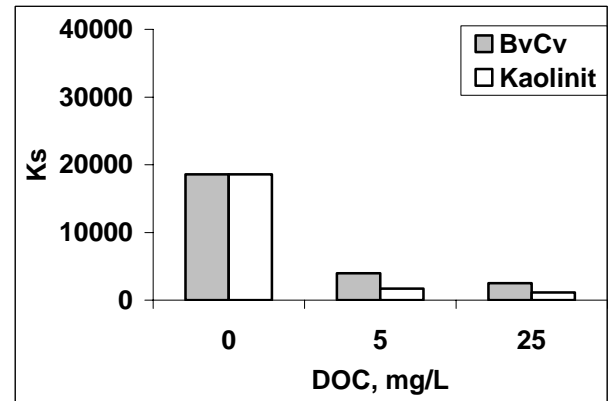


Abbildung 97 Einfluss der DOC-Änderung auf die Sorption von Rh(III) bei pH 5,0 und 5,5

Der beobachtete Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorption von Metallionen ist auch für viele andere Metalle bekannt. In den letzten drei Jahrzehnten wurde zunehmend das Verhalten von Metallionen im System Festphase – Metallion – DOC untersucht. Im Versuch zur Untersuchung des DOC-Einflusses auf die Sorption von PGE sind folgende Reaktionsmechanismen möglich:

- Konkurrierende Bindung der Metallionen und DOC an die Festphase;
- Mobilisierung von Metallen durch Komplexbildung durch DOC [101].

Aus der Literatur ist auch aus Untersuchungen zur Sorption anderer Metalle bekannt, dass organische Liganden entweder keinen, einen verstärkenden oder einen abschwächenden Einfluss auf die Sorption von Metallionen an Festphasen haben können [102].

Für Kupfer wurde z.B. eine Abschwächung der Sorption in Anwesenheit von DOC gefunden. Dies lässt auf konkurrierende Adsorption schließen [103]. Im Gegensatz zu Kupfer wurde für Cadmium eine verstärkte Sorption in Anwesenheit von DOC an verschiedenen Mineralien beobachtet [103].

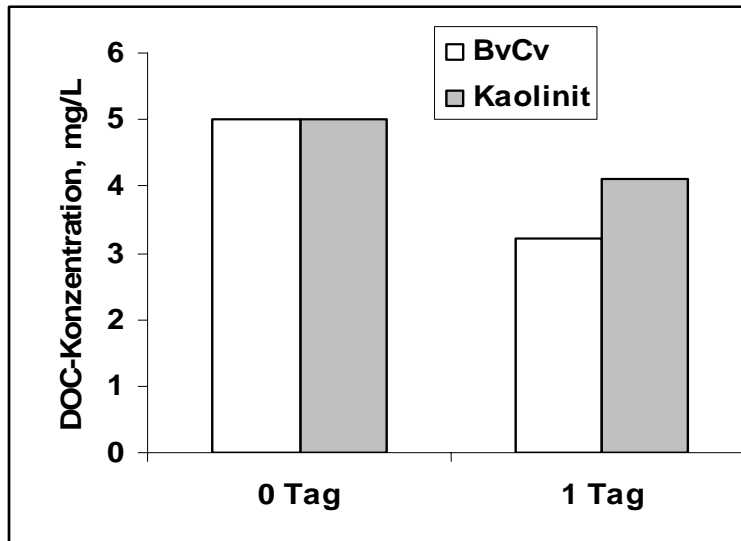
Im Fall von Platinelementen sind verschiedene Effekte denkbar, weil das eingesetzte DOC ein komplexes Gemisch verschiedenster Komponenten ist und deswegen in der Lösungsphase unterschiedliche Reaktionsmechanismen stattfinden können.

Für PGE kann eine starke beobachtete Verringerung der Sorption durch die Erhöhung der DOC-Konzentration in der Lösung auf die Mobilisierung der PGE in die gelöste Phase durch Komplexbildung oder auf konkurrierende Sorption von DOC an Mineraloberfläche zurückgeführt werden.

Eine mögliche Erklärung zum Komplexbildungsprozess ist, dass durch die Erhöhung der DOC-Konzentration in der Lösung die untersuchten PGE-Verbindungen einige Komplexe mit DOC bilden können und durch die Komplexbildung der PGE-Ionen mit DOC die Adsorption von PGE herabgesetzt wurde. DOC kann offensichtlich mobilisierend auf die PGE wirken.

Es ist auch denkbar, dass es einige Reaktionen zwischen DOC-Komponenten und der Boden-, bzw. Mineraloberfläche gibt. Solche Wechselwirkungen sind in der Literatur beschrieben [104]. Es ist bekannt, dass einige DOC-Fractionen, z.B. Fulvosäuren, in Böden oft in adsorbierter Form vorliegen können, z.B. gebunden an Eisen- und Manganoxide oder Tonminerale. Es ist auch denkbar, dass die beobachtete mobilisierende Wirkung von DOC auf PGE durch konkurrierende Adsorption hervorgerufen wird.

In dieser Arbeit wurde die Sorption von DOC an die untersuchte Mineraloberflächen getestet. Als DOC-Quelle wurde ein standardisiertes Material der International Aquatic NOM Suwannee R., 1R101N verwendet. Die Messergebnisse bestätigen die Sorption von DOC an mineralischen Oberflächen. Nach 24 Stunden wurden 17% bis 35% der DOC-Gesamtkonzentration aus der Lösungsphase entfernt (Abbildung 98).



**Abbildung 98 DOC-Sorption an reinem Kaolinit und an BvCv-Bodenmaterial**

Die ermittelten Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine konkurrierende Sorption von organischen Substanzen z.B. mit PGE-Ionen an Böden und Sedimenten möglich ist. Basierend auf den ermittelten Ergebnissen aus den Versuchen zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von PGE an Böden und Sedimenten könnte der beobachtete Effekt darauf zurückzuführen sein, dass die natürlichen organischen Substanzen die PGE von ihren Sorptionsplätzen an der Bodenmatrix verdrängen, was tatsächlich erniedrigend auf die PGE-Sorption wirken würde, was im Einklang mit der beobachteten Abnahme der Sorption von PGE bei hoher DOC-Konzentration steht.

Für die Sorption von Platingruppenelementen an Böden und Tonmineralien spielt bereits eine geringfügige DOC-Konzentration in der Bodenlösung eine große Rolle. Die ermittelten Ergebnisse zeigen, dass sich eine Erhöhung der DOC-Konzentration ebenfalls auf die Sorptionsfähigkeit von Böden auswirkt. Bereits bei einer DOC-Konzentration von 5 mg/L wurde eine verminderte Sorption von PGE deutlich beobachtet, was darauf hindeutet, dass eine naturnahe DOC-Konzentration die Sorption von PGE reduziert, was zu einer erhöhten Mobilität von PGE in der Lösungsphase führt.

### 6.4.3. Extraktionsversuche mit Boden und Sedimenten

Um Hinweise auf die Mobilität der PGE-Spezies in natürlichen Systemen zu bekommen, wurden Extraktionsversuche mit natürlichen Böden und Sedimenten durchgeführt. Die Ergebnisse, die in diesen Versuchen ermittelt wurden, sind im Kapitel 5.3. beschrieben.

Künstlich kontaminierte Böden.

Im Kapitel 5.3.1. wurden die Ergebnisse zur sequentiellen Extraktion der künstlich mit PGE kontaminierten Bodenproben präsentiert. Die Ergebnisse bestätigen, dass die PGE, die an gemahlene Kfz-Katalysatormaterial gebunden in den Böden vorliegen, eine hohe Mobilität in Böden aufweisen. Zwischen 30% und 70% der PGE-Gesamtkonzentration können unter leicht sauren Bedingungen in die gelöste Phase mobilisiert werden.

Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse machen deutlich, dass die Mobilität von PGE aus den Kfz-Katalysatoren in den ausgewählten Bodenproben sehr stark von Bodeneigenschaften abhängig ist. In Böden, die große Anteile von mineralischen Komponenten aufweisen, liegen die Platingruppenelemente vorwiegend in leicht mobiler Form vor. Die gute Mobilität von Platin wurde auch von Stüben D. et al. (2004) beobachtet. Sie weisen darauf hin, dass Pt aus Automobilkatalysatoren unter realen Bedingungen leicht transportiert werden kann und Regenwasser ein genügend starkes Lösungsmittel ist, um die mobile Pt-Phase über den Wasserpfad in die verschiedenen Umweltkompartimente umzuverteilen [9].

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Mobilität von PGE in Böden mit hohem Gehalt an organischen Substanzen (Ah-Bodenmaterial) zeigen besonders für Palladium und Rhodium ein anderes Bild. Ein relativ großer Anteil von Palladium- und Rh-Verbindungen an Ah-Material wurde in der Fraktion „organisch gebunden“ festgestellt. Das deutet offensichtlich darauf hin, dass Palladium und Rhodium innerhalb relativ kurzer Zeit (wenige Tage) mit



Bodenmaterialien, die organische Substanzen enthalten, unter natürlichen Bedingungen reagieren können.

Die relativ große Konzentration von PGE in diesen Bodenproben ist ein Hinweis auf die Lösung und den Transport eines Teils von PGE aus Kfz-Material unter natürlichen Bedingungen. Die hier dargestellten Ergebnisse bestätigen, dass die Löslichkeit und Mobilität der PGE in der Umwelt sehr stark in Abhängigkeit von den Bodeneigenschaften variieren kann. Die Böden, die an organischen Substanz reich sind, können PGE fester an der organischen Bodenoberfläche gebunden werden, und sind somit nicht so leicht aus Böden bzw. Sedimenten re-mobilisierbar.

#### PGE-haltige Sedimente

Die Ergebnisse machen deutlich, dass in PGE-haltigen Sedimenten aus Regenrückhaltebecken Platin und Rhodium gut mobilisierbar sind und sich sehr ähnlich verhalten: Platin und Rhodium liegen in der beiden Bodenproben vorwiegend in der austauschbar gebundenen Fraktion vor. Mehr als 50% der in den untersuchten Feststoffen vorhandenen Pt- und Rh-Gehalte waren unter schwach sauren Bedingungen aus den untersuchten Feststoffen extrahierbar (d.h. mobilisierbar). Der Rest (ca. 30%-40% des Gesamtgehalts von Pt und Rh) wurde als an Fe-, Mn-Oxide gebunden, als organisch gebunden und als Restfraktion identifiziert. Darauf kann man schließen, dass die beiden Elemente eher spezifisch sorbiert sind.

Palladium weist im Vergleich zu Platin und Rhodium ein anderes Verteilungsmuster auf. Demgegenüber wurden ca. 70%-80% der Gesamtkonzentration von Pd nicht nach dem ersten Extraktionsschritt aus dem untersuchten Sediment freigesetzt. Der Hauptteil des Palladiums ist somit an Fe- und Mn-Oxide gebunden bzw. nur durch Reduktion mobilisierbar. Palladiumverbindungen sind offensichtlich unter ganz anderen Bedingungen aus Böden bzw. Sedimenten re-mobilisierbar als die Verbindungen von Platin und Rhodium.

Offensichtlich weist Palladium sehr spezifische Bindungsformen auf. Unter der Voraussetzung, dass in dieser operationell definierten Fraktion der Fe- und Mn-Oxide tatsächlich an diese Oxide gebundenes Palladium erfasst wird, kann auf eine Einbeziehung von Pd in pedogenetische Prozesse geschlussfolgert werden (zumindest in einem stärkeren Ausmaß als dies für die anderen untersuchten Platingruppenelemente der Fall ist). Fe- und Mn-Oxide sind nämlich Bodenkomponenten, die in Böden und Sedimenten in der Regel durch interne Prozesse gebildet bzw. umgebildet werden. Die beteiligten Prozesse sind in der Regel eng an Veränderungen der Redoxbedingungen geknüpft [105]. Derartige Veränderungen des Redoxmilieus sind gerade in Systemen wie Regenrückhaltebecken, die sporadisch überflutet und überstaut werden bzw. im Nachhinein wieder über längere Zeiträume trocken fallen können, durchaus zu erwarten.

Eine weitere Interpretation der sequentiellen Extraktionen ist schwierig. Die BCR-Extraktion lässt vermutlich keine ausreichende Aussage über die realen Bindungsformen von PGE an der Oberfläche zu. Es ist zu vermuten, dass eine eindeutige Zuordnung von PGE im natürlichen Sedimenten zu diesen verschiedenen Phasen anhand der Extraktionsergebnisse nicht möglich ist. Mit Hilfe der BCR-Extraktion können offensichtlich keine Aussagen über die Bindungsformen des Platinmetalls in Böden und Sedimenten getroffen werden. Die sequentielle Extraktion ermöglicht aber eine Abschätzung der Bedingungen, unter denen sie in die gelöste Phase mobilisiert werden können. Wie in dieser Arbeit festgestellt wurde, spielen in der Natur die Bodeneigenschaften in den Sorptionsprozessen eine entscheidende Rolle. An Sedimenten bzw. Böden mit mineralischen Komponenten liegen Platin und Rhodium in mobiler Form vor. Für diese Elemente wurden sehr große mobilisierbare Anteile identifiziert.

In Anwesenheit von organischen Substanzen in Böden können offensichtlich Rhodium und besonders Palladium mit organischen Substanzen reagieren und dadurch stärker an der Bodenoberfläche gebunden werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden,

bestätigen auch, dass Palladium eine höhere Affinität gegenüber organischen Substanzen gezeigt hat. Z.B. an Moor-Bodenmaterial, das die höchsten Anteile von organischer Substanz aufweist, wurde besonders eine hohe Sorption auch für Palladium festgestellt (Kapitel 5.2.2).

## 7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollte das Bindungsverhalten von Platingruppenelementen (PGE) in verschiedenen Bodenmaterialien untersucht werden, um Aussagen zur Mobilität der PGE sowie den Einfluss boden- und lösungschemischer Parameter auf die Mobilität treffen zu können. Es wurden folgende Einflussfaktoren untersucht: pH-Wert, Ionenstärke, DOC-Konzentration.

Das Sorptionsverhalten von PGE an verschiedenen Bodenmaterialien wurde im realitätsnahen Konzentrationsbereich untersucht, um das Sorptions- und Desorptionsverhalten von PGE an Böden und Sedimenten zu ermitteln. Dazu wurde eine Batch-Technik verwendet. Um eine möglichst geringe Verfälschung der Ergebnisse z.B. durch Adsorptionseffekte an Gefäßwänden zu vermeiden, wurden einige Maßnahmen zur Optimierung des Versuchs durchgeführt: Optimierung des Volumens der Pufferlösung, Auswahl geeigneter Gefäßmaterialien und Ermittlung der Reaktionszeit zur Gleichgewichtseinstellung. Die Ergebnisse sollen erste Erkenntnisse zur PGE-Mobilität in Böden und aquatischen Sedimenten liefern.

Die dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse machen deutlich, dass die Sorption an Böden ein relevanter Bindungsprozess für PGE ist. Die ermittelten Sorptionskoeffizienten liegen in der Größenordnung von 1000 ml/g für Platin und Palladium und von 18000 ml/g für Rhodium. Die Sorptionskoeffizienten sind im Vergleich zu denen anderer Metalle sehr groß. Die  $K_S$ -Werte für Iridium, die von Dai et al. (2000) an Sediment ermittelt wurden, sind mit ~ 20 ml/g deutlich kleiner, als die  $K_S$ -Werte für PGE. Dies bedeutet, dass Platin, Palladium und Rhodium eine deutlich stärkere Sorption an Bodenmaterialien aufweisen als das ebenfalls zur Gruppe der Platinmetalle gehörende Iridium. Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse lassen vermuten, dass wasserlösliche PGE-Verbindungen durch Kationenadsorption an Oberflächen sorbiert werden können.

In der Arbeit wurde festgestellt, dass die Bodeneigenschaften einen großen Einfluss auf die Sorption von PGE haben. Da die Sorption von PGE an Böden vermutlich durch Kationenaustausch stattfindet, spielt der Gehalt von Tonmineralen, der Gehalt den organischen Substanzen, sowie Art und Höhe der Ladung bei der Sorption von PGE an Böden eine große Rolle. Für die Platingruppenelemente (Pt, Pd und Rh) ist sowohl die Bindung an Böden mit überwiegend mineralischen Festphasen als auch an überwiegend organisch geprägte Bodenmaterialien relevant. Die höchsten Sorptionskoeffizienten von PGE wurden jedoch an überwiegend mineralischen Böden festgestellt. Die Sorptionsreihenfolge (Höhe der  $K_S$ -Werte) für PGE an mineralischen Böden ist:

$$\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Rh}$$

Die Sorptionskoeffizienten sind im Vergleich zu anderen Metallen hoch, und die Sorption ist im untersuchten Konzentrationsbereich (bis 2000 ng/L) nicht begrenzt. Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, können Böden somit als Senke für PGE fungieren. Die ersten Untersuchungen zum Einfluss des Gehalts an organischer Substanz und des pH-Werts zeigen jedoch, dass die Sorption von PGE durch äußere Faktoren stark beeinflussbar ist.

Es wurde festgestellt, dass der pH-Wert für das Verhalten der untersuchten Elemente eine große Rolle spielt. Er übt einen Einfluss auf die Mobilität der Platingruppenelemente (Pt, Pd und Rh) aus. Schwach alkalische pH-Bedingungen begünstigen die Sorption von PGE an Böden. Saure pH-Werte verringern die Sorption von PGE an Böden und fördern die Freisetzung von PGE in die Wasserphase. Diese Beobachtung stützt die These, dass es sich um einen Kationenaustausch handelt.

Es wurde ein deutlicher Einfluss der Ionenstärke auf die Sorption festgestellt. Dieser Einfluss ist jedoch davon abhängig, ob es sich um überwiegend mineralische oder organische Bodenmaterialien handelt. Die im Versuch zur

Untersuchung des Einflusses veränderter Ionenstärke gemachten Beobachtungen an Böden mit deutlichem Anteil an organischer Substanz können durch zwei gegenläufige Prozesse erklärt werden:

Eine geringfügige Erhöhung der Ionenstärke von  $< 0,001$  bis  $\sim 0,05$  führt durch Verdrängung organischer Kolloide an die Festphase (insbesondere durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen) zu einer stärkeren Immobilisierung von PGE, die offensichtlich auch an organischen Kolloiden sorbiert vorliegen.

Bei weiterer Erhöhung der Ionenstärke wird dieser Effekt durch die zunehmende Konkurrenz um die Sorptionsplätze zwischen  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{Na}^+$ -Ionen und PGE überkompensiert. Bei sehr hoher Ionenstärke wird durch diesen Effekt die PGE-Sorption verringert.

An mineralischen Böden wurde immer eine Verringerung der Sorption von PGE bereits auch bei einer geringeren Erhöhung der Ionenstärke festgestellt.

Die verringerte PGE-Sorption an BvCv-Materials bei der Erhöhung der Ionenstärke  $< 0,001$  auf  $0,3$  kann allein durch Konkurrenz der  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{Na}^+$ -Ionen mit PGE um die Sorptionsplätze erklärt werden.

Ferner wurde der Einfluss der DOC-Konzentration auf die PGE-Sorption untersucht. Bereits bei einer DOC-Konzentration von  $5 \text{ mg/L}$  wurde eine deutlich verminderte Sorption von PGE beobachtet, was darauf hindeutet, dass eine naturnahe DOC-Konzentration die Sorption von PGE reduziert und zu einer erhöhten Mobilität von PGE in der Lösungsphase führt.

Die Beobachtungen können durch folgende Prozesse erklärt werden: Konkurrierende Bindung der Metallionen und DOC an die Festphase oder erhöhte Mobilität der Metalle durch Komplexbildung durch DOC.

Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine konkurrierende Sorption von organischen Substanzen mit PGE-Ionen an Böden und Sedimenten möglich ist. Der beobachtete Effekt könnte darauf zurückzuführen sein, dass bestimmte Fraktionen des DOC die PGE von ihren Sorptionsplätzen an der Bodenmatrix verdrängen, was tatsächlich erniedrigend auf die PGE-Sorption wirken würde. Dies steht im Einklang mit

der beobachteten Abnahme der Sorption von PGE bei hoher DOC-Konzentration.

Es ist auch denkbar, dass die Verringerung der Sorption von PGE durch die Komplexbildung der PGE-Ionen mit DOC zurückgeführt werden kann. Einschränkend ist jedoch festzustellen, dass es bisher keinen direkten Beleg für die Existenz derartiger Komplexe zwischen DOC und PGE gibt.

Um Hinweise auf die Mobilisierbarkeit der PGE-Spezies in natürlichen Systemen zu bekommen, wurden Extraktionsversuche mit natürlichen Böden und Sedimenten durchgeführt. Die Ergebnisse, die in diesen Versuchen ermittelt wurden, sind im Kapitel 5.3. beschrieben.

Die Ergebnisse zur sequentiellen Extraktion nach BCR-Schema zeigen, dass die Bodeneigenschaften in die Remobilisierbarkeit von PGE eine entscheidende Rolle spielen. Die Mobilisierbarkeit von PGE in künstlich (mit gemahlenem Kfz-Katalysatormaterial) kontaminierten Böden ist stark von Bodeneigenschaften abhängig. In Böden, die reich an organischer Substanz sind, können Pd und Rh fest an der organischen Bodenoberfläche gebunden werden, und sind somit nicht so leicht aus Böden bzw. Sedimenten remobilisierbar. Offensichtlich können Pd und Rh mit Böden, die organische Substanzen enthalten, unter natürlichen Bedingungen reagieren. In mineralischen Böden liegen alle drei Elemente (Pt, Pd und Rh) überwiegend in der austauschbaren Fraktion vor, und somit leicht mobilisierbar. Platin liegt in allen Böden überwiegend in der austauschbaren Fraktion vor und somit zeigt sehr hohe Mobilität in Böden.

In PGE-haltigen Sedimenten aus Regenrückhaltebecken von Autobahnen liegen Pt und Rh überwiegend in der austauschbaren Fraktion vor. Der Hauptteil des Palladiums ist jedoch durch die Reduktion mobilisierbar (an Fe- und Mn-Oxiden gebunden). Offensichtlich weist Palladium eine sehr spezifische Bindungsform auf. Unter der Voraussetzung, dass in dieser operationell definierten Fraktion der Fe- und Mn-Oxide tatsächlich an diese

Oxide gebundenes Palladium erfasst wird, kann eine Einbeziehung von Pd in pedogenetische Prozesse geschlussfolgert werden. Wegen der häufig starken Schwankungen der Redoxbedingungen in Regenrückhaltebecken ist insbesondere eine leichtere Mobilisierung von Pd aus diesen Systemen wahrscheinlich.



## 8. Anhang

### 8.1. Anhang zu Kapitel 5

Tabelle 16 Optimierung des Puffervolumens

Nr.	HNO <sub>3</sub> , ml	CH <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> COONa, ml	PGE-Lösung, ml	pH-Werte	
				ohne PGE- Lösung	mit PGE- Lösung
1	0,5	0	0,75	6,02	5,01
2	0,5	0,5	0,75	6,02	5,59
3	0,5	1,0	0,75	5,58	5,51
4	0,5	1,5	0,75	5,51	5,55
5	0,5	2,0	0,75	5,50	5,50
6	0,5	2,5	0,75	5,50	5,50
7	0,5	3,0	0,75	5,50	5,50

**Tabelle 17 Zeitabhängigkeit der Sorption von PGE (12 Stunden)**

Analyt	Gemessene Werte		MW	Berechnete Werte		MW
	Gemessene Konzentration, ng/L	Gemessene Konzentration, ng/L		Berechnete Beladung, ng/g	Berechnete Beladung, ng/g	
Pt ng/L	1. Parallele	2. Parallele	ng/L	1. Parallele	2. Parallele	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	1,9	2,4	2,2	2,4	2,4	2,4
100	7,3	5,6	6,6	4,6	4,7	4,7
200	14,5	14,4	14,5	9,3	9,3	9,3
300	20,8	22,1	21,5	14,0	13,9	13,9
400	21,1	31,1	26,1	18,9	18,4	18,7
500	24,7	28,9	26,8	23,8	23,6	23,7
700	37,4	32,6	35,1	33,1	33,4	33,2
1000	55,9	53,5	54,7	47,2	47,3	47,3
1500	90,2	99,6	94,4	70,5	70,0	70,3
Pd	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	5,1	5,9	5,5	2,2	2,2	2,2
100	9,6	8,5	9,1	4,5	4,6	4,5
200	25,5	25,6	25,6	8,7	8,7	8,7
300	37,8	25,8	31,8	13,1	13,7	13,4
400	39,0	43,3	41,2	18,1	17,8	17,9
500	35,2	59,6	46,1	23,2	22,2	22,7
700	52,1	56,4	54,3	32,4	32,2	32,3
1000	79,7	78,9	79,3	46,0	46,1	46,0
1500	124,2	118,6	121,4	68,8	69,1	68,9
Rh	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	1,7	2,4	2,1	2,4	2,4	2,4
100	3,5	4,0	3,8	4,8	4,8	4,8
200	5,2	5,4	5,3	9,7	9,7	9,7
300	7,1	5,4	6,3	14,6	14,7	14,7
400	7,5	7,9	7,7	19,6	19,6	19,6
500	6,6	11,5	9,1	24,7	24,4	24,5
700	9,7	10,6	10,2	34,5	34,5	34,5
1000	11,9	11,4	11,7	49,4	49,4	49,4
1500	17,5	16,5	17,0	74,1	74,2	74,2

**Tabelle 18 Zeitabhängigkeit der Sorption von PGE (24 Stunden)**

Analyt	Gemessene Werte		MW	Berechnete Werte		MW
	Gemessene Konzentration, ng/L	Gemessene Konzentration, ng/L		Berechnete Beladung, ng/g	Berechnete Beladung, ng/g	
Pt	1. Parallele	2. Parallele	ng/L	1. Parallele	2. Parallele	ng/g
0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
50	0,7	0,7	0,7	2,5	2,5	2,5
100	7,4	6,7	7,1	4,6	4,7	4,6
200	21,3	10,2	15,8	8,9	9,5	9,2
300	18,5	23,8	21,2	14,1	13,8	13,9
400	24,9	29,5	27,2	18,8	18,5	18,6
500	29,9	32,7	31,3	23,5	23,4	23,4
700	47,5	44,4	46,0	32,6	32,8	32,7
1000	53,4	52,1	52,8	47,3	47,4	47,4
1500	101,5	72,5	87,0	71,5	71,9	71,7
Pd	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
50	7,9	7,6	7,8	2,1	2,1	2,1
100	16,1	17,3	16,7	4,2	4,1	4,2
200	22,5	27,6	52,1	8,9	8,6	8,7
300	31,5	43,5	37,5	13,4	12,8	13,1
400	49,3	49,0	49,2	17,5	17,6	17,5
500	43,8	62,4	53,1	22,8	21,9	22,3
700	71,2	82,8	77,0	31,4	30,9	31,2
1000	105,8	81,7	93,8	44,7	45,9	45,6
1500	175,3	186,7	181,0	70,2	68,7	69,0
Rh	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	1,9	2,0	2,0	2,4	2,4	2,4
100	2,5	2,5	2,5	4,9	4,9	4,9
200	3,4	3,0	3,2	9,8	9,9	9,8
300	3,2	3,4	3,2	14,8	14,8	14,8
400	4,7	4,3	4,5	19,8	19,8	19,8
500	4,9	3,2	4,1	24,8	24,8	24,8
700	5,1	5,9	5,5	34,7	34,7	34,7
1000	5,3	6,0	5,7	49,7	49,7	49,7
1500	11,5	6,9	9,2	74,4	74,7	74,5

**Tabelle 19 Zeitabhängigkeit der Sorption von PGE (48 Stunden)**

Analyt	Gemessene Werte		MW	Berechnete Werte		MW
	Gemessene Konzentration, ng/L	Gemessene Konzentration, ng/L		Berechnete Beladung, ng/g	Berechnete Beladung, ng/g	
Pt	1. Parallele	2. Parallele	ng/L	1. Parallele	2. Parallele	ng/g
0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
50	5,9	2,2	4,1	2,2	2,4	2,3
100	5,4	3,5	4,5	4,7	4,8	4,8
200	7,7	11,8	9,8	9,6	9,4	9,5
300	11,8	14,1	13,0	14,4	14,3	14,4
400	15,5	15,5	15,5	19,2	19,2	19,2
500	16,7	19,1	17,9	24,2	24,1	24,1
700	21,2	24,7	23,0	33,9	33,8	33,9
1000	27,5	33,4	30,5	48,6	48,3	48,5
1500	44,6	41,4	43,0	72,3	72,3	72,3
Pd	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
50	9,7	8,1	8,9	2,0	2,1	2,1
100	16,2	15,1	15,7	4,2	4,2	4,2
200	24,6	27,2	25,9	8,8	8,6	8,7
300	25,5	50,6	38,1	13,7	12,5	13,1
400	53,4	37,4	45,4	17,3	18,1	17,7
500	69,1	52,3	60,7	21,5	22,4	22,0
700	32,4	80,7	56,6	33,4	31,0	32,2
1000	83,2	88,2	85,7	45,8	45,6	45,7
1500	123,4	131,7	127,6	68,8	68,4	68,6
Rh	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
50	2,1	1,7	1,9	2,4	2,4	2,4
100	3,2	2,1	2,7	4,8	4,9	4,9
200	3,6	3,5	3,6	9,8	9,8	9,8
300	3,8	3,8	3,8	14,8	14,8	14,8
400	4,9	4,9	4,9	19,8	19,8	19,8
500	5,1	5,3	5,2	24,7	24,7	24,7
700	5,8	5,5	5,7	34,7	34,7	34,7
1000	6,8	8,1	7,5	49,7	49,6	49,6
1500	10,4	10,1	10,3	74,5	74,5	74,5

**Tabelle 20 Zeitabhängigkeit der Sorption von PGE (72 Stunden)**

Analyt	Gemessene Werte		MW	Berechnete Werte		MW
	Gemessene Konzentration, ng/L	Gemessene Konzentration, ng/L		Berechnete Beladung, ng/g	Berechnete Beladung, ng/g	
Pt	1. Parallele	2. Parallele	ng/L	1. Parallele	2. Parallele	ng/g
0	0,2	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0
50	7,4	5,4	6,4	2,1	2,2	2,2
100	9,2	6,3	7,8	4,5	4,7	4,6
200	10,7	11,9	11,3	9,5	9,4	9,4
300	16,7	15,0	15,8	14,2	14,3	14,2
400	21,0	19,1	20,1	19,0	19,0	19,0
500	17,6	25,8	21,7	24,1	23,7	23,9
700	27,0	28,0	27,5	33,7	33,6	33,6
1000	40,4	34,0	37,2	48,0	48,3	48,1
1500	56,4	52,4	54,4	72,9	72,9	72,9
Pd	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,3	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0
50	16,9	12,7	14,8	1,7	1,9	1,8
100	23,3	28,7	26,0	3,8	3,6	3,7
200	37,3	31,7	34,5	8,1	8,4	8,3
300	44,4	43,6	44,0	12,8	12,8	12,8
400	55,6	63,1	59,4	17,2	16,8	17,0
500	73,6	69,6	71,6	21,3	21,5	21,4
700	115,3	137,4	126,4	29,2	28,1	28,7
1000	186,6	181,4	184,0	40,7	40,9	40,8
1500	257,0	249,9	253,5	69,4	67,9	68,6
Rh	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
50	2,2	2,9	2,6	2,4	2,4	2,4
100	3,8	3,4	3,6	4,8	4,8	4,8
200	5,5	4,0	4,8	9,7	9,8	9,8
300	4,9	5,0	4,9	14,8	14,8	14,8
400	4,9	5,2	5,1	19,8	19,7	19,7
500	5,4	5,2	5,3	24,7	24,7	24,7
700	5,5	7,4	6,5	34,7	34,6	34,7
1000	7,7	7,3	7,5	49,6	49,6	49,6
1500	8,6	8,4	8,5	74,6	74,6	74,6

**Tabelle 21 Sorptionsversuche zur Eignung von PP-Gefäßen**

Soll. Konz.	Nr.	PGE		
		Konzentration in der Lösung nach 48 Stunden,		
ng/L		Pt, ng/L	Pd, ng/L	Rh, ng/L
0	1	0,0	0,0	0,0
	2	0,0	0,0	0,0
50	1	46,3	18,3	13,9
	2	49,2	21,2	12,4
100	1	95,2	44,5	29,0
	2	94,3	45,6	25,0
150	1	145,9	66,7	39,4
	2	131,1	66,8	40,5
200	1	194,7	87,5	52,1
	2	198,2	91,2	54,7
250	1	241,2	104,3	52,1
	2	241,8	109,5	53,3
300	1	252,7	147,0	88,9
	2	289,1	137,9	84,8

**Tabelle 22 Sorptionsversuche zur Eignung von Teflon-Gefäßen**

Soll. Konz.	Nr.	PGE		
		Konzentration in der Lösung nach 48 Stunden,		
ng/L		Pt, ng/L	Pd, ng/L	Rh, ng/L
0	1	0,0	0,0	0,0
	2	0,0	0,0	0,0
50	1	51,2	0,6	23,8
	2	48,3	3,1	29,1
100	1	101,1	7,1	32,7
	2	102,6	6,7	37,3
150	1	150,2	6,8	35,4
	2	152,3	7,4	82,4
200	1	206,9	8,8	118,9
	2	201,7	19,9	41,2
250	1	239,9	55,1	70,8
	2	256,6	12,8	115,4
300	1	301,9	58,2	96,8
	2	302,9	59,4	174,8

**Tabelle 23 Sorptionsversuche zur Eignung von PFA-Gefäßen**

Soll. Konz.	Nr.	PGE		
		Konzentration in der Lösung nach 48 Stunden, ng/L		
ng/L		Pt, ng/L	Pd, ng/L	Rh, ng/L
0	1	0,0	0,0	0,0
	2	0,0	0,0	0,0
50	1	51,2	44,5	47,9
	2	52,8	47,2	46,9
100	1	105,5	82,8	92,9
	2	102,1	84,1	94,7
150	1	151,1	125,1	133,8
	2	150,8	126,3	137,4
200	1	203,9	164,7	182,4
	2	200,1	170,2	187,2
250	1	249,1	212,3	235,5
	2	253,2	218,7	247,0
300	1	309,1	256,4	283,4
	2	297,9	257,0	285,1



**Tabelle 24 Sorption von Pt-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5**

Analyt	Gemessene Konzentration.	Gemessene Konzentration.	MW	Berechnete Beladung.	Berechnete Beladung.	MW
ng/L	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	2,8	2,4	2,6	2,4	2,4	2,4
100	3,6	3,6	3,6	4,8	5,0	4,9
200	5,6	5,6	5,6	9,7	10,0	9,9
300	12,1	12,4	12,2	14,4	14,4	14,4
400	13,2	16,2	14,7	19,3	19,2	19,3
500	17,4	19,5	18,5	24,1	24,0	24,1
700	19,8	22,3	21,1	34,0	33,9	33,9
1000	33,0	32,4	32,7	48,4	48,4	48,4
1500	56,9	53,3	55,1	72,2	72,3	72,2
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
50	2,2	2,1	2,2	2,4	2,4	2,4
100	2,5	3,4	3,0	4,9	4,9	4,9
200	4,9	5,1	5,0	9,8	9,7	9,8
300	6,5	6,2	6,4	14,7	14,7	14,7
400	9,5	9,4	9,5	19,5	19,5	19,5
500	12,6	12,2	12,9	24,4	24,3	24,4
700	15,8	21,4	18,6	34,2	33,9	34,1
1000	30,1	33,4	31,8	48,5	48,3	48,4
1500	35,0	34,8	34,9	73,3	73,3	73,3
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
50	0,8	1,2	1,0	2,5	2,4	2,5
100	1,9	2,1	2,0	4,9	4,9	4,9
200	4,23	4,5	4,4	9,8	9,8	9,8
300	5,8	6,2	6,0	14,7	14,7	14,7
400	10,2	8,3	9,3	19,5	19,6	19,5
500	16,3	11,3	13,8	24,2	24,4	24,3
700	23,1	20,4	21,8	33,8	34,0	33,9
1000	31,4	33,9	32,7	48,4	48,3	48,4
1500	42,0	45,2	43,6	72,9	72,7	72,8

**Tabelle 25 Desorption von Pt-Spezies von Kaolinit bei pH 5,5**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption)	Gemessene Konzentration (nach der Desorption)	Gemessene Konzentration (nach der Sorption)	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	2,4	2,3	2,6	2,2
100	4,9	3,3	3,6	4,7
200	9,9	4,3	5,6	9,7
300	14,4	5,0	12,2	14,2
400	19,3	7,9	14,7	19,0
500	24,1	9,8	18,5	23,7
700	33,9	11,3	21,1	33,5
1000	48,4	14,8	32,7	47,9
1500	72,2	16,5	55,1	71,97
<b>K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,1	0,0
50	2,4	0,2	2,2	2,4
100	4,9	2,3	3,0	4,7
200	9,8	5,2	5,0	9,5
300	14,7	6,4	6,4	14,4
400	19,5	7,5	9,5	19,2
500	24,4	8,5	12,9	24,0
700	34,1	11,5	18,6	33,7
1000	48,4	13,1	31,8	48,1
1500	73,3	14,5	34,9	72,8
<b>K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	2,5	0,3	1,0	2,4
100	4,9	0,6	2,0	4,8
200	9,8	0,8	4,4	9,7
300	14,7	1,4	6,0	14,7
400	19,5	2,4	9,3	19,4
500	24,3	4,1	13,8	24,1
700	33,9	5,3	21,8	33,8
1000	48,4	7,5	32,7	48,3
1500	72,8	8,7	43,6	72,8

**Tabelle 26 Sorption von Pd-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5**

Analyt	Gemessene Konzentration.	Gemessene Konzentration.	MW	Berechnete Beladung.	Berechnete Beladung.	MW
ng/L	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	12,0	11,2	11,6	1,9	1,9	1,9
100	21,1	21,1	21,1	3,9	5,0	4,5
200	34,6	32,8	33,7	8,3	8,4	8,3
300	48,0	51,2	49,6	12,6	12,4	12,5
400	61,4	65,7	63,6	16,9	16,7	16,8
500	87,1	92,5	89,8	20,6	20,4	20,5
700	97,8	168,4	133,1	30,1	26,6	28,3
1000	173,1	179,7	176,4	41,3	41,0	41,2
1500	340,5	244,0	292,3	58,0	62,8	60,4
2000	385,6	371,9	378,8	80,7	81,4	81,1
K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	11,2	17,5	14,4	1,9	1,6	1,8
100	17,8	18,9	18,4	4,1	4,1	4,1
200	26,2	26,2	26,2	8,7	10,0	9,3
300	46,4	35,5	41,0	12,7	13,2	13,0
400	64,7	51,1	57,9	16,8	17,4	17,1
500	57,3	65,3	61,3	22,1	21,7	21,9
700	102,0	109,5	105,8	29,9	29,5	29,7
1000	162,9	162,8	162,9	41,9	41,9	41,9
1500	208,5	256,4	232,5	64,6	62,2	63,4
2000	303,0	361,8	332,4	84,9	81,9	83,4

**Tabelle 27 Desorption von Pd-Spezies von Kaolinit bei pH 5,5**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,9	6,5	11,6	1,7
100	4,5	13,4	21,1	4,0
200	8,3	18,7	33,7	7,7
300	12,5	30,2	49,6	11,5
400	16,8	48,2	63,6	15,0
500	20,5	62,9	89,8	18,2
700	28,3	78,7	133,1	25,7
1000	41,2	120,4	176,4	36,9
1500	60,4	140,2	292,3	56,3
2000	81,1	340,2	378,8	77,8
K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,2	0,2	0,0
50	1,8	6,1	14,4	1,6
100	4,1	9,5	18,4	3,7
200	9,3	15,2	26,2	8,8
300	13,0	19,6	41,0	12,3
400	17,1	23,8	57,9	16,4
500	21,9	31,2	61,3	20,9
700	29,7	41,3	105,8	28,7
1000	41,9	60,0	162,9	40,4
1500	63,4	81,3	232,5	61,6
2000	83,4	103,4	332,4	81,5

**Tabelle 28 Sorption von Rh-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	1,3	-	1,3	1,3	-	1,3
50	2,3	-	2,3	2,4	-	2,4
100	3,8	-	3,8	3,9	-	3,9
150	5,5	-	5,5	5,7	-	5,7
200	8,3	-	8,3	8,6	-	8,6
250	10,6	-	10,6	10,9	-	10,9
1000	19,4	-	19,4	20,0	-	20,0
1500	26,7	-	26,7	27,5	-	27,5
2000	42,2	-	42,2	43,5	-	43,5
2500	67,3	-	67,3	69,3	-	69,3
3000	115,1	-	115,1	118,6	-	118,6
3500	146,1	-	146,1	150,5	-	150,5
4000	186,2	-	186,2	191,8	-	191,8
4500	235,6	-	235,6	242,7	-	242,7
5000	277,3	-	277,3	285,7	-	285,7

**Tabelle 29 Parameter zu Sorptionsisothermen von Pd- und Pt-Spezies**

Analyte	Sorptions				Desorption			
	K <sub>S</sub> (ml/g)	r <sup>2</sup>	K <sub>S</sub> (ml/g)	r <sup>2</sup>	K <sub>D</sub> (ml/g)	r <sup>2</sup>	K <sub>D</sub> (ml/g)	r <sup>2</sup>
	pH 5.5		pH 7.4		pH 5.5		pH 7.4	
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1368	0.987	167	0.989	3339	0.885	863	0.983
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	1643	0.980	607	0.988	7292	0.953	2257	0.876
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	2009	0.990	69	0.991	3600	0.841	373	0.992
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	216	0.990	62	0.993	408	0.887	137	0.914
Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	262	0.989	73	0.935	744	0.988	150	0.950

**Tabelle 30 Sorbierte und desorbierte Menge von PGE im Batch-Experiment mit Kaolinit bei pH 5,5 und 7,0**

Analyte	Sorbierte PGE-Menge,		Desorbierte PGE-Menge,		K <sub>D</sub> / K <sub>S</sub>	
	%		%			
	pH 5.5	pH 7.4	pH 5.5	pH 7.4	pH 5.5	pH 7.4
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	96	77	4.4	19	2.4	5.2
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	97	93	2.3	7.1	4.4	3.7
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	98	58	3.9	34	1.8	5.4
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	81	56	37	46	1.9	2.2
Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	85	65	21	69	2.8	2.1
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	> 99.9	-	< 0.2	-	-

**Tabelle 31 Sorption von Pt-Spezies an BvCv-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	1,6	1,9	1,8	2,4	2,4	2,4
100	3,6	4,2	3,6	4,8	4,8	4,8
200	6,2	4,9	5,8	9,7	9,8	9,7
300	14,1	9,7	11,8	14,3	14,5	14,4
400	12,4	14,1	16,6	19,4	19,3	19,2
500	11,9	13,0	13,6	24,4	24,4	24,3
700	25,2	41,6	29,1	33,7	32,9	33,5
1000	27,7	69,5	42,5	48,6	46,5	47,9
1500	48,9	48,3	48,8	72,6	72,6	72,6
2000	50,0	67,2	60,8	97,5	96,6	97,0
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	4,7	6,9	6,0	2,3	2,2	2,2
100	14,1	9,7	10,1	4,3	4,5	4,5
200	12,5	15,5	13,4	9,4	9,2	9,3
300	18,3	15,4	16,7	14,1	14,2	14,2
400	20,0	21,7	22,3	19,0	18,9	19,9
500	22,9	35,2	27,0	23,9	23,2	23,7
700	50,4	35,3	41,1	32,5	33,2	32,9
1000	68,1	62,8	63,9	46,6	46,9	46,8
1500	106,9	80,4	88,5	69,7	71,0	70,6
2000	103,1	112,1	108,2	94,9	94,4	94,6
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	13,8	13,4	13,7	1,8	1,8	1,8
100	17,9	16,7	19,0	4,1	4,2	4,1
200	52,8	55,9	66,7	7,4	5,4	6,7
300	32,6	140,7	72,7	13,4	8,0	11,4
400	112,1	175,9	138,7	14,4	11,2	13,1
500	156,0	150,8	170,4	17,2	17,5	16,5
700	165,5	170,2	174,8	26,7	26,5	26,3
1000	270,1	281,4	301,9	36,5	35,9	34,9
1500	331,7	442,1	352,7	58,4	52,9	57,4
2000	486,0	492,1	487,5	75,7	75,4	75,6

**Tabelle 32 Desorption von Pt-Spezies von BvCv-Bodenhorizonten**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	2,4	3,0	1,8	2,3
100	4,8	3,8	3,6	4,7
200	9,7	4,5	5,8	9,6
300	14,4	5,6	11,8	14,3
400	19,2	6,9	16,6	19,1
500	24,3	7,9	13,6	24,2
700	33,5	9,2	29,1	33,6
1000	47,9	13,1	42,5	48,0
1500	72,6	16,9	48,8	72,6
2000	97,0	20,3	60,8	97,1
<b>K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	2,2	2,5	6,0	2,2
100	4,5	3,6	10,1	4,5
200	9,3	4,5	13,4	9,3
300	14,2	4,5	16,7	14,2
400	19,9	6,3	22,3	19,0
500	23,7	7,5	27,0	23,8
700	32,9	9,4	41,1	33,3
1000	46,8	9,9	63,9	47,5
1500	70,6	15,2	88,5	71,5
2000	94,6	23,2	108,2	95,5
<b>K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub></b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,8	4,1	13,7	1,8
100	4,1	5,2	19,0	4,1
200	6,7	6,8	66,7	7,6
300	11,4	10,6	72,7	12,2
400	13,1	12,5	138,7	15,2
500	16,5	13,3	170,4	19,2
700	26,3	16,7	174,8	28,9
1000	34,9	24,2	301,9	39,7
1500	57,4	28,0	352,7	63,0
2000	75,6	41,3	487,5	83,3



**Tabelle 33 Sorption von Pt-Spezies an Ah-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	23,9	24,1	24,0	1,3	1,3	1,3
100	45,1	44,3	44,7	2,7	2,8	2,8
200	69,0	95,0	82,0	6,5	5,2	5,9
300	140,8	112,6	126,7	8,0	9,4	8,7
400	148,4	168,0	158,2	12,6	11,6	12,1
500	202,7	203,9	203,3	14,9	14,8	14,8
700	248,8	229,9	239,3	22,6	23,5	23,0
1000	431,8	425,7	248,7	28,4	28,7	28,6
1500	569,8	598,8	584,3	46,5	45,1	45,8
2000	851,8	790,3	821,1	57,4	60,5	58,9
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	30,1	30,4	30,3	1,0	1,0	1,0
100	47,7	48,0	47,9	2,6	2,6	2,6
200	95,5	102,7	99,1	5,2	4,9	5,0
300	159,3	145,8	152,6	7,0	7,7	7,4
400	187,3	209,8	198,6	10,6	9,5	10,1
500	241,4	346,2	293,8	12,9	7,7	10,3
700	362,0	325,9	344,0	16,9	18,7	17,8
1000	514,4	510,4	512,4	24,3	24,5	24,4
1500	598,6	691,3	645,0	45,1	40,4	42,8
2000	1047,0	1097	1072,0	47,7	45,2	46,4
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	22,5	20,9	21,7	1,4	1,5	1,4
100	31,5	37,5	34,5	3,4	3,1	3,3
200	67,7	65,9	66,8	6,6	6,7	6,7
300	99,0	110,1	104,6	10,1	9,5	9,8
400	138,4	137,7	138,1	13,1	13,1	13,1
500	161,0	153,8	157,4	17,0	17,3	17,1
700	218,4	153,2	185,8	24,1	27,3	25,7
1000	296,0	336,4	316,2	35,2	33,2	34,2
1500	428,1	515,5	471,8	53,6	49,2	51,4
2000	542,2	656,8	599,5	72,9	67,2	70,0

**Tabelle 34 Desorption von Pt-Spezies von Ah-Bodenhorizonten**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,3	6,9	24,0	1,4
100	2,8	9,6	44,7	3,1
200	5,9	12,7	82,0	6,8
300	8,7	20,3	126,7	10,2
400	12,1	22,7	158,2	14,1
500	14,8	31,8	203,3	17,2
700	23,0	45,7	239,3	25,0
1000	28,6	76,3	248,7	32,6
1500	45,8	88,4	584,3	53,0
2000	58,9	142,0	821,1	68,6
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,0	7,2	30,3	1,2
100	2,6	8,7	47,9	3,0
200	5,0	16,6	99,1	6,0
300	7,4	25,2	152,6	9,2
400	10,1	31,6	198,6	12,3
500	10,3	42,8	293,8	14,6
700	17,8	51,4	344,0	21,9
1000	24,4	76,2	512,4	31,2
1500	42,8	114,2	645,0	49,0
2000	46,4	163,5	1072,0	59,5
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,4	5,9	21,7	1,5
100	3,3	7,5	34,5	3,5
200	6,7	11,0	66,8	7,4
300	9,8	16,4	104,6	11,0
400	13,1	19,7	138,1	15,0
500	17,1	25,7	157,4	19,1
700	25,7	41,9	185,8	26,9
1000	34,2	49,6	316,2	38,5
1500	51,4	64,2	471,8	57,88
2000	70,0	75,3	599,5	78,37

**Tabelle 35 Sorption von Pt-Spezies an Oh-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	26,6	27,9	27,3	1,2	1,1	1,1
100	46,4	52,1	49,3	2,7	2,4	2,5
200	100,5	105,7	103,1	5,0	4,7	4,8
300	146,7	137,5	142,1	7,7	8,1	7,9
400	249,8	197,0	223,4	7,5	10,2	8,8
500	217,7	253,5	235,6	14,1	12,3	13,2
700	321,5	330,2	325,9	18,9	18,5	18,7
1000	465,9	464,5	465,2	26,7	26,8	26,7
1500	678,8	657,4	668,1	41,1	42,1	41,6
2000	1036,6	1087,6	1062,1	48,2	45,6	46,9
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	28,0	28,2	28,1	1,1	1,1	1,1
100	61,3	54,3	57,8	1,9	2,3	2,1
200	106,2	108,8	107,5	4,7	4,6	4,6
300	165,0	202,4	183,7	6,8	4,9	5,8
400	246,6	238,3	242,5	7,7	8,1	7,9
500	285,4	285,2	285,3	10,7	10,7	10,7
700	401,5	380,8	391,2	14,9	16,0	15,4
1000	509,1	574,1	541,6	24,5	21,3	22,9
1500	842,3	793,8	818,1	32,9	35,3	34,1
2000	970,8	1008	989,4	51,5	49,6	50,5
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	16,3	17,9	17,1	1,7	1,6	1,6
100	30,6	23,3	27,0	3,5	3,8	3,7
200	53,3	76,0	64,7	7,3	6,2	6,8
300	90,2	73,5	81,9	10,5	11,3	10,9
400	101,2	118,6	109,9	14,9	14,1	14,5
500	112,3	-	112,3	19,4	25,0	22,2
700	194,1	157,0	175,6	25,3	27,2	26,2
1000	193,4	241,8	217,6	40,3	37,9	39,1
1500	345,3	386,2	365,8	57,7	55,7	56,7
2000	582,6	634	608,3	70,9	68,3	69,6

**Tabelle 36 Desorption von Pt-Spezies von Oh-Bodenhorizonten**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,1	4,2	27,3	1,4
100	2,5	6,1	49,3	3,2
200	4,8	12,5	103,1	6,2
300	7,9	18,9	142,1	9,7
400	8,8	31,7	223,4	11,7
500	13,2	35,1	235,6	16,1
700	18,7	53,9	325,9	22,5
1000	26,7	68,4	465,2	32,6
1500	41,6	100,1	668,1	49,9
2000	46,9	121,4	1062,1	62,0
<b>K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>				
	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,1	5,5	28,1	1,3
100	2,1	10,0	57,8	2,7
200	4,6	15,4	107,5	6,0
300	5,8	23,6	183,7	8,3
400	7,9	26,9	242,5	11,3
500	10,7	34,5	285,3	14,7
700	15,4	50,7	391,2	20,7
1000	22,9	63,2	541,6	30,5
1500	34,1	98,1	818,1	45,5
2000	50,5	131,4	989,4	63,7
<b>K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub></b>				
	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,6	4,9	17,1	1,7
100	3,7	6,8	27,0	3,8
200	6,8	10,7	64,7	7,5
300	10,9	14,3	81,9	11,8
400	14,5	19,5	109,9	15,7
500	22,2	23,1	112,3	23,2
700	26,2	28,4	175,6	28,3
1000	39,1	36,7	217,6	41,6
1500	56,7	54,5	365,8	61,3
2000	69,6	65,4	608,3	78,4

**Tabelle 37 Sorption von Pt-Spezies an Moor-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	6,3	7,6	7,0	2,2	2,1	2,1
100	11,9	12,1	12,0	4,4	4,4	4,4
200	18,3	20,0	19,2	9,1	9,0	9,0
300	25,5	25,2	25,4	13,7	13,7	13,7
400	38,3	43,3	40,8	18,1	17,8	17,8
500	63,8	57,9	60,9	21,8	22,1	22,1
700	73,8	72,2	73,0	31,3	31,4	31,4
1000	106,6	101,5	104,1	44,7	44,9	44,9
1500	163,6	145,6	154,6	66,8	67,7	67,7
2000	220,0	205,2	212,6	89,0	89,7	89,7
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	19,3	17,6	18,5	1,5	1,6	1,6
100	42,6	36,6	39,6	2,9	3,2	3,0
200	69,1	58,8	64,0	6,5	7,1	6,8
300	123,8	102,4	113,1	8,8	9,9	9,3
400	136,7	133,8	135,3	13,2	13,3	13,2
500	137,1	132,4	134,8	18,1	18,4	18,3
700	203,2	198,3	200,8	24,8	25,1	25,0
1000	261,8	291,3	276,6	36,9	35,4	36,2
1500	299,7	289,6	294,7	60,0	60,5	60,3
2000	542,1	596,6	569,4	72,9	70,2	71,5
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	12,0	9,2	10,6	1,9	2,0	2,0
100	15,8	15,3	15,6	4,2	4,2	4,2
200	20,0	24,3	22,2	9,0	8,8	8,9
300	38,0	32,5	35,3	13,1	13,4	13,2
400	39,3	46,7	43,0	18,0	17,7	17,9
500	53,9	53,0	53,5	22,3	22,4	22,3
700	79,5	85,5	82,5	31,0	30,7	30,9
1000	97,8	112,23	105,0	45,1	44,4	44,7
1500	154,2	151,6	152,9	67,3	67,4	67,4
2000	241,8	293,8	267,8	87,9	85,3	86,6

**Tabelle 38 Desorption von Pt-Spezies von Moor-Bodenhorizonten**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	2,1	1,3	7,0	2,2
100	4,4	2,6	12,0	4,5
200	9,0	5,5	19,2	9,0
300	13,7	6,5	25,4	13,8
400	17,8	9,9	40,8	18,2
500	22,1	12,3	60,9	22,4
700	31,4	16,6	73,0	31,9
1000	44,9	23,4	104,1	45,7
1500	67,7	39,4	154,6	68,5
2000	89,7	52,4	212,6	91,1
<b>K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,6	3,8	18,5	1,7
100	3,0	8,1	39,6	3,4
200	6,8	11,1	64,0	7,6
300	9,3	18,5	113,1	10,8
400	13,2	21,7	135,3	14,8
500	18,3	23,2	134,8	19,7
700	25,0	36,1	200,8	27,2
1000	36,2	43,3	276,6	39,7
1500	60,3	59,6	294,7	63,2
2000	71,5	104,9	569,4	77,6
<b>K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	2,0	2,8	10,6	1,9
100	4,2	6,2	15,6	4,2
200	8,9	7,8	22,2	8,8
300	13,2	9,5	35,3	13,4
400	17,9	11,2	43,0	18,1
500	22,3	14,0	53,5	22,6
700	30,9	21,9	82,5	31,4
1000	44,7	26,3	105,0	45,5
1500	67,4	42,7	152,9	68,1
2000	86,6	67,1	267,8	93,0

**Tabelle 39 Sorption von Pd-Spezies an BvCv-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	5,2	4,3	4,8	2,2	2,3	2,3
100	6,8	12,6	9,7	4,7	4,4	4,5
200	12,3	11,7	12,0	9,4	9,4	9,4
300	10,3	15,3	12,8	14,5	14,2	14,4
400	11,9	20,6	16,3	19,4	19,0	19,2
500	14,3	15,2	14,8	24,3	24,2	24,3
700	15,1	17,2	16,2	34,2	34,1	34,2
1000	20,2	22,4	21,3	49,0	48,9	48,9
1500	28,7	27,4	28,1	73,6	73,6	73,6
2000	30,4	29,2	29,8	98,5	98,5	98,5
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	4,2	5,1	4,7	2,3	2,2	2,3
100	11,4	7,4	9,4	4,4	4,6	4,5
200	9,2	13,0	11,1	9,5	9,4	9,4
300	7,7	9,0	8,4	14,6	14,6	14,6
400	10,6	11,8	11,2	19,5	19,4	19,4
500	12,7	14,4	13,6	24,4	24,3	24,3
700	14,6	14,8	14,7	34,3	34,3	34,3
1000	17,9	14	16,0	49,1	49,3	49,2
1500	20,9	19,7	20,3	74,0	74,0	74,0
2000	21,8	22,7	22,3	98,9	98,9	98,9

**Tabelle 40 Desorption von Pd-Spezies von BvCv-Bodenhorizonten**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub></b>				
0	0,0	0,00	0,2	0,0
50	2,3	3,00	4,3	2,2
100	4,5	4,70	12,6	4,4
200	9,4	5,10	11,7	9,3
300	14,4	5,30	15,3	14,3
400	19,2	6,80	20,6	19,1
500	24,3	6,90	15,2	24,2
700	34,2	7,50	17,2	34,1
1000	48,9	8,80	22,4	48,9
1500	73,6	10,40	27,4	73,6
2000	98,5	14,70	29,2	98,3
<b>Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,00	0,2	0,0
50	2,3	0,50	5,1	2,3
100	4,5	1,00	7,4	4,6
200	9,4	3,00	13,0	9,5
300	14,6	2,30	9,0	14,6
400	19,4	3,50	11,8	19,4
500	24,3	4,70	14,4	24,3
700	34,3	5,50	14,8	34,2
1000	49,2	6,80	14	49,1
1500	74,0	8,70	19,7	73,9
2000	98,9	9,80	22,7	98,8



**Tabelle 41 Sorption von Pd-Spezies an Ah-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	18,5	21,4	20,0	1,6	1,4	1,5
100	40,2	44,2	42,2	3,0	2,8	2,9
200	33,4	83,9	58,6	8,3	5,8	7,1
300	51,3	118,1	84,7	12,4	9,1	10,8
400	79,9	154,9	117,4	16,0	12,3	14,1
500	78,9	208,4	143,7	21,1	14,6	17,8
700	138,8	285,1	212,0	28,1	20,7	24,4
1000	184,2	492,12	338,2	40,8	25,4	33,1
1500	225,1	580,5	402,8	63,7	46,0	54,9
2000	264,3	786,32	525,3	86,8	60,7	73,7
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	10,2	17,2	13,7	2,0	1,6	1,8
100	17,6	18,4	18,0	4,1	4,1	4,1
200	29,0	39,2	34,1	8,6	8,0	8,3
300	32,2	34,0	33,1	13,4	13,3	13,3
400	52,0	48,0	50,0	17,4	17,6	17,5
500	65,8	63,2	64,5	21,7	21,8	21,8
700	91,4	88,5	90,0	30,4	30,6	30,5
1000	110,8	112,5	111,7	44,5	44,4	44,4
1500	163,0	163,6	163,3	66,9	66,8	66,8
2000	189,2	211,4	200,3	90,5	89,4	90,0

**Tabelle 42 Desorption von Pd-Spezies von Ah-Bodenhorizonten**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,5	9,6	20,0	1,4
100	2,9	14,2	42,2	3,1
200	7,1	19,3	58,6	7,5
300	10,8	20,3	84,7	11,8
400	14,1	25,8	117,4	15,8
500	17,8	30,6	143,7	19,9
700	24,4	42,9	212,0	27,5
1000	33,1	57,4	338,2	38,9
1500	54,9	77,1	402,8	60,9
2000	73,7	87,2	525,3	82,7
<b>Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,8	5,9	13,7	2,0
100	4,1	9,7	18,0	4,2
200	8,3	15,2	34,1	8,7
300	13,3	20,4	33,1	13,5
400	17,5	23,3	50,0	18,1
500	21,8	27,7	64,5	22,7
700	30,5	32,2	90,0	32,1
1000	44,4	39,6	111,7	46,5
1500	66,8	50,6	163,3	70,2
2000	90,0	63,7	200,3	94,1

**Tabelle 43 Sorption von Pd-Spezies an Oh-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	1,8
50	14,1	14,8	14,5	1,8	1,8	3,4
100	29,5	33,8	31,7	3,5	3,3	7,8
200	50,5	38,7	44,6	7,5	8,1	12,2
300	55,3	52,9	54,1	12,2	12,2	16,5
400	66,2	74,6	70,4	16,7	16,3	20,1
500	98,9	95,5	97,2	20,1	20,2	28,3
700	123,3	143,2	133,3	28,8	27,8	40,9
1000	187,5	174,9	181,2	40,6	41,3	60,5
1500	288,0	293,2	290,6	60,6	60,3	84,2
2000	327,7	305,5	316,6	83,6	84,7	
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ng/L	ng/L		ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	18,9	11,3	15,1	1,6	1,9	1,7
100	21,1	32,5	26,8	3,9	3,4	3,7
200	36,8	54,0	45,4	8,2	7,3	7,7
300	63,4	56,1	59,8	11,8	12,2	12,0
400	69,5	69,3	69,4	16,5	16,5	16,5
500	87,2	94,3	90,8	20,6	20,3	20,5
700	146,7	112,7	129,7	27,7	29,4	28,5
1000	157,5	149	153,3	42,1	42,6	42,3
1500	193,5	212,0	202,8	65,3	64,4	64,9
2000	265,5	284,2	274,9	86,7	85,8	86,3

**Tabelle 44 Desorption von Pd-Spezies von Oh-Bodenhorizonten**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,8	4,2	14,5	1,8
100	3,4	15,4	31,7	3,2
200	7,8	16,6	44,6	7,8
300	12,2	28,5	54,1	11,8
400	16,5	37,3	70,4	16,0
500	20,1	42,5	97,2	19,9
700	28,3	61,5	133,3	27,9
1000	40,9	74,1	181,2	40,8
1500	60,5	116,6	290,6	60,4
2000	84,2	128,6	316,6	84,0
<b>Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,7	18,2	15,1	1,1
100	3,7	18,2	26,8	3,2
200	7,7	22,3	45,4	7,5
300	12,0	33,7	59,8	11,5
400	16,5	34,3	69,4	16,2
500	20,5	44,5	90,8	20,0
700	28,5	54,5	129,7	28,3
1000	42,3	63,1	153,3	42,2
1500	64,9	91,4	202,8	64,3
2000	86,3	119,9	274,9	85,7

**Tabelle 45 Sorption von Pd-Spezies an Moor-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	2,1	1,5	1,8	2,4	2,4	2,4
100	2,2	2,3	2,3	4,9	4,9	4,9
200	2,6	4,0	3,3	9,9	9,8	9,8
300	2,8	2,3	2,6	14,9	14,9	14,9
400	4,5	3,3	3,9	19,8	19,8	19,8
500	3,3	3,2	3,3	24,8	24,8	24,8
700	3,9	3,7	3,8	34,8	34,8	34,8
1000	4,9	5	5,0	49,8	49,8	49,8
1500	7,1	9,7	8,4	74,6	74,5	74,6
2000	8,5	9,3	8,9	99,6	99,5	99,6
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	2,1	2,3	2,2	2,4	2,4	2,4
100	1,6	1,7	1,7	4,9	4,9	4,9
200	1,9	2,8	2,4	9,9	9,9	9,9
300	3,4	2,4	2,9	14,8	14,9	14,9
400	2,4	2,9	2,7	19,9	19,9	19,9
500	2,8	3,2	3,0	24,9	24,8	24,9
700	3,4	4,2	3,8	34,8	34,8	34,8
1000	4,7	4,6	4,7	49,8	49,8	49,8
1500	5,8	7,3	6,6	74,7	74,6	74,7
2000	9,1	8,1	8,6	99,5	99,6	99,6

**Tabelle 46 Desorption von Pd-Spezies von Moor-Bodenhorizonten**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
ng/L	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub></b>				
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	2,4	44,6	1,8	0,2
100	4,9	44,7	2,3	2,7
200	9,8	46,0	3,3	7,6
300	14,9	36,5	2,6	13,1
400	19,8	36,0	3,9	18,0
500	24,8	37,6	3,3	23,0
700	34,8	43,3	3,8	32,7
1000	49,8	53,2	5,0	47,1
1500	74,6	62,9	8,4	71,6
2000	99,6	81,2	8,9	95,6
<b>Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	2,4	10,2	2,2	1,9
100	4,9	20,9	1,7	3,9
200	9,9	25,8	2,4	8,6
300	14,9	33,1	2,9	13,2
400	19,9	35,6	2,7	18,1
500	24,9	38,4	3,0	22,9
700	34,8	42,9	3,8	32,7
1000	49,8	46,5	4,7	47,5
1500	74,7	59,9	6,6	71,8
2000	99,6	75,3	8,6	95,9

**Tabelle 47 Sorption von Rh-Spezies an BvCv-, Ah-, Oh-, Moor-Bodenhorizont**

Konz. ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2. Parallele		1. Parallele	2. Parallele	
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
BvCv						
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	0,4	0,5	0,5	2,5	2,5	2,5
100	1,2	0,8	1,0	4,9	5,0	5,0
200	0,9	1,1	1,0	10,0	9,9	9,9
300	1,0	1,3	1,1	15,0	14,9	14,9
400	1,3	1,5	1,4	19,9	19,9	19,9
500	1,5	1,4	1,5	24,9	24,9	24,9
700	1,6	1,8	1,7	34,9	34,9	34,9
1000	3,4	2,19	2,8	49,8	49,9	49,9
1500	2,9	4,6	3,8	74,9	74,8	74,8
2000	4,9	5,04	5,0	99,8	99,7	99,8
Ah	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	17,4	13,8	15,6	1,6	1,8	1,7
100	28,9	20,0	24,5	3,6	4,0	3,8
200	46,6	28,8	37,7	7,7	8,6	8,1
300	70,2	53,7	62,0	11,5	12,3	11,9
400	88,6	50,0	69,3	15,6	17,5	16,5
500	125,5	84,3	104,9	18,7	20,8	19,8
700	186,0	105,5	145,8	25,7	29,7	27,7
1000	236,3	201,9	219,1	38,2	39,9	39,0
1500	262,1	369,7	315,9	61,9	56,5	59,2
2000	390,0	327,2	358,6	80,5	83,6	82,1
Oh	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	36,4	35,7	36,1	0,7	0,7	0,7
100	62,4	65,5	64,0	1,9	1,7	1,8
200	113,2	110,8	112,0	4,3	4,5	4,4
300	174,2	174,2	174,2	6,3	6,3	6,3
400	222,9	226,9	224,9	8,9	8,7	8,8
500	294,0	311,3	302,7	10,3	9,4	9,9
700	406,5	417,7	412,1	14,7	14,1	14,4
1000	538,7	502,9	520,8	23,1	24,9	24,0
1500	838,7	762,2	800,5	33,1	36,9	35,0
2000	1092,0	988,8	1040,4	45,4	50,6	48,0
Moor	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0
50	23,5	20,3	21,9	1,3	1,5	1,4
100	49,0	45,0	47,0	2,6	2,8	2,7
200	67,5	65,1	66,3	6,6	6,7	6,7
300	114,3	108,4	111,4	9,3	9,6	9,4
400	140,5	158,4	149,5	13,0	12,1	12,5
500	222,3	228,9	225,6	13,9	13,6	13,7
700	296,0	291,0	293,5	20,2	20,5	20,3
1000	418,3	410,9	414,6	29,1	29,5	29,3
1500	637,7	596,0	616,9	43,1	45,2	44,2
2000	727,8	692,4	710,1	63,6	65,4	64,5

**Tabelle 48 Desorption von Rh-Spezies von BvCv-, Ah-, Oh-, Moor-Bodenhorizont**

Analyt	Berechnete Beladung (nach der Sorption).	Gemessene Konzentration (nach der Desorption).	Gemessene Konzentration (nach der Sorption).	Restbeladung
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
<b>BvCv</b>				
0	0,0	0,1	0,2	0,0
50	2,5	0,1	0,5	2,4
100	5,0	0,3	1,0	4,9
200	9,9	0,5	1,0	9,9
300	14,9	0,7	1,1	14,9
400	19,9	0,9	1,4	19,9
500	24,9	0,9	1,5	24,9
700	34,9	1,1	1,7	34,8
1000	49,9	1,2	2,8	49,8
1500	74,8	1,7	3,8	74,7
2000	99,8	2,5	5,0	99,7
<b>Ah</b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,1	0,2	0,0
50	1,7	7,0	15,6	1,6
100	3,8	9,3	24,5	3,8
200	8,1	14,8	37,7	8,1
300	11,9	22,3	62,0	12,0
400	16,5	32,5	69,3	16,3
500	19,8	40,3	104,9	19,8
700	27,7	50,1	145,8	28,1
1000	39,0	61,7	219,1	40,3
1500	59,2	82,7	315,9	61,3
2000	82,1	109,7	358,6	83,7
<b>Oh</b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	0,7	7,6	36,1	1,0
100	1,8	10,5	64,0	2,5
200	4,4	21,2	112,0	5,5
300	6,3	33,5	174,2	8,1
400	8,8	46,1	224,9	10,9
500	9,9	60,5	302,7	12,9
700	14,4	81,1	412,1	18,5
1000	24,0	112,9	520,8	28,7
1500	35,0	148,5	800,5	43,5
2000	48,0	168,3	1040,4	60,3
<b>Moor</b>	ng/g	ng/L	ng/L	ng/g
0	0,0	0,0	0,2	0,0
50	1,4	5,3	21,9	1,5
100	2,7	8,4	47,0	3,1
200	6,7	14,6	66,3	7,2
300	9,4	20,8	111,4	10,6
400	12,5	29,3	149,5	14,0
500	13,7	34,5	225,6	16,5
700	20,3	46,6	293,5	23,8
1000	29,3	71,6	414,6	33,9
1500	44,2	112,4	616,9	50,8
2000	64,5	131,2	710,1	72,1



**Tabelle 49 berechnete  $K_S$  und  $K_D$**

Boden- horizonte	BvCv-Material		Ah-Material		Oh-Material		Moor-Material	
	pH 5,0		pH 4,4		pH 4,1		pH 4,5	
Analyte	$K_S$ (ml/g)	$K_D$ (ml/g)	$K_S$ (ml/g)	$K_D$ (ml/g)	$K_S$ , (ml/g)	$K_D$ , (ml/g)	$K_S$ (ml/g)	$K_D$ (ml/g)
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1422	4050	73	505	45	487	432	1777
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	144	1878	115	884	139	1172	369	1470
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	822	4063	48	388	45	467	136	814
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2310	5255	166	785	233	559	8887	-
Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	2940	8045	427	1233	290	639	10059	-
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	18585	36387	203	693	43	299	79	503

**Tabelle 50 Sorption von Pt-Spezies an BvCv mit der Pufferzugabe. Eingestellte pH-Werte sind 4,37.**

ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2.Parallele		1. Parallele	2.Parallele	
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	-	0,1	0,0	-	0,0
200	152,5	-	152,5	2,4	-	2,4
500	388,0	-	388,0	5,6	-	5,6
1000	791,0	-	791,0	10,5	-	10,5
2000	1521,0	-	1521,0	24,0	-	24,0
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,2	-	0,2	0,0	-	0,0
200	156,0	-	156,0	2,2	-	2,2
500	355,0	-	355,0	7,3	-	7,3
1000	664,0	-	664,0	16,8	-	16,8
2000	1412,0	-	1412,0	29,4	-	29,4
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	-	0,1	0,0	-	0,0
200	149,0	-	149,0	2,6	-	2,6
500	388,0	-	388,0	5,6	-	5,6
1000	734,0	-	734,0	13,3	-	13,3
2000	1397,0	-	1397,0	30,2	-	30,2

**Tabelle 51 Sorption von Pt-Spezies an Ah mit der Pufferzugabe. Eingestellte pH-Werte sind 5,00.**

ng/L	Gemessene Konzentration		MW	Berechnete Beladung		MW
	1. Parallele	2.Parallele		1. Parallele	2.Parallele	
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	-	0,1	0,0	-	0,0
200	61,0	-	61,0	7,0	-	7,0
500	143,2	-	143,2	17,8	-	17,8
1000	280,0	-	280,0	36,0	-	36,0
2000	389,8	-	389,8	80,5	-	80,5
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,2	-	0,2	0,0	-	0,0
200	106,6	-	106,6	4,7	-	4,7
500	154,7	-	154,7	17,3	-	17,3
1000	301,1	-	301,1	34,9	-	34,9
2000	614,4	-	614,4	69,3	-	69,3
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	ng/L	ng/L	ng/L	ng/g	ng/g	ng/g
0	0,1	-	0,1	0,0	-	0,0
200	109,7	-	109,7	4,5	-	4,5
500	259,2	-	259,2	12,0	-	12,0
1000	505,8	-	505,8	24,7	-	24,7
2000	954,3	-	954,3	52,3	-	52,3

**Tabelle 52 Sorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>**

Elektrolyt	C, M	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration	Berechnete Beladung
			ng/L	ng/g
BvCv-Bodenhorizont				
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		400	88,8	15,6
		1000	233,9	38,3
		2000	524,7	73,8
	0,05	0	0,12	0,0
		400	135,2	13,2
		1000	345,4	32,7
		2000	764,4	61,8
	0,1	0	0,1	0,0
		400	195,8	10,2
		1000	477,0	26,2
		2000	962,6	51,9
	0,3	0	0,1	0,0
		400	252,0	7,4
		1000	651,9	17,4
		2000	1333,8	33,1
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		400	15,2	19,2
		1000	28,5	48,6
		2000	79,2	96,0
	0,05	0	0,1	0,0
		400	32,3	18,4
		1000	37,6	48,1
		2000	75,0	96,3
	0,1	0	0,1	0,0
		400	29,2	18,5
		1000	58,5	47,1
		2000	143,0	92,9
	0,3	0	0,1	0,0
		400	44,3	17,8
		1000	60,1	47,0
		2000	105,5	94,7
Ah-Bodenhorizont				
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		400	257,4	7,1
		1000	586,7	20,7
		2000	1045,0	47,8
	0,05	0	0,1	0,0
		400	322,1	3,9
		1000	690,2	15,5
		2000	1256,0	37,2
	0,1	0	0,1	0,0
		400	329,8	3,5
		1000	678,1	16,1
		2000	1196,2	40,2
	0,3	0	0,1	0,0
		400	315,2	4,2
		1000	795,8	10,2
		2000	1255,0	37,3

Elektrolyt	C, M	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration	Berechnete Beladung
			ng/L	ng/g
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		400	38,6	18,1
		1000	79,8	46,0
		2000	174,0	91,3
	0,05	0	0,1	0,0
		400	40,9	18,0
		1000	102,7	44,9
		2000	202,2	89,9
	0,1	0	0,1	0,0
		400	45,0	17,8
		1000	97,5	45,1
		2000	194,8	90,3
	0,3	0	0,1	0,0
		400	93,6	15,3
		1000	150,5	42,5
		2000	302,5	84,9
Oh-Bodenhorizont				
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		400	192,6	10,4
		1000	329,3	33,5
		2000	590,2	70,5
	0,05	0	0,1	0,0
		400	126,4	13,7
		1000	245,6	37,7
		2000	342,4	82,9
	0,1	0	0,1	0,0
		400	78,4	16,1
		1000	163,0	41,9
		2000	312,4	84,4
	0,3	0	123,3	0,0
		400	246,9	13,8
		1000	423,0	37,7
		2000		78,9
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		400	28,4	18,6
		1000	74,8	46,3
		2000	165,5	91,7
	0,05	0	0,1	0,0
		400	40,0	18,0
		1000	92,1	45,4
		2000	155,9	92,2
	0,1	0	0,1	0,1
		400	61,2	61,2
		1000	114,7	114,7
		2000	191,5	191,5
	0,3	0	0,1	0,0
		400	107,1	14,6
		1000	266,1	36,7
		2000	338,5	83,1

**Tabelle 53 Sorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>**

Elektrolyt	C, M	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration	Berechnete Beladung
			ng/L	ng/g
	BvCv-Bodenhorizont			
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		400	235,9	8,2
		1000	449,1	27,5
		2000	869,2	56,5
	0,05	0	0,1	0,0
		400	318,8	4,1
		1000	563,3	21,8
		2000	1212,4	39,4
	0,1	0	0,1	0,0
		400	381,0	1,0
		1000	709,4	14,5
		2000	1520,8	24,0
	0,3	0	0,1	0,0
		400	359,6	2,0
		1000	868,1	6,6
		2000	1824,5	8,8
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		400	122,4	13,9
		1000	250,7	37,5
		2000	478,0	76,1
	0,05	0	0,1	0,0
		400	73,2	16,3
		1000	163,8	41,8
		2000	387,4	80,6
	0,1	0	0,1	0,0
		400	113,6	14,3
		1000	226,7	38,7
		2000	578,3	71,1
	0,3	0	0,1	0,0
		400	268,0	6,6
		1000	600,9	20,0
		2000	1007,1	49,6
	Ah-Bodenhorizont			
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		400	380,4	1,0
		1000	892,2	5,4
		2000	1587,3	20,6
	0,05	0	0,1	0,0
		400	406,0	0,0
		1000	718,6	14,1
		2000	1476,2	26,2
	0,1	0	0,1	0,0
		400	256,2	7,2
		1000	819,5	9,0
		2000	1450,3	27,5
	0,3	0	0,1	0,0
		400	336,6	3,2
		1000	836,7	8,2
		2000	1672,7	16,4

Elektrolyt	C, M	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration ng/L	Berechnete Beladung ng/g
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		400	78,1	16,1
		1000	110,7	44,5
		2000	221,9	88,9
	0,05	0	0,1	0,0
		400	105,1	14,7
		1000	223,5	38,8
		2000	358,8	82,1
	0,1	0	0,1	0,0
		400	53,9	17,3
		1000	118,0	44,1
		2000	219,4	89,0
	0,3	0	0,1	0,0
		400	289,6	5,5
		1000	521,4	23,9
		2000	895,2	55,2
	Oh-Bodenhorizont			
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		400	114,8	14,3
		1000	152,4	42,4
		2000	250,6	87,5
	0,05	0	0,1	0,0
		400	87,2	15,6
		1000	148,7	42,6
		2000	246,6	87,7
	0,1	0	0,1	0,0
		400	117,8	14,1
		1000	252,7	37,4
		2000	326,9	83,7
	0,3	0	0,1	0,0
		400	223,8	8,8
		1000	515,7	24,2
		2000	837,8	58,1
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		400	33,2	18,3
		1000	61,5	46,9
		2000	101,9	94,9
	0,05	0	0,1	0,0
		400	63,6	16,8
		1000	114,1	44,3
		2000	156,7	92,2
	0,1	0	0,1	0,0
		400	57,9	17,1
		1000	136,1	43,2
		2000	224,4	88,8
	0,3	0	0,1	0,0
		400	176,9	11,2
		1000	353,6	32,3
		2000	458,2	77,1

**Tabelle 54 Sorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Elektrolyt	C, M	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration ng/L	Berechnete Beladung ng/g
BvCv-Bodenhorizont				
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		500	27,8	23,6
		2000	45,3	97,7
	0,05	0	0,1	0,0
		500	39,2	23,0
		2000	100,4	95,0
	0,1	0	0,1	0,0
		500	34,9	23,3
		2000	99,3	95,0
	0,3	0	0,1	0,0
		500	47,1	22,6
		2000	84,1	95,8
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		500	32,2	23,4
		2000	57,4	97,1
	0,05	0	0,1	0,0
		500	55,1	22,2
		2000	78,5	96,1
	0,1	0	0,1	0,0
		500	77,8	21,1
		2000	216,6	89,2
	0,3	0	0,1	0,0
		500	73,5	21,3
		2000	114,5	94,3
Ah-Bodenhorizont				
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		500	94,9	20,3
		2000	283,4	85,8
	0,05	0	0,1	0,0
		500	94,5	20,3
		2000	352,0	82,4
	0,1	0	0,1	0,0
		500	122,3	18,9
		2000	315,8	84,2
	0,3	0	0,1	0,0
		500	154,3	17,3
		2000	316,1	84,2
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		500	58,7	22,1
		2000	170,9	91,5
	0,05	0	0,1	0,0
		500	72,4	21,4
		2000	163,8	91,8
	0,1	0	0,1	0,0
		500	95,3	20,2
		2000	187,7	90,6
	0,3	0	0,1	0,0
		500	89,5	20,5
		2000	281,6	85,9

Elektrolyt	C, M	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration ng/L	Berechnete Beladung ng/g
Oh-Bodenhorizont				
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		500	67,5	21,6
		2000	205,2	89,7
	0,05	0	0,1	0,0
		500	75,9	21,2
		2000	198,8	90,1
	0,1	0	0,1	0,0
		500	71,3	21,4
		2000	195,0	90,3
	0,3	0	0,1	0,0
		500	72,4	21,4
		2000	190,9	90,5
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		500	58,5	22,1
		2000	131,7	93,4
	0,05	0	0,1	0,0
		500	79,1	21,0
		2000	153,8	92,3
	0,1	0	0,1	0,0
		500	99,5	20,0
		2000	205,9	89,7
	0,3	0	0,1	0,0
		500	164,8	16,8
		2000	353,8	82,3



**Tabelle 55 Sorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Elektrolyt	C, M	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration	Berechnete Beladung
			ng/L	ng/g
BvCv-Bodenhorizont				
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		500	14,3	24,3
		2000	36,0	98,2
	0,05	0	0,1	0,0
		500	121,0	19,0
		2000	350,0	82,5
	0,1	0	0,1	0,0
		500	175,0	16,3
		2000	310,3	84,5
	0,3	0	0,1	0,0
		500	451,5	2,4
		2000	1211,4	39,4
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		500	13,7	24,3
		2000	22,5	98,9
	0,05	0	0,1	0,0
		500	31,7	23,4
		2000	118,9	94,1
	0,1	0	0,1	0,0
		500	153,9	17,3
		2000	261,4	86,9
	0,3	0	0,1	0,0
		500	452,9	2,4
		2000	1080,6	46,0
Ah-Bodenhorizont				
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		500	71,0	21,5
		2000	187,0	90,7
	0,05	0	0,1	0,0
		500	145,0	17,8
		2000	272,3	86,4
	0,1	0	0,1	0,0
		500	168,0	16,6
		2000	417,2	79,1
	0,3	0	0,1	0,0
		500	425,4	3,7
		2000	1350,0	32,5
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		500	25,0	23,8
		2000	50,0	97,5
	0,05	0	0,1	0,0
		500	58,4	22,1
		2000	146,6	92,7
	0,1	0	0,1	0,0
		500	134,3	18,3
		2000	368,8	81,6
	0,3	0	0,1	0,0
		500	487,4	0,6
		2000	1940,0	3,0

Elektrolyt	C, M	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration	Berechnete Beladung
			ng/L	ng/g
	Oh-Bodenhorizont			
NaCl	0,01	0	0,1	0,0
		500	107,6	19,6
		2000	296,4	85,2
	0,05	0	0,1	0,0
		500	182,0	15,9
		2000	320,6	84,0
	0,1	0	0,1	0,0
		500	105,1	19,7
		2000	483,4	75,8
	0,3	0	0,1	0,0
		500	489,1	0,5
		2000	1846,9	7,7
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0	0,1	0,0
		500	37,7	23,1
		2000	114,3	94,3
	0,05	0	0,1	0,0
		500	96,6	20,2
		2000	172,0	91,4
	0,1	0	0,1	0,0
		500	125,5	18,7
		2000	299,0	85,1
	0,3	0	0,1	0,0
		500	392,5	5,4
		2000	836,4	58,2

**Tabelle 56 Desorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>**

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbeladung
		ng/L	ng/g
	BvCv-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0 11,7 36,8 84,8	0,0 16,7 41,1 80,0
	0,05	0,0 31,7 67,6 133,1	0,0 14,3 36,2 70,4
	0,1	0,0 40,6 78,9 192,1	0,0 12,1 31,7 61,5
	0,3	0,0 97,4 164,5 282,6	0,0 7,5 22,2 45,7
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0 2,1 7,5 10,9	0,0 19,4 48,7 97,0
	0,05	0,0 6,5 11,3 21,1	0,0 18,71 48,31 96,70
	0,1	0,0 6,2 12,9 20,5	0,0 18,8 47,6 94,6
	0,3	0,0 7,1 16,0 24,3	0,0 18,3 47,4 95,6
	Ah-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0 41,2 84,4 150,2	0,0 10,2 28,1 61,1
	0,05	0,0 49,6 100,8 185,3	0,0 7,8 24, 53,0

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbelastung
		ng/L	ng/g
	0,1	0,0 45,7 101,8 195,9	0,0 7,8 24,5 54,3
	0,3	0,0 70,6 103,8 251,7	0,0 7,0 20,9 49,7
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0 8,1 22,2 31,6	0,0 18,4 46,5 93,2
	0,05	0,0 8,4 17,5 32,0	0,0 18,3 46,0 92,3
	0,1	0,0 6,5 15,0 33,5	0,0 18,3 46,3 92,4
	0,3	0,0 9,4 20,5 39,8	0,0 16,7 44,4 88,9
	Oh-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0 28,6 37,2 66,7	0,0 12,7 38,2 78,9
	0,05	0,0 12,7 26,9 63,4	0,0 15,5 41,2 86,5
	0,1	0,0 14,5 26,8 59,4	0,0 16,9 43,7 87,6
	0,3	0,0 17,9 37,9 58,1	0,0 15,4 40,7 84,4
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0 9,2 16,2 31,9	0,0 18,6 46,9 93,4

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbeladung
		ng/L	ng/g
	0,05	0,0 11,5 18,4 32,5	0,0 18,2 46,3 93,7
	0,1	0,0 11,4 24,0 37,5	0,1 61,8 115,7 193,4
	0,3	0,0 13,3 35,2 61,7	0,0 16,1 40,2 86,7

**Tabelle 57 Desorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>**

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbeladung
		ng/L	ng/g
	BvCv-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0	0,0
		43,9	10,7
		62,6	33,4
		117,9	68,0
	0,05	0,0	0,0
		70,9	6,8
		187,5	23,7
		279,5	49,6
	0,1	0,0	0,0
		83,7	4,3
		318,4	12,8
		452,6	31,7
	0,3	0,0	0,0
		169,6	0,7
		258,9	11,0
		505,1	20,0
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0	0,0
		14,2	15,6
		24,6	41,2
		48,7	83,2
	0,05	0,0	0,0
		17,0	16,9
		26,0	43,7
		64,0	85,1
	0,1	0,0	0,0
		22,3	15,4
		61,6	40,1
		101,6	77,5
	0,3	0,0	0,0
		65,2	8,7
		126,7	25,6
		181,3	60,7
	Ah-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0	0,0
		62,3	5,4
		79,7	19,2
		184,5	43,1
	0,05	0,0	0,0
		69,6	4,3
		190,6	18,9
		294,0	41,0

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbelastung
		ng/L	ng/g
	0,1	0,0 112,7 182,4 290,3	0,0 6, 16,3 41,9
	0,3	0,0 103,8 309,9 502,5	0,0 4,7 9,4 24,6
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0 6,8 18,9 39,9	0,0 17,3 45,7 91,3
	0,05	0,0 41,0 70,0 124,0	0,0 14,8 39,8 83,0
	0,1	0,0 27,7 51,1 62,9	0,0 17,0 43,9 90,2
	0,3	0,0 54,0 157,7 211,3	0, 8,6 26,4 62,5
	Oh-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0 15,3 23,0 35,0	0,0 15,7 44,2 90,7
	0,05	0,0 21,4 34,3 48,4	0,0 16,3 43,8 90,1
	0,1	0,0 37,6 84,7 111,3	0,0 14,5 38,1 84,6
	0,3	0,0 73,4 108,1 210,5	0,0 9,6 29,1 64,3
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0 7,7 29,5 32,6	0,0 18,6 46,6 95,3

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbeladung
		ng/L	ng/g
	0,05	0,0 14,8 38,7 50,4	0,0 17,3 44,6 92,7
	0,1	0,0 18,4 39,0 54,2	0,0 17,3 43,9 90,5
	0,3	0,0 46,1 152,9 293,9	0,0 12,3 31,7 71,5



**Tabelle 58 Desorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für Pd(NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbeladung
		ng/L	ng/g
	BvCv-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0	0,0
		17,5	23,2
		26,4	97,3
	0,05	0,0	0,0
		26,4	22,5
		56,4	94,1
	0,1	0,0	0,0
		14,2	23,2
		86,6	94,2
	0,3	0,0	0,0
		15,3	22,8
		67,8	94,0
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0	0,0
		22,3	22,9
		36,7	96,4
	0,05	0,0	0,0
		46,9	21,0
		71,3	94,0
	0,1	0,0	0,0
		42,5	20,5
		117,9	87,6
	0,3	0,0	0,0
		61,3	19,7
		93,2	91,9
	Ah-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0	0,0
		34,8	20,4
		109,0	86,0
	0,05	0,0	0,0
		61,6	19,0
		148,5	82,0
	0,1	0,0	0,0
		78,8	17,3
		123,5	84,3
	0,3	0,0	0,0
		120,8	14,3
		192,4	80,9
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0	0,0
		31,9	21,6
		74,5	91,1

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbelastung
		ng/L	ng/g
	0,05	0,0 38,9 94,5	0,0 20,8 90,3
	0,1	0,0 89,5 123,5	0,0 17,6 88,1
	0,3	0,0 88,5 260,2	0,0 17,8 78,5
	Oh-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0 28,7 56,3	0,00 21,5 91,0
	0,05	0,0 38,2 82,7	0,0 20,8 89,9
	0,1	0,0 55,9 114,6	0,0 20,0 88,4
	0,3	0,0 31,6 114,8	0,0 21,2 88,5
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0 36,0 64,0	0,0 21,4 92,8
	0,05	0,0 44,0 80,0	0,0 20,4 91,3
	0,1	0,0 55,9 143,0	0,0 19,2 86,6
	0,3	0,0 116,7 301,2	0,0 14,2 74,3

**Tabelle 59 Desorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbeladung
	BvCv-Bodenhorizont	ng/L	ng/g
NaCl	0,01	0,0	0,0
		12,2	23,9
		27,0	97,5
	0,05	0,0	0,0
		5,3	20,2
		12,0	74,6
	0,1	0,0	0,0
		10,7	19,2
		18,5	89,7
	0,3	0,0	0,0
		15,1	10,7
		27,8	62,2
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0	0,00
		7,0	24,2
		8,3	98,9
	0,05	0,0	0,0
		6,0	23,7
		8,3	96,0
	0,1	0,0	0,0
		4,0	20,1
		6,1	91,8
	0,3	0,0	0,0
		1,5	11,3
		3,2	67,4
	Ah-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,	0,0
		71,0	21,5
		187,0	90,7
	0,05	0,0	0,0
		19,8	19,6
		53,7	89,1
	0,1	0,0	0,0
		22,5	18,8
		49,0	85,0
	0,3	0,0	0,0
		20,8	11,2
		57,0	56,6
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0	0,0
		8,9	23,8
		18,6	97,5
	0,05	0,0	0,0
		9,1	22,7
		15,3	94,8

Elektrolyt	C, M	Gemessene Konzentration	Restbelastung
		ng/L	ng/g
	0,1	0,0 7,4 13,5	0,0 20,6 88,26
	0,3	0,0 5,5 12,7	0,0 10,1 41,1
	Oh-Bodenhorizont		
NaCl	0,01	0,0 32,3 82,9	0,0 20,1 86,9
	0,05	0,0 23,4 64,7	0,0 18,3 87,1
	0,1	0,0 20,2 51,1	0,0 20,8 82,9
	0,3	0,0 20,2 52,8	0,0 9,3 41,9
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01	0,0 13,8 38,4	0,0 23,1 94,6
	0,05	0,0 13,0 33,0	0,0 13,0 33,0
	0,1	0,0 13,3 32,2	0,0 20,5 89,4
	0,3	0,0 9,7 28,8	0,0 12,7 73,4

**Tabelle 60 Sorptionsversuch zur DOC-Änderung**

Analyt	DOC, mg/L	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration ng/L	Berechnete Beladung ng/g
BvCv-Bodenhorizont				
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	153,9	17,3
		2000	361,5	81,9
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	171,0	16,5
		2000	509,6	74,5
Kaolinit				
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	151,3	17,4
		2000	570,7	71,5
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	248,7	12,6
		2000	921,3	53,9
BvCv-Bodenhorizont				
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	232,7	13,4
		2000	572,0	71,4
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	165,3	16,7
		2000	726,3	63,7
Kaolinit				
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	354,8	7,3
		2000	1134,2	43,3
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	25	0	0,2	0,0
		500	416,2	4,2
		2000	1415,0	29,3
BvCv-Bodenhorizont				
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	152,5	17,4
		2000	166,3	91,7
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	167,0	16,7
		2000	203,9	89,8
Kaolinit				
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	161,5	16,9
		2000	146,5	92,7
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	174,2	16,3
		2000	255,3	87,2
BvCv-Bodenhorizont				
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	15,8	24,2
		2000	24,9	98,8
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	21,2	23,9
		2000	39,9	98,0
Kaolinit				
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	18,0	24,1
		2000	57,3	97,1
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	41,0	23,0
		2000	85,6	95,7

**Tabelle 61 Desorptionsversuch zur DOC-Änderung**

Analyt	DOC, mg/L	C(PGE), ng/L	Gemessene Konzentration ng/L	Berechnete Beladung ng/g
BvCv-Bodenhorizont				
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	5	0	0,00	0,00
		500	61,30	17,32
		2000	112,80	83,52
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	25	0	0,00	0,00
		500	39,80	17,88
		2000	145,90	77,42
Kaolinit				
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	5	0	0,00	0,00
		500	29,00	19,01
		2000	85,00	78,63
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	25	0	0,00	0,00
		500	72,70	13,91
		2000	173,10	63,71
BvCv-Bodenhorizont				
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	232,7	13,4
		2000	572,0	71,4
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	25	0,0	0,00	0,00
		500	40,00	18,04
		2000	110,50	72,69
Kaolinit				
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	5	0	0,00	0,00
		500	57,00	11,51
		2000	198,20	56,07
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	25	0,0	0,00	0,00
		500	71,30	8,95
		2000	327,00	41,20
BvCv-Bodenhorizont				
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	0	0,0	0,0
		500	168,0	12,1
		2000	177,5	86,1
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	0,0	0,0	0,0
		500	167,0	11,6
		2000	145,9	86,6
Kaolinit				
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	0	0,0	0,0
		500	173,0	115
		2000	173,0	86,7
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	174,5	9,6
		2000	155,3	82,3
BvCv-Bodenhorizont				
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	15,8	24,8
		2000	24,6	98,6
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25	0	0,1	0,0
		500	21,2	23,7
		2000	39,3	97,9
Kaolinit				
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	0	0,1	0,0
		500	18,0	24,0
		2000	57,3	97,5
Rh(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	25	0	0,0	0,0
		500	41,0	22,7
		2000	85,6	94,8

**Tabelle 62 PGE-Konzentration im Rückstand nach der Extraktion (künstlich kontaminierte Bodenproben)**

Festphase	Fraktion	Pt, ng/g	Pd, ng/g	Rh, ng/g
BvCv	Austauschbare Fraktion	211	74	92
	Reduzierbare Fraktion	28	11	11
	Oxidierbare Fraktion	15	3	11
Aufschluss (Gesamtkonzentration):		284	93	119
	Säurelösliche Fraktion	170	40	41
	Reduzierbare Fraktion	17	11	10
	Oxidierbare Fraktion	20	32	40
Aufschluss (Gesamtkonzentration):		285	91	123

**Tabelle 63 PGE-Konzentration im Rückstand nach der Extraktion (natürliche Sedimentproben)**

Festphase	Fraktion	Pt, ng/g	Pd, ng/g	Rh, ng/g
SE 1	Austauschbare Fraktion	125	62	21
	Reduzierbare Fraktion	31	360	5
	Oxidierbare Fraktion	8	70	3
Aufschluss (Gesamtkonzentration)		190	519	29
SE 2	Austauschbare Fraktion	120	39	19
	Reduzierbare Fraktion	22	156	3
	Oxidierbare Fraktion	5	38	0,08
Aufschluss (Gesamtkonzentration)		152	269	22
SE 3	Austauschbare Fraktion	24	41	7
	Reduzierbare Fraktion	3	176	2
	Oxidierbare Fraktion	3	12	0,9
Aufschluss (Gesamtkonzentration)		33	242	13

## 9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Stern-Model zur Beschreibung der elektrischen Doppelschicht .....	19
Abbildung 2 Größenspektrum aquatischer Moleküle und Partikel .....	22
Abbildung 3 Darstellung möglicher Transportmechanismen von PGE an Böden und Sedimenten .....	23
Abbildung 4 Arbeitschema zur sequentiellen Extraktion nach dem BCR-Schema .....	44
Abbildung 5 Optimierung des Puffervolumens im System Wasser-Kaolinit.....	53
Abbildung 6 Untersuchung der Eignung von Polypropylen-Gefäßen für Sorptionsversuche mit PGE .....	54
Abbildung 7 Untersuchung der Eignung von Polytetrafluorethylen-Gefäßen für Sorptionsversuche mit PGE.....	55
Abbildung 8 Untersuchung der Eignung von PFA-Gefäßen für Sorptionsversuche mit PGE .....	55
Abbildung 9 zeitlicher Verlauf der Sorption von PGE-Verbindungen .....	57
Abbildung 10 Sorption von Pt(IV) als $(H_2PtCl_6)$ an Kaolinit bei pH 5,5.....	59
Abbildung 11 Sorption von Pt(IV) als $(K_2PtCl_6)$ an Kaolinit bei pH 5,5.....	59
Abbildung 12 Sorption von Pt(II) als $(K_2PtCl_4)$ an Kaolinit bei pH 5,5 .....	60
Abbildung 13 Sorption von Pt-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5 (Pufferlösung) und 7,4 (Ruhwasser) .....	61
Abbildung 14 Sorption-, Desorption von Pd-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5.....	62
Abbildung 15 Sorption-, Desorption von Pd-Spezies an Kaolinit bei pH 7,4.....	62
Abbildung 16 Sorption von $Rh(NO_3)_3$ an Kaolinit bei pH 5,5.....	63
Abbildung 17 Sorption und Desorption von $H_2PtCl_6$ an BvCv-material ...	65
Abbildung 18 Sorption und Desorption von $K_2PtCl_4$ an BvCv-Material ...	65



Abbildung 19 Sorption und Desorption von $K_2PtCl_6$ an BvCv-Material ...	65
Abbildung 20 Sorption und Desorption von $H_2PtCl_6$ an Ah-Horizont.....	67
Abbildung 21 Sorption und Desorption von $K_2PtCl_4$ an Ah-Horizont.....	67
Abbildung 22 Sorption und Desorption von $K_2PtCl_6$ an Ah-Horizont.....	67
Abbildung 23 Sorption und Desorption von $H_2PtCl_6$ an Oh-Horizont .....	69
Abbildung 24 Sorption und Desorption von $K_2PtCl_4$ an Oh-Horizont .....	69
Abbildung 25 Sorption und Desorption von $K_2PtCl_6$ an Oh-Horizont .....	69
Abbildung 26 Sorption und Desorption von $H_2PtCl_6$ an Moor-Horizont...	69
Abbildung 27 Sorption und Desorption von $K_2PtCl_4$ an Moor-Horizont...	69
Abbildung 28 Sorption und Desorption von $K_2PtCl_6$ an Moor-Horizont...	69
Abbildung 29 Sorption und Desorption von $Pd(NO_3)_2$ an BvCv-Material bei pH 5,0.....	70
Abbildung 30 Sorption und Desorption von $Na_2PdCl_4$ an BvCv-Material bei pH 5,0.....	70
Abbildung 31 Sorption und Desorption von $Pd(NO_3)_2$ an Ah-Material bei pH 4,37 .....	70
Abbildung 32 Sorption und Desorption von $Na_2PdCl_4$ an Ah-Material bei pH 4,37 .....	70
Abbildung 33 Sorption und Desorption von $Pd(NO_3)_2$ an Oh-Material bei pH 4,1 .....	71
Abbildung 34 Sorption und Desorption von $Na_2PdCl_4$ an Oh-Material bei pH 4,1 .....	71
Abbildung 35 Sorption und Desorption von $Rh(NO_3)_3$ an BvCv-Material bei pH 5,0.....	71
Abbildung 36 Sorption und Desorption von $Rh(NO_3)_3$ an Ah-Material bei pH 4,4 .....	71
Abbildung 37 Sorption und Desorption von $Rh(NO_3)_3$ an Oh-Material bei pH 4,1 .....	72
Abbildung 38 Sorption und Desorption von $Rh(NO_3)_3$ an Moor-Material bei pH 4,5.....	72

Abbildung 39 Ermittelte pH(H <sub>2</sub> O)-Werte für BvCv-, Ah-, Oh- und Moor-Horizonten .....	72
Abbildung 40 Sorption von H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> und K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> an Ah-Materila bei pH 5,0 und 4,37 .....	74
Abbildung 41 Sorption von K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> an BvCv-Material bei pH 5,0 und pH 4,37 .....	74
Abbildung 42 Sorption von H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> und K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> an BvCv-Material bei pH 4,37 und 5,0 .....	75
Abbildung 43 Sorption von K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> an Ah-Material bei pH 4,37 und 5,0	75
Abbildung 44 Einfluss von NaCl auf die Sorption von Platin-Spezies an BvCv- Material.....	78
Abbildung 45 Einfluss von Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Platin-Spezies an BvCv-Material.....	78
Abbildung 46 Einfluss von NaCl auf die Sorption von Platinspezies an Ah- Material .....	78
Abbildung 47 Einfluss von Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Platin-Spezies an Ah- Material .....	78
Abbildung 48 Einfluss von NaCl auf die Sorption von Platin-Spezies an Oh-Material.....	78
Abbildung 49 Einfluss von Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Platin-Spezies an Oh-Material.....	78
Abbildung 50 Einfluss von NaCl und Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Palladium(II) an BvCv-Material .....	79
Abbildung 51 Einfluss von NaCl und Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Rhodium(III) an BvCv- Material .....	79
Abbildung 52 Einfluss von NaCl und Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Palladium(II) an Ah- Material .....	79
Abbildung 53 Einfluss von NaCl und Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Rhodium(III) an Ah- Material.....	79
Abbildung 54 Einfluss von NaCl und Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Palladium(II) an Oh- Material .....	79
Abbildung 55 Einfluss von NaCl und Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> auf die Sorption von Rhodium(III) an Oh- Material.....	79

Abbildung 56 Einfluss von NaCl auf die Desorption von Platin-Spezies von BvCv- Material .....	80
Abbildung 57 Einfluss von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Platin-Spezies von BvCv- Material.....	80
Abbildung 58 Einfluss von NaCl auf die Desorption von Platin-Spezies von Ah- Material.....	80
Abbildung 59 Einfluss von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Platin-Spezies von Ah- Material .....	80
Abbildung 60 Einfluss von NaCl auf die Desorption von Platin-Spezies von Oh- Material.....	80
Abbildung 61 Einfluss von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Platin-Spezies von Oh- Material .....	80
Abbildung 62 Einfluss von NaCl und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Palladium(II) von BvCv-Material.....	83
Abbildung 63 Einfluss von NaCl und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Rhodium(III) von BvCv-Material .....	83
Abbildung 64 Einfluss von NaCl und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Palladium(II) von Ah-Material .....	83
Abbildung 65 Einfluss von NaCl und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Rhodium(III) von Ah-Material.....	83
Abbildung 66 Einfluss von NaCl und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Palladium(II) von Oh-Material .....	83
Abbildung 67 Einfluss von NaCl und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ auf die Desorption von Rhodium(III) von Oh-Material .....	83
Abbildung 68 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pt-Spezies an BvCv-Bodenmaterial.....	89
Abbildung 69 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pt-Spezies an Kaolinit.....	89
Abbildung 70 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Desorption von Pt-Spezies von BvCv-Bodenmaterial .....	89
Abbildung 71 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Desorption von Pt-Spezies von Kaolinit.....	89
Abbildung 72 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ an BvCv-Material .....	91

Abbildung 73 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ an Kaolinit .....	91
Abbildung 74 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Desorption von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ von BvCv- Material.....	92
Abbildung 75 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Desorption von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ von Kaolinit.....	92
Abbildung 76 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption von $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ an BvCv-Bodenmaterial.....	93
Abbildung 77 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Sorption von $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ an Kaolinit.....	93
Abbildung 78 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Desorption von $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ von BvCv-Bodenmaterial .....	93
Abbildung 79 Einfluss der Änderung der DOC-Konzentration auf die Desorption von $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ von Kaolinit .....	93
Abbildung 80 Ergebnis der sequentiellen Extraktion von Platin aus künstlich kontaminierten Bodenproben.....	95
Abbildung 81 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Palladium.....	96
Abbildung 82 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Rhodium.....	96
Abbildung 83 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Platin .....	99
Abbildung 84 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Palladium .....	100
Abbildung 85 Ergebnis der sequentiellen Extraktion für Rhodium.....	100
Abbildung 86 Ermittelte Pt-Verbindungen bei pH von 3 bis 12 (bei $t = 25^\circ$ und $c(\text{NaCl})=0,1\text{M}$ ) nach Sassani und Shock (1998). .....	105
Abbildung 87 Insgesamt sorbierte Anteile von Pt(II) und Pt (IV) im Versuch an Kaolinit und an Oh-Material .....	106
Abbildung 88 Insgesamt sorbierte Anteile von Rh(III) im Versuch an Kaolinit und an Oh-Material.....	106
Abbildung 89 Insgesamt sorbierte Anteile von Pd(II) im Versuch an Kaolinit und an Oh-Material.....	106
Abbildung 90 Sorptions- und Desorptionsverhalten von $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ an Kaolinit bei Änderung des pH-Wertes zwischen 3 und 8 .....	108

Abbildung 91 Sorptions- und Desorptionsverhalten von $H_2PtCl_6$ an BvCv-Bodenmaterial bei Änderung des pH-Wertes zwischen 3 und 8 ..	108
Abbildung 92 Einfluss der DOC-Änderung auf die Sorption von Pt(IV) an BvCv-Material und Kaolinit .....	116
Abbildung 93 Einfluss der DOC-Änderung auf die Sorption von Pt(II) an BvCv-Material und Kaolinit .....	116
Abbildung 94 Einfluss der DOC-Änderung auf die Desorption von Pt(IV) von BvCv-Material und Kaolinit .....	116
Abbildung 95 Einfluss der DOC-Änderung auf die Desorption von Pt(II) von BvCv-Material und Kaolinit .....	116
Abbildung 96 Einfluss der DOC-Änderung auf die Sorption von Pd(II) bei pH 5,0 und 5,5 .....	117
Abbildung 97 Einfluss der DOC-Änderung auf die Sorption von Rh(III) bei pH 5,0 und 5,5 .....	117
Abbildung 98 DOC-Sorption an reinem Kaolinit und an BvCv-Bodenmaterial .....	119

## 10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Pt-Konzentration in Wassermatrizes.....	14
Tabelle 2 wahrscheinlichste PGE-Formen in wässrigen Lösungen.....	24
Tabelle 3 Verwendete Standardlösungen für die PGE-Analytik mittels ICP-MS .....	28
Tabelle 4 Für die Analyse verwendeten Reagenzien .....	28
Tabelle 5 Eigenschaften der untersuchten Bodenmaterialien.....	30
Tabelle 6 Einstufung von Böden nach dem pH (CaCl <sub>2</sub> )-Wert .....	31
Tabelle 7 Herstellung von Puffergemischen.....	33
Tabelle 8 Extraktionsverfahren zur Quantifizierung der Phasen.....	42
Tabelle 9 Konstant gehaltene Gerätparameter des Elan 6000.....	48
Tabelle 10 Spektrale Interferenzen von PGE .....	49
Tabelle 11 Herstellung der Kalibrierlösung .....	51
Tabelle 12 Prüfung der pH-Stabilität.....	58
Tabelle 13 Ermittelte K <sub>S</sub> -Werte für Pt(II) und Pt(IV) bei der Änderung der Ionenstärke durch die Zugabe von NaCl und Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	82
Tabelle 14 Einfluss der DOC-Konzentration auf die Sorption von Pt an BvCv-Material und Kaolinit.....	90
Tabelle 15 Gesamtgehalte von PGE in Sedimenten.....	98
Tabelle 16 Optimierung des Puffervolumens .....	129
Tabelle 17 Zeitabhängigkeit der Sorption von PGE (12 Stunden) .....	130
Tabelle 18 Zeitabhängigkeit der Sorption von PGE (24 Stunden) .....	131
Tabelle 19 Zeitabhängigkeit der Sorption von PGE (48 Stunden) .....	132
Tabelle 20 Zeitabhängigkeit der Sorption von PGE (72 Stunden) .....	133
Tabelle 21 Sorptionsversuche zur Eignung von PP-Gefäßen.....	134
Tabelle 22 Sorptionsversuche zur Eignung von Teflon-Gefäßen.....	135

<b>Tabelle 23 Sorptionsversuche zur Eignung von PFA-Gefäßen .....</b>	<b>136</b>
<b>Tabelle 24 Sorption von Pt-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5 .....</b>	<b>137</b>
<b>Tabelle 25 Desorption von Pt-Spezies von Kaolinit bei pH 5,5 .....</b>	<b>138</b>
<b>Tabelle 26 Sorption von Pd-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5 .....</b>	<b>139</b>
<b>Tabelle 27 Desorption von Pd-Spezies von Kaolinit bei pH 5,5 .....</b>	<b>140</b>
<b>Tabelle 28 Sorption von Rh-Spezies an Kaolinit bei pH 5,5 .....</b>	<b>141</b>
<b>Tabelle 29 Parameter zu Sorptionsisothermen von Pd- und Pt-Spezies .....</b>	<b>142</b>
<b>Tabelle 30 Sorbierte und desorbierte Menge von PGE im Batch-Experiment mit Kaolinit bei pH 5,5 und 7,0 .....</b>	<b>142</b>
<b>Tabelle 31 Sorption von Pt-Spezies an BvCv-Bodenhorizont .....</b>	<b>143</b>
<b>Tabelle 32 Desorption von Pt-Spezies von BvCv-Bodenhorizonten .....</b>	<b>144</b>
<b>Tabelle 33 Sorption von Pt-Spezies an Ah-Bodenhorizont .....</b>	<b>145</b>
<b>Tabelle 34 Desorption von Pt-Spezies von Ah-Bodenhorizonten .....</b>	<b>146</b>
<b>Tabelle 35 Sorption von Pt-Spezies an Oh-Bodenhorizont .....</b>	<b>147</b>
<b>Tabelle 36 Desorption von Pt-Spezies von Oh-Bodenhorizonten .....</b>	<b>148</b>
<b>Tabelle 37 Sorption von Pt-Spezies an Moor-Bodenhorizont .....</b>	<b>149</b>
<b>Tabelle 38 Desorption von Pt-Spezies von Moor-Bodenhorizonten .....</b>	<b>150</b>
<b>Tabelle 39 Sorption von Pd-Spezies an BvCv-Bodenhorizont .....</b>	<b>151</b>
<b>Tabelle 40 Desorption von Pd-Spezies von BvCv-Bodenhorizonten .....</b>	<b>152</b>
<b>Tabelle 41 Sorption von Pd-Spezies an Ah-Bodenhorizont .....</b>	<b>153</b>
<b>Tabelle 42 Desorption von Pd-Spezies von Ah-Bodenhorizonten .....</b>	<b>154</b>
<b>Tabelle 43 Sorption von Pd-Spezies an Oh-Bodenhorizont .....</b>	<b>155</b>
<b>Tabelle 44 Desorption von Pd-Spezies von Oh-Bodenhorizonten .....</b>	<b>156</b>
<b>Tabelle 45 Sorption von Pd-Spezies an Moor-Bodenhorizont .....</b>	<b>157</b>
<b>Tabelle 46 Desorption von Pd-Spezies von Moor-Bodenhorizonten .....</b>	<b>158</b>
<b>Tabelle 47 Sorption von Rh-Spezies an BvCv-, Ah-, Oh-, Moor-Bodenhorizont .....</b>	<b>159</b>

<b>Tabelle 48 Desorption von Rh-Spezies von BvCv-, Ah-, Oh-, Moor-Bodenhorizont .....</b>	<b>160</b>
<b>Tabelle 49 berechnete <math>K_S</math> und <math>K_D</math>.....</b>	<b>161</b>
<b>Tabelle 50 Sorption von Pt-Spezies an BvCv mit der Pufferzugabe. Eingestellte pH-Werte sind 4,37.....</b>	<b>162</b>
<b>Tabelle 51 Sorption von Pt-Spezies an Ah mit der Pufferzugabe. Eingestellte pH-Werte sind 5,00.....</b>	<b>162</b>
<b>Tabelle 52 Sorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für <math>H_2PtCl_6</math> .....</b>	<b>163</b>
<b>Tabelle 53 Sorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für <math>K_2PtCl_4</math> .....</b>	<b>165</b>
<b>Tabelle 54 Sorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für <math>Pd(NO_3)_2</math> .....</b>	<b>167</b>
<b>Tabelle 55 Sorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für <math>Rh(NO_3)_3</math> .....</b>	<b>169</b>
<b>Tabelle 56 Desorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für <math>H_2PtCl_6</math> .....</b>	<b>171</b>
<b>Tabelle 57 Desorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für <math>K_2PtCl_6</math> .....</b>	<b>174</b>
<b>Tabelle 58 Desorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für <math>Pd(NO_4)_2</math>.....</b>	<b>177</b>
<b>Tabelle 59 Desorptionsversuch zur Änderung der Ionenstärke für <math>Rh(NO_3)_3</math>.....</b>	<b>179</b>
<b>Tabelle 60 Sorptionsversuch zur DOC-Änderung.....</b>	<b>181</b>
<b>Tabelle 61 Desorptionsversuch zur DOC-Änderung.....</b>	<b>182</b>
<b>Tabelle 62 PGE-Konzentration im Rückstand nach der Extraktion (künstlich kontaminierte Bodenproben) .....</b>	<b>183</b>
<b>Tabelle 63 PGE-Konzentration im Rückstand nach der Extraktion (natürliche Sedimentproben).....</b>	<b>183</b>



## Literaturverzeichnis

---

- [1] Jarvis, K.E., Williams, J.G., Parry, S.J., Bertalan, E. (1995): Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Chem. Geol.* 124: 37-46.
- [2] Müller, M., Heumann, K.G. (2000): Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* 368: 109-115.
- [3] Menzel, C.M., Berner, Z., Stüben, D. (2001): Coupling size-exclusion-chromatography and ICP-MS to investigate the speciation of platinum group elements in environmental samples. *Geostandard Newslett* 25: 2-3.
- [4] Heintz, A., Reinhardt, G.A. (1996): *Chemie und Umwelt*. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
- [5] Laschka, D., Striebel T., Daub, J., Nachtwey, M. (1996): Platin in Regenabfluß einer Straße. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 8: 124-129.
- [6] Laschka, D., Nachtwey, M., Wäber, M., Dietl, C., Peichl, L. (1999): Biomonitoring verkehrsbedingter Platin-Immissionen. In: Zereini F. (Hrsg.) und Alt, F. (Hrsg.) *Emissionen von Platinmetallen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 181-189.
- [7] Merget, R., Rosner, G. (2001): Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters, Shi. *Total Environ.* 270: 165-173.

---

[8] Fiedler, H. J., Rösler, H. J. (1993): Spurenelemente in der Umwelt. Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart, 385 S.

[9] Hornburg, V. (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Bonner Bodenk. Abhandl. 2: 228 S.

[10] Golwer, A., Zereini, F. (1998): Einflüsse des Straßenverkehrs auf rezente Sedimente – Langzeituntersuchungen Versickerbecken bei Frankfurt am Main. Geol. Jb. Hessen 126: 47-70.

[11] Herms, U., Brümmer, G.F. (1984): Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und –bindung in Böden. Z. Pflanzenern. Bodenk. 147: 400-424.

[12] Stüben, D., Eckhardt, J.D., Berner, Z., Zeller, A., Hartwig, A. (2004): Spezies der Kfz-emittierten Platingruppenelemente (PGE) und ihre toxische Wirkung. Abschlussbericht. Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe. Förderkennzeichen: BWB 21011 und 20012, 65 S.

[13] Zereini, F., Urban, H. (2000): Platinmetall-Emissionen aus Abgaskatalysatoren. Befunde und ökologische Bedeutung, Naturwiss. Rundsch. 53 (9): 447-452.

[14] RÖMPP: Online Chemie-Lexikon, Thieme Chemistry.

[15] Holleman, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N.(1995): „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin.

---

[16] Cotton, F., Wilkinson, G. (1972): Anorganische Chemie. 3. Aufl., VCH, Weinheim.

[17] Николаева, Р.Б., Казаченко, А.С. (2004): Неорганическая химия. Часть (2), Красноярский Государственный Университет, Красноярск: 131 С.

[18] Николаева, Р.Б., Казаченко, А.С. (2004): Неорганическая химия. Часть (3), Химия элементов и их соединений: учебное пособие. Красноярск: Красноярский Государственный Университет: 243 С.

[19] Eckhard, J.D., Schäfer, J. (1999): Pflanzenverfügbarkeit, Boden – Pflanze Transfer. In: Zereini, F., Alt, F. (Hrsg.): Emissionen von Platinmetallen, Springer, Berlin, 229-237.

[20] Palacios, M.A., Gomez, M.M., Moldovan, M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., Ma, R., Laserna, J., Lucena, P., Caroli, S., Alimonti, A., Petrucci, F., Bocca, B., Schramel, P., Lustig, S., Zischka, M., Wass, U., Stenbom, B., Luna, M., Saenz, J.C., Santamaria, J., Torrens, J.M. (2000): Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Sci. Total Environ.* 257 (1): 1–15.

[21] Zereini, F., Urban, H. (2000): Platinmetall-Emissionen aus Abgaskatalysatoren. Befunde und ökologische Bedeutung, *Naturwiss. Rundsch.* 53 (9): 447-452.

[22] Schlögl, R., Indlekofer, G. und Oelhafen, P. (1987): Mikropartikelemissionen von Verbrennungsmotoren mit Abgasreinigung - Röntgen-Photoelektronenspektroskopie in der Umweltanalytik, *Angew. Chem.* 99: 312–322.

---

[23] Skerstupp, B., Urban, H. (1999): Zur Löslichkeit und Speziestransformation von Platin aus Autoabgaskatalysatoren durch Huminsäure. In: Emissionen von Platinmetallen, F. Zereini, F. Alt (Hrsg.), Springer Berlin: 249 – 258.

[24] Forth, W., Henschler, D., Rummel, W. (1996): Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin.

[25] Strubelt, O. (1991): Elementare Pharmakologie und Toxikologie Gustav Fischer Verlag, Stuttgart.

[26] Schäfer, J. (1998): Einträge und Kontaminationspfade Kfz-emittierter PGE in verschiedener Umweltkompartimenten. Karlsruher Geochemische Hefte, Band Nr.11, Universität Karlsruhe, 165 S.

[27] Zimmermann, S., Sures, B. (2002): Untersuchungen zur Analytik und biologischen Verfügbarkeit der PGE. Fakultät für Bio- und Geowissenschaften, Universität Karlsruhe. Abschlussbericht, Förderkennzeichen: BWR 22012: 36.

[28] Kümmerer, K., Helmers, E. (1997): Hospital effluents as a source for platinum in the environment. Sci. Total Environ. 193: 179-184.

[29] Hollemann, A.F., Wiberg, E., Wiberg, N. (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl. Walter de Gruyter Verlag, Berlin: S. 1186-1210.

[30] Buchert, M., Hagelücken, C., Stahl, H. (2003): Optimising the Recycling of Automotive Catalysts. Vortrag International Automotive Recycling Congress, Genf, 12-14. März.

---

[31] Flemming, H.C., Merkel, W., Schwesig, D. (2004): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag von Platingruppenelementen verschiedener Emittenten in Oberflächengewässer des Landes Nordrhein-Westfalen“. Im Auftrag des Ministerium für Umwelt und Naturschutz des Landes Nordrhein Westfalen. AZ IV-9-042 529, Universität Duisburg-Essen, 103 S.

[32] Artelt, S., Creutzenberg, O., Kock, H., Levsen, K., Nachtigall, D., Heinrich, U., Rühle, T., Schlögl, R. (1999): Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study, *Sci. Total Environ.* 228: 219–242.

[33] Hill, R., Mayer, W. (1977): Radiometric determination of Pt and Pd attrition from automotive catalysts, *TEEE Trans. Nucl. Sci.* 24: 2549–2554.

[34] Helmers, E., Schwarzer, M., Schuster, M. (1998): „Series: Platinum group elements in the environment – anthropogenic impact. Comparison of palladium and platinum in environmental matrices: Palladium pollution by automobile emission.“ *Environ. Sci. Poll. Res.* 5 (1): 44-50.

[35] Zereini, F., Skerstupp, B., Alt, F., Helmers, E., Urban, H. (1997): Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations. *Sci. Total Environ.* 206: 137-146.

[36] Hees, T., Wenclawiak, B., Lustig, S., Schramel, P., Schwarzer, M., Schuster M., Verstraete, D., Dams, R., Helmers, E. (1998): Platinum and rhodium in a polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of rhodium analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* 362: 522-528.

---

[37] Helmers, S., Mergel, N. (1997): Platin in belasteten Gräsern: Anstieg der Immission aus PKW-Abgaskatalysatoren. Erster Trend aus direkten Umweltmessungen (1992-1995). Z.Umweltchem. Ökotox. 9: 147-148.

[38] Zereini, F., Urban, H. (2000): Platinmetall-Emissionen aus Abgaskatalysatoren. Befunde und ökologische Bedeutung, Naturwiss. Rundsch. 53 (9): 447–452.

[39] Golwer, A., Zereini, F. (1998): Anreicherung anorganischer Stoffe in Sedimenten eines Versickerbeckens der Bundesautobahn A 3 bei Frankfurt am Main. Straße Autobahn 4: 189-199.

[40] Claus, T., Zereini, F., Urban, H. (1999): Verteilung und Konzentrationen von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmaterialien an der Bundesautobahn A5 (Akm 458- Akm 524). In: Zereini, F., Alt F. (Hrsg.), Emissionen von Platinmetallen, Springer, Berlin: 147-159.

[41] Laschka, D., Striebel, T., Daub, J., Nachtwey, M. (1996): Platin in Regenabfluß einer Straße. Z. Umweltchem. Ökotox. 8 (3): 124-129.

[42] Rauch, S., Morrison, G.M. (1999): Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers. Sci. Total Environ. 235: 261-268.

[43] Hoppstock, K. (2001): Platingruppenelemente in der Umwelt. Nachr. Chem. Tech. 49(11): 1305-1309.

[44] Zereini, F., Alt, F., Rankenburg, K., Beyer, J.M., Artelt, S. (1997): Verteilung der PGE in Umweltkompartimenten Boden, Schlamm, Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser. Z. Umweltchem. Ökotox. 9: 193-200.

---

[45] Zereini, F., Alt, F. (1999): Emission von Platinmetallen. Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz. Springer-Verlag, Berlin, Kapitel 3.

[46] Hees, T., Wenclawiak, B., Lustig, S., Schramel, P., Schwarzer, M., Schuster, M., Verstrate, M., Dams, R., Helmers, E. (1998): Distribution of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh) in Environmental and Clinical Matrices: Composition, Analytical Techniques and Scientific Outlook. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 5 (2): 105–111.

[47] Rankenburg, K. (1997): Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in Böden entlang der Autobahn Frankfurt – Mannheim. Diplomarbeit, Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt/Main, 151 S.

[48] Sures, B., Zimmermann, S. (2001): Aufnahme und Anreicherung KFZ-bürtiger Platingruppenelemente durch Fische, ihre Endoparasiten und Muscheln. Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BW-PLUS am 28.2 und 1.3.2001 im Forschungszentrum Karlsruhe, 13 S.

[49] Sonntag, C., Zimmermann, S., Thielen, F., Menzel, C., Taraschewski, H., Sures, B. (2000): Experimentelle Untersuchungen zur Aufnahme der Autoabgaskatalysatormetalle Platin und Rhodium durch Fische und ihre Endoparasiten. In: Belastung von komplexen Systemen. Umweltveränderungen und ihre Bewertung, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Tagungsband der fünften deutschsprachigen Tagung, Hamburg (11., 12. September 2000): 108 S.

[50] Sures, B., Thielen, F., Zimmermann, S. (2002): Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit Kfz-emittierter Platingruppenelemente für die aquatische Fauna unter besonderer Berücksichtigung von Palladium. *Z. Umweltchem. Ökotox.* 14: 30-36.

---

[51] Rauch, S., Morrison, G.M., Modelica-Heino, M., Donard, O. (1999): Evaluation of speciation, transport and ecological risk of palladium, platinum and rhodium in urban stormwater systems. Proceedings of the 8th International Conference on Urban Storm Drainage, Sydney, Australia: 202-209.

[52] Haider, K., Schäfer, A., (2000): Umwandlung und Abbau von Pflanzenschutzmitteln in Böden – Auswirkungen auf die Umwelt. Enke im Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York: 164 S.

[53] Bolt, G.H., Bruggenwert, M.G.M. (1976/1982): Soil chemistry. A. Basic elements. B. Physicochemical models. Elsevier, Amsterdam

[54] Cosden, J.M., Schijf, J., Byrne, R.H. (2003): Fractionation of platinum group elements in aqueous systems: Kinetics of palladium and platinum removal from seawater by *Ulva lactuca* L. Environ. Sci. Technol. 37: 555-560.

[55] Welp, G., Brümmer, G.W. (1998): Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different composition. J. Plant Nutr. Soil Sci. 162: 155-161.

[56] Brezesinsky, G., Mogel, H.-J. (1993): Grenzflächen und Kolloide. Heidelberg: Spektrum, akademischer Verlag: S.105-121.

[57] McCarthy, J.F., Zachara, J.M. (1989): Subsurface Transport of Contaminants. Environ. Sci. Technol. 23(5): 496-502.

[58] Davis, C., Knocke, R. & Edwards, M. (2001): Implications of aqueous sorption to iron hydroxide: Mobilization of iron colloids and interference with sorption of arsenate and humic substances. Environ. Sci. Technol. 35 (15): 3158-3162.



---

[59] Stumm, W., Morgan, J. (1996): Aquatic chemistry. John Wiley & Sons, New York.

[60] Jarvis, K.E., Parry, S.J., Piper, J.M. (2001): Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment. Environ. Sci. Technol. 35: 1031-1036.

[61] Gammons, C.H., Bloom, M.S., Yu, Y. (1992): Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium. I. Solubility of platinum and palladium sulphide minerals in NaCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at 300°C. Geochim. Cosmochim. Acta 56: 3831- 3894.

[62] Stumm, W.(1992): Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley & Sons, New York.

[63] Lewandowski, J., Leitschuh, S., Koß, V. (1997): Schadstoffe im Boden: Eine Einführung in Analytik und Bewertung. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg: 356 S.

[64] Scheffer, F., Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H., Schwertmann, U. (1992): Lehrbuch für Bodenkunde. Stuttgart: 491 S.

[65] Msaky, J.J., Calvet, R. (1990): Adsorption behavior of copper and zink in solids: Influence of pH on adsorption characteristics. Soil. Sci. 150: 513-522.

[66] Harter, R.D., Naidu, R. (2001): An assessment of environmental and solution parameter impact on trans-metal sorption by soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 65: 597-612.

---

[67] Filius, A. (1993): Schwermetall-Sorption und -verlagerung in Böden. Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig.

[68] Garcia-Miragaya, J., Page, A.L. (1977): Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different chemical and mineralogical composition. *Water Air Soil Pollut.* 9: 289-299.

[69] Gerth, J., Brümmer, G. (1979): Quantitäts-Intensitäts-Beziehungen von Cadmium, Zink und Nickel in Böden unterschiedlichen Stoffbestandes. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.* 29: 555-556.

[70] Barrow, N.J., Shaw, T.C. (1975a): The slow reactions between soil and anions: II. Effects of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil Sci.* 119: 167-177.

[71] Barrow, N.J., Shaw, T.C. (1975b): The slow reactions between soil and anions: IV. Effect of time and temperature of contact between soil and molybdate on the uptake of molybdenum by plants and on the molybdate concentration in the soil solution. *Soil Sci.* 119: 301-310.

[72] Brümmer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G. (1988): Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39: 37-52.

[73] Schulte, A. (1988): Adsorption von Schwermetallen in repräsentativen Böden Israels und Nordwestdeutschlands in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme*, 3, Gießen. 161 S.

[74] Slejko, F.J. (1985): *Adsorption Technology: A step-by-step approach to process evaluation and application.* Marcel Dekker, New York.

---

[75] Buchter, B., Davidoff, B., Amacher, M.C., Hinz, C., Iskandar, I.K., Selim, H.M. (1989): Correlation of Freundlich  $K_d$  and  $n$  retention parameters with soils and elements. *Soil Sci.* 148: 370-379.

[76] Krauss, M., Wilcke, W., Kobza, J. (2002): Predicting heavy metal transfer from soil to plant: potential use of Freundlich-type functions. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165: 3-8.

[77] Horn, A. (2003): Beiträge zur Parametrisierung und Validierung erweiterter Freundlich – Isothermen für die Beschreibung der Sorption von Cd, Zn, Ni und Cu im Boden. Doktorarbeit, *Boden und Landschaft*, Gießen: 188 S.

[78] Thiele, S., Leinweber, P. (2001): Parametrisation of Freundlich adsorption isotherms for heavy metals in soils from an area with intensive livestock production. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 164: 623-629.

[79] Temminghoff, E.J.M., van der Zee, S.E.A.T.M., de Hann, F.A.M. (1995): Speciation and calcium competition effects on cadmium sorption by sandy soil at various pHs. *Eur. J. Soil Sci.* 45: 649-655.

[80] Wippermann, T., Voigt, H.J., Wippermann, T. (1998.): *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Spezifische Verfahren zur Ermittlung migrationsbestimmender Kennwerte.* Springer, Berlin/Heidelberg.

[81] <http://www.iaac.tu-clausthal.de/abtb/dissabs/lc1.htm>.

[82] <http://www.speciesanalytik.de>.

---

[83] Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C. (2002): Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4: 823-857.

[84] Zeien, H., Brümmer, G.W. (1989): Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges.* 59: 505-510.

[85] Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Ure, A. Quevauviller P. (1999): Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1: 57-61.

[86] Förstner, W.R., Calmano, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Bagerschlammen. *Vom Wasser* 59: 8392.

[87] Hoffman C., Schlenker L. (1995): Bindung, Mobilität und Transport von Schadstoffen in Rieselfeldern. In LUA Branderburg (Hrsg) *Rieselfelder Branderburg-Berlin. Studien und Tagungsberichte* 9, 32-40.

[88] Paul, E.A., Clark F.E. (1996) *Soil Biology and Biochemistry*. Academic Press. San Diego: 340 S.

[89] Beyer, J.-M., Zereini, F., Artelt, S., Urban, H. (1999): Platinkonzentrationen in Staubproben aus Frankfurt am Main und Umgebung. In: F. Zereini, F. Alt (Hrsg.): *Emissionen von Platinmetallen*. Springer, Berlin: 131–145.

[90] Kerndorff, H., Schnitzer, M. (1980): Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44: 1701-1708.

---

[91] Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B. (1993): Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities Intern. J. Environ. Anal. Chem. 51:135-151,

[92] Xiongxin, D., Zhifang, C., Xueying, M., Hong, O. (2000): Sorption and Desorption of iridium by coastal sediment: effects of iridium speciation and sediment components. Chem. Geol. 166: 15-22.

[93] Azaroual, M., Romand, B., Freyssinet, Ph., Disnar, J.R. (2001) Solubility of platinum in aqueous solutions at 25°C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions. Geochim. Acta 65 (24): 4453-4466.

[94] Huang, J.-H., Matzner, E. (2004): Adsorption and desorption of organotin compounds in organic and mineral soils. Eur. J. Soil Sci. 55: 693-698.

[95] Ryan, J., Elimelech, M. (1996): Review of colloid mobilization and transport in groundwater. Colloids and Surfaces, Physico. Engin. Aspects 107: 1-56.

[96] Döring. U., Marschner. B.(1998): Die Mobilität von ausgewählten organischen Schadstoffen in Riesefeldböden. Tagungsband: Mobilität und Wirkung von Schadstoffen in urbanen Böden. Bodenökologie und Bodengenese, Heft 26: 43-52.

[97] Roy, S., Dzombak, D. (1996): Colloid release and transport processes in natural and model porous media. Colloids and Surfaces, Physiko. Engin. Aspects 107: 245-262.

---

[98] Hodel., M., Huber, L., Lehmann., M., Leinsing, H.J., Herrling, B., Frimmel, F.H., Puchelt, H. (1995): Quantitative Wechselwirkungen zwischen Metallen und Mineralphasen unter Berücksichtigung des Einflusses natürlicher, organischer Wasserinhaltsstoffe und Modellierung des Stofftransports im Grundwasser. Veröffentlichung des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut 34, Universität Karlsruhe.

[99] Stumm, W., Wehrli, B., Wieland, E. (1987): Surface complexation and its impact on geochemical kinetics. *Croat. Chem. Acta* 60 (3): 429-456.

[100] Steinberg. C., Calmano. W., Klapper.H. (1996): *Handbuch Angewandte Limnologie*, ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg am Lech.

[101] Oden, W.I., Amy, G., Conklin, M. (1993): Subsurface Interactions of Humic Substances with Cu(II) in Saturated Media. *Environ. Sci. Technol.* 27(6): 1045-1051.

[102] Benjamin, M.M., Leckie, J.O. (1981): Conceptual Model for Metal-Ligand-Surface Interactions During Adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 15(9): 1050-1057.

[103] Frimmel, F.H., Huber, L.(1996): Influence of Humic Substances on the Aquatic Adsorption of Heavy Metals on Defined Mineral Phases. *Environ. Intern.* 22(5): 507–517.

[104] Kretzschmar, R., Holthoff, H., Sticher, H. (1998). Influence of pH and humic acid on coagulation of kaolinite: A dynamic light scattering study. *J. Colloid Interface Sci.*, 202: 95-103.

---

[105] Bourg, A.C.M. (1995): Redox changes at the sediment-water interface and their incidence on the mobility of heavy-metals. Proc. 10th Int. Conf. Heavy metals in the environment, Hamburg, 2: 129-132.

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name, Vorname	Tabler, Natalia
Geburtsdatum/-ort	26. Dezember 1973, Kaliningrad (Russland)
Familienstand	verheiratet, keine Kinder

### Praktika, berufliche Tätigkeiten

11.2003 –	Promotionsarbeit (Doktorarbeit) auf der Basis eines Stipendiums der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) am IWW Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasser, Mülheim (Ruhr).
02.2003 – 07.2003	Mitarbeit im Geschäftsfeld „Anorganische Analytik“ des IWW auf der Basis eines Stipendiums der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU). Bearbeitung von Fragenstellungen zum Umweltverhalten von Platingruppenelementen (PGE) in aquatischen Systemen.
01.1999 – 11.2003	Mitarbeiterin am Lehrstuhl für anorganische und analytische Chemie der Kaliningrader staatlichen Universität. Tätigkeiten: Internet-, Datenbanken- und Literaturrecherchen, Betreuung von Praktika, Vorlesungsvorbereitung.



---

11.1997 – 01 1999	Krankenschwester in der Poliklinik in Kaliningrad (Abteilung der Chirurgie).
06.1997 – 11.1997	Oberkrankenschwester im Sanatorium des Kurorts Swetlogorsk, Leitung von Diätseminaren für Patienten, Arbeitorganisation und Planung der Personalentwicklung.
08.1991 – 06.1997	Krankenschwester in der Poliklinik in Kaliningrad (Abteilung der Chirurgie), Angestellte.
03.1991 – 06.1991	Krankenschwester im Zentralkrankenhaus in Kaliningrad (Abteilung der Chirurgie), Praktikantin
04.1990 – 05.1990	Krankenschwester in der Poliklinik in Kaliningrad (Abteilung der Chirurgie), Praktikantin
<b>Studium</b>	
06.2002	Abschluss: <u>Diplom – Chemikerin</u> mit der Note 1,5
09.1996 – 06.2002	Ausbildung an der Kaliningrader staatlichen Universität (Fakultät der Chemie). Diplomarbeit: „Entwicklung eines Schnelltests zur Sauerstoffbestimmung im Gewässern“. Note 1.
06.1991	Abschluss: <u>Diplom – Krankenschwester</u> mit der Note 2
09.1988 – 06.1991	Ausbildung zur Krankenschwester in der medizinischen Fachschule Kaliningrad