

Entwicklung eines Messverfahrens zur Quantifizierung von Schwefel(IV)-Spezies in Meerwasser

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Jan Birkmann

aus

Engelskirchen

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Wintgens

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2020

I. Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Duisburg Essen.

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei dem Lehrstuhlinhaber, Herrn Prof. Dr. Dieter Bathen, für die Möglichkeit in dem spannenden Umfeld und der sehr angenehmen Atmosphäre promovieren zu können. Vor allem die positiven Impulse zur immer richtigen Zeit haben ihren ganz besonderen Anteil am Erfolg der Arbeit.

Den akademischen Oberräten, Herrn Dr. Christoph Pasel und Herrn PD Dr. Michael Luckas, danke ich für die immerwährende fachliche Unterstützung und die ständig offene Tür für Fragen aller Art.

Bei den technischen Angestellten, Anja Elsner und Guido Schraven, möchte ich mich für die Unterstützung bei den vielen kleinen Fragestellungen im Labor und die Hilfe in der Lehre bedanken. Für die organisatorische Unterstützung danke ich unserer Sekretärin, Frau Di Nisio.

Bei den Arbeitskollegen Jonas Moritz Ambrosy, Frederik Berg, Christian Bläker, Dirk Bucher, Volkmar Chowanietz, Jan Lucas Hojak, Johanna Muthmann, Sonja Schmittmann und Annika Starke, bedanke ich mich für alle fachlichen und vor allem die nicht-fachlichen Diskussionen. Meinen Abschlussarbeitern und wissenschaftlichen Hilfskräften Fabian Plaschna, Julian Steinhaus, Philipp Schön und Aastik Malhotra danke ich besonders für die Hilfe im Labor und die Anregungen die zum Fortschritt der Arbeit geführt haben.

Meiner Familie möchte ich in ganz besonderem Maße danken für die großartige Unterstützung die deutlich über die Promotion hinausgeht.

Der letzte, dafür aber wichtigste Dank gilt meiner Freundin Nicole Brandenburg, für den andauernden Rückhalt in allen Lebenslagen.

II. Inhaltsverzeichnis

I.	Danksagung.....	II
II.	Inhaltsverzeichnis.....	III
III.	Symbolverzeichnis	V
IV.	Abbildungsverzeichnis.....	IX
V.	Tabellenverzeichnis.....	XIII
1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Meerwasserentsalzung mit Umkehrosmoseanlagen.....	1
1.2	Stand der Technik.....	6
1.3	Aufgabenstellung.....	11
2	Theoretischer Hintergrund	12
2.1	Struktur von wässrigen Elektrolytlösungen.....	12
2.2	UV-Spektroskopie	15
2.3	Thermodynamische Modellierung.....	17
2.3.1	Chemisches Potential	17
2.3.2	Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer	20
2.3.3	K-Wert-Methode	22
2.4	Grundlagen der Partial Least Squares Regression.....	24
2.4.1	Einführung in die multivariate Datenanalyse.....	24
2.4.2	Partial Least Squares Regression	31
2.4.3	Validierung.....	34
3	Experimentelles Vorgehen	38
3.1	Experimenteller Aufbau	38
3.2	Versuchsdurchführung.....	41
3.3	Versuchsauswertung.....	43
3.4	Fehlerdiskussion	47
3.4.1	Systematische Fehler.....	48

3.4.2	Statistische Fehler	49
3.4.3	Reproduzierbarkeitsmessungen.....	52
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Spektrometrische Charakterisierung des Messsystems	53
4.1.1	Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Komponenten	54
4.1.2	Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf das Spektrum	56
4.1.3	Temperaturabhängigkeit des Spektrums	61
4.1.4	Querempfindlichkeiten.....	65
4.1.5	Definition eines künstlichen Meerwassers	74
4.2	Thermodynamische Modellierung.....	75
4.3	Entwicklung einer Auswertemethodik	80
4.3.1	Modellierung in Reinstwasser.....	81
4.3.2	Vorbehandlung der Spektren.....	94
4.3.3	Modellierung mit Rohspektren.....	96
4.3.4	Modellierung in künstlichem Meerwasser	98
4.3.5	Modellierung in vorbehandeltem Meerwasser	101
4.3.6	Zusammenfassung der Modellierung	106
5	Vorbehandlung des Messstroms	108
5.1	Abscheidung von Störkomponenten (Variante 1)	108
5.2	Anpassung des pH-Wertes (Variante 2)	116
5.3	Zusammenfassung der Vorbehandlung	118
6	Zusammenfassung und Ausblick	119
6.1	Zusammenfassung	119
6.2	Kritische Diskussion der Arbeit	121
6.3	Ausblick.....	123
VI.	Literaturverzeichnis.....	XV
VII.	Anhang	XIX

III.Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
A_m, A_ϕ	Debye-Hückel Konstante	$\text{kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$
A	Anzahl an Hauptkomponenten	-
a_k^{ref}	Aktivität der Komponente k bezogen auf Referenzzustand ref.	-
a_{pH}	Parameter zur pH-Wert Berechnung	-
b	Parameter des Pitzer-Modells	-
\mathbf{b}	Vektor mit Regressionskoeffizienten	-
b_0	Offset der PLS-Modellierung	mmol/l
b_{pH}	Parameter zur pH-Wert Berechnung	-
$b(k)$	Molalität	mol/kg
$b_z(k)$	Änderung der Molalität im Schritt z	mol/kg
$b_{\text{kum},z}(k)$	Kumulative Molalität im Schritt z	mol/kg
C	Anzahl von Komponenten	-
C_m	Anzahl der Messgrößen	-
C_{ki}	ternärer Wechselwirkungsparameter	-
C_p	Anzahl von Komponenten in einer Phase	-
\bar{c}	Mittelwert aller Konzentrationen der Kalibrierung	mol/l
c_0	Lichtgeschwindigkeit	m/s
$c(k)$	Molarität	mol/l
$c_{\text{BP}}(k)$	Molarität in der Blindprobe	mol/l
$c_i(k)$	Molarität in der Probe i	mol/l
$c_{\text{LOD}}(k)$	Nachweisgrenze	mmol/l
$c_{\text{LOQ}}(k)$	Bestimmungsgrenze	mmol/l
d	optische Weglänge	cm
E	Extinktion	-
$E_{\text{BP}}(k)$	Extinktion der Blindprobe	mol/l
$E_i(k)$	Extinktion der Probe i	mol/l
E_{EM}	Energiegehalt elektromagnetischer Strahlung	J
\mathbf{E}	Residuenmatrix	-
e	Steigung der Kalibriergeraden	-

F	Residuenmatrix	-
f	Stöchiometrischer Faktor	-
G	freie Enthalpie	J/mol
G_{ex}	freie Exzessenthalpie	J/mol
h	Planksches Wirkungsquantum	Js
I	Intensität nach Absorption	W
I_0	Intensität einfallender Strahlung	W
I_{Abs}	absorbierte Intensität	W
I_b	Ionenstärke (Molalität)	mol/kg
J	Anzahl der Zielgrößen	-
K	Gleichgewichtskonstante	-
K_r	Gleichgewichtskonstante der Reaktion r	-
K_{Sp}	Löslichkeitsprodukt	-
k	relative Ergebnisunsicherheit	-
M	Anzahl unabhängiger Variablen	-
$M(k)$	molare Masse	g/mol
$m(k)$	Masse	kg
$m_{\text{Sa}}(k), m_{\text{Al}}(k)$	Masse des Analyten bzw. der Analytlösung	kg
$m_{\text{Al},0}(k)$	Masse bei der Herstellung der Analytlösung	
m_{UV}	Anzahl gemessener UV-Spektren pro Probe	-
N	Anzahl von Objekten	-
n	Elektronenzustand	-
n_k	Stoffmenge	mol
$n_k^{(\text{pa})}$	Stoffmenge in Phase p_a	
$n_k^{(0,p_a)}$	Anfangsstoffmenge in Phase p_a	mol
P	Anzahl der Phasen	-
P	Loadings Matrix	-
PRESS	Fehlerquadratsumme	mmol ² /l ²
p	Druck	kPa
p^0	Standarddruck	kPa
p_k	Partialdruck	kPa
p_a	Phase	-
pK	Säurekonstante	-
p_a	Loadingsvektor der a -ten Hauptkomponente	-

\mathbf{Q}	Loadings Matrix	-
Q_x	Summe der Abweichungsquadrate	mmol/l
$q_{Al}(k)$	spezifische Partialstoffmenge	mol/kg
R	Universelle Gaskonstante	J/mol/K
R_L	Anzahl der Reaktionsgleichungen	-
r	Reaktion	-
$RMSE(CV)$	mittlerer Fehler (der Kreuzvalidierung)	mmol/l
S	Entropie	J/K
$s_{x,y}$	Reststandardabweichung	mmol/l
$s^2(\text{ges})$	Gesamtvarianz	-
T	Temperatur	K
\mathbf{T}	Scores Matrizen	-
t_a	Scoresvektor der a-ten Hauptkomponente	-
t	Quantil der t-Verteilung	-
U	Standardfehler der Schätzung	-
\mathbf{U}	Scores Matrix	-
U_{ph}	Spannung	V
V	Volumen	m ³
v_{0k}^I	molares Volumen der reinen Komponente im fl. Zustand	m ³ /mol
v_k^*	partiell molare Volumen bei unendlicher Verdünnung	m ³ /mol
\mathbf{W}	Gewichtete Loadingsmatrix	-
$w(k)$	Massenanteil	-
$w_{Al}(H_2O)$	Massenanteil des Wassers in der Analytlösung	-
$w_{VI}(H_2O)$	Massenanteil des Wassers in der Versuchslösung	-
\mathbf{X}	Messdatenmatrix (Extinktionen)	-
$x_{m,n}$	Matrizelement aus \mathbf{X}	-
x_k	Stoffmengenanteil der gelösten Komponente	-
\bar{x}_{ges}	Gesamtmittelwert aller Matrizelemente aus \mathbf{X}	-
\mathbf{Y}	Zielgrößenmatrix (Konzentrationen)	-
\mathbf{y}	Zielgrößenvektor (Konzentration)	-
\bar{y}_k	Mittelwert aller Referenzkonzentrationen	mmol/l
y_k	Stoffmengenanteil in der Gasphase	-
$\hat{y}_{k,i}$	vorhergesagte Konzentration für Objekt i	mmol/l
$y_{k,i}$	Referenzkonzentration für Objekt i	mmol/l

Z	Anzahl der Messwerte in der Kalibrierung	-
z_k	Ladungszahl	-

Griechische Buchstaben / Formelzeichen

Zeichen	Bezeichnung	Einheit
β^i	binärer Wechselwirkungsparameter	-
Δf	Statistischer Fehler	-
Δx_i	Gerätefehler der Messgröße x_i	-
γ_k^0	Aktivitätskoeffizient (Ref. ideale Lösung)	-
γ_k^{ivL}	Aktivitätskoeffizient (Ref. ideal verdünnte Lösung)	-
γ_k^{ivmL}	Aktivitätskoeffizient (Ref. ideal verdünnte einmolale Lösung)	-
$\varepsilon(k)$	Extinktionskoeffizient	l/mol/cm
ε_v	Dielektrizitätskonstante im Vakuum	C ² /N/m ²
Θ_{ki}	binärer Pitzer-Parameter	-
λ_{ki}	Pitzer-Parameter	mol ² ·kg
λ	Wellenlänge	nm
μ_{kij}	Pitzer-Parameter	mol ³
μ_k	chemisches Potential	J/mol
μ_{0k}^{iG}	chemisches Potential im Idealzustand ideales Gas	J/mol
μ_{0k}^{iL}	chemisches Potential im Idealzustand ideale Lösung	J/mol
μ_k^{ivL}	chemisches Potential im Idealzustand ideal verdünnte Lösung	J/mol
μ_k^{ivmL}	chemisches Potential im Idealzustand ideal verdünnte einmolale Lösung	J/mol
ν_k	Stöchiometrischer Koeffizient	-
ξ_r	Reaktionslaufzahl der Reaktion r	mol
π, π^*	Elektronenzustand	-
ρ_k	Dichte	kg/m ³
ϕ_k	Fugazitätskoeffizient	-
ψ_{kij}	ternärer Wechselwirkungsparameter	-

IV. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema einer RO-Meerwasserentsalzung in Anlehnung an Gebhardt et al. [7]..	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Umkehrosmose [9]	2
Abbildung 3: Chlorgleichgewicht in Abhängigkeit des pH-Wertes	5
Abbildung 4: pH-Wert-Abhängigkeit der Gleichgewichtslage für Schwefel(IV)-Spezies.....	14
Abbildung 5: UV-Spektrum von SO ₂ in der Gasphase (links) und Flüssigphase (rechts).....	16
Abbildung 6: Hauptkomponentenmodell	26
Abbildung 7: Exemplarische Darstellung der Hauptachsentransformation	28
Abbildung 8: Scoresplot.....	29
Abbildung 9: PCA für einen spektroskopischen Datensatz aus [58]	30
Abbildung 10: Scoresplot der PCA für UV-Spektren.....	31
Abbildung 11: Schematische Darstellung des PLS-Modells in Anlehnung an Kessler [53] ...	32
Abbildung 12: Schätz- und Modellfehler in Abhängigkeit der Anzahl verwendeter Hauptkomponenten	36
Abbildung 13: Messapparatur	38
Abbildung 14: Anlagenkennlinien der optischen Messstrecke	40
Abbildung 15: Roh- und Basislinienspektrum mit Darstellung der oberen Messgrenze	45
Abbildung 16: Rohspektren im System H ₂ O/S(IV)(0,1mM).....	45
Abbildung 17: Differenzspektrum mit Darstellung der Bestimmungsgrenze.....	46
Abbildung 18: Differenzspektren einer Kalibrierung von Sulfit bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen und einer Temperatur von T=25 °C.....	46
Abbildung 19: Lineare Regression der Extinktionen von Sulfit bei $\lambda=210$ nm und 25 °C.....	47
Abbildung 20: UV-Spektrum des Flüssigfilters mit Positionen der Absorptionsmaxima.....	48
Abbildung 21: Extinktion im System H ₂ O/HSO ₃ ⁻ für eine Analytlösung (pH=4,5) und eine Versuchslösung (pH=4,55).....	49
Abbildung 22: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit mit Natriumchlorid (c(NaCl)=0,56 mol/l) als Hintergrundelektrolyt bei 25 °C	52
Abbildung 22: Vergleich der Extinktionsverläufe einwertiger Chloridverbindungen bei $\lambda=207$ nm und 25 °C	54
Abbildung 23: Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Komponenten bei 25 °C	55
Abbildung 25: Extinktion von Hydrogensulfit in wässriger Lösung mit c(NaCl)=0,5 mol/l bei $\lambda=211$ nm und 25 °C in Abhängigkeit des pH-Wertes	57

Abbildung 26: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit bei $\lambda=208$ nm mit verschiedenen Hintergrundelektrolyten bei 25 °C	58
Abbildung 27: Extinktionskoeffizienten von Sulfit bei $\lambda=216$ nm mit verschiedenen Hintergrundelektrolyten bei 25 °C	59
Abbildung 28: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit in Reinstwasser und in einer Elektrolytlösung mit NaCl(0.55 M) bei 25 °C	60
Abbildung 29: Extinktionskoeffizienten von Sulfit in Reinstwasser und in einer Elektrolytlösung mit NaCl(0.44 M), $MgCl_2$ (0.05 M), $CaCl_2$ (0.01 M) bei 25 °C	61
Abbildung 30: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit im Temperaturbereich $T=25-50$ °C in Reinstwasser.....	62
Abbildung 31: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit im Temperaturbereich $T=10-50$ °C mit Natriumchlorid ($c=0,55$ mol/l) als Hintergrundelektrolyt	62
Abbildung 32:Extinktionskoeffizient von Hydrogensulfit in Abhängigkeit der Temperatur bei $\lambda=212$ nm in Reinstwasser und mit Natriumchlorid als Hintergrundelektrolyt.....	63
Abbildung 33: Extinktionskoeffizienten von Sulfit im Temperaturbereich $T=25-50$ °C in Reinstwasser.....	63
Abbildung 34: Extinktionskoeffizienten von Sulfit im Temperaturbereich $T=10-50$ °C mit Natriumchlorid ($c=0,55$ mol/l) als Hintergrundelektrolyt.....	64
Abbildung 35: Extinktionskoeffizient von Sulfit in Abhängigkeit der Temperatur bei $\lambda=225$ nm in Reinstwasser und mit Natriumchlorid als Hintergrundelektrolyt	64
Abbildung 36: Extinktionskoeffizienten für Bromid und Iodid bei 25 °C in Reinstwasser	67
Abbildung 37: Extinktionskoeffizienten für Chlorid bei 25 °C in Reinstwasser.....	67
Abbildung 38: Extinktionskoeffizienten für Nitrat und das Hydroxidion bei 25 °C in Reinstwasser.....	68
Abbildung 39: Extinktionskoeffizienten für Carbonat, Hydrogencarbonat und Sulfat bei 25 °C in Reinstwasser.....	69
Abbildung 40: Extinktionsverlauf absorbierender Komponenten (Meerwasser) bei 25 °C	72
Abbildung 41: Vergleich der Extinktionen in Meerwasser mit und ohne Schwefel(IV) bei $c(S(IV))=0,0873$ mmol/l, $pH=6,7$	73
Abbildung 42: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System $H_2O/NaCl(1M)/S(IV)(5mM)$ bei 25 °C	77
Abbildung 43: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System $H_2O/KCl(1M)/S(IV)(5mM)$ bei 25 °C	77

Abbildung 44: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2(0,01\text{M})/\text{S(IV)}(0,3\text{mM})$ bei 25 °C	78
Abbildung 45: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2(0,1\text{M})/\text{S(IV)}(0,5\text{mM})$ bei 25 °C	79
Abbildung 46: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System „Künstliches Meerwasser“/ $\text{S(IV)}=0,1\text{mM}$ bei 25 °C	79
Abbildung 47: Vergleich der pH-Wert-Abhängigkeit im System Schwefel(IV) in ideal verdünnter Lösung (gestrichelt) und in künstlichem Meerwasser (durchgezogen)	80
Abbildung 48: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit in Modellierung 1	82
Abbildung 49: Regressionskoeffizienten von Hydrogensulfit ($b_0=-2,058 \text{ mmol/l}$) in Modellierung 1	83
Abbildung 50: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Sulfit in Modellierung 1	83
Abbildung 51: Rohspektren bei $c(\text{S(IV)})=0.5 \text{ mmol/l}$ mit oberer Messgrenze.....	84
Abbildung 52: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit in Modell 2; rechts vergrößert	85
Abbildung 53: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0=0,00011 \text{ mmol/l}$) und Sulfit ($b_0=-0,00174 \text{ mmol/l}$) in Modell 3	86
Abbildung 54: RMSECV und relativer Anteil fehlender Extinktionen in Abhängigkeit der unteren Wellenlängengrenze der Modellierung	87
Abbildung 55: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit im Vergleich der unteren Wellenlängengrenzen 200 nm und 208 nm.....	88
Abbildung 56: RMSECV in Abhängigkeit der oberen Wellenlängengrenze	88
Abbildung 57: Vorhergesagte vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit in Modell 4.....	89
Abbildung 58: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Sulfit und Hydrogensulfit in Modell 5	90
Abbildung 59: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0=-0,00223 \text{ mmol/l}$) und Sulfit ($b_0=0,00018 \text{ mmol/l}$) in Modell 5	90
Abbildung 60: Scoresplot für Sulfit (links) und Hydrogensulfit (rechts) aus Modell 5	91
Abbildung 61: Schwefel(IV)-Konzentrationen an den Bestimmungsgrenzen für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell 5	93
Abbildung 62: Schwefel(IV)-Konzentrationen an den Nachweisgrenzen für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell 5	94

Abbildung 63: RMSECV-Wert für Schwefel(IV) bei verschiedenen Vorbehandlungen	95
Abbildung 64: Erklärte Varianz der Spektren (X) und der Konzentrationsdaten (y) in Abhängigkeit der Anzahl verwendeter Hauptkomponenten	96
Abbildung 65: Rohspektren aus Modell 5.....	97
Abbildung 66: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0=0,01779$ mmol/l) und Sulfit ($b_0=0,10527$ mmol/l) aus Modellierung 5 mit Rohspektren	97
Abbildung 67: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell „Künstliches Meerwasser“	99
Abbildung 68: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0=0,01118$ mmol/l) und Sulfit ($b_0=-0,00283$ mmol/l) im Modell künstliches Meerwasser.....	100
Abbildung 69: Scoresplot für Sulfit im Modell "Künstliches Meerwasser"	100
Abbildung 70: Vergleich der Extinktionen in vorbehandeltem Meerwasser mit und ohne Schwefel(IV) bei $c(S(IV))=0,0873$ mmol/l, $pH=6,7$	103
Abbildung 71: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“	104
Abbildung 72: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0=-0,000242$ mmol/l) und Sulfit ($b_0=-0,00396$ mmol/l) im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“	104
Abbildung 73: Scoresplot für Sulfit (links) und Hydrogensulfit (rechts) im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“	105
Abbildung 74: Schwefel(IV)-Konzentrationen an den Bestimmungsgrenzen für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“	105
Abbildung 75: Schwefel(IV)-Konzentrationen an den Nachweisgrenzen für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“	106
Abbildung 76: Schematischer Ablauf der Vorbehandlung im Bypass des Messverfahrens..	111
Abbildung 77: Exemplarische Differenzspektren für Schüttelkolbenversuch Wasser/NaBr	113
Abbildung 78: Abscheidegrad in Abhängigkeit der spezifischen Masse Harz für die binären Systeme Wasser/NaBr und Wasser/NaNO ₃	114
Abbildung 79: Abscheidegrad in Abhängigkeit der spezifischen Masse Harz für die binären Systeme Wasser/NaCl/NaBr und Wasser/NaCl/NaNO ₃	115
Abbildung 80: Abscheidegrad in Abhängigkeit der spezifischen Masse Harz für die binären Systeme H ₂ O/Na ₂ S ₂ O ₅ und H ₂ O/Na ₂ SO ₃	116

V. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reinheit und Hersteller verwendeter Salze und Lösungen	42
Tabelle 2: Übersicht absorbierender Komponenten	65
Tabelle 3: Zusammensetzung des Referenzmeerwassers	70
Tabelle 4: Zusammensetzung des künstlichen Meerwassers	75
Tabelle 5: Übersicht zu den verwendeten Wechselwirkungsparametern	76
Tabelle 6: Übersicht der PLS-Modelle in Reinstwasser	81
Tabelle 7: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aus Modell 5	91
Tabelle 8: Modellparameter und Ergebnisse für künstliches Meerwasser	98
Tabelle 9: Modellparameter und Ergebnisse für vorbehandeltes Meerwasser	102
Tabelle 10: Zusammensetzung für Meerwasser in Anlehnung an Millero [72]	117
Tabelle 11: Extinktionskoeffizient ϵ in [l/mol/cm] von Hydrogensulfit in Abhängigkeit der Temperatur in Reinstwasser und Natriumchloridlösung	XX
Tabelle 12: Extinktionskoeffizient ϵ in [l/mol/cm] von Sulfit in Abhängigkeit der Temperatur in Reinstwasser und Natriumchloridlösung	XXI
Tabelle 13: Extinktionskoeffizienten ϵ in [l/mol/cm] der Querempfindlichkeiten	XXIII
Tabelle 14: Regressionskoeffizienten $b(k)$ in [mmol/l] und Offset b_0 in [mmol/l] für Modellierung im System "Reinstwasser"	XXV
Tabelle 15: Regressionskoeffizienten in $b(k)$ [mmol/l] und Offset b_0 in [mmol/l] für Modellellierung im System "Künstliches Meerwasser"	XXV
Tabelle 16: Regressionskoeffizienten $b(k)$ in [mmol/l] und Offset b_0 in [mmol/l] für Modellellierung im System "Vorbehandeltes Meerwasser"	XXV

1 Einleitung und Motivation

Mit dem stetigen Bevölkerungswachstum und der Zunahme des globalen Wasserverbrauchs wird die Bedeutung von Süßwasser immer größer. Nur etwa 2,5 % der globalen Wasserressourcen sind Süßwasser, wovon nur 0,8 % direkt durch den Menschen genutzt werden können. Diese Ressourcen unterliegen darüber hinaus einer starken Ungleichverteilung, sodass besonders in ariden Regionen der Erde eine akute Wasserknappheit herrscht [1–3]. Um dem wachsenden Wasserdefizit entgegenzuwirken, wird verstärkt auf eine Entsalzung von Meer- und Brackwässern zurückgegriffen. So nahm die Produktionsmenge von Süßwasser im Zeitraum 1960 bis 2017 von 3500 m³/d auf 92,5 mio. m³/d um ein Tausendfaches zu. Gleichzeitig stieg die Anzahl der Produktionsanlagen von 26 auf mehr als 19000 [1].

Mit einem Marktanteil von 70 % am produzierten Süßwasser ist die Umkehromose (engl.: reverse osmosis, kurz: RO) das vorherrschende Entsalzungsverfahren, wobei ein Großteil des Süßwassers aus Meerwasser gewonnen wird [2]. Die Meerwasserentsalzung mit RO-Anlagen zeigt in Folge des ansteigenden Wasserbedarfs einen Trend zu immer größer werdenden Produktionsanlagen und einen zunehmenden Bedarf zur Optimierung [4].

Neben Weiterentwicklungen im Bereich der RO-Membranen [5] liegt ein Forschungsschwerpunkt in der Optimierung der Vorbehandlung des Meerwassers [6]. Die Vorbehandlung dient zur Konditionierung des Meerwassers und gewährleistet einen effizienten Betrieb der RO-Einheit. Hierfür wird eine Vielzahl verschiedener Prozessschritte angewandt, welche individuell an die Qualität des Meerwassers angepasst werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Prozessschritt der Vorbehandlung, die Dechlorierung, durch die Entwicklung eines in-situ Messverfahrens optimiert werden.

1.1 Meerwasserentsalzung mit Umkehrosmoseanlagen

Die Meerwasserentsalzung mit Umkehrosmoseanlagen (engl.: seawater reverse osmosis, kurz: SWRO) wird üblicherweise in zwei Abschnitte unterteilt: die Umkehrosmose (1), in welcher das Meerwasser entsalzt wird, und die Vorbehandlung (2) zur Konditionierung des Meerwassers (Abbildung 1).

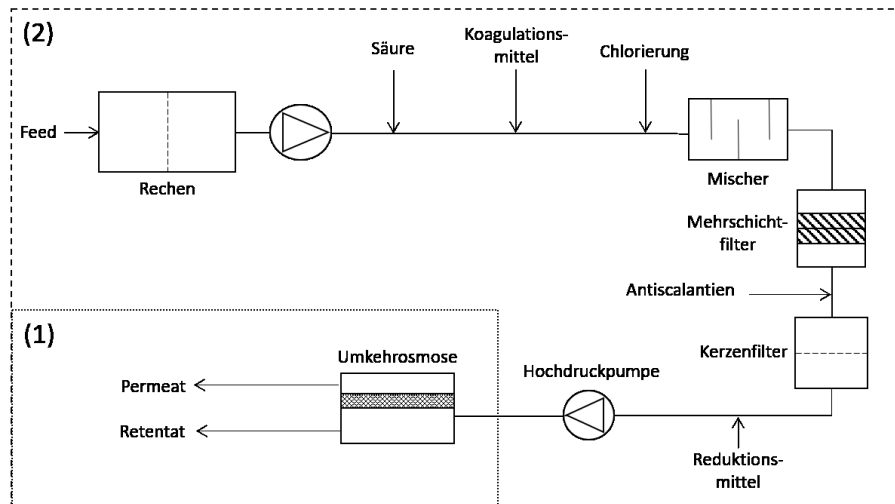


Abbildung 1: Schema einer RO-Meerwasserentsalzung in Anlehnung an Gebhardt et al. [7]

Die Umkehrosmose ist ein klassisches Membranverfahren und kann als Trennprozess zur Reinigung oder Konzentrierung von fluiden Zulaufströmen beschrieben werden. Für die Trennung werden Membranen mit einer selektiven Permeabilität für mindestens eine der im Feed vorhandenen Komponenten verwendet. Bei der Anwendung auf Elektrolytlösungen ist häufig das Lösungsmittel durchlässig, während die gelösten Ionen zurückgehalten werden [8]. Entsprechend wird der Feed in ein ionenreiches Retentat und ein ionenarmes Permeat geteilt (Abbildung 2).

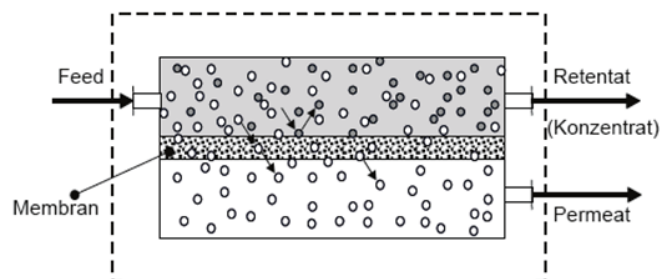


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Umkehrosmose [9]

Die Funktionsweise der Umkehrosmose basiert auf dem natürlichen Prozess der Osmose. Werden zwei unterschiedlich konzentrierte Elektrolytlösungen durch eine für das Lösungsmittel permeable Membran voneinander getrennt, so muss zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichts ein diffusiver Stofftransport des Lösungsmittels durch die Membran erfolgen. Der Stoffstrom des Lösungsmittels verläuft hierbei aus der Phase niedriger Salzkonzentration in die Phase hoher Salzkonzentration. Das thermodynamische Gleichgewicht solcher Systeme stellt sich bei Gleichheit von Temperatur und chemischem Potential des Lösungsmittels in beiden Phasen ein. Auf Grund der Phasentrennung durch die Membran ist der Druck kein Gleichgewichtskriterium. Vielmehr zeigt sich, dass durch eine Erhöhung des Drucks auf Seiten der höher konzentrierten Lösung der Stofftransport des Lösungsmittels reduziert werden kann. In

Abhängigkeit der Zusammensetzung der Elektrolytlösungen existiert genau ein Druck, bei welchem kein weiterer Stofftransport erfolgt. Dieser Druck wird als „osmotischer Druck“ bezeichnet und ist über die Differenz der Drücke über den Salzlösungen definiert. In Abhängigkeit des Salzgehalts liegt der osmotische Druck für Meerwasser bezogen auf reines Wasser bei 25 bis 45 bar. Das zugehörige Gleichgewicht nennt sich „osmotisches Gleichgewicht“. Wird dem System eine transmembrane Druckdifferenz höher als der osmotische Druck aufgeprägt, kehrt sich der Prozess der Osmose um und das Lösungsmittel strömt entgegen dem Konzentrationsgefälle aus der hoch konzentrierten in die niedrig konzentrierte Lösung. Dieser Prozess wird als Umkehrosmose bezeichnet und in der Meerwasserentsalzung eingesetzt [8]. Nähert sich das System dem osmotischen Gleichgewicht, so nimmt das treibende Potential und somit der Stofftransport ab. Aus diesem Grund erfolgt die Anwendung der Umkehrosmose in der Meerwasserentsalzung bei einem Systemdruck, welcher über dem osmotischen Druck der Produktströme liegt. Der kontinuierliche Abzug des Permeats und Retentats ermöglicht eine stationäre Verfahrensweise.

Für die Entsalzung werden in Umkehrosmoseverfahren dichte, porenfreie Membranen verwendet, welche geläufiger als Lösungs-Diffusionsmembranen (LD-Membranen) bezeichnet werden. Der Stofftransport erfolgt durch die Sorption der Moleküle an der Oberfläche und einer anschließenden Diffusion durch die Membran. Somit lassen sich auch gelöste Inhaltsstoffe aus Feedströmen zurückhalten. Zur Herstellung von Membranen steht eine Vielzahl verschiedener Materialien zur Auswahl. In der Umkehrosmose sind organische Werkstoffe in Form von Celluloseacetat oder Polyamid am weitesten verbreitet [9, 10].

Um die Umkehrosmose wirtschaftlich und effizient für die Meerwasserentsalzung einsetzen zu können, ist es notwendig, das entnommene Meerwasser vorzubehandeln [6, 7]. Der Umfang der Vorbehandlung ist abhängig von der Qualität des Wassers und kann stark variieren. Abbildung 1 zeigt schematisch einen typischen Vorbehandlungsprozess. Zunächst wird das entnommene Meerwasser mit Hilfe eines Grob- und Feinrechs von größeren Verunreinigungen und Lebewesen befreit. Hierdurch werden unter anderem die zur Entnahme eingesetzten Pumpen geschützt. Anschließend erfolgt eine chemische Aufbereitung des Meerwassers. Primäre Ziele der chemischen Behandlung sind die Verhinderung von Scaling und Fouling [6].

Das Scaling beschreibt die Membranverblockung durch Salzkristalle. Diese entstehen wegen der Konzentrierung gelöster anorganischer Inhaltsstoffe im Retentat und damit einer Überschreitung der Löslichkeitsgrenze. Als Folge der Ausfällung lagern sich die Kristalle an der Membran ab und führen zur Abnahme des Permeatflusses. Um ein Scaling zu verhindern, wird

im ersten Schritt der Vorbehandlung der pH-Wert auf etwa 6,5 bis 6,7 gesenkt [11]. Hierdurch wird die Löslichkeit alkalischer Salze erhöht und somit das Risiko einer Fällung reduziert [12]. Zusätzlich wird mit einem definierten pH-Wert gewährleistet, dass der Betriebsbereich der Membran eingehalten wird und die Wirksamkeit von Koagulations- und Desinfektionsmitteln möglichst hoch ist. Zur Anpassung des pH-Wertes wird häufig Schwefelsäure H_2SO_4 verwendet. Eine zusätzliche Verringerung des Scaling-Risikos wird durch den Einsatz von Antiscalantien erreicht. Diese Stoffe hemmen einzelne Reaktionsschritte der Kristallisation, sodass entweder ein Wachstum der Kristallkeime unterbunden wird oder die Löslichkeitsgrenzen erweitert werden. Eines der typischen Antiscalantien ist Polyacrylsäure [7, 12].

Als Fouling wird allgemein eine Membranverblockung durch die Anlagerung von suspendierten bzw. kolloidal gelösten oder biologisch gewachsenen Inhaltsstoffen verstanden. In Folge der sich bildenden Deckschicht auf der Membran ergibt sich ein verminderter Permeatstrom. Zur Unterbindung von Fouling werden Flockungs- und Koagulationsmittel in den Prozessstrom gegeben. Diese führen zu einem dazu, dass eine Zusammenballung von Kolloiden zu größeren Gefügen erfolgt (Koagulation) und zum anderen feinste Partikel agglomerieren und sich zu größeren Partikeln verbinden (Flockung). Größere Partikel können nachfolgend leicht mechanisch abgetrennt werden. Als Koagulationsmittel können Metallsalze wie Eisen(III)-chlorid verwendet werden. Die Salze führen in dissoziierter Form zur Neutralisation der negativ geladenen suspendierten Partikel. Die abstoßenden Kräfte zwischen den Partikeln nehmen dabei ab, sodass eine Agglomeration ermöglicht wird [7, 12].

Das Biofouling ist ein Spezialfall des Foulings und bezeichnet das biologische Wachstum von organischen Substanzen und Kleinstlebewesen im Rohwasser und die Anlagerung dieser Mikroorganismen auf der Membran. Das Einbetten der Organismen in einem sich bildenden Schleimfilm führt zu erhöhten Druckverlusten und einem reduzierten Permeatfluss [7, 12, 13]. Zur Verhinderung dieses Prozesses wird der Feedstrom desinfiziert, wobei hierzu in der Regel Chlor als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Das Wirkprinzip des Chlors basiert auf der Degenerierung der Zellmembranen und der Störung oder Unterbrechung des Stoffwechsels. Die Zugabe des Chlors erfolgt über Chlorgas (Cl_2) oder über Natrium- bzw. Calciumhypochlorit (NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$). Diese Komponenten hydrolysieren in Wasser zu hypochloriger Säure (HOCl) [14, 15]. In Abhängigkeit des pH-Wertes steht die hypochlorige Säure im Gleichgewicht mit elementarem Chlor (Cl_2) und Hypochlorit-Ionen (ClO^-) (Abbildung 3). Die Oxidationsstärke nimmt dabei von elementarem Chlor zum Hypochlorit ab [10, 14]. Die Gesamtheit der Spezies Cl_2 , NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, HOCl , und OCl^- wird als freies Chlor bezeichnet [15]. Typischerweise werden bei kontinuierlichen Chlorierungen Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 mg/l

freiem Chlor eingestellt, während bei diskontinuierlichen Schockdosierungen Konzentrationen bis zu 5 mg/l empfohlen werden [14].

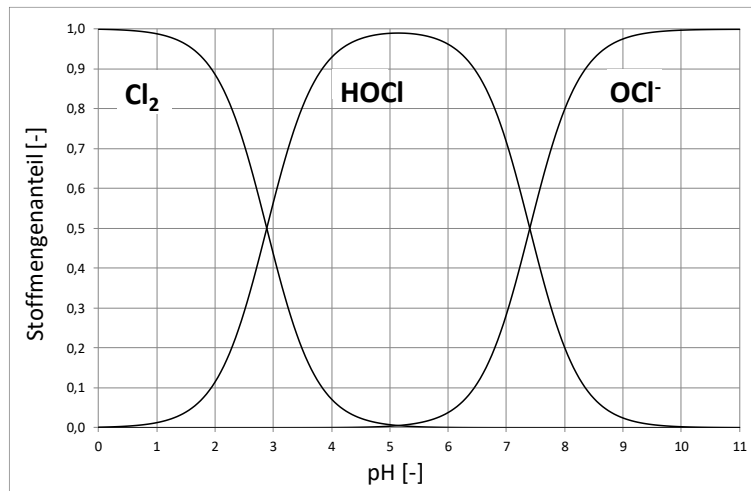


Abbildung 3: Chlorgleichgewicht in Abhängigkeit des pH-Wertes

Problematisch an der Chlorierung ist die geringe Toleranz der kommerziell eingesetzten Polyamid-Membranen gegenüber freiem Chlor [16]. Seitens der Hersteller wird die Toleranz gängiger Membrantypen mit Konzentrationen von weniger als 0,1 ppm freiem Chlor angegeben. Liegen höhere Konzentrationen vor, können irreversible Schäden an den Membranen resultieren [16, 17]. Beschädigte Membranen führen zu einer gesteigerten Flussrate von Salz und Wasser, wodurch eine ausreichende Entsalzung nicht mehr gewährleistet ist [16]. Aus diesem Grund muss nach einer vollständigen Desinfektion das verbliebene freie Chlor reduziert werden (Dechlorierung). Zur Reduktion hat sich die Zugabe von Natriummetabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) durchgesetzt. Dieses dissoziiert in Wasser zu den Schwefel(IV)-Spezies Hydrogensulfit (HSO_3^-) und Sulfit (SO_3^{2-}), welche mit dem freien Chlor reagieren und dieses zu Chlorid reduzieren. Gleichungen 1 und 2 zeigen die Reaktionsgleichungen am Beispiel der hypochlorigen Säure.



Das Reaktionsprodukt Chlorid wirkt nicht oxidierend und stellt somit kein Risiko für die Membranen dar. In der Praxis werden zur Reduktion von 1 mg/l Chlor 3 mg/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ zugesetzt, obwohl stöchiometrisch 1,34 mg/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ pro 1 mg/l Chlor ausreichen [14, 15, 18]. Es resultiert ein Überschuss von Schwefel(IV) im Konzentrationsbereich $c(\text{S(IV)}) = 8,73 \cdot 10^{-3}$ bis 0,0873 mmol/l. Der überstöchiometrische Zusatz des Reduktionsmittels erfolgt zum Schutz der

Membran, weil die messtechnische Kontrolle einer vollständigen Chlorreduktion aktuell nur unter hohem Aufwand und mit großer Unsicherheit möglich ist.

Nach der chemischen Behandlung wird das Meerwasser geklärt. Hierbei werden unter anderem Mehrschichtfilter zur Tiefenfiltration eingesetzt, in welchen Partikel, Schwebstoffe und Kolloide abgeschieden werden [6]. Die Filter bestehen üblicherweise aus einer Sandschicht und einer darüber liegenden Schicht mit Anthrazitkörnern. Nach dem Mehrschichtfilter werden häufig Kerzenfilter geschaltet. Diese dienen dazu, letzte Partikel, welche sich im Prozessstrom befinden können, vor der RO-Membran abzuscheiden [7].

Zukünftig gilt es, das Verfahren der Meerwasserentsalzung mit Umkehrosmose effizienter und somit wirtschaftlicher zu gestalten. Wegen der stark ansteigenden Produktionskapazitäten versprechen bereits geringfügige Optimierungen deutliche Kosteneinsparungen. In dieser Arbeit wird ein Aspekt des Prozessschritts der Dechlorierung genauer untersucht. Auf Basis der Entwicklung eines Messverfahrens soll die Möglichkeit zur kontinuierlichen Überwachung einer erfolgreichen Reduktion des Chlors gewonnen werden. Hiermit kann der überstöchiometrische Zusatz des Reduktionsmittels Natriummetabisulfit reduziert werden, während gleichzeitig die Prozesssicherheit erhöht wird. Durch die Einsparung von Betriebsmitteln ergibt sich ein direkter wirtschaftlicher Vorteil. Die Idee basiert auf einer sicheren und schnellen Quantifizierung von Schwefel(IV) im Prozessstrom unmittelbar vor der RO-Einheit. Liegen Schwefel(IV) und freies Chlor koexistent vor, so reagieren diese entsprechend der Gleichungen 1 und 2 ab, bis eine der Komponenten aufgebraucht ist. Da der sichere Betrieb der Umkehrosmose eine vollständige Reduktion des freien Chlors verlangt, muss genügend Schwefel(IV) als Reduktionsmittel zudosiert werden. Sobald nach einer ausreichenden Reaktionszeit Schwefelkomponenten nachgewiesen werden können, ist von einer vollständigen Reduktion des freien Chlors auszugehen. Die Zugabe des Reduktionsmittels kann dann soweit reduziert werden, bis ein Nachweis des Schwefels gerade noch möglich ist. Das Messverfahren soll auf einer Kombination der UV-Spektroskopie als einer schnellen Analysemethode und dem Partial Least Squares (PLS) Verfahren als Regressionsmethode basieren. Eine Implementierung des Verfahrens in Entsalzungsprozesse ist durch den Einsatz optischer Sonden in einem Bypass einfach durchzuführen.

1.2 Stand der Technik

Um die Notwendigkeit zur Entwicklung eines neuen Messverfahrens zu verdeutlichen wird im Folgenden der Stand der Technik im Bereich der Desinfektion und Dechlorierung dargestellt.

Im letzten Abschnitt werden Forschungsarbeiten zur spektroskopischen Erfassung von Schwefel(IV) und die Kombination chemometrischer Methoden und der UV-Spektroskopie aufgegriffen und deren Eignung für das Vorhaben diskutiert.

Die kontinuierliche Desinfektion in Meerwasserentsalzungen zur Prävention von Biofouling gilt heutzutage als Bestandteil einer eher konventionellen Vorbehandlung. Bereits in den 1970er Jahren wurde von L. Ember auf die Bildung kanzerogen wirkender Trihalomethane bei erhöhten Kontaktzeiten des Meerwassers mit Chlorspezies hingewiesen [19]. Spätere Arbeiten unter anderem durch Redondo und Lomax [18] und Saeed et al. [20] thematisierten den erneuten Anstieg von Biofoulingaktivitäten bei kontinuierlichen Chlorierungen mit anschließender Dechlorierung in Meerwässern mit hohem Gehalt an Organik. Fritzmann et al. [14] begründen die Zunahme des Biofoulings mit einem unvollständigen Abbau der organischen Verbindungen durch das Chlor. Die durch die Zersetzung entstehenden Fragmente der Organik können noch vorhandenen Mikroorganismen als Nährstoffe dienen und somit zu einem erneuten Wachstum führen [7, 18]. Aus diesem Grund und um gleichzeitig die Kontaktzeiten von Chlor und Meerwasser zu reduzieren, wird in modernen Entsalzungsanlagen häufig eine Schockdosierung des Chlors anstelle einer kontinuierlichen Dosierung eingesetzt [6, 7, 13]. Hierbei werden höhere Chlorkonzentrationen genutzt und die RO-Einheit währenddessen offline gesetzt [14]. Anschließend erfolgt auch hier eine Zugabe von Natriummetabisulfit zur Reduktion von residualem freien Chlor [21].

Als Alternative zur Dechlorierung mit Natriummetabisulfit wird gerade in Entsalzungsanlagen mit geringen Kapazitäten häufig eine Abscheidung des freien Chlors auf Aktivkohlefiltern durchgeführt [22]. In Anlagen mit großen Produktionskapazitäten hat sich diese Verfahrensweise nicht durchgesetzt.

Darüber hinaus werden in der Literatur alternative Desinfektionsmittel wie Ozon (O_3) oder Kupfersulfat ($CuSO_4$) diskutiert. Um ausreichende Reaktionszeiten zu gewährleisten, wird Ozon direkt in den Zulauf eingedüst. Wegen der hohen Oxidationsstärke muss das residuale Ozon analog zum Chlor vor der Membran entfernt werden. Die Verwendung von Kupfersalz stellt infolge der Anreicherung des Kupfers im Konzentrat ein Risiko für die Umwelt dar. Weder der Einsatz von Ozon noch der Metallsalze konnte sich daher in der SWRO durchsetzen [7, 23]. Eine Möglichkeit zur Desinfektion ohne den Einsatz von Chemikalien ist die Bestrahlung mit UV-Licht im Wellenlängenbereich 200 bis 300 nm. Durch die Bestrahlung sollen die DNA, die Zellmembranen und die Enzyme der Mikroorganismen durch die Bildung freier Radikale zerstört werden [7]. Nachteilig ist nach Munshi et al. [24] und Fritzmann et al. [14], dass die

Desinfektionswirkung ausschließlich während der Bestrahlung anhält. Längere Standzeiten zwischen verschiedenen Stufen der SWRO können somit zu einer Reaktivierung der Bakterien führen.

Für die Überwachung der Chlorreduktion in der SWRO werden in der Literatur verschiedene Methoden angegeben. Eine dieser Methoden ist die Messung des Redoxpotentials vor dem Eintritt in die Umkehrosmose. Das Redoxpotential stellt einen Summenparameter für die oxidative Wirksamkeit der Inhaltsstoffe dar. Bei vorhandenem Chlor stellt sich im Vergleich zu chlorfreiem Wasser ein erhöhter Wert ein. Als störend für das Messsignal erweisen sich Einflüsse durch Inhaltstoffe wie freies Brom, Chloramine und Bromamine. Weiterhin ist das Redoxpotential stark vom pH-Wert abhängig [15]. Die Möglichkeit zur direkten Konzentrationsbestimmung des Chlors mit amperometrischen und kalorimetrischen Messverfahren wird durch Mal'kov et al. [25] diskutiert. Dabei werden starke Querempfindlichkeiten gegenüber Prozessparametern wie Druck, pH-Wert oder dem Chloridgehalt genannt.

Eine zuverlässige Alternative zur direkten Chlormessung ist die Überwachung des Überschusses an Schwefel(IV). Die Bestimmung der Schwefel(IV)-Konzentration in Reinstwasser wird häufig mit der Ionenchromatographie durchgeführt [26]. Da Chlorid bei der Ionenchromatographie als Störion wirkt und die Konzentration dieser Spezies im Meerwasser hoch ist, ist eine Verwendung dieser Methodik unsicher. Außerdem ist keine in-situ Messung des Schwefels durchführbar, sodass eine unmittelbare Anpassung der Dosierung von Natriummetabisulfit nicht möglich ist. Eine weitere Methode zur Bestimmung des Schwefelgehalts ist die Iodometrie. Hierbei handelt es sich um eine titrimetrische quantitative Analyse von Iod mit Thiosulfat. Schwefel(IV) wird durch Iod zu Sulfat oxidiert. Anschließend wird über eine Rücktitration der Restgehalt an Iod bestimmt, wodurch die ursprüngliche Konzentration an Schwefel berechnet werden kann. Nachteilig sind die erforderliche Probenentnahme und die Zeitdifferenz zwischen Analyseergebnis und der Entnahme. Zusätzlich besteht die Gefahr einer Oxidation der Probe während der Entnahme und Aufbewahrung, wodurch eine Verfälschung der Messergebnisse entstehen kann. Andere Messverfahren basieren auf der Umwandlung von Hydrogensulfit und Sulfit zu SO_2 durch die Zugabe von Säure. Nach vollständiger Umwandlung wird Schwefeldioxid über einen SO_2 -Detektor quantifiziert [27]. Als problematisch ist hierbei die hohe Pufferwirkung des Meerwassers und damit einhergehend der erhöhte Säureverbrauch zur Konversion der Sulfite zu bewerten. Eine Etablierung in Meerwasseranwendungen erfolgte bislang nicht. Insgesamt zeigen die bisherigen kommerziell vertriebenen Analysemethoden durch die Notwendigkeit einer Probenentnahme oder die Ausbildung von Querempfindlichkeiten keine Möglichkeit zur in-situ Messung des Schwefel(IV)-Gehalts.

Eine in der Literatur wiederkehrende Messtechnik zur Untersuchung von Schwefel(IV) ist die UV-Spektroskopie. Bereits 1960 wurden erste Arbeiten über die UV-spektroskopische Detektion gelöster Schwefelkomponenten veröffentlicht. So untersuchte Golding et al. [28] das UV-Spektrum von Schwefel(IV)-Salzen in Wasser bei einer Temperatur von 20 °C. In Abhängigkeit des pH-Wertes wurden verschiedene Absorptionsmuster in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 400 nm beobachtet. Die Absorptionsmaxima zeigten sich bei pH-Werten von >8 bei einer Wellenlänge von 220 nm, im pH-Wert Bereich von 3,5-5,5 bei 205 nm und bei pH-Werten <2 bei 210 nm. Die Autoren beschreiben dabei den generellen Einfluss der Schwefelspezies auf die Spektroskopie in einem Konzentrationsbereich des gelösten Schwefels von 2 bis 15 mmol/kg. Detaillierte Untersuchungen im pH-Wert Bereich 3,5-5,5 stellten zudem die Ausbildung verschiedener Maxima in Abhängigkeit der Konzentration dar. Niedrige Konzentrationen führten zur Bildung eines Maximums bei einer Wellenlänge von 205,2 nm. Dieser Peak wurde dem Hydrogensulfitisomer HOSO_2^- zugeschrieben. Bei steigender Konzentration verlagerte sich das Maximum zu einer Wellenlänge von 215 nm und wurde dem zweiten Isomer HSO_3^- zugeordnet. Hohe Konzentrationen zeigten außerdem einen Peak bei 255 nm, welcher dem Ion $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ zugeordnet wurde. Der spektroskopische Einfluss des Sulfitions SO_3^{2-} mit einem Absorptionsmaximum bei 218 nm wurde vernachlässigt, da Gleichgewichtsberechnungen ergaben, dass die Konzentrationen beim vorliegenden pH-Wert von 4 sehr klein sind [28]. Weitere Untersuchungen des UV-Spektrums wässriger Lösungen mit Schwefeldioxid wurden von Huss und Eckert [29] durchgeführt. Hierbei wurde das Absorptionsmaximum des Hydrogensulfits HSO_3^- einer Wellenlänge von 205 nm zugeordnet. Die Absorption bei 276 nm wurde auf molekular gelöstes SO_2 zurückgeführt. Das molare Absorptionsvermögen des SO_2 wurde mit Hilfe des Lambert-Beer Gesetzes berechnet. Hayon, Treinin und Wilf [30] untersuchten das UV-Spektrum gelöster schwefeliger Salze in Lösungsmittel-Wasser-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit Phosphat- und Acetatpuffern. Hierbei wurden die Absorptionsmaxima von HSO_3^- und SO_3^{2-} Wellenlängen von 190 nm und kleiner als 190 nm zugeordnet. Die seitens der vorangegangenen Literatur vorgeschlagenen größeren Wellenlängen der Absorptionsmaxima werden von den Autoren durch Unreinheiten und Falschlicht begründet [30]. Erste Arbeiten der Universität Duisburg-Essen gehen auf die Untersuchung der Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässriger Lösung und in chlorid- und bromidhaltigen Lösungen hoher Ionenstärke durch Krissmann et al. sowie Zimmermann et al. im Jahr 2008 zurück [31–33]. Auf Basis von Hauptkomponentenanalysen wurden von Krissmann und Zimmermann Hinweise für die Existenz der Komplexe SO_2Cl^- und SO_2Br^- gegeben. Zur Berücksichtigung der Komplexe in einer theoretischen Gleichgewichtsbeschreibung der

Schwefel(IV)-Spezies erfolgte eine Implementierung in ein thermodynamisches Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer [8]. In folgenden Arbeiten untersuchten Cox et al. das UV-Spektrum der SO_2 -Absorption in meerwasser- und soleähnlichen Elektrolytlösungen. Hierbei wurden die Einflüsse der anorganischen Meerwasserinhaltsstoffe auf das Gleichgewicht der Schwefel(IV)-Spezies in binären und ternären Systemen vermessen und analysiert. Wechselwirkungsparameter eines Pitzer-Aktivitätskoeffizientenmodells wurden an die experimentellen Daten angepasst, um eine verbesserte Beschreibung der Speziesverteilung in der flüssigen Phase zu erzielen [34, 35]. Zusätzlich wurden die Extinktionskoeffizienten aller Schwefel(IV)-Spezies inklusive des Komplexes SO_2Cl^- im Wellenlängenbereich 200 bis 350 nm bestimmt [35].

Der Einsatz der UV-Spektroskopie als Messtechnik zur Quantifizierung wässriger Inhaltsstoffe erfolgt häufig in Kombination mit chemometrischen Auswerteverfahren. Vorteilhaft ist hierbei, dass große spektroskopische Datenmengen zur Erstellung robuster Regressionsmodelle verwendet werden können und somit gerade in Mehrkomponentensystemen wechselseitige Einflüsse berücksichtigt oder sich überlappende Spektren differenziert werden können [36, 37]. Besonders das sogenannte Partial Least Squares (PLS) Verfahren findet häufig Anwendung. So nutzte Langegraber et al. [38] die UV-Vis-Spektroskopie mit der PLS-Regression zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs und Nitrats in Abwasser. Die Autoren implementierten die Messtechnik direkt in den Prozess und beschreiben gute Ergebnisse bei der Eliminierung von Querempfindlichkeiten und der Auflösung überlappender Spektren. Lourenco et al. [39] entwickelten ein PLS-Modell basierend auf UV-Spektren zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehalts. Dabei wird die Kosteneffizienz UV-spektroskopischer online-Messverfahren hervorgehoben, in welchen handelsübliche Spektrometer mit faseroptischen Sonden gekoppelt werden. Weitere Autoren nutzen vergleichbare Systeme zur Ermittlung des chemischen Sauerstoffbedarfs, des Feststoffgehalts oder der Konzentration von Farbstoffen in Abwässern [40–43].

Anhand der Literatur kann gezeigt werden, dass bisher noch keine sinnvollen Alternativen zur klassischen Chlorierung mit anschließender Dechlorierung existieren und der Einsatz von Natriummetabisulfit in diesem Zusammenhang häufig Anwendung findet. Zusätzlich sind die bisherigen Messverfahren zum Nachweis einer vollständigen Reduktion des residualen freien Chlors nur bedingt geeignet, um den überstöchiometrischen Chemikalieneinsatz des Reduktionsmittels zu optimieren. Somit kann die Notwendigkeit zur Entwicklung eines neuen Messverfahrens festgestellt werden. Es zeigt sich weiterhin, dass die UV-Spektroskopie eine vielversprechende Messtechnik zur Detektion von Schwefel(IV)-Komponenten in wässrigen Lösungen darstellt. Der Einsatz chemometrischer Methoden wie der PLS-Regression führt gerade

bei der Quantifizierung in komplexen Lösungen zu guten Ergebnissen und kann auch im vorliegenden Fall als aussichtsreich angenommen werden.

1.3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Messverfahrens zur in-situ-Konzentrationsbestimmung der Schwefel(IV)-Komponenten Hydrogensulfit und Sulfit in Meerwasser. Das Messverfahren soll auf der Kombination der UV-Spektroskopie als Messtechnik und der Partial Least Squares Regression als Auswertemethodik basieren. Für die Entwicklung der Regressionsmodelle werden experimentell gewonnene UV-Spektren bei bekannten Konzentrationen an Schwefel(IV) genutzt. Die Modelle lassen sich anschließend auf UV-Spektren unbekannter Konzentration anwenden. Mit einer robusten Methode zur Bestimmung des Schwefel(IV)-Gehalts kann die Vollständigkeit der Chlorreduktion kontinuierlich im Prozess nachgewiesen werden, sodass die Prozesssicherheit verbessert und der Chemikalieneinsatz des Natriummetabisulfits reduziert werden kann. Eine Reduktion des Schwefelüberschusses führt hierbei zu kleineren Konzentrationen und damit geringeren Messsignalen. Hieraus resultiert die Anforderung einer niedrigen Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze an das Messverfahren, sodass der Überschuss möglichst stark reduziert werden kann.

Der Einsatz einer optischen Messtechnik für das geplante Messverfahren setzt eine Kenntnis der optischen Eigenschaften des Messsystems voraus. Aus diesem Grund wird im ersten Teil der Arbeit das Messsystem spektrometrisch charakterisiert.

Im zweiten Teil der Arbeit gilt es ein thermodynamisches Modell zur Vorhersage der Dissoziationsgleichgewichte im Schwefel(IV)-System zu validieren. Dieses Modell soll Referenzkonzentrationen zur Erstellung der spektroskopischen Regressionsmodelle liefern.

Zum Abschluss der Arbeit erfolgt die Entwicklung der spektroskopischen Regressionsmodelle zur messtechnischen Quantifizierung der Schwefel(IV)-Spezies. Hierbei wird zunächst eine Parameterstudie in Reinstwasser durchgeführt. Anschließend wird ein Modell in einer meerwasserähnlichen Elektrolytlösung entwickelt. Ein drittes Regressionsmodell wird schlussendlich in einer hypothetischen Elektrolytlösung entwickelt, in welcher alle Störkomponenten des Messsystems vernachlässigt werden. Dies geschieht, um das Optimierungspotential des Messverfahrens durch eine Vorbehandlung des Messstroms bewerten zu können. Die Anwendbarkeit der Messtechnik wird somit über die Modelle in realitätsnahen und idealen Lösungen eingegrenzt.

2 Theoretischer Hintergrund

In vier Abschnitten werden nachfolgend die notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert. Dabei soll zunächst die Struktur von wässrigen Elektrolytlösungen im Hinblick auf die Schwefel(IV)-Spezies und die UV-Spektroskopie als Methode zur Detektion von Ionen in Salzlösungen vorgestellt werden. Anschließend wird die thermodynamische Modellierung beschrieben und das Vorgehen für die Bestimmung von Dissoziationsgleichgewichten verdeutlicht. Im letzten Teil wird das Partial Least Squares Regressionsverfahren als Auswertemethodik zur Quantifizierung der Schwefel(IV)-Spezies erläutert.

2.1 Struktur von wässrigen Elektrolytlösungen

Ein Elektrolyt ist ein Stoff, welcher im festen oder flüssigen Zustand elektrischen Strom über Ionen leiten kann. Elektrolyte existieren in verschiedenen Formen, wie z.B. das kristalline Natriumchlorid oder eine wässrige Salzsäurelösung. Im Rahmen dieser Arbeit werden flüssige Mischphasen bestehend aus Elektrolyten und Nichtelektrolyten untersucht. Die Bildung von Ionen in flüssigen Mischphasen erfolgt im Wesentlichen durch die Dissoziation, also durch den Zerfall gelöster chemischer Verbindungen in elektrisch geladene Atomgruppen. Gleichungen 3 und 4 stellen zwei exemplarische Dissoziationsreaktionen dar. In Abhängigkeit des Dissoziationsgrades werden Elektrolyte allgemein in starke und schwache Elektrolyte unterteilt. Starke Elektrolyte dissoziieren in weiten Konzentrationsbereichen vollständig in die Dissoziationsprodukte, während schwache Elektrolyte nur partiell dissoziieren [8]. Analysen schwacher Elektrolyte erfordern somit die Kenntnis des Dissoziationsgrades.



Ein weiterer Prozess zur Bildung von Ionen in wässrigen Lösungen ist die Hydrolyse, bei welcher der Elektrolyt mit einem Wassermolekül reagiert. Ein bekanntes Beispiel ist die Reaktion von in Wasser gelöstem Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat und Wasserstoffionen (Gl. 5).



Die molekulare Struktur von flüssigen Mischphasen wird primär durch die intermolekularen Kräfte bestimmt, welche in elektrostatische, Induktions- und Dispersionskräfte unterteilt werden können. Die Beschreibung der Kräfte kann mit den sogenannten Multipolmomenten (Dipol-, Quadrupol-, Oktopolmomente) erfolgen. Diese ergeben sich aus der Asymmetrie der elektrostatischen Kraftfelder, also der Abweichung von der kugelsymmetrischen Form, durch Ladungsverschiebungen. Neben permanenten Ladungsverschiebungen können innerhalb eines Moleküls oder Atoms zeitlich fluktuierende Ladungsverschiebungen auftreten. Diese Verschiebungen führen zu Wechselwirkungen zwischen zeitlich induzierten und permanenten Multipolen (Induktionswechselwirkungen), sowie zu Wechselwirkungen zwischen zwei zeitlich induzierten Multipolen (Dispersionswechselwirkungen). Die Summe der beschriebenen Wechselwirkungskräfte resultiert in einer Anziehung zwischen den Molekülen in langreichweitigen Bereichen, während in kurzreichweitigen Bereichen Abstoßungskräfte auf Grund der Elektronenabstoßung dominant sind. Innerhalb von flüssigen Mischphasen mit Elektrolyten existieren auf Grund der vorhandenen Ionen zusätzlich langreichweitige Coulombsche Kräfte. Diese beschreiben elektrostatische Kräfte zwischen Punktladungen. Es treten weitere Wechselwirkungen durch die Überlagerung der Coulombschen Kräfte mit den Multipolmomenten auf. Besonders bei Elektrolytlösungen mit dipolaren Lösungsmitteln wie z.B. Wasser, Alkohol oder Aceton ist die Coulomb-Dipol-Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittelmolekül entscheidend für die Anordnung der Moleküle. In dieser Arbeit wird Wasser als Lösungsmittel verwendet. Wasser zeichnet sich durch die hohe Elektronegativitätsdifferenz zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffatom und der gewinkelten Struktur als stark polares Molekül aus. Die hohe Elektronegativität des Sauerstoffatoms führt zu einer erhöhten negativen Ladungsdichte in der Nähe des Sauerstoffs. Daraus resultiert eine bevorzugte Orientierung der elektropositiven Wasserstoffatome in Richtung negativer Anionen und eine Ausrichtung der elektronegativen Sauerstoffatome zum positiven Kation. Es bildet sich eine Hülle von Wassermolekülen um gelöste Ionen, die sogenannte Hydrathülle. Der beschriebene Prozess wird allgemein als Hydratation bezeichnet und die Anzahl der angelagerten Wassermoleküle als Hydratationszahl [8].

Im Rahmen dieser Arbeit werden wässrige Elektrolytlösungen mit Schwefel(IV)-Spezies untersucht. Die Gruppe der Schwefel(IV)-Spezies besteht aus Schwefeldioxid ($\text{SO}_2(\text{aq})$), Hydrogensulfit (HSO_3^-), Sulfit (SO_3^{2-}) und Disulfit ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$). Zusätzlich können die Komplexe SO_2Cl^- und SO_2Br^- berücksichtigt werden. Es handelt sich primär um schwache Elektrolyte, welche nur partiell hydrolysieren bzw. dissoziieren und entsprechend der Gleichungen 6 bis 10 im Gleichgewicht vorliegen [8, 32].



Die Hydrolyse des Schwefeldioxids sowie die Dissoziation des Hydrogensulfits erfolgen unter Abspaltung eines H^+ -Ions und führen somit zu einer Änderung des pH-Wertes. Andersherum kann die Gleichgewichtslage der Dissoziationsreaktionen durch eine gezielte Änderung des pH-Wertes beeinflusst werden. Abbildung 4 zeigt das Dissoziationsverhalten in Abhängigkeit des pH-Wertes unter Annahme einer ideal verdünnten Lösung [8].

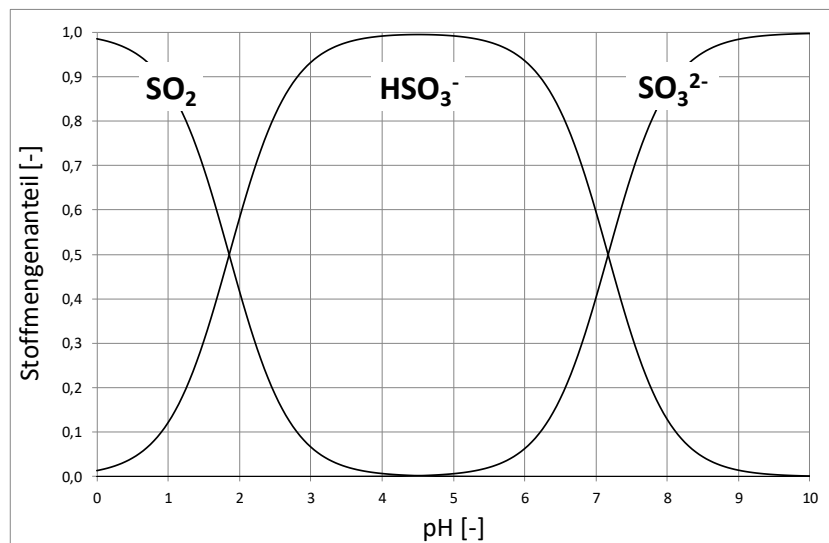


Abbildung 4: pH-Wert-Abhängigkeit der Gleichgewichtslage für Schwefel(IV)-Spezies

Es ist zu erkennen, dass im Bereich niedriger pH-Werte ($< 1,0$) Schwefeldioxid dominant ist. Bei einer Erhöhung des pH-Wertes verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung des Hydrogensulfits. Dieses ist im pH-Wert Bereich 3 bis 6 nahezu ausschließlich vorhanden. Eine weitere Erhöhung führt zur Bildung von Sulfid, welches bei pH-Werten größer 9 dominant ist. Insgesamt ist eine starke pH-Wert-Abhängigkeit der Dissoziationsgleichgewichte auszumachen, welche bei der Analyse des Elektrolytsystems zu beachten ist. Da die Gleichgewichtslage der Reaktion zwischen Hydrogensulfid und Disulfid mit einer Gleichgewichtskonstante von $K=0,032 \text{ mol}^{-1}$ stark auf der Eduktseite liegt, muss die Bildung von $S_2O_5^{2-}$ erst bei höheren

Konzentrationen von HSO_3^- berücksichtigt werden [28, 29, 44]. Die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit orientieren sich an der Meerwasserentsalzung. Die betrachteten Schwefelkonzentrationen sind nur gering, sodass von einer Berücksichtigung des Disulfits abgesehen werden kann. Darüber hinaus liegt der pH-Wert des Meerwassers im Bereich pH=6-9. Die zu detektierenden Schwefelspezies sind somit nach Abbildung 4 Sulfit und Hydrogensulfit. Schwefeldioxid bildet sich bei den genannten pH-Werten nicht, sodass auch die Halogenkomplexe vernachlässigt werden können.

2.2 UV-Spektroskopie

Grundlage aller spektroskopischen Methoden ist die Absorption elektromagnetischer Strahlung. Der Energieinhalt elektromagnetischer Strahlung E_{EM} ist nach Gleichung 11 über die Lichtgeschwindigkeit c_0 , das Plancksche Wirkungsquantum h und die Wellenlänge λ definiert [45]. Jeder Energiegehalt der Strahlung ist somit einer spezifischen Wellenlänge zugeordnet.

$$E_{EM} = h \cdot \frac{c_0}{\lambda} \quad (11)$$

Trifft elektromagnetische Strahlung auf ein Molekül, kann dieses einen Teil der Energie absorbieren und wird aus einem energetischen Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt. Hierbei werden in Abhängigkeit der Strahlungsenergie und der Molekülbeschaffenheit verschiedene Freiheitsgrade in Form von Rotationen, Schwingungen oder Elektronen im Molekül angeregt [46]. Ein Absorptionsprozess, also die Anregung in einen höherenergetischen Zustand erfolgt dabei nur, sofern die Energie der Strahlung bzw. die Energie des zugehörigen Photons der Energiedifferenz der beteiligten Zustände des Moleküls entspricht. Moleküle absorbieren entsprechend nur bei charakteristischen, diskreten Strahlungsenergien bzw. Wellenlängen. Anhand der Stärke und der Lage der Absorption können somit Moleküle oder deren Eigenschaften unterschieden werden [47].

Als spektroskopische Messtechnik zur Erfassung von Schwefel(IV) eignet sich besonders die UV-Spektroskopie, da sowohl Hydrogensulfit als auch Sulfit im Wellenlängenbereich des UV-Spektrums absorbieren [30, 35]. Gleichzeitig weist das Lösungsmittel Wasser nur eine geringe Absorptionsstärke auf [30, 35, 48]. In der UV-Spektroskopie wird Strahlung im Wellenlängenbereich von 10 bis 400 nm verwendet. In diesem Wellenlängenbereich werden Elektronen aus einem besetzten Molekülorbital in ein leeres oder nicht vollständig besetztes Orbital gehoben. Diese elektronischen Übergänge werden von Übergängen des Schwingungszustandes überlagert. Die Energiedifferenz zwischen den Schwingungszuständen ist im Vergleich zur Differenz

der elektronischen Zustände klein, woraus eine Vielzahl an möglichen Übergängen mit ähnlicher Energiedifferenz, also ähnlichen Wellenlängen, und damit eine breite Absorptionsbande resultiert [45]. Die Überlagerung der elektronischen Anregung durch Schwingungsanregungen ist in Gasphasenspektren in Form vieler lokaler Absorptionsmaxima zu erkennen (Abbildung 5, links). In der Flüssigphase sind Schwingungsbanden wegen Solvatationseffekten nur selten sichtbar (Abbildung 5, rechts). Zudem erfolgt in der Flüssigphase häufig eine Wellenlängenverschiebung der Absorptionsbande durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Die Anregung eines Elektrons in einen energetisch höherwertigen Zustand führt zur Erhöhung der Polarität des Moleküls. Solvatationseffekte sind wegen der höheren Polarität im angeregten Zustand des Moleküls ausgeprägter, woraus eine Veränderung der Energiedifferenzen zwischen den Zuständen erfolgt. Der unterschiedliche Einfluss auf die jeweiligen Zustände führt insbesondere bei polaren Lösungsmitteln zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden. In dieser Arbeit werden ausschließlich Messungen in wässrigen Lösungen durchgeführt. Der beschriebene Lösungsmittelleffekt kann somit bei einem Vergleich der Ergebnisse vernachlässigt werden [45].

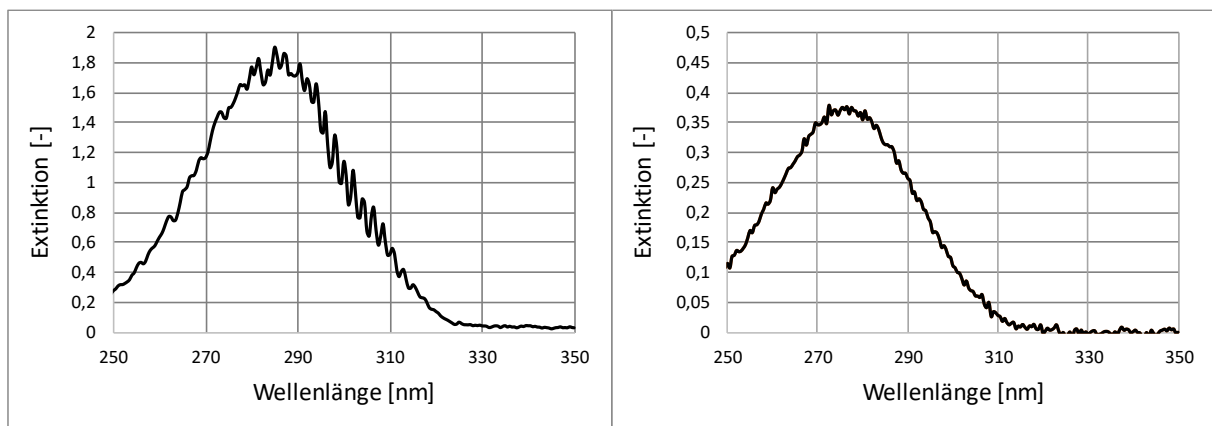


Abbildung 5: UV-Spektrum von SO₂ in der Gasphase (links) und Flüssigphase (rechts)

Für die Vermessung von UV-Spektren werden Proben mit elektromagnetischer Strahlung bei definierten Wellenlängen und Intensitäten bestrahlt. Die Intensität der Strahlung wird dabei vor und nach Durchdringen der Probe gemessen. Durch die Absorption eines Teils der Strahlung nimmt die Intensität nach der Probe ab. Die verbleibende Intensität I ist nach Gleichung 12 aus der Intensität der einfallenden Strahlung I_0 und der absorbierten Intensität I_{Abs} zu berechnen [46].

$$I = I_0 - I_{\text{Abs}} \quad (12)$$

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz steht die Abschwächung der Intensität in einem Zusammenhang mit der molaren Konzentration $c(k)$ der Komponente k , der optischen Weglänge d

sowie dem molekülspezifischen Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(k)$ (Gl. 13). Die Extinktion E entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus des Quotienten aus ausfallender und einfallender Intensität der Strahlung. Im Bereich hoher Verdünnung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Extinktion, wobei das Produkt aus Konzentration und optischer Weglänge eine Maßzahl für die Menge der absorbierenden Moleküle darstellt [46].

$$E = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon(k) \cdot c(k) \cdot d \quad (13)$$

Die UV-Spektroskopie liefert somit einen direkten Zusammenhang zwischen der hier definierten Zielgröße, der Konzentration, und der Messgröße, der Extinktion.

2.3 Thermodynamische Modellierung

Die Entwicklung von Regressionsmodellen für eine Konzentrationsbestimmung setzt eine Kenntnis der Konzentration aller Zielkomponenten in den zur Modellierung genutzten experimentellen Daten voraus. Bei der Untersuchung der Schwefel(IV)-Komponenten muss das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Hydrogensulfit und Sulfit bestimmt werden. Hierfür wird in der vorliegenden Arbeit ein thermodynamisches Modell basierend auf der K-Wert-Methode genutzt. Bei Verwendung der K-Wert-Methode können Reaktions- und Phasengleichgewichte einheitlich dargestellt und simultan gelöst werden. Hierfür werden die chemischen Potentiale der Komponenten in der jeweiligen Phase berechnet. Um Abweichungen zwischen idealen Referenzzuständen und dem realen Gleichgewicht zu berücksichtigen werden Aktivitätskoeffizienten mit einem Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer berechnet.

2.3.1 Chemisches Potential

Der Energiegehalt eines thermodynamischen Systems kann nach der Gibbsschen Fundamentalgleichung in Abhängigkeit des Volumens V , der Entropie S und der Stoffmengen n_k der Komponenten k durch die innere Energie beschrieben werden. Durch eine Legendre-Transformation lässt sich die innere Energie in die Gibbs-Energie bzw. freie Enthalpie G überführen. Diese ist abhängig vom Druck p , der Temperatur T und den Stoffmengen n_k (Gl. 14).

$$G = f(T, p, \{n_k\}) \quad (14)$$

Um ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen muss ein Minimum der Gibbs-Energie vorliegen. Es folgt, dass für die Änderung der Gibbs-Energie $dG=0$ gelten muss. Die Bildung

des totalen Differentials und Substitution des Temperatur- und Druckgradienten mit den Maxwell-Beziehungen führt zu Gleichung 15, wobei μ_k als chemisches Potential der Komponente k bezeichnet wird und C die Anzahl der Komponenten im System angibt [49].

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{k=1}^C \mu_k dn_k \quad (15)$$

Für ein isobar ($dp=0$), isothermes ($dT=0$) System folgt hieraus die Gleichgewichtsbedingung nach Gleichung 16.

$$\sum_{k=1}^C \mu_k dn_k = 0 \quad (16)$$

Die Bestimmung des Gleichgewichts benötigt somit die Berechnung der chemischen Potentiale. Die Darstellung des chemischen Potentials erfolgt durch den Bezug auf einen idealisierten Standardzustand und die Einführung von Korrekturgrößen zur Berücksichtigung von Abweichungen zwischen idealem und realem Zustand [8].

Das chemische Potential gasförmiger Komponenten wird typischerweise um den Standardzustand des idealen Gases (iG) entwickelt. In diesem wird die Annahme getroffen, dass keine intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen auftreten. Zur Berücksichtigung der Abweichung zwischen idealem und realem Zustand wird der Fugazitätskoeffizient ϕ_k als Korrekturgröße eingeführt. Mit μ_{0k}^{iG} als chemisches Potential der reinen Komponente k im idealen Gas beim Standarddruck p^0 ergibt sich mit der Universellen Gaskonstante R und dem Stoffmengenanteil y_k der Komponente in der Gasphase das chemische Potential ausgehend vom Referenzzustand ideales Gas (Gl 17).

$$\mu_k(T, p, \{y_k\}) = \mu_{0k}^{iG}(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{\phi_k y_k p}{p^0} \right) \quad (17)$$

Der Fugazitätskoeffizient ist stark druckabhängig, nimmt jedoch bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen den Wert eins an. Für Untersuchungen im Bereich der Umgebungstemperatur und des Umgebungsdrucks kann die Realgaskorrektur vernachlässigt werden. Mit der Einführung des Partialdrucks $p_k = y_k \cdot p$ ergibt sich die vereinfachte Beschreibung nach Gleichung 18.

$$\mu_k^{iG}(T, p, \{y_i\}) = \mu_{0k}^{iG}(T, p^0) + RT \ln \frac{p_k}{p} \quad (18)$$

Die Darstellung des chemischen Potentials in der Flüssigphase erfolgt über zwei verschiedene Standardzustände. Der Standardzustand der idealen Lösung (iL) nimmt gleiche intermolekulare

Wechselwirkungen zwischen allen Molekülen an. Unter Einführung des chemischen Potentials der reinen Komponente in idealer Lösung μ_{0k}^{iL} , dem Aktivitätskoeffizienten γ_k^0 zur Beschreibung der Abweichung von der idealen Lösung, dem Stoffmengenanteil der gelösten Komponente x_k und dem molaren Volumen der reinen Komponente im flüssigen Zustand v_{0i}^L folgt der Ausdruck in Gleichung 19 [8, 49].

$$\mu_k(T, p, \{x_k\}) = \mu_{0k}^{iL}(T, p^0) + RT \ln(x_k \gamma_k^0) + \int_{p^0}^p v_{0i}^L dp \quad (19)$$

Der Referenzzustand der idealen Lösung wird typischerweise zur Beschreibung des Lösungsmittels, hier Wasser, verwendet. Da die Konzentration des Lösungsmittels im Vergleich zu den gelösten Komponenten deutlich größer ist, kann für das Wasser die zugrundeliegende Annahme einer idealen Lösung nahezu als erfüllt angesehen werden, sodass der reale Zustand bereits gut mit dem Referenzzustand beschrieben werden kann.

Für das chemische Potential gelöster Komponenten in Elektrolytlösungen wird in der Regel das Stoffmodell der unendlich verdünnten Lösung unter Verwendung des chemischen Potentials im Idealzustand μ_k^{ivL} und des partiellen molaren Volumens der Spezies k bei unendlicher Verdünnung v_k^* genutzt (Gl. 20). Dem Modell liegt die Annahme zugrunde, dass im Idealzustand ausschließlich Wechselwirkungen mit dem Lösemittel und daher keine Wechselwirkungen zwischen den gelösten Komponenten auftreten. Auch hier erfolgt die Realkorrektur über einen Aktivitätskoeffizienten γ_k^{ivL} [8, 49].

$$\mu_k(T, p, \{x_k\}) = \mu_k^{ivL}(T, p^0) + RT \ln x_k \gamma_k^{ivL} + \int_{p^0}^p v_k^* dp \quad (20)$$

Aus praktischen Gründen hat sich die Darstellung der Konzentration als Molalität $b(k)$ bewährt. Eine Anpassung des Referenzzustandes der gelösten Komponenten auf dieses Konzentrationsmaß führt zum Modell der ideal verdünnten einmolalen Lösung (ivmL). Dieser ergibt sich aus der Extrapolation des realen Zustands bei unendlicher Verdünnung auf die Molalität $b^{ivmL}=1$ mol/kg (Gl. 21) [8, 49].

$$\mu_k(T, p, \{x_k\}) = \mu_k^{ivmL}(T, p^0) + RT \ln \left(\frac{b(k)}{b^{ivmL}} \gamma_k^{ivmL} \right) + \int_{p^0}^p v_k^* dp \quad (21)$$

Es zeigt sich, dass gerade für die chemischen Potentiale der flüssigen Phase die Kenntnis von Aktivitätskoeffizienten notwendig ist. Eine Möglichkeit zur Berechnung ist die Verwendung eines Aktivitätskoeffizientenmodells nach Pitzer.

2.3.2 Aktivitätskoeffizientenmodell nach Pitzer

Besonders bei der Betrachtung von Mehrkomponenten-Elektrolytlösungen hat sich in der Praxis das von Pitzer (1973) entwickelte Aktivitätskoeffizientenmodell bewährt [50, 51]. Das Modell basiert auf einer Reihenentwicklung für die freie Exzessenthalpie nach Gleichung 22.

$$\frac{G_{ex}}{RT} = m(LM)[f(I_b) + \sum_k \sum_i \lambda_{ki}(I_b)b(k)b(i) + \sum_k \sum_i \sum_j \mu_{kij}b(k)b(i)b(j)] \quad (22)$$

G_{ex} :	Freie Exzessenthalpie
$f(I_b)$:	Debye-Hückel Funktion für langreichweitige Wechselwirkungen
$m(LM)$:	Masse des Lösungsmittels
$b(k), b(i), b(j)$:	Molalität der Lösungskomponenten k, i, j
λ_{ki} :	Parameter zur Beschreibung binärer Wechselwirkungen
μ_{kij} :	Parameter zur Beschreibung ternärer Wechselwirkungen

Im ersten Summanden werden die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen gelösten Ionen beschrieben. Erste Arbeiten zur Beschreibung dieser Wechselwirkungen gehen auf die Debye-Hückel-Theorie zurück. Diese berücksichtigt im Grenzfall der unendlich verdünnten Lösung die Abweichungen vom idealen Lösungsverhalten durch die Coulombkräfte zwischen Kationen und Anionen. Demnach berechnet sich der Ionenaktivitätskoeffizient γ_k^{ivmL} nach Gleichung 23 mit dem Debye-Hückel-Parameter A_m (Gl. 24), der Ionenstärke I_b (Gl. 25) und der Ladungszahl z_k der Komponente k. Für die Darstellung des Debye-Hückel-Parameters wird die Lösungsmitteldichte ρ_{LM} und die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_V verwendet.

$$\log_{10} \gamma_k^{ivmL} = -A_m \cdot z_k^2 \cdot \sqrt{I_b} \quad (23)$$

$$A_m(T) \approx 1,8246 \cdot 10^6 \cdot \frac{\sqrt{\rho_{LM}}}{(T \epsilon_V)^{3/2}} \quad (24)$$

$$I_b = \frac{1}{2} \sum_k b(k) \cdot z_k^2 \quad (25)$$

Im Pitzer-Modell wird für die Darstellung der langreichweitigen Wechselwirkungen $f(I_b)$ in Anlehnung an die Debye-Hückel-Theorie ein erweiterter Debye-Hückel-Ansatz verwendet (Gl. 26). Dieser zeigt nach Pitzer und Mayorga im Vergleich zu anderen Korrelationen die besten

Ergebnisse zur Beschreibung experimenteller Daten [51, 52]. Die Umrechnung des Debye-Hückel Parameters A_m zu A_ϕ ist der Gleichung 27 zu entnehmen [8]. Der Parameter b wird aus Anpassungen an experimentelle Daten gewonnen und liegt standardmäßig bei $b=1,2$.

$$f(I_b) = -\frac{A_\phi(T) \cdot 4 \cdot I_b}{b} \ln(1 + b\sqrt{I_b}) \quad (26)$$

$$A_m = A_\phi \cdot \frac{3}{\ln 10} \quad (27)$$

Im zweiten und dritten Summanden werden die binären $\lambda_{ki}(I_b)$ und ternären μ_{kij} Wechselwirkungen berechnet, welche zwischen zwei bzw. drei gelösten Ionen auftreten. Binäre Wechselwirkungen zwischen ungleichgeladenen Ionen werden mit der Funktion $B_{ki}(I_b, \beta^0, \beta^1, \beta^2)$ dargestellt und sind von der Ionenstärke der jeweiligen Komponente sowie den Wechselwirkungsparametern β^0 , β^1 und β^2 abhängig. Der funktionale Zusammenhang ist empirischer Natur. Binäre Wechselwirkungen zwischen gleichgeladenen Ionen werden mit einem konstanten Wechselwirkungsfaktor Θ_{ki} angenommen (Gl. 28) [8].

$$\lambda_{ki}(I_b) = \begin{cases} B_{ki}(I_b, \beta^0, \beta^1, \beta^2) & \text{für } z_i z_j \neq |z_i z_j| (\text{Kation} - \text{Anion}) \\ \Theta_{ki} & \text{Kation} - \text{Kation}, \text{Anion} - \text{Anion} \end{cases} \quad (28)$$

Der ternäre Wechselwirkungsparameter wird in Wechselwirkungen zwischen zwei Ionenarten C_{ki} und Wechselwirkungen zwischen drei Ionenarten ψ_{kij} unterteilt, woraus sich die Berechnungsvorschrift nach Gleichung 29 ergibt. Wechselwirkungen zwischen drei Ionen sind im Vergleich zu binären Wechselwirkungen erst bei höher konzentrierten Elektrolytsystemen bedeutsam [51].

$$\mu_{kij} = \begin{cases} C_{ki} \sum_j b(j) |z_j| & \text{für } z_k z_i \neq |z_k z_i| \\ \psi_{kij} & \text{sonstige} \end{cases} \quad (29)$$

Durch partielle Differentiation der freien Exzessenthalpie (Gl. 22) erhält man einen Ausdruck für die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Spezies (Gl. 30). Die partiellen Ableitungen des Debye-Hückel-Ansatzes und des binären Wechselwirkungsparameters nach der Ionenstärke sind hierbei durch $f'(I_b)$ und $\lambda'_{ij}(I_b)$ dargestellt.

$$\ln \gamma_k^{ivmL} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial G^E}{\partial n_k} = \left(\frac{z_k^2}{2} \right) \cdot f'(I_b) + 2 \sum_i \lambda_{ki}(I_b) b(i) + \sum_{ij} \left(\frac{z_k^2}{2} \lambda'_{ij}(I_b) + 3\mu_{kij} \right) b(i) b(j) \quad (30)$$

Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels γ_{LM}^0 erfolgt entsprechend Gleichung 31 mit der molaren Masse des Lösungsmittel M(LM). Die Gültigkeit des Modells wird von Pitzer bis zu einer maximalen Konzentration von 6 mol/kg angegeben [8].

$$\frac{1000}{M(LM)} \ln \gamma_{LM}^0 = f - I_b f^\gamma - \sum_k \sum_i b(k)b(i)(B_{ki} + B'_{ki} I_b) - \sum_k \sum_i \left(\sum_j b(j) |z_j| \right) b(k)b(i) C_{ki} \quad (31)$$

Für eine detaillierte Erörterung der Herleitungen sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [8, 50, 51].

2.3.3 K-Wert-Methode

Für die Berechnung von Gleichgewichten in offenen Systemen bei einer Prozessbeschreibung mit den Zustandsvariablen T und p wird die Minimierung der freien Enthalpie nach Gleichung 32 gefordert.

$$G(T, p, \{n_k\}) = \sum_{p_a}^P \sum_{k=1}^{C_p} n_k^{(p_a)} \mu_k^{(p_a)} \rightarrow Min \quad (32)$$

Die Stoffmenge der Komponente k in der Phase p_a wird durch $n_k^{(p_a)}$ und das chemische Potential durch $\mu_k^{(p_a)}$ ausgedrückt. Dabei bezeichnet P die Anzahl der Phasen und C_p die Anzahl der Komponenten in einer Phase [8].

Bei der Anwendung der K-Wert Methode wird zunächst eine Anzahl von R_L Reaktions- bzw. Phasengleichgewichten formuliert, welche die Elektroneutralität und die Atomerhaltung erfüllen müssen. Für jede Komponente dieses Reaktionsschemas wird die Änderung der Stoffmenge dn_k über die Einführung der Reaktionslaufzahl ξ_r der Reaktion r und dem stöchiometrischen Koeffizienten v_k dargestellt (Gl. 33). Aus einer Integration erhält man einen Ausdruck für die Stoffmengen aller Komponenten (Gl. 34), wobei $n_k^{(0,p_a)}$ die Ausgangsstoffmenge der Komponente k in der Phase p_a beschreibt [8].

$$dn_k = v_k d\xi_r \quad (33)$$

$$n_k^{(p_a)} = n_k^{(0,p_a)} + \sum_r^{R_L} v_{kr} \xi_r \quad (34)$$

Die Stoffmengen (Gl. 34) können nun in die Gleichung für die freie Gibbs Enthalpie eingesetzt werden (Gl. 32). Hieraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Gibbs-Energie von den Reaktionslaufzahlen (Gl. 35). Nach Differentiation bezüglich der Reaktionslaufzahl folgt aus der Minimierungsforderung die Gleichgewichtsbedingung in Gleichung 36 [8].

$$G = G(T, p, \xi_r) = \sum_{p_a}^P \sum_{k=1}^{C_p} (n_k^{(0,p_a)} + \sum_r^{R_L} v_{kr} \xi_r) \mu_k^{(p_a)} \quad (35)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_r} = \sum_{p_a}^P \sum_{k=1}^{C_p} v_{kr} \mu_k^{(p_a)} = 0 \quad , r = 1, \dots, R \quad (36)$$

Die Darstellung der chemischen Potentiale erfolgt mit Hilfe der Aktivität a_k^{ref} in geeigneten Referenzzuständen, analog zu den Erörterungen in Abschnitt 2.3.1 (Gl. 37, 38).

$$\mu_k(T, p, \{x_i\}) = \mu_k^{\text{ref}}(T, p) + RT \ln(a_k^{\text{ref}}) \quad (37)$$

$$a_k^{\text{ref}} = \begin{cases} \frac{p_k}{p^0} & , \text{ref} = iG \\ x_k \cdot \gamma_k & , \text{ref} = iL \\ \frac{m_k}{m_k^{\text{ivmL}}} \gamma_k^{\text{ivmL}} & , \text{ref} = \text{ivmL} \end{cases} \quad (38)$$

Werden die chemischen Potentiale um geeignete Referenzzustände entwickelt und in die freie Gibbs-Enthalpie eingesetzt, kann nach einer entsprechenden Umformung für jede Reaktion r ein K -Wert in Form einer Gleichgewichtskonstanten K_r formuliert werden (Gl. 39).

$$K_r(T) = \exp\left(-\frac{\sum_{p_a}^P \sum_{k=1}^{C_p} v_{kr} \mu_k^{\text{ref},(p_a)}}{RT}\right) = \prod_{p_a, k} (a_k^{\text{ref},(p_a)})^{v_{kr}} \quad , r = 1, \dots, R \quad (39)$$

Die Werte der Gleichgewichtskonstanten (K -Werte) können mit den chemischen Potentialen bei Standardbedingungen aus Literaturdaten berechnet werden [8]. Bei Betrachtung eines Gleichgewichtssystems wie das der Schwefel(IV)-Spezies wird für jede Dissoziationsreaktion ein K -Wert formuliert. Die in den K -Werten auftretenden Konzentrationen lassen sich durch geschickte Umformungen als Stoffmengen darstellen. Durch die Substitution der Stoffmengen durch Gleichung 34 werden erneut die Reaktionslaufzahlen eingeführt. Die Kopplung der Stoffmengen der verschiedenen Spezies über die Reaktionslaufzahlen führt dabei zu einer Reduktion der Anzahl an Unbekannten. Mit der Vorgabe der Anfangsstoffmengen des Systems resultiert ein lösbares algebraisches Gleichungssystem. Dieses ist bei der Berücksichtigung von Realkorrekturen stark nichtlinear, sodass typischerweise Solver zur Lösung eingesetzt werden [8].

In dieser Arbeit wird zur Berechnung des Dissoziationsgleichgewichts der Schwefel(IV)-Komponenten ein am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik entwickelter Algorithmus in der Programmiersprache Fortran verwendet. Das Modell kombiniert die K-Wert-Methode mit einem Pitzer-Aktivitätskoeffizientenmodell und wurde bereits in früheren Arbeiten von Zimmermann et al. [31, 32] und Cox et al. [34, 35] verwendet. Für die Berechnungen der Gleichgewichte werden dem Modell die Anfangsstoffmengen aller beteiligten Komponenten, die thermodynamischen Standarddaten sowie Temperatur und Druck übergeben. Basierend auf vorgegebenen Wechselwirkungsparametern wird dann das Gleichgewicht berechnet. Zusätzlich bietet das Modell die Möglichkeit, die Wechselwirkungsparameter des Pitzer-Modells an experimentelle Untersuchungen anzupassen, um eine bessere Beschreibung des Gleichgewichts zu erzielen. Hierfür wird auf andere Arbeiten verwiesen [34].

2.4 Grundlagen der Partial Least Squares Regression

2.4.1 Einführung in die multivariate Datenanalyse

Wenn für eine Vielzahl von Objekten oder Proben mehrere Eigenschaften gemessen werden, ergeben sich Datensätze höherer Dimensionen. So erhält man beispielsweise in der Spektroskopie für jede detektierte Wellenlänge einen Messwert. Werden 100 verschiedene Wellenlängen bei zehn Proben betrachtet, ergibt sich bereits eine Messdatenmatrix mit 1000 Messwerten. Um eine solche Quantität an Daten auswerten zu können, ist der Einsatz statistischer Verfahren, wie der multivariaten Datenanalyse, nötig [53].

Die multivariate Datenanalyse kann in zwei Anwendungsbereiche unterteilt werden. Zum einen können explorative Datenanalysen zur Einordnung und Klassifizierung von Daten durchgeführt werden. Hierbei werden die relevanten Informationen aus den Daten extrahiert, während redundante oder nicht signifikante Informationen herausgefiltert werden. Diese Datenreduktion steigert die Übersichtlichkeit der Datensätze und ermöglicht es, Informationen über nicht direkt messbare Größen zu erhalten. Wesentlich häufiger werden die multivariaten Datenverfahren zur Entwicklung von Regressionsmodellen eingesetzt. Dazu wird ein funktionaler Zusammenhang zwischen gut messbaren Ausgangsgrößen und häufig schlecht zu messenden Zielgrößen hergestellt. Mit dem resultierenden Regressionsmodell können die unbekannten Zielgrößen durch die Vorgabe gemessener Ausgangsgrößen vorhergesagt werden.

Ausgangspunkt vieler multivariater Datenanalysen ist die Hauptkomponentenanalyse (engl.: Principal Component Analysis, kurz: PCA). Das Grundprinzip der PCA basiert auf einer Hauptachsentransformation einer gegebenen Messdatenmatrix X mit N Objekten und M gemessenen

unabhängigen Variablen (Gl. 40). Die Daten aus X werden hierbei in einen Datenraum mit neuen Hauptachsen überführt.

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{N,1} & \cdots & x_{N,M} \end{pmatrix} \quad (40)$$

Üblicherweise wird bei der Durchführung der PCA eine mittenzentrierte Datenmatrix verlangt. Hierfür wird nach Gleichung 41 der Mittelwert jeder Spalte in X gebildet und von jedem zugehörigen Spaltenwert abgezogen. Hierdurch wird vor allem die spätere Auswertung vereinfacht, da die Ergebnisse hinsichtlich der Abweichungen vom Datenschwerpunkt, also dem Mittelwert, interpretiert werden können [54].

$$x(\text{zentriert})_{m,n} = x_{m,n} - \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_{m,n} \quad (41)$$

Mathematisch entspricht die Hauptachsentransformation einer Zerlegung der Ausgangsmatrix in die zwei Matrizen \mathbf{T} und \mathbf{P} (Abbildung 6). Die Matrix \mathbf{P} wird als Hauptkomponentenmatrix oder Loadingsmatrix bezeichnet. In jeder der A Spalten von \mathbf{P} ist eine sogenannte latente Variable oder Hauptkomponente (engl: Principal Component, kurz: PC) enthalten. Die Hauptkomponenten entsprechen mathematisch einer Linearkombination der M Ausgangsvariablen mit unterschiedlichen Gewichtungen und bilden die Hauptachsen des Koordinatensystems im transformierten Datenraum. Die Bestimmung der Hauptkomponenten erfolgt häufig nacheinander beginnend bei der ersten Hauptkomponente. Bei dieser wird die Gesamtheit der Originaldaten betrachtet und die Hauptkomponente entlang der maximalen Varianz der Daten in X ausgerichtet. Die Varianz ist hierbei ein Maß für die Streuung der Messpunkte um den Schwerpunkt der Daten. Die durch die Hauptkomponente erklärte Varianz wird anschließend von dem Ursprungsdatensatz subtrahiert. Die folgende Hauptkomponente wird orthogonal zur vorherigen positioniert und in Richtung der verbleibenden maximalen Varianz gelegt. Der Anteil der erklärten Varianz an den Ursprungsdaten nimmt somit bei höheren Hauptkomponenten zunehmend ab. Die Elemente von \mathbf{P} heißen Loadings und bilden die Verknüpfung zwischen dem ursprünglichen Koordinatensystem und dem neuen Hauptkomponentenkoordinatensystem. Der Wert eines Loadings beschreibt das Gewicht der ursprünglichen Variablen für die zugehörige Hauptkomponente. Die Werte können negativ oder positiv sein. Ein großer Betrag eines Loadings zeigt eine hohe Bedeutung der Variable für die Hauptkomponente. Somit lassen sich unter anderem wichtige Variablen bzw. Einflussgrößen eines PCA-Modells identifizieren. Da jede Variable von X in den neuen Datenraum transformiert werden muss, entspricht die Anzahl der Zeilen von \mathbf{P} der Anzahl von Variablen in X . Die Anzahl der Spalten in \mathbf{P} ist identisch zur Anzahl der Hauptkomponenten A .

Die Matrix T wird Scoresmatrix genannt. Hierin sind die Koordinaten der Ursprungsobjekte im neuen Koordinatensystem definiert. Für alle Objekte in X existiert ein Satz an Koordinaten für den transformierten Datenraum. Die Anzahl der Koordinaten pro Objekt ist gleich der Anzahl von Hauptkomponenten. Die Dimension der Scoresmatrix ergibt sich zu $N \times A$ [53, 54].

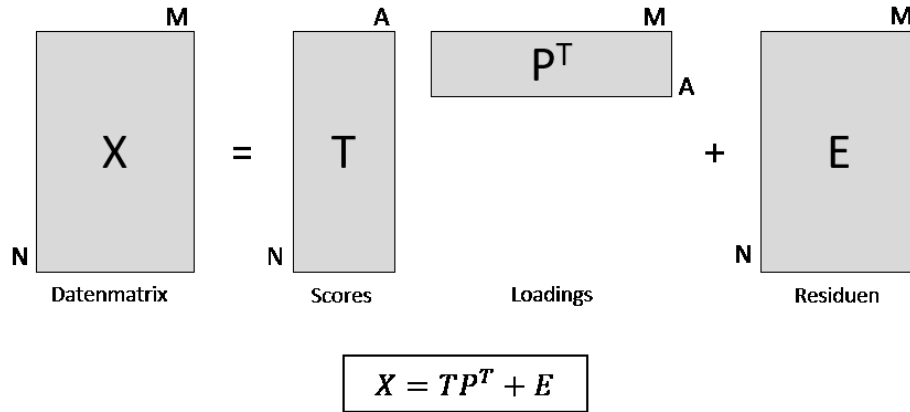


Abbildung 6: Hauptkomponentenmodell

Für die Matrizenzerlegung existieren mehrere mathematische Möglichkeiten. Eines der am häufigsten eingesetzten Verfahren ist der NIPLAS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) Algorithmus [53, 55]. In diesem Verfahren werden, nach der Methode der kleinsten Quadrate (engl.: Least Squares), iterativ die Hauptkomponenten des Hauptkomponentenmodells gesucht. Diese werden ausgehend von der Messdatenmatrix X nacheinander, beginnend bei der ersten, berechnet. Zur Kennzeichnung der Berechnungsgrößen erfolgt eine Indizierung mit der Laufvariablen a . Für die erste Hauptkomponente gilt $a=1$ und $X_a=X$. Zu Beginn der ersten Iteration werden die Scores der ersten Hauptkomponente t_a geschätzt. Als Schätzung wird häufig die X_a -Spalte mit der größten Varianz genutzt [53, 56].

Auf Basis der Scores wird der Loadingsvektor p_a' berechnet, indem die Matrix X auf den Scoresvektor t_a projiziert wird (Gl. 42). Das bedeutet, dass jede der M Spalten in X einmal auf den Scoresvektor t_a regressiert und ein zugehöriger Loadingswert bestimmt wird. [57].

$$p'_a = \frac{X_a^T t_a}{|t_a^T t_a|} \quad (42)$$

Da der Loadingsvektor p_a' als Hauptachse im transformierten Koordinatensystem verstanden werden soll, erfolgt üblicherweise eine Normierung auf die Einheitslänge nach Gleichung 43 [56]. Es ergibt sich der normierte Vektor p_a .

$$p_a = \frac{p'_a}{(p_a'^T p_a')^{0,5}} \quad (43)$$

Im nächsten Schritt werden neue Scores t_a durch die Projektion der X_a -Matrix auf die Loadings p_a berechnet (Gl. 44). Gerade im Unterschied zu der geschätzten Lösung werden die Scores nun durch die Projektion auf die Hauptkomponente p_a bestimmt. Hieraus folgt, dass eine deutlich bessere Reproduktion der Ursprungsdaten über $t_a p_a^T$, also entsprechend des Hauptkomponentenmodells, erreicht wird.

$$t_a = \frac{X_a p_a}{(p_a^T p_a)} \quad (44)$$

Der neu berechnete Scoresvektor wird nun mit dem vorherigen verglichen. Ist die Änderung der Vektorenwerte kleiner als eine definierte Fehlertoleranz, gilt das Verfahren als konvergiert und p_a und t_a bilden die Lösung der a-ten Hauptkomponente. Ist die Differenz hingegen größer, wird eine neue Iterationsschleife ab Gleichung 42 mit dem aktuellen Scoresvektor aus Gleichung 44 gestartet [56, 57]. In den bisherigen Schritten ist die wechselseitige Abhängigkeit der Scores und Loadings bei der Berechnung der Hauptkomponenten zu erkennen. So lässt sich ein Loadingsvektor zur Beschreibung der Richtung maximaler Varianz in den X -Daten nur berechnen, sofern ein hierfür geeigneter Scoresvektor vorgegeben wird. Im NIPALS-Verfahren nähert man sich schrittweise der optimalen Kombination aus Scores und Loadings.

Ist das Iterationsverfahren für die Hauptkomponente a erfüllt, so muss die Information, welche die Hauptkomponente im Datensatz erklärt, entfernt werden (Gl. 45). Dieser Schritt wird allgemein als „deflation“ bezeichnet. Zuletzt wird der Index entsprechend um eins erhöht ($a=a+1$) und die Berechnung der nächsten Hauptkomponente beginnt erneut mit der Schätzung des Scoresvektors ab Gleichung 42 [57].

$$X_{a+1} = X_a - t_a p_a^T \quad (45)$$

Bei der Berechnung des Hauptkomponentenmodells wird zunächst die maximale Anzahl an Hauptkomponenten verwendet. Diese entspricht der Anzahl gemessener Variablen M , sodass $A=M$ gilt. Es resultiert, dass die Dimensionen der Matrizen X , T und P identisch sind und die Originaldaten vollständig durch das Produkt von T und P^T reproduziert werden können. In diesem Fall verschwindet die sogenannte Residuenmatrix E . Üblicherweise werden, um eine Datenreduktion erzielen zu können, weniger Hauptkomponenten verwendet, sodass $A < M$ gilt. Dann beschreibt die Residuenmatrix die Differenz zwischen den Originaldaten und den reproduzierten Daten aus dem Produkt von T und P^T , also den Anteil der Originaldaten, welcher nicht durch die Hauptkomponenten erklärt wurde. Die Dimension der Residuenmatrix ist äquivalent zur Dimension der Ausgangsdaten, sodass für jedes Element in X ein Residuenwert existiert. Die Residuenwerte können als Maß der Darstellungsgüte der Ursprungsgrößen durch das

PCA-Modell interpretiert werden. Werden weniger Hauptkomponenten zur Modellierung genutzt als dies auf Grund der Anzahl an Originalvariablen möglich wäre, so wird nur ein Unterraum der Ausgangsdaten modelliert. Dies ist gleichbedeutend mit einer Entfernung spezifischer Informationen der Ursprungsdaten. Da insbesondere die Hauptkomponenten höherer Dimension nur einen geringen Anteil an der Gesamtvarianz erklären, sind die enthaltenen Informationen häufig unwichtig. Wird durch die Reduktion der Anzahl der Hauptkomponenten beispielsweise ein unerwünschtes Messrauschen entfernt, so erreicht man über die PCA eine Datenglättung bei gleichzeitiger Datenreduktion [53].

Das Hauptkomponentenmodell ist ein linear additives Modell. Das bedeutet, dass die Informationsgehalte aller Hauptkomponenten nacheinander zum Modellwert hinzuaddiert werden. Vergleicht man hierbei ein Modell mit A oder $A+1$ Hauptkomponenten, so sind die ersten A Hauptkomponenten beider Modelle identisch. Ein Vergleich zwischen Modellen mit einer verschiedenen Anzahl von Hauptkomponenten ist somit leicht durchzuführen [53].

Für ein besseres Verständnis kann die Hauptkomponentenanalyse auch graphisch interpretiert werden. Als Beispiel wird ein Datensatz mit 10 Objekten vorgegeben. Jedes Objekt ist durch die kartesischen Koordinaten X und Y mit zwei Merkmalen bzw. unabhängigen Variablen definiert. Das bedeutet, im PCA-Modell können maximal zwei Hauptkomponenten berechnet werden, mit welchen die Ursprungsdaten vollständig reproduziert werden können. In Abbildung 7 (links) wird dargestellt, wie die erste Hauptkomponenten $PC1$ in Richtung der maximalen Varianz der Datenpunkte ausgerichtet wird. Die zweite Hauptkomponente $PC2$ wird senkrecht zur ersten positioniert und beschreibt die Restvarianz der Datenpunkte. Auf Grund der Mittenzentrierung liegt der Schwerpunkt der Originaldaten im Koordinatenursprung und die Nullpunkte der Koordinatensysteme fallen zusammen.

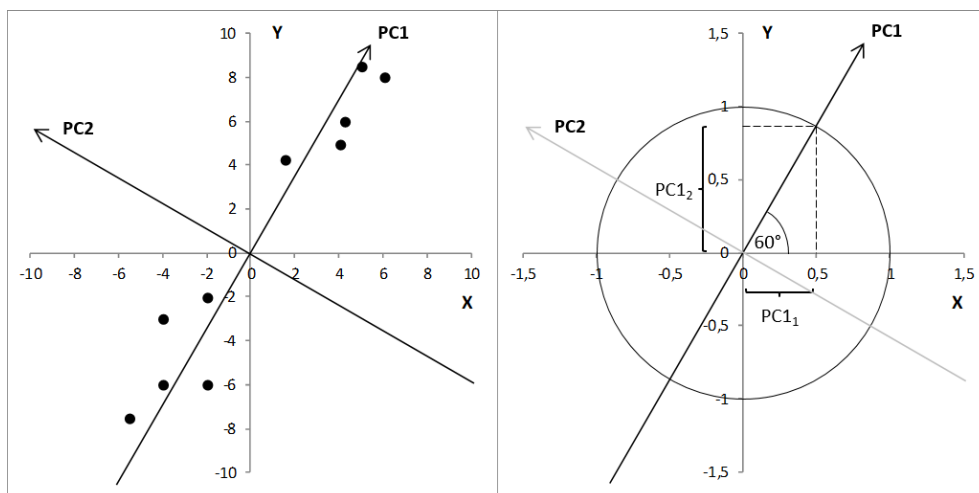


Abbildung 7: Exemplarische Darstellung der Hauptachsentransformation

Die Loadings der Hauptkomponenten stellen die Verknüpfung der beiden Koordinatensysteme dar. In diesem Beispiel sind die neuen Hauptachsen um 60° gegenüber der X- und Y-Achse gedreht. Um die Werte der Loadings zu erhalten, wird der Einheitskreis um den Ursprung betrachtet. Abbildung 7 (rechts) stellt exemplarisch die Bestimmung der Loadings für die erste Hauptkomponente dar. Die Loadings $PC1_1$ und $PC1_2$ beschreiben jeweils den Weg, welcher auf der ursprünglichen X- und Y-Achse verfolgt werden muss, um den Schnittpunkt der Hauptachse PC1 und des Einheitskreises zu erreichen. Nach Anwendung der trigonometrischen Funktionen ergeben sich in diesem Beispiel für die Loadings der ersten Hauptkomponente $PC1\text{-Loading}=(0,5|0,866)$. An den Werten ist zu sehen, dass $PC1_2$ größer ist als $PC1_1$. Die zweite Variable der Ursprungsdaten, hier die Y-Koordinate, ist somit wichtiger für die Richtung der ersten Hauptkomponente. Dieser Zusammenhang wird bei Betrachtung der beiden Koordinatensysteme bestätigt. So zeigt sich, dass PC1 deutlich stärker in Richtung der Y-Koordinate geneigt ist. Für eine Bewertung der Loadings in Problemen höherer Dimension werden üblicherweise Loadingsplots genutzt. In diesen zweidimensionalen Darstellungen werden die Loadings in Abhängigkeit der gemessenen Variablen dargestellt, sodass wichtige Variablen unmittelbar identifiziert werden können. Um die ursprünglichen Datenpunkte in das neue Koordinatensystem zu überführen, werden die Punkte auf die neuen Hauptachsen projiziert. Die Werte der Scores ergeben sich dann aus dem Abstand der Projektion zum Koordinatenursprung. Analog zum Loadingsplot können die Scores verschiedener Hauptkomponenten in einem Scoresplot gegeneinander aufgetragen werden (Abbildung 8). In diesen Plots lassen sich häufig Gesetzmäßigkeiten oder Strukturen der Ursprungsdaten erkennen. Somit können unter anderem Merkmale der Objekte spezifischen Hauptkomponenten zugeordnet werden, welche dadurch über den mathematischen Hintergrund hinaus eine physikalische Bedeutung erhalten.

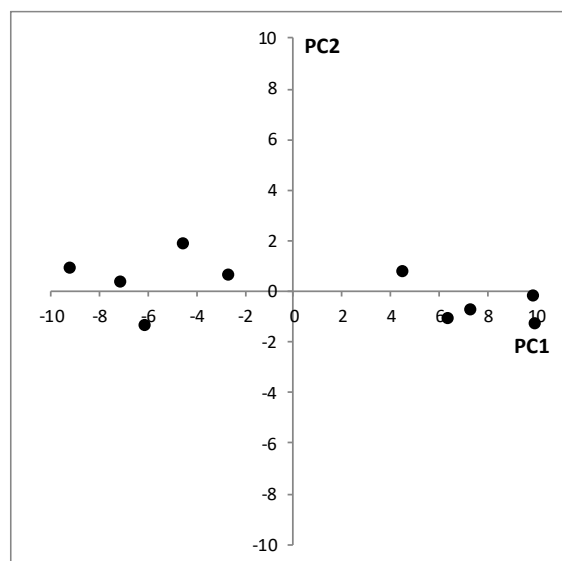


Abbildung 8: Scoresplot

In dem hier entstandenen Scoresplot zeigt sich, dass eine Gruppierung der Datenpunkte hinsichtlich der PC1-Achse stattfindet. So liegt jeweils eine Gruppe bei positiven und negativen PC1-Werten. Da vor Anwendung der PCA eine Mittelung der Daten über die Mittenzentrierung stattgefunden hat, kann die Gruppe mit positiven Scores als überdurchschnittlich und die Gruppe mit negativen Scores unterdurchschnittlich hinsichtlich der PC1-Achse interpretiert werden. Auf Basis dessen wäre es nun möglich, eine Klassifizierung der Objekte durchzuführen. Zusätzlich ist zu beobachten, dass nahezu die gesamte Varianz der Datenpunkte mit der ersten Hauptkomponente erklärt werden kann. Die Varianz, welche durch PC2 erklärt wird, sieht hingegen zufällig aus und könnte als Rauschen interpretiert werden. Es wäre also möglich, auf eine Berücksichtigung der zweiten Hauptkomponente zu verzichten ohne signifikante Information der Ursprungsdaten, wie beispielsweise die Gruppenbildung, zu verlieren. Hierdurch wäre eine Reduktion der Datenmenge zu erzielen. Weiterhin wäre es denkbar, dass die erste Hauptkomponente auf eine physikalische Einflussgröße zurückführbar ist, welche bei der Messung der Daten unbekannt war [53].

Für den Fall UV-spektroskopischer Untersuchungen entspricht die Anzahl der Objekte N der Anzahl vermessener Proben, also der Anzahl detektierter Spektren. Die gemessenen Merkmale M sind die Extinktionen bei definierten Wellenlängen. Werden beispielsweise drei Proben bei drei Wellenlängen vermessen, ergibt sich für die Messdatenmatrix X eine Dimension von 3×3 . Diese lässt sich, nach Abbildung 9, ausgehend von den gemessenen Spektren in einem 3-dimensionalen Datenraum darstellen.

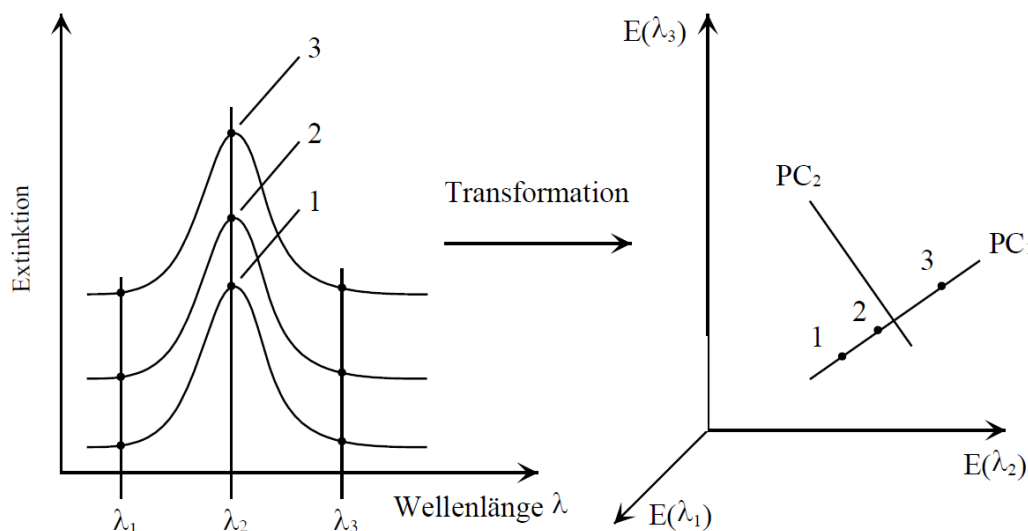


Abbildung 9: PCA für einen spektroskopischen Datensatz aus [58]

Abbildung 9 (rechts) veranschaulicht, wie bei einer PCA die Datenpunkte mit Hilfe der Hauptkomponenten PC1 und PC2 hauptachsentransformiert werden. Bereits an dieser Stelle wird auf die Verwendung einer dritten Dimension verzichtet und somit die Dimension des Datensatzes

um eins reduziert. In Abbildung 10 wird der zugehörige Scoresplot dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle drei Proben vollständig mit Hilfe der ersten Hauptkomponenten PC1 dargestellt werden können, sodass zusätzlich eine Vernachlässigung der zweiten Hauptkomponente möglich wäre. Die PCA würde somit eine wesentliche Datenreduktion erzielen. Die Möglichkeit zur Beschreibung der Daten mit ausschließlich einer Hauptkomponente legt nahe, dass nur eine Einflussgröße auf die Extinktion der Proben vorliegt. Bei Betrachtung der gemessenen Spektren bestätigt sich dieser Eindruck. So nehmen die Extinktionen bei allen gemessenen Wellenlängen und mit jeder Probe um etwa das gleiche Maß zu. Ein detaillierter Vergleich der Proben würde es nun ermöglichen, der ersten Hauptkomponenten eine physikalische Bedeutung zuzuordnen. Gerade wenn die Anzahl von Proben und detektierten Wellenlängen zunimmt, wird eine Interpretation ausschließlich anhand von Spektren schwieriger, sodass ein Einsatz von Hauptkomponentenanalysen ein sinnvolles Hilfsmittel darstellt.

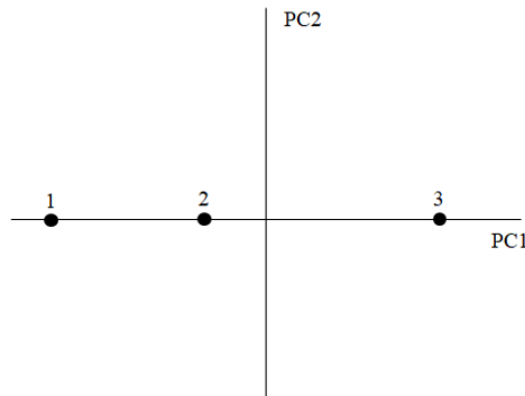


Abbildung 10: Scoresplot der PCA für UV-Spektren

2.4.2 Partial Least Squares Regression

Die Partial Least Squares (PLS) Regression ist als Bestandteil der multivariaten Datenanalyse eines der wichtigsten Regressionsverfahren. Das Ziel ist die Erstellung eines funktionalen Zusammenhangs zwischen der Ausgangsdatenmatrix X (siehe 2.4.1) und einer Zielgrößenmatrix Y . Die Zielgrößenmatrix beinhaltet dabei für die N untersuchten Objekte J Zielgrößen (Gl. 46).

$$Y = \begin{pmatrix} y_{1,1} & \cdots & y_{1,J} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{N,1} & \cdots & y_{N,J} \end{pmatrix} \quad (46)$$

Allgemein nutzt die PLS simultane Hauptachsentransformationen der Matrizen X und Y zur Überführung der Datensätze in neue Datenräume. Analog zur PCA werden die neuen Datenräume über die Hauptkomponentenmatrizen P bzw. Q aufgespannt. Die Scores, also die Lage der Ursprungsdatenpunkte im neuen Datenraum, werden über die Scoresmatrizen T und U beschrieben. In den Matrizen E und F sind die Residuen enthalten (Abbildung 11). Während der

simultanen Hauptachsentransformation der Datensätze X und Y findet ein Informationsaustausch statt. Dieser dient dazu, bei der Findung der Hauptkomponenten beider Datensätze Informationen aus dem jeweils anderen Datensatz zu berücksichtigen und damit die Kovarianz zwischen den Messgrößen X und den Zielgrößen Y zu maximieren. Das Ziel der PLS besteht somit darin, die Varianzen in den Ursprungsdaten bestmöglich zu erklären und gleichzeitig eine optimale Beziehung zwischen X und Y zu finden [53, 57, 59].

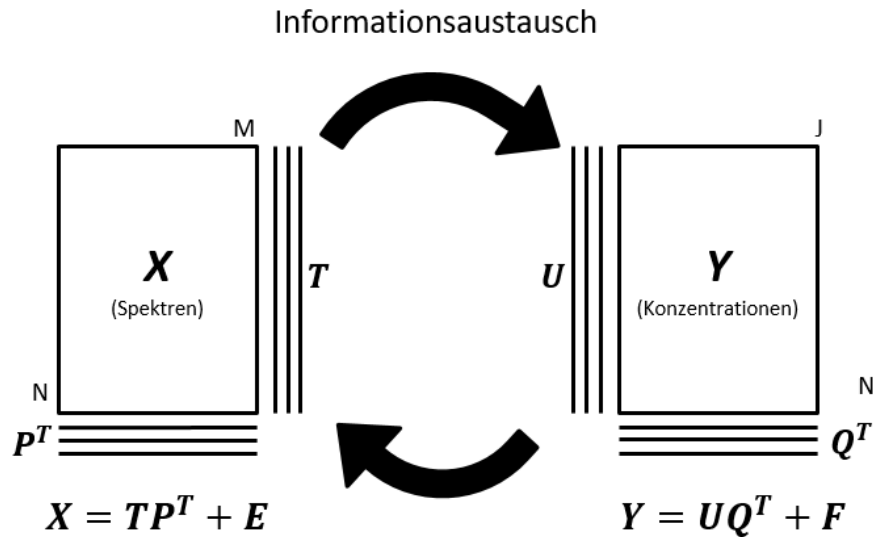


Abbildung 11: Schematische Darstellung des PLS-Modells in Anlehnung an Kessler [53]

In der vorliegenden Dissertation werden ausschließlich Regressionsmodelle mit einer einzelnen Zielgröße entwickelt. In diesem Zusammenhang werden die Regressionsmodelle PLS-1-Modelle genannt und die Zielgrößenmatrix Y reduziert sich zum Vektor y . Im Vergleich zur Modellierung mit mehreren Zielgrößen vereinfacht sich der NIPALS Lösungsalgorithmus, da ausschließlich die Messdatenmatrix X einer vollständigen Hauptachsentransformation unterzogen wird und keine iterative Berechnung Hauptkomponenten erfolgen muss [53]. Für die Bestimmung des PLS-Modells wird zunächst die maximale Anzahl an Hauptkomponenten mit A_{\max} definiert. Weiterhin werden die Berechnungsgrößen indiziert. Bei der Berechnung der ersten Hauptkomponente wird die Laufvariable a zu eins gesetzt [53].

$$a = 1 \qquad X_a = X \qquad y_a = y$$

Anders als bei der Hauptkomponentenanalyse wird bei der Berechnung des PLS-Modells als erste Schätzung für die Scores t_a nicht die Spalte in X mit der größten Varianz gewählt, sondern der Zielgrößenvektor y_a . Somit erfolgt bereits im ersten Berechnungsschritt eine direkte Verknüpfung der Datensets durch die Regression der X_a -Daten auf den y_a -Vektor. Hierbei wird der Fehler E minimiert, während die Kovarianz zwischen $X_a w_a$ und y_a maximiert wird. Es ergibt

sich ein sogenanntes lokales Modell mit den gewichteten Loadings w_a (Gl. 47). Zur Lösung der Gleichung wird die Methode der kleinsten Quadrate angewandt. An dieser Stelle gilt es, zwischen den gewichteten W -Loadings und den P -Loadings zu unterscheiden. Die P -Loadings beschreiben analog zur PCA den Zusammenhang zwischen den Messdaten X und den T -Scores. In den W -Loadings wird die Beziehung zwischen den X - und y -Daten dargestellt. Die P - und W -Loadings sind identisch, sofern die Struktur der Varianzen in X und y gleichgeartet sind. Können Unterschiede in den P - und W -Loadings beobachtet werden, so resultiert dies aus einem Einfluss der y -Daten auf die Hauptachsentransformation der X -Daten. Je größer der Einfluss durch y ist, desto stärker sind die Differenzen. Die W -Loadings werden deshalb auch als gekippte bzw. rotierte P -Loadings verstanden. In der Regel unterscheiden sich die Loadings nur geringfügig [53, 59, 60].

$$X_a = y_a w_a^T + E \quad \text{Lösung: } w_a = \frac{x_a^T y_a}{\sqrt{(x_a^T y_a)(x_a^T y_a)^T}} \quad (47)$$

Mit Hilfe der gewichteten Loadings werden nun die Scores t_a der entsprechenden Hauptkomponente berechnet. Hierzu werden die X_a -Daten nach Gleichung 48 auf die w_a -Loadings abgebildet [57].

$$X_a = t_a w_a^T + E \quad \text{Lösung: } t_a = \frac{x_a w_a}{w_a^T w_a} \quad (48)$$

Mit den bekannten Scores aus t_a können die p_a -Loadings bestimmt werden (Gl. 49). Dazu werden die X -Daten auf die Scores t_a regressiert.

$$X_a = t_a p_a^T + E \quad \text{Lösung: } p_a = \frac{x_a^T t_a}{t_a^T t_a} \quad (49)$$

Im folgenden Schritt werden die Scores t_a verwendet, um die Informationen von der X -Seite auf die y -Seite zu übertragen. Hieraus ergeben sich die q_a -Loadings, welche häufig als chemische Loadings bezeichnet werden, da die Zielgrößen in der Regel chemischer Natur sind (Gl. 50) [53].

$$y_a = t_a q_a + f \quad \text{Lösung: } q_a = \frac{t_a^T y_a}{t_a^T t_a} \quad (50)$$

Somit ist die erste Hauptkomponente vollständig bestimmt. Die Information, die mit dieser Hauptkomponente bereits erklärt wurde, wird nun aus den X - und y -Daten nach Gleichung 51 entfernt.

$$X_{a+1} = X_a - t_a p_a^T \quad \text{und} \quad y_{a+1} = y_a - q_a t_a \quad (51)$$

Nun wird der Index entsprechend um eins erhöht ($a=a+1$) und die Schritte in den Gleichungen 47 bis 51 für die nächste Hauptkomponente wiederholt.

Ist die maximale Anzahl von Hauptkomponenten erreicht ($a=A_{\max}$), werden die Restvarianzen von X und y nach Gleichung 52 definiert. Diese stellen die nicht erklärte Varianz dar, welche nach Abzug der Informationen der letzten berechneten Hauptkomponente verbleibt und über die Residuen dargestellt wird.

$$E = E_{A_{\max}+1} \quad \text{und} \quad f = y_{A_{\max}+1} \quad (52)$$

Unter Verwendung der berechneten Matrizen lässt sich nun ein Regressionsansatz entsprechend Gleichung 53 für jede modellierte Komponente k formulieren. Die Regressionskoeffizienten b und der Offset b_0 werden aus den Loadings der jeweiligen X - und y -Daten berechnet. Zusätzlich wird der Mittelwert der Zielgrößen \bar{y} und die Spaltenmittelwerte der Messdatenmatrix \bar{x} verwendet (Gl. 54) [53, 61, 62].

$$y_{k,i} = b_0 + x_i^T b \quad (53)$$

$$b = W(P^T W)^{-1} q \quad \text{und} \quad b_0 = \bar{y} - \bar{x}^T b \quad (54)$$

Nach vollständiger Modellentwicklung, also der Bestimmung von b und b_0 , kann die Zielgröße $y_{k,i}$ eines Objektes i durch Vorgabe der Messwerte x_i^T berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit sind die Zielgrößen die Konzentration $y(k)$ von Hydrogensulfit bzw. Sulfit. Als Messgrößen werden die zugehörigen Extinktionsspektren genutzt. Für die Modellbildung wird das kommerzielle Programm Unscrambler X der Firma Camo verwendet.

2.4.3 Validierung

Für die Entwicklung eines vertrauenswürdigen Regressionsmodells ist es notwendig, zu überprüfen, wie gut das Modell den Zusammenhang zwischen Mess- und Zielgröße beschreibt. Zusätzlich müssen die Genauigkeit der Vorhersage und die Grenzen des Modells bewertet werden. Im Folgenden werden geeignete Güteparameter vorgestellt, welche zur Validierung der Modelle in der vorliegenden Arbeit eingesetzt werden.

Im ersten Schritt nach der Modellbildung gilt es zu prüfen, ob das Regressionsmodell die ursprünglichen Datensätze erfolgreich im neuen Datenraum darstellen kann. Hierzu eignet sich die erklärte Varianz eines Datensatzes. Diese resultiert aus der Gesamtvarianz $s^2(\text{ges})$. Die Gesamtvarianz beschreibt die Streuung der Datenpunkte um den Datenschwerpunkt und berechnet sich demnach aus der Summe der Abstände zum Gesamtmittelwert \bar{x}_{ges} . Konkret wird also für jede Variable eines Objektes die Differenz zum Gesamtmittelwert gebildet und anschließend quadriert. Die Summe der Quadrate wird dann durch das Produkt aus der Anzahl der Objekte N und der Anzahl der gemessenen Variablen M dividiert. Für einen mittenzentrierten Datensatz ist der Gesamtmittelwert gleich Null, da der Schwerpunkt der Daten im Ursprung liegt. Die Gesamtvarianz für den Datensatz \mathbf{X} ergibt sich demnach entsprechend Gleichung 55. Die Berechnung für die Zielgröße y erfolgt in analoger Weise.

$$s(\text{ges})^2 = \frac{1}{M \cdot N} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (x_{m,n} - \bar{x}_{\text{ges}})^2 \quad (55)$$

Für die Bestimmung der erklärten Varianz muss zuerst die Restvarianz berechnet werden. Diese ergibt sich aus den Residuen des jeweiligen Datensatzes \mathbf{E} oder \mathbf{f} , analog zur Berechnungsvorschrift in Gleichung 55. Die erklärte Varianz resultiert aus der Differenzbildung von Gesamtvarianz und Restvarianz. Üblicherweise wird die erklärte Varianz als relativer Anteil ausgedrückt, sodass die Differenz auf die Gesamtvarianz bezogen wird. Auf Basis dieses Vorgehens lässt sich die erklärte Varianz in Abhängigkeit der Anzahl verwendeter Hauptkomponenten im Modell formulieren. Soll die erklärte Varianz pro Hauptkomponente berechnet werden, können die Varianzen vor und nach Einführung der jeweiligen Hauptkomponente verglichen werden. Erklärt beispielsweise ein Regressionsmodell mit zwei Hauptkomponenten eine Varianz von 97 % in den \mathbf{X} -Daten und ein Modell mit einer Hauptkomponente 90 %, sind die verbleibenden 7 % Differenz auf die zweite Komponente zurückzuführen

Hieraus resultiert die Fragestellung nach der optimalen Anzahl von Hauptkomponenten, die zur Modellierung verwendet werden. Zur Klärung der Frage kann der Vorhersagefehler genutzt werden, der sich aus dem Modellfehler und dem Schätzfehler zusammensetzt. Der Modellfehler ergibt sich aus einer ungenügenden Beschreibung der Varianz in den Ursprungsdaten. Werden zu wenige Hauptkomponenten genutzt, wird ein Teil der in den Originaldaten enthaltenen Informationen über die Beziehung zwischen gemessenen Daten und Zielgrößen vernachlässigt. Die Güte der Regression und damit die Vorhersagegenauigkeit für die Zielgröße nehmen ab, während der Modellfehler zunimmt. Dieses Phänomen wird typischerweise als „Underfitting“ bezeichnet und nimmt mit zunehmender Anzahl an Hauptkomponenten ab. Werden hingegen

zu viele Hauptkomponenten verwendet, versucht das Modell, die Varianz der Ursprungsdaten inklusive des Rauschens zu beschreiben. Die Berücksichtigung des Rauschens als zufällige Größe führt hierbei zu einer Abnahme der Vorhersagegenauigkeit. Zusätzlich werden nicht signifikante Informationen über die Beziehung zwischen Ausgangs- und Zielgrößen im Modell einbezogen. Dieser Schätzfehler nimmt mit der Anzahl verwendeter Hauptkomponenten zu. Der Zusammenhang wird allgemein als „Overfitting“ bezeichnet. Abbildung 12 zeigt exemplarisch die beschriebenen Fehler. Es wird deutlich, dass sich der Modellfehler und der Schätzfehler zum Vorhersagefehler addieren. Durch eine geeignete Wahl in der Anzahl von Hauptkomponenten kann ein Minimum im Vorhersagefehler erreicht werden, bei welchem das optimale Modell liegt.

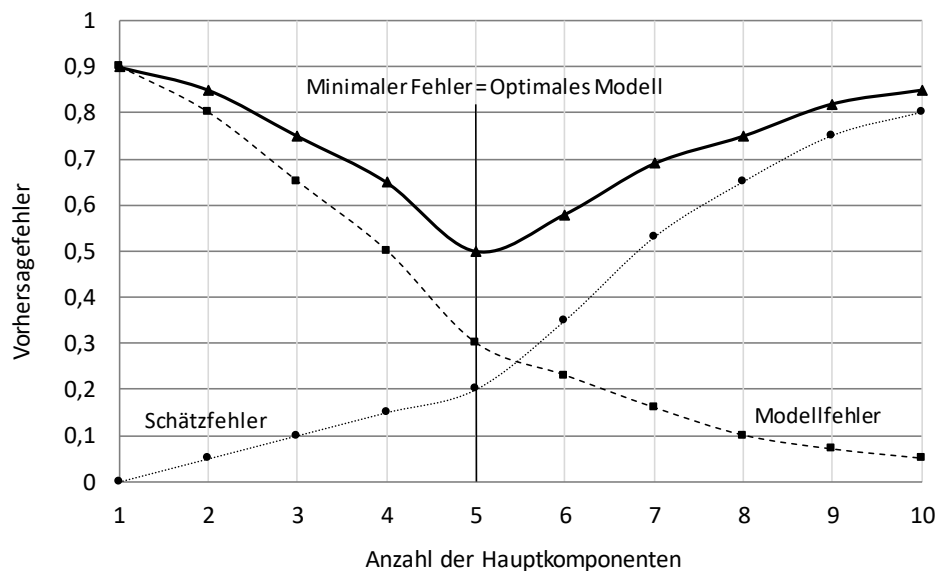


Abbildung 12: Schätz- und Modellfehler in Abhängigkeit der Anzahl verwendeter Hauptkomponenten

Um die Vorhersagegenauigkeit des Regressionsmodells zu bewerten, kann der mittlere Fehler (root mean square error, RMSE) genutzt werden. Zur Berechnung des mittleren Fehlers wird für jede Schwefelkomponente k die Summe der Fehlerquadrate über alle Objekte N zwischen den vorhergesagten Werten $\hat{y}_{i,k}$ aus der Regressionsgleichung und den Referenzwerten aus den Ursprungsdaten $y_{i,k}$ gebildet. Diese Fehlerquadratsumme wird als PRESS(k) (Predicted Residual Sum of Squares) bezeichnet (Gl. 56). Hieraus ergibt sich der mittlere Fehler RMSE(k) nach Gleichung 57.

$$PRESS(k) = \sum_{i=1}^N (y_{k,i} - \hat{y}_{k,i})^2 \quad (56)$$

$$RMSE(k) = \sqrt{\frac{PRESS}{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{k,i} - \hat{y}_{k,i})^2}{N}} \quad (57)$$

Üblicherweise wird der mittlere Fehler abhängig vom Validierungsverfahren formuliert. In der vorliegenden Arbeit wird zur Validierung der Modelle eine vollständige Kreuzvalidierung durchgeführt. Es werden nacheinander alle Objekte des Datensatzes einzeln in der Modellerstellung ausgelassen und die Konzentration des Objektes vorhergesagt (leave-one-out). Mit den so vorhergesagten Konzentrationen wird anschließend der mittlere Fehler berechnet. Bei der Verwendung der Kreuzvalidierung wird der mittlere Fehler um CV für Cross Validation (RMSECV(k)) ergänzt.

In einem letzten Schritt können mit den Regressionsmodellen die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen $c_{LOD}(k)$ und $c_{LOQ}(k)$ berechnet werden (Gl. 58, 59). Die Grenzen beschreiben die minimale Konzentration, ab welcher eine Komponente nachgewiesen bzw. quantifiziert werden kann. Die Berechnung erfolgt in Anlehnung an die DIN32645 nach der Kalibriergeradenmethode. Als Kalibriergerade wird hier die Auftragung der durch das Regressionsmodell vorhergesagten Konzentration gegenüber den experimentellen Referenzkonzentrationen gewählt. Es ergeben sich die Ausdrücke nach Gleichungen 58 und 59 unter Verwendung der Fehlerquadratsumme (PRESS) [63]. Hierin ist $s_{y,x}$ die Reststandardabweichung der vorhergesagten Konzentrationen (Gl. 60), \bar{y}_k der Mittelwert aller Referenzkonzentrationen, e die Steigung der Kalibriergeraden, und Q_x die Summe der Abweichungsquadrate der Referenzkonzentrationen (Gl. 61). Das Quantil der t-Verteilung bei einseitigem (α) bzw. zweiseitigem ($\alpha/2$) Vertrauensbereich wird mit t_{N-2} ausgedrückt und so gewählt, dass die Wahrscheinlichkeit, eine Konzentration oberhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze zu wählen, obwohl die wahre Konzentration unterhalb liegt, bei 5 % liegt (Fehler 1. Art). Für die Anzahl der Messungen m_{UV} der Proben wird die Anzahl gemessener UV-Spektren pro Probe definiert ($m_{UV}=5$). Der Kehrwert der relativen Ergebnisunsicherheit wird mit k bezeichnet und zum üblichen Wert $k=3$ gesetzt.

$$c_{LOD}(k) = \frac{s_{y,x}}{e} \cdot t_{N-2,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_{UV}} + \frac{1}{N} + \frac{\bar{y}_k^2}{Q_x}} \quad (58)$$

$$c_{LOQ}(k) = k \cdot \frac{s_{y,x}}{e} \cdot t_{N-2,\frac{\alpha}{2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{m_{UV}} + \frac{1}{N} + \frac{(k \cdot c_{LOD,k} - \bar{y}_k)^2}{Q_x}} \quad (59)$$

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{PRESS}{N-2}} \quad (60)$$

$$Q_x = \sum_{i=1}^N (y_{i,k} - \bar{y}_k) \quad (61)$$

Insbesondere mit der Nachweis- und Bestimmungsgrenze können die Regressionsmodelle im Hinblick auf den Anwendungsfall bewertet werden. So kann durch einen Vergleich des aktuellen Überschusses an Schwefel(IV) mit dem minimalen Überschuss, welcher mit Hilfe des Messverfahrens detektiert werden kann, das Optimierungspotential ermittelt werden.

3 Experimentelles Vorgehen

Das folgende Kapitel beschreibt das experimentelle Vorgehen dieser Arbeit. Hierzu wird im ersten Teil die Versuchsanlage zur spektroskopischen Untersuchung von Elektrolytlösungen vorgestellt. Anschließend wird die Durchführung der Experimente und die zugehörige Auswertung erörtert. Hierbei wird zwischen Kalibriermessungen und Modellierungsversuchen unterschieden. Mit Hilfe der Kalibrierungen sollen Extinktionskoeffizienten ionischer Spezies ermittelt werden. Die Modellierungsversuche dienen zur Gewinnung der experimentellen Datengrundlage für die Validierung des thermodynamischen Modells und die Entwicklung der Regressionsmodelle. Abschließend werden die Fehlergrößen diskutiert.

3.1 Experimenteller Aufbau

Für die UV-spektroskopische Untersuchung der wässrigen Elektrolytlösungen wurde der in Abbildung 13 dargestellte experimentelle Aufbau verwendet.

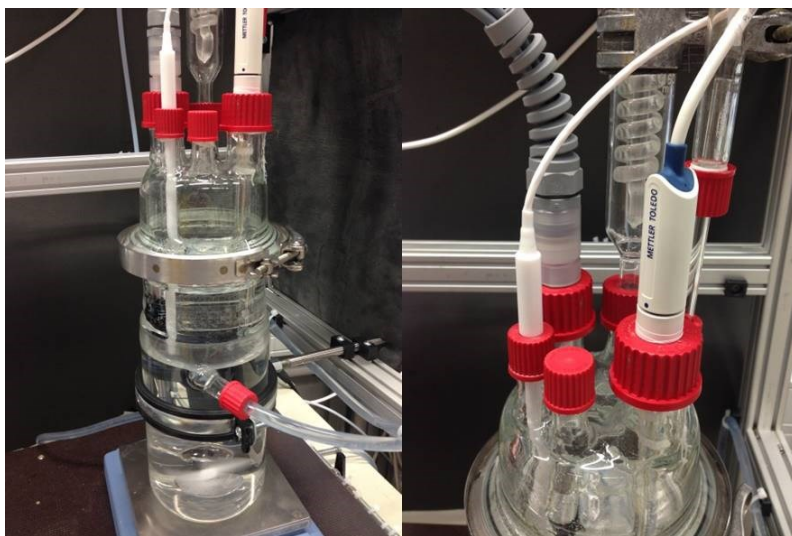


Abbildung 13: Messapparatur

Im Kern besteht der Aufbau aus einem Doppelmantelbehälter aus Glas. Der Doppelmantel ist hierbei mit einem Kälte-Umwälzthermostaten (Julabo, F25ME) gekoppelt, sodass die Elektrolytlösungen bei einer konstanten Temperatur ($\pm 0,1$ °C) untersucht werden können. Zur Messung der Temperatur wird ein Teflon ummanteltes Widerstandsthermometer (Bola, PT100) eingesetzt. Über einen Planflansch wird der Behälter luftdicht mit einem Glasdeckel verschlossen. Dieser enthält mehrere Zu- und Ausgänge für die Installation der Messsonden und der Peripherie. Hierzu gehört ein verschließbarer Probenzugang, welcher die Zugabe von Analytproben während des Experiments ermöglicht. Des Weiteren ist ein Stickstoffzugang und -ausgang enthalten. Durch den Stickstoffzugang kann Stickstoff aus der Ringleitung der Universität über eine Gasfritte direkt in die Versuchslösung eingeleitet werden. Somit wird sichergestellt, dass bei Öffnung des Probenzugangs ein Eintrag von atmosphärischen Gasen wie Sauerstoff oder Kohlendioxid vermieden wird. Am Stickstoffausgang ist ein auf 10 °C gekühlter Dimrothkühler installiert. Dieser verhindert, dass signifikante Mengen an Wasser mit dem Stickstoffstrom ausgetragen werden.

Zur Aufnahme der UV-Spektren ist eine Ganz-Quarz-Tauchsonde (Hellma, Excalibur) mit konstanter optischer Weglänge von $d=20$ mm oder $d=2$ mm im Aufbau installiert. Die Sonde ist mit Lichtwellenleitern über einen Fiber Optic Coupler (Agilent) mit einem UV-Vis-Spektrometer (Agilent, Cary 60 UV-Vis) verbunden. Der optische Coupler dient hierbei zur Umlenkung der Strahlung des Spektrometers aus der Probenkammer in die Lichtwellenleiter der Sonde. Das UV-Vis-Spektrometer ermöglicht die Aufnahme von Extinktionsspektren in einem Wellenlängenbereich von 190 nm bis 1100 nm mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ nm. Als Lichtquelle wird eine Xenon-Blitzlampe mit 80 Hz und einer variablen Scangeschwindigkeit von bis zu 24000 nm/min verwendet. Das breitbandige Spektrum der Xenon-Lampe wird mit Hilfe eines Czerny-Turner-Monochromators mit konstanter spektraler Bandbreite von 1,5 nm in diskrete Wellenlängen geteilt. Dadurch wird es ermöglicht, das Licht bei genau bekannten einzelnen Wellenlängen zu beobachten. Um während der Messung Schwankungen der Intensität der Xenon-Blitzlampe zu kompensieren, verfügt das Spektrometer über zwei Si-Detektoren zur simultanen Aufnahme eines Proben- und eines Referenzspektrums. Im Referenzspektrum werden die Fluktuationen der Lampenintensität erfasst und anschließend aus dem Probenspektrum subtrahiert.

Um den Einfluss der Bauteile der optischen Messstrecke auf die spektroskopischen Messungen zu überprüfen, wurde eine Reihe von Anlagenkennlinien vermessen. In diesen wurden die Bestandteile der Messstrecke nacheinander in den Aufbau integriert und es wurde jeweils ein Ex-

tinktionsspektrum detektiert. Somit lassen sich die gemessenen Extinktionsanteile den jeweiligen Bauteilen zuordnen und die Bauteile der Messstrecke mit einem dominanten Einfluss identifizieren. Abbildung 14 zeigt die Spektren im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 300 nm für eine Messung mit leerer Küvettenmesszelle in der Probenkammer (Blindmessung), mit Fiber Optic Coupler im Kurzschluss und mit angeschlossener Tauchsonde. Zusätzlich ist ein Vergleich von Tauchsonden mit unterschiedlicher Länge der Lichtwellenleiter von 1 m und 2 m dargestellt. Es zeigt sich an der Blindmessung, dass das Spektrometer nur eine geringe Absorption aufweist. Sobald der Fiber Optic Coupler in die Messstrecke integriert wird, nimmt die Extinktion signifikant auf $E_{300\text{nm}}=0,62$ zu. Es ist anzunehmen, dass bei der Umlenkung der elektromagnetischen Strahlung in die Anschlüsse der Lichtwellenleiter ein Teil der Strahlung verloren geht. Eine weitere deutliche Zunahme der Anlagenextinktion erfolgt durch die Implementierung der Tauchsonde. Die Extinktion steigt auf $E_{300\text{nm}}=0,95$, sodass hier Intensitätsverluste innerhalb der Lichtwellenleiter bzw. des Sondenkörpers naheliegen. Ein Vergleich der Spektren unter Verwendung von Lichtwellenleitern mit 1 m bzw. 2 m Länge verdeutlicht, dass eine klare Unterscheidung des Einflusses der beiden Komponenten ausschließlich bei niedrigen Wellenlängen möglich ist. Dort erkennt man eine Zunahme der Extinktion mit Verlängerung der Lichtwellenleiter. Diese geringe Abhängigkeit von der Länge der Lichtwellenleiter lässt vermuten, dass der größte Anteil des Intensitätsverlustes durch den Sondenkörper erfolgt. Um die Extinktion der Messkette selbst möglichst gering zu halten, wurden die Messungen in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich mit der Tauchsonde mit 1 m langen Lichtwellenleitern durchgeführt.

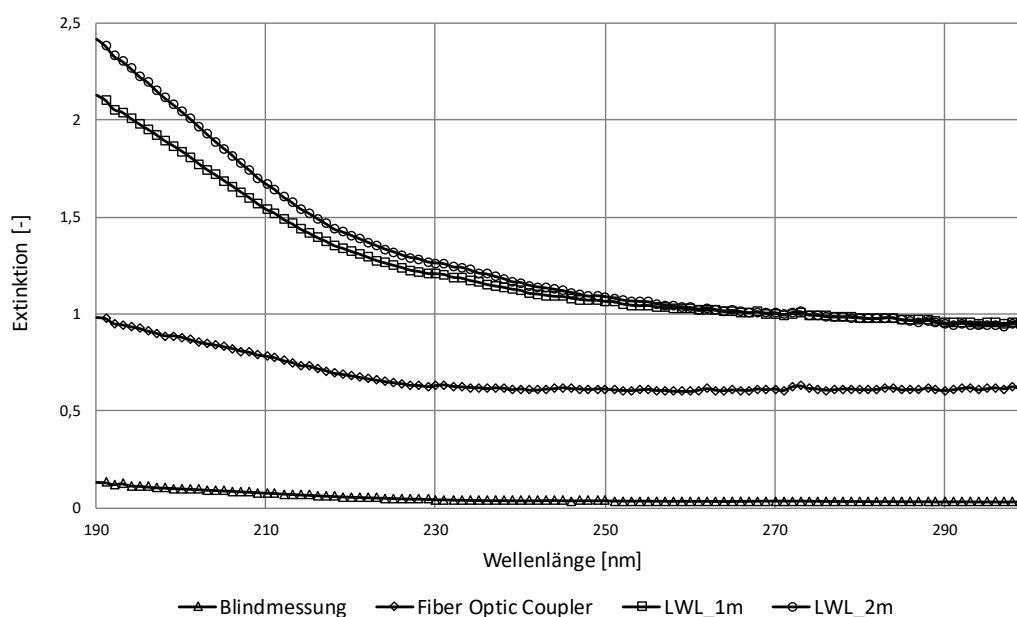


Abbildung 14: Anlagenkennlinien der optischen Messstrecke

Neben der Aufnahme von UV-Spektren wurde der pH-Wert mit einem pH-Meter der Firma Mettler Toledo (Seven2Go Pro) detektiert. Die Messung des pH-Wertes erfolgte in Abhängigkeit der vorliegenden Versuchslösung mit einer pH Elektrode für Reinstwasseranwendungen oder mit einer pH Elektrode für mittlere bis hohe Ionenkonzentrationen (Mettler Toledo, InLabPure Pro-ISM oder InLab Expert Pro-ISM). Beide Elektroden weisen eine Genauigkeit von $\pm 0,25$ pH-Einheiten auf. Der pH-Wert ist entsprechend Gleichung 62 als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität $a_{H^+}^{ivmL}$ definiert.

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+}^{ivmL}) \quad (62)$$

Die Spitze der Elektroden enthält eine 3-molare Kaliumchloridlösung, als sogenannter Innenelektrolyt, welcher von einer Glasmembran ummantelt ist. Bei einem Kontakt der zu vermessenen Lösung und der Glaselektrode stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Innenelektrolyt und Wasserstoffionenaktivität ein. Es entsteht eine messbare Differenzspannung U_{pH} auf Grund der sich bildenden elektrischen Potentialdifferenz. Für diese Spannung ergibt sich ein linearer Zusammenhang in Abhängigkeit des pH-Wertes nach Gleichung 63 mit den beiden temperaturabhängigen Parametern a_{pH} und b_{pH} [8, 64].

$$U_{pH} = a_{pH} \cdot pH + b_{pH} \quad (63)$$

Für die Ermittlung der Parameter wird die pH-Elektrode in Standardpufferlösungen kalibriert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine 3-Punkt-Kalibration bei pH-Werten von 4,01, 7,0 und 10 durchgeführt.

3.2 Versuchsdurchführung

Im folgenden Abschnitt werden die Versuchsdurchführen der Kalibriermessungen und Modellierungsversuche vorgestellt. In beiden Experimenten erfolgt die Detektion der UV-Spektren in einem Wellenlängenintervall von 190 bis 300 nm und einer Wellenlängenauflösung von 1 nm. Jeder Datenpunkt in einem Spektrum wird über eine Mittelungszeit von 1 s berechnet, sodass bei einer Frequenz der Blitzlampe von 80 Hz ein Mittelwert aus 80 Extinktionsmessungen gebildet wird. Zusätzlich werden für jeden Messpunkt fünf Spektren gemessen und anschließend gemittelt. Die in den Versuchen eingesetzten Salze und Lösungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Reinheit und Hersteller verwendeter Salze und Lösungen

Salz	Reinheit	Hersteller	Salz	Reinheit	Hersteller
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	>99 %	Sigma Aldrich	NaNO_3	99 %	Merck
Na_2SO_3	>98 %	Sigma Aldrich	NaF	>99 %	Sigma Aldrich
Na_2SO_4	99 %	Sigma Aldrich	NaI	>99 %	Sigma Aldrich
NaCl	99,5 %	Sigma Aldrich	NaCO_3	>99 %	Sigma Aldrich
KCl	>99 %	Sigma Aldrich	NaHCO_3	99 %	Sigma Aldrich
$\text{CaCl}_2(2\text{H}_2\text{O})$	>99 %	Sigma Aldrich	NH_4Cl	99,8 %	Merck
$\text{MgCl}_2(6\text{H}_2\text{O})$	>99 %	VWR	$\text{FeSO}_4(7\text{H}_2\text{O})$	99,5 %	Riedel
$\text{SrCl}_2(6\text{H}_2\text{O})$	99 %	Fluka	B(OH)_3	>99,5 %	Sigma Aldrich
NaBr	>99 %	Sigma Aldrich			
Lösung	Reinheit	Hersteller			
HCl	1,000M	Sigma Aldrich			
NaOH	1,000M	Sigma Aldrich			

Kalibriermessungen

Ziel der Kalibriermessungen ist die Bestimmung von Extinktionskoeffizienten. Hierfür wird zu Beginn Reinstwasser (Millipore, $18,2\text{M}\Omega\text{cm}$) über eine Mindestdauer von 4 h mit Stickstoff begast, um gelösten Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid zu entfernen. Anschließend wird eine gravimetrisch bestimmte Menge des Reinstwassers in den Versuchsraum des Doppelmantelbehälters gegeben. In Versuchsreihen mit Hintergrundelektrolyten folgt die Zugabe einer definierten Salzmenge des Hintergrundelektrolyten in die Lösung. Werden Komponenten kalibriert, welche in einem pH-Wert-abhängigen Gleichgewicht vorliegen, wird anschließend der pH-Wert angepasst. Hierfür wird Natronlauge oder Salzsäure verwendet. Nach Erreichen eines thermischen Gleichgewichts ($T=\text{const.}$) wird ein Basislinienspektrum vermessen. Im Anschluss wird eine definierte Menge des Analyten zur Versuchslösung gegeben und ein Rohspektrum detektiert. Die Zugabe des Analyten erfolgt entweder über eine direkte Zugabe der Salze oder über verdünnte, wässrige Analytlösungen. Durch den Einsatz von Analytlösungen lassen sich im Vergleich zu den Salzen geringere Konzentrationen realisieren. Mit der wiederholten Zugabe von Analyten wird die Konzentration kumulativ erhöht. Jede Messreihe enthält mindestens 15 Messpunkte bzw. Konzentrationsschritte. Während der Zugabe des Analyten über den Probenzugang wird zeitgleich der Stickstoffzu- und -ausgang geöffnet, um die Kontamination mit reaktiven Komponenten der Luft (CO_2 , O_2) zu verhindern. Neben den spektroskopischen Messungen wird der pH-Wert als Kontrollparameter über die gesamte Versuchsdauer detektiert. Somit ist es möglich, die Stabilität der Lösung und mögliche Einflüsse auf pH-Wert abhängige Dissoziationsgleichgewichte aufzudecken.

Modellierungsversuche

In den Modellierungsversuchen wird die Datengrundlage für die Validierung des thermodynamischen Modells und für die Entwicklung der Regressionsmodelle geschaffen. Es werden konstante Konzentrationen von Schwefel(IV) bei schrittweise veränderten pH-Werten im Bereich von $\text{pH} = 4,5 - 10$ untersucht. Dabei wird das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefel(IV) schrittweise von Hydrogensulfit bis zum Sulfit verlagert.

Die ersten Schritte der Modellierungsversuche verlaufen analog zu den Kalibriermessungen. Es wird Reinstwasser (Millipore, $18,2\text{M}\Omega\text{cm}$) über eine Mindestdauer von 4 h mit Stickstoff begast. Im Anschluss wird eine definierte Masse des Wassers in den Doppelmantelbehälter gegeben. Sollen Hintergrundelektrolyte berücksichtigt werden, erfolgt nun die Zugabe einer definierten Menge zur Lösung. Bei Erreichen einer konstanten Versuchstemperatur wird der pH-Wert der Lösung auf $\text{pH}=4,5$ reduziert und ein Basislinienspektrum detektiert. Die pH-Wert-Anpassung erfolgt mit Salzsäure. Anschließend wird eine definierte Schwefel(IV)-Konzentration durch Zugabe einer eingewogenen Menge Natriummetabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) eingestellt und ein erstes Rohspektrum spektroskopisch vermessen. Es folgt eine schrittweise Erhöhung des pH-Wertes durch Dosierung von Natronlauge bis $\text{pH}>10$ erreicht wird. Bei jedem Schritt werden ein weiteres Rohspektrum und der pH-Wert aufgenommen.

3.3 Versuchsauswertung

Konzentrationsberechnung

Für die Auswertung der Experimente werden zunächst die Konzentrationen der Hintergrundelektrolyte und Analyten bestimmt. Die Molalität einer Komponente $b(k)$ berechnet sich hierbei nach den Gleichungen 64 und 65. Erstere beschreibt die Zugabe der Komponenten in Salzform. Wird zur Einstellung der Konzentration eine Analytlösung verwendet, ist Gleichung 65 zu verwenden. In den Gleichungen bezeichnen $m_{\text{Sa}}(k)$ und $m_{\text{Al}}(k)$ die eingewogenen Massen des Salzes oder der Analytlösung im jeweiligen Messpunkt. Über $m(\text{H}_2\text{O})$ wird die eingewogene Menge des Wassers für die Versuchslösung definiert. Die molare Masse des Analyten wird durch $M(k)$ beschrieben. Bei der Berechnung auf Basis einer Analytlösung werden zusätzlich die spezifische Partialstoffmenge $q_{\text{Al}}(k)$ (Gl. 66) und der Massenbruch des Wassers der Analytlösung $w_{\text{Al}}(\text{H}_2\text{O})$ (Gl. 67) benötigt. Zu deren Berechnung werden die eingewogenen Massen $m_{\text{Al},0}(k)$ bei der Herstellung der Analytlösung verwendet. Werden handelsübliche Lösungen wie HCl oder NaOH vermessen kann die spezifische Partialstoffmenge auch über die Molarität

$c(k)$ und die Dichte ρ_k der Lösung berechnet werden. Zur Berücksichtigung der stöchiometrischen Zusammensetzung des Salzes wird der stöchiometrische Faktor f eingeführt. Erfolgt eine kumulative Zugabe von Analyten, ist für jeden Messpunkt die Konzentration bzw. Molalität im vorangegangenen Schritt zu berücksichtigen. Die kumulative Molalität $b_{\text{kum},z}(k)$ berechnet sich dann aus der Zunahme der Molalität $b_z(k)$ im Messpunkt z , welche mit den Gleichungen 64 und 65 berechnet werden und der Molalität im vorherigen Messpunkt $b_{\text{kum},z-1}(k)$ (Gl. 68).

$$b(k) = \frac{m_{\text{Sa}}(k) \cdot f}{M(k) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \quad (64)$$

$$b(k) = \frac{m_{\text{Al}}(k) \cdot q_{\text{Al}}}{m(\text{H}_2\text{O}) + m_{\text{Al}}(k) \cdot w_{\text{Al}}(\text{H}_2\text{O})} \quad (65)$$

$$q_{\text{Al}}(k) = \frac{m_{\text{Al},0}(k) \cdot f}{(m_{\text{Al},0}(\text{H}_2\text{O}) + m_{\text{Al},0}(k)) \cdot M_k} = \frac{c(k)}{\rho_k} \quad (66)$$

$$w_{\text{Al}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{Al},0}(\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{Al},0}(\text{H}_2\text{O}) + m_{\text{Al},0}(k)} \quad (67)$$

$$b_{\text{kum},z}(k) = b_z(k) + b_{\text{kum},z-1}(k) \quad (68)$$

Für die Ermittlung von Extinktionskoeffizienten muss das Konzentrationsmaß auf die Molarität $c(k)$ umgerechnet werden. Hierzu werden die berechneten Molalitäten in jedem Messpunkt sowie die Dichte ρ_{Vl} der Versuchslösung und der Massenbruch des Wassers $w_{\text{Vl}}(\text{H}_2\text{O})$ genutzt (Gl. 69, 70). Für die Berechnung des Massenbruchs wird ausschließlich die Masse des Hintergrundelektrolyten berücksichtigt, da alle weiteren Komponenten wegen der geringen Mengen zu vernachlässigen sind. Die in dieser Arbeit verwendeten Dichten wurden aus dem Sammelwerk „Handbook of Chemistry and Physics“ entnommen [65]. Änderungen der Dichte oder des Massenbruches innerhalb einer Versuchsreihe werden auf Grund der engliegenden Konzentrationsbereiche vernachlässigt.

$$c(k) = b(k) \cdot \rho_{\text{Vl}} \cdot w_{\text{Vl}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (69)$$

$$w_{\text{Vl}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{HE})} \quad (70)$$

Auswertung der Spektren

Im Anschluss an die Konzentrationsberechnung werden die spektroskopischen Daten ausgewertet. Zu Beginn wird die Messgrenze des Spektrometers eingeführt. Extinktionswerte größer

$E=3$ können auf Grund der geringen Intensität der elektromagnetischen Strahlung am Detektor und des daraus resultierenden erhöhten Einflusses von Streu- und Falschlicht nicht verwendet werden. Die so entstehende obere Messgrenze wird auf die Rohspektren angewendet. Datenpunkte oberhalb des Grenzwertes werden ausgeschlossen (Abbildung 15). Anschließend werden durch den Abzug des Basislinienspektrums von den Rohspektren die Differenzspektren gebildet. Das Basislinienspektrum beinhaltet die Extinktionsanteile der optischen Messstrecke, des Reinstwassers und der Hintergrundelektrolyte, sodass in den Differenzspektren nur noch die Extinktionen des Analyten enthalten sind. Es resultiert eine Schar von Differenzspektren. Abbildung 16 zeigt die Differenzspektren eines typischen Modellierungsversuches bei einer Schwefel(IV)-Molarität von $c(\text{S(IV)})=0,1 \text{ mmol/l}$.

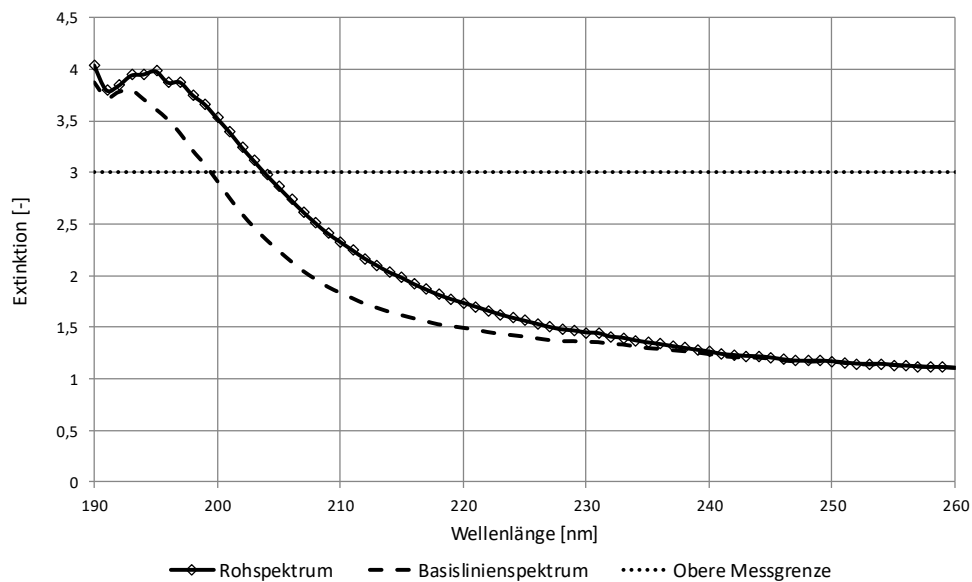


Abbildung 15: Roh- und Basislinienspektrum mit Darstellung der oberen Messgrenze

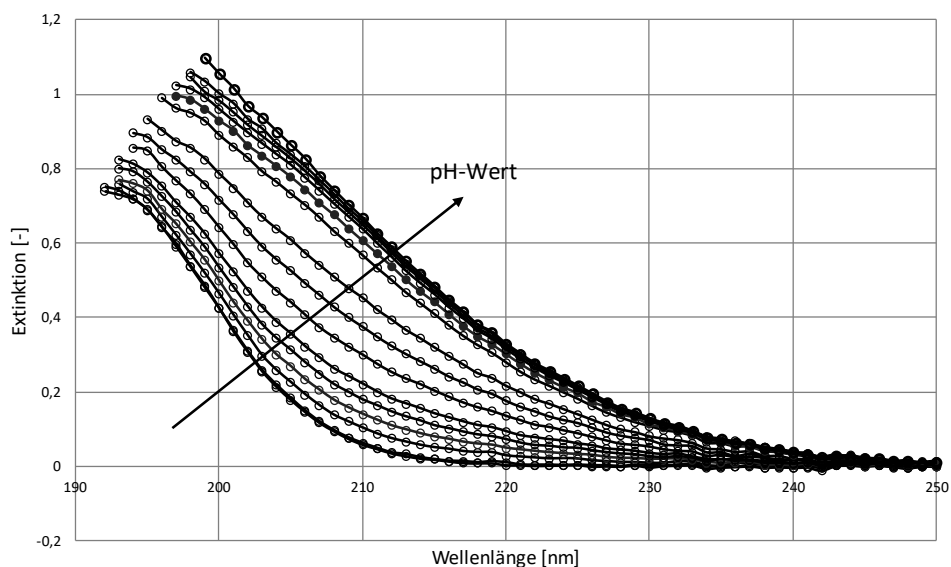


Abbildung 16: Rohspektren im System $\text{H}_2\text{O}/\text{S(IV)}(0,1\text{mM})$

Für die Auswertung der Kalibriermessungen müssen zusätzlich die Datenpunkte identifiziert werden, die durch das Signalrauschen unbeeinflusst sind. Dafür wird die Bestimmungsgrenze vereinbart, die in Anlehnung an die DIN 32645 [63] die Signalstärke begrenzt, ab der eine quantitative Auswertung eines Datenpunktes sinnvoll ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Bestimmungsgrenze auf den Wert der 10-fachen Standardabweichung festgelegt. Die Standardabweichung wird aus der Schwankung des Messsignals um den Sollwert Null ermittelt. Dies erfolgt in einem absorptionsfreien Spektralbereich einer Breite von 20 nm. Für die Kalibriermessung werden ausschließlich Datenpunkte mit Extinktionswerten oberhalb der Bestimmungsgrenze verwendet (Abbildung 17). Die Differenzspektren in Kalibrierversuchen sind somit entsprechend Abbildung 18 über diese untere Messgrenze zu kleinen Werten hin limitiert.

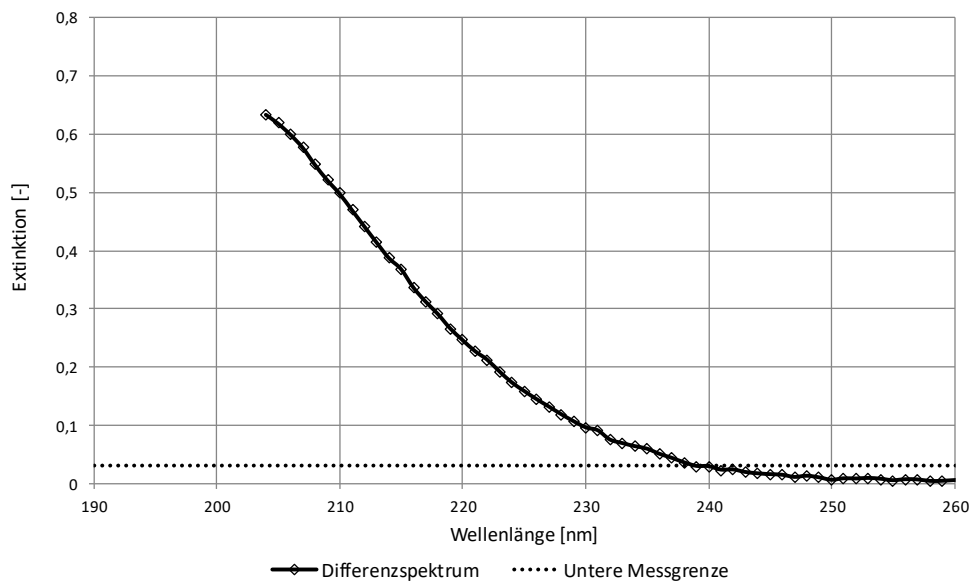


Abbildung 17: Differenzspektrum mit Darstellung der Bestimmungsgrenze

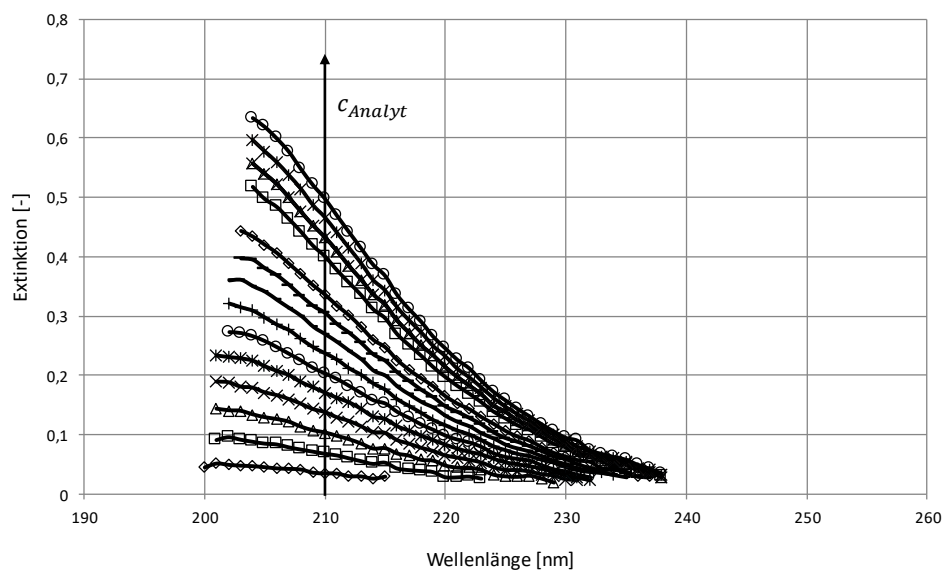


Abbildung 18: Differenzspektren einer Kalibrierung von Sulfit bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen und einer Temperatur von $T=25\text{ °C}$

Bestimmung von Extinktionskoeffizienten

Auf Basis der Differenzspektren der Kalibriermessungen können die Extinktionskoeffizienten bestimmt werden. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ist die Extinktion bei einer konstanten Wellenlänge linear abhängig von der Konzentration. Somit lassen sich die Extinktionskoeffizienten ε durch Anwendung einer linearen Regression aus der Steigung berechnen (Abbildung 19). Die Steigung entspricht dem Produkt aus optischer Weglänge und dem Extinktionskoeffizienten, sodass durch die im Experiment verwendete optische Weglänge dividiert werden muss.

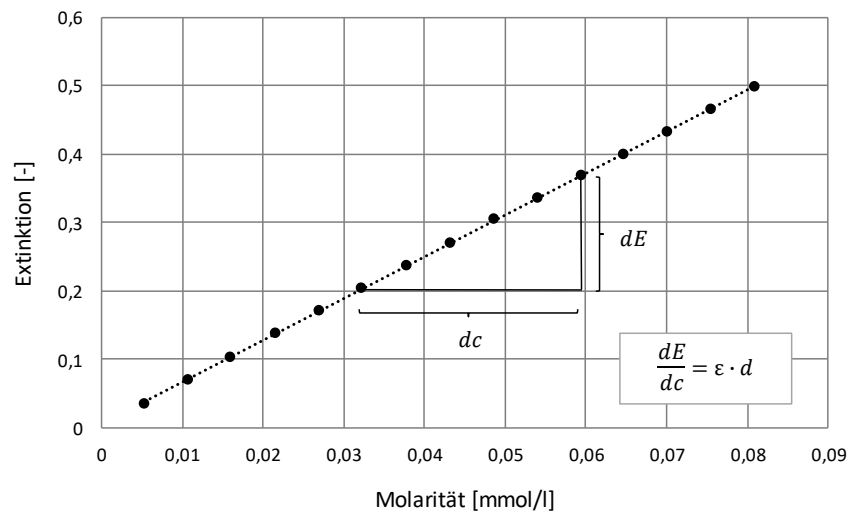


Abbildung 19: Lineare Regression der Extinktionen von Sulfid bei $\lambda=210$ nm und 25 °C

Es bleibt zu beachten, dass auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion die Messgrenzen und somit der auswertbare Spektralbereich in jedem Messpunkt variieren. Somit verändert sich insbesondere in der Nähe der Messgrenzen die verfügbare Anzahl an Messpunkten für die lineare Regression. Um eine möglichst fundierte Datenbasis bei der Bestimmung von Extinktionskoeffizienten zu gewährleisten, werden ausschließlich Regressionen mit mindestens sechs Messpunkten durchgeführt. Insgesamt ergibt sich für jede Spezies in Abhängigkeit der maximal vermessenen Konzentration ein spezifischer Wellenlängenbereich, in welchem Extinktionskoeffizienten gewonnen werden können.

3.4 Fehlerdiskussion

Zur Einschätzung der Qualität der ermittelten Messdaten ist es notwendig, die Fehler der eingesetzten Messgeräte und daraus resultierend die Fehler in den Ergebnissen zu quantifizieren. Fehler werden dabei allgemein in systematische und statistische Messfehler unterteilt.

3.4.1 Systematische Fehler

Systematische Fehler führen zu einer konstanten Messung zu hoher oder niedriger Werte und sind somit auch durch Mehrfachmessungen nicht zu eliminieren. Diese Fehler lassen sich durch sorgfältige Versuchsdurchführungen und eine regelmäßige Prüfung der Messgeräte durch Referenzmessungen einschränken.

Um systematische Fehler im experimentellen Vorgehen auszuschließen, werden zwei Aspekte untersucht. Zum einen wird die Genauigkeit der spektroskopischen Messung über Referenzmessungen mit einem genormten Flüssigfilter geprüft. Zum anderen wird die Stabilität der Schwefelkomponenten im Versuchsablauf untersucht.

Genauigkeit der spektroskopischen Messung

Um systematische Änderungen der spektroskopischen Messung ausschließen zu können, wird die Genauigkeit des Spektrometers mit einem Flüssigfilter aus Holmium in Perchlorsäure (Hellma) in Referenzmessungen geprüft. Der Flüssigfilter wird in die Küvettenmesszelle des Spektrometers eingesetzt und weist Absorptionsmaxima bei den definierten Wellenlängen 241 nm, 250 nm, 278 nm und 287 nm auf (Abbildung 20). Durch einen Vergleich der Position der gemessenen und vorgegebenen Maxima wird vor jeder Messung geprüft, ob die Wellenlängengenauigkeit die Spezifikation des Spektrometers von $\pm 0,5$ nm erfüllt. Zusätzlich können die Extinktionen in den Absorptionsbanden verglichen werden um systematische Veränderungen der spektroskopischen Messung zu identifizieren. Die Detektion der Referenzmessungen erfolgt in einem Wellenlängenintervall von 0,15 nm.

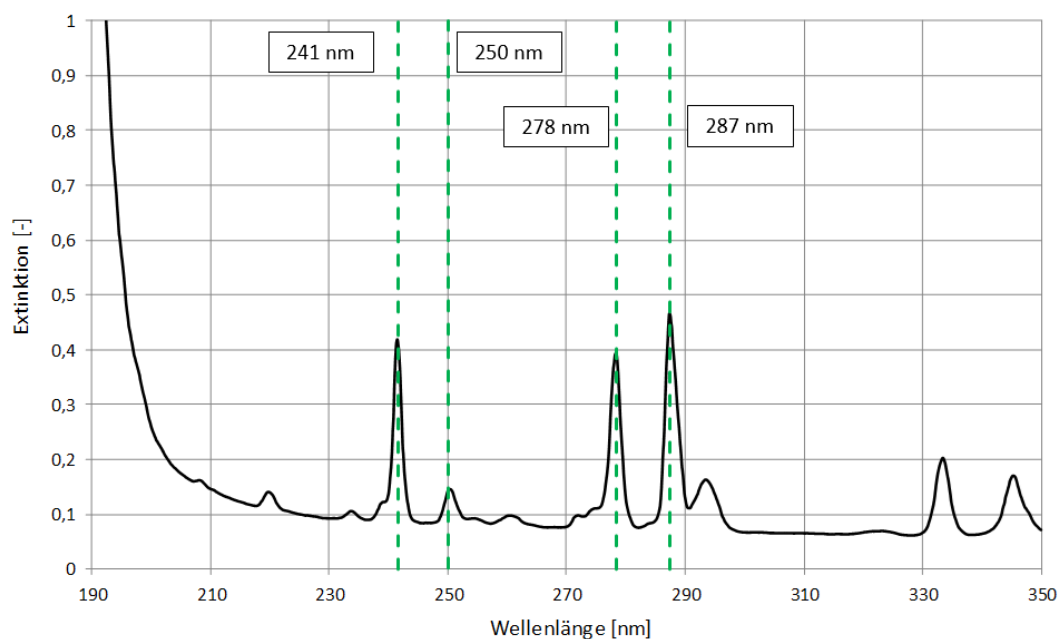


Abbildung 20: UV-Spektrum des Flüssigfilters mit Positionen der Absorptionsmaxima

Überprüfung der Oxidationsstabilität der Schwefel(IV)-Spezies

Während der Kalibrier- und Modellierungsversuche wird eine inerte Atmosphäre im Versuchsraum angenommen. Gerade bei der Untersuchung der Schwefel(IV)-Komponenten ist dies von entscheidender Bedeutung, da ein Eintrag von atmosphärischem Sauerstoff zur Oxidation von Schwefel(IV) zu Schwefel(VI) führt. Um die Annahme einer vollständig inerten Atmosphäre zu prüfen, wurde eine Versuchslösung bestehend aus $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{HSO}_3^-$ bei einem $\text{pH} \approx 4,5$ spektroskopisch über einen Zeitraum von 120 Minuten untersucht. Würde Sauerstoff in die Versuchslösung eintreten, wäre eine signifikante Änderung der Absorption durch die Oxidationsprozesse zu erwarten. Ergänzend hierzu wurde die Stabilität einer Analytlösung mit den gleichen Komponenten untersucht. Die Konzentration von Hydrogensulfit in der Versuchslösung lag bei 1,4 mmol/l, während in der Analytlösung eine Konzentration von 8,8 mmol/l eingestellt wurde. In Abbildung 21 sind die Verläufe in Abhängigkeit der Zeit für zwei Wellenlängen dargestellt, bei welchen Hydrogensulfit absorbiert. Bei allen Experimenten ist eine eindeutige Konstanz der Werte zu beobachten. Da die Extinktion nach dem Lambert-Beerschen Gesetz direkt mit der Konzentration zusammenhängt, kann von einer konstanten Konzentration der Schwefelkomponenten ausgegangen werden, sodass ein Eintrag von O_2 ausgeschlossen werden kann und die Annahme einer inerten Atmosphäre zulässig ist.

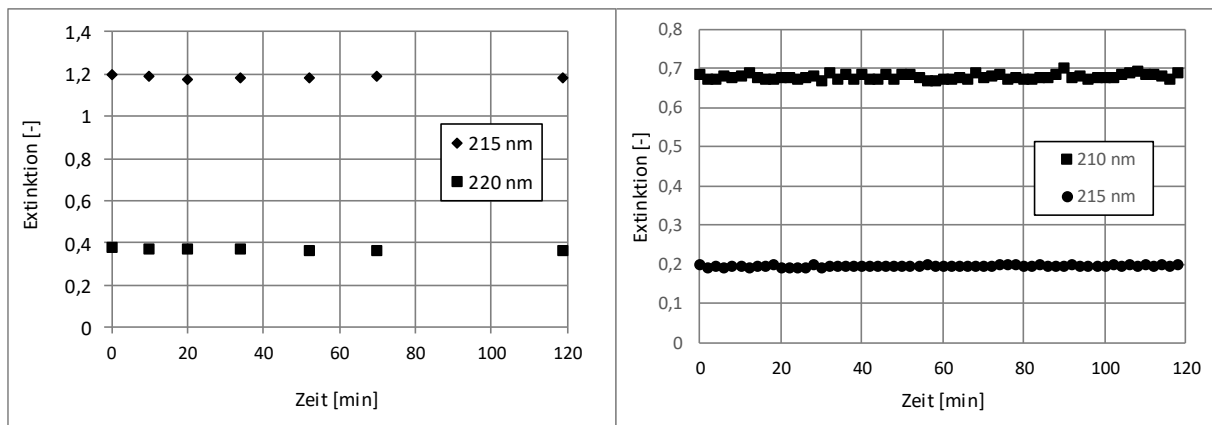


Abbildung 21: Extinktion im System $\text{H}_2\text{O}/\text{HSO}_3^-$ für eine Analytlösung ($\text{pH}=4,5$) und eine Versuchslösung ($\text{pH}=4,55$)

3.4.2 Statistische Fehler

Statistische Fehler basieren auf Fluktuationen des Messwertes. Es können sowohl positive als auch negative Abweichungen vom wahren Wert auftreten. Der Grund für die Fluktuation liegt in den Fehlern der verwendeten Messgeräte und kann auch durch eine achtsame Durchführung der Experimente nicht verhindert werden. Eine Quantifizierung des statistischen Fehlers Δf einer Größe f kann mit der Gaußschen Fehlerfortpflanzung erfolgen (Gl. 71). Mit x_i werden die

C_m Messgrößen bezeichnet, welche zur Berechnung von f genutzt werden. Der zugehörige Gerätefehler der Messgröße wird mit Δx_i dargestellt.

$$\Delta f = \pm \sqrt{\sum_{i=0}^{C_m} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2} \quad (71)$$

In der vorliegenden Arbeit werden die Konzentrationen der Analyten und des Hintergrundelektrolyten anhand der eingewogenen Massen berechnet. Für die Einwaage des Wassers für die Versuchslösung wird eine Präzisionswaage (BSH 10000, PCE Group) mit einem Fehler von $\Delta m_{H_2O}=0,6$ g verwendet. Alle übrigen Einwaagen erfolgen mit einer Analysenwaage der Firma Ohaus (Adventurer Pro) mit einem Fehler von $\Delta m_{PW}=0,0001$ g. Wird der Analyt als Salz zudosiert, resultiert für den Fehler der Molalität $\Delta b(k)$ aus der Fehlerfortpflanzung der Ausdruck nach Gleichung 72. Wird eine Analytlösung verwendet, ergibt sich Gleichung 73 unter Verwendung der Fehler für die spezifische Partialstoffmenge $\Delta q_{Al}(k)$ und des Massenbruchs von Wasser der Analytlösung $\Delta w_{Al}(H_2O)$ (Gl. 74, 75). Die Angabe der Differentiale ist im Anhang zu finden.

Der Fehler der kumulierten Molalität $\Delta b_{\text{kum},z}(k)$ im Messpunkt z folgt wiederum aus einer Addition der Fehler im aktuellen Messpunkt und aller vorangegangenen Schritte (Gl. 76). Hierin wird über $\Delta b_z(k)$ der Fehler nach Gleichung 72 bzw. 73 im Messpunkt z beschrieben.

$$\Delta b(k) = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial b(k)}{\partial m_{sa}(k)} \Delta m_{PW} \right)^2 + \left(\frac{\partial b(k)}{\partial m(H_2O)} \cdot \Delta m_{H_2O} \right)^2} \quad (72)$$

$$\Delta b_k = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial b(k)}{\partial m_{Al}(k)} \Delta m_{PW} \right)^2 + \left(\frac{\partial b(k)}{\partial q_{Al}} \Delta q_{Al} \right)^2 + \left(\frac{\partial b(k)}{\partial m(H_2O)} \Delta m_{H_2O} \right)^2 + \left(\frac{\partial b(k)}{\partial w_{Al}(H_2O)} \Delta w_{Al}(H_2O) \right)^2} \quad (73)$$

$$\Delta q_{Al}(k) = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial q_{Al}}{\partial m_{Al,0}(k)} \Delta m_{PW} \right)^2 + \left(\frac{\partial q_{Al}(k)}{\partial m_{Al,0}(H_2O)} \Delta m_{PW} \right)^2} \quad (74)$$

$$\Delta w_{Al}(H_2O) = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial w_{Al}(H_2O)}{\partial m_{Al}(H_2O)} \Delta m_{PW} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_{Al}(H_2O)}{\partial m_{Al,0}(k)} \Delta m_{PW} \right)^2} \quad (75)$$

$$\Delta b_{kum,z}(k) = \Delta b_z(k) + \Delta b_{z-1}(k) \quad (76)$$

Mit dem Fehler für die Molalität lässt sich anschließend der Fehler für die Molarität $\Delta c_k(k)$, mit dem Fehler des Massenbruches der Versuchslösung $\Delta w_{VL}(H_2O)$, berechnen (Gl. 77, 78).

$$\begin{aligned} \Delta c_{kum,z}(k) \\ = \pm \sqrt{(w_{VL}(H_2O) \cdot \rho_{VL} \cdot \Delta b_{kum,z}(k))^2 + (\rho_{VL} \cdot b_{kum,z}(k) \cdot \Delta w_{VL}(H_2O))^2} \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \Delta w_{VL}(H_2O) \\ = \pm \sqrt{\left(\frac{m(HE)}{(m(H_2O) + m(HE))^2} \cdot \Delta m_{H_2O}\right)^2 + \left(-\frac{m(H_2O)}{(m(H_2O) + m(HE))^2} \cdot \Delta m_{PW}\right)^2} \end{aligned} \quad (78)$$

Für eine Vermessung von Sulfit bei 25 °C im Konzentrationsbereich $c(SO_3^{2-})=5 \cdot 10^{-3}$ bis 0,125 mmol/l ergeben sich hiermit statistische Fehler von $\Delta c_{kum}(SO_3^{2-})=1,2 \cdot 10^{-5}$ bis $1,3 \cdot 10^{-4}$ mmol/l und somit relative Fehler von $<0,25$ %.

Der Fehler des Spektrometers für die Extinktionsmessung liegt bei $\Delta E=\pm 0,001$. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Bildung der Differenzspektren durch den Basislinienabzug eine Verdoppelung des Fehlers zur Folge hat.

Abschließend kann der Fehler der Extinktionskoeffizienten über das Vertrauensintervall der Steigung $\varepsilon \cdot d$ der Regression berechnet werden. Das Vertrauensintervall beschreibt das Intervall, in welchem mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit der wahre Wert der gesuchten Größe liegt. Die Grenzen des Intervalls werden über die Fehlertoleranz $\Delta \varepsilon d$ nach Gleichung 79 mit \bar{c} dem arithmetischen Mittel der Konzentrationswerte und dem Standardfehler der Schätzung U berechnet. Dieser wird aus der Abweichung der gemessenen Extinktionen E , den berechneten Extinktionen E' und der Anzahl an Messwerten Z nach Gleichung 80 berechnet. Der t-Wert wird aus der Studentschen t-Verteilung in Abhängigkeit der Anzahl der Messwerte entnommen [66].

$$\Delta \varepsilon d = \pm t_{Z-2} \cdot \frac{U}{\sqrt{\sum (c - \bar{c})^2}} \quad (79)$$

$$U = \sqrt{\frac{\sum (E - E')^2}{Z - 2}} \quad (80)$$

Anhand der t-Werte wird die Breite des Vertrauensintervalls definiert. In dieser Arbeit werden die t-Werte so gewählt, dass der wahre Wert der Steigung mit einer Wahrscheinlichkeit von

95 % innerhalb der Fehlergrenzen liegt [67]. Der Fehler des Extinktionskoeffizienten ergibt sich anschließend aus einer Division durch die optische Wegstrecke. Für die lineare Regression von Sulfite bei 210 nm und 25 °C (Abbildung 19) folgt hieraus ein relativer Fehler von ≈ 1 %.

3.4.3 Reproduzierbarkeitsmessungen

Da die Extinktionskoeffizienten eine zentrale Größe bei der Entwicklung des Messverfahrens darstellen, ist es wichtig, den Fehler dieser Größe möglichst realitätsnah zu ermitteln. Aus diesem Grund wurden ergänzend zur Ermittlung des statistischen Fehlers Reproduzierbarkeitsmessungen durchgeführt. Eine Betrachtung von Extinktionskoeffizienten unterschiedlicher Messreihen bei gleichen Versuchsbedingungen ermöglicht hierbei eine pragmatische Beurteilung des tatsächlichen Fehlers. In den Reproduzierbarkeitsmessungen wurden die Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfite in Anwesenheit des Hintergrundelektrolyten Natriumchlorid, als eine der Hauptkomponenten des Meerwassers, ermittelt. Der Einfluss von Natriumchlorid auf die spektroskopische Messung wird im späteren Verlauf der Arbeit diskutiert. In den Messreihen wurden der Konzentrationsbereich von Hydrogensulfite mit $c(\text{HSO}_3^-) = 0\text{--}0,7$ mmol/l, die Konzentration von Natriumchlorid mit $c(\text{NaCl}) = 0,56$ mol/l und der pH-Wert mit $\text{pH} = 4,2$ konstant gehalten. Insgesamt wurden fünf Messreihen in einem Zeitraum von fünf Wochen aufgenommen und verglichen. In Abbildung 22 sind die gewonnenen Extinktionskoeffizienten dargestellt. Es zeigt sich eine hohe Übereinstimmung. Ausschließlich bei niedrigen Wellenlängen ist eine deutliche Abweichung zwischen den Werten sichtbar.

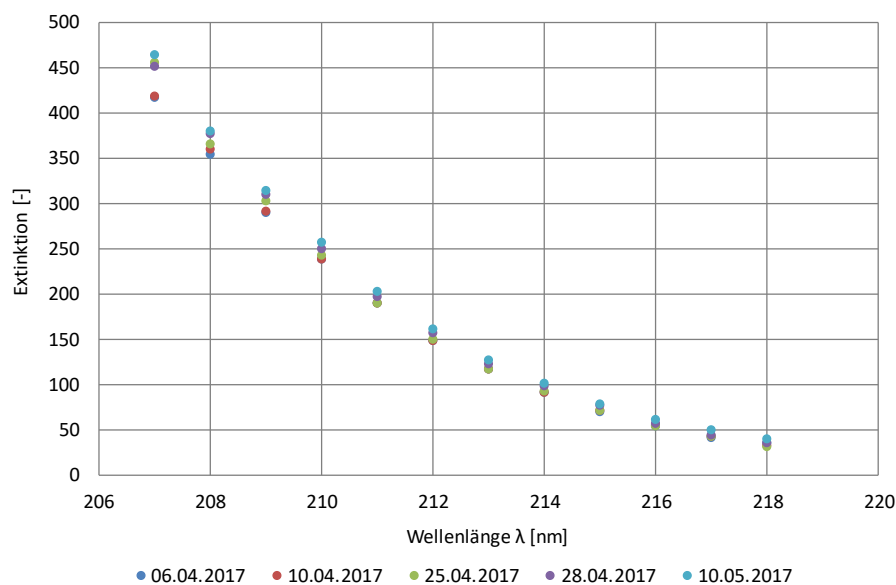


Abbildung 22: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfite mit Natriumchlorid ($c(\text{NaCl}) = 0,56$ mol/l) als Hintergrundelektrolyt bei 25 °C

Berechnet man die relative Abweichung der Extinktionskoeffizienten vom Mittelwert für alle Wellenlängen und bildet den Durchschnitt, resultiert daraus ein relativer Gesamtfehler von

$\pm 3,9$ %. Werden die statistischen Fehler aus der Betrachtung des Vertrauensintervalls über alle Messreihen gemittelt, ergibt sich ein Fehler von $\pm 3,3$ %. Die Fehler liegen in einer ähnlichen Größenordnung. Dennoch zeigt sich in den Reproduzierbarkeitsmessungen ein höherer Wert, sodass dieser Fehler bei der Bewertung aller folgenden Messungen zugrunde gelegt wird. Eine Darstellung des Fehlers in Form von Fehlerbalken erfolgt aber aus Gründen der Übersichtlichkeit nur in ausgewählten Abbildungen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Entwicklung des Messverfahrens vorgestellt. Im ersten Schritt wird das Messsystem spektrometrisch charakterisiert. Das bedeutet, dass das Absorptionsverhalten der Schwefel(IV)-Spezies und aller Meerwasserkomponenten aufgeklärt wird. Im zweiten Teil wird das thermodynamische Modell zur Vorhersage der Dissoziationsgleichgewichte des Schwefels experimentell validiert. Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse werden abschließend Regressionsmodelle zur Quantifizierung des Schwefels entwickelt und deren Grenzen diskutiert.

4.1 Spektrometrische Charakterisierung des Messsystems

Grundlage für die Entwicklung eines UV-spektroskopischen Messverfahrens ist die Kenntnis des Absorptionsverhaltens aller im Messsystem enthaltenen Komponenten. Hierfür ist es sinnvoll, die Extinktionskoeffizienten ϵ nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zu bestimmen [68]. In einem ersten Schritt wurden deshalb die Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit und Sulfit, als zentrale Komponenten der Arbeit, in Kalibriermessungen bei 25 °C in Reinstwasser bestimmt. Anschließend wurde der Einfluss molekularer Wechselwirkungen auf das Absorptionsverhalten der Schwefelspezies ermittelt. Dazu wurden Messungen in Anwesenheit verschiedener Meerwasserinhaltsstoffe als Hintergrundelektrolyte durchgeführt. Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurde die Absorption im Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C untersucht. Im letzten Teil wurde die Absorption aller typischen Meerwasserinhaltsstoffe betrachtet und die Ausbildung von Querempfindlichkeiten bei der Detektion des Schwefels bewertet.

Voruntersuchung

Elektrolyte treten, bedingt durch das Elektroneutralitätsprinzip, grundsätzlich in elektrisch neutralen Verbindungen auf. Dissoziiert ein Elektrolyt in Wasser in Kationen und Anionen ändern sich die Konzentrationen beider Ionenarten. Um die Eigenschaften eines einzelnen Ions untersuchen zu können, ist es folglich notwendig, die Extinktionsanteile der Anionen und Kationen und mögliche wechselseitige Einflüsse voneinander zu trennen.

Hierzu wurden die Extinktionsverläufe der einwertigen Chloride NaCl, KCl und HCl im Konzentrationsbereich $c=0\text{--}350$ mmol/l vermessen. Ein Vergleich der Verläufe ermöglicht die Beschreibung des Einflusses einer Variation der Kationen. Abbildung 23 zeigt die Extinktionen für eine Wellenlänge von $\lambda=207$ nm. Die Fehler der berechneten Konzentrationen sind wegen der kleinen Fehlerbalken nicht sichtbar. Es wird eine hohe Übereinstimmung der Extinktionen in den Lösungen mit den Kationen Na^+ , K^+ und H^+ beobachtet. Somit kann angenommen werden, dass kein Einfluss der Kationen vorhanden ist. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass die Kationen selbst im betrachteten Spektralbereich nicht absorbieren. Die Kationenunabhängigkeit der Absorption von Anionen wird seitens der Literatur weitreichend bestätigt [69–71]. Zur Untersuchung der Schwefel(IV)-Komponenten und aller weiteren Anionen wurden somit Natriumverbindungen eingesetzt.

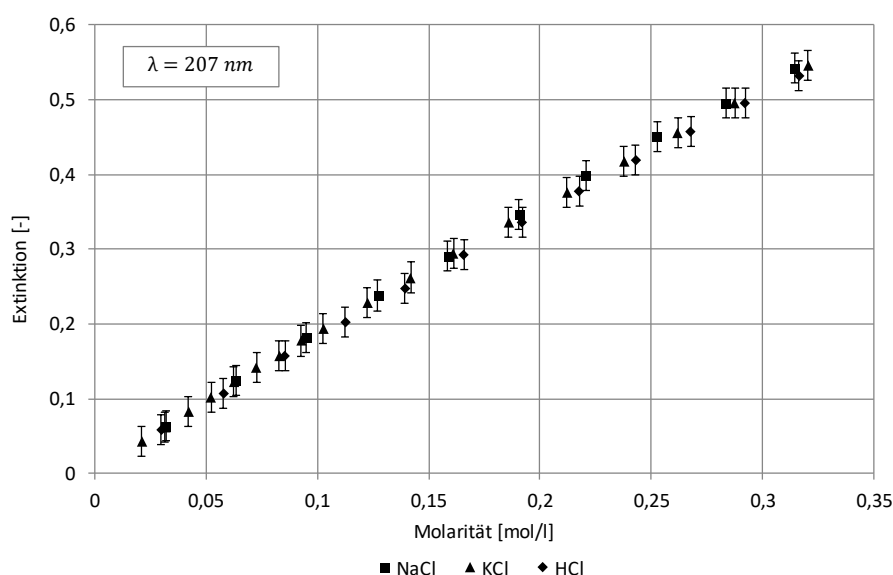


Abbildung 23: Vergleich der Extinktionsverläufe einwertiger Chloridverbindungen bei $\lambda=207$ nm und $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.1.1 Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Komponenten

Für die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Komponenten ist das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Hydrogensulfit und Sulfit zu beachten. In den Kalibriermessungen müssen deshalb geeignete pH-Werte eingestellt werden, um sicherzustellen, dass der

gesamte Schwefel ausschließlich als Hydrogensulfit oder Sulfit vorliegt. Für Untersuchungen kleiner Konzentrationen in Reinstwasser kann nahezu ein ideal verdünntes System angenommen werden, sodass das Dissoziationsgleichgewicht nach Abbildung 4 in Abschnitt 2.1 dargestellt werden kann. Hieraus lässt sich ablesen, dass für die Untersuchung von Hydrogensulfit ein $\text{pH}=4,5$ und für Sulfit ein $\text{pH}>10$ geeignet sind.

Die Messungen erfolgten bei Konzentrationen von $c(\text{HSO}_3^-)=0,6 \text{ mmol/l}$ und $c(\text{SO}_3^{2-})=0,125 \text{ mmol/l}$ unter Verwendung von Natriummetabisulfit und Natriumsulfit. Die gewählten Konzentrationen überschreiten deutlich die in der technischen Anwendung der Meerwasserentsalzung vorliegenden Überschüsse. Grund hierfür ist, dass gerade im Spektralbereich geringer Absorptionsstärken ausreichend Messpunkte mit Extinktionen oberhalb der unteren Messgrenze detektiert werden sollen, um Extinktionskoeffizienten bestimmen zu können. Dies wird durch die Vermessung erhöhter Konzentrationen erreicht. Es resultiert ein breiterer Wellenlängenbereich, für welchen Extinktionskoeffizienten quantifiziert werden können. In Abbildung 24 sind die Verläufe dargestellt.

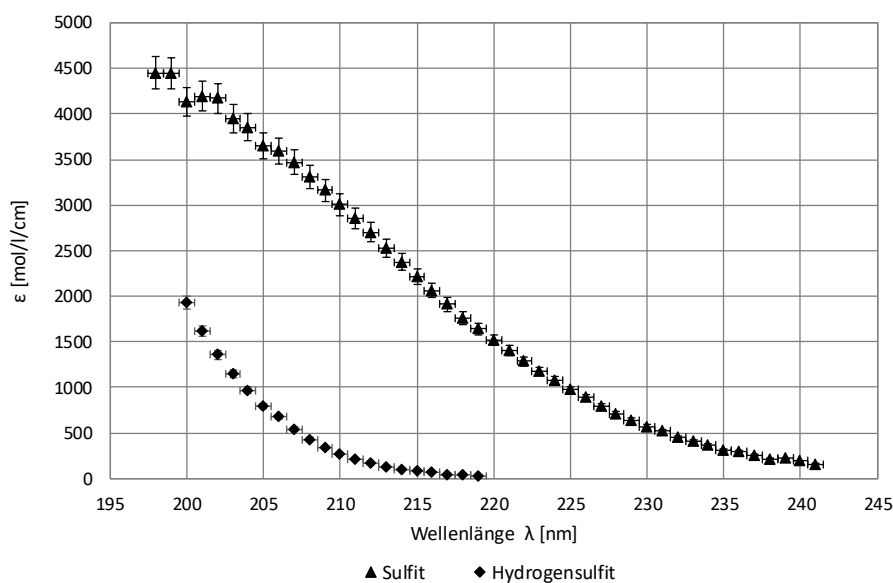


Abbildung 24: Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Komponenten bei 25 °C

Es ist zu beobachten, dass beide Schwefel(IV)-Komponenten signifikant im untersuchten Spektralbereich absorbieren. So können bei den vermessenen Konzentrationen Extinktionskoeffizienten für Sulfit im Wellenlängenintervall 241 nm bis 198 nm und für Hydrogensulfit im Bereich 219 nm bis 200 nm ermittelt werden. Beide Komponenten absorbieren also in ähnlichen Spektralbereichen. Mit abnehmender Wellenlänge nehmen die Extinktionskoeffizienten stetig zu, jedoch ist kein ausgebildetes Absorptionsmaximum zu beobachten. Es ist davon auszugehen, dass dieses im Vakuum-UV-Bereich, also bei niedrigeren Wellenlängen, liegt und nur die niederenergetische Flanke der Absorptionsbanden beobachtet wird. Im Vergleich zeigt sich,

dass Sulfit über den gesamten Spektralbereich deutlich stärker absorbiert. So ist der Extinktionskoeffizient von Sulfit bei einer Wellenlänge von 215 nm mit $\epsilon(\text{SO}_3^{2-})=2212 \text{ l/mol/cm}$ um das 27-fache größer als der Koeffizient von Hydrogensulfit mit $\epsilon(\text{HSO}_3^-)=80,6 \text{ l/mol/cm}$. Bei einer Wellenlänge von 205 nm ist der Extinktionskoeffizient von Sulfit nur um das 4,6-fache Größer. Das Verhältnis der Absorptionsstärken ist somit nicht konstant. Aus der Überschneidung der Wellenlängenbereiche der Absorptionsbanden ist abzuleiten, dass bei einer Koexistenz beider Komponenten eine Überlagerung der Extinktionsanteile erfolgt. Die jeweiligen Anteile addieren sich entsprechend des Lambert-Beerschen Gesetzes zu einer Gesamtextinktion. Um simultan die Konzentrationen beider Komponenten bestimmen zu können, müssen in der Auswertung des Messverfahrens die jeweiligen Anteile aus einem überlagerten Signal extrahiert werden.

4.1.2 Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen auf das Spektrum

Grundsätzlich wird vermutet, dass das Absorptionsverhalten einer in Wasser gelösten Komponente stark von der Interaktion zwischen Ion und der Hydrathülle geprägt ist. Sind Hintergrundelektrolyte im System enthalten, treten Wechselwirkungen zwischen den Hintergrundelektrolyten und der Hydrathülle sowie dem gelösten Ion auf. Diese Wechselwirkungen können zur Änderung der Struktur der Hydrathülle führen und somit das Absorptionsverhalten beeinflussen [70]. Um den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen mit Meerwasserspezies auf die Absorption der Schwefel(IV)-Komponenten zu ermitteln, wurden Kalibriermessungen bei 25 °C in Systemen mit verschiedenen Hintergrundelektrolyten durchgeführt. Als Hintergrundelektrolyte wurden die höher konzentrierten Komponenten des Meerwassers (NaCl , KCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , CaCl_2) ausgewählt, da insbesondere durch diese verstärkte Einflüsse zu erwarten sind. Wegen der vergleichsweise geringen Konzentrationen von Bromid, Nitrat und den Komponenten des Kohlensäure-Systems werden keine signifikanten Wechselwirkungen und somit kein Einfluss auf die Absorption der Schwefelkomponenten erwartet. Auf eine Untersuchung wurde somit verzichtet.

Die Untersuchung von Hydrogensulfit erfolgte bei Konzentrationen der chloridhaltigen Hintergrundelektrolyte von 0,5 mol/l. Im System mit Natriumsulfat wurde die Konzentration des Sulfats in Höhe typischer Meerwasserkonzentration von 0,03 mol/l eingestellt. In den Systemen mit höher konzentrierten Hintergrundelektrolyten ist zu vermuten, dass die Wechselwirkungen auch einen Einfluss auf das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefels haben können. Da gerade bei der Kalibrierung von Hydrogensulfit der pH-Wert exakt eingestellt werden muss, ist die Verschiebung des Gleichgewichtes zu untersuchen. Dazu wurden ein konstanter Gehalt an

Schwefel(IV) und eine Natriumchloridkonzentration von $c(\text{NaCl})=0,5 \text{ mol/l}$ vorgelegt. In diesem System wurde schrittweise der pH-Wert im Bereich $\text{pH}=3\text{--}5$ verändert und jeweils ein Extinktionsspektrum detektiert. Abbildung 25 stellt die Extinktion bei 211 nm dar. Ausgehend von $\text{pH}=5$ ist zunächst eine Abnahme der Extinktion bis etwa $\text{pH}=4,2$ zu beobachten. In diesem Bereich wird das noch geringfügig vorliegende Sulfit protoniert und reagiert zu Hydrogensulfit. Da Sulfit stärker absorbiert als Hydrogensulfit, zeigt sich mit der Verlagerung des Gleichgewichts zum Hydrogensulfit eine Abnahme der Extinktion. Anschließend bleibt die Extinktion bis $\text{pH}=3,75$ nahezu konstant und nimmt erst bei weiterer Reduktion des pH-Wertes wieder zu. Im Bereich der konstanten Extinktion kann angenommen werden, dass nahezu der gesamte Schwefel(IV) als Hydrogensulfit vorliegt. Der erneute Anstieg der Extinktion kann auf die Bildung von Schwefeldioxid zurückgeführt werden, welches nach Cox et. al [35] in diesem Spektralbereich stärker absorbiert als Hydrogensulfit. Für eine Kalibrierung von Hydrogensulfit eignet sich somit der pH-Wert-Bereich 3,75 bis 4,2. Dieser liegt im Vergleich zum optimalen pH-Wert der Messung von Hydrogensulfit in Reinstwasser von $\text{pH}=4,5$ niedriger. Die Messungen zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit bei Vorliegen höher konzentrierter Hintergrundelektrolyte erfolgten somit bei $\text{pH}=4$.

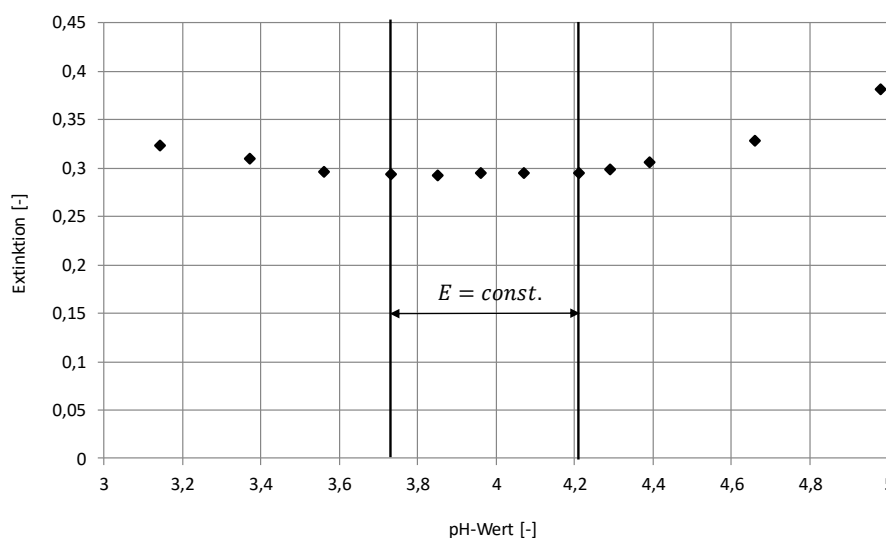


Abbildung 25: Extinktion von Hydrogensulfit in wässriger Lösung mit $c(\text{NaCl})=0,5 \text{ mol/l}$ bei $\lambda=211 \text{ nm}$ und $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit des pH-Wertes

Um den Einfluss der Wechselwirkungen zu bewerten, werden in Abbildung 26 die Extinktionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 208 nm in Abhängigkeit des jeweiligen Hintergrundelektrolyten dargestellt. Es ist zu beobachten, dass der Extinktionskoeffizient sich in Anwesenheit von Natriumsulfat im Konzentrationsbereich des Meerwassers ($0,03 \text{ mol/l}$) im Vergleich zum Reinstwasser nicht verändert. Weder das dissoziierte Natrium noch das Sulfat hat einen Einfluss auf das Absorptionsverhalten. Bei Betrachtung der Systeme mit chloridhaltigen Salzen

bei 0,5 mol/l Chlorid nahe dem Konzentrationsbereich des Meerwassers ist eine deutliche Verringerung der Extinktionskoeffizienten zu erkennen. So nimmt der Wert ausgehend von Reinstwasser mit $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}(\text{HSO}_3^-)=436,8 \text{ l/mol/cm}$ zur Lösung mit Natriumchlorid mit $\epsilon_{\text{NaCl}}(\text{HSO}_3^-)=368,8 \text{ l/mol/cm}$ um 16 % ab. Jedoch ist der Extinktionskoeffizient bei allen Chloriden gleich, sodass die Absorption nicht vom Kation beeinflusst wird. Die Abnahme der Absorptionsstärke muss auf das Chlorid zurückgeführt werden. Damit ist Chlorid die einzige Komponente, die die Absorption des Hydrogensulfit beeinflusst und für welche ein Einfluss auf die Struktur der Hydrathülle vermutet werden kann.

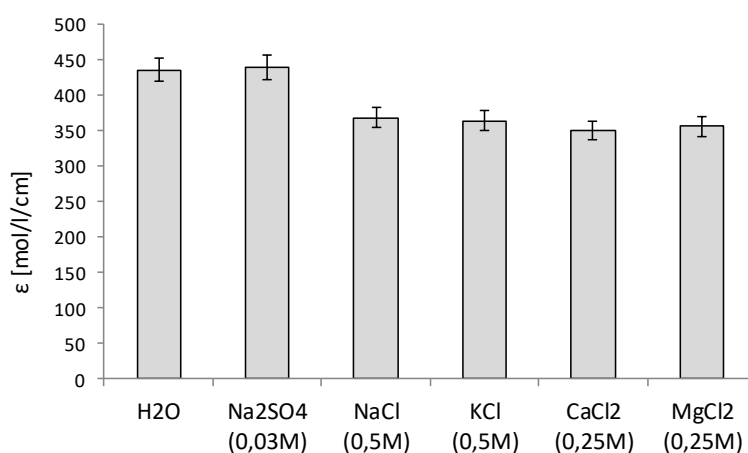


Abbildung 26: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit bei $\lambda=208 \text{ nm}$ mit verschiedenen Hintergrundelektrolyten bei 25 °C

Bei den Untersuchungen mit Sulfit war es nötig, die Konzentrationen der Hintergrundelektrolyte wegen der geringen Löslichkeitsprodukte von Mg(OH)_2 ($K_{\text{sp}}(\text{Mg(OH)}_2)=5,16 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2$) und CaSO_3 ($K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O})=3,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$) anzupassen [65]. Im System MgCl_2 wurde die Konzentration des Magnesiums auf 0,055 mol/l und damit auf den Gehalt in Meerwasser eingestellt. Analog wurde die Konzentration des Calciums auf 0,01 mol/l festgesetzt. Im Falle der 1-wertigen Chloridsalze NaCl und KCl wurde eine Chloridkonzentration von 0,55 mol/l nahe der Meerwasserkonzentration des Chlorids gewählt. Die Untersuchung von Sulfat erfolgte bei gleicher Konzentration wie bei der Untersuchung von Hydrogensulfit. Abbildung 27 stellt die Extinktionskoeffizienten bei 216 nm dar. Die Anwesenheit von Natriumsulfat hat keine Änderung der Absorptionsstärke von Sulfit zur Folge. Bei Betrachtung der einwertigen Chloridsalze NaCl und KCl ist wieder eine deutliche Verringerung des Extinktionskoeffizienten sichtbar. Bei beiden Chloriden ist ausgehend von Reinstwasser mit $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}(\text{SO}_3^{2-})=2064,9 \text{ l/mol/cm}$ nahezu die gleiche Änderung auf $\epsilon_{\text{NaCl}}(\text{SO}_3^{2-})=1847 \text{ l/mol/cm}$ und $\epsilon_{\text{KCl}}(\text{SO}_3^{2-})=1790,8 \text{ l/mol/cm}$ zu beobachten, sodass auch hier das Chlorid als Einflussgröße zu identifizieren ist. Im Vergleich mit CaCl_2 und MgCl_2 ist eine weitere Abnahme der Koeffizienten auf

$\epsilon_{\text{CaCl}_2}(\text{SO}_3^{2-})=1556,2 \text{ l/mol/cm}$ und $\epsilon_{\text{MgCl}_2}(\text{SO}_3^{2-})=1381,8 \text{ l/mol/cm}$ zu beobachten. Magnesiumchlorid führt somit zu einer stärkeren Abnahme als Calciumchlorid. Da in den Systemen mit CaCl_2 und MgCl_2 die Konzentration des Chlorids im Vergleich zu NaCl und KCl deutlich geringer ist, muss der beobachtete Effekt auf die Kationen zurückzuführen sein. Die Absorption von Sulfid zeigt somit eine Kationenabhängigkeit von Calcium und Magnesium.

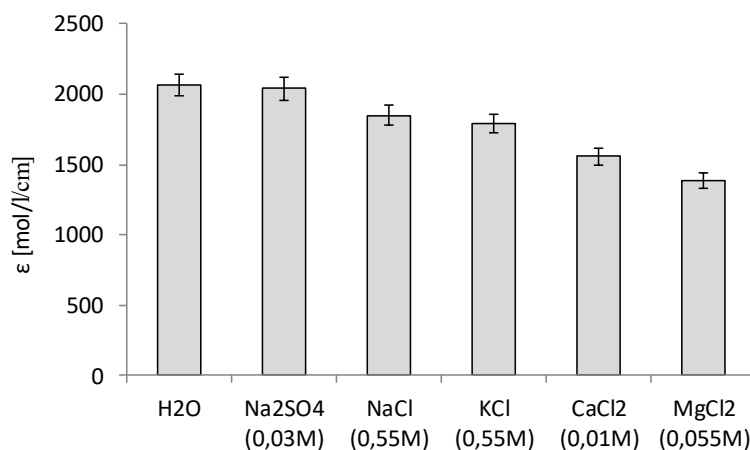


Abbildung 27: Extinktionskoeffizienten von Sulfid bei $\lambda=216 \text{ nm}$ mit verschiedenen Hintergrundelektrolyten bei 25 °C

Auf Grund der stärkeren Abnahme des Extinktionskoeffizienten in Anwesenheit zweiwertiger Kationen ist zu folgern, dass auch der Einfluss auf die Hydrathülle des Sulfids ausgeprägter sein muss. Ein möglicher Grund hierfür sind die anziehenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlich geladenen Ionen Mg^{2+} bzw. Ca^{2+} und SO_3^{2-} , welche zu einer Reduktion des Abstands der Spezies innerhalb der Lösung führen. Durch den geringeren Abstand ist die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen und damit auch ein Einfluss auf die Hydrathülle größer. Entscheidend scheint hierbei die zweifache Ladung der Kationen zu sein, da ein Einfluss einwertiger Kationen nicht beobachtet werden kann.

Zur Betrachtung der kombinierten Einflüsse der Meerwasserkomponenten auf die Absorption der Schwefel(IV)-Komponenten werden die Extinktionskoeffizienten in Reinstwasser und in Lösungen, welche neben Na^+ alle Ionen enthalten, die einen Einfluss auf die Extinktionskoeffizienten der Schwefelspezies haben, verglichen. Für Hydrogensulfid bedeutet dies, dass ausschließlich Cl^- in Meerwasserkonzentration zur Repräsentation aller relevanten Wechselwirkungen berücksichtigt werden muss und die Extinktionskoeffizienten entsprechend geringere Werte im Vergleich zum Reinstwasser aufweisen (Abbildung 28). Zusätzlich zeigt sich, dass die Extinktionskoeffizienten in der kombinierten Elektrolytlösung nur bis zu einer minimalen Wellenlänge von 207 nm bestimmt werden können. Grund hierfür ist die Absorption des Chlorids, welche zu einer Einschränkung des auswertbaren Spektralbereiches führt. Eine detaillierte Betrachtung erfolgt im späteren Verlauf der Arbeit.

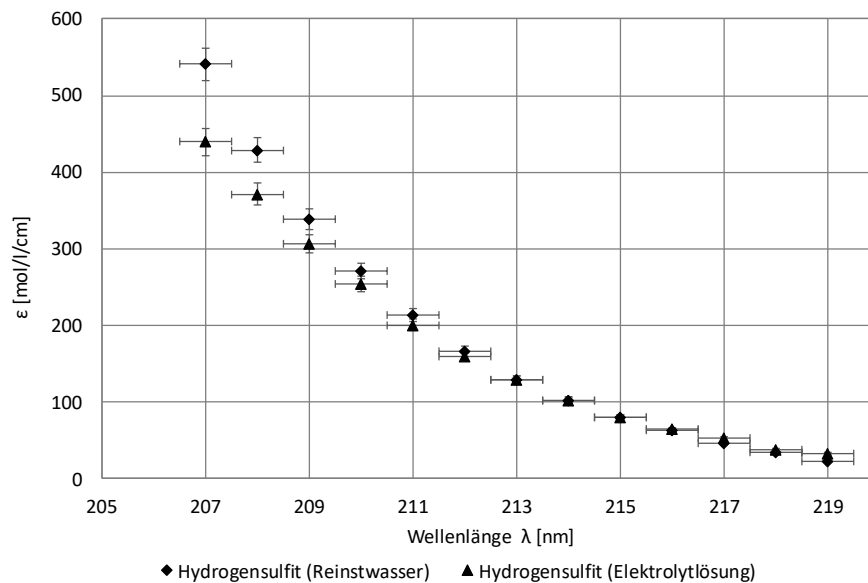


Abbildung 28: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit in Reinstwasser und in einer Elektrolytlösung mit NaCl(0.55 M) bei 25 °C

Bei der Untersuchung von Sulfit müssen Cl^- , Mg^{2+} und Ca^{2+} in der Lösung enthalten sein. Wie bereits bei den Messungen mit nur einem Hintergrundelektrolyten ist eine messbare Verringerung der Absorptionsstärke gegenüber der Messung in Reinstwasser zu beobachten (Abbildung 29). Ein Vergleich zeigt, dass der Extinktionskoeffizient in der kombinierten Elektrolytlösung mit $\epsilon_{216\text{nm}}(\text{SO}_3^{2-}) = 1528,19 \text{ l/mol/cm}$ zwischen den Koeffizienten der Systeme mit CaCl_2 und MgCl_2 liegt. Die Einflüsse der Hintergrundelektrolyte sind somit nicht additiver Natur. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass sich neben den Einflüssen der Hintergrundelektrolyte auf den Schwefel zusätzlich wechselseitige Interaktionen zwischen den Hintergrundelektrolyten ausbilden und somit die Struktur der Elektrolytlösung und der Hydrathülle des Sulfits prägen. Diese Annahme kann anhand einer Betrachtung des Magnesium-Ions gestützt werden. Aus den vorherigen Untersuchungen ist ersichtlich, dass der Einfluss von Magnesium auf die Absorptionsstärke von Sulfit am größten ist. Die Beobachtung einer weniger ausgeprägten Abnahme des Extinktionskoeffizienten in der kombinierten Elektrolytlösung im Vergleich zur Lösung, die ausschließlich MgCl_2 enthält, deutet also darauf hin, dass entweder die Anzahl von Magnesium-Ionen mit einem Einfluss auf die Hydrathülle oder die Stärke der Wechselwirkungen mit der Hydrathülle des Sulfit-Ions abgenommen hat. Die Anwesenheit von Cl^- und Ca^{2+} muss also einen Einfluss auf das Mg^{2+} -Ion ausüben, sodass die Gesamtheit der Wechselwirkungen zwischen allen Komponenten eines Systems berücksichtigt werden muss, um den Einfluss auf einzelne Komponenten, hier Sulfit, interpretieren zu können. Analog zum Hydrogensulfit zeigt sich auch für das Sulfit auf Grund der Chloridabsorption ein schmalere Spektralbereich für welchen Extinktionskoeffizienten in der kombinierten Elektrolytlösung bestimmt werden können.

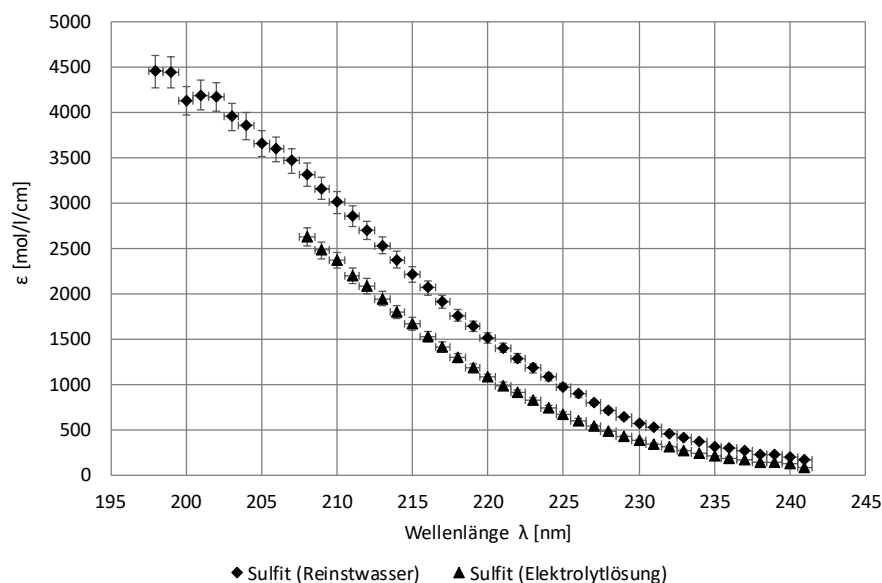


Abbildung 29: Extinktionskoeffizienten von Sulfid in Reinstwasser und in einer Elektrolytlösung mit NaCl(0.44 M), MgCl₂(0.05 M), CaCl₂(0.01 M) bei 25 °C

Insgesamt konnten somit drei Komponenten identifiziert werden, welche das Absorptionsverhalten des Schwefels durch Wechselwirkungen beeinflussen. Hierbei weist Chlorid Wechselwirkungen mit Hydrogensulfid und Sulfid auf, während Calcium und Magnesium ausschließlich Wechselwirkungen mit Sulfid eingehen. Jede der genannten Wechselwirkungen führt zu einer Verringerung der Absorptionsstärke.

4.1.3 Temperaturabhängigkeit des Spektrums

Um den Einfluss wechselnder Temperaturen auf das Messverfahren zu erfassen, wurden die Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Komponenten bei den Temperaturen 25 °C, 30 °C, 40 °C und 50 °C bestimmt. Zusätzlich wurden Kalibriermessungen mit Natriumchlorid ($c(\text{NaCl})=0,55 \text{ mol/l}$) als Hintergrundelektrolyt im Bereich von 10 – 50 °C durchgeführt. Abbildung 30 zeigt die Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfid in Abhängigkeit der Temperatur.

Es lässt sich beobachten, dass die Form der Absorptionsbande, hier dargestellt durch die Extinktionskoeffizienten, bei allen Temperaturen gleich bleibt. Die Werte nehmen mit abnehmender Wellenlänge zu. Bei Betrachtung einer konstanten Wellenlänge zeigt sich, dass die Extinktionskoeffizienten mit steigender Temperatur größere Werte annehmen. Bei einem Temperaturanstieg von 25 °C auf 50 °C nimmt der Koeffizient bei 210 nm von $\epsilon_{25^\circ\text{C}}(\text{HSO}_3^-)=264,9 \text{ mol/l/cm}$ auf $\epsilon_{50^\circ\text{C}}(\text{HSO}_3^-)=349,3 \text{ mol/l/cm}$ um etwa 32 % zu. Bei einer Wellenlänge von 220nm steigt der Extinktionskoeffizient sogar um 59 %, sodass kein gleichmäßiger relativer Anstieg vorliegt.

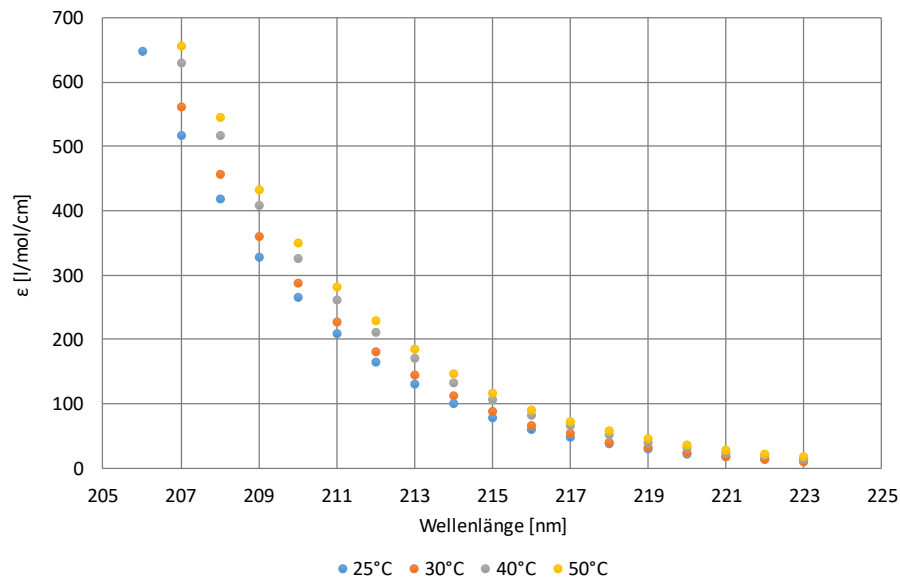


Abbildung 30: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit im Temperaturbereich $T=25-50\text{ °C}$ in Reinstwasser

Bei Betrachtung der Kalibriermessungen mit Natriumchlorid als Hintergrund zeigt sich ein ähnliches Verhalten (Abbildung 31). Die Form der Absorptionsbande ist bei allen Temperaturen gleich und die Extinktionskoeffizienten nehmen mit steigender Temperatur zu. So liegt der relative Anstieg bei 212 nm bei 34 % und bei 218 nm bei 64 %.

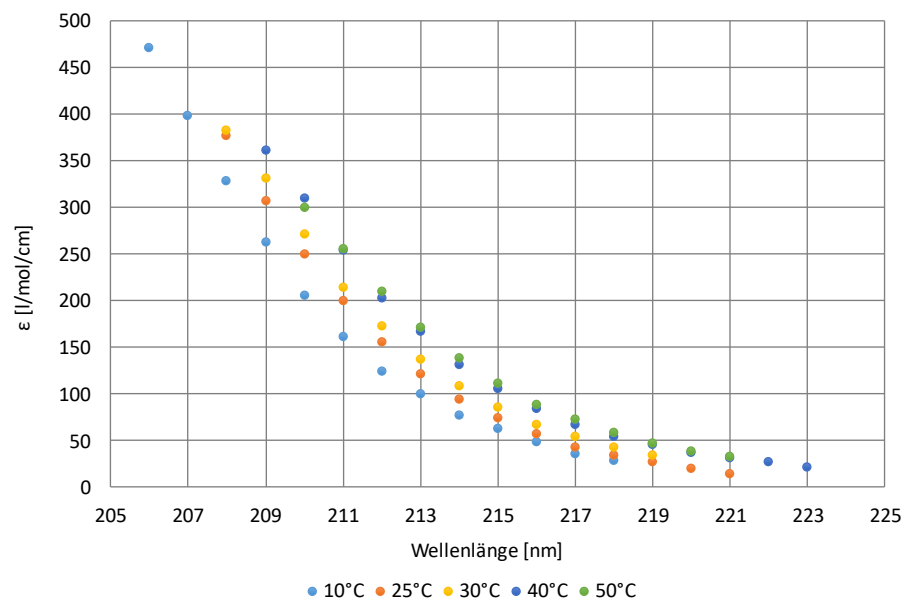


Abbildung 31: Extinktionskoeffizienten von Hydrogensulfit im Temperaturbereich $T=10-50\text{ °C}$ mit Natriumchlorid ($c=0,55\text{ mol/l}$) als Hintergrundelektrolyt

Um den Einfluss des Hintergrundelektrolyten auf die Temperaturabhängigkeit abschätzen zu können, werden die Extinktionskoeffizienten beider Systeme bei einer konstanten Wellenlänge von 212 nm verglichen (Abbildung 32). Die Trendlinien haben ähnliche Steigungen: im Reinstwasser beträgt die Steigung $2,6\text{ mol/l/cm/°C}$ und in wässriger Lösung mit Natriumchlorid

2,3 mol/l/cm/°C. Es ist also davon auszugehen, dass die Wechselwirkungen zwischen Chlorid und Hydrogensulfit keinen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit haben.

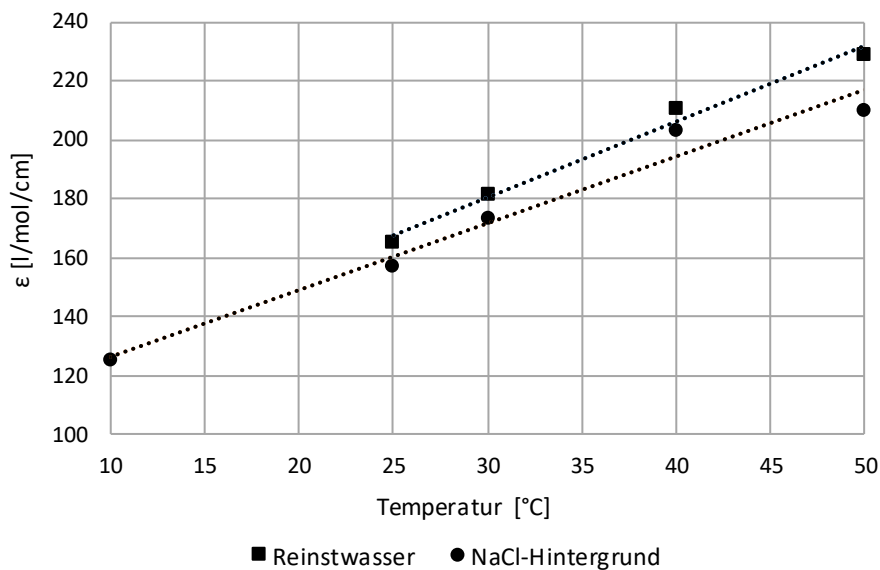


Abbildung 32: Extinktionskoeffizient von Hydrogensulfit in Abhängigkeit der Temperatur bei $\lambda=212$ nm in Reinstwasser und mit Natriumchlorid als Hintergrundelektrolyt

Die Kalibriermessungen von Sulfit zeigen ein analoges Verhalten. Die Extinktionskoeffizienten nehmen sowohl in Reinstwasser als auch im System mit Natriumchlorid als Hintergrundelektrolyt mit steigender Temperatur zu. Identisch zum Verhalten von Hydrogensulfit ist hierbei die Zunahme abhängig von der Wellenlänge. So ist der relative Anstieg der Extinktionskoeffizienten mit abnehmender Wellenlänge ausgeprägter (Abbildung 33, Abbildung 34).

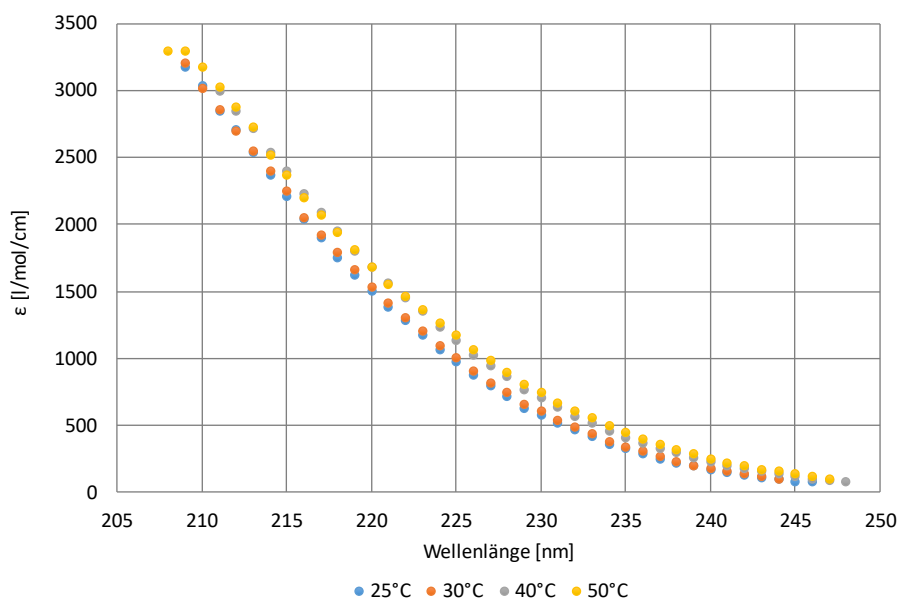


Abbildung 33: Extinktionskoeffizienten von Sulfit im Temperaturbereich $T=25-50$ °C in Reinstwasser

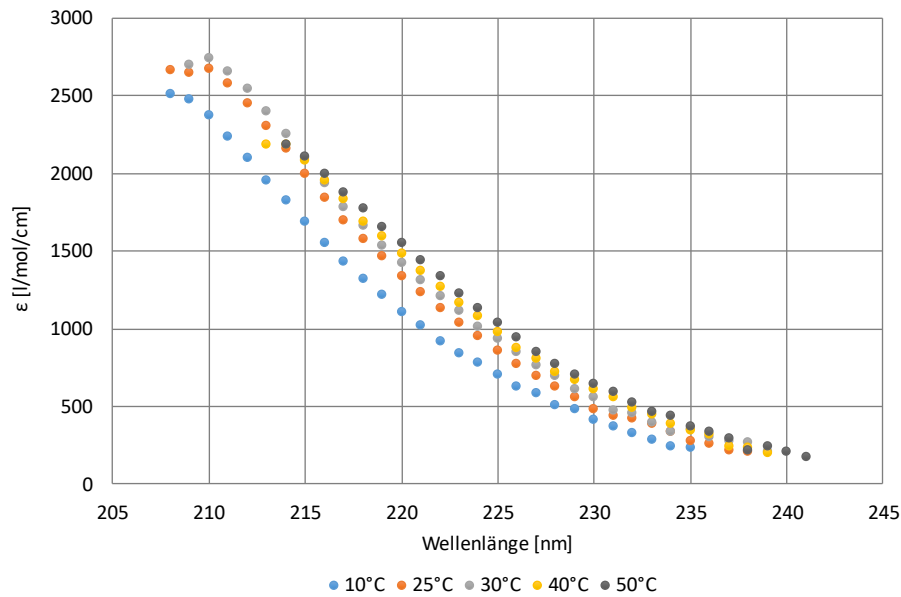


Abbildung 34: Extinktionskoeffizienten von Sulfid im Temperaturbereich $T=10-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Natriumchlorid ($c=0,55\text{ mol/l}$) als Hintergrundelektrolyt

Auch der Vergleich der Temperaturabhängigkeit in den Systemen mit und ohne Hintergrundelektrolyt zeigt, dass die Anwesenheit von Natriumchlorid zwar wie bereits beschrieben zu geringeren Werten der Extinktionskoeffizienten führt, jedoch keinen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit ausübt. Abbildung 35 stellt die Koeffizienten bei einer Wellenlänge von 225 nm dar. An den Steigungen der Trendlinien von $8,37\text{ mol/l/cm/}^{\circ}\text{C}$ für Reinstwasser und $8,31\text{ mol/l/cm/}^{\circ}\text{C}$ im Falle der Messungen mit Natriumchlorid als Hintergrundelektrolyt zeigt sich erneut die hohe Übereinstimmung.

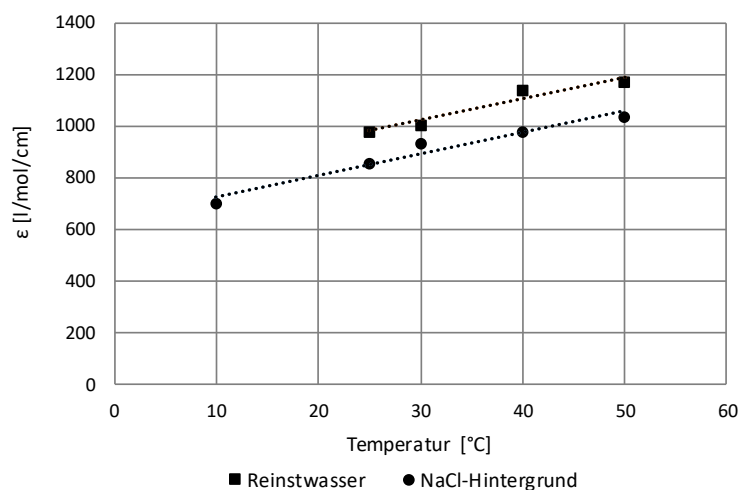


Abbildung 35: Extinktionskoeffizient von Sulfid in Abhängigkeit der Temperatur bei $\lambda=225\text{ nm}$ in Reinstwasser und mit Natriumchlorid als Hintergrundelektrolyt

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Komponenten eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen. So zeigt sich eine Zunahme der Absorptionsstärke mit zunehmender Temperatur. Abhängig von der Wellenlänge

wurden hierbei Anstiege von über 50 % beobachtet. Die Form der Absorptionsbande ändert sich für das untersuchte Temperaturintervall nicht. Jedoch erfolgt mit abnehmender Wellenlänge eine Verstärkung des Temperatureinflusses. Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit mit und ohne den Hintergrundelektrolyten Natriumchlorid zeigt, dass Wechselwirkungen zwischen Schwefel(IV)-Ionen und Hintergrundelektrolyten keinen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten haben.

4.1.4 Querempfindlichkeiten

Eine Detektion von Hydrogensulfit und Sulfit in Meerwasser setzt das Wissen über mögliche Querempfindlichkeiten voraus. Querempfindlichkeiten beschreiben den Einfluss von Komponenten im Meerwasser, welche im Spektralbereich der Schwefel-Spezies absorbieren und somit zu Einschränkungen bei deren Erfassung führen.

Extinktionskoeffizienten der anorganischen Meerwasserinhaltsstoffe

Zur Identifizierung von Querempfindlichkeiten durch anorganische Meerwasserinhaltsstoffe wurde das Absorptionsverhalten aller anionischen Hauptkomponenten des Meerwassers durch die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten in Reinstwasser im Wellenlängenbereich 190 nm bis 300 nm bei 25 °C untersucht. Zusätzlich wurde die Absorption der zumeist in geringeren Konzentrationen vorliegenden Spezies Ammonium (NH_4^+), Iodid (I^-) und Nitrat (NO_3^-) untersucht. In Tabelle 2 sind die Komponenten dargestellt, für die im betrachteten Spektralbereich eine Absorption detektiert werden konnte. Zusätzlich wird die maximal vermessene Konzentration c_{max} und das Wellenlängenintervall $\Delta\lambda_e$ angegeben, für welches Extinktionskoeffizienten ermittelt werden konnten. Die Maximalkonzentration orientiert sich an typischen Meerwasserkonzentrationen [72].

Tabelle 2: Übersicht absorbierender Komponenten

Komponente	c_{max}	$\Delta\lambda_e$
Cl^-	600 mmol/l	195-215 nm
SO_4^{2-}	71,5 mmol/l	193-207 nm
HCO_3^-	7,64 mmol/l	195-215 nm
Br^-	0,94 mmol/l	190-225 nm
CO_3^{2-}	9,59 mmol/l	207-225 nm
NO_3^-	0,22 mmol/l	190-244 nm
OH^-	0,37 mmol/l	195-210 nm
I^-	0,06 mmol/l	190-252 nm

Im Folgenden wird das Absorptionsverhalten der einzelnen Spezies diskutiert und zur Validierung mit Literaturangaben verglichen. Abbildung 36 und Abbildung 37 stellen die Extinktionskoeffizienten der Halogenide Bromid, Iodid und Chlorid in Abhängigkeit der Wellenlänge dar.

Iodid absorbiert bei den kleinsten Strahlungsenergien bzw. höchsten Wellenlängen. Ausgehend von 252 nm nehmen die Extinktionskoeffizienten bis auf ein Maximum von $\epsilon(\text{I}^-)=13186 \text{ l/mol/cm}$ bei 226 nm zu. Anschließend sinkt der Wert des Extinktionskoeffizienten auf ein Minimum bei 209 nm und steigt bis 193 nm auf ein zweites Maximum erneut an. Das beschriebene Absorptionsverhalten deckt sich mit Beobachtungen von Fox et al., welche das niederenergetische Maximum bei einer Wellenlänge von 226,4 nm beobachten. Ein zweites Absorptionsmaximum wird bei einer Wellenlänge 195,7 nm lokalisiert [73].

Bromid und Chlorid zeigen eine ähnliche Charakteristik im Verlauf der Extinktionskoeffizienten. So erfolgt ausgehend von den Wellenlängen $\lambda(\text{Br}^-)=225 \text{ nm}$ und $\lambda(\text{Cl}^-)=215 \text{ nm}$ eine Zunahme der Extinktionskoeffizienten bis zur Wellenlänge von 190 nm bzw. 195 nm. Für Chlorid ist kein Absorptionsmaximum zu erkennen, sodass ausschließlich die niederenergetische Flanke der Absorptionsbande detektiert wird. Im Unterschied zu Chlorid zeigt sich für Bromid ein Maximum bei etwa 195 nm mit anschließendem leichten Abfall der Extinktionskoeffizienten bis 190 nm. Untersuchungen von Fox et al. [74] zum Absorptionsverhalten des Bromids identifizieren ein Maximum bei einer Wellenlänge von 197,1 nm. Die Extinktionskoeffizienten des Chlorids sind im Vergleich zu Bromid und Iodid im gesamten Spektralbereich um mehr als eine Größenordnung kleiner. Fox et. al [75] finden das Absorptionsmaximum des Chlorids bei 174,5 nm und damit außerhalb des hier untersuchten Wellenlängenbereiches.

Die Autoren charakterisieren die Absorption der Halogenide als typisch für charge-transfer-to-solvent (c.t.t.s.) Übergänge, bei denen ein Elektron vom absorbierenden Molekül auf das Lösungsmittelmolekül in der Solvathülle übertragen wird [73–75]. Charakteristisch für Halogenide ist hierbei die Ausbildung von zwei ausgeprägten Absorptionsbanden, welche ausgehend von Iodid zu Fluorid zu höheren Energien bzw. geringeren Wellenlängen verschoben sind [70]. Diese Verschiebung kann anhand der hier diskutierten Verläufe der Extinktionskoeffizienten für Iodid, Bromid und Chlorid bestätigt werden.

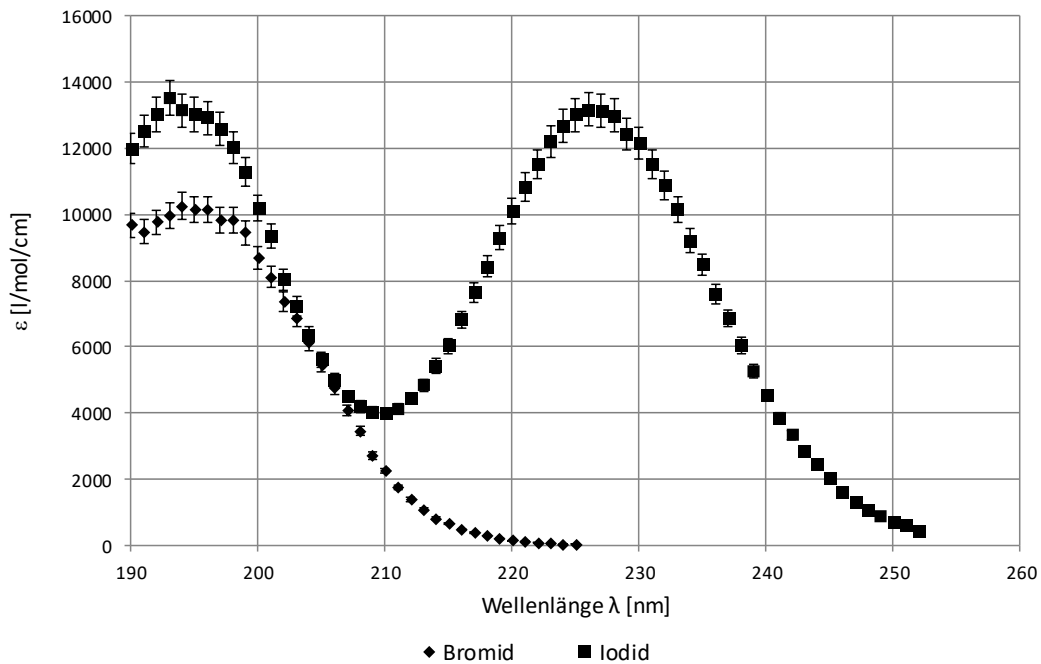


Abbildung 36: Extinktionskoeffizienten für Bromid und Iodid bei 25 °C in Reinstwasser

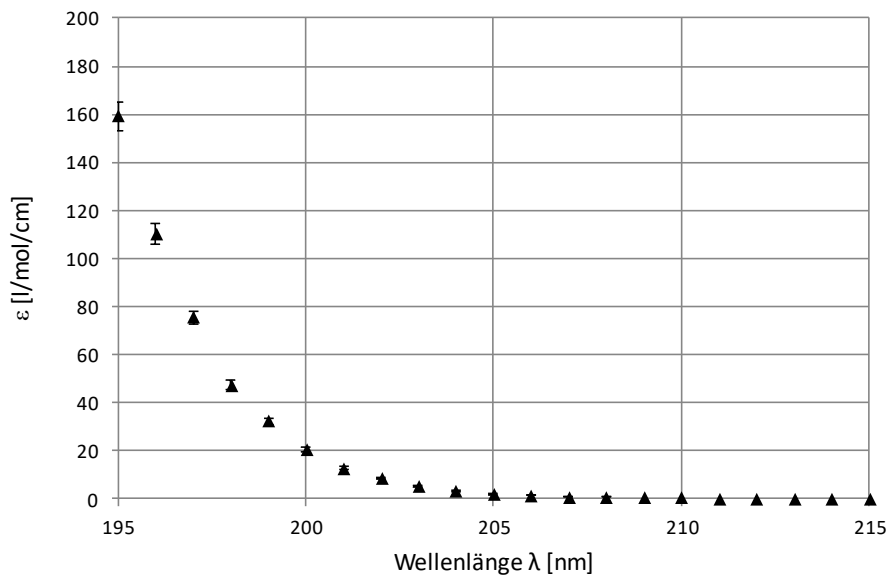


Abbildung 37: Extinktionskoeffizienten für Chlorid bei 25 °C in Reinstwasser

In Abbildung 38 werden die Extinktionskoeffizienten für Nitrat und das Hydroxidion dargestellt. Für Nitrat kann eine Absorption erstmals ab einer Wellenlänge von 244 nm gemessen werden. Mit abnehmender Wellenlänge sind zunehmende Extinktionskoeffizienten bis zu einem Maximum von $\epsilon(\text{NO}_3^-) = 9053 \text{ l/mol/cm}$ bei 203 nm zu beobachten. Anschließend nehmen die Werte bis 190 nm ab. In der Literatur werden für die Absorption von Nitrat bei $T = 20^\circ\text{C}$ zwei Absorptionsmaxima gefunden. Thomas und Burgess [68] geben Extinktionskoeffizienten von $\epsilon(\text{NO}_3^-) = 8630 \text{ l/mol/cm}$ bei 205,6 nm und $\epsilon(\text{NO}_3^-) = 8,0 \text{ l/mol/cm}$ bei 301,6 nm an. Meyerstein, Treinin et al. [76] identifizieren die Maxima bei den Wellenlängen 201 nm und 302 nm

mit den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\text{NO}_3^-)=9900 \text{ l/mol/cm}$ und $\varepsilon(\text{NO}_3^-)=7,2 \text{ l/mol/cm}$. Die niederenergetische Bande wird einem intramolekularen $n \rightarrow \pi^*$ Übergang und die höherenergetische Bande einem $\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronenübergang zugeschrieben. Auf Grund des geringen Extinktionskoeffizienten lässt sich das langwellige Maximum für die in dieser Arbeit vermessenen Konzentrationen nicht detektieren. Das kurzwellige Maximum liegt sowohl in der Position als auch in dem Wert des Extinktionskoeffizienten zwischen den Werten der genannten Veröffentlichungen. Die Absorption des Hydroxidions beginnt ab einer Wellenlänge von 210 nm und nimmt stetig bis 195 nm zu. In der Literatur wird das Absorptionsmaximum bei $\lambda=186 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon(\text{OH}^-)=3980 \text{ l/mol/cm}$ von Ley und Arends [77] und bei $\lambda=187 \text{ nm}$ mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon(\text{OH}^-)=3860 \text{ l/mol/cm}$ durch Fox und McIntyre [78] bestimmt. Die Beobachtung eines Maximums im fernen ultravioletten Licht kann somit ausgeschlossen werden. Der Elektronenübergang wird wie bei den Halogeniden einem c.t.t.s.-Übergang zugeordnet [78].

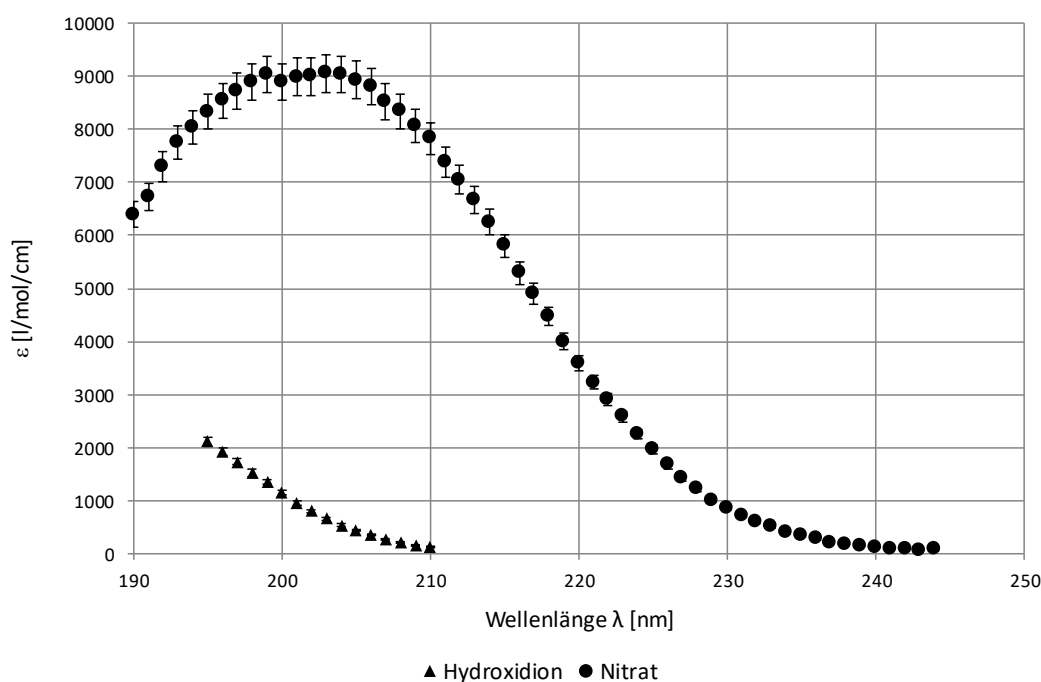


Abbildung 38: Extinktionskoeffizienten für Nitrat und das Hydroxidion bei 25 °C in Reinstwasser

Abbildung 39 stellt die Extinktionskoeffizienten für Sulfat, Hydrogencarbonat und Carbonat dar. Bei der Vermessung von Sulfat können Extinktionskoeffizienten im Wellenlängenbereich 207 nm bis 193 nm bestimmt werden. Die Werte nehmen mit abnehmender Wellenlänge kontinuierlich auf $\varepsilon(\text{SO}_4^{2-})=40,28 \text{ l/mol/cm}$ zu. Ley und Arends [79] bestimmen bei Untersuchungen des Sulfats einen Wert von $\varepsilon(\text{SO}_4^{2-})=40,83 \text{ l/mol/cm}$ bei 192,8 nm. Shapiro [80] ordnet die Absorption des Sulfats den c.t.t.s.-Übergängen zu. Für die Untersuchung von Hydrogencarbonat und Carbonat ist es auf Grund des Dissoziationsgleichgewichts notwendig, den pH-Wert

der Versuchslösung zu kontrollieren. Die Kalibrierung von Hydrogencarbonat erfolgte bei einem pH-Wert von pH=8,7. Die Extinktionskoeffizienten steigen von einer Wellenlänge von 215 nm bis zu einem Maximalwert von $\varepsilon(\text{HCO}_3^-)=95,57 \text{ l/mol/cm}$ bei $\lambda=195 \text{ nm}$. Ley und Arends [81] finden bei 195 nm einen Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon(\text{HCO}_3^-)=89,4 \text{ l/mol/cm}$, der gut mit den hier gewonnen Ergebnissen übereinstimmt. Mookherji et al. [82] ordnen das Absorptionsverhalten des Hydrogencarbonats einem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ Übergang zu.

Zur Untersuchung von Carbonat wurde ein pH-Wert von pH=13 eingestellt. Wegen der hohen OH^- Konzentration und der somit erhöhten Extinktion durch das Hydroxidion wurde die Kalibrierung des Carbonats bei veränderter optischer Wegstrecke von $d=2 \text{ mm}$ durchgeführt. Trotzdem wird aufgrund der Absorption durch das Hydroxidion die maximal messbare Extinktion ($E=3$) bei Wellenlängen unterhalb von 207 nm überschritten, sodass eine Auswertung dieses Bereiches nicht möglich ist. Im verbleibenden Spektralbereich können Extinktionskoeffizienten bis zu einer Wellenlänge von 225 nm bestimmt werden. Dabei zeigt sich eine Zunahme der Extinktionskoeffizienten mit abnehmender Wellenlänge bis auf ein Maximum von $\varepsilon(\text{CO}_3^{2-})=126,35 \text{ l/mol/cm}$ bei 209 nm. Anschließend nehmen die Werte bis 207 nm ab. Entgegen dieser Ergebnisse stellen Ley und Arends [81] eine kontinuierliche Zunahme der Extinktionskoeffizienten des Carbonats fest. Dabei werden Extinktionskoeffizienten bei 209 nm im Bereich von $\varepsilon(\text{CO}_3^{2-})=141\text{--}177 \text{ l/mol/cm}$ dargestellt. Die Autoren beschreiben hohe Schwankungen bei der Vermessung von Carbonat, sodass die genannten Werte nur als Orientierung dienen können.

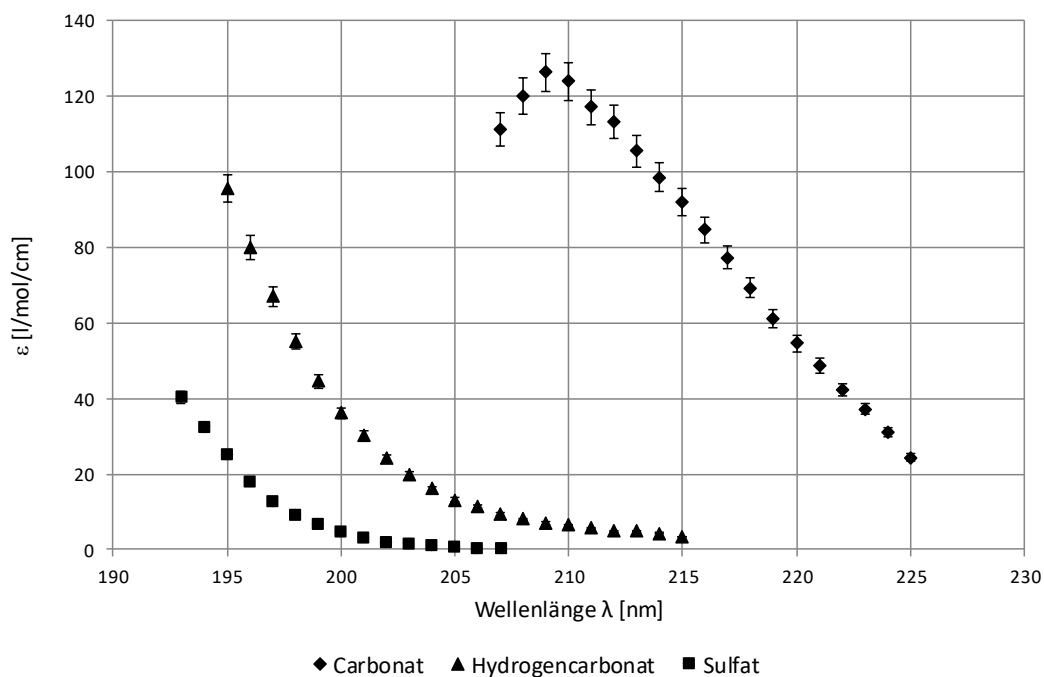


Abbildung 39: Extinktionskoeffizienten für Carbonat, Hydrogencarbonat und Sulfat bei 25 °C in Reinstwasser

Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass eine Vielzahl von Meerwasserkomponenten im Spektralbereich der Schwefel(IV)-Spezies absorbieren. Dabei wird deutlich, dass die Absorptionsbanden aller Komponenten im Übergangsbereich vom fernen UV-Licht zum Vakuum-UV-Licht liegen, sodass im betrachteten Spektralbereich nur Ausschnitte der Banden betrachtet werden können. Nur für Iodid, Nitrat und Carbonat können Maxima detektiert werden. Vergleichsweise hohe Extinktionskoeffizienten besitzen Iodid, Bromid und Nitrat.

Einfluss der anorganischen Querempfindlichkeiten auf das Spektrum

Um den Einfluss der Absorption der anorganischen Querempfindlichkeiten auf die Detektion der Schwefel(IV)-Komponenten zu bestimmen, lässt sich auf Basis der Extinktionskoeffizienten die zu erwartende Absorption in Meerwasser ermitteln. Hierzu werden die Extinktionen aller absorbierenden Komponenten durch die Vorgabe der Konzentrationen im Meerwasser berechnet und zu einer Gesamtextinktion aufsummiert. Es wird dabei zunächst angenommen, dass die Extinktion des Basislinienspektrums im gesamten Spektralbereich Null entspricht. Anhand der Gesamtextinktion ist es dann möglich, die Komponenten mit einem dominierenden Beitrag zu identifizieren und den Einfluss auf die Detektion des Schwefels zu bewerten. In Anlehnung an den verwendeten Versuchsaufbau wird die Wegstrecke zur Berechnung der Extinktionsbeiträge auf $d=20$ mm festgelegt. Zusätzlich zur Berechnung wird eine synthetische wässrige Lösung mit den äquivalenten Konzentrationen der absorbierenden Komponenten hergestellt und spektroskopisch vermessen. Durch einen Vergleich von berechneter (cal.) und gemessener (meas.) Gesamtextinktion können die Kalibriermessungen validiert und das Verfahren der additiven Überlagerung von Einzelspektren für das vorliegende System bewertet werden.

Die Vorgabe der Konzentrationen für die Berechnung der Extinktionen erfolgt in Anlehnung an ein Referenzmeerwasser mit einer Salinität von 35 g/l (Tabelle 3) [83, 84].

Tabelle 3: Zusammensetzung des Referenzmeerwassers

Spezies	c [mmol/l]
Cl ⁻	558,75
SO ₄ ²⁻	28,90
HCO ₃ ⁻	1,76
Br ⁻	0,86
CO ₃ ²⁻	0,25
NO ₃ ⁻	$4,19 \cdot 10^{-2}$
OH ⁻	$8,39 \cdot 10^{-3}$

Die Extinktionsverläufe der Anionen sowie die berechnete und gemessene Gesamtextinktion werden in Abhängigkeit der Wellenlänge in Abbildung 40 wiedergegeben. Es zeigt sich, dass Nitrat, Bromid, Chlorid, Sulfat und Hydrogencarbonat hohe Extinktionswerte aufweisen, während Carbonat und das Hydroxidion bei den vorgegebenen Konzentrationen nur geringe Extinktionen zeigen und somit einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gesamtextinktion haben.

Im Bereich hoher Wellenlängen von 244 nm bis 225 nm absorbiert ausschließlich Nitrat, sodass Nitrat- und Gesamtextinktion identisch sind. Unterhalb von 225 nm absorbiert zusätzlich Bromid und es erfolgt eine Überlagerung der Extinktionen von Nitrat und Bromid. Mit abnehmender Wellenlänge nimmt die Extinktion des Bromids wesentlich stärker zu als die Extinktion von Nitrat und verfügt unterhalb von 219 nm über den dominierenden Beitrag an der Gesamtextinktion. Zusätzlich zu Bromid und Nitrat absorbieren Chlorid und Sulfat ab Wellenlängen von 215 nm. Vor allem bedingt durch die hohe Absorption des Bromids nimmt die Gesamtextinktion bei kleinen Wellenlängen deutlich zu und überschreitet bei Wellenlängen kleiner als 213 nm die maximal messbare Extinktion von $E=3$. Eine Auswertung von UV-Spektren im Wellenlängenbereich 190 nm bis 212 nm ist somit nicht möglich. Spektralbereiche, in denen signifikante Extinktionswerte durch Chlorid, Sulfat und Hydrogencarbonat zu erwarten sind, können somit nicht analysiert werden.

Die gemessene Gesamtextinktion zeigt im Wellenlängenbereich von 235 nm bis 225 nm eine hohe Übereinstimmung mit der berechneten Gesamtextinktion, sodass von einer guten Wiedergabe der hier dominierenden Nitratextinktion ausgegangen werden kann. Für die Wellenlängen 225 nm bis 215 nm werden geringere Extinktionswerte des gemessenen Signals beobachtet als erwartet. In diesem Spektralbereich überlagern sich die Beiträge von Nitrat und Bromid. Die Abweichungen können somit auf eine in der Realität veränderte Bromidextinktion zurückgeführt werden. Eine Ursache kann in der hohen Ionenstärke der wässrigen Lösung und den daraus resultierenden Wechselwirkungen der Ionen vermutet werden. Blandamer et al. [70] beschreiben bei Wechselwirkungen auf Spezies, die einem c.t.t.s.-Übergang unterliegen, eine Verschiebung der Absorptionsbande zu geringeren Wellenlängen, wie sie hier für das Bromid gefunden wird. Die Abweichungen sind jedoch so gering, dass die Kalkulation mit einfacher additiver Überlagerung der spektralen Beiträge noch eine gute Einschätzung der Gesamtabsorption zulässt.

Darüber hinaus kann die gemessene Gesamtextinktion nur bis zur Wellenlänge 215 nm detektiert werden. Grund hierfür ist die Absorption der optischen Messstrecke, welche entsprechend

der vorgestellten Anlagenkennlinie und entgegen der getroffenen Annahme zu einer signifikanten Absorption im Basislinienspektrum führt. Die Summe der Beiträge des Basislinienspektrums und der Ionen führt zu einer hohen experimentellen Gesamtextinktion, sodass die maximal messbare Extinktion (obere Messgrenze) im Vergleich zur berechneten Gesamtextinktion bereits unterhalb von 215 nm erreicht wird.

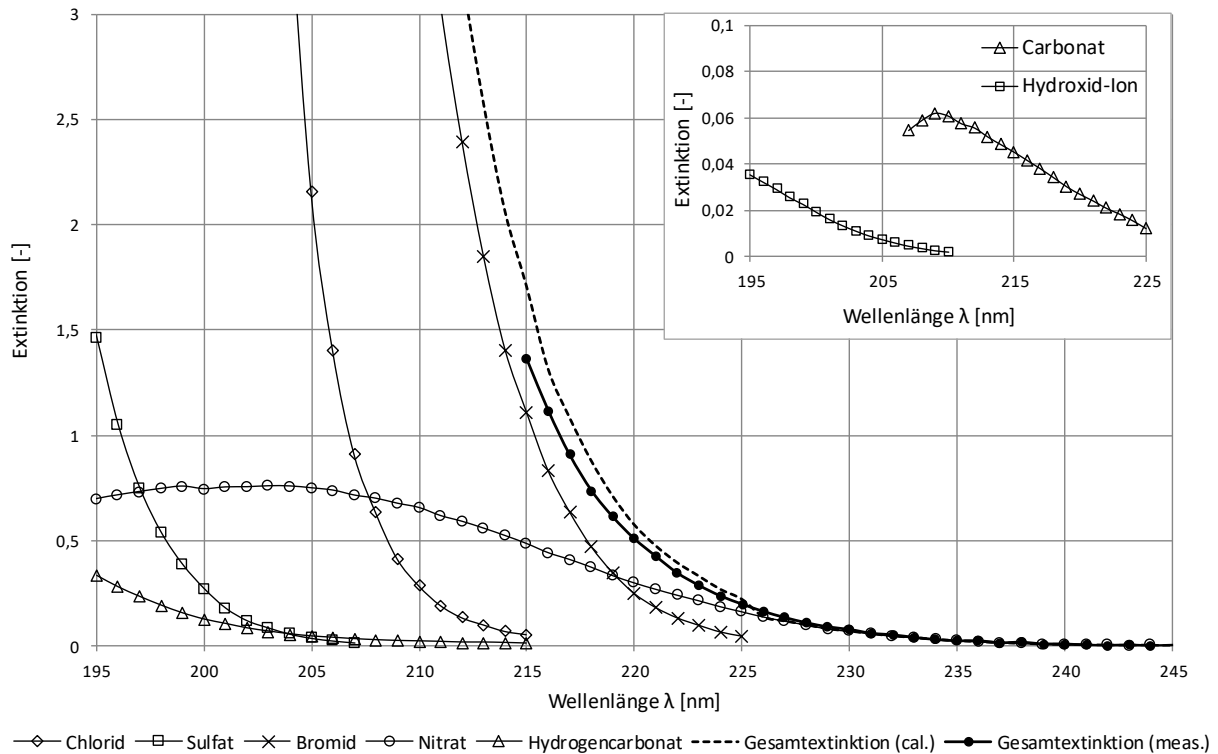


Abbildung 40: Extinktionsverlauf absorbierender Komponenten (Meerwasser) bei 25 °C

Eine Detektion der Schwefel(IV)-Komponenten ist somit nur oberhalb von 215 nm möglich, sodass gerade der messtechnisch günstige Bereich hoher Absorption der Schwefel-Ionen durch die Hintergrundabsorption der Meerwasserkomponenten und des optischen Aufbaus überlagert wird. Vergleicht man im verbleibenden Wellenlängenintervall die Extinktionsverläufe von Meerwasser mit und ohne Schwefelüberschuss, ist dennoch eine signifikante Differenz zu beobachten (Abbildung 41). Es ist also ein erfassbares Signal durch die Schwefel(IV)-Komponenten vorhanden und eine Konzentrationsbestimmung wird ermöglicht. Bei getrennter Darstellung der Absorptionsanteile des Sulfits und Hydrogensulfits wird jedoch ersichtlich, dass die Absorption des Schwefels primär durch Sulfit geprägt ist. Für die Entwicklung einer Regression in Meerwasser ist von einer verschlechterten Vorhersage für Hydrogensulfit auszugehen.

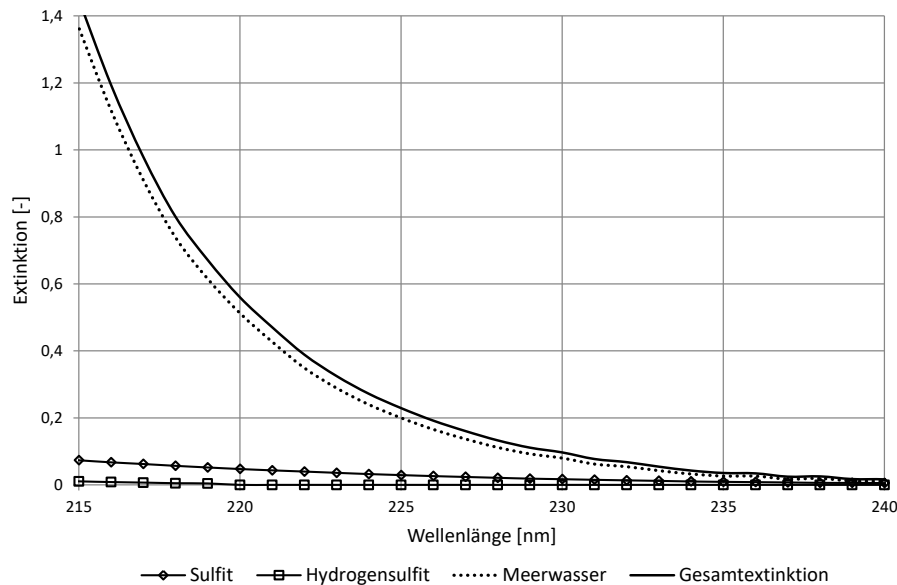


Abbildung 41: Vergleich der Extinktionen in Meerwasser mit und ohne Schwefel(IV) bei $c(\text{S(IV)})=0,0873 \text{ mmol/l}$, $\text{pH}=6,7$

Ausbildung von Querempfindlichkeiten durch organische Komponenten

Neben der Untersuchung anorganischer Komponenten muss die Ausbildung von Querempfindlichkeiten durch die Absorption organischer Komponenten berücksichtigt werden. Die Absorption organischer Komponenten wird allgemein als breitbandig und strukturlos im Wellenlängenbereich des UV-Lichts beschrieben [85, 86]. Eine Quantifizierung ist jedoch problematisch, da die Konzentration und Zusammensetzung der Organik, geprägt durch natürliche und industrielle Einflüsse, stark variieren und somit kein einheitliches Absorptionsverhalten bestimmt werden kann [86].

Frühe Untersuchungen zum Absorptionsverhalten der Organik in Meerwasser gehen auf Armstrong et al. [87] zurück. Hier wurden Absorptionsmessungen im Bereich 200 nm bis 400 nm eines künstlichen Meerwassers und einer Probe aus dem Ärmelkanal verglichen. Es ließ sich beobachten, dass im realen Meerwasser wesentlich höhere Absorptionen gemessen werden, welche auf die Organik zurückgeführt wurden. Zusätzlich wurden Proben aus dem Atlantik in Küstennähe und auf dem offenen Meer entnommen. Auch hier zeigten sich deutliche Unterschiede des Absorptionsverhaltens. Diese müssen mit Veränderungen der Organik erklärt werden, da sich die Salzkonzentrationen innerhalb einer Region nur geringfügig unterscheiden.

Bricaud et al. [86] untersuchten 105 Gewässerproben aus fünf verschiedenen Regionen und bestimmten die zugehörigen Absorptionskoeffizienten im Wellenlängenbereich 200 nm bis 700 nm. Die Absorptionskoeffizienten beschreiben hierbei konzentrationsunabhängig die Absorption pro Meter optischer Wegstrecke. Es wird gezeigt, dass sich die Koeffizienten innerhalb

einer Region zum Teil um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, sodass erneut ein deutlicher Einfluss durch die Organik anzunehmen ist.

In dem Fachbuch „Light Absorption in Sea Water“ werden die typischen organischen Bestandteile des Meerwassers analysiert [88]. Anhand detaillierter Betrachtungen der einzelnen Komponenten wurden mit Aminosäuren, Purin- und Pyridin-Komponenten, Huminsäuren und Ligninen vier Stoffgruppen identifiziert, welche primär für die Absorption der Organik verantwortlich sind. Ausgehend von der Analyse der Absorptionseigenschaften dieser Gruppen und der Näherung der Zusammensetzung realer Meerwässer wurden die Absorptionskoeffizienten verschiedener Meerwässer berechnet. Bei einer Wellenlänge von 230 nm zeigen sich hierbei Unterschiede von 10 m^{-1} bis etwa 100 m^{-1} , die somit erneut im Bereich mehrerer Größenordnungen liegen.

Nach Auswertung der Literatur ist festzuhalten, dass neben den anorganischen auch die organischen Komponenten im Spektralbereich der Schwefel(IV)-Spezies absorbieren und eine Querempfindlichkeit darstellen. Hierbei ist anzunehmen, dass die Absorption im Basislinienspektrum durch die Organik weiter ansteigt und somit die obere Messgrenze bereits bei höheren Wellenlängen erreicht wird. Der auswertbare Spektralbereich wird weiter eingeschränkt und es muss von einer verschlechterten Quantifizierung des Schwefels ausgegangen werden. Eine eindeutige Aussage über den Einfluss der Organik ist jedoch nur mit Hilfe der Untersuchung von Proben aus realen Gewässern zu treffen. Gerade der Einfluss der SWRO-Vorbehandlung auf die Zusammensetzung der Organik ist schwierig vorherzusagen und in der Literatur noch nicht thematisiert. Für einen Einsatz des Messverfahrens in einer Entsalzungsanlage wird deshalb die Entwicklung der Regressionsmodelle mit lokalen Wasserproben empfohlen, sodass die Organik berücksichtigt wird. Auf eine tiefergehende Betrachtung wird im weiteren Verlauf der Arbeit verzichtet.

4.1.5 Definition eines künstlichen Meerwassers

Auf Basis der systematischen Untersuchung des Absorptionsverhaltens der Schwefel(IV)-Komponenten und der Querempfindlichkeiten durch Meerwasserkomponenten wurden unter Vernachlässigung der Organik mit Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Br^- und NO_3^- alle relevanten Einflussgrößen auf die Detektion des Schwefels identifiziert. Basierend auf diesen Komponenten wurde nun ein künstliches Meerwasser definiert. Dieses ermöglicht eine gute Nachbildung des spektroskopischen Einflusses aller Ionen realer Meerwässer und liefert durch den Verzicht auf alle übrigen Komponenten des Meerwassers (SO_4^{2-} , I^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}) ohne signifikanten Einfluss eine einfachere experimentelle Handhabung, da insbesondere die Löslichkeit des Kohlensäuresystems

($K_{sp}(\text{MgCO}_3)=6,82 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $K_{sp}(\text{CaCO}_3)=3,36 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$) nicht beachtet werden muss [65]. Am Beispiel des künstlichen Meerwassers wurden unter anderem Regressionsmodelle zur Quantifizierung der Schwefel(IV)-Komponenten entwickelt. Die Zusammensetzung ist Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Zusammensetzung des künstlichen Meerwassers

Komponente	b [mmol/kg]
Na^+	435,88
Mg^{2+}	54,68
Ca^{2+}	10,60
Cl^-	565,53
Br^-	0,88
NO_3^-	0,04

4.2 Thermodynamische Modellierung

Um die thermodynamische Modellierung zur Beschreibung des Dissoziationsgleichgewichts zwischen Hydrogensulfit und Sulfit einsetzen zu können, ist es notwendig das Modell experimentell zu validieren. Damit die Modellierung das Gleichgewicht in ausreichender Güte beschreiben kann, müssen geeignete Wechselwirkungsparameter β^k , C_{ki} im Pitzer-Modell hinterlegt sein. Diese beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen und werden zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten genutzt, sodass sich ein unmittelbarer Einfluss auf die Lage des Dissoziationsgleichgewichts ergibt.

Um die Güte der Wechselwirkungsparameter überprüfen zu können, wurden Modellierungsversuche bei 25 °C durchgeführt (vgl. 3.2). Durch die Variation des pH-Wertes im Bereich 4,5 bis größer 10 wurde das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefels nahezu vollständig von der Seite des Hydrogensulfits auf die Seite des Sulfits verlagert und es ließen sich Wechselwirkungen mit beiden Schwefel(IV)-Spezies untersuchen. Eine Bewertung erfolgte dann anhand eines Vergleiches gemessener (exp.) und durch das Modell berechneter (cal.) Werte der Extinktion und des pH-Wertes. Die Extinktion des Modells berechnet sich nach Gleichung 81 aus den modellierten Konzentrationen von Hydrogensulfit und Sulfit und der Vorgabe geeigneter Extinktionskoeffizienten. Der pH-Wert wurde aus der H^+ -Aktivität berechnet. Als Eingangsgrößen wurden dem Modell die Molalitäten der Salze der Versuchslösung übergeben.

$$E_{cal} = (c(\text{HSO}_3^-) \cdot \varepsilon(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot \varepsilon(\text{SO}_3^{2-})) \cdot d \quad (81)$$

Nach dem Pitzer-Modell haben primär Interaktionen zwischen gegensätzlich geladenen Ionen einen Einfluss auf die Aktivitätskoeffizienten. Weiterhin korreliert die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen mit der Konzentration der beteiligten Komponenten. Vor diesem Hintergrund wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die Wechselwirkungen zwischen den Schwefel-Ionen und den höher konzentrierten Kationen (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) untersucht. Zum Schluss wurden im System „Künstliches Meerwasser“ alle Wechselwirkungsparameter zusammen betrachtet. Die im Modell hinterlegten Parameter sind der Veröffentlichung von Rosenblatt entnommen und in Tabelle 5 dargestellt [89].

Tabelle 5: Übersicht zu den verwendeten Wechselwirkungsparametern

Anion	Kation	β^0	β^1	β^2	C_{ki}
HSO_3^-	Na^+	0,0249	0,2455	-	0,0004
HSO_3^-	K^+	-0,096	0,2481	-	-
HSO_3^-	Ca^{2+}	0,438	1,76	-	-
HSO_3^-	Mg^{2+}	0,49	1,804	-	-
SO_3^{2-}	Na^+	0,021	1	-	--
SO_3^{2-}	K^+	0,065	1	-	-
SO_3^{2-}	Ca^{2+}	0,18	2,38	-61,3	-
SO_3^{2-}	Mg^{2+}	0,2	3	-41	-

Im ersten System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}/\text{S(IV)}$ wurden die Wechselwirkungsparameter zwischen Schwefel-Ionen und Natrium untersucht. Um einen deutlichen Einfluss der Wechselwirkungen messen zu können, wurde die Konzentration des Natriumchlorids mit 1 mol/l höher gewählt als im definierten künstlichen Meerwasser. Die Konzentration des Schwefel(IV) betrug 5 mmol/l. Abbildung 42 zeigt den Vergleich zwischen gemessener Extinktion, gemessenem pH-Wert und den modellierten Größen in Abhängigkeit der Molalität der zugegebenen Natronlauge. Insgesamt zeigt sich eine mittlere relative Abweichung der Extinktionswerte von $\Delta E\% = 0,9\%$ und eine mittlere absolute Abweichung der pH-Werte von $\Delta \text{pH}_{\text{Abs}} = 0,06$, sodass eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und modellierten Daten vorliegt und die Wechselwirkungsparameter als valide betrachtet werden können.

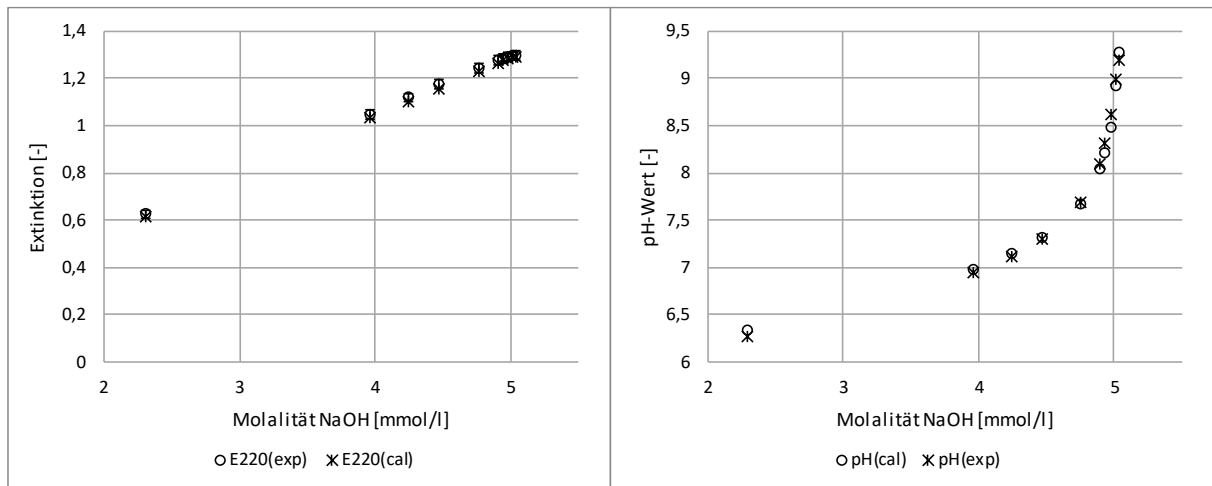


Abbildung 42: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}(1\text{M})/\text{S}(\text{IV})(5\text{mM})$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

Im zweiten System $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}/\text{S}(\text{IV})$ wurden die Wechselwirkungen zwischen dem Kalium-Ion und den Schwefel(IV)-Spezies betrachtet. Die Schwefelkonzentration betrug 5 mmol/l . Für Kaliumchlorid wurde eine Konzentration von 1 mol/l eingestellt. Es zeigt sich mit $\Delta E\% = 1,6\%$ und $\Delta \text{pH}_{\text{Abs}} = 0,15$ erneut eine gute Übereinstimmung der Messpunkte mit der Modellierung (Abbildung 43).

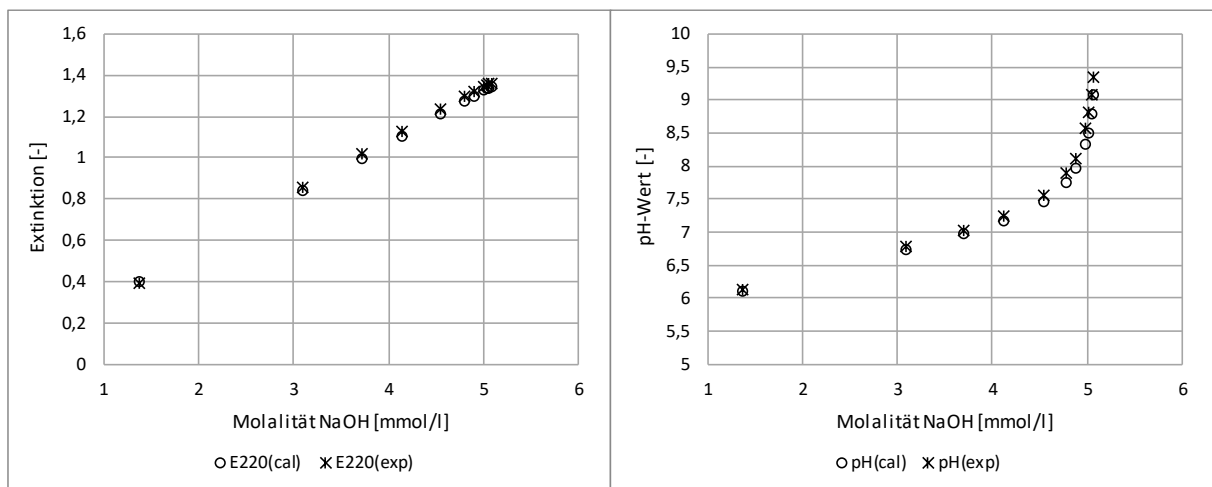


Abbildung 43: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System $\text{H}_2\text{O}/\text{KCl}(1\text{M})/\text{S}(\text{IV})(5\text{mM})$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

Die Untersuchung der Wechselwirkungsparameter mit Calcium erfolgte im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2/\text{S}(\text{IV})$ (Abbildung 44). Auf Grund der geringen Löslichkeit von CaSO_3 wurde sowohl die Konzentration von CaCl_2 als auch die des Schwefel(IV) im Vergleich zu den vorherigen Experimenten mit $c(\text{CaCl}_2) = 0,01\text{ mol/l}$ und $c(\text{S}(\text{IV})) = 0,3\text{ mmol/l}$ deutlich geringer gewählt. Die hohe Übereinstimmung der Modellierung mit den experimentellen Werten setzt sich auch in diesem System fort. Ausschließlich bei Betrachtung der Extinktion zeigt sich im Bereich hoher NaOH-Molalitäten, dass die Modellierung im Vergleich zum Experiment geringere Extinktionen vorhersagt. Entsprechend liegt der mittlere Fehler der Extinktion mit $\Delta E\% = 5,5\%$

höher im Vergleich zu den vorherigen Systemen. Der Fehler der modellierten Extinktion setzt sich primär aus dem Fehler der Wechselwirkungsparameter und dem Fehler der Extinktionskoeffizienten zusammen. Letzterer liegt nach Abschnitt 4.1.2 bei $\pm 3,9\%$ und kann somit nicht die gesamte Abweichung der Modellierung erklären. Die verbleibende Abweichung ist auf den Fehler durch die Wechselwirkungsparameter zurückzuführen. Es zeigt sich jedoch, dass sowohl Modellierung als auch Experiment simultan in ein Plateau laufen, welches sich aus der vollständigen Verschiebung des Gleichgewichtes zum Sulfid ergibt. Ergänzend hierzu wird der pH-Wert mit $\Delta \text{pH}_{\text{Abs}} = 0,121$ gut modelliert und es wird angenommen, dass die physikalischen Vorgänge durch das Modell wiedergegeben werden. Die Wechselwirkungsparameter werden somit als valide betrachtet.

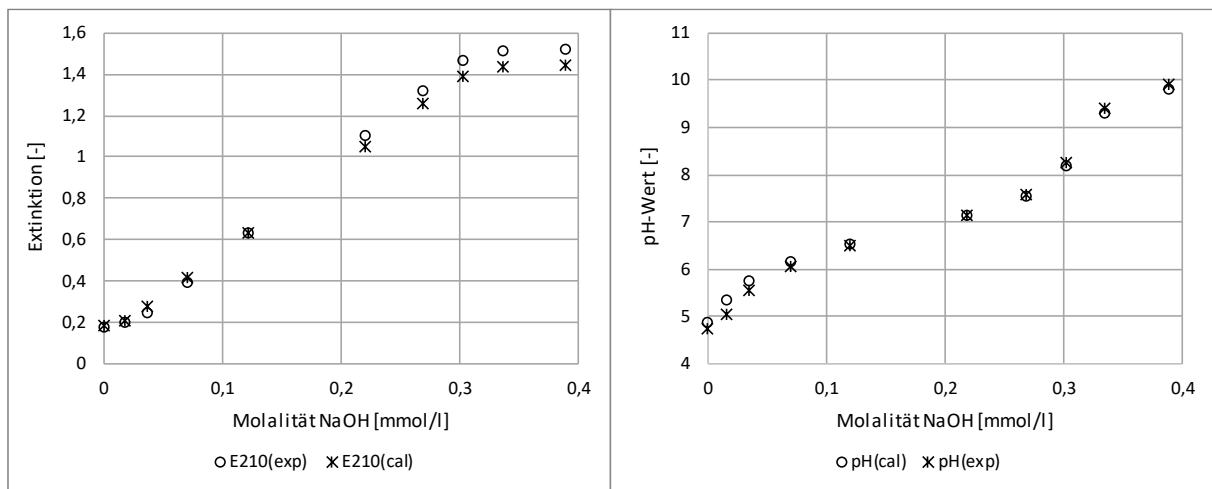


Abbildung 44: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2(0,01\text{M})/\text{S(IV)}(0,3\text{mM})$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

Als letztes binäres System wurde $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2/\text{S(IV)}$ vermessen. Wegen der geringen Löslichkeit der Magnesiumverbindung MgOH_2 wurden auch hier die untersuchten Konzentrationen des Magnesiums und des Schwefels mit $0,1\text{ mol/l}$ bzw. $0,5\text{ mmol/l}$ angepasst. Um zusätzlich Fällungen des Magnesiumhydroxids zu vermeiden, wurde ausschließlich bis zu einem pH-Wert von 9 gemessen (Abbildung 45). Bei Betrachtung der Extinktionen zeigt sich mit $\Delta E_{\%} = 5,7\%$ eine ähnliche Abweichung wie im System mit CaCl_2 . Die mittlere absolute Abweichung bei der Darstellung des pH-Wertes ist mit $\Delta \text{pH}_{\text{Abs}} = 0,24$ angestiegen, liegt jedoch im Rahmen der Messungenauigkeit der pH-Elektrode. Es wird somit angenommen, dass die Wechselwirkungen zwischen den Schwefelspezies und Magnesium mit den Wechselwirkungsparametern in ausreichender Güte dargestellt werden.

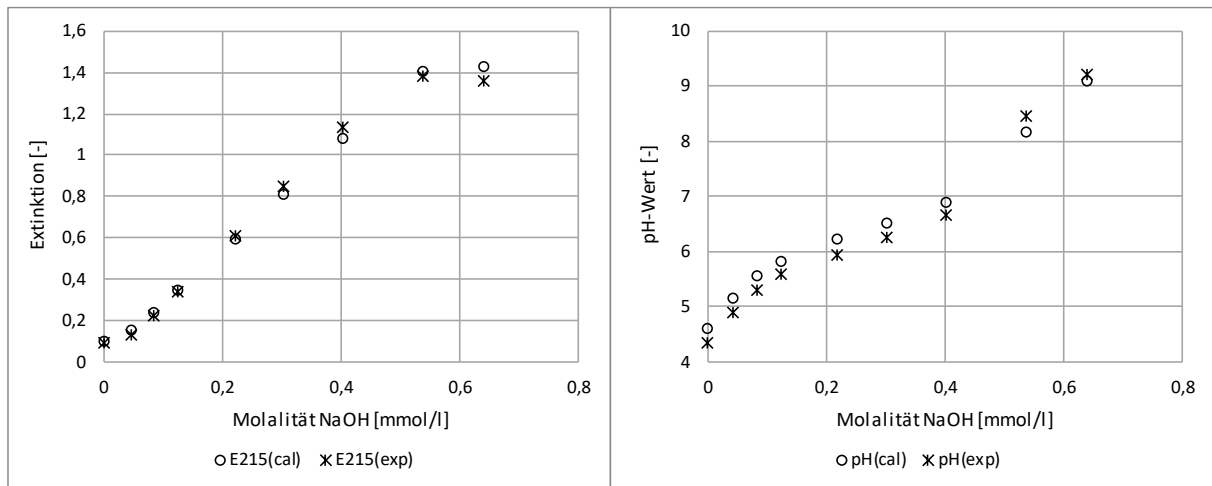


Abbildung 45: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2(0,1\text{M})/\text{S(IV)}(0,5\text{mM})$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

In der letzten Messreihe wurde die Dissoziation des Schwefels im hier definierten künstlichen Meerwasser untersucht (Abbildung 46). Im künstlichen Meerwasser liegen nach Tabelle 4 alle im Vorfeld untersuchten Elektrolyte kombiniert vor. Im Vergleich der Extinktionen zeigt sich, dass die berechneten Werte im gesamten untersuchten Bereich unterhalb der experimentellen Werte liegen. Der Fehler ist mit $\Delta E_{\%}=8,7\%$ entsprechend höher im Vergleich zu den bisherigen Systemen. Unter Berücksichtigung der sehr guten Beschreibung des pH-Wertes mit $\Delta \text{pH}_{\text{Abs}}=0,07$ werden die Wechselwirkungsparameter jedoch als ausreichend gut bewertet, um das Dissoziationsgleichgewicht im künstlichen Meerwasser darzustellen.

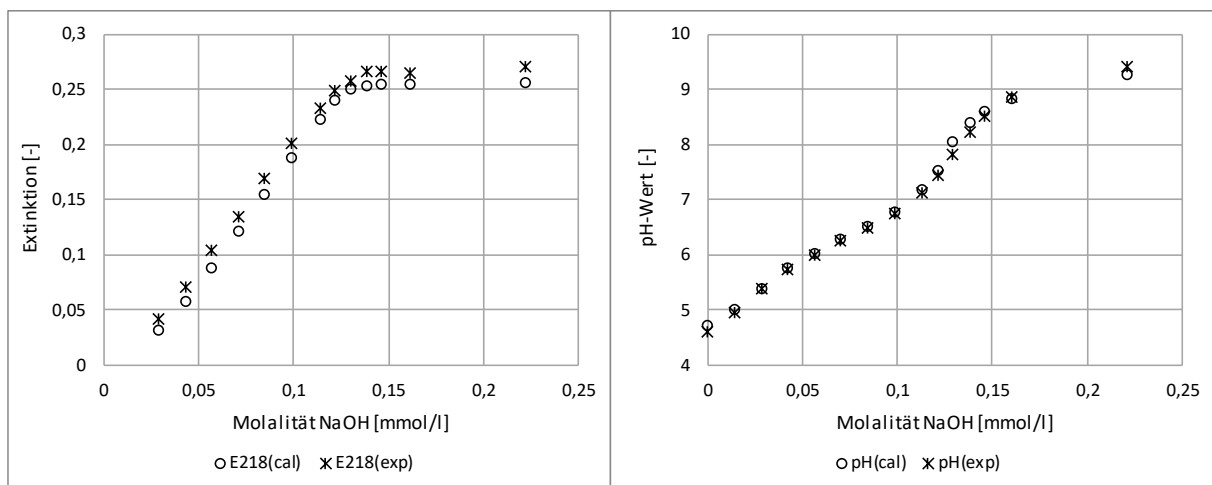


Abbildung 46: Modellierung der Extinktion (links) und des pH-Wertes (rechts) im System „Künstliches Meerwasser“/S(IV)=0,1mM bei $25\text{ }^\circ\text{C}$

Um den Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen auf das Dissoziationsgleichgewicht zu betrachten, werden die Stoffmengenanteile von Hydrogensulfit und Sulfit analog zu Abbildung 4 in Abhängigkeit des pH-Wertes abgebildet (Abbildung 47). Hierbei wird die Berechnung unter Annahme einer ideal verdünnten Lösung (gestrichelte Linien) mit der Berechnung unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten (durchgezogene Linien) verglichen. Es

zeigt sich mit $\Delta\text{pH}=0,7$ im Schnittpunkt eine signifikante horizontale Verschiebung in Richtung niedrigerer pH-Werte. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ionen führen somit dazu, dass das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefels in realen Meerwässern bei den betrachteten pH-Werten stärker auf die Seite des Sulfits verlagert ist. So nimmt der Stoffmengenanteil des Sulfits bei $\text{pH}=6,9$ von 0,348 auf 0,795 um mehr als das doppelte zu. Der Vergleich verdeutlicht die Wichtigkeit der Verwendung von Aktivitätskoeffizienten zur Bestimmung des Gleichgewichts.

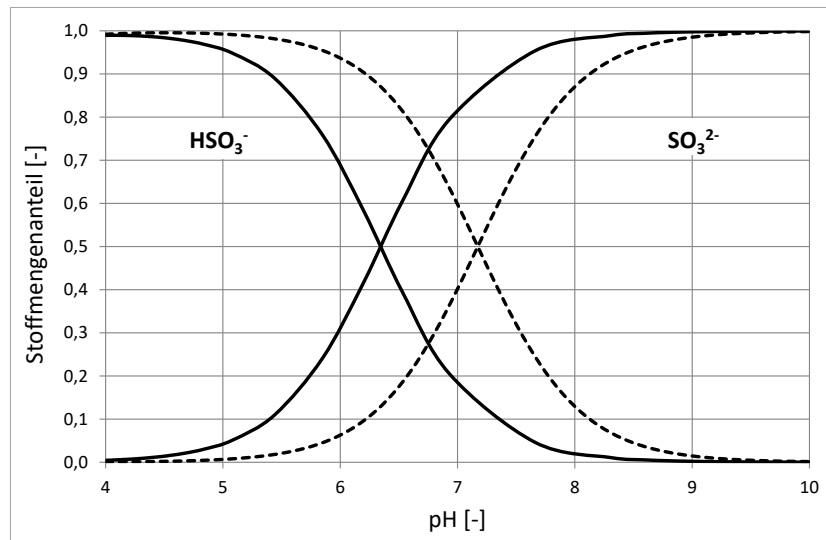


Abbildung 47: Vergleich der pH-Wert-Abhängigkeit im System Schwefel(IV) in ideal verdünnter Lösung (gestrichelt) und in künstlichem Meerwasser (durchgezogen)

Insgesamt kann die thermodynamische Modellierung, auf Basis des Pitzer-Modells, mit Hilfe der Wechselwirkungsparameter aus der Literatur für eine zuverlässige Vorhersage des Dissoziationsgleichgewichts unter Berücksichtigung der molekularen Wechselwirkungen genutzt werden. Die Modellierung kann eingesetzt werden, um Referenzkonzentrationen der jeweiligen Schwefel(IV)-Komponenten anhand experimenteller Stoffmengen zu berechnen. Die Referenzkonzentrationen werden dann für die Erstellung eines Regressionsmodells eingesetzt.

4.3 Entwicklung einer Auswertemethodik

In diesem Kapitel wird die schrittweise Entwicklung der PLS-Regressionsmodelle zur Konzentrationsbestimmung des Schwefels mit gemessenen UV-Spektren vorgestellt. Im ersten Schritt wurden in einer Parameterstudie verschiedene Regressionsmodelle in Reinstwasser entwickelt, mit dem Ziel, die optimalen Parameter zur Minimierung des Vorhersagefehlers zu finden. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde im Anschluss ein Regressionsmodell für das in dieser Arbeit definierte künstliche Meerwasser aufgebaut, welches die realen Bedingungen in der Meerwasserentsalzung nachempfinden soll. Abschließend erfolgte die Modellbildung im

hypothetischen System „Vorbehandeltes Meerwasser“, in welchem die wesentlichen Störkomponenten des Meerwassers nicht vorhanden sind und somit das Potential einer Vorbehandlung des Meerwassers im Bypass der Messtechnik bewertet werden kann.

4.3.1 Modellierung in Reinstwasser

Im Rahmen der Parameterstudie gilt es, die signifikanten Einflussgrößen auf die Güte der PLS-Modellierung und die experimentellen Parameter (unabhängige Variablen) zur Minimierung der Modellfehler zu identifizieren. Hierfür werden die Schwefel(IV)-Spezies in Reinstwasser vermessen. Reinstwasser ist wegen der fehlenden Störeinflüsse durch Querempfindlichkeiten oder Wechselwirkungen das einfachste System zur Modellbildung und eignet sich somit zur Untersuchung von Einflüssen auf die mathematische Modellierung.

Insgesamt wurden 22 Modellierungsversuche im Konzentrationsbereich $c(\text{S(IV)})=5 \cdot 10^{-3}$ bis 0,5 mmol/l durchgeführt. Ausgehend von der gesamten Messdatenmatrix werden die zur Modellierung genutzten Extinktionswerte eingeschränkt. Jeder Extinktionswert ist einer Kombination von Schwefel(IV)-Konzentration, optischer Weglänge, Wellenlänge und einem pH-Wert zuzuordnen. Es ergeben sich Modelle, die verschiedene Konfigurationen unabhängiger Variablen repräsentieren. Zum Vergleich der Modelle wurden ergänzend zum mittleren Fehler der Kreuzvalidierung (RMSECV), die erklärte Varianz, die Anzahl an Hauptkomponenten und die Regressionskoeffizienten herangezogen. Tabelle 6 zeigt eine Übersicht der experimentellen Parameter und der Ergebnisse der Modellierungen.

Tabelle 6: Übersicht der PLS-Modelle in Reinstwasser

		Modell 1	Modell 2	Modell 3	Modell 4	Modell 5
c(S(IV)) [mmol/l]	d=20mm	0,005-0,5	0,005-0,12	0,005-0,12	0,005-0,12	0,005-0,12
	d=2mm	-	0.2-0.5	-	-	-
Lambda [nm]		190-300	190-300	190-300	200-220	200-220
pH [-]		4,5-10	4,5-10	4,5-10	4,5-10	6-9
HSO ₃ ⁻	erkl. Varianz X [%]	98,99	99,96	99,78	99,995	99,996
	erkl. Varianz Y [%]	57,05	99,80	97,79	99,29	99,65
	RMSECV [mmol/l]	0,0813	0,007	0,00628	0,00571	0,00216
	Anzahl PCs [-]	7	3	5	2	2
SO ₃ ²⁻	erkl. Varianz X [%]	99,86	99,96	99,90	99,996	99,995
	erkl. Varianz Y [%]	99,89	99,87	99,50	99,44	99,93
	RMSECV [mmol/l]	0,0073	0,00619	0,00421	0,0031	0,00306
	Anzahl PCs [-]	2	2	2	2	2

Modell 1: Berücksichtigung der gesamten Messdatenmatrix

In Modell 1 wurde die gesamte Messdatenmatrix bei der optischen Weglänge $d=20$ mm zur Modellierung verwendet. Das Modell zeigt unter Verwendung von 7 Hauptkomponenten für Hydrogensulfit nur eine geringe erklärte Varianz der Konzentrationsdaten (y) von 57,05 %, während die erklärte Varianz der Extinktionsdaten (X) 98,99 % beträgt. Es deutet sich an, dass zwar die Wiedergabe der Spektrenmatrix (X) durch die PLS erfolgreich, die Erstellung des funktionellen Zusammenhangs, also die Kovarianz der Datensätze, aber unzureichend ist. Diese Vermutung wird bei Betrachtung der vorhergesagten Konzentration gegenüber den Referenzkonzentrationen (=experimentelle Konzentrationen) bestätigt (Abbildung 48). Insbesondere im Bereich geringer Konzentration ist keine eindeutige steigende Tendenz der vorhergesagten Konzentrationen mit zunehmender Referenzkonzentration zu beobachten. Auch bei höheren Konzentrationen zeigt sich eine starke Streuung der Datenpunkte. Im Vergleich zur Idealgeraden werden zu geringe Konzentrationen vorhergesagt. Dies spiegelt sich im entsprechend hohen mittleren Fehler von $RMSECV(HSO_3^-)=0,0813$ mmol/l wider.

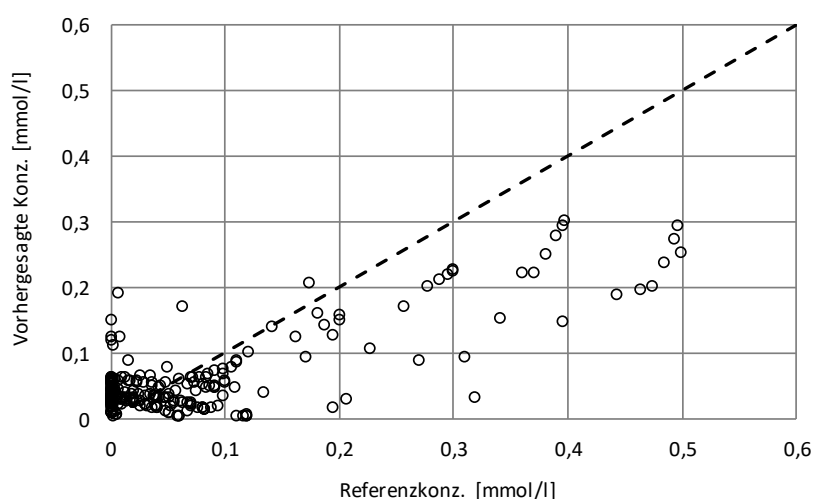


Abbildung 48: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit in Modellierung 1

Ergänzend hierzu lassen sich die Regressionskoeffizienten betrachten (Abbildung 49). Diese beschreiben die Multiplikatoren für die Extinktionswerte zur Berechnung der Konzentration. Ein hoher Regressionskoeffizient hat somit in Kombination mit einer hohen Extinktion einen großen Einfluss auf die berechnete Konzentration. Anhand der Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Spezies (Abbildung 24) ist bekannt, welche Spektralbereiche Informationen über die Konzentrationen enthalten, sodass durch einen Vergleich mit den Regressionskoeffizienten eine Aussage über die Konsistenz des Modells zulässig ist. Die Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit aus Modell 1 zeigen zunächst, dass im Bereich der Absorption des Schwefels (<241 nm) unstetige Änderungen der Werte zu beobachten sind. Eine Änderung dieser Art ist

mit dem stetigen Verlauf der Extinktionskoeffizienten nicht zu erklären, da keine Begründung für den unterschiedlichen Einfluss benachbarter Wellenlängen auf die Konzentration vorliegt. Zusätzlich sind für die Regressionskoeffizienten im absorptionsfreien Spektralbereich (>241 nm) Schwankungen zu beobachten. Da dieser Wellenlängenbereich keinen Einfluss auf die Konzentration enthält, müssen die Werte entsprechend Null sein. Insgesamt deutet das beschriebene Verhalten auf ein Overfitting hin.

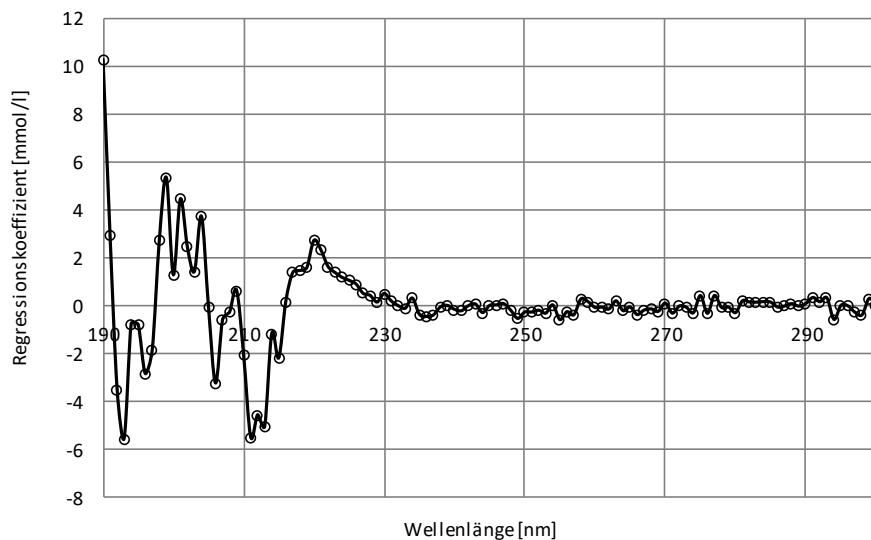


Abbildung 49: Regressionskoeffizienten von Hydrogensulfit ($b_0 = -2,058$ mmol/l) in Modellierung 1

Bei der Modellbildung für Sulfit zeigt sich, dass zwei Hauptkomponenten ausreichend sind, um 99,86 % bzw. 99,89 % der Varianz in den X - bzw. y -Daten zu erklären. Bei Betrachtung der vorhergesagten Konzentrationen über den Referenzkonzentrationen (Abbildung 50) ergibt sich für Sulfit ein deutlich besseres Ergebnis als für Hydrogensulfit. Insgesamt liegen die vorhergesagten Datenpunkte nahe der Idealgeraden und resultieren in einem mittleren Fehler von $\text{RMSECV}(\text{SO}_3^{2-}) = 0,0073$ mmol/l.

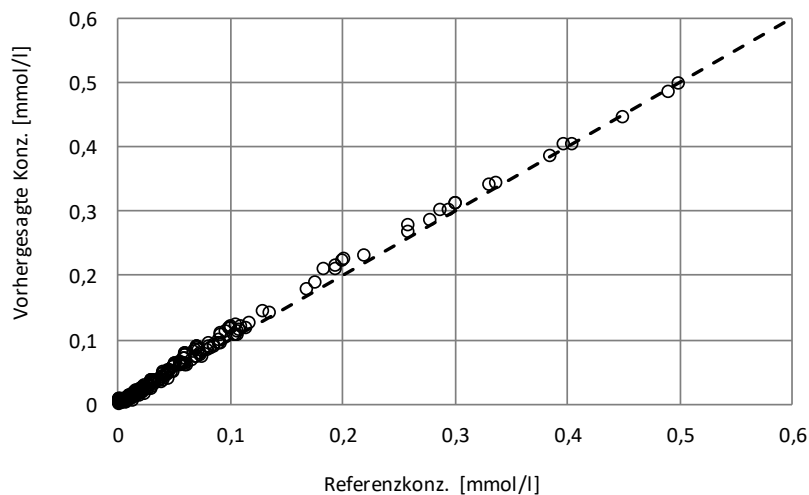


Abbildung 50: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Sulfit in Modellierung 1

Eine Ursache für die Schwächen in Modell 1 kann in dem hohen Anteil fehlender Extinktionswerte in den Spektren vermutet werden. Besonders bei hohen Konzentrationen und hohen pH-Werten erreichen die Spektren im Bereich kleiner Wellenlängen Extinktionswerte größer 3 und überschreiten die obere Messgrenze der spektroskopischen Messung. Abbildung 51 veranschaulicht die Vielzahl von Messwerten oberhalb der Messgrenze für eine Messreihe mit hoher Konzentration. Da Hydrogensulfit im Vergleich zu Sulfit schwächer absorbiert und die Absorptionsbande bei niedrigeren Wellenlängen liegt, kann von einem größeren Einfluss der fehlenden Werte auf diese Komponente ausgegangen werden.

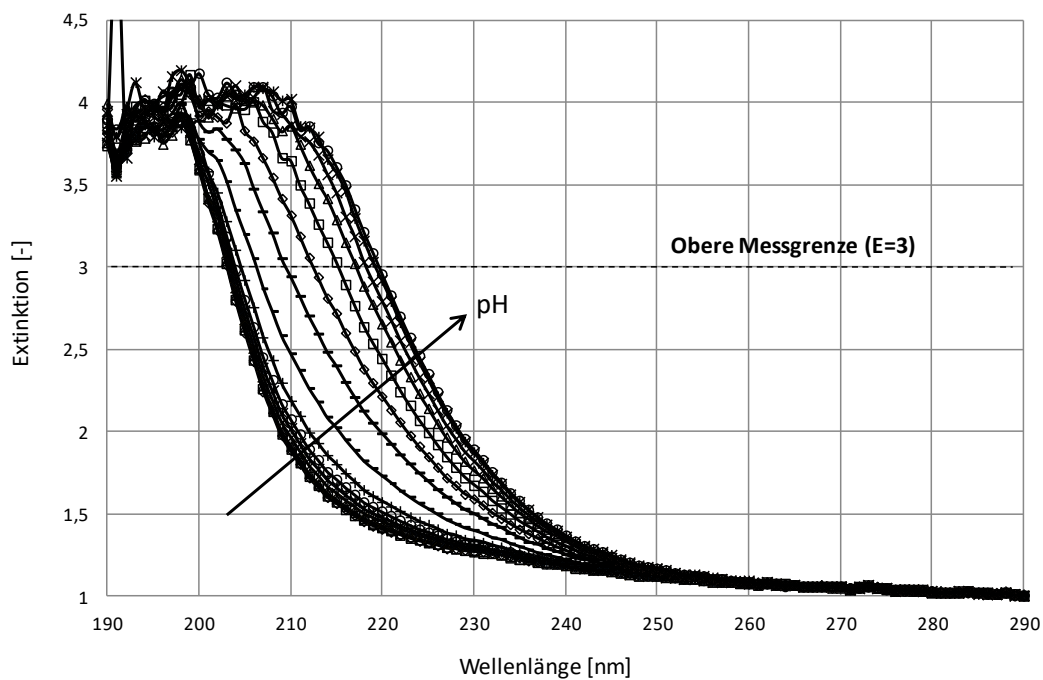


Abbildung 51: Rohspektren bei $c(\text{S(IV)})=0.5 \text{ mmol/l}$ mit oberer Messgrenze

Modell 2: Verwendung unterschiedlicher optischer Wegstrecken

Um einen größeren Spektralbereich vermessen zu können, wurden in Modell 2 die Schwefel(IV)-Konzentrationen 0,2 bis 0,5 mmol/l mit einer Sonde der kurzen optischen Weglänge $d=2 \text{ mm}$ vermessen. Damit konnten bei höheren Konzentrationen im Bereich geringer Wellenlängen Extinktionswerte kleiner 3 detektiert werden, sodass die obere Messgrenze unterschritten wurde. Für die Modellierung wurden alle Extinktionswerte auf die optische Weglänge normiert. Im Vergleich zum Modell 1 ist eine deutliche Verbesserung in der Modellierung für Hydrogensulfit zu erkennen. So steigt die erklärte Varianz der Konzentrationsdaten auf 99,80 % unter Berücksichtigung von drei Hauptkomponenten. In der Darstellung der vorhergesagten Konzentration gegenüber der Referenzkonzentration sind nun eine eindeutige Korrelation und geringere Abweichungen zur idealen Lage auf der Diagonalen zu erkennen (Abbildung 52, links). Auch der $\text{RMSECV}(\text{HSO}_3^-)$ liegt mit 0,007 mmol/l in einer ähnlichen Größe wie bei

Sulfit mit 0,00619 mmol/l. Bei detaillierter Betrachtung im Bereich geringer Konzentrationen (Abbildung 52, rechts) zeigt sich, dass die Konzentrationen einiger Datenpunkte durch das Regressionsmodell überschätzt werden. So werden durch das Modell Konzentrationen für Hydrogensulfit größer 0 mmol/l vorhergesagt, obwohl die Referenzkonzentrationen nahe Null liegen. Insbesondere die Normierung der Extinktionswerte könnte hier einen negativen Einfluss aufweisen. Extinktionen, welche bei geringen Konzentrationen vermessen wurden und geringe Extinktionen aufweisen, werden durch die Normierung bzw. Teilung durch die lange optische Weglänge ($d=20$ mm) stärker verringert als die Extinktionswerte der Messungen bei hohen Konzentrationen, welche auf die kleine optische Weglänge ($d=2$ mm) normiert werden. Der Einfluss der Messungen bei geringer Konzentration auf die Modellbildung nimmt ab, während die Messungen im Konzentrationsbereich 0,2 bis 0,5 mmol/l stärker gewichtet werden.

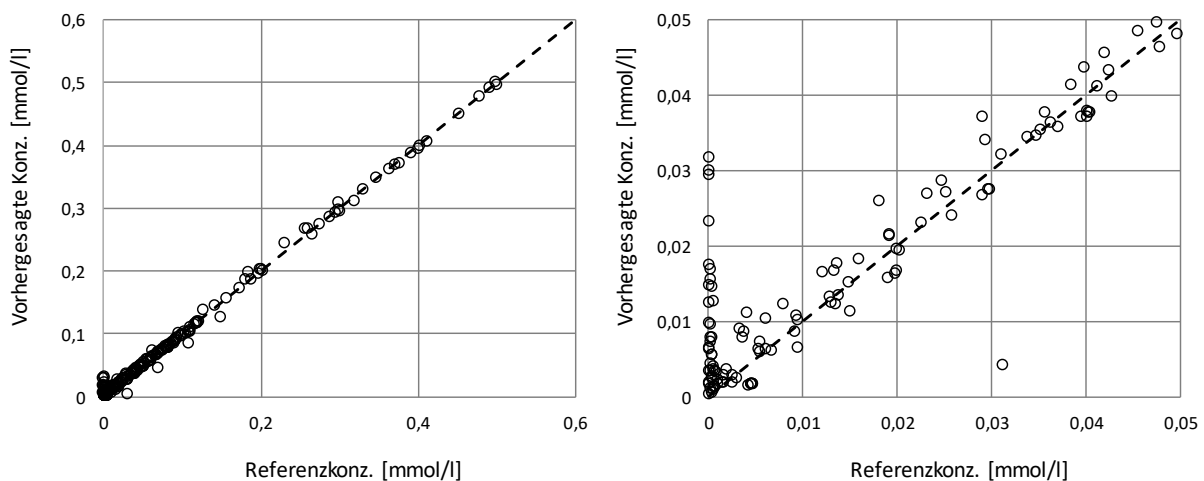


Abbildung 52: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit in Modell 2; rechts vergrößert

Modell 3: Einschränkung des Konzentrationsbereiches

Zielstellung des Regressionsmodells ist eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung von möglichst geringen Konzentrationen. Gerade in diesem Bereich zeigt das zweite Modell in Bezug auf Hydrogensulfit Schwächen. Um den kleineren Konzentrationen einen höheren Einfluss zuzuweisen und somit die Genauigkeit zu verbessern, wurde in Modell 3 die obere Konzentrationsgrenze nach unten verschoben. Hierzu wurden Konzentrationen oberhalb von 0,12 mmol/l ausgeschlossen. Während die erklärten Varianzen geringfügig abnehmen, ist eine signifikante Verbesserung des mittleren Fehlers für Sulfit zu erkennen. So verringert sich der Wert von $6,19 \cdot 10^{-3}$ mmol/l auf $4,21 \cdot 10^{-3}$ mmol/l. Der RMSECV für Hydrogensulfit nimmt in geringerem Maße von $7,0 \cdot 10^{-3}$ mmol/l auf $6,28 \cdot 10^{-3}$ mmol/l ab, wobei die Anzahl notwendiger Hauptkomponenten auf fünf ansteigt. Bei Betrachtung der Regressionskoeffizienten (Abbildung 53) zeigt sich, dass die Werte für Hydrogensulfit im absorptionsfreien Spektralbereich bei Null liegen

und anschließend einen stetigen Verlauf aufweisen. Ausschließlich bei geringen Wellenlängen ist erneut eine sprunghafte Änderung der Koeffizienten zu beobachten, welche nicht mit dem zu erwartenden Einfluss der Extinktionen auf die Konzentrationsberechnung (Extinktionskoeffizienten) zu vereinbaren ist. Im Vergleich verlaufen die Regressionskoeffizienten des Sulfits im gesamten Spektralbereich stetig. Die höhere Anzahl von Hauptkomponenten bei der Modellierung von Hydrogensulfit und der unstetige Verlauf der Regressionskoeffizienten im Bereich geringer Wellenlängen deuten auf ein Overfitting hin. Ein Grund hierfür kann erneut in dem Anteil fehlender Extinktionswerte vermutet werden. Durch den Ausschluss der Messungen bei hohen Konzentrationen und kleiner optischer Weglänge wächst der relative Anteil an fehlenden Messwerten. Es ist zu vermuten, dass der negative Einfluss des Fehlens dieser Werte auf die Modellerstellung zunimmt.

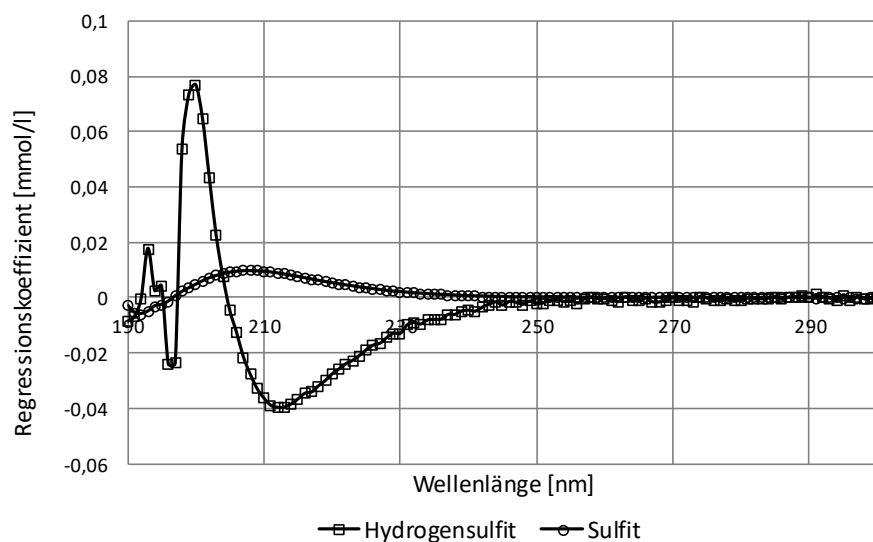


Abbildung 53: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0=0,00011$ mmol/l) und Sulfid ($b_0=-0,00174$ mmol/l) in Modell 3

Modell 4: Einschränkung des Wellenlängenbereiches

Um den negativen Einfluss fehlender Extinktionsmesswerte auf die Modellierung auszuschließen und darüber hinaus nur Wellenlängen zu berücksichtigen, welche signifikante Informationen über die Konzentration enthalten, wurde in Modell 4 der Spektralbereich zur Modellerstellung eingeschränkt. Zunächst wurde hierzu der berücksichtigte Wellenlängenbereich ausgehend von 190 nm zu größeren Wellenlängen hin limitiert. Zur Bewertung der optimalen Wellenlängenbegrenzung wurden die RMSECV-Werte für Hydrogensulfit und Sulfid sowie die Summe der Werte herangezogen (Abbildung 54). Zusätzlich wird der relative Anteil fehlender Extinktionen dargestellt, um mögliche Zusammenhänge aufzudecken.

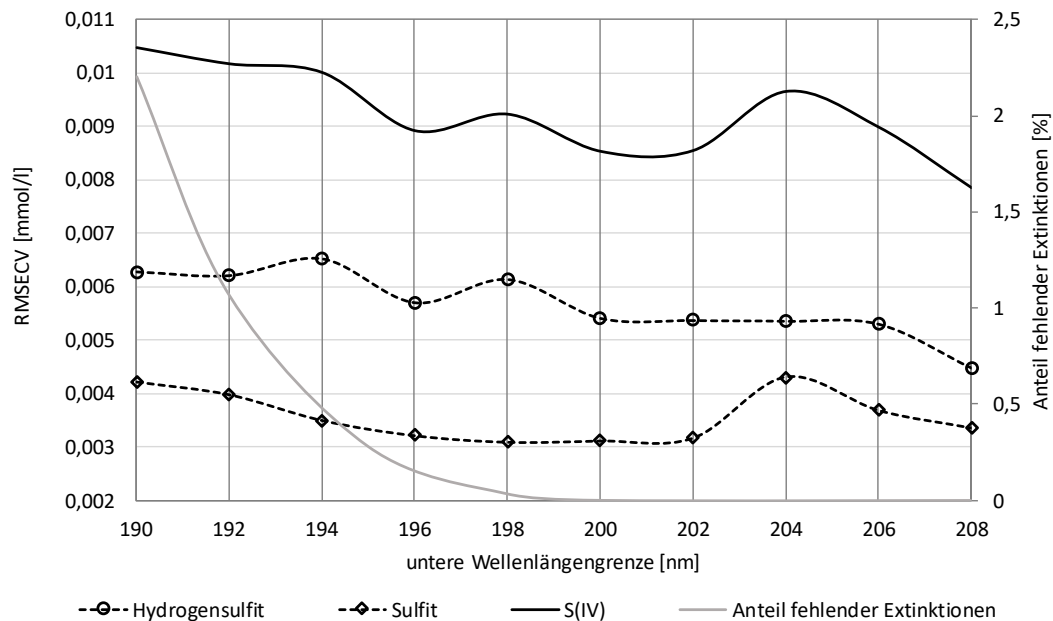


Abbildung 54: RMSECV und relativer Anteil fehlender Extinktionen in Abhängigkeit der unteren Wellenlängengrenze der Modellierung

Ausgehend von der Betrachtung des gesamten Spektralbereiches ab 190 nm nimmt der Anteil fehlender Extinktion von 2,2 % bis zur Wellenlängengrenze 200 nm auf 0 % ab. Gleichzeitig nimmt der mittlere Fehler des Sulfits kontinuierlich ab, um im Bereich 202 nm bis 204 nm wieder größere Werte anzunehmen. Der RMSECV-Wert für Hydrogensulfit sinkt kontinuierlich, zeigt aber bei 194 nm und 198 nm einen sprunghaften Anstieg. Im Bereich 200 bis 206 nm hat der mittlere Fehler einen nahezu konstanten Wert, um oberhalb von 206 nm wieder abzufallen. Insgesamt kann also von einer geringfügigen Reduktion des mittleren Fehlers mit abnehmendem relativen Anteil fehlender Extinktion ausgegangen werden. Bei der Betrachtung des kombinierten RMSECV-Wertes für S(IV) ist zunächst ein lokales Minimum bei einer Wellenlängengrenze von 200 nm zu erkennen. Ausschließlich bei 208 nm nimmt der Fehler noch geringere Werte an. Die Verringerung des Fehlers bei 208 nm als untere Wellenlängengrenze lässt sich aus den RMSECV-Werten der einzelnen Komponenten auf das Hydrogensulfit zurückführen.

Vergleicht man nun die Regressionskoeffizienten von Hydrogensulfit mit den Wellenlängengrenzen 200 nm und 208 nm, ist deutlich zu beobachten, dass die höhere Grenze zu einem starken Overfitting führt (Abbildung 55). Der Einfluss von Messschwankungen nimmt somit zu. Vor diesem Hintergrund wird trotz des leicht höheren RMSECV-Fehlers die untere Grenze des Spektralbereiches bei 200 nm festgelegt.

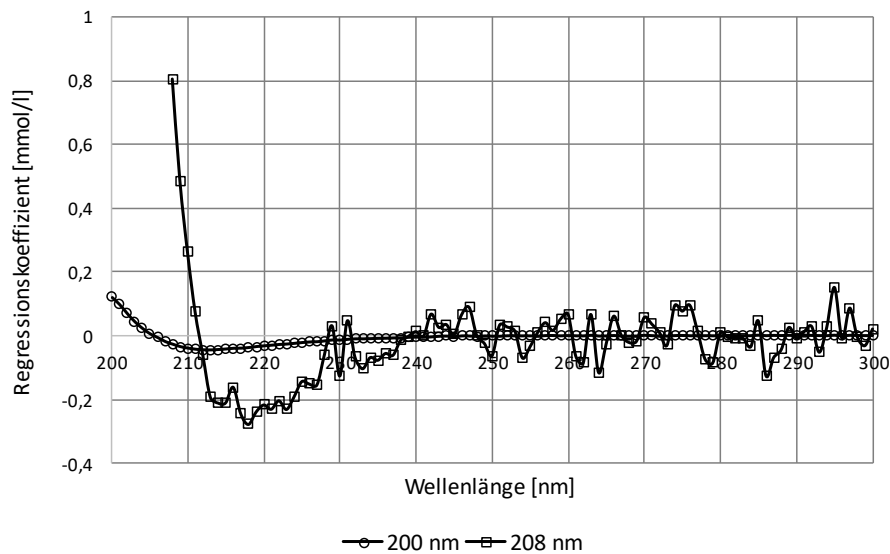


Abbildung 55: Regressionskoeffizienten für Hydrosulfit im Vergleich der unteren Wellenlängengrenzen 200 nm und 208 nm

Analog zur unteren Grenze der berücksichtigten Wellenlänge wurde der Spektralbereich hinsichtlich der maximal betrachteten Wellenlänge eingeschränkt. Besonders bei hohen Wellenlängen zeigt keine der Schwefel(IV)-Komponenten eine signifikante Absorption, sodass Extinktionen in diesem Bereich keinen Einfluss auf die Konzentrationsbestimmung haben. Durch eine Einschränkung in diesem Spektralbereich findet eine Reduktion der aufzunehmenden Messdaten statt und somit eine Verringerung der Messzeit. In Abbildung 56 sind die RMSECV-Werte der Schwefel(IV)-Komponenten einzeln und kombiniert in Abhängigkeit der gewählten oberen Wellenlängengrenze dargestellt.

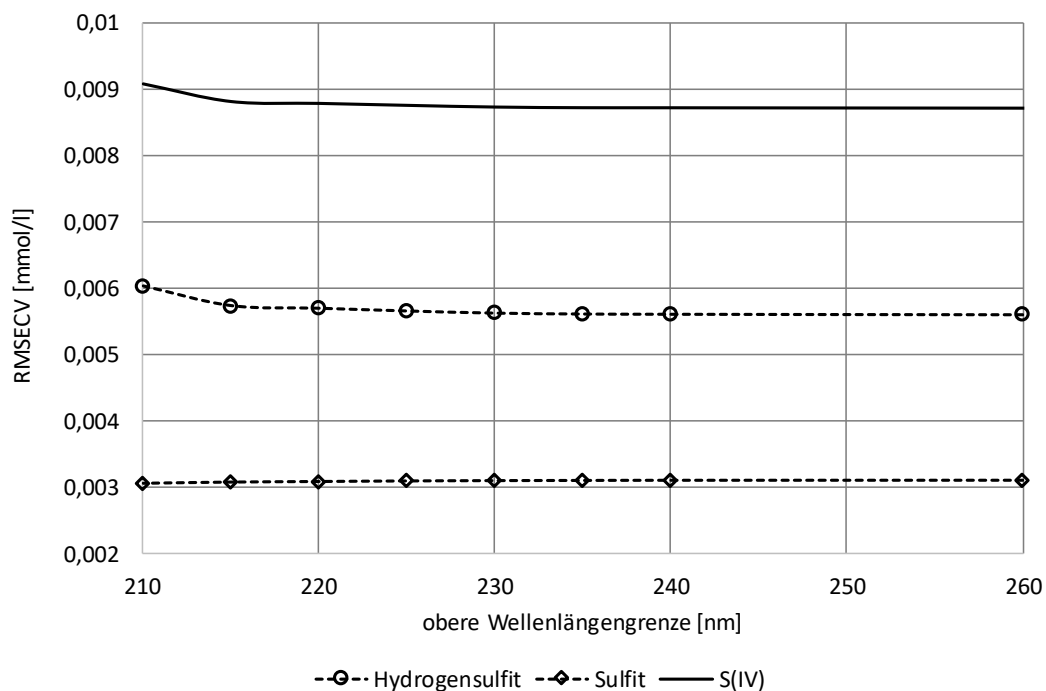


Abbildung 56: RMSECV in Abhängigkeit der oberen Wellenlängengrenze

Es zeigt sich, dass die mittleren Fehler in weiten Bereichen unabhängig von der gewählten Grenze sind. Ausschließlich unterhalb von 215 nm kann für Hydrogensulfit ein Anstieg beobachtet werden, welcher sich im kombinierten Fehler fortsetzt. Auf Basis der Ergebnisse wird die obere Wellenlängenbegrenzung bei 220 nm festgelegt. Somit kann ein möglichst kleiner Spektralbereich vermessen werden, ohne dass die Genauigkeit in Form des mittleren Fehlers verschlechtert wird.

Insgesamt bezieht sich das Modell 4 auf das Wellenlängenintervall von 200 bis 220 nm. In diesem Bereich liegen alle verwendeten Spektren vollständig innerhalb der Messgrenzen. Darüber hinaus wurde der spektrale Bereich, in welchem keine der Komponenten absorbiert und somit keine Information enthalten ist, ausgeschlossen. Nach diesen Einschränkungen ist erneut eine Reduktion der RMSECV-Werte zu beobachten. Für beide Komponenten können unter Verwendung von jeweils zwei Hauptkomponenten über 99.99 % der Varianz in X und über 99 % der Varianz in y erklärt werden. In der Darstellung der vorhergesagten Konzentration gegen die Referenzkonzentrationen für Hydrogensulfit zeigt sich jedoch weiterhin, dass gerade Messpunkte mit sehr geringen Konzentrationen von dem Modell überschätzt werden (Abbildung 57).

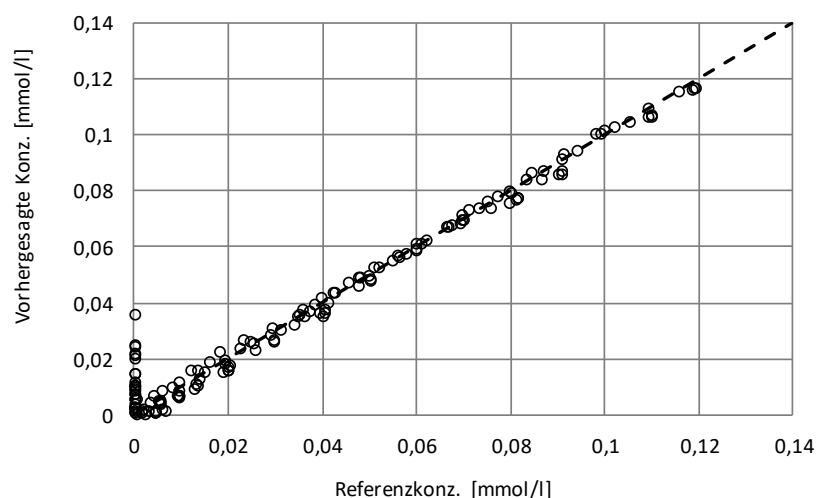


Abbildung 57: Vorhergesagte vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit in Modell 4

Modell 5: Einschränkung des pH-Wert Bereiches (finales Modell)

Im finalen Modell 5 wurde auf Grund der schlechten Abbildung der Messpunkte mit Konzentrationen nahe Null der pH-Wert Bereich der Modellierung auf pH=6-9 eingeschränkt. Damit wurden für die Regression keine Messpunkte verwendet, in welchen ausschließlich eine der Zielkomponenten vorliegt. Es zeigt sich, dass die optimale Anzahl von Hauptkomponenten konstant bleibt und auch die erklärte Varianz eine identische Größenordnung aufweist. Der

Fehler in der Vorhersage von Hydrogensulfit nimmt um mehr als 60 % von $5,71 \cdot 10^{-3}$ mmol/l auf $2,16 \cdot 10^{-3}$ mmol/l ab. Die vorhergesagten Konzentrationen stimmen nun sowohl für Sulfit als auch für Hydrogensulfit sehr gut mit der Referenzkonzentration überein (Abbildung 58).

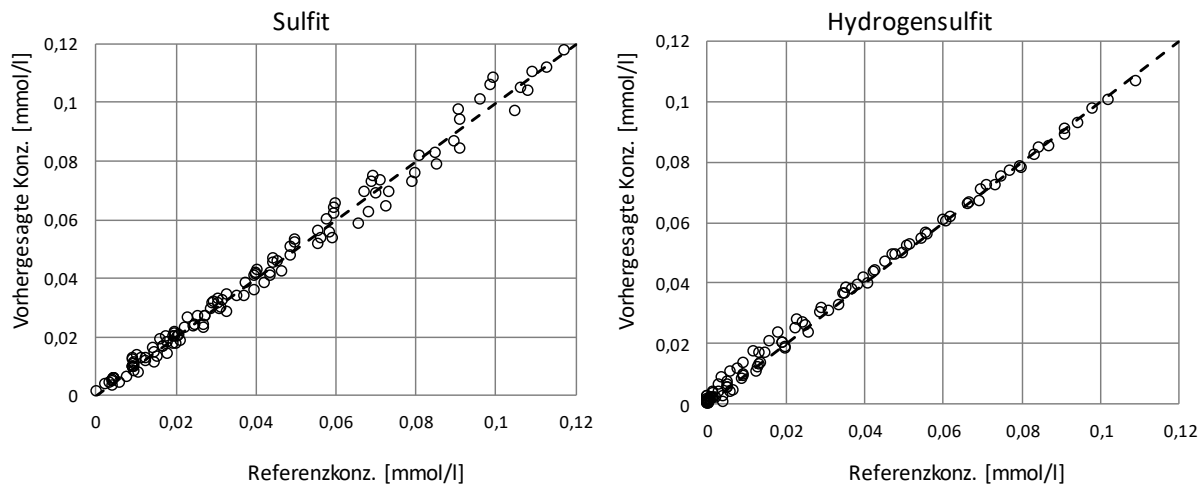


Abbildung 58: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Sulfit und Hydrogensulfit in Modell 5

Die Verläufe der Regressionskoeffizienten zeigen einen stetigen Verlauf, sodass ein Overfitting durch die Modellierung von Messrauschen ausgeschlossen wird (Abbildung 59). Für Hydrogensulfit nehmen die Koeffizienten, ausgehend von negativen Werten bei hohen Wellenlängen, nahezu kontinuierlich zu und erreichen unterhalb von 205 nm positive Werte. Die Koeffizienten von Sulfit zeigen ein umgekehrtes Verhalten. So sind die Werte im Bereich hoher Wellenlängen positiv und nehmen unterhalb von 202 nm negative Werte an.

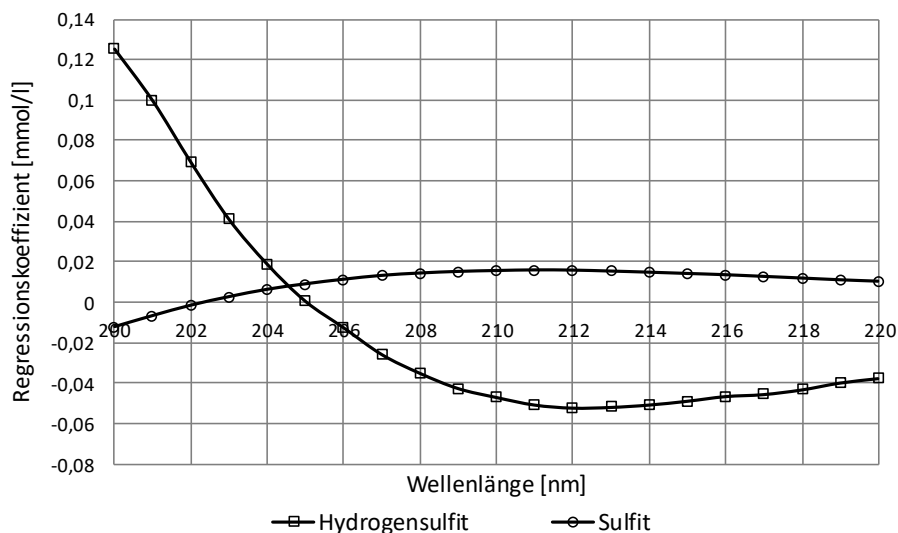


Abbildung 59: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0 = -0,00223$ mmol/l) und Sulfit ($b_0 = 0,00018$ mmol/l) in Modell 5

Abschließend kann die Datenstruktur im PLS-Modell anhand der Scoresplots untersucht werden (Abbildung 60). Sowohl für Hydrogensulfit als auch für Sulfit ist eine nahezu homogene Verteilung der Datenpunkte in der PC1-PC2-Ebene, unter Ausbildung einer Fächerstruktur, zu

erkennen. Werden die Datenpunkte in Abhängigkeit der Konzentration von Sulfit bzw. Hydrogensulfit farblich markiert, zeigt sich eine eindeutige Gruppierung. Hierbei nehmen die Konzentrationen beider Komponenten mit ansteigenden Scoreswerten in PC1 und PC2 zu. Das bedeutet, dass keine der Hauptkomponenten ausschließlich einer Schwefelkonzentration zugeordnet werden kann, sondern eine Kombination beider Größen zur Beschreibung der jeweiligen Konzentration notwendig ist. Insgesamt verdeutlichen die Scoresplots, dass sich der physikalische Zusammenhang zwischen der Konzentration der Schwefelspezies und deren Absorption im UV-Spektrum im mathematischen PLS-Modell wiedererkennen lässt und somit von einer erfolgreichen Modellbildung ausgegangen werden kann.

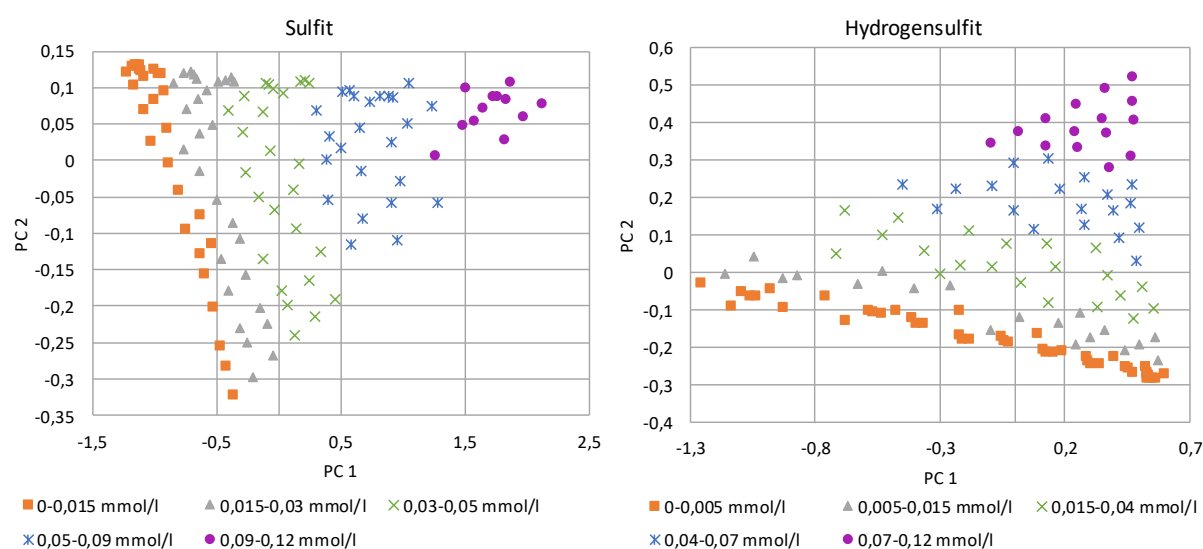


Abbildung 60: Scoresplot für Sulfit (links) und Hydrogensulfit (rechts) aus Modell 5

Im Vergleich zum abgeschätzten Schwefelüberschuss von $c(\text{S(IV)})=8,73 \cdot 10^{-3}$ bis 0,0873 mmol/l liefert Modell 5 mit $\text{RMSECV}(\text{HSO}_3^-)=2,16 \cdot 10^{-3}$ mmol/l und $\text{RMSECV}(\text{SO}_3^{2-})=3,0 \cdot 10^{-3}$ mmol/l deutlich kleinere mittlere Fehler. Somit kann eine hohe Vorhersagegenauigkeit erwartet werden. Mit den Ergebnissen des Modells können nun gemäß Gleichung 57 und 58 die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Schwefel-Spezies berechnet werden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aus Modell 5

Spezies	HSO_3^-	SO_3^{2-}
c_{LOD} [mmol/l]	0,0017	0,0024
c_{LOQ} [mmol/l]	0,0050	0,0071

Um anhand der Grenzen die Einsetzbarkeit des Messverfahrens für eine Optimierung des Chemikalieneinsatzes in realen Prozessen zu prüfen, ist es notwendig, den pH-Wert des Systems

als ein Maß für die Lage des Dissoziationsgleichgewichts zu berücksichtigen. Die Konzentration beider Spezies muss die jeweilige Messgrenze überschreiten. Besonders günstig sind hierfür pH-Werte, bei denen beide Komponenten die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen gerade überschreiten. In diesen Fällen ist die detektierbare Schwefelkonzentration minimal. Liegt ein pH-Wert vor, bei welchem eine Komponente dominant ist, tritt der Fall ein, dass die dominierende Komponente bereits deutlich oberhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze liegt, während die andere gerade die Messgrenze überschreitet. Die niedrigste messbare Schwefel(IV)-Konzentration liegt dann im Vergleich zum vorherigen Szenario höher.

Zur Berechnung der minimalen Schwefel(IV)-Konzentration $c_{S(IV)}(k)$, die benötigt wird, um eine der Komponenten k (k =Hydrosulfid und k = Sulfid) nachzuweisen ($i=D$) oder zu quantifizieren ($i=Q$), wird die Bedingung nach Gleichung 82 formuliert. Der Stoffmengenanteil x_k kann hierbei mit der thermodynamischen Modellierung in Abhängigkeit des pH-Wertes berechnet werden. Konkret beschreibt $c_{S(IV)}(k)$ den Gehalt des gesamten Schwefel(IV) der unter Berücksichtigung des Dissoziationsgleichgewichts vorliegen muss, damit die Konzentration von Hydrosulfid oder Sulfid oberhalb der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen liegt.

$$x_k \cdot c_{S(IV)}(k) = c_{LOi,k} \quad ; \text{ mit } i = D \text{ bzw. } Q \quad (82)$$

Werden nun die Grenzen aus Tabelle 7 angenommen, ergeben sich nach den Gleichungen 83 und 84 die minimalen Schwefelkonzentrationen für jede Komponente, welche im System vorliegen müssen, damit eine qualitative oder quantitative Bestimmung ermöglicht wird.

$$c_{S(IV)}(HSO_3^-) = \frac{c_{LOi,HSO_3^-}}{x_{HSO_3^-}} \quad (83)$$

$$c_{S(IV)}(SO_3^{2-}) = \frac{c_{LOi,SO_3^{2-}}}{x_{SO_3^{2-}}} \quad (84)$$

Für die Bestimmungsgrenze werden die Verläufe in Abbildung 61 für Hydrosulfid (blau) und Sulfid (orange) in Abhängigkeit des pH-Wertes dargestellt. Bei exemplarischer Betrachtung zeigt sich, dass bei niedrigen pH-Werten (<5) die Schwefel(IV)-Konzentration zur Bestimmung von Hydrosulfid der Bestimmungsgrenze aus Tabelle 7 von 0,005 mmol/l entspricht, da hier der Stoffmengenanteil $x_{HSO_3^-}=1$ ist. Für Sulfid bedeutet das mathematisch nach Gleichung 82 eine unendlich hohe Schwefelkonzentration. Im praktischen Zusammenhang kann zur Quanti-

fizierung des gesamten Schwefel(IV) in solchen pH-Wert-Bereichen der Anteil des Sulfit vernachlässigt werden. Wird nun der pH-Wert erhöht, erfolgt aus der Verlagerung des Dissoziationsgleichgewichtes zum Sulfit, dass die Schwefelkonzentration an der Bestimmungsgrenze für Hydrogensulfit zu und für Sulfit abnimmt. Damit beide Komponenten quantifiziert werden können, muss der Schwefel(IV)-Gehalt immer größer sein als der Gehalt der schlechter zu bestimmenden Spezies, sofern diese nicht zu vernachlässigen ist. Dieser Bereich ist in der Abbildung durch die schwarzen Kurven dargestellt. Aus einem Vergleich mit dem maximal vorliegenden Überschuss an Schwefel(IV) in der Meerwasserentsalzung $c_{\max}(\text{S(IV)})$ lässt sich ein pH-Wert Intervall von etwa $\text{pH}=6,2-8,4$ ermitteln, in welchem eine Quantifizierung möglich ist. Die minimal quantifizierbare Konzentration liegt mit $c(\text{S(IV)})=1,24 \cdot 10^{-2} \text{ mmol/l}$ bei $\text{pH} \approx 7,3$ und übersteigt den minimalen Überschuss an Schwefel $c_{\min}(\text{S(IV)})$. Liegt also der minimale Überschuss an Schwefel vor, ist bei keinem pH-Wert eine quantitative Bestimmung möglich.

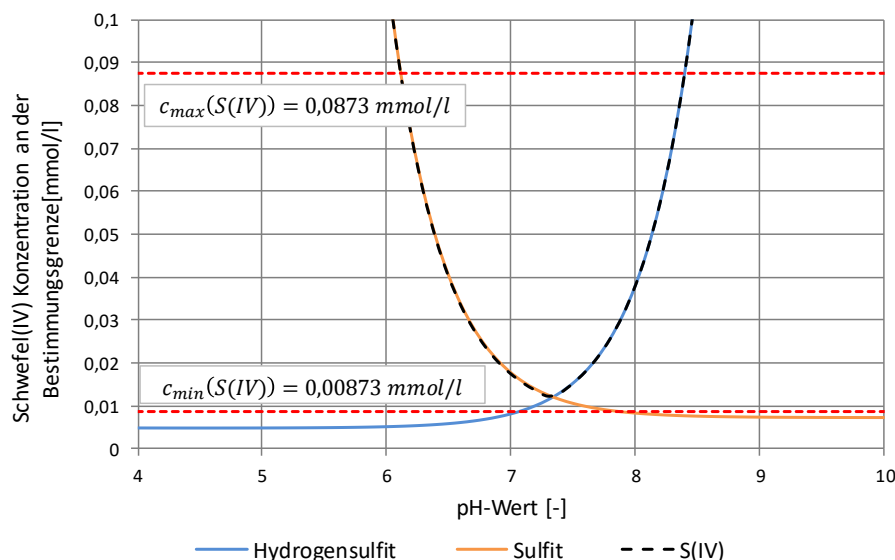


Abbildung 61: Schwefel(IV)-Konzentrationen an den Bestimmungsgrenzen für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell 5

Um zu überprüfen, ob zumindest ein qualitativer Nachweis möglich ist, wird eine äquivalente Auftragung mit der Nachweisgrenze in Abbildung 62 dargestellt. Es kann beobachtet werden, dass für die pH-Werte 6,8 bis 7,8 ein qualitativer Nachweis für den minimalen Schwefelüberschusses $c_{\min}(\text{S(IV)})$ möglich ist. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Existenz von Schwefel(IV) im System nachgewiesen wird aber kein Konzentrationswert ermittelt werden kann. Eine Anpassung des Chemikalieneinsatzes muss durch die schrittweise Reduktion der Zugabe, unter kontinuierlichem Nachweis, erfolgen und ist somit nachteilig gegenüber der quantitativen Bestimmung. Eine konkrete Bewertung der Einsatzmöglichkeiten muss jedoch abhängig von dem jeweiligen Schwefelüberschuss und der Entsalzungsanlage durchgeführt werden.

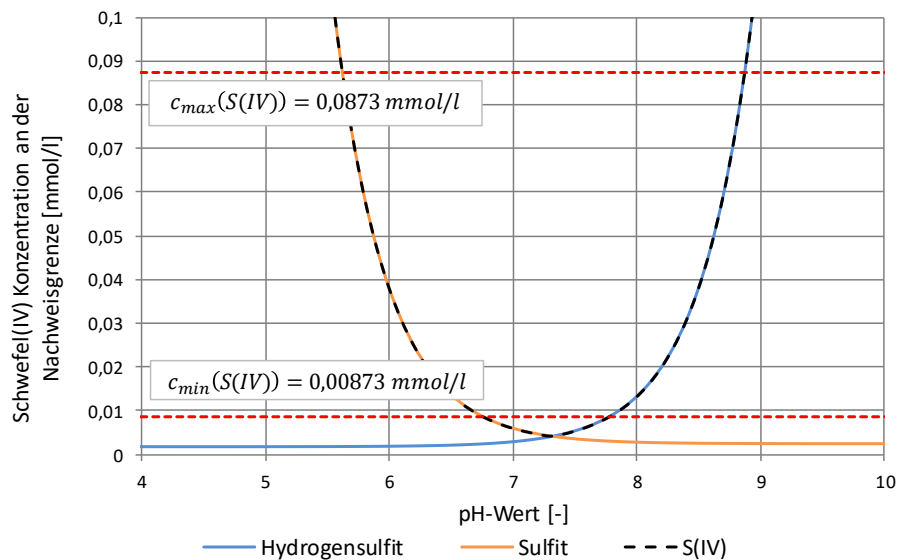


Abbildung 62: Schwefel(IV)-Konzentrationen an den Nachweisgrenzen für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell 5

Insgesamt zeigt sich, dass eine Quantifizierung von Schwefel(IV) mit Hilfe von PLS-Regressionsmodellen möglich ist. Das finale Modell weist dabei basierend auf den optimalen Modellparametern eine ausreichend hohe Güte auf, um eine Optimierung des Chemikalieneinsatzes von Natriummetabisulfit zu erzielen. Abhängig von der in der Meerwasserentsalzung eingesetzten Menge an Chlor kann die Optimierung nach verschiedenen Methoden durchgeführt werden. Sind die Schwefelüberschüsse ausreichend hoch, ist eine quantitative Bestimmung möglich und die Dosierung kann anhand der errechneten Konzentrationen durchgeführt werden. Bei geringen Überschüssen kann nur ein qualitativer Nachweis des Schwefels erfolgen und der Chemikalieneinsatz muss schrittweise angepasst werden.

4.3.2 Vorbehandlung der Spektren

Die Modellbildung in der Parameterstudie erfolgte auf Basis unbehandelter Differenzspektren. Häufig ist es möglich, die Qualität verrauschter Signale durch die Anwendung von Glättungen zu erhöhen. Aus diesem Grund sollten verschiedene Vorbehandlungen zur Rauschunterdrückung auf die Spektraldaten angewendet werden und der Einfluss auf die Güte der Modellierung betrachtet werden. Dazu wurden die Spektren aus Modell 5 mit typischen Glättungsverfahren behandelt. Mit den geglätteten Datensätzen erfolgte dann die Erstellung neuer Regressionsmodelle. Zur Bewertung der Verfahren wurden die RMSECV-Werte für Hydrogensulfit und Sulfit addiert und verglichen. Die eingesetzten Glättungsverfahren werden folgend kurz erläutert.

Der gleitende Durchschnitt ist eine Methode, bei der für jeden Datenpunkt ein Mittelwert aus den Datenpunkten im Intervall $\pm n$ um den betrachteten Datenpunkt gebildet wird. Die Mittelung führt dazu, dass Ausreißer entfernt werden und somit insbesondere hochfrequentes Rauschen

im Signal reduziert wird. Bei der Anwendung des Median-Filters werden alle Datenpunkte im Intervall $\pm n$ um den Messwert der Größe nach sortiert. Als neuer Messwert wird der Datenpunkt an der zentralen Position definiert. Der Gauß-Filter bildet für jeden Datenpunkt einen gewichteten Mittelwert aus den $\pm n$ umgebenden Datenpunkten. Die Gewichtung folgt einer Gaußschen Glockenkurve, sodass direkte Nachbarn einen höheren Einfluss haben als Datenpunkte am Rand des betrachteten Intervalls. In der Savitzky-Golay-Glättung wird an alle Datenpunkte im Intervall $\pm n$ um den aktuellen Datenpunkt ein Polynom p . Grades angefitet. Anschließend wird der Funktionswert des betrachteten Messwerts mit dem Polynom berechnet und als neuer Wert festgelegt. Dieses Verfahren lässt sich auf die Rohspektren und auf einfach oder mehrfach differenzierte Spektren anwenden.

Anhand der RMSECV-Werte (Abbildung 63) ist zu sehen, dass keines der gewählten Verfahren einen signifikanten Einfluss auf die Modellgüte ausübt. Ein minimaler Fehler von 0,00518 mmol/l wird bei der Verwendung des gleitenden Durchschnitts mit dem Intervall $n=5$ erreicht. Bei dem Einsatz unbehandelter Spektren ergibt sich ein kombinierter RMSECV-Wert für Schwefel(IV) von 0,00522 mmol/l. Das Glättungsverfahren führt somit nur zu einer relativen Verbesserung des Fehlers von 0,8 %. Die Zunahme der Modellgüte ist somit insignifikant und es wird auf eine Vorbehandlung der spektralen Daten verzichtet.

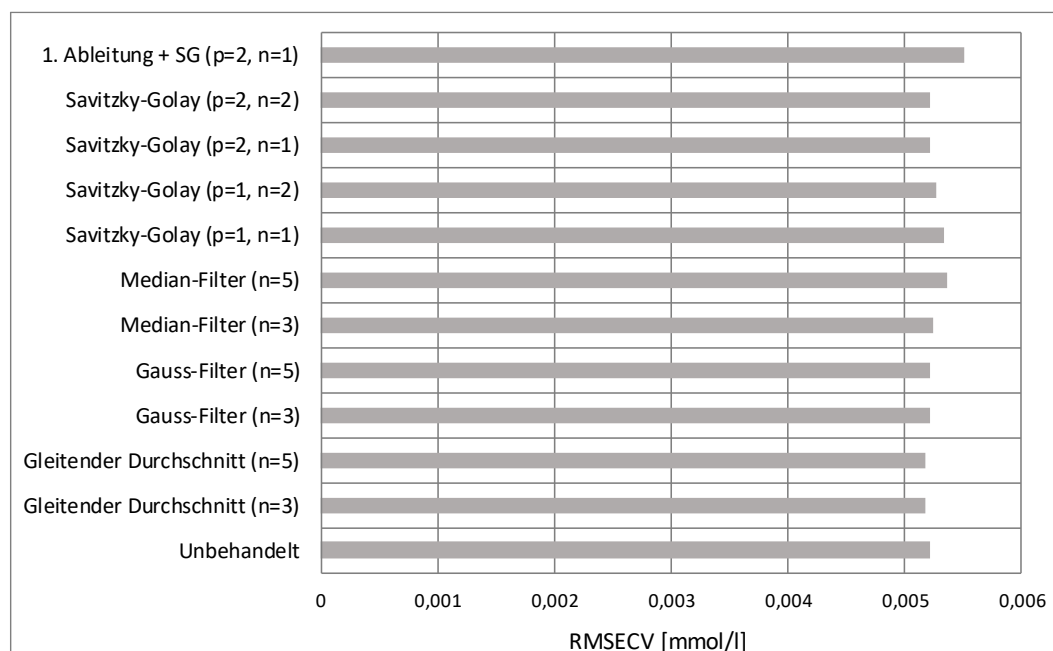


Abbildung 63: RMSECV-Wert für Schwefel(IV) bei verschiedenen Vorbehandlungen

4.3.3 Modellierung mit Rohspektren

Für die Entwicklung der Regressionsmodelle wurden bisher Differenzspektren verwendet. Entsprechend müssen dem PLS-Modell zur Bestimmung unbekannter Schwefel(IV)-Konzentrationen Differenzspektren vorgegeben werden. Die Berechnung der Differenzspektren setzt die Kenntnis des Basislinienspektrums voraus, mit welchem die Rohspektren korrigiert werden. In der Praxis müssen somit Basislinienspektren im Prozessstrom der Meerwasserentsalzung detektiert werden, woraus ein erhöhter Messaufwand resultiert. Um den erhöhten Aufwand zu vermeiden, wird die Möglichkeit zur Modellbildung mit Rohspektren untersucht. Hierzu werden die Modellparameter des finalen Modells 5 beibehalten und statt der Differenzspektren die zugehörigen Rohspektren verwendet. Abbildung 64 stellt die erklärte Varianz in Abhängigkeit der Anzahl an Hauptkomponenten für Hydrogensulfit dar. Es zeigt sich, dass bei Verwendung der Rohspektren drei Hauptkomponenten benötigt werden, um 99,98 % bzw. 99,47 % der Varianz in den Spektren- bzw. Konzentrationsdaten zu erklären, also eine Hauptkomponente mehr im Vergleich zur Modellierung mit Differenzspektren. Die Modellierung für Sulfit weist ein analoges Verhalten auf.

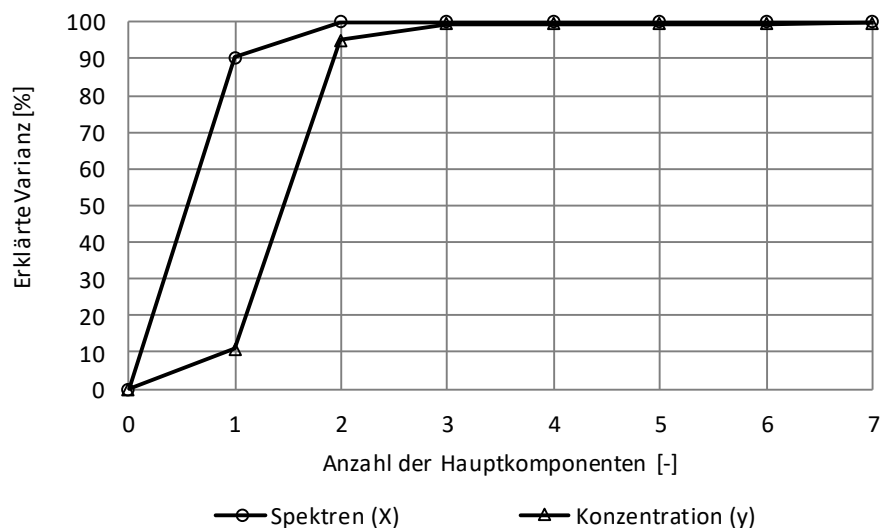


Abbildung 64: Erklärte Varianz der Spektren (X) und der Konzentrationsdaten (y) in Abhängigkeit der Anzahl verwendeter Hauptkomponenten

Bei detaillierter Betrachtung der Rohspektren in einem Spektralbereich, in welchem die Schwefelkomponenten nicht absorbieren ($\lambda=280-300$ nm), lässt sich eine Gruppierung der Spektren erkennen (Abbildung 65). Die Extinktion in diesem Wellenlängenbereich setzt sich aus der Absorption der optischen Messstrecke und des Wassers zusammen und müsste auf Grund identischer Versuchsbedingungen konstant bleiben. Eine Änderung der Absorptionsstärke kann somit keine physikalische Ursache haben und wird als Artefakt der Messapparatur bewertet. Es kann angenommen werden, dass zum Ausgleich dieses Offsets im Regressionsmodell die dritte

Hauptkomponente genutzt wird. Zur Bereinigung der Unterschiede wird von allen Spektren der erste gemessene Extinktionswert subtrahiert. Mit dem so entstehenden normierten Satz an Spektren erfolgt erneut eine Modellerstellung.

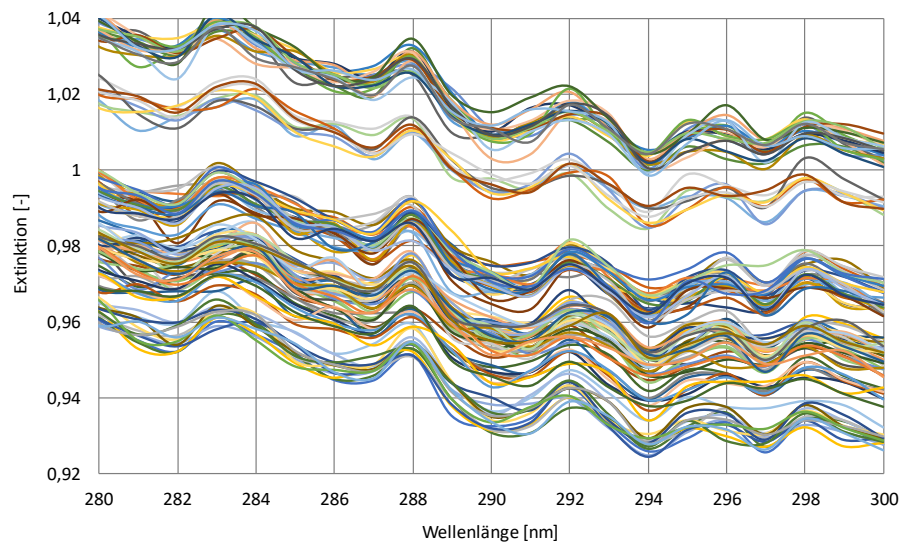


Abbildung 65: Rohspektren aus Modell 5

Wie vermutet werden im Modell mit normierten Rohspektren ausschließlich zwei Hauptkomponenten benötigt, um für Hydrogensulfit 99,97 % bzw. 98,85 % (Sulfit: 99,97 % bzw. 98,91 %) der Spektren- bzw. Konzentrationsdaten zu erklären. Die mittleren Fehler betragen mit $\text{RMSECV}(\text{HSO}_3^-) = 0,003326 \text{ mmol/l}$ und $\text{RMSECV}(\text{SO}_3^{2-}) = 0,00327 \text{ mmol/l}$ eine vergleichbare Größenordnung zum Modell mit Differenzspektren. Auch verlaufen die Regressionskoeffizienten nahezu identisch zu den Koeffizienten in der Modellierung mit Differenzspektren (Abbildung 66).

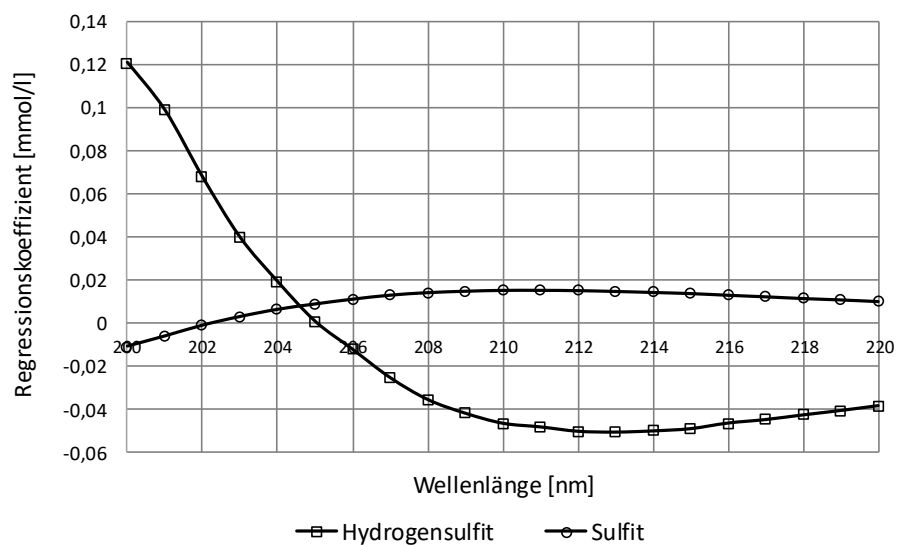


Abbildung 66: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0 = 0,01779 \text{ mmol/l}$) und Sulfit ($b_0 = 0,10527 \text{ mmol/l}$) aus Modellierung 5 mit Rohspektren

Insgesamt kann somit festgehalten werden, dass eine Modellerstellung mit Hilfe von Rohspektren möglich ist. Voraussetzung ist die Korrektur der Rohspektren, um Einflüsse durch Artefakte der Messapparatur zu verhindern. In dem vorgestellten Beispiel erfolgte die Korrektur um den Extinktionswert bei 300 nm, da hier keine der Zielspezies absorbiert. Um eine solche Korrektur durchführen zu können, wäre es aber notwendig, den entsprechenden Extinktionswert bei jeder Messung zu detektieren, sodass eine Beschränkung des Spektralbereiches wie in Modell 5 nur teilweise möglich wäre.

4.3.4 Modellierung in künstlichem Meerwasser

Auf Grundlage der Erkenntnisse der Parameterstudie wurde nun ein PLS-Regressionsmodell im vorgeschlagenen künstlichen Meerwasser entwickelt. Hierbei wurde analog zur Modellierung in Reinstwasser der Wellenlängenbereich so gewählt, dass nur vollständige Spektren berücksichtigt wurden. Darüber hinaus wurde der pH-Wert Bereich eingeschränkt, sodass Datenpunkte, bei denen eine der Zielkomponenten in nicht mehr messbarer, niedriger Konzentration vorliegt, ausgeschlossen sind. Die Berücksichtigung der Querempfindlichkeiten führt entsprechend Abschnitt 4.1.5 zu einem eingeschränkten Spektralbereich zur Analyse. Um im verbleibenden Spektralbereich eine höhere Anzahl an Spektren mit signifikanter Absorption der Schwefelspezies zu gewährleisten, wurde die maximal vermessene Konzentration im Vergleich zur Reinstwassermodellierung auf 0,16 mmol/l angehoben. Es wurden insgesamt 17 Messreihen bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Es ergeben sich die Modellparameter und Ergebnisse in Tabelle 8.

Tabelle 8: Modellparameter und Ergebnisse für künstliches Meerwasser

Modell „Künstliches Meerwasser“		
Konzentration S(IV) [mmol/l]	0,005-0,16	
d [mm]	20	
λ [nm]	217-227	
pH [-]	6-9	
Komponente	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻
erkl. Varianz X [%]	98,99	99,96
erkl. Varianz Y [%]	57,05	99,80
RMSECV [mmol/l]	0,0219	0,00244
No. PCs [-]	3	1
c _{LOD} [mmol/l]	-	0,00186
c _{LOQ} [mmol/l]	-	0,00557

Die mittleren Fehler der Modellierungsergebnisse verdeutlichen, dass mit $\text{RMSECV}(\text{SO}_3^{2-})=0,00244 \text{ mmol/l}$ und $c_{\text{LOQ}}(\text{SO}_3^{2-})=0,00557 \text{ mmol/l}$ eine gute Vorhersagegenauigkeit und Bestimmungsgrenze für Sulfit erreicht wird. Die hohe Güte des Modells wird bei Betrachtung der vorhergesagten Konzentration gegenüber der Referenzkonzentration deutlich (Abbildung 67, links). Im Gegensatz zu Sulfit sind für Hydrogensulfit wesentlich schlechtere Werte der Güteparameter festzustellen. So ist der mittlere Fehler der Kreuzvalidierung bei $\text{RMSECV}(\text{HSO}_3^-)=0,0219 \text{ mmol/l}$ nahezu eine Zehnerpotenz größer. Auch an der erklärten Varianz in den Konzentrationsdaten ist mit 57,05 % zu erkennen, dass nur ein geringer Anteil durch das Modell zu erklären ist und somit eine ungenügende Güte der Vorhersage für Hydrogensulfit vorliegt. Die Darstellung vorhergesagter Konzentrationen über Referenzkonzentrationen in Abbildung 67 (rechts) zeigt konsistent hierzu keinen klaren funktionellen Zusammenhang, sodass an dieser Stelle auf die Berechnung einer Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze verzichtet wird.

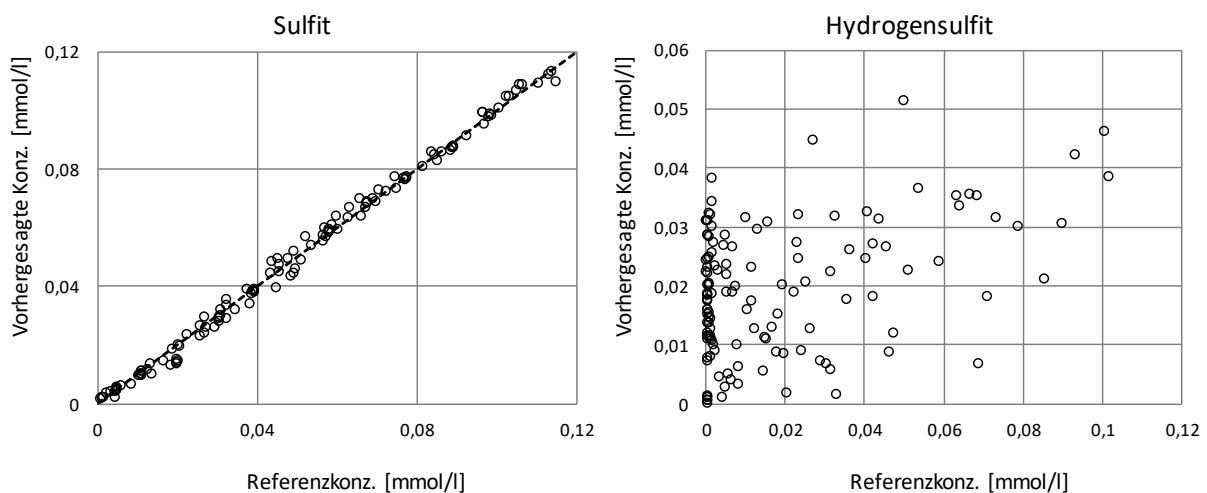


Abbildung 67: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell „Künstliches Meerwasser“

Bei Betrachtung der Regressionskoeffizienten wird der Eindruck der schlechten Modellgüte für Hydrogensulfit bestärkt. Es ist zu beobachten, dass die Koeffizienten unter Berücksichtigung von drei Hauptkomponenten stark schwanken und kein physikalisch sinnvolles Ergebnis zu erkennen ist, dass mit der Absorptionsbande von Hydrogensulfit zu korrelieren ist. Gleichzeitig verlaufen die Werte von Sulfit bei einer Modellbildung mit einer Hauptkomponente stetig und nehmen ähnlich zur Absorptionsbande bzw. den Extinktionskoeffizienten kontinuierlich von 227 nm bis zur unteren Grenze der Wellenlängen von 217 nm zu (Abbildung 68).

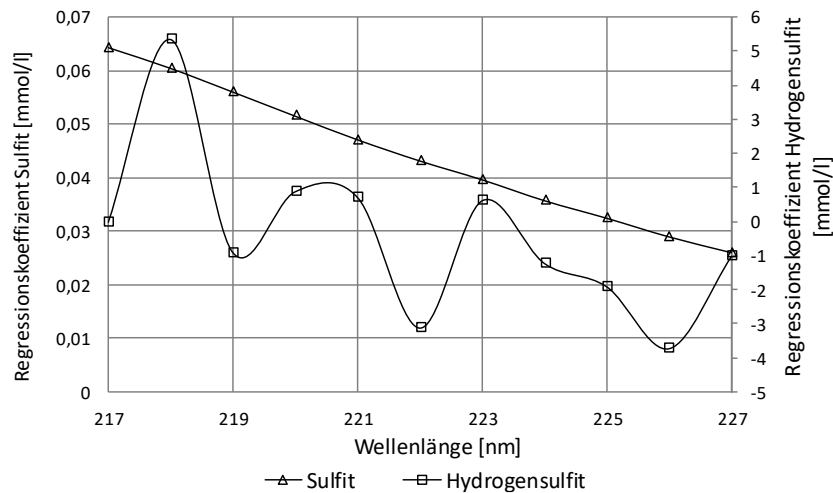


Abbildung 68: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0=0,01118$ mmol/l) und Sulfit ($b_0=-0,00283$ mmol/l) im Modell künstliches Meerwasser

Ursache für die schlechten Ergebnisse ist in der Ausbildung der Interferenzen durch Bromid und Nitrat zu vermuten, da wie bereits diskutiert der relevante Spektralbereich der Absorption des Hydrogensulfits durch die Störkomponenten verdunkelt wird. Im verbleibenden Spektralbereich absorbiert nahezu ausschließlich Sulfit. Die gemessenen Spektren repräsentieren somit keine überlagerten Extinktionsspektren mehr, sondern geben lediglich die Sulfitextinktion wieder. Die Betrachtung von nur noch einer Komponente in den spektralen Daten vereinfacht das Regressionsproblem deutlich. Entsprechend ist die Modellgüte bzw. der RMSECV-Wert der Regression trotz der komplexeren Zusammensetzung des künstlichen Meerwassers höher im Vergleich zum Reinstwasser. In der Darstellung des Scoresplots (Abbildung 69) ist eine klare Struktur der Datenpunkte in Abhängigkeit der Sulfitkonzentration zu erkennen. Der Wert der ersten Hauptkomponente nimmt mit größer werdender Konzentration von Sulfit zu und es ist eine scharfe Trennung der Gruppen unterschiedlicher Sulfitkonzentration festzustellen.

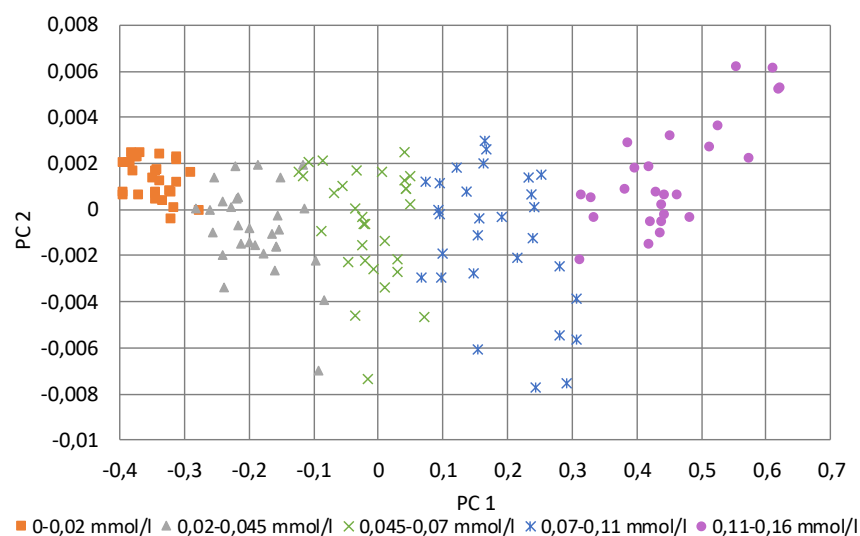


Abbildung 69: Scoresplot für Sulfit im Modell "Künstliches Meerwasser"

Es lässt sich zusammenfassen, dass eine Bestimmung von Hydrogensulfit im künstlichen Meerwasser auf Grund der vorherrschenden Störeinflüsse nicht möglich ist. Das PLS-Regressionsmodell für Sulfit weist jedoch eine höhere Güte als im Falle der Modellierung in Reinstwasser auf. Grund hierfür ist, dass im betrachteten Spektralbereich nahezu ausschließlich Sulfit absorbiert und in der Modellierung nur eine einzelne Komponente berücksichtigt werden muss.

Für einen Einsatz der Messmethodik in Meerwasser zur Konzentrationsbestimmung des gesamten Schwefel(IV) und zur Optimierung des Chemikalieneinsatzes muss eine Behandlung des Messstroms erfolgen. Hierfür ergeben sich zwei Ansatzpunkte. Zum einen kann der pH-Wert des Messstroms erhöht werden, sodass die Konzentration an Schwefel(IV) der Konzentration des Sulfits entspricht. Durch die Analyse des Sulfits kann anschließend ein möglicher Überschuss des Reduktionsmittels festgestellt werden und dementsprechend eine Anpassung der Dosierung erfolgen. Eine Betrachtung der Bestimmungsgrenze für Sulfit verdeutlicht hierbei, dass eine Quantifizierung unabhängig vom Schwefelüberschuss möglich wäre. Alternativ könnte nach einer Abscheidung der Störionen aus dem Messstrom, z.B. durch Ionentausch, der auswertbare Spektralbereich erweitert werden, sodass auch die Erfassung von Hydrogensulfit ermöglicht wird.

4.3.5 Modellierung in vorbehandeltem Meerwasser

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass für eine Konzentrationsbestimmung von Schwefel(IV) in Meerwasser eine Vorbehandlung des Messstroms notwendig ist. Eine mögliche Art der Vorbehandlung ist die Abscheidung von Störkomponenten, um im Gegensatz zum künstlichen Meerwasser eine Detektion von Hydrogensulfit zu ermöglichen. Zur Bewertung des Potentials dieser Vorbehandlungsstrategie wird im Folgenden ein Regressionsmodell im hypothetischen System „Vorbehandeltes Meerwasser“ entwickelt. In diesem werden die primären Querempfindlichkeiten Bromid und Nitrat vernachlässigt, wodurch der auswertbare Spektralbereich erweitert wird. Zusätzlich werden Magnesium und Calcium ausgeschlossen, welche zu einer Verringerung der Absorptionsstärke des Sulfits führen. Ein solches System könnte beispielsweise mit einer geeigneten Konditionierung bzw. Vorbehandlung des Meerwasserstroms im Bypass der Messtechnik realisiert werden. Ausgehend vom künstlichen Meerwasser verbleibt durch die Vernachlässigung der genannten Ionen eine Natriumchloridlösung mit einer Konzentration von $b(\text{NaCl})=0,565 \text{ mol/kg}$. Nach Abschnitt 4.1.5 absorbiert auch Chlorid im Wellenlängenbereich des Schwefels. Im Unterschied zu Bromid und Nitrat liegt die

Absorptionsbande von Chlorid bei geringeren Wellenlängen, sodass die untere Grenze des auswertbaren Spektralbereiches in der Basislinie im Vergleich zum Meerwasser von 215 nm zu 206 nm verschoben ist.

Für die Entwicklung des Modells wurden 17 Messreihen im Konzentrationsbereich $c(\text{S(IV)})=5 \cdot 10^{-3}$ bis 0,16 mmol/l aufgenommen. In Tabelle 9 sind die optimalen Modellparameter und Ergebnisse dargestellt. Analog zur Modellierung in Reinstwasser führte eine Reduktion der Konzentrationsgrenze von 0,16 mmol/l auf 0,12 mmol/l durch die stärkere Gewichtung von Messpunkten mit kleiner Konzentration zu geringeren Modellfehlern. Das Wellenlängenintervall wurde so gewählt, dass ausschließlich vollständige Spektren genutzt wurden und der Spektralbereich ohne signifikante Informationen über die Schwefelkomponenten vernachlässigt wurde.

Tabelle 9: Modellparameter und Ergebnisse für vorbehandeltes Meerwasser

Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“		
Konzentration S(IV) [mmol/l]	0,005-0,12	
d [mm]	20	
λ [nm]	209-220	
pH [-]	4,5-8	
Komponente	HSO_3^-	SO_3^{2-}
erkl. Varianz X [%]	99,99	99,99
erkl. Varianz Y [%]	95,98	98,62
RMSECV [mmol/l]	0,00694	0,00449
No. PCs [-]	2	1
c_{LOD} [mmol/l]	0,0055	0,0036
c_{LOQ} [mmol/l]	0,0167	0,01076

Gegenüber der Reinstwasser- und Meerwassermodellierung ist der optimale pH-Wert-Bereich zu niedrigeren Werten verschoben. Bisher wurde das pH-Intervall so gewählt, dass keine der Zielkomponenten in vernachlässigbarer Konzentration vorliegt, da gerade diese Datenpunkte einen negativen Einfluss auf die Modelgüte zeigten. Werden die Extinktionsverläufe im vorbehandelten Meerwasser mit und ohne Schwefel exemplarisch für eine Konzentration und einen pH-Wert berechnet, zeigt sich, dass trotz einer Erweiterung des auswertbaren Spektralbereiches im Vergleich zum Meerwasser nur geringe Extinktionen für Hydrogensulfit im Bereich kleiner Wellenlängen vorliegen (Abbildung 70). Eine Verschiebung des pH-Wert-Intervalls der Modellierung führt dazu, dass die Anzahl von Spektren mit hoher Extinktion durch Hydrogensulfit

zunimmt und eine Modellierung erleichtert wird. Der positive Effekt auf die Modellierung von Hydrogensulfit übersteigt hierbei den negativen Einfluss der Datenpunkte mit vernachlässigbarer Sulfitkonzentration auf das Sulfit-Modell, sodass insgesamt eine bessere Modellgüte erreicht wird.

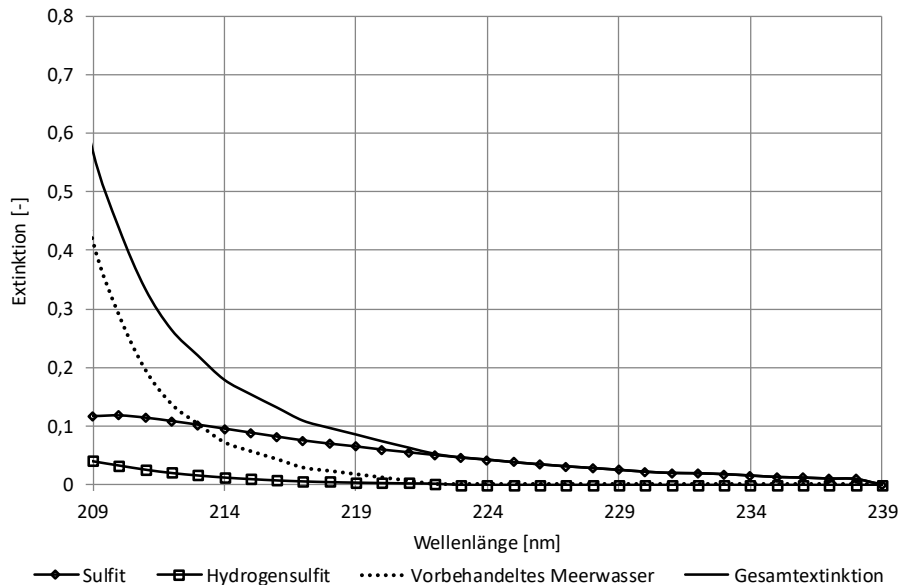


Abbildung 70: Vergleich der Extinktionen in vorbehandeltem Meerwasser mit und ohne Schwefel(IV) bei $c(\text{S(IV)})=0,0873 \text{ mmol/l}$, $\text{pH}=6,7$

Die erklärten Varianzen betragen unter Verwendung von einer Hauptkomponente für Sulfit und zwei Hauptkomponenten für Hydrogensulfit jeweils 99,99 % in den Extinktionsdaten und 98,62 % bzw. 95,98 % in den Konzentrationsdaten, sodass von einer erfolgreichen Modellbildung ausgegangen werden kann. In der Darstellung der vorhergesagten Konzentration über den Referenzkonzentrationen sind eindeutige funktionale Zusammenhänge zu beobachten, jedoch ist gegenüber den bisherigen Modellen eine stärker ausgeprägte Streuung der Konzentrationspunkte um die Idealgerade zu beobachten (Abbildung 71). Entsprechend resultieren mit $\text{RMSECV}(\text{SO}_3^{2-})=0,00449 \text{ mmol/l}$ und $\text{RMSECV}(\text{HSO}_3^-)=0,00694 \text{ mmol/l}$ höhere mittlere Fehler im Vergleich zum Reinstwassermodell. Grund hierfür ist die Einschränkung des nutzbaren Spektralbereiches durch die Chlorid-Absorption. Für Sulfit liegt der mittlere Fehler weiterhin oberhalb des Fehlers im Modell „Künstliches Meerwasser“, da anders als im Meerwasser eine Überlagerung der Absorption beider Schwefelkomponenten stattfindet. Trotz der einfacheren Zusammensetzung des vorbehandelten Meerwassers resultiert somit ein komplexeres Regressionsproblem, welches zu den höheren Modellfehlern führt. Verglichen mit den Schwefelüberschüssen in der Meerwasserentsalzung $c(\text{S(IV)})=0,00873-0,0873 \text{ mmol/l}$ ist dennoch eine gute Genauigkeit gegeben.

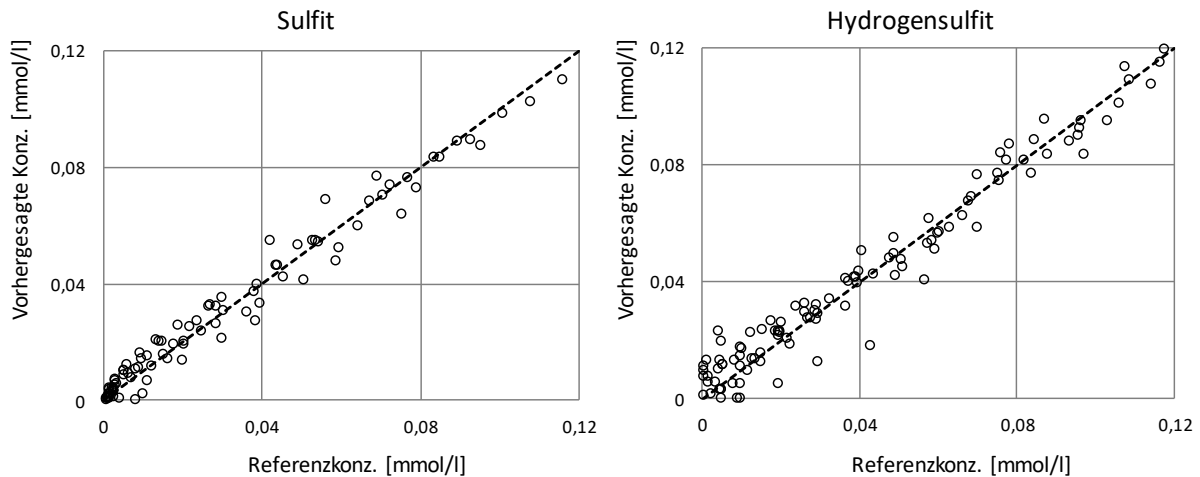


Abbildung 71: Vorhergesagte Konzentration vs. Referenzkonzentration für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“

Die Regressionskoeffizienten im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“ weisen für Sulfit mit der stetigen Zunahme bei abnehmender Wellenlänge einen ähnlichen Verlauf wie im Falle des künstlichen Meerwassers auf. Die Koeffizienten für Hydrogensulfit zeigen einen vergleichbaren Verlauf zum Reinstwassermodell. So sind bei höheren Wellenlängen negative Koeffizienten zu beobachten, welche mit abnehmender Wellenlänge zunehmen und unterhalb von 212 nm positive Werte annehmen (Abbildung 72).

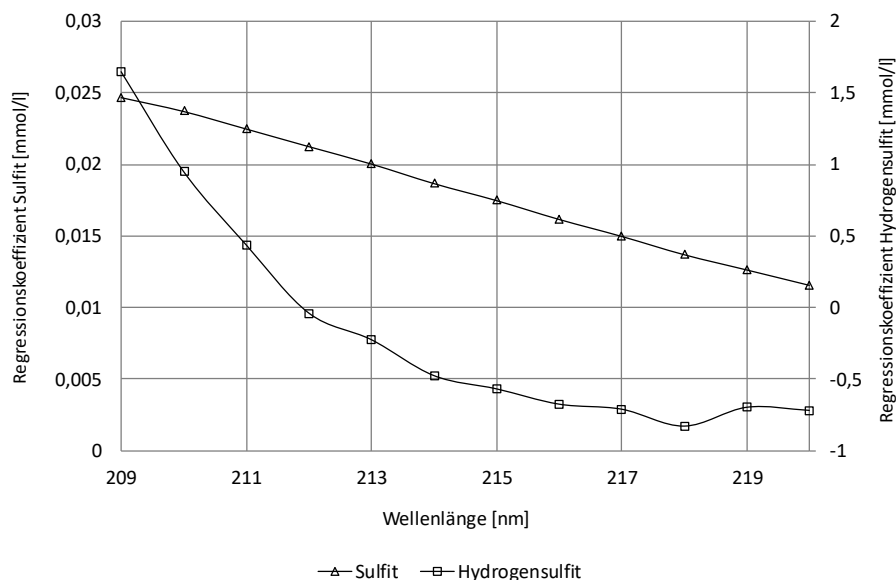


Abbildung 72: Regressionskoeffizienten für Hydrogensulfit ($b_0 = -0,000242$ mmol/l) und Sulfit ($b_0 = -0,00396$ mmol/l) im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“

Bei Betrachtung der Scoresplots ist ähnlich wie beim Reinstwassermodell eine Fächerstruktur zu erkennen (Abbildung 73). Für Sulfit zeigt sich eine klare Gruppenbildung und eine Zunahme der Konzentration mit zunehmendem PC1-Wert. Auch in den Scores von Hydrogensulfit ist eine Gruppierung in Abhängigkeit der Konzentration sichtbar. Hier nimmt die Konzentration

mit zunehmendem PC1 und PC2 Wert zu, wobei eine deutlichere Abhängigkeit zur zweiten Hauptkomponente zu beobachten ist.

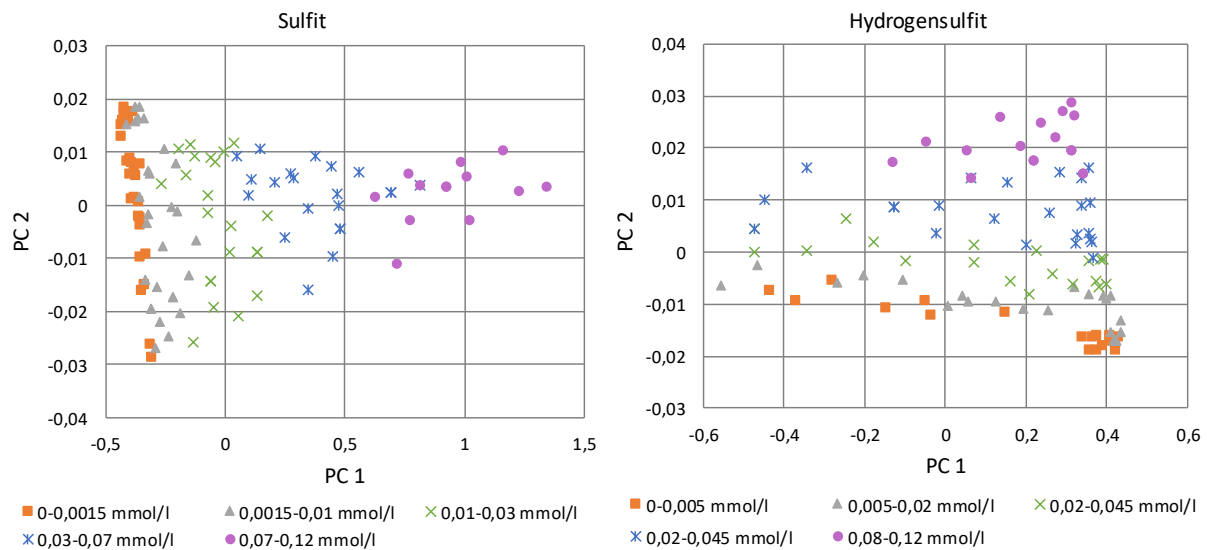


Abbildung 73: Scoresplot für Sulfit (links) und Hydrogensulfit (rechts) im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“

Um die Einsatzmöglichkeiten des Modells für die Meerwasserentsalzung zu bewerten, werden die Schwefel(IV)-Konzentrationen an der Bestimmungsgrenze in Abhängigkeit des pH-Werts abgebildet (Abbildung 74). Bereits anhand der Bestimmungsgrenzen der einzelnen Komponenten $c_{\text{LOQ}}(\text{HSO}_3^-) = 0,0167 \text{ mmol/l}$ und $c_{\text{LOQ}}(\text{SO}_3^{2-}) = 0,01076 \text{ mmol/l}$ wird deutlich, dass eine Quantifizierung des minimal vorliegenden Überschusses $c_{\text{min}}(\text{S(IV)}) = 8,73 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/l}$ unabhängig vom pH-Wert nicht möglich ist. Hinsichtlich des maximal vorliegenden Überschusses $c_{\text{max}}(\text{S(IV)})$ kann ein pH-Wert Bereich von $\text{pH} \approx 5,8-7,1$ festgelegt werden, in welchem die Schwefelkomponenten quantifiziert werden können.

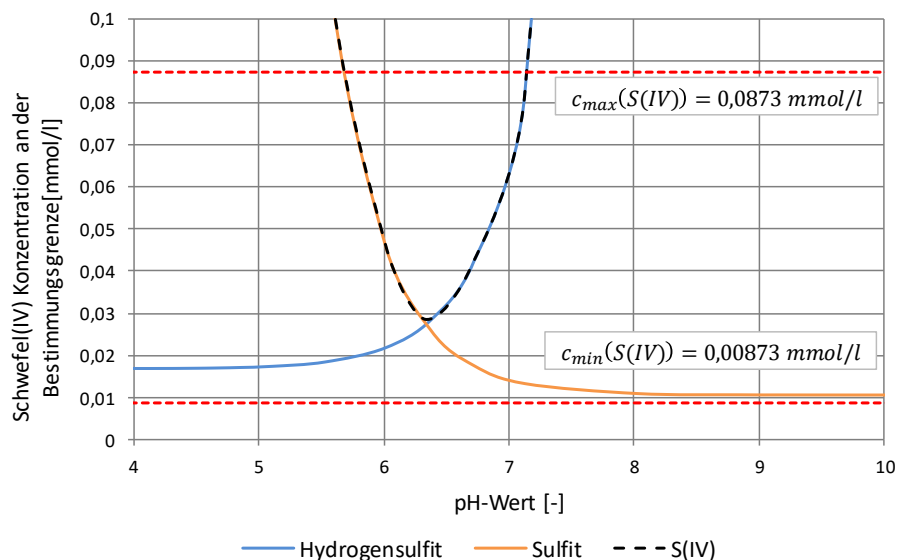


Abbildung 74: Schwefel(IV)-Konzentrationen an den Bestimmungsgrenzen für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“

Wird die Schwefel(IV)-Konzentration an der Nachweisgrenze in Abhängigkeit des pH-Wertes berechnet, ergeben sich die Verläufe nach Abbildung 75. Die minimal nachweisbare Schwefel(IV)-Konzentration liegt bei 0,011 mmol/l für $\text{pH} \approx 6,4$. Im Vergleich zum minimalen Schwefelüberschuss $c_{\min}(\text{S(IV)})$ zeigt sich somit, dass auch kein Nachweis möglich ist. Um dennoch einen Nachweis des Schwefels für geringe Überschüsse zu ermöglichen, müsste der pH-Wert so angepasst werden, dass das Dissoziationsgleichgewicht vollständig auf Seite des Hydrogensulfits ($\text{pH} < 5$) oder Sulfits ($\text{pH} > 8$) liegt. In diesem Falle könnte unter Vernachlässigung der jeweils anderen Komponenten eine qualitative Erfassung durchgeführt werden. Hieraus resultiert jedoch die Notwendigkeit für einen weiteren Vorbehandlungsschritt.

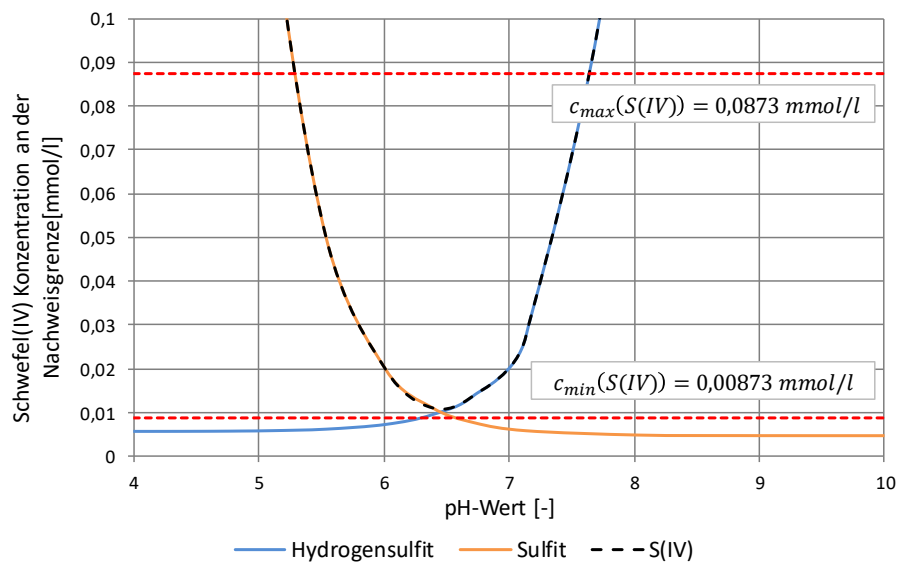


Abbildung 75: Schwefel(IV)-Konzentrationen an den Nachweisgrenzen für Hydrogensulfit und Sulfit im Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“

Insgesamt ist festzuhalten, dass durch die Vernachlässigung der Störkomponenten im System „Vorbehandeltes Meerwasser“ die Entwicklung einer Regression für Hydrogensulfit ermöglicht wird, die Modellfehler für beide Schwefel(IV)-Spezies jedoch im Vergleich zum Reinstwasser und für Sulfit auch im Vergleich zum künstlichen Meerwasser höher sind. Hierdurch wird auch der Anwendungsbereich des Modells weiter eingeschränkt. So können die maximalen Schwefelüberschüsse in der Meerwasserentsalzung zwar quantifiziert werden, die minimalen Überschüsse sind aber weder quantifizierbar noch nachweisbar.

4.3.6 Zusammenfassung der Modellierung

In der Entwicklung einer Auswertemethodik wurden auf Basis der Ergebnisse aus der thermodynamischen Modellierung und der spektrometrischen Charakterisierung des Meerwassers verschiedene PLS-Regressionsmodelle entwickelt und deren Eignung für eine Anwendung in der

Meerwasserentsalzung zur Konzentrationsbestimmung des Schwefels und zur Optimierung des Chemikalieneinsatzes diskutiert.

Im Rahmen einer Parameterstudie in Reinstwasser konnten zunächst die optimalen unabhängigen Parameter zur Erreichung einer maximalen Modellgenauigkeit identifiziert werden. Insbesondere fehlende Extinktionswerte in der Datenmatrix X des Modells weisen einen negativen Einfluss auf die Modellgüte auf, sodass der berücksichtigte Spektralbereich hin zu niedrigen Wellenlängen limitiert werden muss. Zusätzlich führt eine Vernachlässigung von Messreihen mit hohen Konzentrationen durch die höhere Gewichtung von Datenpunkten mit geringer Konzentration zu kleineren Modellfehlern. Schließlich konnte nachgewiesen werden, dass die Berücksichtigung von Datenpunkten, bei denen die Konzentration einer der Komponenten in vernachlässigbarer Konzentration vorliegt, zu schlechteren Vorhersagegenauigkeiten führen. Für einen Ausschluss dieser Punkte kann unter anderem der pH-Wert Bereich der modellierten Daten eingeschränkt werden.

Unter Berücksichtigung der gewonnenen Kenntnisse zeigten sich im finalen Reinstwassermodell hohe Vorhersagegenauigkeiten und niedrige Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Im Hinblick auf die Meerwasserentsalzung wurde dargestellt, dass die vorliegenden Überschüsse in den meisten Fällen quantitativ und in Ausnahmefällen nur qualitativ bestimmt werden können.

Das Regressionsmodell im künstlichen Meerwasser besitzt insbesondere bei der Erfassung des Hydrogensulfits Schwächen. Ursache hierfür sind die vorliegenden Querempfindlichkeiten der Ionen Bromid und Nitrat, welche den auswertbaren Spektralbereich einschränken und eine Detektion von Hydrogensulfit verhindern. Für die Regression von Sulfit hingegen wurden gute Ergebnisse erzielt. Es konnte festgehalten werden, dass für eine Konzentrationsbestimmung des gesamten Schwefel(IV) und eine Optimierung des Chemikalieneinsatzes eine Behandlung des Messstroms stattfinden muss.

Als eine Variante dieser Behandlung wurde die Abscheidung der Störkomponenten vorgeschlagen und ein Regressionsmodell für das entstehende System „Vorbehandeltes Meerwasser“ entwickelt. Im Vergleich zum künstlichen Meerwasser wurde dargestellt, dass durch eine Entfernung der wesentlichen Störkomponenten eine Erfassung von Hydrogensulfit ermöglicht wird. Gleichzeitig steigen jedoch die Modellfehler gegenüber den vorherigen Modellen an. Entsprechend zeigte sich bei Betrachtung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, dass eine quantitative Bestimmung bei hohen Schwefelüberschüssen möglich ist, geringe Schwefelüberschüsse aber weder quantitativ noch qualitativ nachgewiesen werden können und somit den Einsatzbereich dieses Modells beschränken.

Insgesamt ist das Partial Least Squares Regressionsverfahren gut geeignet, um die Konzentration der Komponenten Hydrogensulfit und Sulfit des hydrolyseabhängigen Schwefel(IV)-Systems zu bestimmen. Das thermodynamischen Gleichgewichtsmodell und die multivariate Datenauswertung können dabei erfolgreich gekoppelt werden. Für eine Anwendung des Messverfahrens in der Meerwasserentsalzung ist eine Vorbehandlung des Messstroms zu empfehlen. Dabei können die wesentlichen Störkomponenten entfernt werden, wodurch ein Einsatz des Regressionsmodells „Vorbehandeltes Meerwasser“ möglich wäre. Alternativ kann der pH-Wert des Meerwassers erhöht werden, sodass der gesamte Schwefel als Sulfit vorliegt und bestimmt werden kann. In diesem Fall kann das Regressionsmodell „Künstliches Meerwasser“ eingesetzt werden. Für eine Bewertung der sinnvolleren Option müssen die Grenzen des jeweiligen Modells sowie die Betriebsparameter der Meerwasserentsalzung berücksichtigt werden.

5 Vorbehandlung des Messstroms

Im Rahmen der Entwicklung der Regressionsmodelle wurde deutlich, dass es notwendig ist, den Messstrom vorzubehandeln, um eine Konzentrationsbestimmung für Schwefel(IV) in der Meerwasserentsalzung zu ermöglichen. Es werden zwei Varianten zur Vorbehandlung vorgeschlagen. Zum einen können Komponenten mit einem störenden Einfluss auf die spektroskopische Detektion aus dem Messstrom abgeschieden werden, sodass das Regressionsmodell „Vorbehandeltes Meerwasser“ genutzt werden kann. Zum anderen ist es möglich, den pH-Wert des Meerwassers so anzupassen, dass ausschließlich Sulfit quantifiziert werden muss. In diesem Falle kann das Regressionsmodell „Künstliches Meerwasser“ eingesetzt werden. In diesem Kapitel sollen die beiden Vorbehandlungsstrategien untersucht und diskutiert werden.

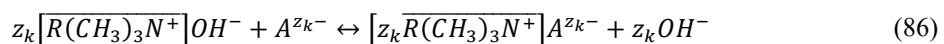
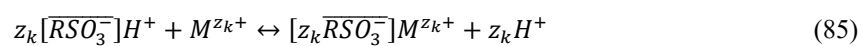
5.1 Abscheidung von Störkomponenten (Variante 1)

Als erste Strategie zur Vorbehandlung wurde die Abscheidung der Störkomponenten im Meerwasser untersucht. Durch die Entfernung der Querempfindlichkeiten durch Bromid und Nitrat sowie Magnesium und Calcium wird im Gegensatz zu den Messungen im künstlichen Meerwasser die Erfassung von Hydrogensulfit mit dem Modell „Vorbehandeltes Meerwasser“ ermöglicht. Eine Möglichkeit zur Abtrennung der Störionen ist der Einsatz von Ionenaustauschern.

Ionenaustauscher

Ionenaustauscher sind natürliche oder künstlich hergestellte Materialien, die gelöste Ionen aus einer Elektrolytlösung aufnehmen und gleichzeitig eine äquivalente Menge anderer Ionen gleichnamiger Ladung abgeben. Im industriellen Umfeld werden am häufigsten Ionenaustauscherharze eingesetzt. Diese bestehen aus einer vernetzten, dreidimensionalen Polymermatrix, welche kovalent gebundene, geladene funktionelle Gruppen enthält. Anhand der funktionellen Gruppen werden Ionenaustauscher in Anionenaustauscher mit kationischen funktionellen Gruppen und Kationenaustauscher mit anionischen funktionellen Gruppen unterteilt. Innerhalb der Polymerstruktur befinden sich weiterhin mobile Ionen (Gegenionen) mit gegensätzlicher Ladung zur funktionellen Gruppe.

Die Mobilität der Gegenionen erlaubt es, dass aus einer umgebenden Elektrolytlösung gelöste Ionen mit gleicher Ladung in die Struktur des Ionenaustauschers eindringen können. Ist die Affinität für das gelöste Ion höher als für das Gegenion, wird das Gegenion verdrängt und in die Lösung abgegeben. Dieser Prozess wird als Ionenaustausch bezeichnet. Die Affinität für Ionen entsteht durch anziehende elektrostatische Wechselwirkungen gegensinnig geladener Ionen. Zwei beispielhafte Austauschprozesse für einen Kationenaustauscher und einen Anionenaustauscher sind in den Gleichungen 85 und 86 dargestellt. Der Überstrich kennzeichnet die fixierte funktionelle Gruppe. H^+ und OH^- sind im dargestellten Fall die mobilen Gegenionen und M^{n+} bzw. A^{n-} die ausgetauschten Ionen aus der Elektrolytlösung. Die Ladung der gelösten Ionen wird mit z_k ausgedrückt [90].



Hieraus folgt entsprechend der Namensgebung, dass mit Kationenaustauschern Kationen und mit Anionenaustauschern Anionen ausgetauscht werden [90].

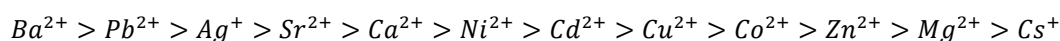
Zur Einteilung von Ionenaustauschern kann die Art der funktionellen Gruppe bzw. deren pK-Wert genutzt werden. Der pK-Wert beschreibt den negativen dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstante für einen Ionenaustausch, bei dem entweder H^+ -Ionen entstehen (Hinreaktion von (85)) oder OH^- -Ionen verbraucht werden (Rückreaktion von (86)). Es ergeben sich die folgenden vier Kategorien [90]:

- stark saure Kationenaustauscherharze: Sulfonsäuregruppe, $pK < 0$
- schwach saure Kationenaustauscherharze: Carboxylgruppe, $pK = 4-5$

- stark basische Anionenaustauscherharze: quaternäre Ammoniumgruppe, $pK > 13$
- schwach basische Anionenaustauscherharze: ternäre Aminogruppe, $pK = 5,7-7,3$

Jedes dieser Harze weist unterschiedliche, charakteristische Affinitäten gegenüber gelösten Ionen auf. Entscheidend sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Harzes und des auszutauschenden Ions. Zu den chemischen Einflussgrößen zählen die Ladungs- und Atomzahl des Ions. Physikalische Parameter sind die Porengrößenverteilung und die Art der funktionellen Gruppe des Harzes [90]. Basierend hierauf können Affinitätsreihen formuliert werden, welche die Reihenfolge der Ionen in Abhängigkeit der Stärke der Bindung an die fixierte Gruppe angeben. Diese Reihen sind für typische Harze dargestellt [91].

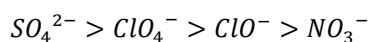
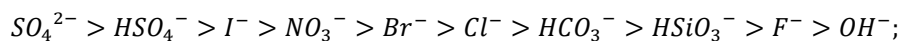
- Stark saure Kationenaustauscherharze:



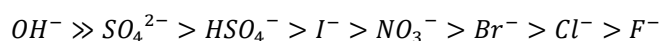
- Schwach saure Kationenaustauscherharze:



- Stark basische Anionenaustauscherharze:



- Schwach basische Anionenaustauscherharze:



Zur Abschätzung der Affinität lässt sich zusätzlich eine Faustformel nach Gleichung 87 anwenden, welche zeigt, dass die Affinität für Ionen mit zunehmender Ladungszahl ansteigt.

$$Ion^{|z+1|} > Ion^{|z|} \quad (87)$$

An den Affinitätsreihen ist zu erkennen, dass gerade die stark sauren Kationenaustauscherharze und die stark basischen Anionenaustauscherharze geeignet wären, um die Störionen Mg^{2+} und Ca^{2+} bzw. Br^- und NO_3^- aus dem Meerwasser abzuscheiden. Ergänzend zu den dargestellten typischen Reihen ist es möglich, die strukturellen Eigenschaften von Ionenaustauscherharzen gezielt zu verändern und somit die Selektivität für spezifische Ionen zu erhöhen. Hieraus resultiert eine große Produktvielfalt von Ionenaustauschern [92]. Üblicherweise sind Ionenaustau-

scher in verschiedenen Ausgangsformen verfügbar. Die Ausgangsform ist über die Art des Gegenions definiert. In Kationenaustauschern sind die Gegenionen in der Regel H^+ oder Na^+ , während Anionenaustauscher in OH^- oder Cl^- -Form vorliegen. Gerade in pH-sensitiven Anwendungen sind die Natrium- und Chlorid-Formen zu bevorzugen.

Vorbehandlungskonzept

In der vorliegenden Problemstellung sollen die Kationen Mg^{2+} und Ca^{2+} und die Anionen Br^- und NO_3^- abgeschieden werden, sodass zwei Ionenaustauscher eingesetzt werden müssen. Ein mögliches Konzept für die Vorbehandlung des Meerwassers ist in Abbildung 76 skizziert.

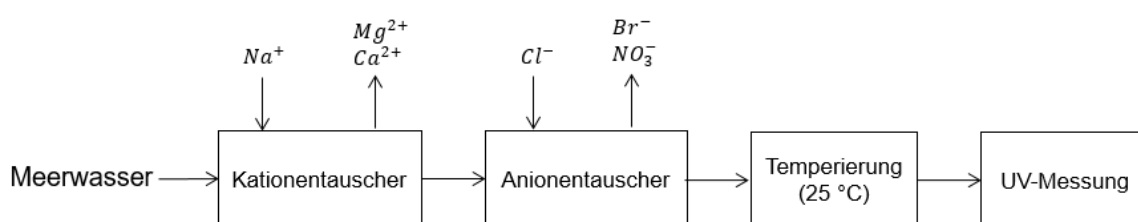


Abbildung 76: Schematischer Ablauf der Vorbehandlung im Bypass des Messverfahrens

Wie dargestellt wird das Meerwasser zunächst in einen Kationenaustauscher in Natrium-Form geleitet. In diesem werden Magnesium und Calcium durch den Austausch mit Natriumionen abgeschieden. Hierbei handelt es sich um eine klassische Enthärtung, welche bereits gut untersucht ist und als etabliertes Verfahren im industriellen Umfeld gilt [93–97]. Nach der Enthärtung werden Bromid und Nitrat in einem Anionenaustauscher (Chlorid-Form) entfernt. Bevor die spektroskopische Messung durchgeführt wird, erfolgt eine Temperierung auf 25 °C.

Der Vorbehandlungsschritt des Anionenaustausches zur Abscheidung der Störionen Bromid und Nitrat aus Meerwasser wurde in der Literatur bisher nicht behandelt. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit erste Untersuchungen dazu durchgeführt. Anhand des Abscheideverhaltens wird die Eignung von Anionenaustauschern für die dargestellte Vorbehandlungsmethode bewertet.

Experimentelle Untersuchung zur Abscheidung von Bromid und Nitrat

Ziel der experimentellen Untersuchungen war die Bestimmung des Abscheideverhaltens eines Ionenaustauscherharzes für Bromid und Nitrat. Hierfür wurden in Schüttelkolbenversuchen die Abscheidegrade für die Störionen in Abhängigkeit der spezifischen Masse des Anionenaustauscherharzes bestimmt.

Zu Beginn der Experimente wurden Lösungen aus entgastem Reinstwasser mit konstanter Konzentration des jeweiligen Störions vorbereitet. Die Einstellung der Konzentration erfolgte analog zur bisherigen Versuchsdurchführung nach den Gleichungen 64 bis 70 über gravimetrische Einwaagen. Jedem Schüttelkolben wurde anschließend eine konstante Menge der Elektrolytlösung ($m(\text{Lösung,SK}) \approx 100 \text{ g}$) übergeben. Nun wurden unterschiedliche Massen des Ionenaustauscherharzes $m(\text{Harz})$ zugegeben, sodass sich für alle Kolben verschiedene spezifische Massen $m_{\text{spez.}}$ ergaben (Gl. 88). Zusätzlich wurde in jeder Messreihe eine Blindprobe ohne Harz angesetzt. Als Ionenaustauscher wurde ein stark basisches Anionenaustauscherharz auf Polystyrolbasis in Chlorid-Form mit quartären Ammoniumgruppen eingesetzt.

$$m_{\text{spez.}} = \frac{m(\text{Harz})}{m(\text{Lösung,SK})} \quad (88)$$

Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wurden die Kolben für eine Dauer von 72 h auf einem Schüttelkolbeninkubator bei 25 °C und 175 rpm gelagert. Im Anschluss wurden die Lösungen im UV-Spektrometer mit einer Küvette der optischen Weglänge $d=10 \text{ mm}$ vermessen. Aus der Änderung der Extinktion lässt sich entsprechend Gleichung 89 die ausgetauschte Menge der Zielkomponente in Form des Austauschgrades bestimmen. Hierbei entsprechen $c_{\text{BP}}(k)$ und $c_i(k)$ bzw. $E_{\text{BP}}(k)$ und $E_i(k)$ der Konzentration bzw. der Extinktion der Blindprobe und des Schüttelkolbens i.

$$\text{Austauschgrad} = \frac{c_{\text{BP}}(k) - c_i(k)}{c_{\text{BP}}(k)} \cdot 100\% = \frac{E_{\text{BP}} - E_i}{E_{\text{BP}}} \cdot 100\% \quad (89)$$

Bei der Auswertung der Spektren muss berücksichtigt werden, dass im Austauschvorgang Chlorid in die Lösung abgegeben wird, welches im betrachteten Spektralbereich absorbiert. Die Extinktionen wurden deswegen bei Wellenlängen ausgewertet, in welchen das untersuchte Ion absorbiert, ein Einfluss durch Chlorid jedoch ausgeschlossen ist. In Abbildung 77 sind exemplarisch die Rohspektren einer Messreihe im System Wasser/NaBr dargestellt. Zusätzlich wurden die Extinktionsverläufe von Bromid in der Blindprobe ohne Austausch und Chlorid unter Annahme eines vollständigen Austausches berechnet und dargestellt.

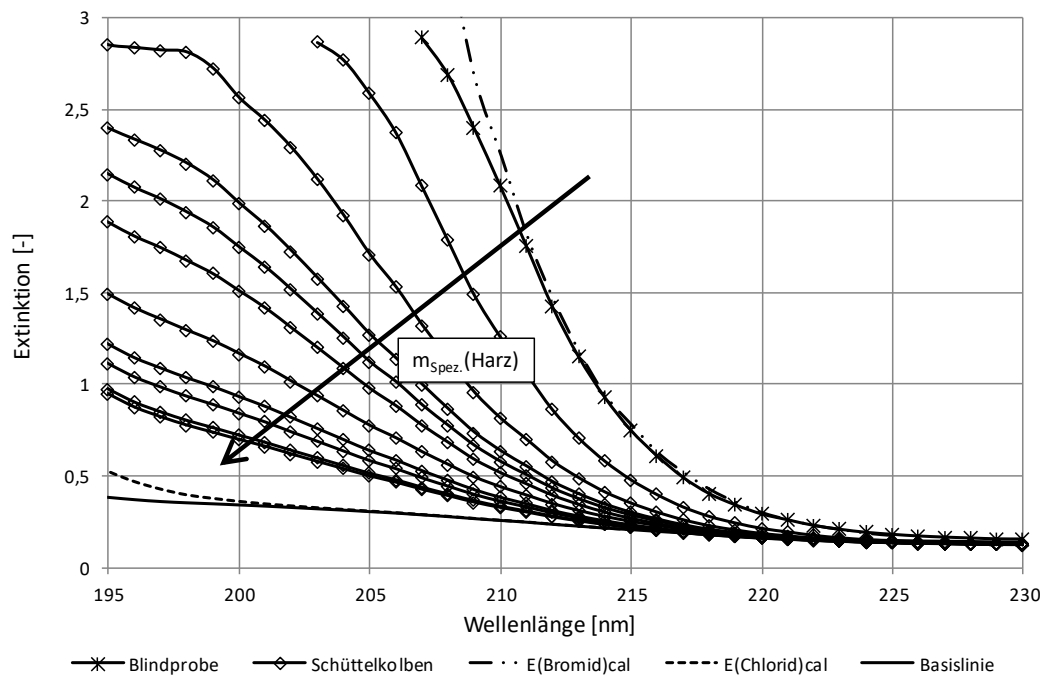


Abbildung 77: Exemplarische Differenzspektren für Schüttelkolbenversuch Wasser/NaBr

Es ist zu sehen, dass die Extinktion der Blindprobe und die berechnete Extinktion des Bromids in einem großen Wellenlängenbereich übereinstimmen. Ausschließlich bei kleinen Wellenlängen (< 210 nm) ist eine Diskrepanz zu beobachten. Wegen der zunehmenden Abweichung mit abnehmender Wellenlänge wird angenommen, dass die obere Messgrenze, welche bisher bei $E=3$ lag, durch die Verwendung einer Küvette und somit einer Änderung der optischen Messstrecke zu geringeren Extinktionswerten verschoben wird. Basierend hierauf wurde die Messgrenze für Küvettenmessungen auf $E=2$ reduziert. Die berechnete Chloridextinktion weist erst unterhalb von 203 nm signifikante Werte auf. Für die Auswertung der Spektren ist somit der gesamte Spektralbereich oberhalb von 203 nm günstig.

Im ersten Schritt wurden die binären Lösungen Wasser/NaBr und Wasser/NaNO₃ untersucht. Die Konzentrationen von Bromid und Nitrat wurden entsprechend dem Gehalt in Meerwasser auf $c(\text{Br}^-)=0,87$ mmol/l und $c(\text{NO}_3^-)=0,042$ mmol/l gesetzt. Abbildung 78 stellt die Abscheidegrade in Abhängigkeit der spezifischen Masse des Harzes dar. Es ist zu beobachten, dass mit 99,4 % bereits bei geringen spezifischen Massen ($m_{\text{Spez.}}=0,17$ g/kg) eine nahezu vollständige Abscheidung von Nitrat erfolgt. Für Bromid ist zu sehen, dass der Abscheidegrad im Anfangsbereich stark zunimmt, bei höheren spezifischen Massen ab etwa 2,5 g/kg jedoch ein Plateau entsteht. Eine deutliche Erhöhung der spezifischen Masse führt anschließend nur noch zu einer geringfügigen Steigung des Abscheidegrades. So wird für eine spezifische Masse von 5,95 g/kg ein Abscheidegrad von 94,4 % erreicht, während bei 9,2 g/kg ein Abscheidegrad von 95,9 %

erreicht wird. Es ist also anzunehmen, dass keine vollständige Abscheidung des Bromids erreicht wird. Im Vergleich ist die Abscheidung von Nitrat besser. Zwar ist die Konzentration des Nitrats gegenüber dem Bromid um eine Zehnerpotenz kleiner, jedoch führt auch eine Erhöhung der spezifischen Masse des Harzes im Bromidsystem um mehr als eine Zehnerpotenz nicht zu einem äquivalenten Abscheidegrad. Die Affinität des untersuchten Harzes folgt also der typischen Affinitätsreihe für stark basische Anionenaustauscher ($\text{NO}_3^- > \text{Br}^-$). Zusammengefasst weist der Ionenaustauscher eine gute Eignung für die Abtrennung von Bromid und Nitrat in den binären Systemen auf.

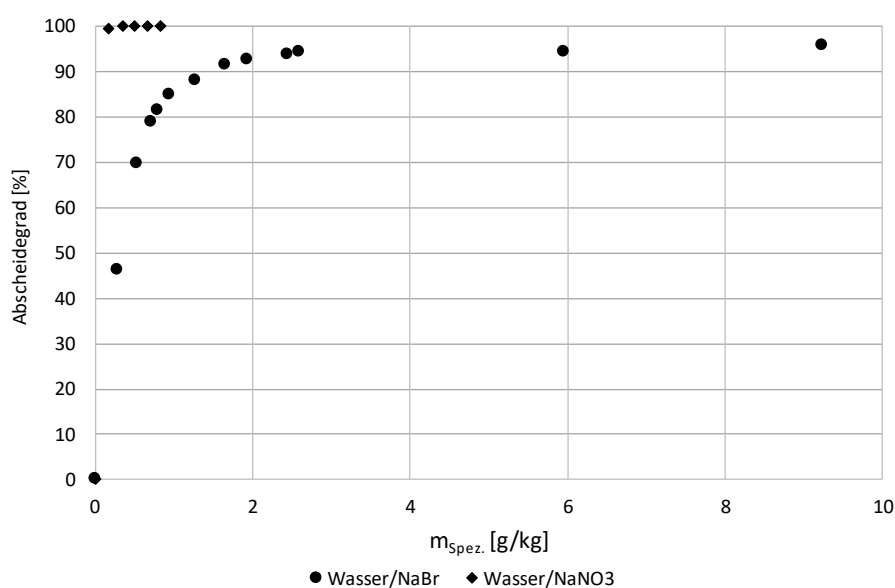


Abbildung 78: Abscheidegrad in Abhängigkeit der spezifischen Masse Harz für die binären Systeme Wasser/NaBr und Wasser/NaNO₃

Da eine Abscheidung der Störionen aus Meerwasser erfolgen soll, wurde der Abscheidegrad von Bromid und Nitrat in Anwesenheit von Natriumchlorid als Hauptkomponente des Meerwassers bestimmt. Die Konzentration von Natriumchlorid wurde angelehnt an typische Meerwasserkonzentrationen auf $c(\text{NaCl})=0,558 \text{ mol/l}$ eingestellt. Der Gehalt von Bromid und Nitrat wurde konstant gehalten. Abbildung 79 stellt die Ergebnisse der ternären Systeme Wasser/NaCl/NaBr und Wasser/NaCl/NaNO₃ dar. Auffällig ist, dass die Abscheidegrade im Vergleich zur Messung in den binären Systemen abgenommen haben. So sind in Anwesenheit von NaCl als Hintergrundelektrolyt spezifische Massen von 140 g/kg und 178 g/kg notwendig, um Abscheidegrade von 58 % für Bromid und 79 % für Nitrat zu erreichen. Das bedeutet, dass trotz einer Erhöhung der spezifischen Massen um zwei Zehnerpotenzen die Abscheidegrade um 21 %-Punkte und 37 %-Punkte kleiner sind. Ähnlich zu den binären Systemen ist weiterhin für Nitrat eine bessere Abscheidung zu beobachten. Die signifikante Abnahme der Abscheidegrade muss auf die Anwesenheit von Natriumchlorid zurückgeführt werden. Es ist ersichtlich, dass

der hohe Chloridhintergrund in der Elektrolytlösung die Abgabe von Chlorid als mobiles Gegenion des Harzes hindert. Ein Einsatz des Ionenaustauschers wäre aber auch mit diesen erhöhten Einsatzmengen des Harzes denkbar, da im Bypass der Messtechnik im Vergleich zum gesamten Prozessstrom der Meerwasserentsalzung nur geringe Volumenströme behandelt werden müssen.

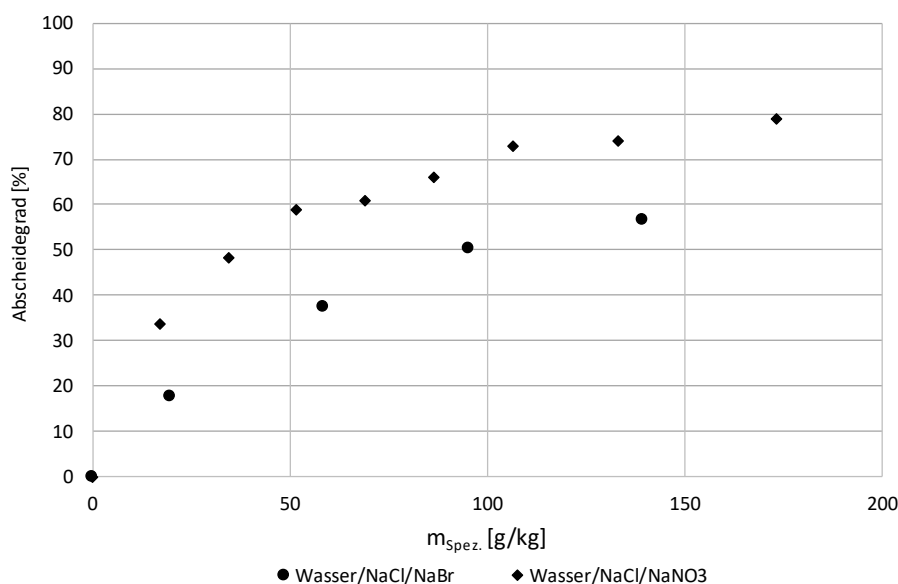


Abbildung 79: Abscheidegrad in Abhängigkeit der spezifischen Masse Harz für die binären Systeme Wasser/NaCl/NaBr und Wasser/NaCl/NaNO₃

Um den Ionenaustauscher für eine Vorbehandlung des Messstroms einsetzen zu können, ist es notwendig, dass die Zielkomponenten Hydrogensulfit und Sulfit unbeeinflusst bleiben. Aus diesem Grund wurde das Abscheideverhalten des Harzes für Hydrogensulfit im System Wasser/Na₂S₂O₅ bei pH=4,5 und für Sulfit im System Wasser/Na₂SO₃ bei pH=10,2 mit c(S(IV))=0,1 mmol/l untersucht. Wegen des Risikos einer Oxidation der Schwefelkomponenten während der Gleichgewichtseinstellung erfolgte die Untersuchung im experimentellen Aufbau nach Abschnitt 3.1. Dabei wurden schrittweise definierte Mengen des Harzes in die Versuchslösung gegeben. Zum Nachweis einer Gleichgewichtseinstellung erfolgte kontinuierlich die Messung von UV-Spektren. Bei Erreichung konstanter Extinktionswerte wurde ein Gleichgewicht angenommen. Anschließend wurde neues Harz in die Lösung gegeben. An den Abscheidegraden in Abbildung 80 wird deutlich, dass im Bereich geringer spezifischer Massen hohe Abscheidegrade für die Schwefel(IV)-Spezies vorliegen. Für Sulfit reichen 1,5 g/kg, um 96,4 % abzuscheiden und 6,6 g/kg, um eine 99 % Abscheidung zu erreichen. Hydrogensulfit läuft ab etwa 2,6 g/kg in ein Plateau mit einem Abscheidegrad von 90,2 %. Eine Steigerung der spezifischen Masse auf 3,5 g/kg führt nur noch zu einem Anstieg der Abscheidung auf 90,9 %. Wird die Faustformel nach Gleichung 86 vorausgesetzt, ist die bessere Abscheidung von Sulfit

durch die höhere Ladung zu erklären, durch welche sich stärkere elektrostatische Wechselwirkungen ausbilden können.

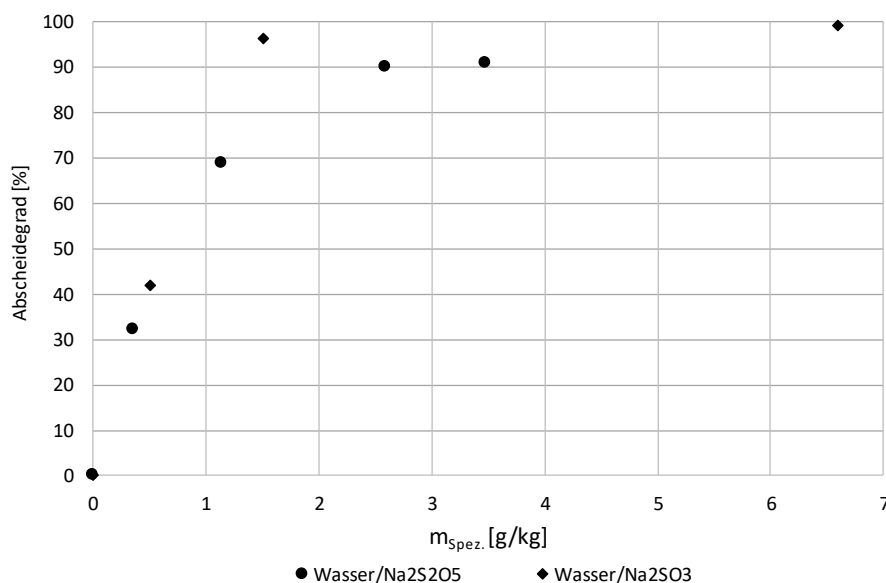


Abbildung 80: Abscheidegrad in Abhängigkeit der spezifischen Masse Harz für die binären Systeme $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_3$

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Kapazitäten des Austauschprozesses für Bromid und Nitrat ausreichend hoch sind, um eine Vorbehandlung durchzuführen. Jedoch zeigt sich gerade in Anwesenheit von Natriumchlorid eine starke Abnahme der Abscheidegrade, wodurch die Effizienz des Ionenaustauscherharzes abnimmt. Auf Grund der signifikanten Abscheidung der Schwefelkomponenten kann der hier untersuchte Ionenaustauscher aber nicht für eine Vorbehandlung eingesetzt werden, da eine spektroskopische Detektion nicht mehr durchführbar wäre.

5.2 Anpassung des pH-Wertes (Variante 2)

Eine zweite Variante zur Vorbehandlung des Meerwassers ist die Anpassung bzw. Erhöhung des pH-Wertes. Hierdurch soll erreicht werden, dass das Dissoziationsgleichgewicht der Schwefel(IV)-Komponenten vollständig auf Seite des Sulfits verlagert wird und nur der Gehalt von Sulfit quantifiziert werden muss. Nach Abbildung 47 muss der pH-Wert dafür auf mindestens $\text{pH}=8,5$ angehoben werden. Dabei gilt zu beachten, dass eine Erhöhung des pH-Wertes zu einem Ausfall von schwer löslichem Magnesium- und Calciumcarbonat sowie von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und CaSO_3 führen kann. Deshalb ist es zunächst sinnvoll, analog zur vorherigen Vorbehandlungsmethode, die zweiwertigen Kationen Mg^{2+} und Ca^{2+} mit Hilfe eines Kationenaustauschers (Enthärtung) abzuscheiden.

Um den Chemikalieneinsatz einer Anpassung des pH-Wertes abzuschätzen, wurde mit Hilfe der thermodynamischen Modellierung eine Gleichgewichtsrechnung durchgeführt. In dieser wurde unter Vorgabe der Konzentrationen der Salze im Prozessstrom die Menge an zugegebener Natronlauge solange variiert, bis der Ziel pH-Wert von 8,5 erreicht wird. Die Zusammensetzung des Prozessstroms wurde entsprechend der Zusammensetzung eines Referenzmeerwassers ohne Magnesium und Calcium definiert [83, 84]. Zusätzlich wurde der pH-Wert der Ausgangslösung wie bei der Vorbehandlung des Prozessstroms in der Meerwasserentsalzung mit Salzsäure auf 6,5 reduziert. Für den Gehalt von Schwefel(IV) wurde der minimale Überschuss $c_{\min}(\text{S(IV)})=8,73 \cdot 10^{-3}$ mmol/l und der maximale Überschuss $c_{\max}(\text{S(IV)})=0,0873$ mmol/l angenommen. Unter diesen Bedingungen ergaben sich aus der Gleichgewichtsrechnung, dass 1,37 mmol/l bis 1,45 mmol/l NaOH benötigt werden, um den pH-Wert des Meerwassers auf 8,5 anzuheben. Es zeigt sich, dass die unterschiedlichen Mengen von Schwefel(IV) in der Lösung nur einen geringen Einfluss auf die Menge der Natronlauge haben. Wesentlich bedeutsamer scheint die Pufferwirkung des Kohlensäuresystems.

Tabelle 10: Zusammensetzung für Meerwasser in Anlehnung an Millero [72]

Salz	c [mmol/l]
NaCl	549,58
Na ₂ SO ₄	28,90
KCl	10,45
NaHCO ₃	1,76
Na ₂ S ₂ O _{5,min}	$4,37 \cdot 10^{-3}$
Na ₂ S ₂ O _{5,max}	$4,37 \cdot 10^{-2}$
HCl	1,44

Liegt ein alkalischer pH-Wert vor, ist es möglich, den gesamten Schwefel(IV)-Gehalt über die Konzentration an Sulfit zu bestimmen. Somit kann das Regressionsmodell „Künstliches Meerwasser“ eingesetzt werden. Die Bestimmungsgrenze für Sulfit liegt in diesem Modell bei $c_{\text{LOQ}}(\text{SO}_3^{2-})=5,57 \cdot 10^{-3}$ mmol/l. In Abhängigkeit des eingesetzten Überschusses an Schwefel können somit Einsparungen im Bereich von $3,16 \cdot 10^{-3}$ mmol/l bis 0,0817 mmol/l realisiert werden, bis die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens erreicht wird. Im Vergleich ist der notwendige Chemikalieneinsatz der Natronlauge etwa 18-mal bis 430-mal so hoch. Zusätzlich ist der Preis von NaOH pro Mol, hier berechnet auf Angaben für Laborchemikalien, etwa doppelt so hoch wie der von Schwefel(IV) pro Mol. Es muss jedoch bedacht werden, dass die Anpas-

sung des pH-Wertes nur im Bypass erfolgt, die Einsparung von Schwefel allerdings im gesamten Prozessstrom. Um eine Wirtschaftlichkeit zu gewährleisten, müsste der Prozessstrom somit mindestens um das 36-fache bis 860-fache größer sein als der Bypassstrom. Um die Realisierbarkeit dieses Verhältnisses abschätzen zu können, wurde beispielhaft die Meerwasserentsalzungsanlage in Yanbu betrachtet. Diese hat eine Kapazität von 50400 m³/Tag [21]. Hieraus folgt ein Volumenstrom von 35 m³/min oder 580 l/s. Der Strom im Bypass dürfte auf Basis dessen maximal 16 l/s bis 0,7 l/s groß sein. Für eine erfolgreiche Messung mit einer UV-Tauchsonde sind deutlich geringere Volumenströme ausreichend, sodass unter Vernachlässigung der Kosten für die Enthärtung weiterhin von einer ausreichenden Wirtschaftlichkeit ausgegangen werden kann. Zusätzlich wäre es denkbar, das Messverfahren semi-kontinuierlich zu betreiben, sodass nur in regelmäßigen Abständen eine Schwefelbestimmung mit zugehöriger Vorbehandlung durchgeführt wird. Der Chemikalieneinsatz für die Vorbehandlung würde in Abhängigkeit der Häufigkeit der Messung abnehmen.

Die Abschätzung der Stoffmengen erfolgte mit den Grenzen des Regressionsmodells „Künstliches Meerwasser“. Durch die Enthärtung des Messstroms liegt anders als beim künstlichen Meerwasser kein Magnesium und Calcium mehr vor. Entsprechend muss ein neues Regressionsmodell mit der tatsächlich vorliegenden Zusammensetzung entwickelt werden. Die fehlenden Einflüsse von Magnesium und Calcium führen nach Kapitel 4.3.1 zu einer Erhöhung der Absorptionsstärke des Sulfits. Es kann vermutet werden, dass die höhere Absorptionsstärke zu einer geringeren Bestimmungsgrenze im Regressionsmodell führt und größere Reduktionen des Schwefeleinsatzes realisiert werden können.

5.3 Zusammenfassung der Vorbehandlung

Bei der Betrachtung der verschiedenen Vorbehandlungsmethoden konnte festgestellt werden, dass besonders der Einsatz von Ionenaustauschern durch komplexe Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Harz geprägt ist. So zeigten sich zwar gute Resultate bei der Abscheidung von Bromid und Nitrat, jedoch wurde die Effizienz auf Grund der hohen Chloridkonzentration im Meerwasser stark verringert. Zusätzlich werden die Schwefelkomponenten durch das Harz ausgetauscht, sodass der untersuchte Ionenaustauscher nicht für die vorliegende Anwendung eingesetzt werden kann. Ein möglicher Lösungsansatz könnte in dem Einsatz anderer Ionenaustauscher mit größeren Selektivitäten für Bromid und Nitrat liegen oder in der Verwendung alternativer Verfahren wie der Elektrodialyse oder Nanofiltration mit ionenselektiven Membranen. Das zweite Konzept der Vorbehandlung in Form einer Erhöhung des pH-Wertes

zeigt sich weniger komplex. Dennoch ist es notwendig, eine Enthärtung einzusetzen, um Fällungen zu verhindern. Mit einer Modellrechnung wurden die notwendigen Stoffmengen für die Vorbehandlung berechnet und damit wirtschaftliche Grenzen des Messverfahrens abgeschätzt. Hierbei konnte die gute Realisierbarkeit des Verfahrens festgestellt werden. Im Vergleich ist festzuhalten, dass wegen der schwierigen Vorbehandlung bei der Abscheidung der Störionen in Kombination mit den höheren Modellfehlern im System „Vorbehandeltes Meerwasser“ die Anpassung des pH-Wertes und der Einsatz des Regressionsmodells „Künstliches Meerwasser“ zu bevorzugen ist, um Schwefel(IV) in Meerwasser zu bestimmen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, ein Messverfahren zur Quantifizierung der Schwefel(IV)-Spezies Hydrogensulfit und Sulfit in Meerwasser zu entwickeln. Hierbei sollten die UV-Spektroskopie als in-situ Messtechnik zur Aufnahme von UV-Spektren und das Partial Least Squares Regressionsverfahren zur Auswertung der Spektren benutzt werden. Ein Einsatz des Verfahrens in der Meerwasserentsalzung mit Umkehrosmose soll es ermöglichen, den derzeitigen überstöchiometrischen Zusatz von Natriummetabisulfit im Rahmen der Vorbehandlung zu reduzieren und die Prozesssicherheit zu erhöhen.

Bei der Entwicklung des Messverfahrens wurden drei Arbeitsschwerpunkte definiert. Im ersten Schwerpunkt erfolgte eine spektrometrische Charakterisierung des Messsystems durch die Aufklärung der Absorptionseigenschaften der Schwefel(IV)-Spezies und aller üblichen Meerwasserkomponenten. Anschließend wurde ein thermodynamisches Modell experimentell validiert. Im abschließenden Teil wurden dann verschiedene Auswertemethoden mit dem Partial Least Squares Regressionsverfahren entwickelt.

Für die Aufklärung der Absorptionseigenschaften wurden zunächst die Extinktionskoeffizienten der Schwefel(IV)-Spezies in Reinstwasser bestimmt. Für beide Komponenten wurde eine Absorption im hochenergetischen Spektralbereich des fernen UV-Lichtes detektiert. Dabei zeigte sich mit abnehmender Wellenlänge eine Zunahme der Extinktionskoeffizienten. Im Vergleich beginnt die Absorption von Sulfit bei höheren Wellenlängen und ist im gesamten Spektralbereich stärker ausgeprägt als die Absorption von Hydrogensulfit. Der Einfluss molekularer Wechselwirkungen auf die Absorption des Schwefels wurde in Anwesenheit verschiedener

Hintergrundelektrolyte ermittelt. Für Hydrogensulfit konnte nur ein Einfluss durch Chlorid nachgewiesen werden, während Sulfit neben Chlorid auch durch Wechselwirkungen mit Magnesium und Calcium beeinflusst wurde. Weiterhin wurde eine Temperaturabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten in Form eines nahezu linearen Anstiegs der Absorptionsstärke mit zunehmender Temperatur nachgewiesen.

Zur Charakterisierung der Absorption des Meerwassers wurden die Extinktionskoeffizienten aller typischen Meerwasserinhaltsstoffe bestimmt. Es wurde gezeigt, dass Bromid und Nitrat die wichtigsten Komponenten mit Querempfindlichkeiten sind und den spektralen Bereich zur Analyse der Schwefel(IV)-Komponenten einschränken. Basierend auf den gesammelten Erkenntnissen wurde ein künstliches Meerwasser definiert, welches alle Störeinflüsse eines realen Meerwassers nachbilden soll, alle übrigen Einflüsse jedoch im Hinblick auf eine vereinfachte Versuchsdurchführung vernachlässigt. Dieses künstliche Meerwasser wurde in den folgenden Untersuchungen als Referenz zur Entwicklung des Messverfahrens genutzt.

Zur Validierung des thermodynamischen Gleichgewichtsmodells wurden Modellierungsversuche mit verschiedenen Hintergrundelektrolyten durchgeführt. Ziel war es, die Güte der Wechselwirkungsparameter im Pitzer-Aktivitätskoeffizientenmodell zur Vorhersage des Dissoziationsgleichgewichts der Schwefel(IV)-Spezies zu bestimmen. Sowohl den binären Systemen als auch im komplexen System „Künstliches Meerwasser“ konnten hohe Übereinstimmungen zwischen modellierten und experimentellen Werten gezeigt werden, sodass das Modell das Schwefelgleichgewicht mit guter Genauigkeit wiedergeben kann. Insgesamt wurden die verwendeten Wechselwirkungsparameter als valide betrachtet, wodurch das Modell für die Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte eingesetzt werden konnte.

Im ersten Schritt der Entwicklung einer Auswertemethode zur Bestimmung von Schwefel(IV) wurde eine Parameterstudie in Reinstwasser durchgeführt. In der Studie wurden Regressionsmodelle mit verschiedenen Modellparametern entwickelt und die signifikanten Einflussgrößen auf die Güte der Regression bestimmt. Auf Basis des optimalen Modells in Reinstwasser konnte gezeigt werden, dass die PLS-Regression mit UV-Spektren gut geeignet ist, um die Konzentration von Schwefel(IV) zu bestimmen. Es wurde dargestellt, dass abhängig vom vorliegenden Schwefelüberschuss verschiedene Vorgehensweisen zur Reduzierung des Chemikalieneinsatzes möglich sind. Hohe Überschüsse sind gut quantifizierbar und zeigen ein großes Potential für die Reduktion des Chemikalieneinsatzes. Niedrige Überschüsse hingegen sind nur qualitativ nachweisbar, sodass eine Reduktion schrittweise erfolgen muss. Basierend auf den Erkenntnis-

sen der Parameterstudie wurde ein Regressionsmodell im „Künstlichen Meerwasser“ entwickelt. In diesem konnte beobachtet werden, dass eine Regression für Hydrogensulfit erfolglos war. Für Sulfit liefert das Regressionsmodell gute Ergebnisse mit geringeren Fehlern im Vergleich zum Reinstwasser. Um die Möglichkeit zur Erfassung von Hydrogensulfit zu untersuchen, wurde ein neues hypothetisches System „Vorbehandeltes Meerwasser“ konzipiert, in dem die Störionen Bromid und Nitrat sowie Magnesium und Calcium eliminiert wurden. Es konnte beobachtet werden, dass in diesem System eine Regression von Hydrogensulfit ermöglicht wird. Die Güte des Modells nahm jedoch im Vergleich zu den vorherigen Modellen ab. Dies führt dazu, dass zwar hohe Schwefelüberschüsse durch das Modell quantifiziert werden können, aber gerade im Bereich geringer Überschüsse Schwächen vorliegen. Mit den Ergebnissen der Modellentwicklung wurde die Notwendigkeit für eine Vorbehandlung des Meerwassers im Bypass der Messtechnik verdeutlicht. Als Vorbehandlung wurden zwei Methoden vorgeschlagen, welche im letzten Teil der Arbeit untersucht wurden.

Bei der ersten Vorbehandlungsmethode sollten die Störionen Magnesium und Calcium sowie Bromid und Nitrat mit Ionenaustauschern abgeschieden werden. Bei erfolgreicher Behandlung könnte das Regressionsmodell „Vorbehandeltes Meerwasser“ genutzt werden. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass der untersuchte Ionenaustauscher in Reinstwasser gute Kapazitäten für Bromid und Nitrat aufweist, in Anwesenheit von Natriumchlorid als Hintergrundelektrolyt jedoch durch die Konkurrenz des Chloridions gehemmt wird. Zusätzlich wurde beobachtet, dass eine Abscheidung der Schwefel(IV)-Komponenten stattfindet und somit ein Einsatz für die Vorbehandlung nicht denkbar ist. Im Rahmen der zweiten Vorbehandlungsstrategie sollte nach vorheriger Enthärtung der pH-Wert soweit erhöht werden, dass der gesamte Schwefel als Sulfit vorliegt und das Regressionsmodell „Künstliches Meerwasser“ eingesetzt werden kann. Mit der notwendigen Menge von Natronlauge wurde die Wirtschaftlichkeit am Verhältnis der Volumenströme im Bypass und im Prozessstrom diskutiert und als positiv bewertet. Im Vergleich der Vorbehandlungen ist wegen der schlechteren Güte des Modells „Vorbehandeltes Meerwasser“ und der Schwierigkeiten in der Realisierbarkeit der Vorbehandlung die zweite Vorbehandlungsmethode in Kombination mit dem Modell „Künstliches Meerwasser“ zu empfehlen.

6.2 Kritische Diskussion der Arbeit

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das Konzept des entwickelten Messverfahrens aus der Kombination von UV-Spektroskopie und PLS-Regression für eine Quantifizierung von

Schwefel(IV) in Meerwasser gut geeignet ist. Dennoch bleiben Aspekte, die bei der Entwicklung kritisch betrachtet werden müssen.

So erfolgte die Definition des Referenzsystems „Künstliches Meerwasser“, ausgehend von den Inhaltsstoffen eines Referenzmeerwassers. In diesem wurden zwar alle Hauptkomponenten des Meerwassers berücksichtigt, organische Komponenten und viele Spurenstoffe wurden jedoch vernachlässigt. Zusätzlich bleiben Einflüsse der Vorbehandlung der Meerwasserentsalzung unberücksichtigt. Wegen der Verschiedenartigkeit der Vorbehandlungen in den unterschiedlichen Entsalzungsanlagen ist jedoch keine allgemeine Aussage über den Zustand des Meerwassers vor der Membran und somit am Einsatzort des Messverfahrens möglich. Hier müssten Betreiberinformationen genutzt werden, welche im Rahmen der Arbeit nicht zur Verfügung standen.

Für einen Einsatz des thermodynamischen Modells zur Vorhersage des Dissoziationsgleichgewichts ist die Vorgabe aller Phasen- und Gleichgewichtsreaktionen notwendig. Eine exakte Kenntnis aller Reaktionen ist in Meerwasser wegen der Vielzahl verschiedener Inhaltsstoffe nicht möglich. Entsprechend stellt die Modellrechnung unter Verwendung des vereinfachten Systems „Künstliches Meerwasser“ nur eine Näherung dar und die realen Gleichgewichte können Unterschiede zu den berechneten aufweisen.

Weiterhin müssen die idealisierten Laborbedingungen bei der Entwicklung der Regressionsmodelle kritisch betrachtet werden. So sind die Konzentrationen der Hintergrundelektrolyte in den Systemen „Künstliches Meerwasser“ und „Vorbehandeltes Meerwasser“ definiert eingestellt und in allen Messungen identisch. Treten Unterschiede in den Zusammensetzungen der Hintergrundelektrolyte bei der Modellbildung und bei der Anwendung des Messverfahrens auf, ergeben sich verschiedene Fehlerquellen, die zu beachten sind. Zum einen folgt aus der definierten Zusammensetzung der Elektrolytsysteme eine konstante Absorption durch die Hintergrundelektrolyte, also eine gleichbleibende Basislinie. Schwankt oder ändert sich die Zusammensetzung der Hintergrundelektrolyte, besonders der Komponenten mit Querempfindlichkeiten, so ändert sich auch das Basislinienspektrum. Die resultierenden Unterschiede im UV-Spektrum würden durch das PLS-Modell auf die Schwefelspezies zurückgeführt werden. Zusätzlich hierzu können Abweichungen in der Zusammensetzung veränderte Wechselwirkungen zwischen den Meerwasserinhaltsstoffen und dem Schwefel(IV) hervorrufen, welche die Absorptionsstärke des Schwefels beeinflussen und zu weiteren Fehlern führen können. Zuletzt wird in der thermodynamischen Modellierung eine definierte Zusammensetzung des untersuchten Elektrolytsystems vorgegeben, um die Referenzkonzentrationen zu berechnen. Abweichungen

zur vorgegebenen Zusammensetzung können Verschiebungen des Dissoziationsgleichgewichtes zur Folge haben, welche in der Modellierung unberücksichtigt bleiben und zu fehlerbehafteten Referenzkonzentrationen führen.

In der Modellentwicklung wurde darüber hinaus jeweils ein PLS-1-Modell für Hydrogensulfit und Sulfit erstellt. Die für die Modellierung genutzten experimentellen Parameter bzw. unabhängigen Variablen (Wellenlängenintervall, pH-Wert Bereich etc.) wurden für beide Komponenten gleich gehalten. Möglich wäre es, für jede Komponente einen spezifischen Satz unabhängiger Variablen zu wählen, wodurch negative Einflüsse der jeweils anderen Komponente eliminiert werden könnten. Hierbei müsste darauf geachtet werden, dass die Kalibrierdaten den Anwendungsbereich der Entsalzung abdecken.

6.3 Ausblick

Im Verlauf der Arbeit wurde gezeigt, dass in definierten Modellsystemen eine Konzentrationsbestimmung von Schwefel(IV) in Meerwasser in vielen Fällen möglich ist. Dennoch bleiben Möglichkeiten für Weiterentwicklungen des Messverfahrens und offene Fragestellungen, die in zukünftigen Forschungsarbeiten untersucht werden könnten.

So wäre es möglich, das Messverfahren in Kooperation mit einem Industriepartner in einen realen Meerwasserentsalzungsprozess zu integrieren. Dann könnten ausgehend von den Betrachtungen dieser Arbeit praxisnahe Einflüsse untersucht werden, wie Schwankungen der Prozessparameter und der Zusammensetzung. Zusätzlich könnte die Absorption organischer Komponenten und deren Einfluss auf das Messverfahren am Betriebsstandort anhand realer Proben untersucht werden. Besonders wichtig wäre hierbei die Bestimmung des notwendigen Volumenstroms im Bypass der Messtechnik, um die Verhältnisse im Prozessstrom in Echtzeit erfassen zu können. Auf Basis dessen könnte eine Kostenschätzung durchgeführt werden, in welcher die Kosten der Messtechnik sowie der zugehörigen Vorbehandlung mit den Einsparungen von Natriummetabisulfit verglichen werden.

Weiterhin könnten die Möglichkeiten einer Vorbehandlung des Meerwassers für eine verbesserte Genauigkeit der Messtechnik genauer untersucht werden, da der Einsatz eines Anionenaustauschers zur Abscheidung der Querempfindlichkeiten wegen einer zu geringen Selektivität für die Störionen nicht möglich war. Weitergehende Untersuchungen könnten andere Produkte oder alternative Verfahren zur Abscheidung der störenden Einflüsse aufdecken.

Auch kann der Einsatz der multivariaten Auswertemethodik weitergehend betrachtet werden. So müssten die Regressionsmodelle zunächst auf eine Anwendbarkeit bei weiteren Temperaturen ausgeweitet werden. Auch die Berücksichtigung des pH-Wertes oder anderer Prozessgrößen könnte die Ergebnisse in der Quantifizierung des Schwefels verbessern. Alternativ können komplexere Auswertemethoden wie künstliche neuronale Netzwerke genutzt werden. Diese sind in der Lage, nichtlineare Abhängigkeiten abzubilden und wären somit besser geeignet, schwankende Prozessbedingungen zu berücksichtigen.

Schließlich zeigte sich, dass alle untersuchten Spezies im Übergangsbereich zwischen fernem und Vakuum UV absorbieren, sodass untersucht werden kann, ob eine Erfassung des Schwefels in einem anderen Spektralbereich oder mit einer alternativen optischen Messmethode weniger beeinflusst durch die Hintergrundkomponenten möglich ist.

VI. Literaturverzeichnis

- [1] *Marine Impacts of Seawater Desalination*, Elsevier **2019**.
- [2] E. Jones, M. Qadir, M. T. H. van Vliet, V. Smakhtin, S.-M. Kang, *The Science of the total environment* **2019**, 657, 1343 – 1356. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.076.
- [3] H. Zheng, in *Solar Energy Desalination Technology*, Elsevier **2017**.
- [4] U. Caldera, C. Breyer, *Water Resour. Res.* **2017**, 53 (12), 10523 – 10538. DOI: 10.1002/2017WR021402.
- [5] P. S. Goh, T. Matsuura, A. F. Ismail, N. Hilal, *Desalination* **2016**, 391, 43 – 60. DOI: 10.1016/j.desal.2015.12.016.
- [6] L. Henthorne, B. Boysen, *Desalination* **2015**, 356, 129 – 139. DOI: 10.1016/j.desal.2014.10.039.
- [7] K. Gebhard, K. Nikolaus, S. Rippberger, *Filtrieren und Separieren* **212** (26), 166 – 174.
- [8] Luckas, *Thermodynamik der Elektrolytlösungen*, Springer Berlin Heidelberg **2001**.
- [9] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3rd ed., Chemische Technik/Verfahrenstechnik, Springer, Berlin, New York **2007**.
- [10] *Wasseraufbereitung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [11] N. Fujiwara, H. Matsuyama, *Desalination* **2008**, 229 (1-3), 231 – 244. DOI: 10.1016/j.desal.2007.09.010.
- [12] N. Prihasto, Q.-F. Liu, S.-H. Kim, *Desalination* **2009**, 249 (1), 308 – 316. DOI: 10.1016/j.desal.2008.09.010.
- [13] S. Jamaly, N. N. Darwish, I. Ahmed, S. W. Hasan, *Desalination* **2014**, 354, 30 – 38. DOI: 10.1016/j.desal.2014.09.017.
- [14] C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens, T. Melin, *Desalination* **2007**, 216 (1-3), 1 – 76. DOI: 10.1016/j.desal.2006.12.009.
- [15] Dow, *Filmtec Membranes: Water Chemistry and Pretreatment: Biological Fouling Prevention*.
- [16] G.-D. Kang, C.-J. Gao, W.-D. Chen, X.-M. Jie, Y.-M. Cao, Q. Yuan, *Journal of Membrane Science* **2007**, 300 (1-2), 165 – 171. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.05.025.
- [17] J. Glater, S.-k. Hong, M. Elimelech, *Desalination* **1994**, 95 (3), 325 – 345. DOI: 10.1016/0011-9164(94)00068-9.
- [18] J. A. Redondo, I. Lomax, *Desalination* **1997**, 110 (1-2), 167 – 182. DOI: 10.1016/S0011-9164(97)81590-1.
- [19] *Environ. Sci. Technol.* **1975**, 9 (13), 1116 – 1121. DOI: 10.1021/es60111a607.
- [20] M. O. Saeed, A. T. Jamaluddin, I. A. Tisan, D. A. Lawrence, M. M. Al-Amri, K. Chida, *Desalination* **2000**, 128 (2), 177 – 190. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)00032-1.
- [21] A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, J.-M. Wie, *Desalination* **2007**, 203 (1-3), 176 – 188. DOI: 10.1016/j.desal.2006.02.018.
- [22] Nitto, *Chemical Pretreatment for RO and NF: Technical Application Bulletin(111)*, <http://membranes.com/docs/tab/TAB111.pdf> **2013**.
- [23] A. J. Morton, I. K. Callister, N. M. Wade, *Desalination* **1997**, 108 (1-3), 1 – 10. DOI: 10.1016/S0011-9164(97)00002-7.
- [24] *Evaluation of ultra-violet radiation disinfection on the bacterial growth in the swro pilot plant, Al-Jubail* (Eds: H. A. Munshi, N. Sasikumar, A. Jamaluddin, K. Mohammed), Citeseer.
- [25] Dr. Vadim B. Malkov, Bradley A. Zachman, Tom, Scribner, in **2010**.
- [26] S.-I. Ohira, K. Toda, *Journal of chromatography. A* **2006**, 1121 (2), 280 – 284. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.05.074.

- [27] Analyticaltechnology (ATI), *Datasheet Sulfite Monitor, Model Q46S/66*, <https://www.analyticaltechnology.com/sys/docs/1662/ATI%20Q46S-66%20Datasheet.pdf>.
- [28] R. M. Golding, *J. Chem. Soc.* **1960**, 0 (0), 3711 – 3716. DOI: 10.1039/JR9600003711.
- [29] A. Huss, C. A. Eckert, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81 (24), 2268 – 2270. DOI: 10.1021/j100539a015.
- [30] E. Hayon, A. Treinin, J. Wilf, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (1), 47 – 57. DOI: 10.1021/ja00756a009.
- [31] K. Zimmermann, C. Pasel, M. Luckas, J.-D. Herbell, *Chemie Ingenieur Technik* **2008**, 80 (7), 987 – 995. DOI: 10.1002/cite.200800003.
- [32] K. Zimmermann, C. Pasel, M. Luckas, J.-D. Herbell, *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, 81 (3), 305 – 310. DOI: 10.1002/cite.200800104.
- [33] J. Krissmann, M. A. Siddiqi, K. Lucas, *Fluid Phase Equilibria* **2000**, 169 (2), 223 – 236. DOI: 10.1016/S0378-3812(00)00312-5.
- [34] C. Cox, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Fluid Phase Equilibria* **2015**, 402, 89 – 101. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.05.041.
- [35] C. Cox, C. Pasel, M. Luckas, D. Bathen, *Fluid Phase Equilibria* **2016**, 414, 65 – 74. DOI: 10.1016/j.fluid.2016.01.018.
- [36] Y. S. Al-Degs, A. H. El-Sheikh, A. A. Issa, M. A. Al-Ghouti, M. Sunjuk, *Water Science and Technology* **2012**, 66 (8), 1647 – 1655. DOI: 10.2166/wst.2012.364.
- [37] P. Geladi, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2003**, 58 (5), 767 – 782. DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00037-5.
- [38] L. Rieger, G. Langergraber, H. Siegrist, *Water Science and Technology* **2006**, 53 (12), 187 – 197. DOI: 10.2166/wst.2006.421.
- [39] N. D. Lourenço, J. C. Menezes, H. M. Pinheiro, D. Diniz, *Environmental technology* **2008**, 29 (8), 891 – 898. DOI: 10.1080/09593330802015581.
- [40] B. Chen, H. Wu, S. F. Y. Li, *Talanta* **2014**, 120, 325 – 330. DOI: 10.1016/j.talanta.2013.12.026.
- [41] W. Mai, J.-F. Zhang, X.-M. Zhao, Z. Li, Z.-W. Xu, *J Appl Spectrosc* **2017**, 84 (5), 804 – 810. DOI: 10.1007/s10812-017-0548-6.
- [42] S. K. Hassaninejad-Darzi, M. Torkamanzadeh, *Water science and technology a journal of the International Association on Water Pollution Research* **2016**, 74 (10), 2497 – 2504. DOI: 10.2166/wst.2016.440.
- [43] A. Torres, J.-L. Bertrand-Krajewski, *Water science and technology a journal of the International Association on Water Pollution Research* **2008**, 57 (4), 581 – 588. DOI: 10.2166/wst.2008.131.
- [44] R. N. Goldberg, V. B. Parker, *J. RES. NATL. BUR. STAN.* **1985**, 90 (5), 341. DOI: 10.6028/jres.090.024.
- [45] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7th ed., Thieme, Stuttgart, New York **2005**.
- [46] Christian Merten, *Physikalische Grundlagen der Spektroskopie* **2004**.
- [47] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, *Spektroskopie: Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 2nd ed., Always learning, Pearson, Higher Education, München, Harlow **2012**.
- [48] T. I. Quickenden, J. A. Irvin, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72 (8), 4416 – 4428. DOI: 10.1063/1.439733.
- [49] *Chemische Thermodynamik: Einführung für Chemiker und Chemieingenieure*, Teubner Studienbücher Chemie, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden **2003**.
- [50] K. S. Pitzer, G. Mayorga, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77 (19), 2300 – 2308. DOI: 10.1021/j100638a009.
- [51] K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77 (2), 268 – 277. DOI: 10.1021/j100621a026.
- [52] K. S. Pitzer, G. Mayorga, *Journal of Solution Chemistry* **1974**, 3 (7), 539 – 546. DOI: 10.1007/BF00648138.

- [53] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik: Ein Lehrbuch*, 1st ed., WILEY-VCH, Weinheim **2008**.
- [54] Camo, *The Unscrambler X v10.3: User Manual*.
- [55] H. WOLD, in *Quantitative Sociology*, Elsevier **1975**.
- [56] P. Geladi, B. R. Kowalski, *Analytica chimica acta* **1986**, 185, 1 – 17.
DOI: 10.1016/0003-2670(86)80028-9.
- [57] Kevinn Dunn, *Process Improvement Using Data* **2019**.
- [58] K. Zimmermann, *Löslichkeit von Schwefeldioxid in wässrigen Elektrolytlösungen bei höheren Ionenstärken*, 1st ed., Ingenieurwissenschaften, Hut, München **2009**.
- [59] T. Næs, *A user-friendly guide to multivariate calibration and classification*, IM Publications **2017**.
- [60] K. H. Esbensen, *Multivariate data analysis - in practice: An introduction to multivariate data analysis and experimental design*, 5th ed., CAMO, Oslo **2012**.
- [61] H. Abdi, *WIREs Comp Stat* **2010**, 2 (1), 97 – 106. DOI: 10.1002/wics.51.
- [62] I. Helland, in *Encyclopedia of Statistical Sciences* (Eds: S. Kotz et al.), John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA **2004**.
- [63] *DIN 32645:2008-11, Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung*, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [64] D. A. Skoog, J. J. Leary, in *Instrumentelle Analytik*, Vol. 218, Springer-Lehrbuch (Eds: D. A. Skoog, J. J. Leary), Springer Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg **1996**.
- [65] William M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics 2015-2016*, 96th ed., Taylor & Francis **2015**.
- [66] Werner Stahel, *Lineare Regression: Seminar für Statistik*, <https://stat.ethz.ch/~stahel/courses/regression/reg1-script.pdf> **2013**.
- [67] TU Dortmund, *Tabelle der t-Verteilung*, https://www.statistik.tu-dortmund.de/fileadmin/user_upload/Lehrstuehle/Oekonometrie/Lehre/WiSoOekoSS17/tabelletV.pdf.
- [68] O. Thomas, C. Burgess, *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater*, Techniques and instrumentation in analytical chemistry, v. 27, Elsevier, Amsterdam, Boston **2007**.
- [69] M. Smith, M. C. R. Symons, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54 (0), 338 – 345.
DOI: 10.1039/TF9585400338.
- [70] M. J. Blandamer, M. F. Fox, *Chem. Rev.* **1970**, 70 (1), 59 – 93.
DOI: 10.1021/cr60263a002.
- [71] P. Zuman, W. Szafranski, *Anal. Chem.* **1976**, 48 (14), 2162 – 2163.
DOI: 10.1021/ac50008a027.
- [72] F. J. Millero, *Chemical Oceanography, Fourth Edition*, 4th ed., CRC Press, Hoboken, Bosa Roca **2013**.
- [73] M. F. Fox, E. Hayon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, 73 (0), 1003.
DOI: 10.1039/F19777301003.
- [74] M. F. Fox, E. Hayon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, 73 (0), 872.
DOI: 10.1039/F19777300872.
- [75] M. F. Fox, B. E. Barker, E. Hayon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, 74 (0), 1776.
DOI: 10.1039/F19787401776.
- [76] D. Meyerstein, A. Treinin, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 2104.
DOI: 10.1039/TF9615702104.
- [77] H. Ley, B. Arends, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1929**, 6B (1).
DOI: 10.1515/zpch-1929-0624.
- [78] M. Fox, R. McIntyre, E. Hayon, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1977**, 64, 167.
DOI: 10.1039/DC9776400167.
- [79] H. Ley, B. Arends, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1932**, 15B (1).
DOI: 10.1515/zpch-1932-1524.

-
- [80] J. T. Shapiro, *Ph.D. Thesis*, Bryn Mawr College **1965**.
- [81] H. Ley, B. Arends, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1932**, 17B (1).
DOI: 10.1515/zpch-1932-1716.
- [82] A. Mookherji, S. P. Tandon, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1966**, 21 (6), 1176 – 1178.
DOI: 10.1143/JPSJ.21.1176.
- [83] F. J. Millero, R. Feistel, D. G. Wright, T. J. McDougall, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **2008**, 55 (1), 50 – 72.
DOI: 10.1016/j.dsr.2007.10.001.
- [84] K. G. Nayar, M. H. Sharqawy, L. D. Banchik, J. H. Lienhard V, *Desalination* **2016**, 390, 1 – 24. DOI: 10.1016/j.desal.2016.02.024.
- [85] N. OGURA, T. HANYA, *Nature* **1966**, 212 (5063), 758. DOI: 10.1038/212758a0.
- [86] A. Bricaud, A. Morel, L. Prieur, *Limnol. Oceanogr.* **1981**, 26 (1), 43 – 53.
DOI: 10.4319/lo.1981.26.1.0043.
- [87] F. A. J. ARMSTRONG, G. T. BOALCH, *Nature* **1961**, 192 (4805), 858 – 859.
DOI: 10.1038/192858b0.
- [88] B. Woźniak, J. Dera, *Light absorption and absorbents in sea waters*, Atmospheric and oceanographic sciences library, Vol. 33, Springer, New York, London **2007**.
- [89] G. M. Rosenblatt, *AIChE J.* **1981**, 27 (4), 619 – 626. DOI: 10.1002/aic.690270413.
- [90] J. C. Crittenden, R. R. Trussell, D. W. Hand, K. J. Howe, G. Tchobanoglous, *MWH's Water Treatment*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA **2012**.
- [91] *Ion Exchange*, RSC Paperbacks (Eds: C. E. Harland), Royal Society of Chemistry, Cambridge **2007**.
- [92] S. D. Alexandratos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48 (1), 388 – 398.
DOI: 10.1021/ie801242v.
- [93] A. Pérez-González, R. Ibáñez, P. Gómez, A. M. Urtiaga, I. Ortiz, J. A. Irabien, *Desalination and Water Treatment* **2015**, 56 (13), 3617 – 3625.
DOI: 10.1080/19443994.2014.973454.
- [94] H. R. Flodman, B. I. Dvorak, *water environ res* **2012**, 84 (6), 535 – 543.
DOI: 10.2175/106143012X13373550427354.
- [95] A. Venkatesan, P. C. Wankat, *Desalination* **2011**, 271 (1-3), 122 – 131.
DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.022.
- [96] T. Vermeulen, B. W. Tleimat, G. Klein, *Desalination* **1983**, 47 (1-3), 149 – 159.
DOI: 10.1016/0011-9164(83)87068-4.
- [97] J. Lipnizki, B. Adams, M. Okazaki, A. Sharpe, *Filtration + Separation* **2012**, 49 (5), 30 – 33. DOI: 10.1016/S0015-1882(12)70245-8.

VII.Anhang

A1: Differentiale der Gaußschen Fehlerfortpflanzung

$$\frac{\partial b(k)}{\partial m_{sa}(k)} = \frac{f}{M(k) \cdot m(H_2O)}$$

$$\frac{\partial b(k)}{\partial m_{H_2O}} = - \frac{m_{sa}(k) \cdot f}{M(Salz) \cdot m(H_2O)^2}$$

$$\frac{\partial b(k)}{\partial m_{Al}(k)} = \frac{q_{Al}(k) \cdot m(H_2O)}{(w_{Al}(H_2O) \cdot m_{Al}(k) + m(H_2O))^2}$$

$$\frac{\partial b(k)}{\partial q_{Al}(k)} = \frac{m_{Al}(k)}{w_{Al}(H_2O) \cdot m_{Al}(k) + m(H_2O)}$$

$$\frac{\partial b(k)}{\partial m(H_2O)} = - \frac{q_{Al} \cdot m_{Al}(k)}{(w_{Al}(H_2O) \cdot m_{Al}(k) + m(H_2O))^2}$$

$$\frac{\partial b(k)}{\partial w_{Al}(H_2O)} = - \frac{m_{Al}(k)^2 \cdot q_{Al}(k)}{(w_{Al}(H_2O) \cdot m_{Al}(k) + m(H_2O))^2}$$

$$\frac{\partial q_{Al}(k)}{\partial m_{Al,0}(k)} = \frac{f \cdot m_{Al,0}(H_2O)}{M(k) \cdot (m_{Al,0}(H_2O) + m_{Al,0}(k))^2}$$

$$\frac{\partial q_{Al}(k)}{\partial m_{Al,0}(H_2O)} = - \frac{f \cdot m_{Al,0}(k)}{M(k)(m_{Al,0}(H_2O) + m_{Al,0}(k))}$$

$$\frac{\partial w_{Al}(H_2O)}{\partial m_{Al,0}(H_2O)} = \frac{m_{Al,0}(k)}{(m_{Al,0}(H_2O) + m_{Al,0}(k))^2}$$

$$\frac{\partial w_{Al}(H_2O)}{\partial m_{Al,0}(k)} = - \frac{m_{Al,0}(H_2O)}{(m_{Al,0}(H_2O) + m_{Al,0}(k))^2}$$

A2: Extinktionskoeffizienten der Schwefelspezies**Tabelle 11: Extinktionskoeffizient ϵ in [l/mol/cm] von Hydrogensulfit in Abhängigkeit der Temperatur in Reinstwasser und Natriumchloridlösung**

λ [nm]	HSO ₃ ⁻ /H ₂ O				HSO ₃ ⁻ /NaCl (0,55 M)				
	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	10 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C
223	11,15	10,71	14,28	17,83	-	-	-	22,21	-
222	13,24	14,28	18,86	22,71	-	-	-	27,40	-
221	17,76	18,27	24,09	27,95	15,07	-	-	31,41	32,76
220	22,32	24,23	31,21	35,50	20,62	-	-	38,35	39,23
219	28,89	31,20	39,52	45,17	27,38	27,78	34,58	45,94	48,44
218	37,11	40,58	51,07	57,51	35,58	35,59	43,15	54,85	58,54
217	47,75	53,05	65,12	72,27	44,07	44,96	54,95	67,86	72,80
216	59,91	67,01	81,70	90,96	57,76	58,56	67,82	84,21	89,13
215	78,93	88,06	105,49	116,91	74,81	74,86	86,09	106,99	112,26
214	100,23	111,52	132,40	146,12	94,88	97,39	109,43	132,24	138,90
213	129,94	145,37	170,58	185,52	121,92	122,18	137,62	168,22	171,59
212	165,20	181,20	210,90	229,22	156,94	158,01	173,06	203,45	210,17
211	208,55	227,13	261,52	281,30	200,14	199,08	215,23	254,17	256,22
210	264,90	288,05	326,64	349,31	250,71	255,43	271,48	310,36	301,12
209	327,39	359,03	408,59	432,51	307,75	310,63	331,39	361,59	-
208	418,11	457,01	516,23	545,91	378,13	367,82	383,94	-	-
207	517,18	561,38	629,34	656,08	-	440,29	-	-	-
206	648,37	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 12: Extinktionskoeffizient ϵ in [l/mol/cm] von Sulfit in Abhängigkeit der Temperatur in Reinstwasser und Natriumchloridlösung

λ [nm]	$\text{SO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$				$\text{SO}_3^{2-}/\text{NaCl (0,55 M)}$				
	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	10 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C
248	-	-	83,74		-	-	-	-	-
247	-	-	93,45	102,74	-	-	-	-	-
246	80,04	-	103,95	117,46	-	-	-	-	-
245	83,23	-	121,17	137,06	-	-	-	-	-
244	106,17	103,91	141,38	157,16	-	-	-	-	-
243	111,29	122,55	157,13	172,62	-	-	-	-	-
242	131,46	139,61	178,68	197,43	-	-	-	-	-
241	154,35	157,58	198,98	221,52	-	-	-	-	177,59
240	172,26	183,83	227,88	251,27	-	-	-	-	204,99
239	200,72	203,63	257,34	286,72	-	-	210,16	198,37	241,69
238	225,34	235,25	297,23	321,66	-	206,58	267,28	232,56	221,64
237	255,52	271,38	333,04	360,18	-	220,40	276,22	242,23	290,96
236	295,46	306,18	372,43	399,67	-	258,69	302,64	316,28	335,42
235	329,67	344,30	411,83	448,99	238,02	281,06	358,33	344,07	370,05
234	365,49	381,23	459,07	496,95	243,69	337,94	337,73	387,41	438,51
233	421,86	436,16	519,64	557,56	288,85	390,37	393,48	449,83	467,01
232	468,89	488,59	573,45	611,81	327,19	425,99	461,50	493,43	521,56
231	524,71	542,75	638,12	674,10	370,58	437,59	474,69	560,81	595,14
230	584,46	608,59	705,20	745,79	418,23	486,79	559,89	612,39	646,29
229	634,18	657,26	767,76	805,29	485,30	559,36	613,29	667,07	705,12
228	719,93	747,33	863,54	898,77	509,18	628,17	696,01	725,44	773,43
227	799,13	821,65	945,30	986,12	586,11	695,60	764,38	806,42	855,19
226	881,22	905,33	1030,50	1068,59	627,34	772,46	847,09	880,97	947,30
225	978,87	1004,62	1137,01	1171,92	702,80	856,51	936,75	976,14	1036,60
224	1070,72	1098,06	1235,98	1264,50	783,47	954,25	1017,52	1080,24	1133,32
223	1180,08	1207,88	1351,16	1369,49	845,98	1037,88	1118,50	1171,00	1231,13
222	1281,80	1307,73	1452,78	1468,48	919,59	1133,73	1210,87	1272,13	1334,90
221	1385,74	1418,87	1563,81	1559,81	1019,95	1239,30	1315,97	1368,77	1437,70
220	1503,83	1537,71	1683,85	1687,47	1106,64	1342,97	1423,30	1484,49	1549,69
219	1626,23	1661,74	1804,42	1809,40	1220,46	1465,60	1538,67	1595,71	1658,89
218	1753,96	1795,60	1950,52	1942,37	1318,43	1574,20	1665,42	1691,66	1775,91
217	1906,05	1924,29	2089,04	2074,49	1433,72	1698,55	1787,91	1836,10	1878,00
216	2038,74	2057,24	2234,51	2206,15	1553,84	1847,03	1934,97	1954,63	1994,22
215	2212,67	2249,51	2396,02	2373,00	1686,61	2000,63	2098,22	2079,56	2108,47
214	2367,16	2399,34	2536,18	2516,26	1827,01	2156,56	2257,43	2189,94	2186,75

λ [nm]	$\text{SO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$				$\text{SO}_3^{2-}/\text{NaCl (0,55 M)}$				
	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	10 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C
213	2541,78	2553,12	2715,39	2726,75	1957,99	2308,08	2401,79	2188,25	-
212	2713,14	2697,32	2851,59	2879,31	2096,84	2449,53	2542,28	-	-
211	2850,34	2860,39	2997,18	3031,25	2234,33	2581,69	2654,11	-	-
210	3039,91	3020,11	-	3180,70	2376,94	2670,54	2745,17	-	-
209	3175,41	3202,25	-	3297,62	2477,70	2645,20	2701,35	-	-
208	-	-	-	3299,00	2507,61	2668,91	-	-	-

A3: Extinktionskoeffizienten der Querempfindlichkeiten**Tabelle 13: Extinktionskoeffizienten ε in [l/mol/cm] der Querempfindlichkeiten**

λ [nm]	$\varepsilon(\text{Br}^-)$	$\varepsilon(\text{I}^-)$	$\varepsilon(\text{Cl}^-)$	$\varepsilon(\text{NO}_3^-)$	$\varepsilon(\text{OH}^-)$	$\varepsilon(\text{SO}_4^{2-})$	$\varepsilon(\text{HCO}_3^-)$	$\varepsilon(\text{CO}_3^{2-})$
252	-	427,11	-	-	-	-	-	-
251	-	622,31	-	-	-	-	-	-
250	-	707,18	-	-	-	-	-	-
249	-	902,68	-	-	-	-	-	-
248	-	1087,44	-	-	-	-	-	-
247	-	1287,70	-	-	-	-	-	-
246	-	1593,27	-	-	-	-	-	-
245	-	2005,51	-	-	-	-	-	-
244	-	2454,09	-	67,27	-	-	-	-
243	-	2835,61	-	51,79	-	-	-	-
242	-	3340,14	-	68,02	-	-	-	-
241	-	3873,67	-	82,02	-	-	-	-
240	-	4533,64	-	106,99	-	-	-	-
239	-	5280,90	-	127,51	-	-	-	-
238	-	6050,09	-	169,93	-	-	-	-
237	-	6871,16	-	206,03	-	-	-	-
236	-	7601,68	-	265,66	-	-	-	-
235	-	8492,14	-	321,92	-	-	-	-
234	-	9215,43	-	389,34	-	-	-	-
233	-	10159,85	-	498,16	-	-	-	-
232	-	10891,29	-	588,19	-	-	-	-
231	-	11524,89	-	718,58	-	-	-	-
230	-	12162,09	-	862,56	-	-	-	-
229	-	12424,72	-	989,85	-	-	-	-
228	-	13003,16	-	1219,71	-	-	-	-
227	-	13136,95	-	1432,22	-	-	-	-
226	-	13186,54	-	1669,28	-	-	-	-
225	27,34	13014,25	-	1961,33	-	-	-	24,40
224	38,84	12681,89	-	2246,88	-	-	-	31,22
223	57,33	12201,88	-	2582,49	-	-	-	37,15
222	77,61	11527,01	-	2893,07	-	-	-	42,31
221	106,06	10841,42	-	3226,99	-	-	-	48,77
220	144,95	10113,71	-	3586,22	-	-	-	54,62
219	201,90	9299,73	-	3995,89	-	-	-	61,24

λ [nm]	$\varepsilon(\text{Br}^-)$	$\varepsilon(\text{I}^-)$	$\varepsilon(\text{Cl}^-)$	$\varepsilon(\text{NO}_3^-)$	$\varepsilon(\text{OH}^-)$	$\varepsilon(\text{SO}_4^{2-})$	$\varepsilon(\text{HCO}_3^-)$	$\varepsilon(\text{CO}_3^{2-})$
218	274,29	8432,61	-	4472,18	-	-	-	69,33
217	369,14	7641,66	-	4904,61	-	-	-	77,25
216	482,78	6826,12	-	5287,78	-	-	-	84,59
215	643,38	6028,47	0,05	5801,48	-	-	3,39	91,94
214	815,51	5427,25	0,06	6251,22	-	-	4,26	98,61
213	1071,81	4841,86	0,09	6667,87	-	-	4,81	105,45
212	1387,27	4451,38	0,12	7053,23	-	-	4,83	113,33
211	1765,06	4143,49	0,18	7375,15	-	-	5,74	117,14
210	2251,82	4010,53	0,26	7827,65	119,81	-	6,40	123,90
209	2714,86	4020,44	0,37	8068,12	152,86	-	7,00	126,35
208	3455,99	4195,52	0,57	8349,15	208,84	-	8,02	120,08
207	4068,73	4485,49	0,82	8527,80	268,66	0,29	9,43	111,18
206	4762,54	4997,64	1,26	8807,50	349,35	0,44	11,33	-
205	5446,54	5611,61	1,93	8937,30	438,80	0,66	13,12	-
204	6135,87	6360,64	3,22	9042,21	534,41	1,00	16,08	-
203	6880,50	7237,71	5,11	9052,82	658,55	1,51	19,82	-
202	7379,34	8037,74	8,36	8998,72	797,98	2,10	24,13	-
201	8116,99	9337,21	12,70	8988,40	955,54	3,14	30,16	-
200	8677,16	10193,51	20,56	8890,02	1147,08	4,73	36,14	-
199	9457,93	11277,81	32,25	9035,49	1348,76	6,72	44,55	-
198	9830,19	12022,30	47,38	8904,78	1519,36	9,35	55,12	-
197	9838,24	12590,61	75,33	8733,54	1730,26	13,00	67,02	-
196	10156,64	12922,64	110,43	8547,27	1918,17	18,15	80,01	-
195	10158,79	13024,25	159,11	8332,31	2110,57	25,34	95,57	-
194	10264,52	13147,92	-	8033,70	-	32,29	-	-
193	9979,22	13527,06	-	7756,76	-	40,28	-	-
192	9765,50	13024,72	-	7299,53	-	-	-	-
191	9481,16	12536,85	-	6720,08	-	-	-	-
190	9673,87	11997,12	-	6393,21	-	-	-	-

A4: Regressionskoeffizienten der PLS-Modelle

Tabelle 14: Regressionskoeffizienten $b(k)$ in [mmol/l] und Offset b_0 in [mmol/l] für Modellierung im System "Reinstwasser"

Reinstwasser		
Modell 5		
λ [nm]	$b(\text{HSO}_3^-)$	$b(\text{SO}_3^{2-})$
220	-0,0377	0,0102
219	-0,0399	0,0109
218	-0,0433	0,0118
217	-0,0456	0,0126
216	-0,0465	0,0134
215	-0,0488	0,0140
214	-0,0507	0,0147
213	-0,0519	0,0152
212	-0,0522	0,0157
211	-0,0507	0,0158
210	-0,0470	0,0155
209	-0,0426	0,0151
208	-0,0350	0,0143
207	-0,0258	0,0131
206	-0,0125	0,0112
205	0,0006	0,0089
204	0,0189	0,0062
203	0,0410	0,0026
202	0,0693	-0,0017
201	0,0997	-0,0068
200	0,1253	-0,0123
b_0	-0,0022	0,0002

Tabelle 15: Regressionskoeffizienten in $b(k)$ [mmol/l] und Offset b_0 in [mmol/l] für Modellierung im System "Künstliches Meerwasser"

Künstliches Meerwasser		
λ [nm]	$b(\text{HSO}_3^-)$	$b(\text{SO}_3^{2-})$
227	0,0261	-1,0089
226	0,0290	-3,7176
225	0,0325	-1,9100
224	0,0358	-1,2257
223	0,0397	0,6160
222	0,0432	-3,1153
221	0,0471	0,7079
220	0,0516	0,8797
219	0,0561	-0,9083
218	0,0605	5,3380
217	0,0644	-0,0173
b_0	-0,00283	0,01118

Tabelle 16: Regressionskoeffizienten $b(k)$ in [mmol/l] und Offset b_0 in [mmol/l] für Modellierung im System "Vorbehandeltes Meerwasser"

Vorbehandeltes Meerwasser		
λ [nm]	$b(\text{HSO}_3^-)$	$b(\text{SO}_3^{2-})$
220	-0,7194	0,0116
219	-0,6977	0,0126
218	-0,8291	0,0137
217	-0,7112	0,0150
216	-0,6760	0,0162
215	-0,5693	0,0175
214	-0,4768	0,0187
213	-0,2262	0,0200
212	-0,0404	0,0213
211	0,4349	0,0225
210	0,9463	0,0237
209	1,6436	0,0247
b_0	-0,000242	-0,00396

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/72211

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20200720-160549-8

Alle Rechte vorbehalten.