

5. Untersuchungsverfahren in der Wasseranalytik

In allen chemischen Laboratorien ist ein Trend von den althergebrachten manuellen naßchemischen Verfahren zu modernen, auf physikalisch-chemischen Grundlagen beruhenden instrumentellen Verfahren zu beobachten, deren Betrieb teil- und vollautomatisch gestaltet werden kann.

Daneben gewinnen speziell in der Wasseranalytik Feldmethoden an Bedeutung. Da der Einsatz von modern ausgerüsteten mobilen Laborwagen aus verschiedenen Gründen z. Z. nicht vorgenommen werden kann, sind vor Ort einfache und schnelle herkömmliche Analysenverfahren einzusetzen.

Eine Wasseranalyse ist prinzipiell in folgende Teilschritte zu gliedern:

- Ortsbesichtigung
- Probenahme und Konservierung
- Felduntersuchungen
- Probentransport und Aufbewahrung
- Laboruntersuchungen
- Auswertung der Analysenergebnisse

Die einzelnen Teilschnitte werden von Mitarbeitern unterschiedlicher Qualifikation realisiert.

Diese Aufgabenverteilung birgt Nachteile und Fehlermöglichkeiten in sich, die nur durch außerordentlich gewissenhafte Arbeit jedes an der Wasseranalyse Beteiligten auf ein Minimum reduziert werden.

5.1. Felduntersuchungen

Die Analysen vor Ort dienen im wesentlichen folgenden zwei Zwecken und zwar

- der Feststellung leicht veränderlicher Parameter, deren Analyse nach dem meist längeren Transport ins Labor nicht mehr bzw. nicht mehr exakt durchgeführt werden kann (z. B. CO₂, Temperatur, Redoxpotential)
- der schnellen übersichtsmäßigen Information über Veränderungen der Wasserbeschaffenheit bzw. einzelner Parameter beim Pump- bzw. Tracerversuch oder beim Bohrfortschritt (z. B. spez. Leitfähigkeit, Cl-Gehalt)

Folgende Untersuchungen werden im allgemeinen im Feld durchgeführt:

5.1.1. Organoleptische Untersuchungen

Unter diesem Begriff verbergen sich qualitative Einschätzungen der mit den Sinnesorganen wahrnehmbaren Eigenschaften eines Wassers, also Farbe, Trübung, Bodensatz, Geruch und Geschmack, wobei letzterer nur bei Trinkwasser zu beschreiben ist, da andere Wässer auf Grund nicht gewährleisteter Keimfreiheit nicht verkostet werden können.

- Aussehen: klar, trüb, undurchsichtig, opaleszierend
Farbe: Stärke und Farbton werden angegeben
(s. TGL 23 979 B1. 3)
Geruch: Intensität und Art sind anzugeben
(s. TGL 23 979 B1. 3)
Geschmack: Intensität und Art angeben
(s. TGL 23 979 B1. 3)

Bodensatz: nach Menge, Farbe und Art einschätzen,
z. B. wenig, gelber, flockiger Bodensatz
oder viel brauner sandiger Bodensatz

Eine sorgfältige und ausreichende Beschreibung der organoleptisch zu bestimmenden Parameter ist für die Mitarbeiter des Labors sehr aufschlußreich; denn oft ändern sich diese Parameter während des Probentransportes bzw. der Standzeit, und in solchen Fällen gestattet die im Feld vorgenommenen genauen Einschätzungen Rückschlüsse auf Vorgänge und chemische Reaktionen in der Probe, die sich auf das Analyseergebnis auswirken können.

5.1.2. Messung der Luft- und Wassertemperatur mit Quecksilberthermometern

Die Angabe von Luft- und Wassertemperaturen gehört zu jeder Wasseranalyse. Zur Messung werden Quecksilberthermometer verwendet (-5 bis +50 °C, Einteilung 0,1° für Wasser, -20 bis +50 °C Einteilung 0,5 Grad für Luft). Das Thermometer wird bis zur Ablesehöhe ins Wasser getaucht. Wenn direktes Eintauchen unmöglich ist (Pegelrohre), muß entweder mit einem Schöpfthermometer gemessen werden, oder man entnimmt die Wasserprobe in eine mindestens 1 l fassende Flasche, die vorher die Wassertemperatur angenommen hat. Während der Messung muß die Einwirkung anderer Temperatureinflüsse (Sonnenschein, Schneefall) abgeschirmt werden. Die Lufttemperatur wird in etwa 1 m Höhe über Gelände im Schatten mit einem trockenen Thermometer ausgeführt.

5.1.3. Messung des pH-Wertes

Zur pH-Wertbestimmung stehen zwei Verfahren zur Verfügung.

1. Kolorimetrische Bestimmung mit Indikator-Papier

In die Wasserprobe wird ein Streifen Unitest getaucht und die entstehende Färbung mit der beigegebenen Farbskala verglichen. Das Ergebnis wird in ganzen pH-Einheiten angegeben. Dann wird die Probe mit Spezialindikatorpapier (Stuphan-Papier) getestet,

dessen Bereich den vorher mit Unitest ermittelten pH-Wert umschließt. Optimale Genauigkeit: 0,2 pH-Einheiten

2. Potentiometrische (elektrometrische) Bestimmung

Hierfür ist ein batteriegespeistes, tragbares Meßgerät (z. B. MV 81) und eine Glaselektrode (Einstabmeßkette EGA 50) geeignet. Eine vorherige Eichung des Gerätes mit 2 Standardpufferlösungen, zwischen denen der pH-Wert des zu untersuchenden Wassers liegt, ist erforderlich.

Die Eichung kann vor der Geländebefahrung vorgenommen werden. Die pH-Messung ist auf 0,1 pH-Einheiten genau.

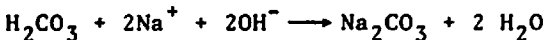
1.4. Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

Mittels der Leitfähigkeitssonde Hy 40 kann eine einfache und genaue Messung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit im Gelände durchgeführt werden.

Die Leitfähigkeit eines Wassers ist ein Summenmaß für alle im Wasser gelösten Ionen. Daher können gute Korrelationen zwischen der Leitfähigkeit und den Abdampfdruckständen (Gesamtmineralisation) mit regionaler Gültigkeit aufgestellt werden. Verschafft man sich mit einer Anzahl Wasseranalysen aus einem Gebiet diese Werte, um die entsprechende Korrelation durchzuführen und graphisch darzustellen, so genügt es, die graphische Darstellung und die Meßeinrichtung im Gelände zur Verfügung zu haben, um nach einer Leitfähigkeitsmessung sofort die ungefähre Gesamtmineralisation festzustellen.

1.5. Titration der freien Kohlensäure

Das im Wasser physikalisch gelöste CO_2 löst sich zu einem geringen Teil ($\approx 1\%$) chemisch zu H_2CO_3 (Gleichgewichtsreaktion)



Der Endpunkt der Titration ist am Farbumschlag des Phenolphthaleins von farblos nach rot zu erkennen.

Durchführung:

Das Probenahmegefäß genau bekannten Volumens wird vom Boden her unter Oberlauf befüllt, bis der Inhalt sich 2 bis 3mal erneuert hat.

Je 100 ml Probe werden 1,0 ml Natriumcitratlösung zugesetzt. Zur Titration der freien Kohlensäure wird aus dem Probenahmegefäß ein geeignetes definiertes Volumen entnommen und verworfen.

Zur Probe werden 0,2 ml Phenolphthalein-Lösung zugegeben und unter vorsichtigem Umschwenken des Gefäßes wird langsam mit 0,02 N NaOH titriert, bis der Farbumschlag nach schwach rosa erfolgt und 3 min beständig bleibt.

Die gesamte Prozedur wird anschließend wiederholt, wobei $\approx 90\%$ des verbrauchten NaOH sofort zugegeben werden und der Rest langsam zu Ende titriert wird.

Wegen störender Fe-II-Ionen (> 2 bis 3 mg l^{-1}) wurde mit Natriumcitrat maskiert. Zur austitrierten Probe werden jetzt 1 bis 2 Tropfen 30%igen H_2O_2 gegeben und umgeschwenkt. Waren noch Fe-II-Ionen vorhanden, vertieft sich zuerst die Rosafärbung und geht dann nach schwach gelb bis gelb über. Mit 0,02 N NaOH wird wieder bis schwach rosa titriert (3 min beständig). Der Gesamtverbrauch ist in die Rechnung einzubeziehen. Im Ergebnis müssen dann Korrekturen angebracht werden. Für je 1 mg Fe müssen 0,8 mg CO_2 abgezogen werden.

Berechnung:

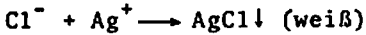
$$1 \text{ ml } 0,02 \text{ N NaOH} \hat{=} 0,88 \text{ mg CO}_2$$

$$\text{freie CO}_2 \text{ mg l}^{-1} = \frac{(a + b) F 880,2}{V}$$

- a Verbrauch 0,02 N NaOH
- b vom Labor gegebener Wert
- F Faktor der 0,02 N NaOH (vom Labor gegeben)
- V Probevolumen

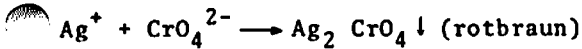
5.1.6. Titration der Chloridionen

Chloridionen bilden mit Silberionen einen schwerlöslichen weißen Niederschlag



Die Bestimmung erfolgt volumetrisch (s. u.) mit einer eingestellten Silbernitratmaßlösung. Als Endpunktindikator wird K_2CrO_4 -Lösung zugegeben.

Sind sämtliche Chloridionen verbraucht, bilden weitere zugegebene Silberionen mit den Chromatanionen rotbraun gefärbtes Silberchromat.



Druchführung:

100 ml Probewasser (pH 7 bis 9, wenn nicht, Zugabe von Pufferlösung) werden mit 1 ml K_2CrO_4 -Lösung versetzt. Je nach Chloridkonzentration wird mit 0,05 bzw. 0,02 N AgNO_3 -Lösung bis zum Farbumschlag von hellgelb nach gelblichbraun titriert.

Berechnung der Ergebnisse:

$$1 \text{ ml } 0,05 \text{ N } \text{AgNO}_3 \hat{=} 1,773 \text{ mg Cl}$$

$$\text{Cl}^- \text{ mg l}^{-1} = \frac{a \cdot F \cdot N \cdot 35 \cdot 453}{V}$$

a Verbrauch an AgNO_3 -Lösung (ml)

F Faktor der AgNO_3 -Lösung (vom Labor gegeben)

N Normalität der AgNO_3 -Lösung

V angewandtes Probevolumen (ml)

5.2. Laboruntersuchungen

Unter Vermeidung von Details sollen an dieser Stelle die grundsätzlichen Methoden der in den Wasserlaboratorien nach den "Ausgewählten Methoden der Wasseruntersuchung" angewendeten Analysenverfahren erläutert werden.

5.2.1. Gravimetrische Verfahren

Die Gravimetrie (Gewichtsanalyse) ist ein klassisches und nur noch wenig angewandtes Verfahren zur Bestimmung einer gelösten Substanz, in dem diese vollständig in eine unlösliche Überführt wird, deren Zusammensetzung bekannt und einheitlich ist und die gewichtsmäßig bestimmt wird. Die Meßgröße ist also die Masse.

Gravimetrisch wird nur noch teilweise der Sulfatgehalt bestimmt. Als eine Sonderform der Gravimetrie ist die Bestimmung des Abdampf- und Glührückstandes anzusehen, die ebenfalls durchgeführt werden, sowie die gravimetrische Bestimmung des Rückstandes der Chloroformextraktion (organische Wasserinhaltsstoffe).

5.2.2. Volumetrie (Maßanalyse)

In der Maßanalyse werden spezifische chemische Reaktionen auf eine Volumenmessung zurückgeführt. Der Lösung, die den zu bestimmenden Stoff enthält, werden genau so viele Milliliter der Reagenzlösung zugesetzt, wie gerade zur vollständigen Umsetzung notwendig sind.

Drei Voraussetzungen für eine quantitative Auswertung müssen somit gegeben sein:

- der genaue Gehalt der Reagenzlösung muß bekannt sein
- das zugegebene Volumen muß exakt feststellbar sein
- eine geeignete Endpunktserkennung bei der Reagenzzugabe muß ermöglicht werden

Volumetrisch werden folgende Wasserinhaltsstoffe bestimmt:

- Gesamthärte
- Calcium- und Magnesiumionen
- Chloridionen
- Sulfationen
- CSV-Mn und CSV-Cr (nach vorhergehenden Oxydationsreaktionen)

5.2.3. Konduktometrie

Unter Konduktometrie ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen - in unserem Falle also der der Wasserproben - zu verstehen. Da die elektrische Leitfähigkeit von den gelösten Ionen bewirkt wird, ist sie um so größer, je mehr Ionen gelöst sind.

Die Konduktometrie wird auch zur Endpunktserkennung in der Volumetrie eingesetzt.

5.2.4. Potentiometrie

Potentiometrische Analysenverfahren laufen im Prinzip auf die Messung einer Spannung (Potential) zwischen einer Meß- und einer Vergleichselektrode hinaus.

Zwischen dem gemessenen Potential und der Konzentration des zu bestimmenden Ions in der Lösung muß ein eindeutiger funktionaler Zusammenhang bestehen, der durch eine vorhergehende Eichung mittels Lösungen verschiedener Konzentration festgestellt werden muß (Eichkurve). Der Schwerpunkt der Potentiometrie lag in Wasserlabors bislang auf dem Gebiet der pH-Meßtechnik und der Endpunktserkennung in der Volumetrie.

Seit einigen Jahren ist eine Entwicklung im Gange, die die Einsatzmöglichkeiten der potentiometrischen Meßtechnik außerordentlich erweitern - die Entwicklung der ionensensitiven Elektroden für eine Reihe von Ionen.

Ausgangspunkt war die Glaselektrode bei der pH-Messung, sozusagen die erste sensitive Elektrode, die auf H^+ -Ionen anspricht.

Potentiometrisch sind bestimmbar:

- H^+ -Ionen (pH-Wert)
- Fluoridionen
- Chloridionen
- Bromidionen
- Jodidionen

5.2.5. Kolorimetrie und Photometrie

Bei diesen beiden Verfahren wird der zu bestimmende Inhaltsstoff durch eine definierte Reaktion in eine gefärbte Verbindung überführt. Je höher der Gehalt des Inhaltsstoffs in der Probe ist, um so stärker wird die Färbung.

Zur Auswertung werden zwei Wege beschrritten:

Kolorimetrie (visueller Farbvergleich)

Eine Reihe von Farbvergleichslösungen bekannten Gehaltes wird hergestellt und die zu untersuchende Probe entsprechend der Intensität der Farbe in diese Reihe eingeordnet. Dieses Verfahren ist somit mit subjektiven Fehlern behaftet.

Photometrie

Anstelle des menschlichen Auges wird hier ein objektiv arbeitendes Meßgerät verwendet. Ein Lichtstrahl wird durch die gefärbte Probe geschickt und mittels Photozellen die Schwächung seiner Intensität registriert. Aus Farblösungen bekannten Gehaltes wurde vorher eine Eichkurve aufgestellt.

Ein Sonderfall der Photometrie ist die Flammenphotometrie. Hierbei wird nicht das durch eine Farblösung hindurchgetretene und dadurch teilweise absorbierte Licht gemessen, sondern das von einer heißen Acetylenflamme, in der die Wasserprobe zerstäubt wurde, ausgesendete charakteristische Licht eines Elementes.

Kolorimetrische und photometrische Verfahren sind z. Z. die häufigsten in der Wasscranalytik. Bei uns werden auf diese Art bestimmt:

Eisen, Mangan, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Phosphat, Silikat, Phenole sowie Natrium und Kalium (flammenphotometrisch).

5.2.6. Polarographie

Die Polarographie ist ein spezielles Analysenverfahren, das zur Spurenbestimmung von Schwermetallen eingesetzt wird.

An einer Quecksilbertropfelektrode scheiden sich bei bestimmten Spannungen Schwermetallionen ab, und der dabei fließende Strom ist ein Maß für die Konzentration der Metallspur.

5.2.7. Emissionsspektralanalyse

Bei der Emissionsspektralanalyse wird der Abdampfrückstand einer Wasserprobe im elektrischen Dauerbogen oder Abreißfunken verdampft, und die enthaltenen Schwermetalle werden aus dem sogenannten Grundzustand in angeregte Zustände überführt. Beim Rückgang in den Grundzustand senden die einzelnen Metalle Licht ganz bestimmter Wellenlängen aus, das durch ein Prisma zerlegt und auf einer Fotoplatte registriert wird. Es entstehen sogenannte Linienspektren. Anhand eines Kataloges können die Linien einzelnen Elementen zugeordnet werden.

5.2.8. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die AAS ist ein elegantes modernes Verfahren zur Bestimmung von Schwermetallen. Im Gegensatz zur Emissionsspektralanalyse wird nicht das von dem Metall nach Anregung emittierte Licht, sondern das von einer sogenannten Hohlkathodenlampe zur Anregung eingestrahlte und von dem Metall absorbierte Licht spezifischer Wellenlänge zur Messung herangezogen. Dazu müssen die Metalle vorher atomisiert werden (Flamme, Graphitrohr).

5.2.9. Chromatographie

Chromatographische Verfahren (z. B. Papier-, Dünnschicht- und Gaschromatographie) dienen zur Auftrennung, Identifizierung sowie der halbquantitativen und quantitativen Bestimmung des organischen Stoffgemisches im Wasser. Der Einsatz chromatographischer Verfahren wird z. Z. vorbereitet. Folgende Stoffe sollen chromatographisch bestimmt werden:
Chlor- und phosphororganische Pflanzenschutzmittel und deren Abbauprodukte, kanzerogene (krebserregende) Stoffe.

5.3. Hinweise auf nicht laborbedingte Fehlerquellen bei einer Wasseranalyse

Bei der Analytik einzelner Wasserinhaltsstoffe können Fehler auftreten, die auch durch sorgfältigste Arbeitsweise bei Probenahme und Analyse nicht vermieden werden können. Sie betreffen im wesentlichen folgende Stoffe:

- Phenole
- Fe II/III-Verhältnis
- spezifische elektrische Leitfähigkeit im Zusammenhang mit CO₂-Gehalt und pH-Wert

5.3.1. Phenole

Phenol oder Hydroxybenzol ist eine Verbindung folgender Struktur



Die zur Bestimmung des Phenols durchgeführte Kupplungsreaktion mit diazotiertem p-Nitranilin kann auch mit anderen organischen Stoffen, sowohl phenolartiger als auch anderer Struktur, vonstatten gehen. Es können also durchaus sehr verschiedenartige Stoffe erfaßt werden, die dann als "Phenole" ausgewiesen werden. Dadurch kann bei höheren Konzentrationen ein Wasser durchaus unberechtigten Nutzungsbeschränkungen unterworfen werden; denn allgemein wird Phenol als Indikator anthropogener Verschmutzungen angesehen.

5.3.2. Fe-II/Fe-III-Verhältnis

Im Grundwasser können beide Eisenformen vorliegen (dazu noch Eisenhumate). Eine getrennte Bestimmung der Eisenformen ist vermutlich immer mit Fehlern behaftet, da trotz Stabilisierung eine Verschiebung des Verhältnisses stattfinden kann. Mit Sicherheit ist nur der Gesamteisengehalt einer Probe feststellbar.

5.3.3. Spezifische elektrische Leitfähigkeit, CO₂-Gehalt, pH-Wert

Bei Grundwässern mit hohem CO₂-Gehalt kann die Beobachtung gemacht werden, daß ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit bei Messung im Bohrloch höher als die über Tage im Meßkasten festgestellte und diese wiederum höher als die im Labor gemessene ist. Der Grund besteht in der Entgasung der Wasserprobe bereits während des Abpumpens und später beim Transport ins Labor. Mit dem Entweichen von CO₂ sind weiterhin pH-Wertverschiebungen verbunden, und es kann sogar bei Wässern, die im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht stehen, zu Kalkausfällungen