



BODENSCHUTZ

ALEX-INFORMATIONSBLATT 23

Feldparameter und ihre Beurteilung

ALEX-Informationsblatt 23/2011

Mainz, Mai 2011

Hinweis: aktualisierte Fassung

IMPRESSUM

Herausgeber: Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft
und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz
Kaiser-Friedrich-Straße 7
55116 Mainz

© 2011

Nachdruck und Wiedergabe nur mit Genehmigung des Herausgebers

INHALTSVERZEICHNIS

1	Feldparameter und ihre Beurteilung	4
2	Allgemeine Quellenhinweise	12

1 FELDPARAMETER UND IHRE BEURTEILUNG

Die kontinuierliche Registrierung der Feldparameter während des Abpumpens einer Grundwassermessstelle ist erforderlich für die Festlegung des Zeitpunktes der Wasserprobennahme. Erst wenn eine Konstanz der Werte erreicht ist, kann man davon ausgehen, dass das geförderte Wasser repräsentativ für den beprobten Grundwasserleiter ist. Eine lückenlose Dokumentation des Probennahmeprozesses ist daher wichtig, um Unstimmigkeiten, die sich bei der Analyse ergeben können, nachvollziehen zu können. Zur vollständigen Dokumentation der Probennahme gehört daher auch die organoleptische Beschreibung der Probe.

Die Bestimmung der Parameter pH-Wert, Redoxspannung, elektrische Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt erfolgt durch Messelektroden in einem Durchflussgefäß, das idealerweise durch einen Bypass mit dem Förderschlauch der Pumpe so verbunden ist, dass eine laminare Durchströmung der Zelle erfolgt. Turbulenzen und Kontakte mit der Umgebungsluft während der Messung sind zu vermeiden. Die Temperaturmessung erfolgt i. d. R. mit einem in die Leitfähigkeitssonde integrierten Messfühler. Über einen Vergleich der Vor-Ort-Messungen mit späteren Bestimmungen im Labor kann man Veränderungen der Probe erkennen und bewerten.

Messwerte außerhalb der Norm sind häufiger auf Fehler als auf tatsächliche Bedingungen zurückzuführen, daher werden die häufigsten Fehlerquellen bei den einzelnen Parametern diskutiert.

Folgende Feldparameter im Grundwasser werden erläutert:

1. pH-Wert
2. Redoxspannung
3. Elektrische Leitfähigkeit
4. Gelöster Sauerstoff
5. Temperatur
6. Säurekapazität

1.1 pH-Wert

Der pH-Wert ist ein Maß für die H⁺-Ionenaktivität (Protonenaktivität). Er ist definiert als: $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$, wobei die Ionenaktivität a über den Aktivitätskoeffizienten f mit der Konzentration c in Zusammenhang steht:

$$a = f \cdot c$$

Vereinfacht gesagt, ist der pH-Wert ein Maß für Säure- und Basenkonzentration. Der pH-Wert allein ist nur begrenzt aussagefähig. I. d. R. sollte neben dem pH-Wert noch die Säure- oder Basekapazität mitbestimmt werden.

Mit Hilfe des pH-Wertes kann man überprüfen, ob bestimmte Analysenergebnisse (insbesondere bei Schwermetallen) dem tatsächlichen Lösungsinhalt des Wassers entsprechen.

Die Bestimmung des pH-Wertes ist wichtig für die Entscheidung, ob es genügt, auf die Säurekapazität bis pH 4,3 zu titrieren oder ob zusätzlich auf die Säurekapazität bis pH 8,2 zu titrieren ist.

Der pH-Wert ist wichtig für thermodynamische Berechnungen und insbesondere für die Bestimmung der Speziesverteilung, er hat Einfluss auf die Aktivitätskoeffizienten für die gelösten Stoffe. Wichtigstes Beispiel aus der Chemie des Wassers ist das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.

Die pH-Messung im Gelände erfolgt üblicherweise als Messung von elektrischen Potentialdifferenzen mit einer Messkette aus pH-Elektrode, Referenzelektrode (auch Ein-Stab-Elektrode) und Temperaturfühler. Es handelt sich dabei um ein empfindliches Messsystem, das einen sorgfältigen Umgang erfordert. Bei der pH-Messung im Gelände gibt es diverse Fehlerquellen, die zu falschen Messwerten führen können. pH-Messketten altern, das Messsystem muss daher vor Ort kalibriert werden. Falsche Kalibrierungen erzeugen falsche Messwerte. Weitere Fehlerursachen sind ein falscher Temperaturbezug der Messwerte, defekte Messzellen, überalterte Elektrolytlösungen, kontaminierte Eichlösungen, Verschmutzungen oder Luftblasen an Diaphragma oder Membran der Elektrode.

Literatur:

- DIN 38404-C5 (2009) Bestimmung des pH-Wertes
- Galster, H. (1990): pH-Messung Grundlagen; Methoden, Anwendungen, Geräte - Verlag VCH Weinheim

1.2 Redoxspannung

Inhaltsstoffe des Grundwassers können reduzierend oder oxidierend wirken. Reduzierende Stoffe beispielsweise reagieren mit Sauerstoff, was zu einer Sauerstoffzehrung führt, oxidierende Stoffe wirken häufig desinfizierend und beeinflussen so möglicherweise die Mikrobiologie. Da redoxaktive Stoffe sowohl mit Luftsauerstoff als auch mit organischen Inhaltsstoffen reagieren können, ändert sich das Redoxpotenzial in Wasserproben in den meisten Fällen während des Transports ins Labor. Daher muss eine aussagefähige Redoxspannungsmessung direkt am Probenahmeort durchgeführt werden.

Das Redox-Potenzial ermöglicht eine Einschätzung der Spezies-Verteilung und eine Plausibilisierung bestimmter Analyseergebnisse. Es ist wichtig für thermodynamische Berechnungen (Thermodynamische Stoffmodelle wie PHREEQUE).

Das Redoxpotenzial des Wassers wird gegen das Potenzial einer Bezugselektrode gemessen. Dafür ist ein Multifunktionsmessgerät mit einem inneren Widerstand von mindestens 1012 Ohm erforderlich. I. d. R. erfüllen gängige pH-Messgeräte diese Bedingung.

Redoxmessungen sind ausgesprochen störanfällig. Die Angabe eines Wertes ohne gleichzeitige Angabe der Bezugselektrode oder der Umrechnung auf die Normalwasserstoffelektrode ist sinnlos. Die Temperatur des Wassers muss bei der Redox-Messung bestimmt werden.

Literatur:

- DIN 38404-C6 (1984) Bestimmung des Redox-Potenzials
- Seeburger, W. Käß (1989): Grundwasser - Redoxpotenzialmessung und Probennahmegeräte DVWK-Schriften 84

1.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für den Gehalt an ionischen Stoffen und damit unter Praxisbezug ein Maß für den Salzgehalt. Jede Ionenart hat ihre eigene Beweglichkeit im elektrischen Feld, die Leitfähigkeit einer Lösung ist damit die Summe aller Einzelleitfähigkeiten aller vorhandenen Anionen und Kationen. Den hauptsächlichen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten folgende Ionen: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ und NH₄ sowie Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻ und NO₃⁻. Der Parameter kann zur Beurteilung, ob ein Wasser salzreich oder

salzarm ist und zur Plausibilitätsprüfung anderer Parameter wie z. B. Abdampfdruckstand und Glührückstand herangezogen werden. Die Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Feld ist temperaturabhängig. Der Messwert muss daher auf eine Bezugstemperatur umgerechnet werden. In der Wasserchemie ist die Bezugstemperatur 25° C. Moderne Messgeräte führen diese Umrechnung automatisch durch.

Die Leitfähigkeitsmessung kann bei entsprechenden Kabellängen auch direkt in der Grundwassermessstelle eingesetzt werden. Mit der Durchführung so genannter Leitfähigkeits-Logs kann man Zutritte unterschiedlich mineralisierter Wässer innerhalb der Messstelle detektieren.

Leitfähigkeitsmesszellen altern und müssen daher regelmäßig kalibriert werden. Mögliche Fehlerquellen sind eine fehlende Kalibrierung, eine defekte oder verschmutzte Messzelle, eine ausgeschaltete oder falsch bezogene Temperaturkompensation, Gasblasenbildung auf der Oberfläche der Messzelle, Einstellung eines falschen Empfindlichkeitsbereichs sowie häufig Ablesefehler bezüglich der Dimension der Messwerte.

Literatur:

- DIN EN 27888 (1993) Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

1.4 Gelöster Sauerstoff

Der gelöste Sauerstoff ist essentieller Bestandteil für die aeroben Stoffwechselfvorgänge in Wässern. Wasserverunreinigungen führen häufig zu einer Sauerstoffzehrung infolge des biologischen Abbaus der organischen Stoffe. Hohe Sauerstoffgehalte im Grundwasser sind ein Indiz für die Abwesenheit organischer Belastungen und dokumentieren die Selbstreinigungsfähigkeit des Grundwassers gegenüber pathogenen Keimen.

Die Sauerstoffmessung ist ebenfalls wichtig für die Plausibilisierung von Messergebnissen und für thermodynamische Modellrechnungen.

Die Sauerstoffmessung im Gelände erfolgt üblicherweise mit einer Messzelle aus einem elektrolytgefüllten membranbedeckten Körper, in dem eine Gold- oder Platin-Kathode und eine Silberanode angeordnet sind. Der im Wasser gelöste Sauerstoff diffundiert durch die Membran in den Elektrolyt und wird an der Kathode reduziert. Gemessen wird der Strom, der durch den Ladungsausgleich über den Elektrolyten fließt (Oxidation von Chlorid).

Das Messsignal ist eine Funktion der Temperatur, des Luftdrucks und des Lösungsinhalts. Das Messgerät muss daher mindestens arbeitstäglich vor Ort kalibriert werden. Mögliche Fehlerquellen sind eine falsche Kalibrierung, starke Luftdruckschwankungen ohne Neukalibrierung, eine Verschmutzung der Messzelle, Silberchloridbeläge auf der Anode, Zumschung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft durch Turbulenzen.

Das iodometrische Titrationsverfahren nach Winkler ist umständlich und aufwändig und wird heute nur noch als Referenzverfahren angewandt.

Literatur:

- DIN 38404-G22 (1984) Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs mittels membranbedeckter Sauerstoffsonden
- DIN EN 25813 (1993) Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs, iodometrisches Verfahren
- DIN EN 25814 (1992) Bestimmung des gelösten Sauerstoffs; Elektrochemisches Verfahren

1.5 Temperatur

Bei echtem Grundwasser treten geringe jahreszeitliche Temperaturschwankungen auf. Die Temperatur des unbeeinflussten Grundwassers liegt zwischen 9 - 11° C. Die Wassertemperatur wird unter natürlichen Bedingungen von den Jahreszeiten, den Grundwasserströmungen, der topographischen Höhenlage des Grundwasserkörpers, den Flurabständen, geothermischen Wärmeströmen und dem Austausch mit oberirdischen Gewässern beeinflusst. Anthropogene Einflüsse sind Wärmeeinleitungen oder Wärmenutzung, Veränderungen der natürlichen Gegebenheiten durch Versiegelungen und Infiltrationen, Erwärmungen aufgrund chemischer und mikrobieller Abbauprozesse im Abstrom von Grundwasserschäden, Abfallablagerungen oder Leckagen von Kanalisationen.

Höhere Temperaturen haben nicht nur einen negativen Einfluss auf die Genießbarkeit des Wassers, sondern sie erhöhen die Löslichkeit eventuell schädlicher Wasserinhaltsstoffe und beschleunigen das Wachstum von Mikroorganismen, während der Sauerstoffgehalt erniedrigt wird.

Die Bestimmung der Wassertemperatur bei der Probennahme ist unerlässlich, da sich eine Vielzahl physikalischer Stoffeigenschaften linear oder nichtlinear mit der Temperatur ändern (s. pH-Wert, Redox-Potenzial, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt). Die Temperaturmessung erfolgt üblicherweise mit Temperatursensoren, die in den Messgeräten für die anderen physikalischen Parameter integriert sind, da diese Messung - wie oben beschrieben - für deren Kalibrierung erforderlich ist. Die Temperaturmessung in der Grundwassermessstelle (Temperatur-LOG) kann mit einem mit Temperaturfühler ausgestatteten Lichtlot erfolgen.

Häufig verwendete Messprinzipien wie Thermistoren und Thermoelemente sowie deren Elektronik altern, die Empfehlungen der Gerätehersteller zur Nachkalibrierung müssen daher eingehalten werden.

Mögliche Fehlerquellen sind:

- Der Temperatursensor könnte vor der Messung zu extremen Temperaturen ausgesetzt gewesen sein (z. B. in der Sonne gelegen haben).
- Die "Ansprechzeit" des Temperaturfühlers könnte nicht eingehalten worden sein. Dies kommt häufig bei der Kalibrierung der anderen Messgeräte vor.
- Die Messzelle oder der Zuführungsschlauch sind direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt.
- Die Förderpumpe erhitzt sich zu stark.

Literatur:

- DIN 38404 (1976) Bestimmung der Temperatur
- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (1987): Grundwasser, Richtlinien für Beobachtung und Auswertung Teil 2: Grundwassertemperatur

1.6 Säurekapazität

Wesentliche geochemischen und hydrochemischen Eigenschaften des Wassers werden durch seinen Gehalt an Hydrogencarbonat und freier Kohlensäure bestimmt. Zur Erstellung einer Ionenbilanz, zu Plausibilitätsprüfungen, zur Bewertung, ob das Grundwasser beeinflusst oder organisch verändert ist, zur Grundwassertypisierung und für thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen ist die Bestimmung dieser beiden Spezies unerlässlich. Diese beiden Spezies hängen über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht voneinander ab.

Da diese Gehalte sich mit den physikalischen Einflüssen auf die Probe verändern, muss die Bestimmung sofort bei der Probennahme erfolgen. Bei der Bestimmung wird das Aufnahmevermögen des Wassers für Säuren und Basen durch Titration bis zu definierten pH-Werten bestimmt. Die Säurekapazität bis pH 8,2 gibt an, wie viel 0,1n HCL bis zum Umschlagpunkt des Indikators Phenolphthalein verbraucht wird (p-Wert). Die Säurekapazität bis pH 4,3 gibt an, wieviel 0,1n HCL bis zum Umschlagpunkt des Indikators Methylorange verbraucht wird (m-Wert). Über das Verhältnis von p-Wert zu m-Wert werden die Anteile der beiden Spezies berechnet. Die Angabe erfolgt üblicherweise in mmoleq/l.

Setzt man voraus, dass die eingesetzten Chemikalien den Anforderungen (pro Analyse) entsprechen, richtet sich die Genauigkeit der Bestimmung nach dem Können des Titrierenden. Im Gelände ist dabei zu beachten, dass man vor einem weißen Hintergrund (z. B. Papier) titrieren sollte.

Literatur:

- DIN 38409-7 (2005) - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7)

1.7 Ansätze zur Beurteilung der Feldparameter bei Überschreitung der ALEX-Werte

1. Eine allgemeine Vorgehensweise für den Fall, dass ein Feldparameter (Temperatur, gelöster Sauerstoffgehalt, Abdampfdruckstand, pH-Wert, Redoxspannung, elektrische Leitfähigkeit oder Permanganat-Index) in einem auffälligen Wertebereich liegt, kann aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge nicht gegeben werden.
2. In der Regel ist es eine Einzelfallentscheidung, die u.a. auf der Grundlage einer historischen Recherche und unter Berücksichtigung der Grundwasserbeschaffenheit der betreffenden regionalen Grundwasserlandschaft erfolgen sollte.

3. Die Beurteilung sollte sich nie auf einen einzelnen Parameter stützen, sondern immer im Zusammenhang mit anderen Parametern gesehen werden. erst danach sollte entschieden werden, ob weitere Untersuchungen erforderlich sind.
4. So ist z.B. bei der Überschreitung der Leitfähigkeit weniger, wenn überhaupt, mit einer erhöhten Löslichkeit von Schwermetallen zu rechnen, vielmehr kann hier, wie auch im Falle des Abdampfdruckstandes, i. d. R. auf einen erhöhten Salzgehalt der Alkali- und Erdalkalimetalle geschlossen werden.
5. Im Falle eines pH-Wertes $< 4 - 5$ ist damit zu rechnen, dass die Löslichkeit der meisten gängigen Schwermetalle zunimmt. Es gibt allerdings auch Schwermetalle, wie z. B. Aluminium, Zinn, Zink etc., die amphoter sind, d. h. sie lösen sich sowohl im sauren als auch im stark basischen Milieu. Allerdings muss für die Komplexbildung im basischen Milieu ein pH-Wert von deutlich über 10 vorliegen, was in der Realität kaum vorkommen dürfte.
6. Ein reduzierendes Milieu wird häufig in der Abstromfahne von organischen Schadstoffen in den Bereichen angetroffen, in denen Schadstoff abbauende Mikroorganismen übliche Donatoren wie freien Sauerstoff, Nitrat, Sulfat, Eisen und Mangan bereits reduziert haben. Es ist damit ein Indiz für anaerobe Abbauvorgänge. Eine Überschreitung der Parameter, die für ein Sauerstoff zehrendes Milieu stehen, wird selten durch die Löslichkeit von organischen Kontaminationen wie z.B. PAK, MKW, LHKW und BTEX hervorgerufen (Löslichkeit i. d. R. zu gering), es sei denn, die Kontaminationen liegen in Phase oder mehrere gleichzeitig vor (Lösungsvermittlung). Häufig kann das Sauerstoff zehrende Milieu z. B. auch auf oxidierbare anorganische Stoffe (Chlorid, Sulfid, Sulfat) oder lösliche polare organische Stoffe wie z. B. organische Säuren und Ester zurückzuführen sein.
7. Erhöhte KMnO_4 -Werte und DOC-Gehalte weisen i. d. R. auf eine organische Belastung hin. Die Belastung kann jedoch auch natürlichen Ursprungs sein (z. B. Grundwasser aus Moor- oder Torfgebiet). Bei Überschreitung der ALEX-Werte ist die Ursache der organischen Belastung abzuklären.

2 ALLGEMEINE QUELLENHINWEISE

- Materialien zum Praktikum Wasseranalytik 1, Probennahme, Organoleptik, Oxidierbarkeit, 3. überarbeitete Auflage, Fachhochschule Gießen Friedberg
- Mattheß, Georg, Die Beschaffenheit des Grundwassers, 3. überarbeitete Auflage, 2005 (1994), X, 499 Seiten, 139 Abbildungen, 116 Tabellen
- DVWK (1994): Grundwassermessgeräte I. Grundwassermessgeräte zur Ermittlung physikalischer und physikochemischer Parameter im Grundwasser; DVWK-Schriften 107