

hochschule mannheim

Institut für
Energie- und Umwelttechnik



Praktikum zur Vorlesung Umweltüberwachung (UMU)

**Praktikumsversuch: Wasser II – Analyse von Einzelionen
und Bewertung der Wasserqualität**

Inhaltsverzeichnis

<u>1. Aufgabenstellung und Ziele</u>	<u>3</u>
<u>2. Versuchsvorbereitung</u>	<u>4</u>
<u>2.4 Probenahmeprotokoll</u>	<u>5</u>
<u>3. Theoretische Grundlagen</u>	<u>6</u>
<u>3.1 Informationen zu den nachzuweisenden Einzelstoffen</u>	<u>6</u>
<u>3.2 Probenahme</u>	<u>9</u>
<u>3.3 Nitrat-Nachweis nach DEV (D9) bzw. DIN 38405 (Teil 9)</u>	<u>9</u>
<u>3.4 Nachweis von Einzelstoffen mittels Reaktionsküvettest</u>	<u>11</u>
<u>3.5 Nachweis von Einzelstoffen mit ionenselektiven Elektroden</u>	<u>12</u>
<u>3.6 Qualitätssicherung bei den Verfahren</u>	<u>13</u>
<u>3.7 Das Photometer HP 8452-A von Hewlett-Packard</u>	<u>13</u>
<u>3.9 Das Photometer Photolab S12 von WTW</u>	<u>14</u>
<u>3.8 Das Ionenmeter pH/Ion 340i von WTW</u>	<u>15</u>
<u>4. Versuchsdurchführungen</u>	<u>17</u>
<u>4.1 Analytischer Nachweis von Nitrat nach DEV (D9) bzw. DIN 38405 (Teil 9)</u>	<u>17</u>
<u>4.1.1 Sicherheitshinweise</u>	<u>17</u>
<u>4.1.2 Beschreibung und Vorbereitung</u>	<u>17</u>
<u>4.1.3 Durchführung</u>	<u>18</u>
<u>4.1.4 Messprotokolle für Nitrat</u>	<u>20</u>
<u>4.1.5 Auswertung für Nitrat nach DEV</u>	<u>20</u>
<u>4.2 Nachweis von Einzelionen mittels Reaktionsküvettest</u>	<u>20</u>
<u>4.2.1 Beschreibung und Vorbereitung</u>	<u>20</u>
<u>4.2.3 Durchführung Ammonium-Küvettest</u>	<u>21</u>
<u>4.2.4 Durchführung Calcium-Küvettest</u>	<u>21</u>
<u>4.2.5 Durchführung Chlorid-Küvettest</u>	<u>22</u>
<u>4.2.6 Durchführung Eisen-Küvettest</u>	<u>22</u>
<u>4.2.7 Durchführung Gesamt-Stickstoff-Küvettest</u>	<u>22</u>
<u>4.2.8 Durchführung Kalium-Küvettest</u>	<u>23</u>
<u>4.2.9 Durchführung Nitrat-Küvettest</u>	<u>23</u>
<u>4.2.10 Durchführung Nitrit-Küvettest</u>	<u>23</u>
<u>4.2.11 Durchführung Phosphat-Küvettest</u>	<u>23</u>
<u>4.2.12 Durchführung Sulfat-Küvettest</u>	<u>24</u>
<u>4.2.13 Messprotokoll</u>	<u>24</u>
<u>4.3 Nachweis von Nitrat, Chlorid und Natrium mit Ionenselektiven Elektroden</u>	<u>25</u>
<u>4.3.1 Beschreibung und Vorbereitung</u>	<u>25</u>
<u>4.3.2 Durchführung</u>	<u>25</u>
<u>4.3.3. Anmerkungen</u>	<u>28</u>
<u>5. Auswertung Einzelionen</u>	<u>30</u>
<u>5.1. Diskussion der „Allgemeinen Wasserdaten“</u>	<u>31</u>

1. Aufgabenstellung und Ziele

Der Versuch „Wasser II“ soll einen Einblick in moderne Methoden der Wasseranalyse geben und die im ersten Teil des Praktikumsversuchs „Wasser I“ gewonnenen Einblicke vertiefen. Wurden in „Wasser I“ Summenparameter wie zum Beispiel der CSB-Wert ermittelt, so soll die Wasserqualität im Versuch „Wasser II“ anhand seinem Gehalt von Einzelstoffen beurteilt werden. Beispielfhaft sollen folgende Verfahren experimentell durchgeführt werden:

- Chemisch analytische Konzentrationsbestimmung von Nitrat nach DEV (D9) bzw. DIN 38405 (Teil 9)
- Bestimmung der Konzentrationen von Ammonium, Calcium, Chlorid, Eisen, Gesamt-Stickstoff, Kalium, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat mittels Reaktionsküvettest.
- Bestimmung der Konzentrationen von Nitrat, Chlorid und Natrium mittels ionenselektiven Elektroden

Die DEV-Verfahren sind klassische chemische Analysetechniken. Sie werden heutzutage angewandt, wenn einfachere Verfahren keine ausreichenden oder eindeutigen Ergebnisse liefern, Querempfindlichkeiten ausgeschaltet werden müssen oder justiziable Sicherheit verlangt wird.

Professionelle Wasseruntersuchungslabors wenden heute die schnellen und einfach handhabbaren Reaktionsküvettests und Reagenzientests an.

Noch eleganter sind elektrometrische Verfahren. Allerdings gibt es derzeit noch nicht viele Sensoren.

Zur Absicherung der Konzentrationsmessungen muss Qualitätssicherung bei den Verfahren betrieben werden. Dies wird gemacht:

- Beim DEV-Verfahren durch Erstellen einer Kalibrierkurve mittels selbst hergestellten Lösungen genau bekannter Nitratkonzentrationen.
- Bei den Reagenzien- und Reaktionsküvettests wird ein Einpunktttest mit Querempfindlichkeit durchgeführt (CombiCheck).
- Bei den ionenselektiven Elektroden wird eine Zweipunktkalibrierung mit selbst hergestellten Lösungen genau bekannter Konzentration durchgeführt.

Dabei sollen die drei Verfahren anhand der Nitratmessungen miteinander verglichen und bewertet werden. Zusätzlich soll eine eigene Wasserprobe auf die Einzelstoffe untersucht und die Wasserqualität durch Vergleich der Messergebnisse mit Trinkwasserverordnung (TrwVO), LAWA-Richtlinien und Veröffentlichungen der Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg (LFU) und des Bundesumweltamtes ermittelt werden.

2. Versuchsvorbereitung

2.1 Studieren der Versuchsbeschreibung

2.2 Mitzubringen sind:

- ✓ 1l Wasserprobe z.B. aus dem eigenen Wasserhahn, dem Gartenteich, dem nahen Fluss und das ausgefüllte Probenahme-Protokoll (z.B. Rhein, Neckar, Badensee, Quelle, Brunnen)
- ✓ Labormantel, USB-Stick, wenn vorhanden Schutzbrille
- ✓ ein Schnellhefter mit der Versuchsbeschreibung (einer pro Gruppe), Vordrucke für die Messergebnisse.

2.3 Schriftliche Beantwortung der Kontrollfragen

Wenn Sie nun frei aus dem Kopf heraus folgende Fragen beantworten können sind sie für den praktischen Versuch bestens gerüstet:

- ✓ Was sollen Sie im Praktikum messen?
- ✓ Welche Ionen werden gemessen?
- ✓ Wie werden diese gemessen?
- ✓ Für welchen Stoff wird das DEV-Verfahren exemplarisch durchgeführt?
Nennen Sie die wesentlichen Schritte beim DEV-Verfahren.
- ✓ Was ist ein Reaktionsküvettest?
- ✓ Nennen Sie die wesentlichen Schritte beim Reaktionsküvettest.
- ✓ Was ist die Extinktion?
- ✓ Wie wird sie bestimmt?
- ✓ Nach welchem Verfahren bestimmen wir die Konzentration von Natrium?
- ✓ Nennen Sie die wesentlichen Schritte dieses Verfahrens.
- ✓ Was sind die Vorteile der 3 Verfahren?
- ✓ Welche Angaben sind bei der Probennahme zu machen?
- ✓ Was für Messgrößen werden bei der Laboranalyse protokolliert?
- ✓ Mit welchen Grenzwerten und Richtlinien sind ihre Messwerte dann zu vergleichen und zu bewerten.

2.4 Probenahmeprotokoll

Probenahme-Protokoll		
Gruppe:	Semester:	Datum:
Gruppenmitglieder:		Matrikelnummer:
Probenehmer:		
Wasserart:		
Ort der Probenahme:		
Datum der Probenahme:	Datum der Untersuchung:	
Uhrzeit der Probenahme:	Uhrzeit der Untersuchung:	
Witterungsbedingung: _____		
Zweck der Probenahme:		
Entnahmetiefe: _____ cm	Entnahmemethode:	
Wassertemperatur: _____ °C	Lufttemperatur: _____ °C	
pH-Wert:	Elektr. Leitfähigkeit: _____ mS/cm	
Vermerk zur Konservierung: _____		
Besondere Beobachtungen: _____		

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Informationen zu den nachzuweisenden Einzelstoffen

Ammonium: Ammonium-Ionen sind leicht nachweisbare anorganische Ionen, welche vorwiegend durch den Abbau von stickstoffhaltigen organischen Substanzen in kommunalen und industriellen Abwässern sowie in der Landwirtschaft vorkommen. Auf den Menschen haben selbst höhere Konzentrationen keine Auswirkungen auf die Gesundheit, auch wenn zum Schutz vor fäkalen Verunreinigungen der Grenzwert in der Trinkwasserverordnung bei 0,5 mg/l liegt. Da Ammonium in einem pH-Wert abhängigen Gleichgewicht mit Ammoniak (NH_3) steht, wird eine Konzentration über 1,0 mg/l als fischgiftig angesehen.

Übliche Werte:	Rhein, Mannheim (2002):	<0,1 mg/l
	Trinkwasser, Mannheim:	<0,01 mg/l
	Tödlich für Fische:	1,0 mg/l
	Grenzwert nach TrinkwV:	0,5 mg/l

Calcium: Calcium-Ionen gelangen durch Lösen von Calcium-Salzen die z.B. in Marmor, Kalk, Kreide, Granit und Dolomit vorkommen, in die Gewässer. Sie sind neben Magnesium-Ionen der Hauptbestandteil für die Bestimmung der Gesamthärte eines Wassers. Für den Knochenaufbau im menschlichen Körper und zur Regulierung der Blutgerinnung sind Calcium-Ionen unersetzlich, weshalb empfohlen wird, eine tägliche Dosis von 1 g mit der Nahrung aufzunehmen.

Übliche Werte:	Trinkwasser, Mannheim:	115 mg/l
	Grenzwert nach TrinkwV:	400 mg/l

Eisen: Eisen-Ionen gelangen vorwiegend aus diffusen Quellen so z.B. als Korrosionsprodukt aus Rohrleitungssystemen in Oberflächen- und Grundwässern. Trotz dass Eisen-Ionen eine sehr wichtige Rolle im menschlichen Körper hinsichtlich der Funktion von Hämoglobin und verschiedener Enzyme spielen, kann eine Überdosis (z.B. durch Missbrauch von eisenhaltigen Medikamenten) wie bei fast allen essenziellen Spurenelementen starke Schäden des Magen-Darm-Traktes bewirken oder im Extremfall sogar tödlich verlaufen. In natürlich vorkommenden Konzentrationen verursachen Eisen-Ionen allerdings nur rotbraune Verfärbungen des betreffenden Wasser (durch Eisenoxid) oder einen metallischen Geschmack im Trinkwasser (ab 0,3 mg/l).

Übliche Werte:	Oberflächengewässer:	<1,0 mg/l
	Mineralwässer:	<50,0 mg/l
	Trinkwasser, Mannheim	<0,007mg/l
	Grenzwert nach TrinkwV:	0,2 mg/l

Chlorid: Chlorid ist ein Leitparameter für die Versalzung der Gewässer. Aus human- und ökotoxologischer Sicht sind erhöhte Chloridkonzentrationen nicht bedenklich. Stark erhöhte Salzkonzentrationen können jedoch zu Korrosionsschäden in den Leitungsnetzen und bei landwirtschaftlicher Berieselung zur Versalzung von Böden führen. Ursachen für die Salzbelastungen sind u.a. der Einsatz von Ionentauschern im Haushalt (Geschirrspülmaschinen) und Gewerbe sowie die Verwendung von Streusalz im Winter.

Übliche Werte:	Rhein, Mannheim (2002):	40,0 mg/l
	Trinkwasser, Mannheim:	60,1 mg/l
	Grenzwert nach TrinkwV:	250 mg/l

Kalium: Kalium-Ionen finden sich in Oberflächen- und Grundwässern üblicherweise nur in sehr geringen Mengen (1-2 mg/l). Sie gelangen vorwiegend aus Salzlagerstätten oder als Verwitterungsprodukt von Urgesteinen sowie durch Auswaschen von Kalidüngern aus humusarmen Böden in die Gewässer. Kalium befindet sich in geringen Mengen in Zellen des menschlichen Körpers. Allerdings ist die Aufnahme großer Mengen (15g) lebensbedrohend, da Regulationsmechanismen innerhalb der Zellen überfordert werden. Da derartige Mengen durch Trinkwasser aber nicht einzunehmen sind, gibt es in der Trinkwasserverordnung keinen Grenzwert.

Übliche Werte:	Trinkwasser, Mannheim:	2,3 mg/l
----------------	------------------------	----------

Natrium: von allen Alkalimetallen kommt Natrium am weitaus häufigsten vor. Es entstammt wie das Kalium vorwiegend aus Salzlagerstätten sowie den Verwitterungsprodukten der Urgesteine. Im menschlichen Körper sind Natrium-Ionen vorwiegend in den Körperflüssigkeiten enthalten. Durch den Austausch von Kalium- und Natrium-Ionen durch die Zellmembran wird der osmotische Druck in Körperzellen geregelt, weshalb eine Aufnahme von ca. 6-10 g pro Tag empfohlen wird.

Übliche Werte:	Trinkwasser, Mannheim:	22,2 mg/l
	Grenzwert nach TrinkwV:	200 mg/l

Nitrat: In fast allen Wässern sind zumeist geringe Konzentrationen an Nitrat messbar. Diese stammen vor allem aus Salpeterlagern, aus Düngerausschwemmungen sowie aus den Abbau- und Oxidationsvorgängen organischer und anorganischer Stoffe. Erhöhte Nitratgehalte sind gesundheitsschädlich. So zählt Nitrat zu den krebserregenden Stoffen (da es im Körper zu Nitrit reduziert werden kann) und kann bei Kleinkindern Blausucht auslösen.

Übliche Werte:	Oberflächengewässer:	<8,0 mg/l
	Verschmutzte Fließgewässer:	<150 mg/l
	Rhein, Mannheim (2002):	9,0 mg/l
	Trinkwasser, Mannheim:	25,8 mg/l
	Grenzwert nach TrinkwV:	50,0 mg/l

Nitrit: Nitrit ist in unverschmutzten Gewässern wenn überhaupt, dann nur in Spuren (<0,001 mg/l) zu finden. Deshalb sind schon kleine Konzentrationen an Nitrit (0,2 – 2 mg/l) ein eindeutiges Anzeichen für Verschmutzung. In die Gewässer gelangt Nitrit als Zwischenprodukt natürlicher Ab- und Umbauvorgänge sowohl bei der Oxidation von NH_4^+ , als auch bei der Reduktion von NO_3^- . Als praktisch erwiesen gilt, dass Nitrit die wichtigste Substanz bei der Bildung krebserregender Nitrosamine darstellt. Trotzdem wird es in großen Mengen bei der Konservierung von Fleisch- und Wurstwaren verarbeitet. Dabei können in 100g Schinken bis zu 11 mg Nitrit enthalten sein.

Übliche Werte:	Oberflächengewässer:	<2,0 mg/l
	Trinkwasser, Mannheim:	<0,05 mg/l
	Grenzwert nach TrinkwV:	<0,1 mg/l

Phosphat: Da Phosphate vom Boden gut adsorbiert werden, kommen sie in Grund- und Oberflächengewässern nur in sehr geringen Mengen vor. Höhere Werte sind fast ausschließlich auf anthropogene Verunreinigungen (Abwässer, Jauche, Dünger, Waschmittel) zurückzuführen. Phosphate sind verantwortlich für die Eutrophierung eines Gewässers. Im menschlichen Körper übernehmen Phosphate einige wichtige Aufgaben als Baustein für Zellen und Skelett oder als Nukleinsäure-Träger. Eine höhere Konzentration an Phosphat kann aufgrund seiner Pufferwirkung zu Verdauungsstörungen führen.

Übliche Werte:	unverschmutzte Gewässer:	<0,01 mg/l
	Rhein, Mannheim (2002):	0,1 mg/l
	Trinkwasser, Mannheim:	<0,05 mg/l

Sulfat: Im Allgemeinen findet man in Gewässern einen Sulfatgehalt von etwa 10-30 mg/l. Aber auch Konzentrationen von 100 mg/l oder darüber sind durch sie relativ gute Löslichkeit von Gips durchaus üblich. Neben diesem Lösevorgang kann Sulfat sich vor allem bei der Oxidation der im Erdinneren weit verbreiteten Sulfide und des H_2S , aber auch von schwefelhaltigen organischen Stoffen bilden. Sulfatreiche Wässer, besonders wenn zugleich Magnesium (Bildung von Bittersalz) oder Natrium (Bildung von Glaubersalz) vorhanden sind, wirken abführend, da Sulfat nahezu unresorbierbar ist.

Übliche Werte:	Oberflächenwässer:	<100 mg/l
	Trinkwasser, Mannheim:	87,2 mg/l
	Grenzwert nach TrinkwV:	240 mg/l

3.2 Probenahme

Bei der Probenahme ist nach DIN 38402 darauf zu achten, dass eine repräsentative Menge entnommen wird (für den Versuch ca. 1l). Weiterhin sind folgende Daten bei der Entnahme mitzuprotokollieren:

- Probekennzeichnung
- Probenehmer
- Art und Herkunft des Wassers
- Datum, Uhrzeit und Witterungsverhältnisse
- Zweck der Probenahme und der Wasseruntersuchung
- Beschreibung der Entnahmemethode
- Entnahmetiefe
- Vermerke über Konservierung
- Besondere Beobachtungen (z.B.: Schaumbildung, Fischsterben, Trübung,...)
- Wenn möglich die Ergebnisse der vor Ort gemessenen Parameter wie Luft- und Wassertemperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sichttiefe,...

Diese Werte sind möglichst vollständig im Protokoll (am Anfang des Skriptes) einzutragen. Sollte die Erfassung von Parametern wie pH-Wert, Temperaturmessung oder elektrische Leitfähigkeit nicht vor Ort möglich sein, sind diese Messungen im Labor nachzuholen und nachträglich einzutragen.

3.3 Nitrat-Nachweis nach DEV (D9) bzw. DIN 38405 (Teil 9)

Für die Untersuchung von Wässern jeglicher Art gibt es für die meisten Einzelstoffe mehrere mögliche Verfahren. Deshalb sind Basisverfahren nötig, welche einen Bundesweiten bzw. neuerdings auch europaweiten Standard definieren. In den meisten Fällen werden die in DIN-Normen festgelegten Verfahren der DEV (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung) auch in europäischen Normen übernommen.

Die Selektivität dieser DEV-Verfahren wird dadurch erreicht, dass eine Ionenart durch Zugabe bestimmter Chemikalien soweit aufgeschlüsselt wird (meist durch Bildung eines Farbstoffs), dass bei einer diesem Farbstoff zugehörigen Wellenlänge ein Maximum von diesem absorbiert wird. Die dabei gemessene Extinktion (Absorption) ist somit auch ein Maß für die Konzentration der gemessenen Ionenart. Im Praktikumsversuch soll als analytischer Nachweis nach DEV exemplarisch ein Nitratnachweis durchgeführt werden. Dieser Nachweis basiert darauf, dass Nitrat-Ionen in schwefel- und phosphorsaurer Lösung mit 2,6-Dimethylphenol zu 4-Nitro-2,6-dimethylphenol reagieren:

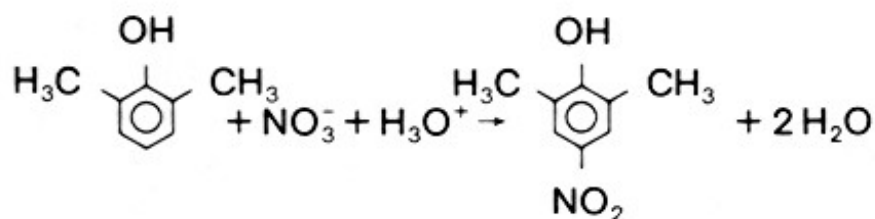


Abb1.: Farbreaktion beim Nitratnachweis

Bei dieser Reaktion entsteht eine Rotfärbung. Diese wird dann photometrisch gegen eine Blindprobe bei einer Wellenlänge von 324 nm gemessen. Zur Erstellung der Kalibrierkurve müssen zuerst Lösungen mit definierter und bekannter Nitrat-Stickstoffkonzentration hergestellt werden. Diese werden ebenfalls gegen die Blindprobe photometrisch gemessen. Das bei dieser Wellenlänge auftretende Absorptionsmaß (Extinktion) wird in einem Diagramm über die bekannte Massenkonzentrationen aufgetragen. Diese Messpunkte müssen im Nachweisbereich dieses Verfahren eine Gerade ergeben.

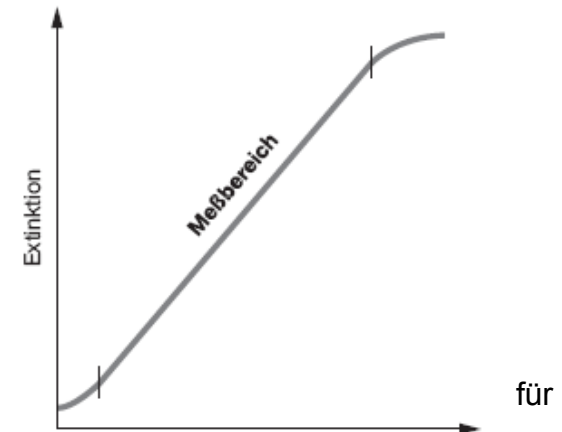


Abb2.: Kalibrierkurve bei photometrischer Messung

Aus dem Quotienten einer Massenkonzentration und dem zugehörigen spektralen Absorptionsmaß ergibt sich unter Berücksichtigung der Küvettschichtdicke der Kalibrierfaktor f mit der Einheit $cm \cdot mg/l$.

$$f = \frac{\rho}{E} \cdot s$$

Mit:

- f Kalibrierfaktor mit der Einheit $cm \cdot mg/l$
- ρ bekannte Massenkonzentration an Nitrat-Stickstoff in mg/l
- E zugehöriges spektrales Absorptionsmaß (Extinktion)
- s Schichtdicke der Küvette in cm

Nach Erstellung kann mit Hilfe dieser Kalibrierkurve jede beliebige Probe bestimmt werden, solange sie eine Nitrat-Stickstoffkonzentration zwischen 0,5 und 25 mg/l besitzt. Die Massenkonzentration der Wasserprobe an Nitrat-Stickstoff ergibt sich aus der Gleichung:

$$\rho = \frac{(E - E_0) \cdot f}{s}$$

Mit:

- ρ Massenkonzentration der Wasserprobe an Nitrat-Stickstoff (N), in mg/l
- E spektrales Absorptionsmaß (Extinktion) der Wasserprobe
- E_0 spektrales Absorptionsmaß (Extinktion) der Blindprobe
- f Kalibrierfaktor mit der Einheit $cm \cdot mg/l$
- s Schichtdicke der Küvette in cm

Gerundet werden die Ergebnisse an Nitrat-Stickstoff bei einer Konzentration unter 1 mg/l auf 2 Dezimalen, darüber auf 1 Dezimale.

Um die endgültige Konzentration an Nitrat-Ionen in der Probe zu erhalten muss die Nitrat-Stickstoffkonzentration nach folgender Tabelle umgerechnet werden:

	mg NO ₃ -N	mg NO ₃ ⁻	µmol NO ₃ -N
1 mg NO ₃ -N entspricht	1	4,427	71,39
1 mg NO ₃ ⁻ entspricht	0,226	1	16,13
1 µmol NO ₃ -N entspricht	0,014	0,062	1

Störungen in der Messung können durch eine Massenkonzentration an Nitrit-Stickstoff von mehr als 0,2 mg/l bewirkt werden. Deshalb werden diese in einem solchen Fall mit Hilfe von Amidosulfonsäure zu Stickstoff N reduziert und somit beseitigt (siehe Versuchsdurchführung).

3.4 Nachweis von Einzelstoffen mittels Reaktionsküvettentest

Eine Alternativen zu den oft sehr zeitaufwendigen DEV-Methoden bieten so genannte Reaktionsküvettentests, wie sie von einigen Herstellern angeboten werden. Dabei handelt es sich meistens um die gleiche Reaktion wie im DEV-Verfahren, mit dem Unterschied, dass die dazu benötigten Chemikalien schon in der Rundküvette vorliegen. In der Regel muss somit nur noch eine bestimmte Menge an Probe zupipettiert werden und eine gewisse Reaktionszeit abgewartet werden. Danach wird die Küvette, die mit einem Barcode versehen ist nur noch in das Photometer gegeben und die Extinktion gemessen. Per Software erkennt das Photometer den Barcode, wählt damit die richtige Kalibrierkurve und vergleicht die gemessene Extinktion mit dieser. Daraus errechnet sich dann das Gerät die vorhandene Konzentration des zu überprüfenden Stoffes.

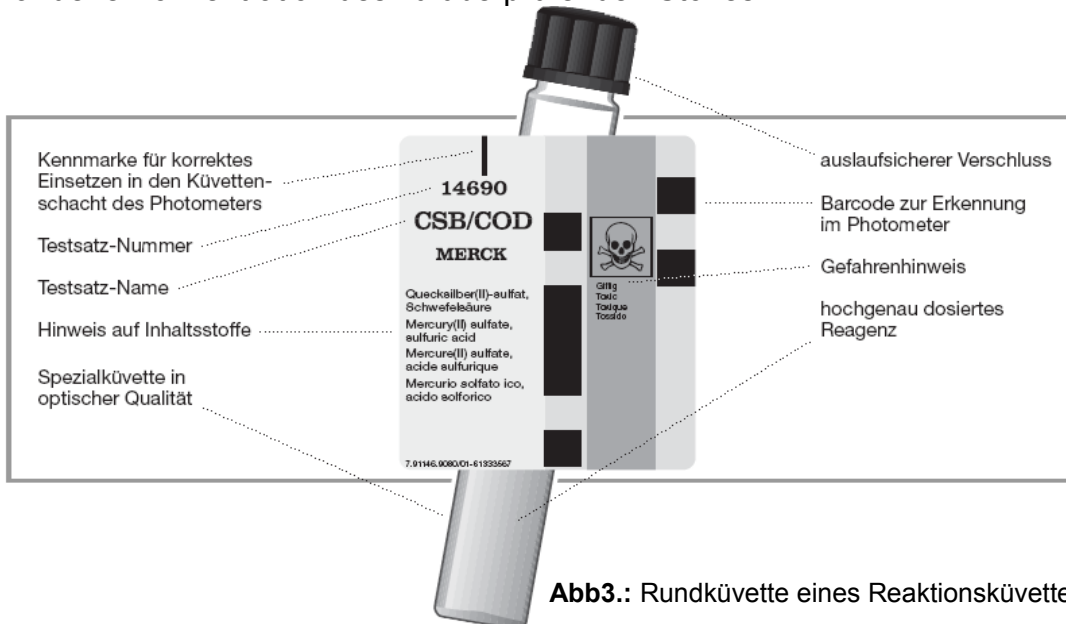


Abb3.: Rundküvette eines Reaktionsküvettentests

Dieses Verfahren zeichnet sich durch höchsten Bedienungskomfort und maximale Zeitersparnis aus, hat aber als Nachteil, dass die einzelnen Schritte, die bei der DEV-Methode durchgeführt werden nicht mehr erkennbar sind.

3.5 Nachweis von Einzelstoffen mit ionenselektiven Elektroden

Eine moderne Art der Untersuchung von Einzelstoffen in Wässern findet man in den ionenselektiven Elektroden. Die am weitesten verbreitete Messung mit dieser Technik ist wohl zweifellos die Messung des pH-Wertes (Konzentration von H_3O^+), allerdings wurden inzwischen für viele Einzelstoffe selektive Sensoren entwickelt, welche eine schnelle und unkomplizierte Messung ermöglichen. Ein weiterer großer Vorteil dieser Sensoren ist, dass sie meist einen sehr großen Messbereich abdecken.

Das Prinzip dieser Messmethode basiert auf der potentiometrischen Bestimmung der Aktivität eines bestimmten Ions in einer Lösung verschiedener Ionen. Unter Potentiometrie versteht man die Messung der Potentialdifferenz zwischen zwei in das zu untersuchende Wasser eingetauchten Elektroden, einer Messelektrode (z.B. Glas- oder Matrixelektrode) und einer Bezugselektrode (meist gesättigte Kalomelektrode, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ oder Silberchloridelektrode, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$). Dabei hat das Potential der Bezugselektrode einen konstanten Wert gegenüber der Standardwasserstoffelektrode, das Potential der Messelektrode wird in definierter Weise von der Konzentration des entsprechenden Stoffes bestimmt. Man unterscheidet in den Bauweisen die Einstab- und die Zweistabmesskette, welche technisch gleich funktionieren und sich nur dadurch unterscheiden, dass in der Einstabmesskette die Bezugselektrode in die Messelektrode integriert ist.

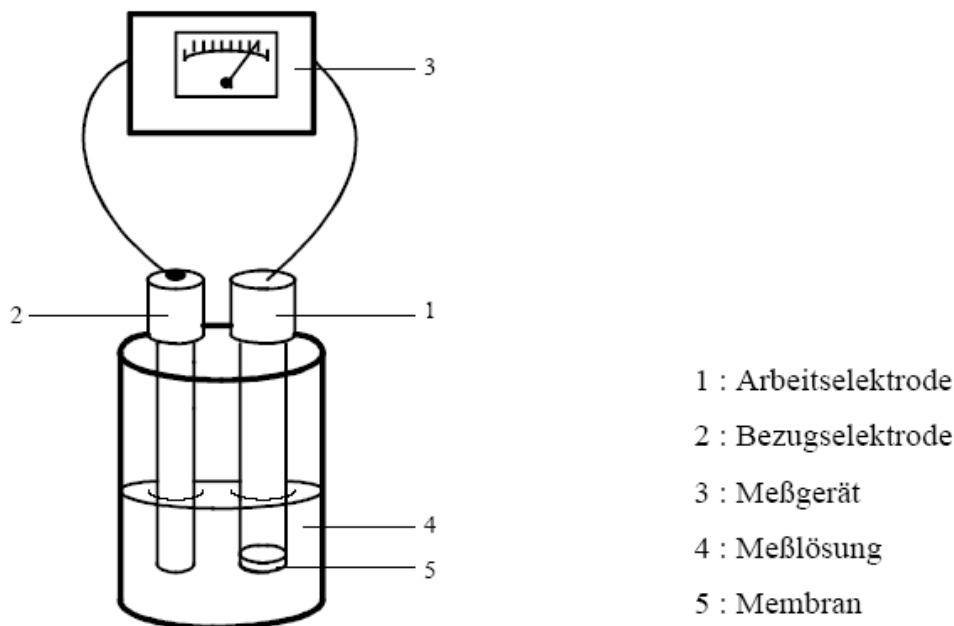


Abb4.: Prinzipskizze einer Zweistabmesskette

Für die Messung einer Probe muss deshalb zuerst mit Hilfe von Standardlösungen eine Kalibrierung erfolgen. In der Regel wird dafür eine 3-Punkt oder eine 5-Kalibrierung durchgeführt. Die dabei entstehende Kalibrierkurve ist in der Regel linear, solange das Elektrodenpotential entsprechend der Nernst-Gleichung dem Logarithmus der Ionenaktivität proportional ist. Bei der Messung ist zu beachten, dass keine komplexgebundenen Ionen gemessen werden können, sondern nur freie Ionen. Um Ionen die in Komplexen gebunden sind mit zu berücksichtigen, muss der Probe vor der Messung eine entsprechende Dekomplexierungsreagenz zugegeben werden.

3.6 Qualitätssicherung bei den Verfahren

Bei den 3 oben beschriebenen Verfahren wird auf unterschiedliche Weise eine Qualitätssicherung durchgeführt. So verlässt man sich beim DEV-Verfahren wie auch bei den ionenselektiven Elektroden auf die eigenhändig verdünnten Standardlösungen mit denen das Photometer kalibriert wird. Sind diese unpräzise, wirkt sich dies somit auf die gesamte Messung aus, da die Kalibrierkurve dadurch verschoben wird.

Anders geht man bei den Reaktionsküvetten-Tests vor. Da im Gerät alle Kalibrierkurven abgespeichert sind und per Barcode der Küvette abgerufen werden findet hier keine Kalibrierung über Standardlösungen statt. Vielmehr müssen die im Gerät gespeicherten Daten überprüft werden. Dies erfolgt mittels so genannter Combi-Checks. Diese enthalten 2 Chemikalien, wobei die Erste zur Kontrolle der Gerätedaten und die Zweite zur Kontrolle der Wasserprobe auf Stoffe die zu Querempfindlichkeiten führen dient. In ersten Fall wird die Reagenz so behandelt wie eine Wasserprobe, ebenso in einer Küvette aufgeschlüsselt und photometriert. Der dabei gemessene Wert wird mit einem Toleranzbereich verglichen. Liegen der Wert innerhalb des Toleranzbereichs, dann stimmt die Kalibrierkurve, welche im Gerät gespeichert ist. Sollte der Wert außerhalb des Toleranzbereichs liegen, so muss das Gerät neu kalibriert werden. Im zweiten Test gibt man zu der normalen Wasserprobe eine geringe Menge des zweiten Reagenz, schlüsselt die Probe wieder auf und photometriert sie. Wiederum wird der gemessene Wert mit einem Toleranzbereich verglichen. Sollte der Wert außerhalb des Toleranzbereichs befinden, dann enthält die Wasserprobe Stoffe, welche das Messergebnis der entsprechenden Messung verfälschen.

3.7 Das Photometer HP 8452-A von Hewlett-Packard

Beim Versuchsaufbau im UMU-Praktikum handelt es sich um ein UV-VIS Spektralphotometer der Firma Hewlett-Packard (siehe Abb.5)

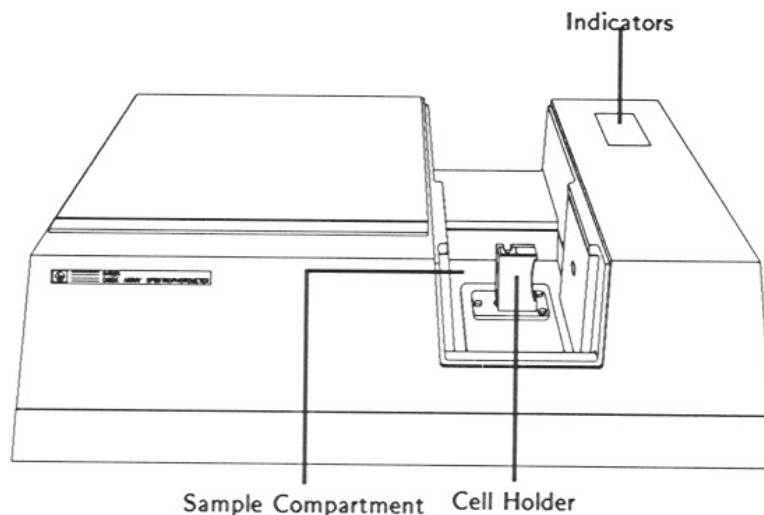


Abb5: UV-VIS Spektralphotometer HP 8452-A

Für die Messung im HP 8452 können Küvetten der Schichtdicke 10, 20 oder 50 mm verwendet werden. Allerdings muss für Küvetten mit einer Schichtdicke über 10 mm ein spezieller Küvettenhalter montiert werden.

Das Funktionsprinzip des Photometers basiert auf der Lichtschwächung bei einer bestimmten Wellenlänge, welche dadurch hervorgerufen wird, dass Licht durch eine

gefärbte Lösung gestrahlt wird und der dabei gemessene Wert mit einem Blindwert durch eine klare Lösung verglichen wird.

Das Licht wird dabei, wie in Abb.6 beschrieben, von einer Deuteriumlampe ausgestrahlt, passiert zuerst eine Linse, dann eine entsprechend aufgeschlüsselte und gefärbte Lösung welche einen Teil des Lichts absorbiert, und wird letztendlich von einem Spiegel auf ein Dioden-Panel umgelenkt.

Über eine GPIB-Schnittstelle werden die Daten an den PC übergeben welcher dann die analogen Daten in Digitale umwandelt. Die auf DOS basierende Software verwendet dann diese Informationen und ermöglicht das Erstellen und Abspeichern von Kalibrierkurven, Spektren und Konzentrationsmessungen.

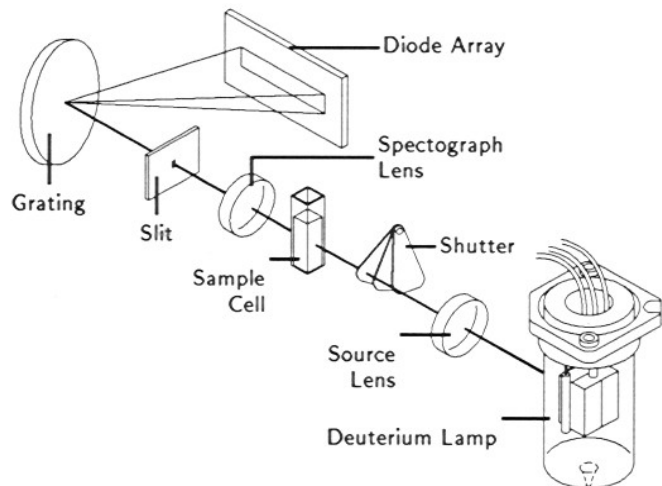
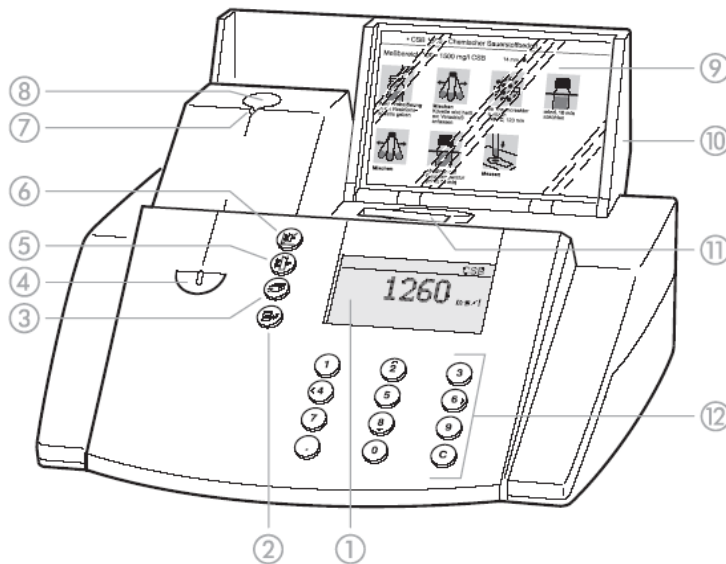


Abb6.: Optisches System mit Deuterium-Lampe

3.9 Das Photometer Photolab S12 von WTW

Ein sehr modernes mittels Mikrochip gesteuertes Photometer zur Wasseranalyse stellt das Photolab S12 der Firma WTW dar (siehe Abb.11). Vom Funktionsprinzip entspricht es dem klassischen HP 8452 Photometer, es zeichnet sich aber durch minimalen Bedienungsaufwand und maximalen Messkomfort aus. Wie bei allen modernen Laborgeräten besitzt auch das Photolab S12 eine RS232-Schnittstelle, über die gemessene Daten an einen PC übertragen werden könnten. Prinzipiell können alle Küvetten mit einer Schichtdicke von 10, 20 oder 50 mm sowie Rundküvetten verwendet werden.

Meist werden aber inzwischen Rundküvetten benutzt, welche als Reaktionsküvettentest schon alle nötigen Reaktionschemikalien enthalten und so innerhalb kürzester Zeit zuverlässige Ergebnisse liefern. Besonders bedienungsfreundlich werden diese Art von Test vor allem durch den auf der Küvette aufgedruckten Barcode, an welchem das Gerät den entsprechenden Testsatz erkennt, eine gespeicherte Kalibrierung aufruft und ohne weitere Eingabe automatisch die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Lösung misst.



- ① Display
- ② Taste Menüaufruf/Enter
- ③ Taste Blättern
- ④ Mulde für MemoChip
- ⑤ Taste Extinktionsmessung
- ⑥ Taste Konzentrationsmessung
- ⑦ Kerbe Küvettenausrichtung
- ⑧ Rund-Küvettschacht
- ⑨ Fach für Analysenvorschriften (Kurzform)
- ⑩ Abdeckung mit integriertem Ein-/Ausschalter
- ⑪ Rechteck-Küvettschacht
- ⑫ Tastenblock: Zehner-tastatur, Cursorfunktion, Löschen, Komma

Abb11.: Photometer Photalab S12

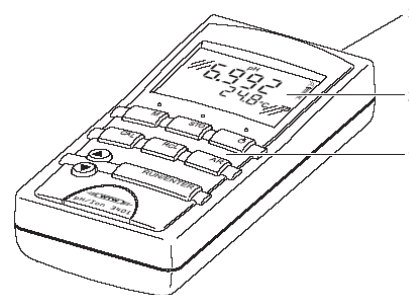
3.8 Das Ionenmeter pH/Ion 340i von WTW

Das Ionenmeter der Firma WTW ist ein Handmessgerät (siehe Abb.8) welches sich durch einfache Handhabung bei großem Funktionalitätsumfang auszeichnet. Möglich sind mit diesem Gerät pH- und Redoxmessungen sowie die Bestimmung der Konzentration von Einzelstoffen mittels ionenselektiven Elektroden. Das Gerät kann in 3 wesentliche Bestandteile unterteilt werden:

1. Das Tastenfeld
2. Das Display
3. Das Buchsenfeld

Über das Tastenfeld können alle Funktionen des Gerätes angewählt werden. Ebenso werden hier Kalibrierfunktionen festgelegt und Messungen gestartet. Im Display werden alle relevanten Informationen übersichtlich ausgegeben. Das Buchsenfeld dient dem Anschluss verschiedener Geräte.

Das Display hat folgende in Abb9. dargestellte Funktionen:



- 1 | Tastenfeld
- 2 | Display
- 3 | Buchsenfeld

Abb8.: Ionenmeter pH/Ion 340i

M	Meßgröße wählen <M>: – pH-Wert / Redoxspannung – Ionenkonzentration
STO	Meßwert speichern <STO>
⏻	Meßgerät ein-/ausschalten <EIN/AUS>
CAL	Kalibrieren der jeweils eingestellten Meßgröße <CAL>
RCL	Meßwerte anzeigen/übertragen <RCL>
AR	Funktion AutoRead aktivieren/deaktivieren <AR>
▲	Meßmodus wählen, Werte erhöhen, Blättern <▲>
▼	Meßmodus wählen, Werte verringern, Blättern <▼>
RUN/ENTER	Eingaben bestätigen, AutoRead starten, <RUN/ENTER>

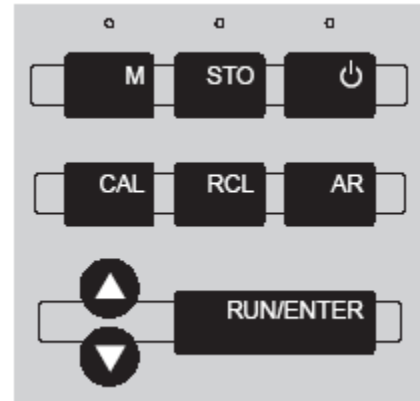
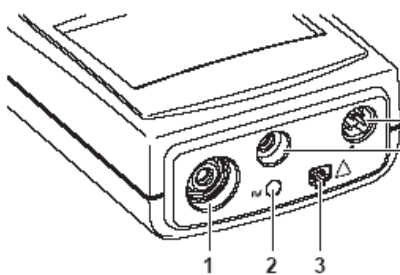


Abb9.: Tastenfeld des Ionenmeters. Links werden die einzelnen Funktionen der Tasten erläutert.

Über das Buchsenfeld (Abb.10) werden das Netzgerät, sowie pH-, Referenz und ionenselektive Elektroden angeschlossen. Zusätzlich bietet das Gerät eine RS232 – Schnittstelle, welche die Datenübertragung zum PC ermöglicht.



1	pH-Meßkette oder ISE-Einstabmeßkette/Elektrode
2	Referenzelektrode
3	Steckernetzgerät (optional)
4	Temperaturmeßfühler pH
5	Serielle Schnittstelle RS 232 / Analogausgang (Schreiber)

Abb10.: Buchsenfeld des Ionenmeters pH/Ion 340i und Erläuterung der Anschlüsse

4. Versuchsdurchführungen

4.1 Analytischer Nachweis von Nitrat nach DEV (D9) bzw. DIN 38405 (Teil 9)

4.1.1 Sicherheitshinweise

Bei diesem Versuch ist sehr wichtig, die nötige Schutzkleidung (Labormantel, Schutzbrille und Schutzhandschuhe) permanent zu tragen. Gefahren finden sich im Umgang mit der Säuremischung und mit der Dimethylphenol-Lösung.

Die Säuremischung beinhaltet sowohl konzentrierte Schwefelsäure, als auch konzentrierte Phosphorsäure und darf in keinem Fall auf die Haut oder in die Augen gelangen. Im Falle eines Kontakts dieser Mischung mit der Haut sofort die Stelle gründlich mit Wasser waschen und der Aufsichtsperson melden. Beim Kontakt mit den Augen, diese mit der Augenbrause unverzüglich gründlich spülen. Auch hier ist die Aufsichtsperson zu benachrichtigen.

Die Dimethylphenol-Lösung enthält selbige, für Mensch und Umwelt sehr giftige Chemikalie. Der Stoff ist giftig bei Kontakt mit der Haut und beim Verschlucken. Mögliche Symptome sind starke Hautresorption sowie Verlust der Geruchsempfindung beim Einatmen. Weiterhin sind lähmende Wirkungen auf das zentrale Nervensystem, die Niere und die Blase möglich. Unbedingt Einzuhalten ist im Umgang mit diesem Stoff die ausschließliche Handhabung unter dem Abzug.

4.1.2 Beschreibung und Vorbereitung

Es soll nach DEV-Norm die Nitratkonzentration einer unbekanntem Lösung, sowie einer selbst mitgebrachten Wasserprobe bestimmt werden. Dazu wird eine Kalibrierkurve erstellt und die entsprechenden Proben nach chemischer Aufschlüsselung bei einer Wellenlänge von 324 nm gegen eine Blindprobe photometriert.

Benötigte Geräte und Chemikalien:

- Photometer (HP 8452A) mit PC und Drucker
- Magnetrührer
- Küvetten (Schichtdicke 1 cm)
- Bechergläser
- Vollpipette 8ml, 10ml, 20ml, 50ml
- Mikropipette 1ml
- Dimethylphenol-Lösung
- Säuremischung
- Amidosulfonsäure
- Nitrat-Stammlösung
- Lösung mit unbekannter Konzentration an Nitrat

Zuerst wird der PC, der Drucker und das Photometer angeschaltet. In das benötigte Programm kommt man über die DOS-Ebene mit den Befehlen:

„cd uv“, mit „Enter“ bestätigen und „hp8452“ sowie ein zweites Mal „Enter“.

Die Software wird über die Funktionstasten F1-F10 gesteuert. Um einen Schritt zurück zu gehen gilt immer die Taste F10.

4.1.3 Durchführung

1) Erstellen der Kalibrierkurve:

Zur Erstellung der Kalibrierkurve muss zuerst die Nitratstammlösung, welche eine Nitrat-Stickstoffkonzentration $c_N=50$ mg/l, entsprechend mit dest. Wasser verdünnt werden.

Es sollen 3 Lösungen (100 ml) mit den Konzentrationen $c_{N1}=5$ mg/l, $c_{N2}=15$ mg/l und $c_{N3}=25$ mg/l hergestellt werden.

Dazu wird benötigt:

	benötigte Nitratstammlsg. in ml	Benötigtes dest Wasser in ml
$c_{N1}= 5$ mg/l		
$c_{N2}=15$ mg/l		
$c_{N3}=25$ mg/l		

In jeweils ein kleines Becherglas füllt man 1 ml der verdünnten Nitratlösungen (bzw. des zu überprüfenden Wassers), pipettiert 8 ml der Säuremischung und 1ml der Dimethylphenollösung hinzu. Ebenso wird eine Blindprobe mit 1 ml dest. Wasser, 8 ml Säuremischung und 1 ml Dimethylphenollösung angesetzt.

Nach einer Reaktionszeit von 10 min. wird eine Küvette mit der Blindprobe und drei weitere mit jeweils einer der Nitratlösungen gefüllt.

Die einzelnen Schritte im Programm sind im Folgenden aufgezählt, wobei Keyboardtasten immer in „“ stehen werden:

Von der Startseite (Top Level) des Programms sind mittels der Softkeys „F1“-„F10“ verschiedene Menüs wählbar.

1) „F9“ → Operator:

Es erscheint die Aufforderung: Enter Operator name.

Hier wird die Gruppennummer z.B.: Gruppe 1 SS 2010 eingetragen und mit „Enter“ bestätigt.

2) „F2“ → Quantitation:

„F1“: Es erscheint ein Auswahlmenü in dem man zwischen Single Wavelength und Wavelength Range wählen kann. Es soll Single Wavelength ausgewählt und mit „Enter“ bestätigt werden. Daraufhin fängt die Anzeige der Wellenlänge an zu blinken und es kann die Wellenlänge, bei der gemessen werden soll eingegeben werden. In diesem Versuch wird als Wellenlänge 324 nm eingegeben und mit „Enter“ bestätigt.

3) Nun wird die Blindprobe in den Küvettenhalter des Photometers eingesetzt und mit dem Hebel befestigt.

4) „F8“ → Scan Blank:

Das Photometer misst nun die Blindprobe und gibt das Spektrum aus. Bei 324 nm sollte die Extinktion 0 betragen.

„F10“ → führt zurück in das Menü: Quantitation

- 5) „F5“ → Calibration:
„F8“ → Sample:
Es werden nacheinander die folgenden Eingaben gefordert:
Enter the Sample Name: es wird Nitrat-Stickstoff eingegeben
Enter the Solvent Name: es wird Wasser eingegeben
Enter the Concentration Units: es wird mg/l eingegeben
- 6) Nun wird die erste Kalibrierlösung mit der Konzentration $c_{\text{N}_1}=5$ mg/l eingesetzt und mit dem Hebel befestigt.
- 7) „F1“ → Scan STD:
Daraufhin wird folgende Eingabe gefordert:
Enter the Standard Concentration: es wird 5 eingegeben und zwei mal mit „Enter“ bestätigt.
Ebenso verfährt man danach mit den anderen Kalibrierlösungen.
- 8) „F7“ → Evaluate
Mit Drücken auf diese Taste wird die Kalibrierkurve berechnet und angezeigt.
„F10“ → zurück in die Anzeige der Kalibriermessungen.
„F9“ → Hard Copy: Die Kurve wird zusammen mit den Kalibrierwerten und den Standardabweichungen von der Kurve ausgedruckt.
„F10“ → zurück in das Menü: Quantitation
- 9) „F7“ → Analysis:
Wechselt in das Messmenü, in dem die unbekannte Probe und die selbst mitgebrachte Wasserprobe gemessen wird.
- 10) Zuerst wird die unbekannte Probe eingesetzt und mit dem Hebel befestigt.
- 11) „F1“ → Scan Sample:
Daraufhin wird folgende Eingabe gefordert:
Enter the sample Name: es wird unbek. Probe eingegeben und mit „Enter“ bestätigt.
„F2“ → Spectrum:
Das gemessene Spektrum wird angezeigt. Das Maximum der Kurve sollte bei 324 nm liegen.
„F10“ → zurück in das Messmenü
- 12) Ebenso verfährt man mit der selbst mitgebrachten Probe (sample Name: eigene Probe).
- 13) „F9“ → Hard Copy: Die gemessenen Konzentrationen der beiden Lösungen werden ausgedruckt.
- 14) „F10“ → zurück in das Menü: Quantitation
„F10“ → Es wird eine Option gefordert: Als Eingabe muss T für Top Level eingegeben und mit „Enter“ bestätigt werden. Daraufhin wird das Menü: Top Level geöffnet.
„F10“ → Das Programm fordert eine Bestätigung zum Beenden. Es wird y eingegeben und mit „Enter“ bestätigt. Daraufhin schließt sich das Programm, der PC befindet sich wieder im DOS-Modus und kann mit dem Drucker und dem Photometer ausgeschaltet werden.

4.1.4 Messprotokolle für Nitrat

Als Messprotokolle gelten die Computerausdrucke. Die gemessenen Nitratkonzentrationen für die unbekannte und die selbstmitgebrachte Wasserprobe werden im Messprotokoll vermerkt. (siehe Kapitle 5 Auswertung)

4.1.5 Auswertung für Nitrat nach DEV

Die ermittelten Nitrat-Stickstoffkonzentrationen müssen nun in Nitrat-Konzentrationen umgerechnet werden. (Umrechnung siehe Kapitel 3.3)

Unbekannte Wasserprobe

<i>Konzentration Nitrat-Stickstoff / [mg/l]</i>	<i>Konzentration Nitrat / [mg/l]</i>

Selbstmitgebrachte Wasserprobe

<i>Konzentration Nitrat-Stickstoff / [mg/l]</i>	<i>Konzentration Nitrat / [mg/l]</i>

4.2 Nachweis von Einzelionen mittels Reaktionsküvetten test

4.2.1 Beschreibung und Vorbereitung

Zur Messung der Reaktionsküvetten tests dient das Photometer Photolab S12. Die Küvetten werden so eingesetzt, dass der schwarze Strich Richtung Kerbe zeigt. Nur so kann der Barcode vom Gerät eingelesen werden.

Benötigte Geräte und Testsätze:

- Photometer Photolab S12
- Ammonium-Küvetten test
- Calcium-Küvetten test
- Chlorid-Küvetten test
- Eisen-Küvetten test
- Gesamt-Stickstoff-Küvetten test
- Kalium-Küvetten test
- Nitrat-Küvetten test
- Nitrit-Küvetten test
- Phosphat-Küvetten test
- Sulfat-Küvetten test

4.2.2 Durchführung der Qualitätskontrolle für Ammonium-Küvettentest

Für den Ammonium-Küvettentest soll eine Qualitätssicherung mittels Combi-Check gemacht werden. Hierfür wird der Combi-Check 10 benötigt.

-Für das Reagenz R-1 wird wie in 4.2.3 beschrieben vorgegangen. Dabei ersetzt das Reagenz R-1 die Wasserprobe.

Der Toleranzbereich dieser Messung beträgt $4,00 \pm 0,30$ mg/l. Sollte sich der gemessene Wert innerhalb dieser Toleranz befinden, so ist keine Korrektur der Kalibrierkurve des Photometers nötig.

-Für das Reagenz R-2 ist zuerst eine Analyse der Wasserprobe nach 4.2.3 durchzuführen. Daraus ergibt sich eine Konzentration A.

Daraufhin ist eine Analyse einer aufgestockten Probe durchzuführen. Dabei wird unmittelbar nach Zugabe der Wasserprobe 0,1 ml der Reagenz R-2 zupipettiert. Nach dem photometrieren ergibt sich eine Konzentration B.

Für die Kontrolle wird nun eine Differenzkonzentration C gebildet: $C = B - A$

Sollte sich diese Konzentration C innerhalb des Toleranzbereichs ($3,00 \pm 0,25$ mg/l) liegen, so enthält die Wasserprobe keine die Messung beeinflussenden Ionen.

4.2.3 Durchführung Ammonium-Küvettentest

Messbereich 0,25 – 10,00 mg/l

Für den Ammonium-Küvettentest soll der pH-Wert der Wasserprobe im Bereich zwischen 9 und 10 liegen. Falls erforderlich soll er mittels Natronlauge entsprechend eingestellt werden. Trübe Proben müssen gefiltert werden.

In eine Reaktionsküvette wird 1 ml der Wasserprobe pipettiert, diese dann verschlossen und gut gemischt. Danach wird 1 blauer Mikrolöffel der Reagenz NH₄-2 zugegeben und die Reaktionsküvette verschlossen. Nun muss so lange geschüttelt werden, bis dass die Reagenz vollständig aufgelöst ist. Nach einer Reaktionszeit von 15 min. kann die Probe photometriert werden. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.4 Durchführung Calcium-Küvettentest

Messbereich: 10 – 250 mg/l Ca

Für den Calcium-Küvettentest soll der pH-Wert der Wasserprobe im Bereich zwischen 3 und 9 liegen. Falls erforderlich soll er mittels Natronlauge oder Salzsäure entsprechend eingestellt werden. Trübe Proben müssen gefiltert werden.

In eine Reaktionsküvette wird 1 ml der Wasserprobe pipettiert, diese dann verschlossen und gut gemischt. Danach wird 1 ml der Reagenz Ca-1K zugegeben und wiederum gut gemischt. Nach genau 3 min. werden noch 0,5 ml der Reagenz Ca-2K zupipettiert, anschließend die Küvette verschlossen und gut durchmischt.

Danach wird die Messprobe im photometriert. Das Spektrum bleibt dabei für 60 min. konstant. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.5 Durchführung Chlorid-Küvettentest

Messbereich: 5,0 – 125,0 mg/l Cl⁻

Für den Chlorid-Küvettentest soll der pH-Wert der Wasserprobe im Bereich zwischen 1 und 12 liegen. Falls erforderlich soll er mittels verdünnter Salpetersäure oder Ammoniaklösung entsprechend korrigiert werden.

In eine Reaktionsküvette werden 0,5 ml der Reagenz Cl-1K pipettiert und gut gemischt. Anschließend werden 1 ml der Wasserprobe zupipettiert, die Küvette verschlossen und wiederum gemischt. Daraufhin kann die Küvette sofort ohne Reaktionszeit photometriert werden. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.6 Durchführung Eisen-Küvettentest

Messbereich: 0,05 – 4,00 mg/l Fe

Der Eisen-Küvettentest erfasst den Gesamteisengehalt, d.h. zwei- und dreiwertiges Eisen in gelöster Form, sowie frisches kolloidales Eisen(III)-hydroxid. Zur Bestimmung von Eisenoxiden und gealtertem Eisenhydroxid ist ein thermischer Aufschluss erforderlich. Der pH-Wert der Wasserprobe soll für diesen Versuch zwischen 1 und 10 betragen. Falls erforderlich soll er mittels Natronlauge oder Salzsäure entsprechend eingestellt werden. Trübe Proben müssen gefiltert werden.

Für die Messung müssen 5,0 ml der Wasserprobe in eine Reaktionsküvette pipettiert und gut vermischt werden. Anschließend wird ein gestrichener blauer Mikrolöffel (im Deckel der Fe-1K-Flasche) der Reagenz Fe-1K zugegeben und danach die fest verschlossene Küvette kräftig geschüttelt bis die Reagenz vollständig aufgelöst ist.

Nach einer Reaktionszeit von 3 min. kann die Probe photometriert werden. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.7 Durchführung Gesamt-Stickstoff-Küvettentest

Messbereich: 0,5 – 15,0 mg/l N

Bei der Messung des Gesamt-Stickstoffs werden Stickstoff-Verbindungen nach dem Koroleff-Verfahren in Nitrat umgewandelt, und dieses dann gemessen. Störungen ergeben sich bei CSB-Konzentrationen > 300 mg/l und bei Chlorid-Konzentrationen > 1000 mg/l.

Für die Messung des Gesamt-Stickstoffs ist eine Probenvorbereitung in Form eines thermischen Aufschlusses nötig. Dazu werden 10 ml der Wasserprobe in eine leere Reaktionsküvette pipettiert. Dazugegeben werden 1 blauer Mikrolöffel der Reagenz N-1K und 6 Tropfen der Reagenz N-2K. Danach wird die Küvette verschlossen, gut gemischt und 1 Stunde bei 120°C im Thermoreaktor erhitzt.

Zur Messung wird in eine Reaktionsküvette 1 blauer Mikrolöffel der Reagenz N-3K gegeben, danach die Küvette fest verschlossen und 1 min. kräftig geschüttelt bis der Feststoff aufgelöst ist. Im Anschluss pipettiert man 1,5 ml der vorbereiteten Wasserprobe zu, verschließt wiederum die Küvette und durchmischt den Inhalt. Vorsicht! Die Küvette wird dabei sehr heiß. Nach einer Reaktionszeit von 10 min. kann die Probe photometriert werden. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.8 Durchführung Kalium-Küvettentest

Messbereich: 5,0 – 50,0 mg/l K

Für den Kalium-Küvettentest soll der pH-Wert der Wasserprobe im Bereich zwischen 3 und 12 liegen. Falls erforderlich soll er mittels Natronlauge oder Salzsäure entsprechend eingestellt werden. Trübe Proben müssen gefiltert werden. In eine Reaktionsküvette werden 2 ml der Wasserprobe gegeben, danach wird die Küvette fest verschlossen und der Inhalt gut durchmischt. Der pH-Wert dieser Lösung muss zwischen 10 und 11,5 betragen. Sollte dem nicht so sein, muss dieser Bereich mit Natronlauge eingestellt werden. Dann werden nacheinander 6 Tropfen der Reagenz K-1K zugegeben und gemischt, sowie ein gestrichener blauer Mikrolöffel der Reagenz K-2K durch Schütteln gelöst. Nach 5 min. Reaktionszeit muss die Probe photometriert werden, wobei diese Reaktionszeit nicht überschritten werden darf, da das Spektrum nicht stabil bleibt und der Messwert pro Minute um 5-7% zunimmt. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.9 Durchführung Nitrat-Küvettentest

Messbereich: 0,5 – 23,0 mg/l NO₃-N
bzw. 2 – 100 mg/l NO₃

Beim Nitrat-Küvettentest reagiert Nitrat-Stickstoff mit 2,6-Dimethylphenol in schwefel- und phosphorsaurer Umgebung zu einem rosaroten Farbstoff (siehe Kap. 2.2). Zur Messung der Nitratkonzentration werden 0,5 ml der Wasserprobe und 0,5 ml der Reagenz NO₃-2 in eine Reaktionsküvette pipettiert, diese dann verschlossen und gut geschüttelt. Nach 10 min. Reaktionszeit kann die Probe photometriert werden. Das Spektrum bleibt bei diesem Versuch für 30 min. konstant. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.10 Durchführung Nitrit-Küvettentest

Messbereich: 0,020 – 0,600 mg/l NO₂-N
bzw. 0,05 – 2,00 mg/l NO₂

Zur Messung der Nitritkonzentration werden 4 ml der Wasserprobe in eine Reaktionsküvette pipettiert, diese dann verschlossen und kräftig geschüttelt bis der Feststoff vollständig gelöst ist. Nach 10 min. Reaktionszeit kann die Probe photometriert werden. Das Spektrum bleibt bei diesem Versuch für 60 min. konstant. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.11 Durchführung Phosphat-Küvettentest

Messbereich: 0,2 – 4,5 mg/l PO₄-P bzw. 0,2 – 4,5 mg/l PO₄

Für den Phosphat-Küvettentest soll der pH-Wert der Wasserprobe im Bereich zwischen 3 und 10 liegen. Falls erforderlich soll er mittels Natronlauge oder Salzsäure entsprechend eingestellt werden. Trübe Proben müssen gefiltert werden.

Für die Phosphat-Messung werden 4 ml Wasserprobe in eine Reaktionsküvette pipettiert und durchmischt. Danach wird eine Dosis des Reagenz PO₄-3 mit dem blauen Dosierer zugegeben, die Küvette fest verschlossen und kräftig geschüttelt bis das die Reagenz vollständig gelöst ist. Danach gibt man 4 Tropfen der Reagenz PO₄-4 zu, verschließt wiederum die Küvette und schüttelt erneut. Nach einer Reaktionszeit von 10 min. kann die

Probe photometriert werden. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.12 Durchführung Sulfat-Küvettest

Messbereich: 5 – 250 mg/l SO_4^{2-}

Für den Sulfat-Küvettest soll der pH-Wert der Wasserprobe im Bereich zwischen 2 und 10 liegen. Falls erforderlich soll er mittels Natronlauge oder Salzsäure entsprechend eingestellt werden. Trübe Proben müssen gefiltert werden.

Für die Sulfat-Messung werden 5 ml Wasserprobe in eine Reaktionsküvette pipettiert und durchmischt. Danach wird 1 gestrichener grüner Mikrolöffel der Reagenz $\text{SO}_4\text{-1K}$ zugegeben, die Küvette fest verschlossen und kräftig geschüttelt bis das die Reagenz vollständig gelöst ist. Nach einer Reaktionszeit von genau 2 min. muss die Probe photometriert werden, wobei diese Reaktionszeit nicht überschritten werden darf, da das Spektrum nur für kurze Zeit stabil bleibt. Nach der Messung wird die Küvette mit einem Klebepunkt markiert und in die Testbox zurückgesteckt.

4.2.13 Messprotokoll

In der Tabelle werden die Ergebnisse der Qualitätskontrolle des Ammonium-Küvettestes mitdokumentiert:

Reagenz	Gemessene Konzentration
Reagenz R-1	
Reagenz R-2	
Konzentration A	
Konzentration B	
Konzentration C = B - A	

In der Tabelle werden die gemessenen Konzentrationen der Einzelstoffe mitprotokolliert:

Parameter bzw. Einzelstoff	Messwert
Wassertemperatur in °C	
pH-Wert	
Ammonium-Konzentration in mg/l	
Calcium-Konzentration in mg/l	
Chlorid-Konzentration in mg/l	
Eisen-Konzentration in mg/l	
Gesamt-Stickstoff-Konzentration in mg/l	
Kalium-Konzentration in mg/l	
Nitrat-Konzentration in mg/l	
Nitrit-Konzentration in mg/l	
Phosphat-Konzentration in mg/l	
Sulfat-Konzentration in mg/l	

4.3 Nachweis von Nitrat, Chlorid und Natrium mit Ionenselektiven Elektroden

4.3.1 Beschreibung und Vorbereitung

In diesem Versuch soll der ermittelte Nitratgehalt der mitgebrachten Wasserprobe potentiometrisch verifiziert werden. Zusätzlich soll eine Bestimmung der Chlorid- und der Natriumkonzentration stattfinden. Bevor allerdings die Probe gemessen werden kann muss jede Elektrode mittels 2-Punkt-Kalibrierung kalibriert werden.

Benötigte Geräte und Chemikalien:

- Ionenmeter pH/Ion 340i
- Ionenselektive Chlorid-Elektrode Cl 800 (Einstabmesskette)
- Ionenselektive Natrium-Elektrode (Zweistabmesskette)
- Ionenselektive Nitrat-Elektrode (Zweistabmesskette)
- Referenzelektrode
- Chlorid-Standardlösung ($c=10\text{g/l}$)
- Natrium-Standardlösung ($c=10\text{g/l}$)
- Verdünnte Nitrat-Standardlösungen aus Versuch 3.2 mit den Konzentrationen $c_{\text{N}_1}=5\text{ mg/l}$ und $c_{\text{N}_2}=15\text{ mg/l}$
- Bechergläser

4.3.2 Durchführung

1) Kalibrierung

Ionenselektive Elektroden altern und sind temperaturabhängig. Dabei verändert sich die Steilheit. Als Folge wird ein ungenauer Messwert angezeigt. Durch das Kalibrieren wird der aktuelle Wert für die Steilheit der Elektrode ermittelt und im Messgerät abgespeichert.

Deshalb wird möglichst vor jeder Messung neu kalibriert.

Das Ionenmeter pH/Ion 340i bietet mit der Funktion „Concal“ eine konventionelle Zweipunkt- oder Dreipunktkalibrierung mit 2 oder 3 frei wählbaren Standardlösungen. Die zu erwartende Konzentration bei der Messung bestimmt die Konzentration der Kalibrierstandards.

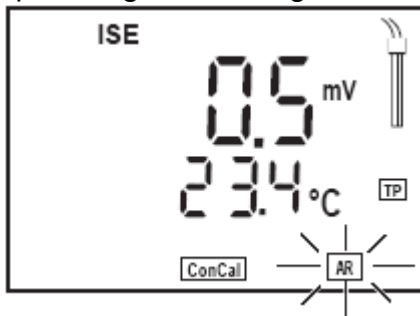
Nach dem Kalibrieren bewertet das Messgerät die Kalibrierung. Es wird dabei die Steilheit (in mV) bewertet. Bei einer Zweipunktkalibrierung wird die berechnete Steilheit auf den gesamten Messbereich der Messkette übertragen. Bei einer Dreipunktkalibrierung wird der gesamte Messbereich aufgeteilt in Messbereich I und II. Für die beiden Messbereiche gelten unterschiedliche Kalibrierwerte. Der Messwert der Standardlösung 2 trennt die beiden Messbereiche voneinander.

Für die Kalibrierung sind folgende Schritte durchzuführen:

- ISE-Elektrode und Referenzelektrode an das Messgerät anschließen.
- Einschalten des Ionenmeters.
- Gegebenenfalls Taste **<M>** so oft drücken, bis die Statusanzeige *ISE* erscheint.
- Standardlösungen bereithalten.
Taste **<CAL>** drücken. Im Display erscheint die zuletzt eingestellte Konzentration der ersten Standardlösung und die Anzeige *ConCal*.



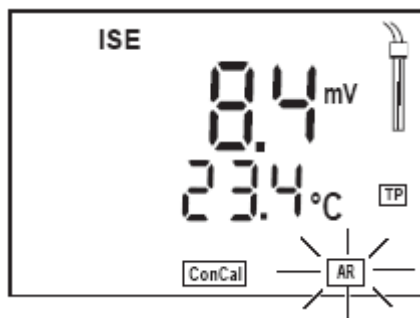
- Mit <▲> <▼> aktuelle Konzentration der ersten Standardlösung eingeben.
- ISE-Messkette und gegebenenfalls die Referenzelektrode in die erste Standardlösung tauchen.
- Taste <RUN/ENTER> drücken. Im Display erscheint die Messkettenspannung, die Anzeige AR blinkt.



- Sobald ein stabiler Wert erreicht ist, hört die AR-Anzeige zu blinken auf, es erscheint die zuletzt eingestellte Konzentration der zweiten Standardlösung.



- Mit <▲> <▼> aktuelle Konzentration der zweiten Standardlösung eingeben.
- ISE-Messkette und gegebenenfalls die Referenzelektrode gründlich mit entionisiertem Wasser spülen.
- ISE-Messkette und gegebenenfalls die Referenzelektrode in die zweite Standardlösung tauchen.
- Taste <RUN/ENTER> drücken. Im Display erscheint die Messkettenspannung, die Anzeige AR blinkt.



- Sobald ein stabiler Wert erreicht ist, hört die AR-Anzeige zu blinken auf. Es erscheint die Steilheit (mV) der Messkette nach der Zweipunktkalibrierung im

Display. Das Sensorsymbol zeigt die Bewertung der Zweipunktkalibrierung für den Messbereich I.



- Zurück zum Messmodus: Taste **<M>** drücken.

Nun ist das Gerät kann mit der entsprechenden Messung begonnen werden

2) Ionenkonzentrationen messen

- Die Konzentrationsmessung mittels Ionenselektiver Elektroden wird wie folgt durchgeführt:
- Ionenselektive Messkette und gegebenenfalls die Referenzelektrode in die Messlösung eintauchen.



- Die Funktion AutoRead (Driftkontrolle) prüft die Stabilität des Messsignals. Die Stabilität hat einen wesentlichen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Messwertes.

Bei identischen Messbedingungen gilt folgendes Kriterium:

Reproduzierbarkeit t	Einstellzeit
besser $\pm 0,05$ mV	> 30 Sekunden

- AutoRead -Funktion mit **<AR>** aktivieren. Der aktuelle Messwert wird eingefroren (Hold-Funktion).
- AutoRead mit **<RUN/ENTER>** starten. Die Anzeige **AR** blinkt, bis ein stabiler Messwert vorliegt. Dieser Messwert wird auf die Schnittstelle übertragen.
- Ggf. mit **<RUN/ENTER>** nächste AutoRead-Messung starten.
- AutoRead-Funktion beenden: Taste **<AR>** drücken.

4.3.3. Anmerkungen

Anmerkungen zur Nitratmessung:

Als Standardlösungen für die Kalibrierung der Nitrat-Elektrode werden die Standardlösungen, welche für das DEV-Verfahren hergestellt wurden, verwendet.

Anmerkungen zur Natriummessung:

Die Konzentration der Natrium-Standardlösung beträgt 10g/l. Deshalb müssen zwei Verdünnungen mit den Konzentrationen $c_{Na1}=50$ mg/l und $c_{Na2} = 200$ mg/l hergestellt werden.

	Benötigte Natrium-Standardlösung in ml	Benötigtes dest. Wasser in ml
$c_{Na1} = 50$ mg/l		
$c_{Na2} = 200$ mg/l		

Anmerkungen zur Chloridmessungen:

Die Konzentration der Chlorid-Standardlösung beträgt 10g/l. Deshalb müssen zwei Verdünnungen mit den Konzentrationen $c_{Cl1}=50$ mg/l und $c_{Cl2}=500$ mg/l hergestellt werden.

	Benötigte Chlorid-Standardlösung in ml	Benötigtes dest. Wasser in ml
$c_{Cl1} = 50$ mg/l		
$c_{Cl2} = 500$ mg/l		

1) Messung der Nitrat-Konzentration mittels Ionenselektiver Elektrode

Wassertemperatur in °C	
pH-Wert	
Steigung der Kalibrierkurve in mV	
Nitrat-Konzentration in mg/l	

2) Messung der Natrium-Konzentration mittels Ionenselektiver Elektrode

Die Konzentration der Natrium-Standardlösung beträgt 10g/l. Deshalb müssen 2 Verdünnungen mit den Konzentrationen $c_{N1}=10$ mg/l und $c_{N2}= 200$ mg/l.

	benötigte Natriumstammlsg. in ml	Benötigtes dest Wasser in ml
$c_{N1}= 10$ mg/l		
$c_{N2}=200$ mg/l		

Messergebnisse:

Wassertemperatur in °C	
pH-Wert	
Steigung der Kalibrierkurve in mV	
Natrium-Konzentration in mg/l	

3) Messung der Chlorid-Konzentration mittels Ionenselektiver Elektrode

Die Konzentration der Chlorid-Standardlösung beträgt 10g/l. Deshalb müssen 2 Verdünnungen mit den Konzentrationen $c_{N1}=50$ mg/l und $c_{N2}= 400$ mg/l.

	benötigte Natriumstammlsg. in ml	Benötigtes dest Wasser in ml
$c_{N1}= 50$ mg/l		
$c_{N2}=400$ mg/l		

Messergebnisse:

Wassertemperatur in °C	
pH-Wert	
Steigung der Kalibrierkurve in mV	
Chlorid-Konzentration in mg/l	

5. Auswertung Einzelionen

Messprotokoll „Allgemeine Wasserdaten“			
Wassertemperatur in °C		pH-Wert:	
5.1 Messergebnisse des DEV-Verfahrens			
Unbekannte Wasserprobe:			
Konzentration Nitrat-Stickstoff in mg/l :			
Konzentration an Nitrat in mg/l :			
Selbstmitgebrachte Wasserprobe			
Konzentration Nitrat-Stickstoff in mg/l :			
Konzentration an Nitrat in mg/l :			
5.2 Messergebnisse der Reaktionsküvetten tests			
Qualitätskontrolle:			
Reagenz R-1			
Sollkonzentration:		Toleranzbereich:	
Gemessene Konzentration in mg/l:			
Differenz zur gemessenen Sollkonzentration:			
Reagenz R-2			
Sollkonzentration:		Toleranzbereich:	
Gemessene Konzentration A in mg/l:			
Gemessene Konzentration B in mg/l:			
Konzentration C = B – A in mg/l:			
Differenz der gemessenen Konzentration zur Sollkonzentration:			
Messung Einzelionen:			
Ammonium-Konzentration in mg/l:			
Calcium-Konzentration in mg/l:			
Chlorid-Konzentration in mg/l:			
Eisen-Konzentration in mg/l:			
Gesamt-Stickstoff-Konzentration in mg/l:			
Kalium-Konzentration in mg/l:			
Nitrat-Konzentration in mg/l:			
Nitrit-Konzentration in mg/l:			
Phosphat-Konzentration in mg/l:			
Sulfat-Konzentration in mg/l:			
5.3 Messung mit ionenselektiven Elektroden			
Messergebnisse Nitrat-Elektrode:			
Steigung der Kalibrierkurve in mV:			
Nitrat-Konzentration in mg/l:			
Messergebnisse Natrium-Elektrode:			
Steigung der Kalibrierkurve in mV:			
Natrium-Konzentration in mg/l:			
Messergebnisse Chlorid-Elektrode:			
Steigung der Kalibrierkurve in mV:			
Chlorid-Konzentration in mg/l:			

5.1. Diskussion der „Allgemeinen Wasserdaten“

Die Auswertung soll eine allgemeine Aussage zur Wassergüte unter Berücksichtigung der Messwerte im Vergleich zu Literaturangaben geben. Außerdem soll insbesondere die Nitrat-Messung betrachtet werden und eventuell unterschiedliche Ergebnisse zwischen den verschiedenen Messverfahren diskutiert werden.

Aussage über Gewässergüte:

Diskussion der verschiedenen Verfahren zur Nitratmessung:
