

Hydrochemie und Tracermethoden

Markus Weiler

Tracer Signal

- Künstliche Tracer (Artificial Tracer)

„Wissenschaftliches Experiment“

→ Punkt, Linien-, Flächenauftrag
→ Puls, Kontinuierliche, Dirac'sche Einspeisung

„Anthropogenic“ Exp.

→ Immissionen (^3H ..)
→ Boden Immissionen (Dünger)

- Natürliche Tracer (Environmental Tracer)

Isotope

→ Herkunftsraum
→ Zeit (Verweilzeit, Altersdatierung)

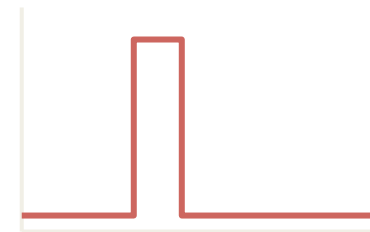
Geogene

→ Konservative
→ Reaktiv

„Wissenschaftliches Experiment“

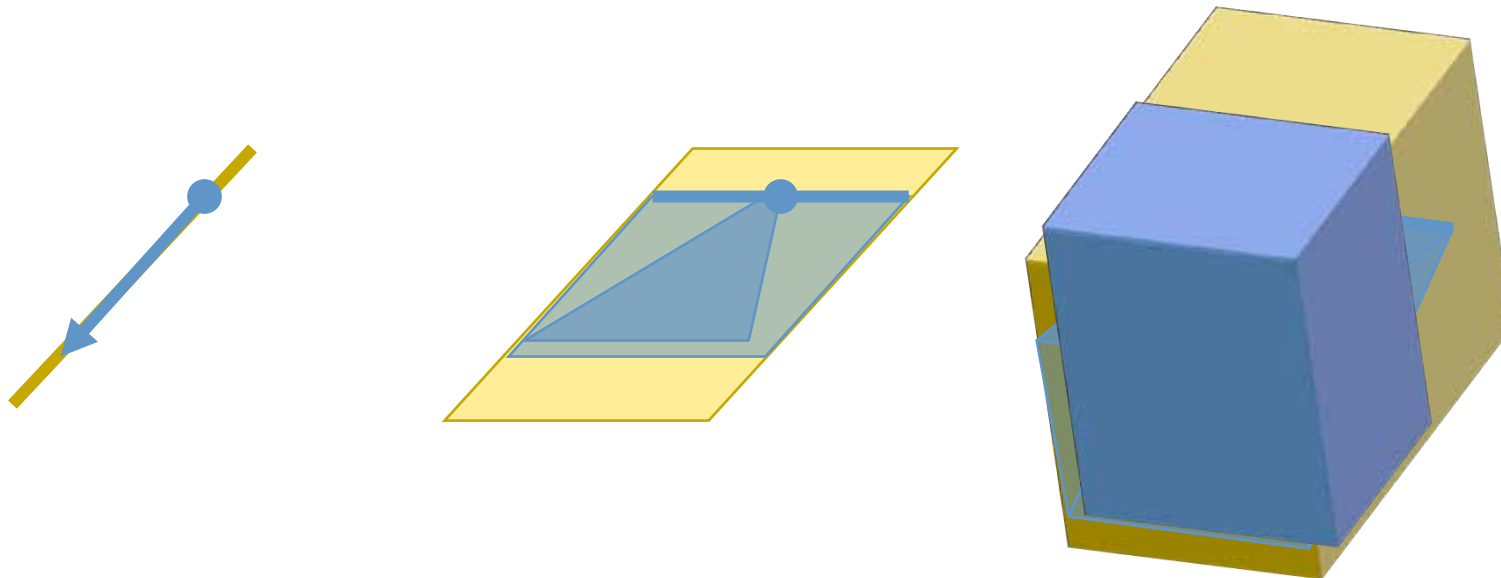
- Input Signal generieren
- Die Signalform hängt ab von:
 - Modell
 - Möglichkeiten
 - Kosten
- Typische Signalformen sind:
 - Puls (Dirac or rectangular)

– Step



„Wissenschaftliches Experiment“

- Systemdimension und Einspeisung
 - Punkt (1-D system, e.g. Gerinne, Bodensäule)
 - Linie (2-D system, e.g. Hang)
 - Fläche (3-D system, e.g. Boden, EZG)



“Der” Tracer in Wiss. Exp.

- **Konservativer** Tracer = Verhält sich wie das Wassermolekül
 - chemische / biologische Stabilität
 - Kein Abbau (Licht, Temperatur,..)
 - Keine Sorption
- Zusätzliche Anforderungen für einen **idealen** Tracer :
 - Geringe Nachweisgrenze (chemische Analyse oder Sichtbarkeit)
 - Geringe Toxizität und Umweltbelastung
 - Keine Hintergrundkonzentration (wenn, dann gering und konstant)
 - Nicht sensitiv für Änderungen der Wasserchemie (pH, Redox, ionic strength,..)
 - Gute Wasserlöslichkeit
 - Billig

Es gibt keinen idealen Tracer !!

Künstliche Tracer: Typen

radioaktive

Tritium ^3H
Natrium-24 ^{24}Na
Chrom-51 ^{51}Cr
Kobalt-58 ^{58}Co
Bromid-82 ^{82}Br
Iod-131 ^{131}I
Gold-198 ^{198}Au

aktivierbare

Bromid
Indium
Mangan
Lanthan
Dysprosium

inaktive

lösliche Stoffe

Salze

$\text{Na}^+ \text{Cl}^-$
 $\text{K}^+ \text{Cl}^-$
 $\text{Li}^+ \text{Cl}^-$
 HBO_2

Fluoreszenztracer

Uranin
Eosin
Amidorhodamin
Rhodamin
Naphtionat
Pyranin
Tinopal
Flavin

Triftkörper

Lycopodium Sporen
Fluoreszierende Partikel
Bakterien
Viren
Phagen

spezielle Tracer

magnetische Tracer

Farbtracer

Brilliant Bue FCF

Tracer die oft benutzt werden

- Temperatur
 - Seit einigen Jahren durch verbesserte Sensoren
- Isotope (= natürliche Tracer, Anreicherung!)
- Anorganische Ionen (“Salze”)
- Fluoreszierende Tracer
- Farbtracer
- Microsphären, Colloide, Sporen
 - Für Transport von Mikroorganismen

Details in : Flury and Wai, 2003, Reviews of Geophysics, 41,1

Inhalt

- Einführung
- Künstliche Tracer
 - Grundlagen
 - **Fluoreszenzfarbstoffe**
 - Salze
 - Anwendungen und Versuchsdurchführung
- Beispiele und Auswertungen

Warum Fluoreszenztracer ?

- Vorteile
 - relativ einfache Handhabung
 - relativ „einfache“ Analytik
 - hohe Nachweisbarkeit
 - lineare Eichkurve im wichtigsten Messbereich
 - toxikologisch unbedenklich (mit Ausnahmen)

- Nachteile
 - Grosse Moleküle
 - Sorption und Zerfall
 - Komplexe chemische Interaktionen
 - pH-Abhängig
 - Komplexbildung
 - Zerfall



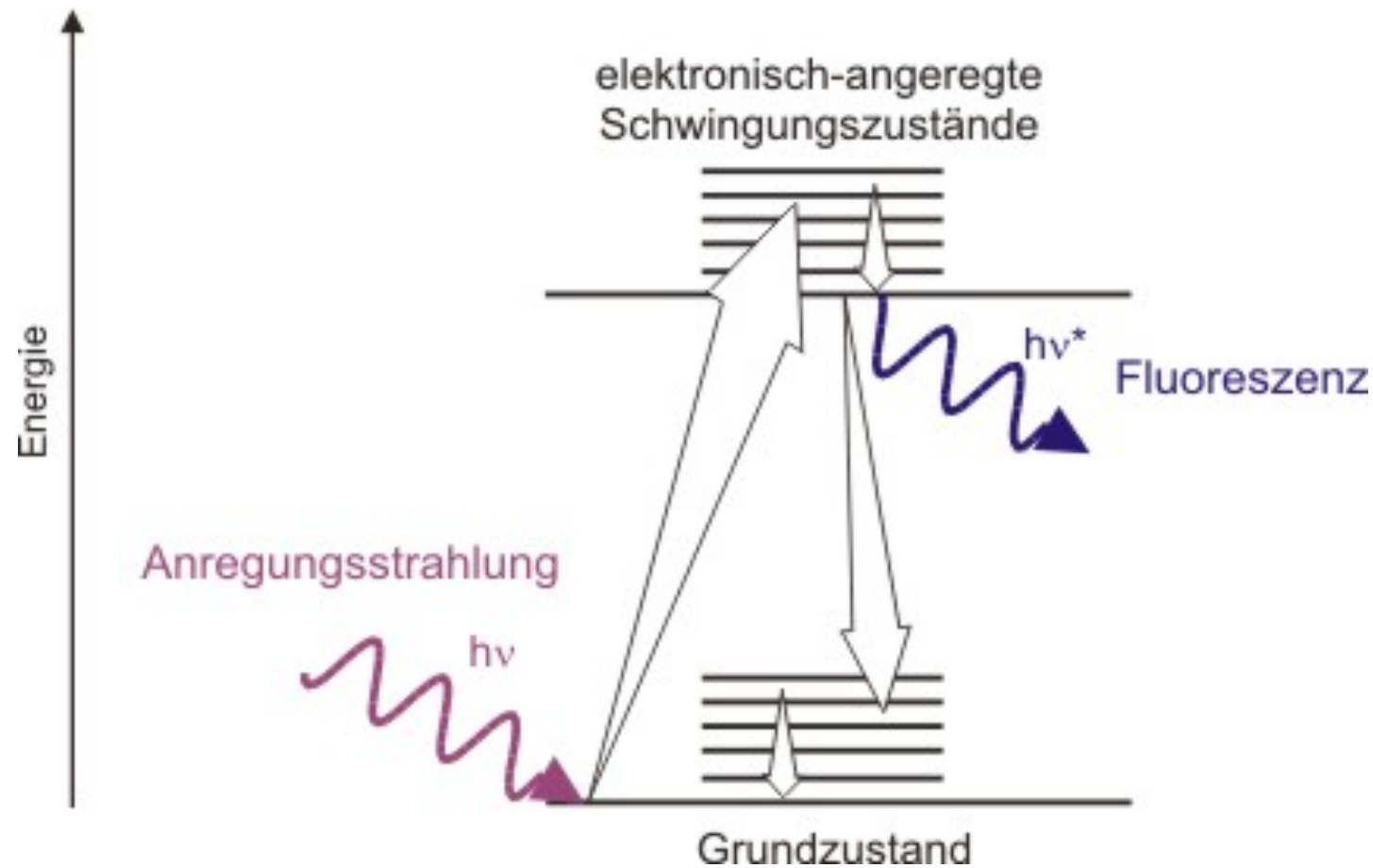
Fluoreszenzstoffe

- Vielzahl von fluoreszierenden Stoffen:
 - Merbromin (bek. Desinfektionsmittel, rot)
 - Riboflavin (Vitamin B2)
 - Imidazolin (Nasentropfen)
 - Chinin
 - Malvin (Wein)
- aber: meiste sind zu teuer, kaum wasserlöslich, toxisch → nur wenige hydrologische Tracer

Prinzip

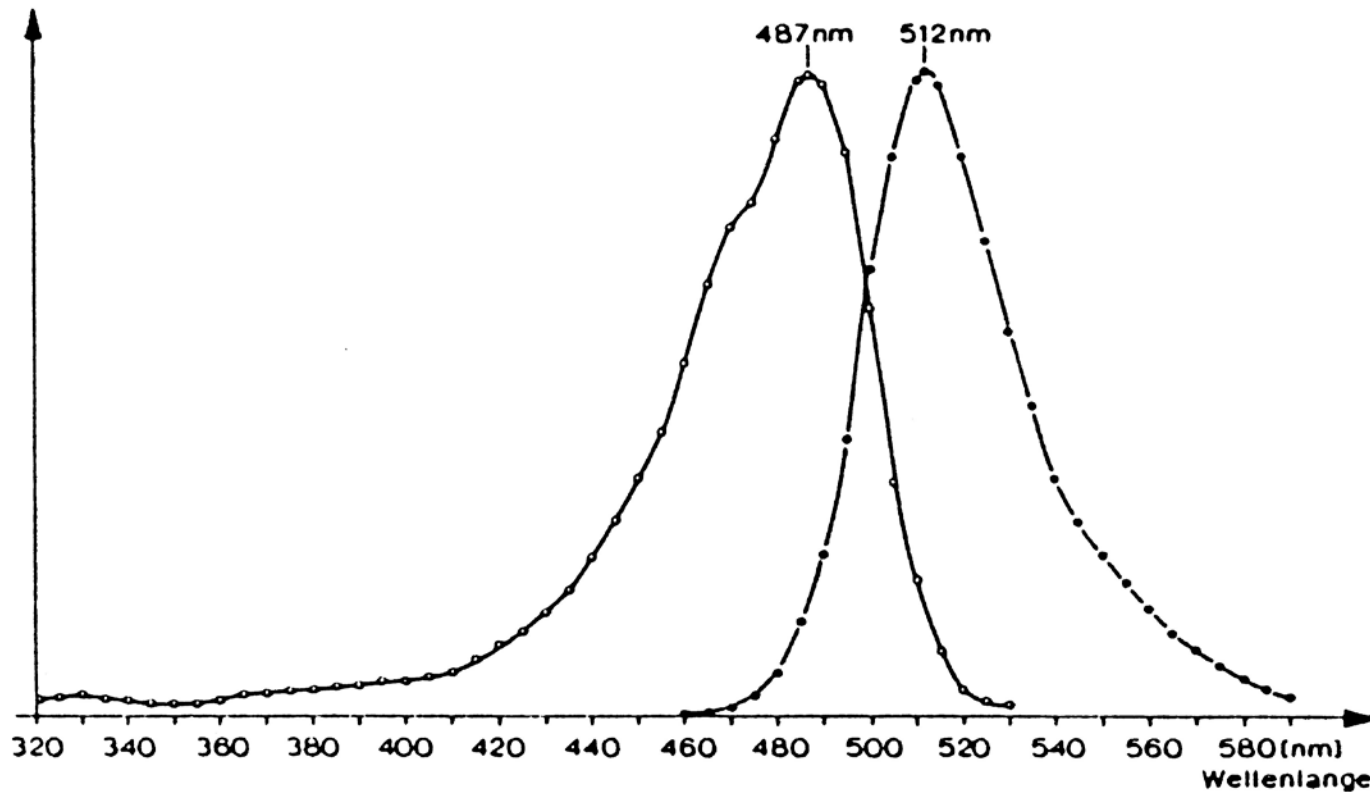
- Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge durch das Fluoreszenzmolekül und Emission von Licht einer grösseren Wellenlänge
- Jeder Fluoreszenzstoff besitzt ein spezifisches
 - Excitations- (Anregungs-) Spektrum die Fluoreszenz bewirkt und
 - Emissions- (Fluoreszenz-) Spektrum

Prinzip



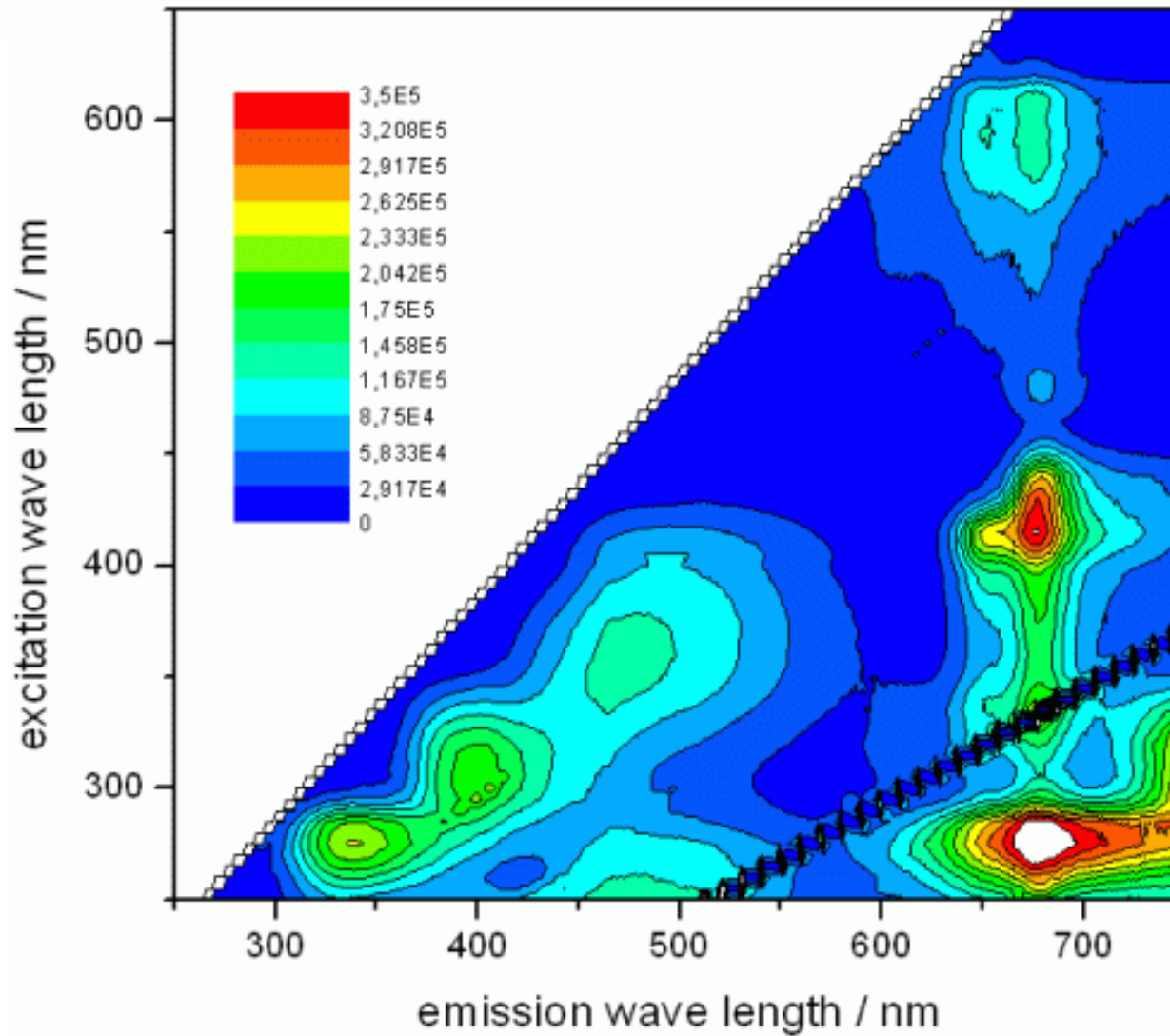
Excitations- und Emissionsspektrum

Absorption bzw
Fluoreszenz in
willkürlichen
Einheiten



Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum von Uranin in wässriger Lösung.

Fluoreszenzspektrum





Prinzip der Fluoreszenzmessung

Charakteristische Absorptionswellenlänge für einen gegebenen Stoff: λ_a

Simultane Emission: λ_e , Es gilt: $\lambda_a < \lambda_e$

$$I_e = I_0 * E * C * \phi_f * d_1$$

I_e = Intensität des Emissionslichtes

I_0 = Intensität des Excitationslichtes

E = Extinktionskoeffizient bei Wellenlänge λ_a

C = Tracerkonzentration

ϕ_f = Quantenausbeute Tracer

d_1 = Schichtdicke

$I_e = f$ linear (C) bei konstanter Anregung

Messverfahren

Art	Verfahren	Resultat
visuell	kolorimetrisch	qualitativ/ halbquantitativ
optische Fluorometer	elektrisch	quantitativ reproduzierbar

Filterfluorometer

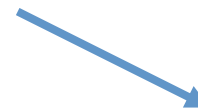
fester Lampenfiltersatz



1 Fluoreszenztracer

Spektralfluorometer

verstellbare Monochromatoren



gleichzeitig mehrere Fluoreszenztracer

Lichtleiter

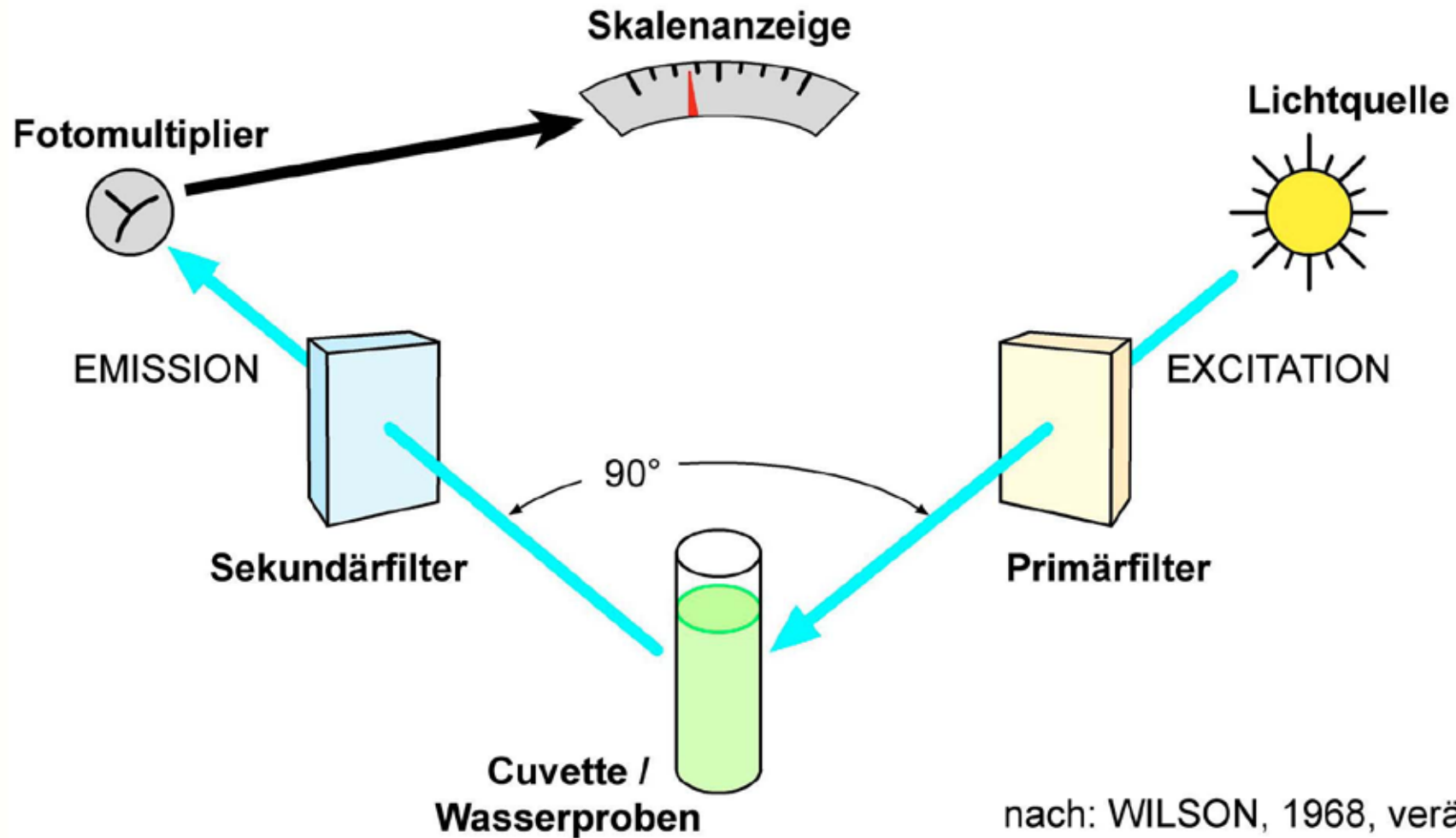
Prinzip Filterfluorometer
aber mehrere Kanäle möglich



Messtechnik

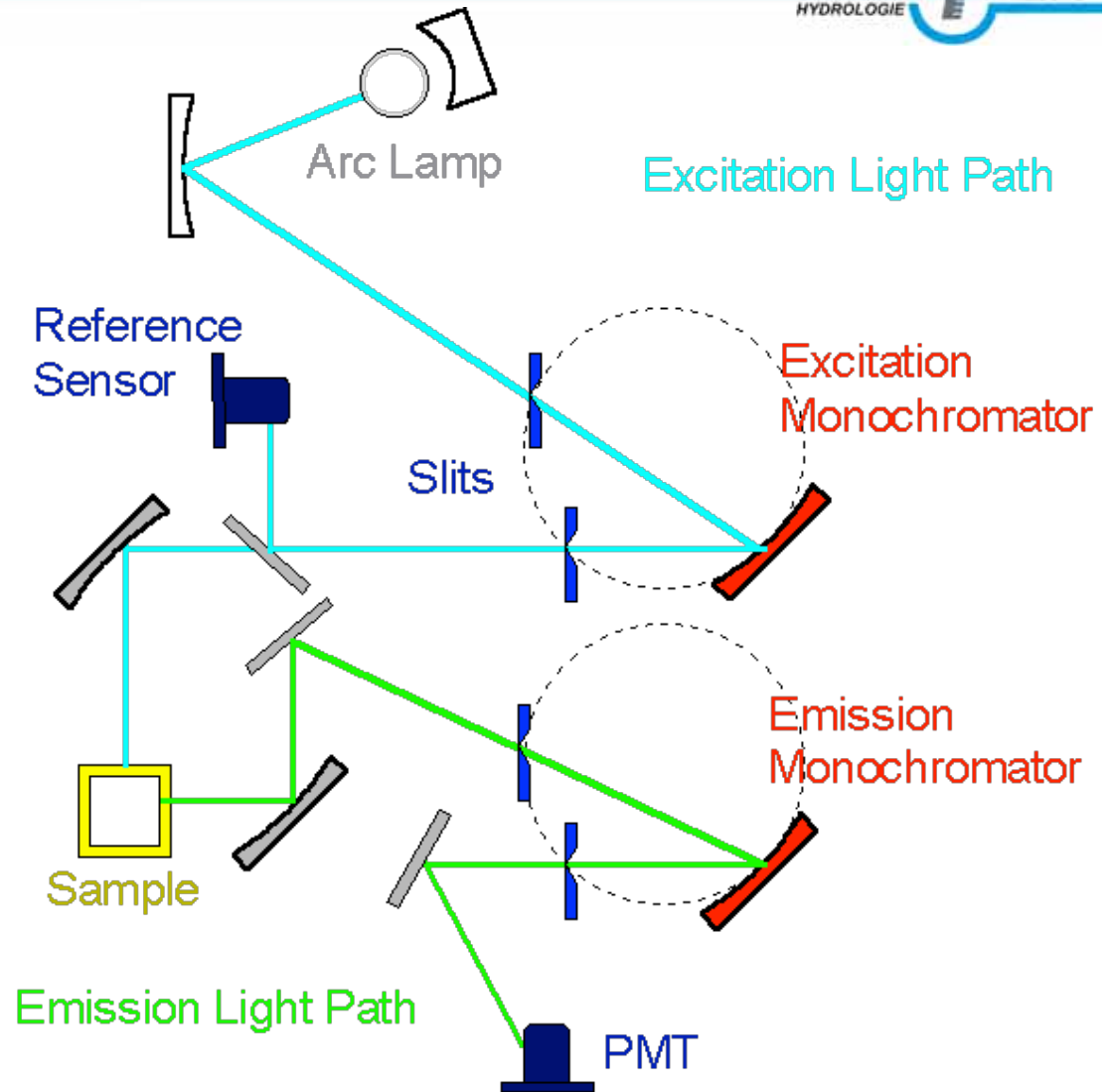
Technik	Messverfahren	Resultat	Nachweisgrenze für Uranin (ppb)
visuell	-	qualitativ	ca. 50 ppb
Quarzlampe/ UV-Lampe	kolorimetrisch	qualitativ	ca. 5 ppb
Fluoroskop	kolorimetrisch	halb- quantitativ	ca. 1 ppb
Spektralfotometer	fotometrisch	quantitativ	0.5 ppb
Optische Fluorometer	fluorometrisch	quantitativ	0.005 ppb
Lichtleiter	optisch	quantitativ	0.005 ppb

Messprinzip Filterfluorometer



Fluoreszenzspektrometer - Prinzip

- xenon arc lamp
- excitation monochromator (splits the light up into its rainbow colors. A slit allows only a narrow band of light to pass)
- sample
- emission monochromator
- photomultiplier tube measures intensity

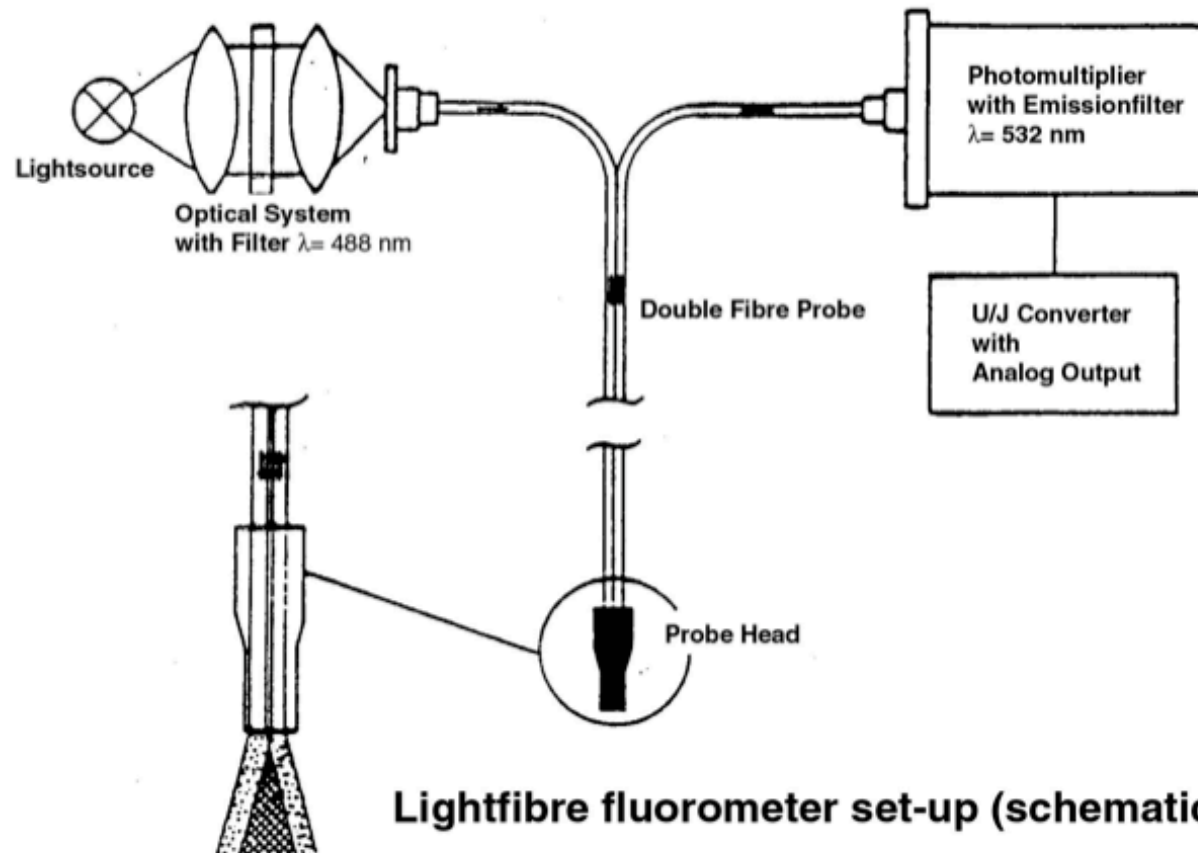


Fluoreszenzspektrometer Perkin Elmer LS50B



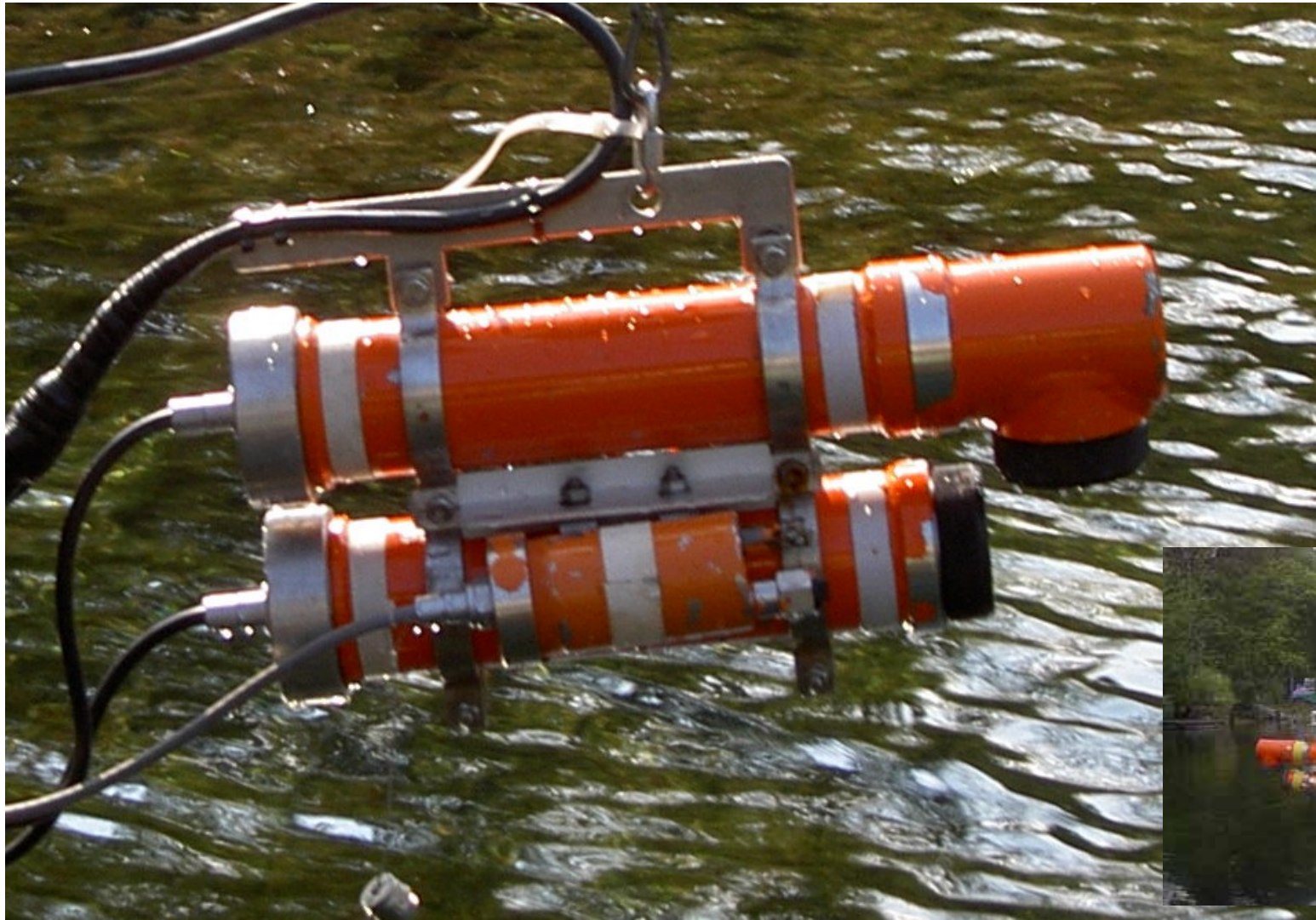
Lichtleiterfluorometer

- Gotschy LLF-M
- Filterfluorometer – 1-6 Kanäle
- Messintervall und 14000 Messungen

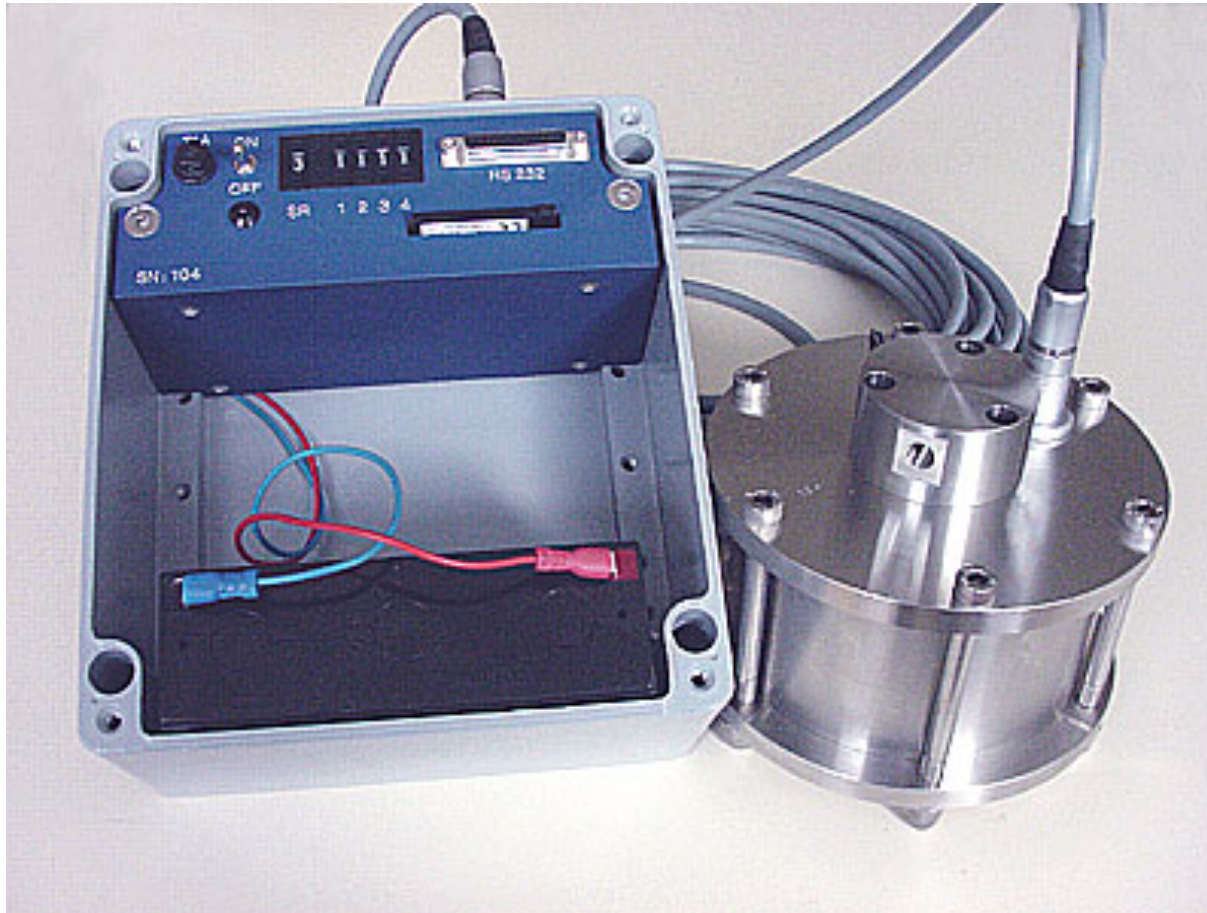


Lightfibre fluorometer set-up (schematically)

Variosens: Filterfluorometer



Filterfluorometer GGUN30



Anwendung: direktes Untertauchen in Flüsse (0-10 m) und Quellen oder als Labor-Fluorometer für schnelle Beprobungen.

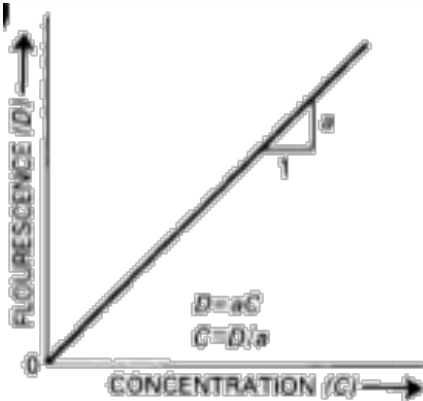
Ebenso nutzbar mit Schnellverschlusskupplung und 6 mm Röhrchen. Bis zu 4 Lichtquellen decken den gesamten sichtbaren Spektralbereich ab.

CYCLOPS-7 – Turner Design

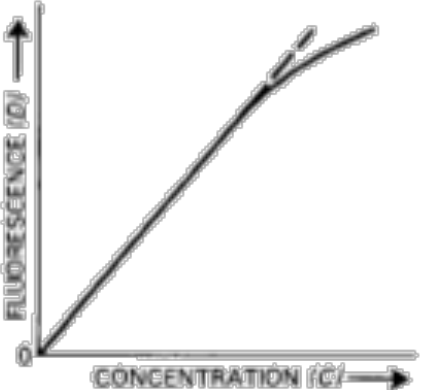
- Filterfluorometer
 - Filter nicht wechselbar, LEDs
 - Einfache Handhabung mit Datenlogger



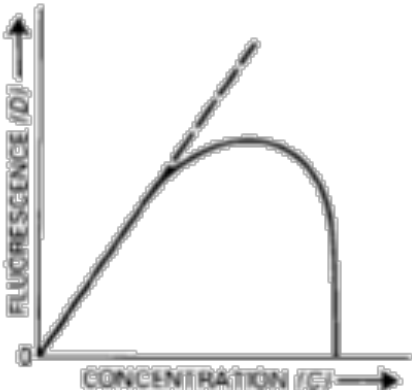
Kalibrierung– Fluorometer



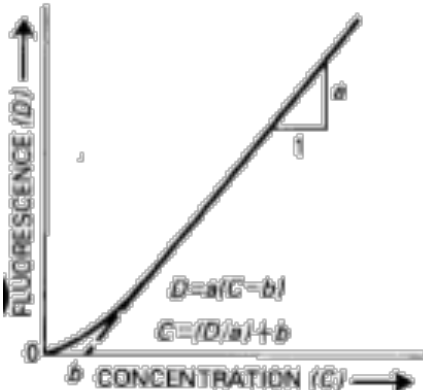
A. Linear through origin (0)
Theoretical and most observed. Defined by one point, but several points should be used.



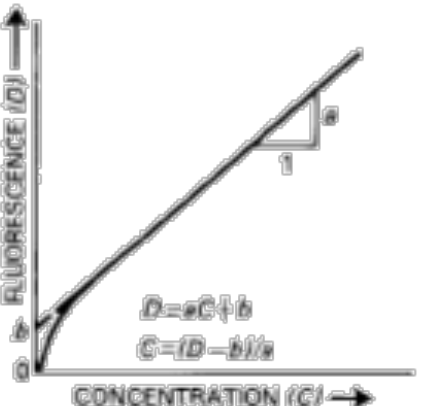
B. Nonlinear at high concentrations.
Caused by mild concentration quenching; concentrations in the nonlinear range should be diluted.



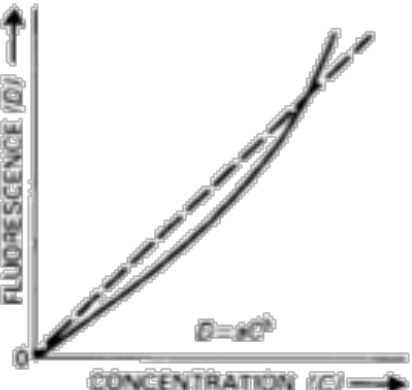
C. Nonlinear die off.
Caused by severe concentration quenching or by overload on photomultiplier tube; samples should be diluted.



D. Linear except near base; apparent C-axis intercept.
Occasionally observed.



E. Linear except near base; apparent D-axis intercept.
Rare; b usually small.



F. Completely nonlinear.
Rare; difference from linear may or may not be significant. Fluorometer may require adjustment.

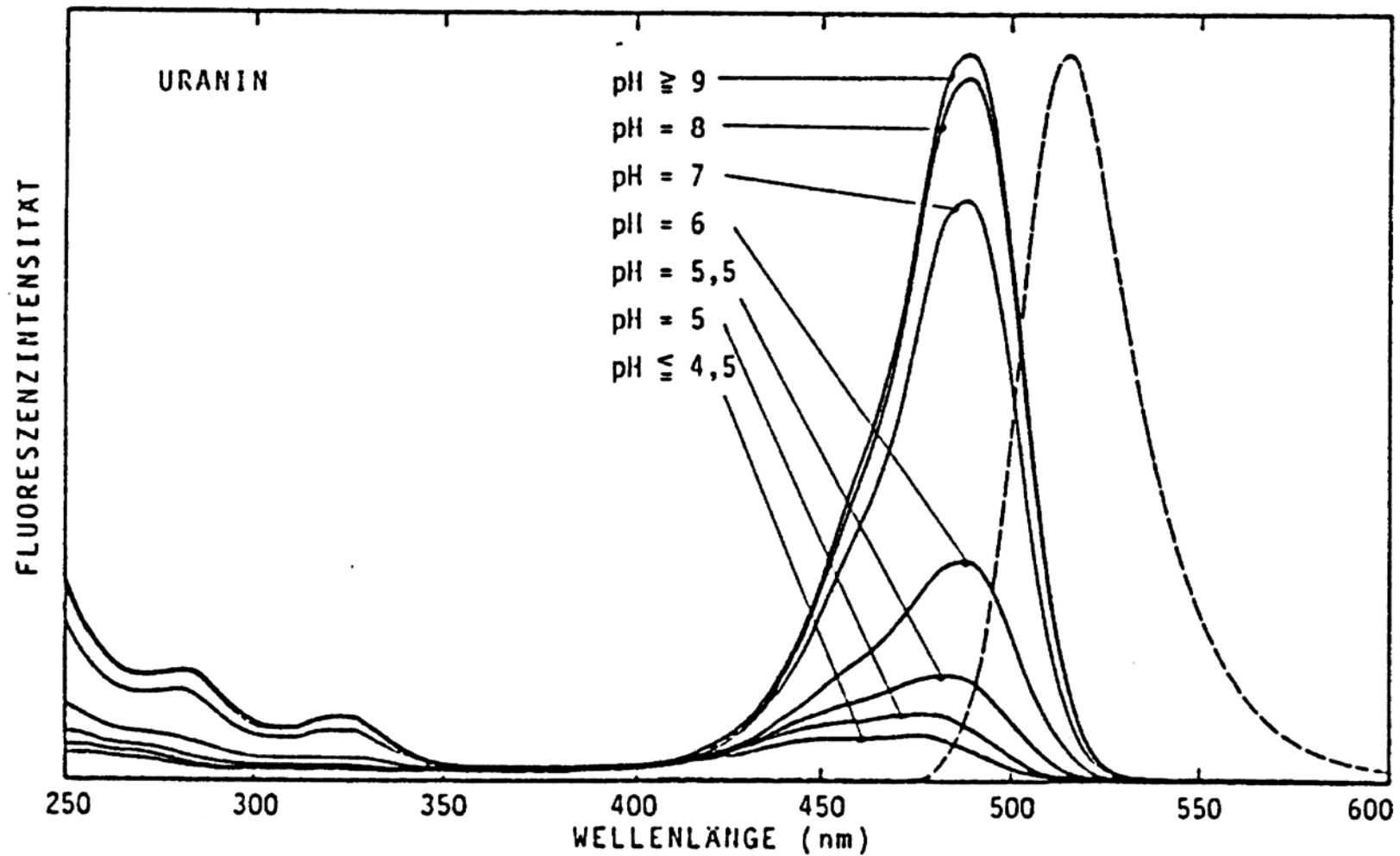
Die wichtigsten Fluoreszenztracer

- Naphtionat
- Pyranin
- Uranin oder Fluorescein
- Eosin
- Sulphorhodamine B
- Rhodamine B
- Rhodamine WT
- Amino G Acid

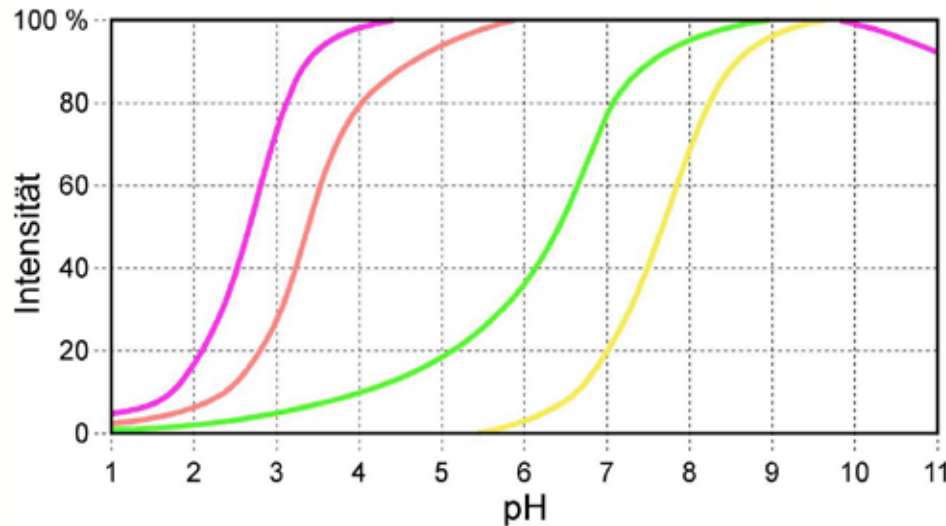
Die wichtigsten Eigenschaften

- pH Abhängigkeit
- Lichtempfindlichkeit
- Temperaturabhängigkeit
- Sorption

pH-Abhängigkeit: Uranin



pH - Abhängigkeit

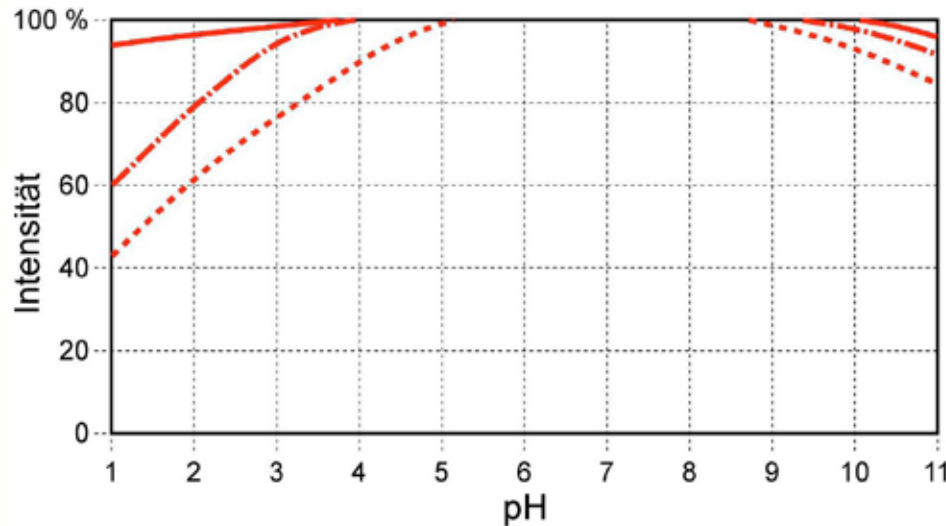


pH-Abhängigkeit ausgewählter Fluoreszenzstoffe

- Pyranin
- Uranin
- Eosin
- Natrium-Naphtionat

- stark im Bereiche natürlicher, saurer Wässer: Uranin, Pyranin

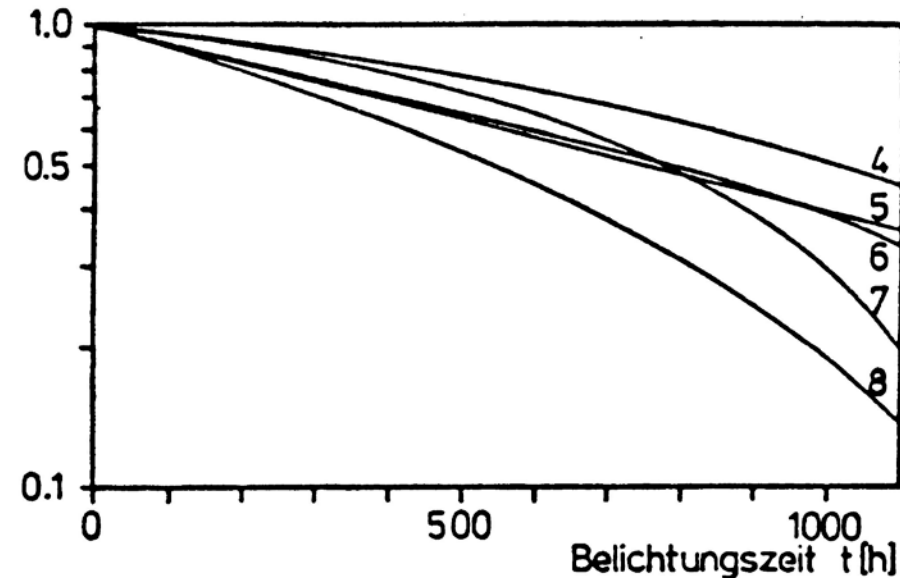
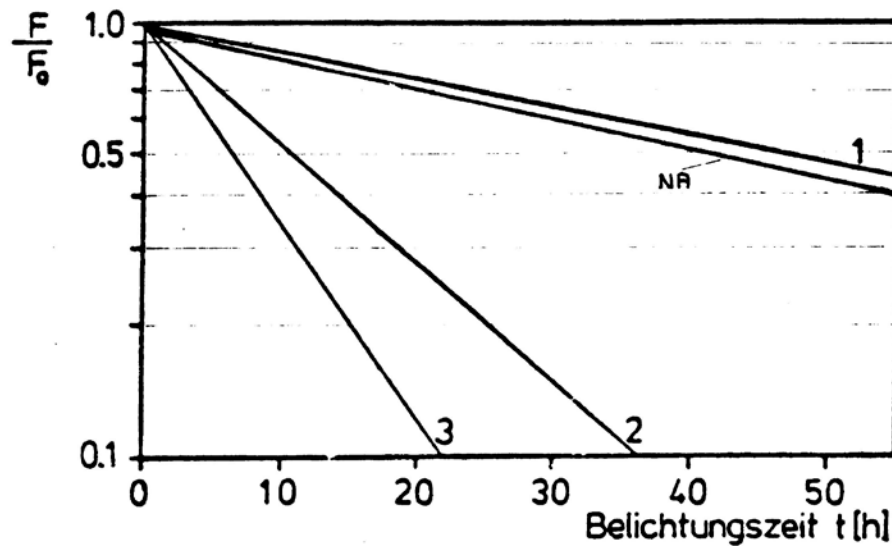
- stark: aber nur im Bereich pH < 5,5: Eosin und Naphtionat



- Amidorhodamin G
- Rhodamin B
- Rhodamin WT

- wenig: die Rhodamine und optische Aufheller

Photochemischer Effekt



Darstellung der Abnahme der Fluoreszenzintensität von Fluoreszenzfarbstofflösungen (handelsübliche Qualität der Farbstoffe, bezogen von Fa. Brauns-Heitmann, Bad Aibling) in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Die Startkonzentrationen betragen 10^{-7} bis 10^{-9} g/ml.

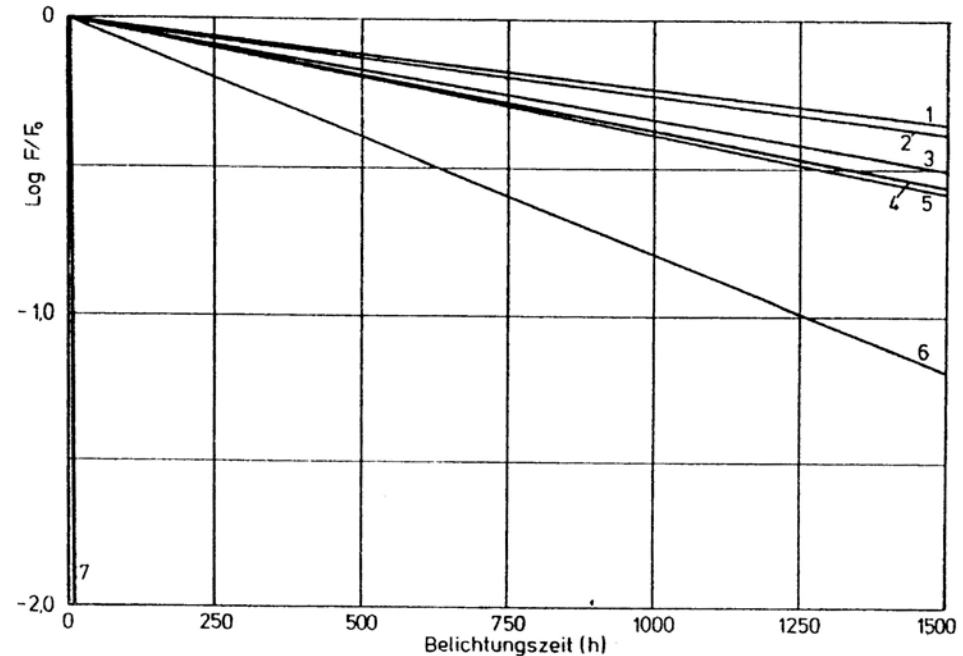
1 Pyranin, 2 Uranin, 3 Eosin, 4 Rhodamin WT, 5 Rhodamin FB, 6 Sulforhodamin B extra, 7 Brillantsulfoflavin FF, 8 Amidorhodamin G extra.

Photochemischer Effekt

Photolyse = Reaktion 1. Ordnung

$$I = I_0 \cdot e^{-kt}$$

I = Fluoreszenz nach Bestrahlungszeit t
I₀ = Fluoreszenz zur Bestrahlungszeit t=0
k = Degradationskoeffizient
t = Bestrahlungszeit



Abnahme des Fluoreszenzvermögens von wässrigen Lösungen ausgewählter Farbstoffe bei Belichtung mit künstlichem Tageslicht (Lösungsmittel: destilliertes Wasser).

Lösungen: 1 Rhodamin WT 5 Amidorhodamin G
2 Brillantsulfoflavin FF 6 Rhodamin 6G
3 Sulforhodamin B 7 Eosin
4 Rhodamin .B

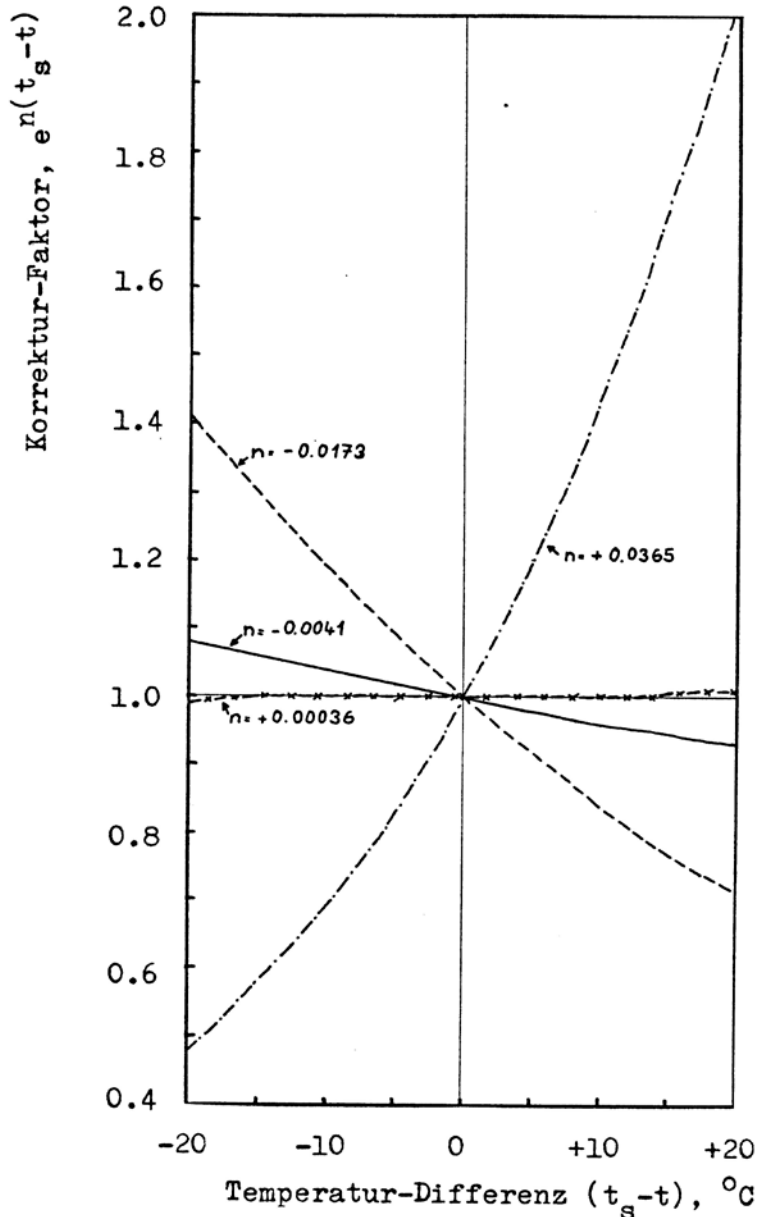


Photochemischer Effekt

Fluoreszenztracer	gemessene Halbwertszeit (h)*	T _{1/2} Farbstoff T _{1/2} Uranin
Eosin	6	0,5
Uranin	11	1
Na-Naphthionate (NA)	-	3,7
Pyranin	47	4,3
Rhodamin 6G	375	34
Amidorhodamin G extra	-	~50
Amidorhodamin G	770	70
Rhodamin B	780	71
Rhodamin FB	-	~69
Sulforhodamin B extra	-	~71
Sulforhodamin B	820	75
Brillantsulfoflavin FF	1200	109
Rhodamin WT	1300	118

* Beleuchtungsstärke 2000±100 lx (Tageslichtspektrum)
nach: gsf-Jahresbericht (1978/1979) und WERNL (1985)

Temperaturabhängigkeit



- kein Problem im Labor:
Messung von Eichlösungen
und Proben bei
Labortemperatur 20°C
- ev. Probleme bei in situ-
Messungen

Temperatur-Korrektionskurve für

- Uranin (= SRG)
- · - · - Tinopal
- - - Rhodamin
- * * * * Eosin

$$F_s = F e^{n(t_s-t)}$$

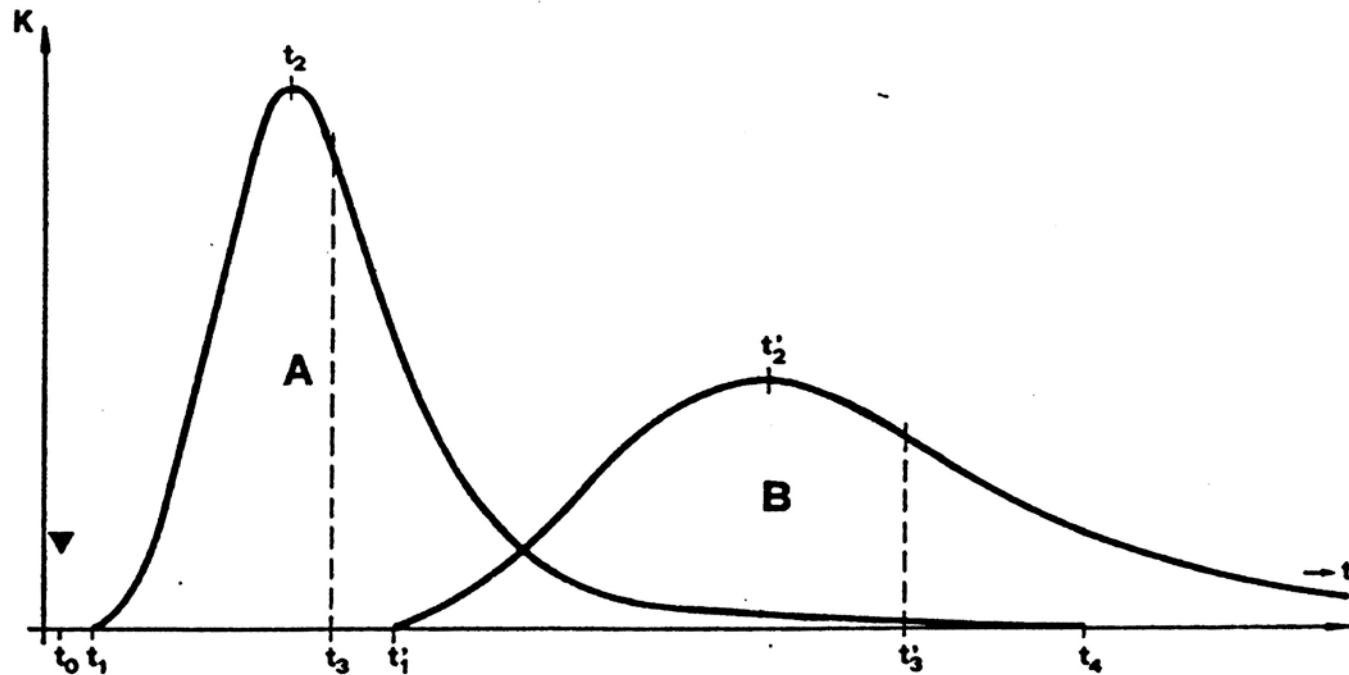
F_s = Fluoreszenz bei Standard-Temp. t_s
 F = Fluoreszenz bei Proben-Temp. t
 $t_s = 20^\circ \text{C}$

(nach STAMPFLI aus LEIBUNDGUT 1978)

Sorption

- An der Oberfläche von Feststoffen sind die Bindungen der Atome oder Moleküle nicht so abgesättigt wie im Inneren. Zur Vervollständigung der Koordinationssphäre können daher Fremdmoleküle aus der Lösung oder Gasphase an der Oberfläche angelagert werden.
- Alle Adsorptions- und Desorptionsprozesse der Wasserinhaltsstoffe an der Matrix (inkl. Ionenaustausch) sind wichtig
- Es gibt reversible und irreversible Sorption (irreversible = „echte“ Sorption oder Abbau)

Adsorption und Tracerdurchgangskurve



Aus: LEIBINDGUT 1981

Schematisch dargestellt:

A: Durchgangskurve bei fehlender Adsorption, nur Dispersion wirksam.

B: Deformierte Durchgangskurve bei zeitlich beschränkter Adsorption des Tracers im Substrat (reversible Sorption) mit später vollständiger

Ausbringung, Fläche $B = A$. Bei irreversibler Adsorption wird $B < A$.

Messung der Sorption mit Batchversuchen

Verteilungskoeffizient (K_d) aus Batch-Versuchen

$$K_d = \frac{V \cdot C_0}{m \cdot C_1} [cm^3 / g]$$

C_0 : Ausgangskonzentration (g/cm^3)

C_1 : Restkonzentration des Stoffs in der Lösung [g/cm^3]

V: Substratvolumen

m: Trockengewicht

Ausführung:

100g Substrat + 250ml Tracerlösung in 1l Glasflasche

Schüttelmaschine 24h (140 Hübe/min)

Zusätzlich Flascheninhalt mehrmals ganz durchwirbeln

Lösung vor der Messung zentrifugieren

Schüttel- (Batch-) Versuche in Sand

	Anfangskonzentration [mg/m ³]	Adsorption [%]	Verteilungskoeffizient K _d [cm ³ /g]
Naphthionat	10	0	0
	100	0	0
Pyranin	10	0,5	0,025
	100	9	0,25
Uranin	10	0	0
	100	0	0
Eosin	10	0	0
	100	1	0,025
Sulphorhodamin G extra	10	33	1,23
	100	27	0,92
Rhodamin B extra	10	69	5,56
	100	65,5	4,75

LEIBUNDGUT und WERNLI, 1987

Retardationsfaktor R_D aus Säulenversuchen

$$R_D = \frac{v_a}{v_t}$$

mit: R_D = Retardationsfaktor
 v_a = mittl. Durchflussgeschwindigkeit
des idealen Tracers
 v_t = mittl. Durchflussgeschwindigkeit
des untersuchten Markierstoffes

Zwischen Verteilungskoeffizient K_d und Retardationsfaktor R_D besteht folgender Zusammenhang:

$$R_D = 1 + \frac{\tau}{n} \cdot K_d$$

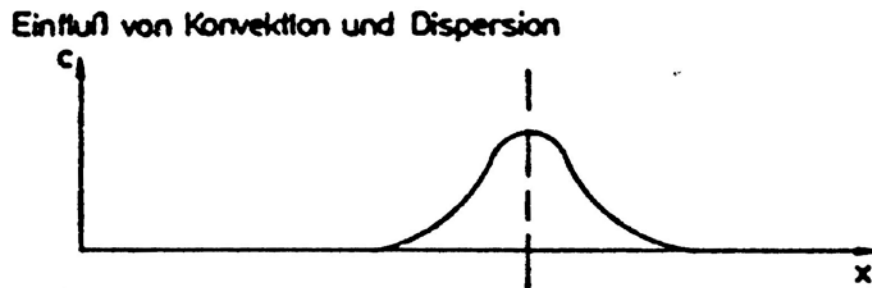
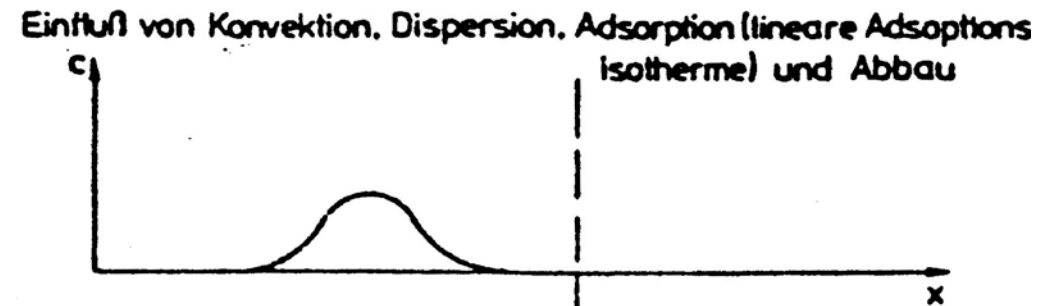
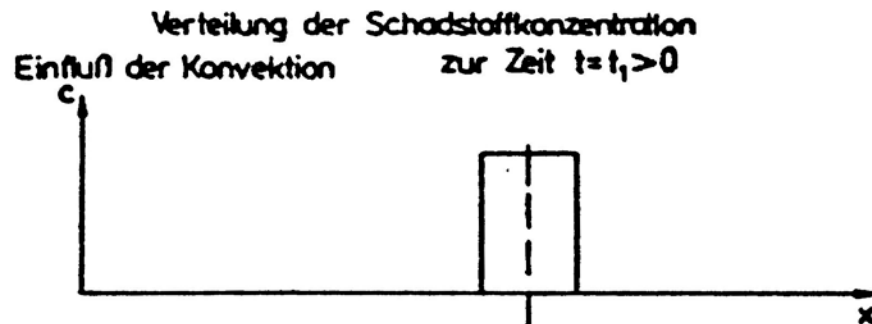
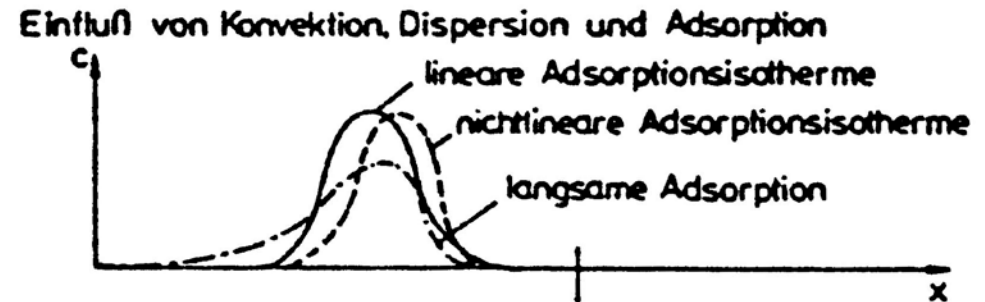
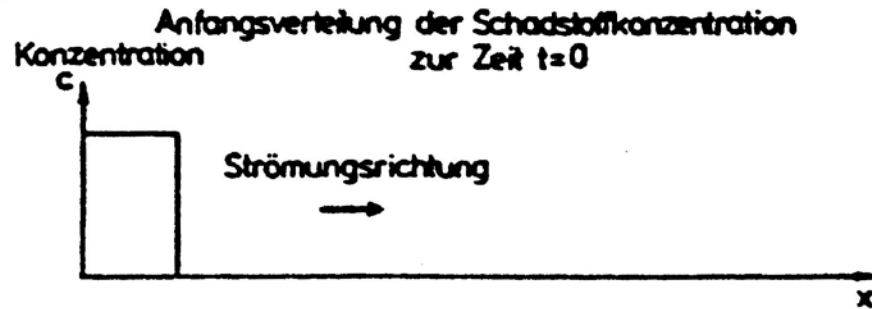
mit: R_D = Retardationsfaktor
 K_d = Verteilungskoeffizient
 τ = Trockenraumdichte des
Lockergesteins
 n = totale Porosität des
Lockergesteins

Deuterium und Uranin im Säulenversuch



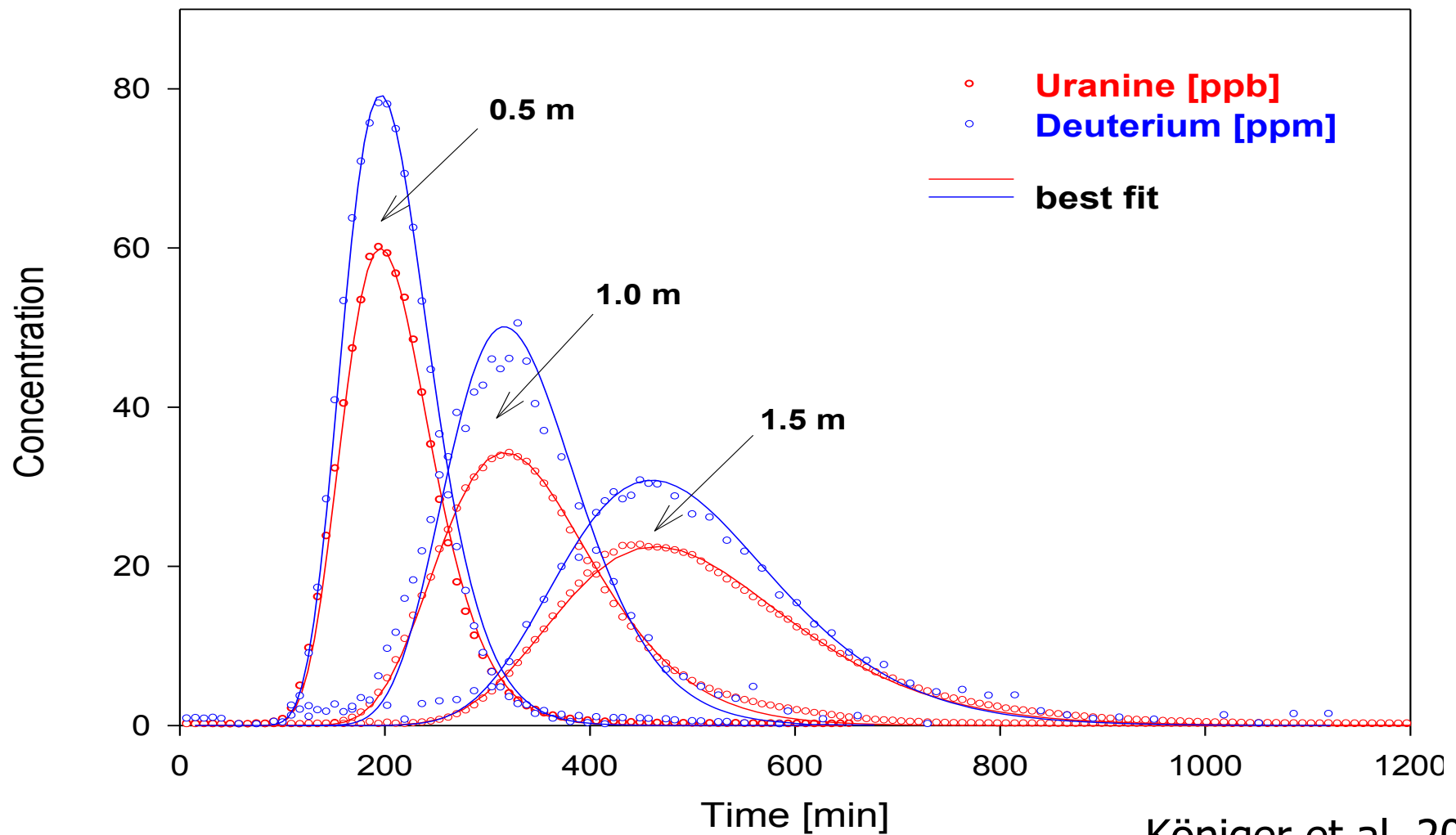
Bild: M. Geiges

Wirkung der Adsorption beim Tracertransport



Kinzelbach 1983

Anpassung des Dispersionsmodells



Königer et al, 2003

Verteilungskoeffizienten und Retardationsfaktoren für verschiedene Tracer und Substrate

$$K_d = \frac{V \cdot C_0}{m \cdot C_1} [cm^3 / g]$$

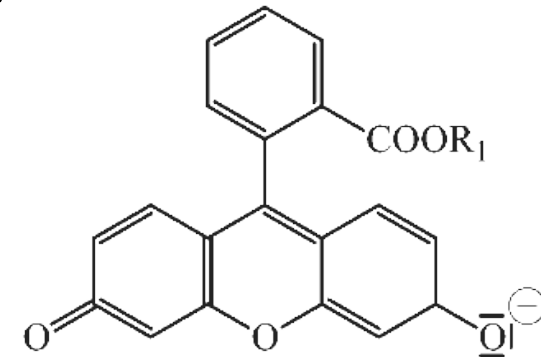
$$R_D = \frac{v_a}{v_t}$$

Tracer	Konz. Ausgangslösung (mg/m ³)		Konz. Gleichgewichtslösung c ₁	Substrat	K _d (cm ³ /g)	R _D	
	c ₀	c ₀ *					
RBE	1	0,68	0,17	Zweiglimmergneis Trockengewicht m = 16131 g	2,69	10,1	
	10	6,81	1,92		2,31	8,8	
	80	54,52	16,98		2,01	7,8	
	100	68,10	26,23		1,45	5,9	
	1000	681,00	462,90		0,43	2,5	
ARG	30	20,44	13,17		0,50	2,7	
	80	54,51	38,30		0,38	2,3	
E	90	61,30	62,70		0	1,0	
UR	10	6,81	7,08		0	1,0	
RBE	80000	56700,00	4420,00		Molassesandstein m = 17168 g	9,71	40,3
ARG	30000	21300,00	2900,00			5,21	22,1
	80000	56700,00	15400,00			2,20	9,9
E	90	63,8	49,4			0,24	1,9
UR	10	7,09	7,20			0	1,0
RBE	80	75,50	50,10		Kalkstein m = 19437 g	0,28	2,4
ARG	30	28,30	25,40	0,06		1,3	
E	90	84,90	82,20	0,02		1,1	
UR	10	9,44	9,40	0		1,0	

Die wichtigsten Fluoreszenztracer

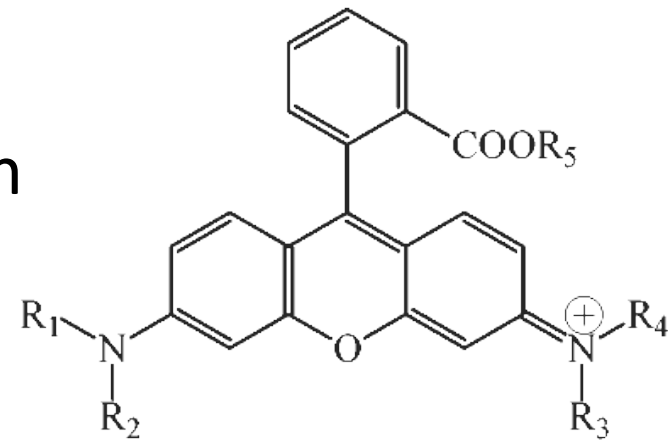
Uranin /Fluorescein

- Im Wasser dissoziiert Uranin (Salz) in Na⁺ und dem Anion (Fluorescein)
- Hohe pH Abhängigkeit
- Gute Löslichkeit
- Hohe Sorption bei geringem pH
- Stark Lichtsensitiv (weniger für Oberflächengewässer geeignet)
- Oft im Grundwasser verwendet, seltener im Boden



Die wichtigsten Fluoreszenztracer- Rhodamine

- Rhodamin WT, Rhodamin 6G, Sulforhodamin B, Rhodamin B
- geringe pH Abhängigkeit
– (sehr gering zwischen 5-9)
- Generell hohe Sorption im Boden und Grundwasser (besonders Rhodamine B)
- Geringe Lichtabhängigkeit
- Gut geeignet für Oberflächengewässer (Flüsse, Seen) und Gletscher (besonders Rhodamine WT)



Nachweisgrenzen verschiedener Fluoreszenztracer

	Excitation/ Emission [nm]	Relative Fluoreszenzstärke [Uranin =100%]	Nachweisgrenze [mg/m³]
Uranin	491/516	100	0,002
Eosin	515/538	11,4	0,02
Amidorhodamin G extra	530/555	30	0,005
Rhodamin B extra	553/578	12,8	0,01
Rhodamin B	553/578	6,3	0,02
Tinopal	345/430	4	0,4
Pyranin	460/512	18	0,02
Naphtionat	325/420	18	0,3-0,5

Kostenvergleich fluoreszierender Farbstoffe

	Richtpreis (1988) SFR/kg	Kostenfaktor UR = 1	Faktor der Fluoreszenz -ausbeute	Äquival. Einseismenge zu 1 kg UR	Kostenfaktor unter Berücksichtigung der Fluoreszenzausbeute
Naphthionat	35	0,4	18	5,6	2
Tinopale	25	0,3	4	25	6
Pyranin	110	1,2	18	5,6	7
Uranin	90	1	100	1	1
Eosin	140	1,6	15	6,7	10
Sulphorhodamin G extra	160	1,8	32	3,1	6
Rhodamin B	120	1,3	15	6,7	9

Zusammenfassung

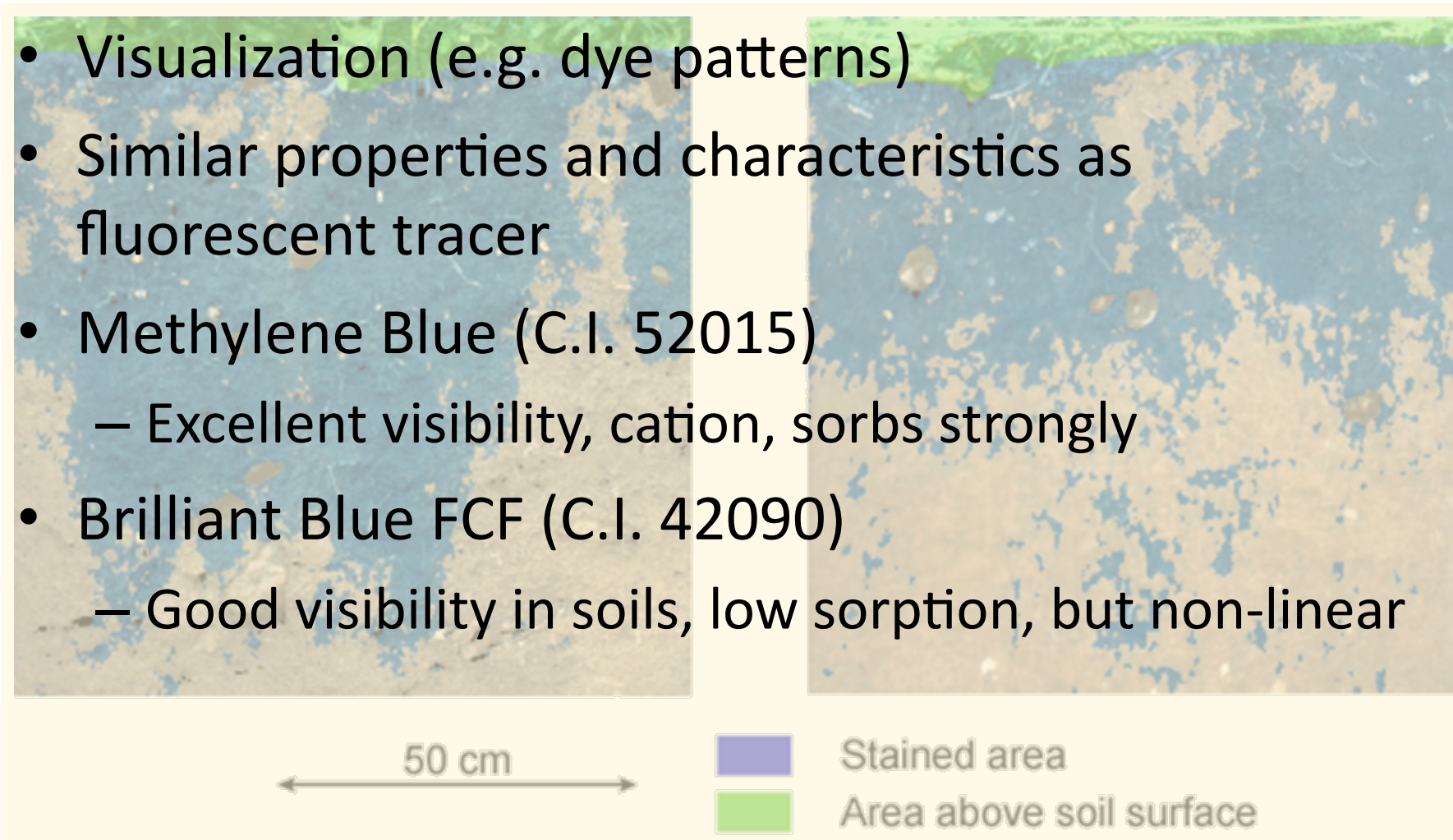
Tracer	Ex/Em [nm]	rel. Fluor. Ausbeute	Nachweisgrenze [mg/m ³]	Toxizität	Wasserlöslichkeit [g/l]	Lichtempf.	Adsorptionsverhalten
Naphthionat	325/420	18	0,3-0,5	gut	240	hoch	sehr gut
Pyranin	458/510	18	0,02	gut	350	hoch	gut
Uranin	491/516	100	0,002	gut	300	hoch	sehr gut
Eosin	515/540	15	0,005	gut	300	sehr hoch	gut
Sulphorhodamin G	530/555	32	0,003	Genügend	3	gering	ungenügend
Rhodamin B extra	553/578	15	0,005	Genügend	20	gering	schlecht

Zusammenfassung

Tracer	Naphtionat	Pyranin	Uranine/ Fluorescein	Eosin	Sulphorhodamine B	Rhodamine B	Rhodamine WT	Amino G Acid
Color Index	NA	59040	45350	45380	45100	45170	NA	NA
Cost factor (based on detection limit and price)	(15)	9	8	(80)	19	200	24	6
Max. Excitation/Emission	325/420	455/515	491/516	515/540	565/590	553/578	555/580	355/445
Detectability [$\mu\text{g l}^{-1}$]	0.3...0.5	0.03	0.001-0.01	0.005	0.003	0.005	0.01	0.3
Toxicity (fish 96h LC_{50} mg l^{-1})	OK (n.a.)	Low (~1000)	Low (~2000)	Low (>1000)	Low (1200)	High (~300)	Low (>300)	Low (>1400)
Water solubility [g l^{-1}]	240	350	300	300	3	20		
Light sensitivity	high	high	high	very high	low	low	very low	average
Photochemical decay coefficients	N.A.	~0.1	~0.5	~1.0	~0.0002	~0.0005	<0.0001	~0.01
Temp. Exponent [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	N.A.	-0.0019	-0.0036	N.A.	-0.029	-0.027	-0.027	-0.0019
pH-dependence	low	strong	high	N.A.	Very low	low	low	average
pH-Optimum	4...9	> 9	> 7	N.A.	3...11	4.5...9	>5	6-9
Adsorption	low	avg.	low (pH)	avg.	Avg.-high	very high	avg.-high	avg.
Background fluorescence (stream/soil water) [$\mu\text{g l}^{-1}$]	high	low	low	low	Very low	Very low	0.01-0.1	5-200

Dye Tracer

- Visualization (e.g. dye patterns)
- Similar properties and characteristics as fluorescent tracer
- Methylene Blue (C.I. 52015)
 - Excellent visibility, cation, sorbs strongly
- Brilliant Blue FCF (C.I. 42090)
 - Good visibility in soils, low sorption, but non-linear



Microsphere, Colloids

- **Multi-tracer tests** with solutes and particles
- Particles are excluded from matrix diffusion due to their size and can be handled as reference tracer for highly permeable regions.
- Solutes summarize information from both highly and less permeable zones.
- Repulsive forces protect **negatively charged colloids** from chemical and physical interactions with matrix surfaces, as soon as particles have found highly permeable pores

