

Erste Ergebnisse mit dem Einsatz eines sensorgestützten Meßsystems zur Online-Messung chemischer Parameter (Nitrat / pH) im Sickerwasser

A. LEIS und P. VON UNOLD

1. Abstract

A new modular on-line monitoring system for testing the chemical parameters pH and nitrate in infiltration water based on ionselective electrodes has been developed by the UMS GmbH (Munich) in co-operation with the Institute of Hydrogeology and Geothermics.

Over the past few months extensive trials have been taking place under a variety of conditions. For these trials, infiltration water samples have also been taken in the conventional way to provide a cross check against laboratory methods of pH and nitrate analysis. The first results are showing a good agreement of both methods.

The new sensorsystem should help us to get on-line highly time resolved information's about the nitrogen transformation processes. We hope also, that the sensorsystem will allow us to investigate the relationship between suction pressure and solute composition of the infiltration water sample.

2. Einleitung

Obwohl bereits seit etlichen Jahren kontinuierlich arbeitende Durchflußmeßsysteme auf der Basis ionenselektiver Elektroden existieren CAMMANN (1977) und mittlerweile zahlreiche, nach verschiedensten Meßprinzipien arbeitende Sensoren für nahezu jeden wichtigen Analyt auch kommerziell zur Verfügung

stehen, stellt die Online-Messung chemischer Parameter im Sickerwasser immer noch ein Problem dar. Die Gründe hierfür liegen vor allem in der geringen Langzeitstabilität vieler Sensoren. Zusätzlich erschweren Faktoren wie der diskontinuierliche Sickerwasseranfall oder Querempfindlichkeiten gegenüber anderen im Wasser gelösten Stoffen die Anwendung von chemischen Sensoren in der ungesättigten Zone.

Allerdings steht gerade bei Lysimeteruntersuchungen oft der geforderten hohen zeitlichen Auflösung der Meßwerte, ein ökonomisch kaum vertretbarer finanzieller und personeller Aufwand an konventioneller Analytik gegenüber. Mit Hilfe verlässlicher sensorgestützter On-

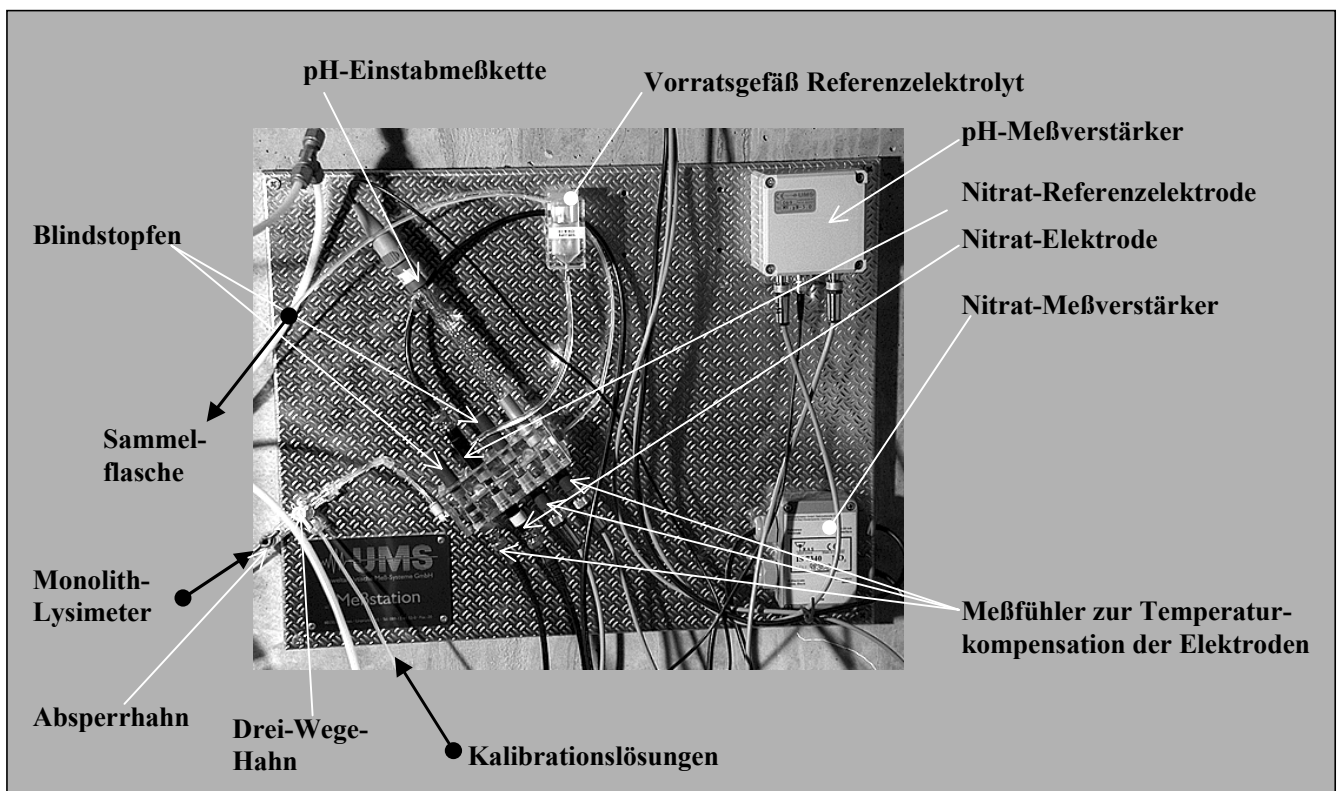


Abbildung 1: Aufbau der Sensormeßstation

Autoren: Dr. Albrecht LEIS, Institut für Hydrogeologie und Geothermie, Joanneum Research, Elisabethstraße 16/II, 8010 GRAZ und Dipl.-Phys. Patrick VON UNOLD, UMS, Linprunstraße 51, D-80335 MÜNCHEN

line-Meßsysteme könnte dieser Aufwand in vielen Anwendungsfällen sicher deutlich reduziert werden.

In der vorliegenden Arbeit werden erste Ergebnisse des Einsatzes eines, von der Firma UMS (München) in Zusammenarbeit mit dem Institut für Hydrogeologie und Geothermie entwickelten, modularen Online-Meßsystems in der Forschungsstation Wagna geschildert.

3. Aufbau und technische Ausstattung des Meßsystems

3.1 Meßzelle

Die Meßzelle besteht aus Acrylglas. Dieses Material ist wegen seines geringen Adsorptionsvermögens sehr gut für die Konstruktion von Durchflußmeßzellen geeignet. Die Transparenz des Materials erleichtert zudem die Überprüfung des Zustandes der eingebauten Sensoren.

Der optimierte Kanaldurchmesser hält das Meßvolumen möglichst klein und ermöglicht bei schräger Montage ($> 25^\circ$) trotzdem das schnelle Durchlaufen von eventuell auftretenden Luftblasen die die Messung stören, wenn sie die Verbindung von der Elektrode zur Referenz unterbrechen. Vor der Durchflußmeßzelle sind zwei Hähne angeschlossen, die das Kalibrieren der Sensoren in der Meßzelle erleichtern.

3.2 pH - Elektrode

Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde eine pH-Einstabmeßkette eingesetzt (Tabelle 1). Die Elektrode ist im Gegensatz

Tabelle 1: Technische Daten der pH-Elektrode

pH- Einsatzbereich:	1 ... 11
Referenztyp:	3 mol/l KCl/AgCl
Einstellzeit:	1 ... 2 min
Elektrodensteilheit	57 ± 2 mV/dek bei 25°C
Sensormaterial:	Spezialglas
Temperatur	0 ... 40°C
einsatzbereich:	
Diaphragmamaterial:	Keramik

zu anderen herkömmlichen pH-Elektroden mit einer flachen Glasmembran ausgestattet, damit sich keine Gasblasen an der Sonde festsetzen können.

3.3 Nitrat - Sensor

Die im vorliegenden Fall eingesetzte Nitrat-Elektrode besitzt als sensitive Membran eine PVC-Schicht mit einem nitratselektiven Ionentauscher (Komplexbildner) (Tabelle 2). In diese sensitive Schicht können selektiv Nitrat-Ionen hinein- oder herausdiffundieren und bauen dabei ein Potential auf. Dieses Potential hängt von der Aktivität des Ions in der Meßlösung ab und wird über eine sogenannte Festableitung abgegriffen. Die Membrane von ionenselektiven Elektroden sind nicht so selektiv, wie die von pH-Elektroden. Als hauptsächliche Störionen treten Bromid (1:8), Nitrit (1:15) und Chlorid (1:100) auf.

3.4 Reihenfolge der Elektroden

Da die am Sensor entstehende Spannung nur in einem geschlossenen Stromkreis gemessen werden kann, muß neben der Nitrat-Elektrode noch eine, als konstantes Bezugspotential dienende, Referenzelektrode in die Meßzelle eingebaut wer-

den. In den üblichen Referenzelektroden befindet sich als Elektrolyt KCl-Lösung. Die Einbauposition der Referenzelektrode muß daher so gewählt werden, daß sichergestellt ist, daß keine Referenzflüssigkeit an die Nitrat-Membran gelangt. Ist dies nicht möglich muß eine Referenz mit Stromschlüssel eingesetzt werden. Bei dieser wird ein weiterer Zwischenelektrolyt eingesetzt, der die Messung nicht stört.

4. Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt eine Gegenüberstellung der manuell bestimmten pH-Werte von Sammelproben, des zwischen den einzelnen Meßzeitpunkten akkumulierten Sickerwassers und den Meßdaten des pH-Sensors. Wegen des unterschiedlichen Datencharakters ist allerdings nur ein bedingter Vergleich der Meßreihen möglich. Handelt es sich doch einerseits um tatsächlich online gemessene Daten und andererseits um Meßwerte von Sammelproben die nur den Durchschnitt eines Meßzeitraumes zwischen zwei Probenahmen repräsentieren und daher keinerlei Angaben über den tatsächlichen Meßwertverlauf enthalten. Eine Verbindung solcher Meßwerte durch eine Linie hat daher stets nur *veranschaulichenden Charakter* und wie die Online-Meßwerte zeigen, keinerlei Realitätsbezug.

Aber auch bei den Sensordaten ist nicht jede Schwankung des Meßwertes automatisch Ausdruck einer realen Aktivitätsänderung des gemessenen Analyten. Vielmehr gibt es auch hier zahlreiche andere Einflüsse, die Meßwertschwankungen verursachen können. So können die Meßwerte infolge eines veränderten Ansprechverhaltens der Elektrode zu driften beginnen. Auch stark schwankende Durchflußmengen oder rasche Druck- bzw. Temperaturänderungen wirken sich oft negativ auf die Meßwertstabilität aus. Diese Nachteile können jedoch durch geeignete Konfiguration des Meßsystems und regelmäßige Kalibrierung der Sensoren weitgehend behoben werden. Viele Elektroden weisen außerdem zu Beginn der Messungen noch ein verstärktes Rauschen auf. Dieses Verhalten konnte im vorliegenden Fall vor allem bei dem Nitratsensor (Abbildung 3) beobachtet werden, trat in abgeschwächter Form aber auch bei der pH-Elektrode auf.

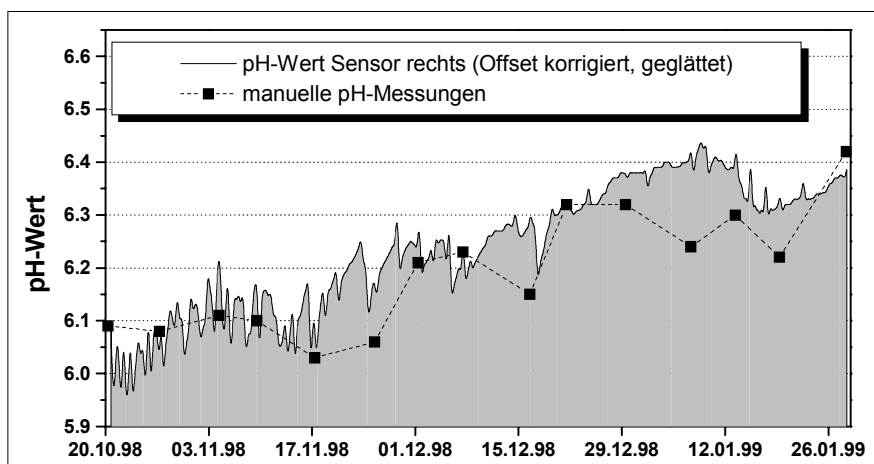


Abbildung 2: Meßwerte des pH-Sensors und manuell bestimmte pH-Werte in Sickerwassersammelproben der Meßstelle LSMR07 in 70 cm Tiefe unter Maismonokultur

Tabelle 2: Technische Daten und Aufbau der Nitrat-Elektrode

Meßbereich:	1 ... 60.000 mg/l NO ₃ ⁻
Signalimpedanz:	< 1 MW
Einstellzeit:	ca. 30 s bei 10 ⁻³ mol/l
Elektrodensteilheit:	57 ± 2 mV/dek bei 25 °C
Temperatureinsatzbereich:	0 ... 40 °C
pH-Einsatzbereich:	3 ... 10
Störionen:	Br ⁻ (1:8), NO ₂ ⁻ (1:15), Cl ⁻ (1:100),
Sensormaterial:	Matrixmembran (PVC)
Lebensdauer:	3.000 bis 6.000 Stunden (kontinuierlich in Meßlösung)

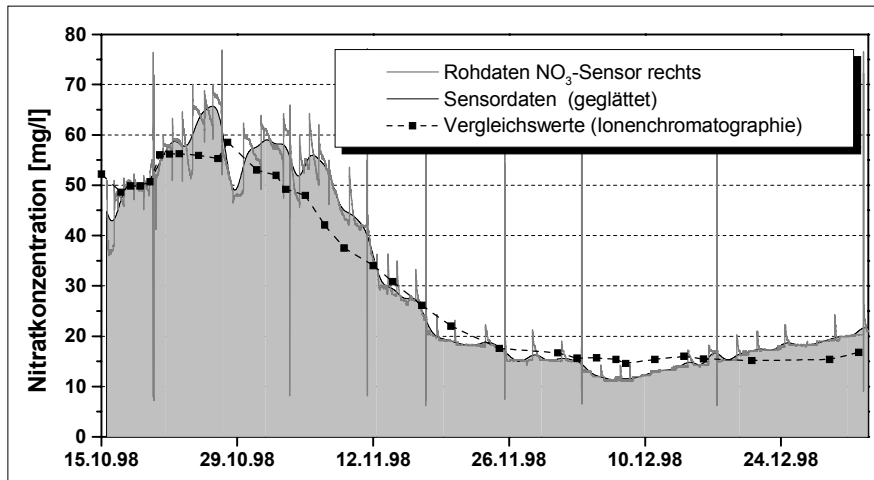
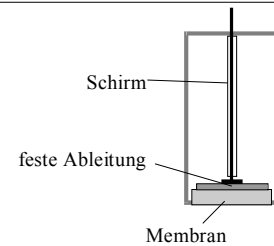


Abbildung 3: Nitratkonzentration im Sickerwasser der Meßstelle LSMR07 in 70 cm Tiefe unter Maismonokultur

Wie *Abbildung 3* zeigt, läßt sich bei Betrachtung der Nitrat-Meßwerte beider Meßverfahren, abgesehen von den prinzipiellen Problemen bei der Gegenüberstellung von online gemessenen Werten mit denen diskontinuierlicher Labormessungen (hier gilt für die Nitratmessung dasselbe wie für die pH-Messung), eine gute Übereinstimmung feststellen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird ein Sensor-meßsystem vorgestellt, welches die

online Messung der Parameter pH-Wert und Nitratkonzentration im Sickerwasser ermöglicht.

Aufgrund des modularen Aufbaus läßt sich das vorgestellte Meßsystem in seinem Parameterumfang relativ einfach erweitern oder verändern und kann damit flexibel an verschiedene Fragestellungen angepaßt werden. Die ersten Untersuchungsergebnisse zeigen sowohl beim pH-Wert wie auch bei der Nitratkonzentration eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen herkömmlicher Messungen.

Die wesentlichsten Vorteile des vorgestellten Systems liegen in der einfachen Handhabung, den im Vergleich zu anderen nicht sensorgestützten Online-Meßsystemen relativ geringen Anschaffungs- und Wartungskosten und in der Möglichkeit einer problemlosen Integration in bestehende Lysimeteranlagen.

Ziel weiterführender Untersuchungen wird es sein, aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen, zum einen die Konfiguration des Meßsystems noch besser an die besondere Problematik der Sickerwasseranalytik anzupassen und zum anderen aus den zeitlich hochaufgelösten Meßreihen neue Erkenntnisse über Verlauf und die Intensität von Stoffumwandlungsprozessen in der ungesättigten Zone zu gewinnen.

Außerdem bietet sich mit dem Meßsystem die Möglichkeit, den Einfluß des an ein Probenahmesystem (Saugkerze, Saugplatte) angelegten Unterdruckes auf die Sickerwasserqualität online zu untersuchen.

6. Literatur

CAMMAN, K., 1977: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden - eine Einführung. 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

