

Harald Prestel

Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz
modular aufgebauter, faseroptischer
Schwermetall-Sensoren für die
Gewässerüberwachung



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft
München

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme
Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist
bei Der Deutschen Bibliothek erhältlich

Zugleich: Dissertation, München, Techn. Univ., 2002

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2002

ISBN 3-8316-0109-7

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

I.	EINFÜHRUNG UND PROBLEMATIK	1
1	Wasser als gefährdeter Rohstoff	1
2	Wasservorkommen und Wasserverbrauch	2
3	Ursachen für die Abnahme der Wasserqualität	5
4	Überwachung und Beurteilung der Wasserqualität	9
II.	GRUNDLAGEN UND THEORIE	11
1	Schwermetalle in der Umwelt	11
1.1	Allgemeines	11
1.2	Kreislauf der Schwermetalle	13
1.3	Anreicherung von Schwermetallen	14
1.3.1	Anreicherung im Boden	14
1.3.2	Anreicherung in Pflanzen	15
1.3.3	Anreicherung in Sedimenten	15
1.4	Gesundheitsgefährdung durch Schwermetalle	18
2	Analytik von Schwermetallen	21
2.1	Spektroskopische Methoden	22
2.1.1	Atomspektroskopische Methoden (inklusive Massenspektrometrie)	22
2.1.1.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	22
2.1.1.2	Atomemissionsspektroskopie (AES)	23
2.1.1.3	ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS)	24
2.1.1.4	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TXRF)	25

2.1.2	Molekülspektroskopische Methoden	26
2.1.2.1	UV-VIS-Spektroskopie.....	26
2.1.2.2	Fluoreszenzspektroskopie.....	27
2.1.2.2.1	Grundlagen	27
2.1.2.2.2	Instrumentelles.....	29
2.1.2.2.3	Einfluß der Molekülstruktur auf die Fluoreszenz.....	30
2.1.2.2.4	Matrixeffekte	30
2.1.2.2.5	Fluorimetrische Schwermetalldetektion	31
2.2	Elektroanalytische Methoden	36
2.3	Radiochemische Methoden	37
2.3.1	Neutronenaktivierungsanalyse (NAA)	38
2.3.2	Isotopenverdünnungsmethoden	40
3	Automatisierung von Analysenmethoden	41
3.1	Allgemeines	41
3.2	Fließinjektionsanalyse (FIA)	42
3.2.1	Die Dispersion D	44
3.2.2	FIA-Anwendungen mit fluorimetrischer Detektion	46
3.2.3	Spezielle FIA-Techniken	47
4	Chemische Sensoren	48
4.1	Allgemeines	48
4.2	Prinzipien und Typen chemischer Sensoren	49
4.3	Faseroptische chemische Sensoren	50
4.3.1	Instrumentelles	51
4.3.2	Optochemische Sensoren in der Umweltanalytik	52

III. ZIELSETZUNG UND AUFGABENSTELLUNG	55
IV. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	57
1 Fluorimetrische Detektion von Schwermetallen	58
1.1 Charakterisierung der verwendeten Liganden	59
1.1.1 N-Acylthioharnstoff-Liganden.....	60
1.1.2 Bathophenanthrolin (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin).....	63
1.1.3 BTC-5N.....	66
1.1.4 Chromotropsäure.....	68
1.1.5 3,3'-Dihydroxy-2,2'-bipyridin (BDPO).....	70
1.1.6 Fura-2.....	72
1.1.7 Neocuproin.....	74
1.1.8 Newport Green TM	75
1.1.9 Salicylsäure.....	77
1.2 Detektion einzelner Schwermetalle	79
1.2.1 Detektion von Zn ²⁺	80
1.2.2 Detektion von Cd ²⁺	82
1.2.3 Detektion von Hg ²⁺	85
1.2.4 Detektion von Pb ²⁺	88
1.2.5 Detektion von Cu ²⁺	90
1.2.6 Detektion von Ni ²⁺	98
1.2.7 Detektion von Be ²⁺	101
1.2.8 Detektion von Fe ³⁺	104
1.2.9 Zusammenfassung der Ergebnisse der Einzelkalibrationen.....	106

1.3	Mehrkomponentenanalysen	108
1.3.1	Zwei-Komponenten-Analysen	112
1.3.2	Drei-Komponenten-Analysen	123
1.3.3	Vier-Komponenten-Analysen	130
1.3.4	Detektion von mehr als vier Schwermetallionen	134
1.4	Detektion von Schwermetallionen in Realwässern	136
2	Entwicklung und Charakterisierung eines in situ-Schwermetall-Sensorsystems	147
2.1	Allgemeines	147
2.2	Bestandsaufnahme und Bewertung des vorhandenen Sensorsystems	147
2.2.1	Anregungseinheit	149
2.2.2	Detektionseinheit	152
2.2.3	Faseroptik	156
2.2.4	Sensorkopf	159
2.2.4.1	Fließsystem des Sensorkopfs	160
2.2.4.2	Membrandiffusion im Sensorkopf	163
2.2.5	Schlußfolgerungen	167
2.3	Entwicklung eines modular aufgebauten Sensorkopfs	168
2.3.1	Modifizierung des instrumentellen Aufbaus	168
2.3.2	Membrandiffusion von Schwermetallionen	170
2.3.3	Entwicklung eines Sensormoduls zur Schwermetall-detektion und einer Plattform für fünf Module	181
2.3.4	Vergleich der beiden Sensorköpfe	185
2.4	Charakterisierung und Anwendung des verbesserten Sensorsystems	188
2.4.1	Verweilzeitverhalten	189
2.4.2	Sensorische Erfassung von Schwermetallionen	192

3	Entwicklung, Charakterisierung und Einsatz eines mobilen FIA-Schwermetall-Sensors: Die Feldstudie Vollert-Süd	202
3.1	Rückhaltung von Schadstoffen in kontaminierten Sedimenten mittels aktiver Barriersysteme (ABS).....	202
3.2	Der Schwelwasserdeponiesee Vollert-Süd.....	203
3.3	Untersuchung der Rahmenbedingungen für die Fldstudie.....	205
3.3.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften und Zusammensetzung der Matrix.....	205
3.3.2	Zusammensetzung und Eigenschaften des einzubringenden Sediments.....	209
3.3.3	Mobilisierungsversuche.....	210
3.3.4	Matrixeffekte und Ligandenauswahl.....	216
3.4	Entwicklung eines FIA-Systems und Umrüstung des Sensors.....	221
3.4.1	Entwicklung, Charakterisierung und Optimierung eines Ein-Kanal-FIA-Systems zur fluorimetrischen Schwermetalldetektion.....	222
3.4.2	Entwicklung, Charakterisierung und Optimierung eines Fünf-Kanal-FIA-Systems zur fluorimetrischen Schwermetalldetektion.....	232
3.5	Fluorimetrische Detektion von Schwermetallionen mit dem FIA-Sensorsystem.....	244
3.6	Einsatz des Sensorsystems unter Feldbedingungen: Die Feldstudie Vollert-Süd.....	251
3.6.1	Vorbereitung und Einbringung des Versuchsmoduls.....	251
3.6.2	Installation des Sensorsystems und Durchführung der Meßkampagnen.....	252
3.6.3	Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Meßkampagnen.....	278
V.	ZUSAMMENFASSUNG	283

VI. AUSBLICK	287
VII. EXPERIMENTELLER TEIL	289
1 Analysengeräte und Analysemethoden	289
1.1 Sensorkomponenten	289
1.1.1 Anregungseinheit	289
1.1.2 Detektionseinheit	290
1.1.3 Faseroptik	291
1.1.4 Steuerung und Auswertung	291
1.1.5 Sensorköpfe	291
1.1.5.1 Edelstahl-Sensorkopf.....	291
1.1.5.2 Modular aufgebauter Sensorkopf.....	292
1.1.5.2.1 Prototyp des Sensormoduls.....	292
1.1.5.2.2 Verbessertes Sensormodul.....	297
1.1.5.2.3 Plattform für fünf Sensormodule.....	300
1.1.6 Fünf-Kanal-FIA-System (Eigenanfertigung)	303
1.2 UV-VIS-Spektroskopie	304
1.3 Fluoreszenzspektroskopie	306
1.4 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	306
1.5 ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS)	306
1.6 Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (TXRF) ...	306
1.7 Sonstige Geräte	306
2 Verbrauchsmaterialien	308
2.1 Membranen	308
2.2 Sonstiges	308

3	Chemikalien	309
3.1	Lösungsmittel.....	309
3.2	Pufferlösungen und -substanzen.....	309
3.3	Standards	309
3.4	Reagenzien.....	310
4	Reagenzlösungen	311
4.1	AnthBT.....	311
4.2	Bathophenanthrolin.....	311
4.3	BDPO.....	311
4.4	2,2'-Bipyridin.....	311
4.5	BTC-5N	312
4.6	Calcein.....	312
4.7	Chromotropsäure.....	312
4.8	DEPyT	312
4.9	Fura-2.....	312
4.10	HQS	312
4.11	Neocuproin.....	313
4.12	Newport Green TM	313
4.13	PAN.....	313
4.14	Salicylsäure.....	313
VIII.	ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	315
IX.	LITERATURVERZEICHNIS	321

I. EINFÜHRUNG UND PROBLEMATIK

1 Wasser als gefährdeter Rohstoff

Bis zum Beginn der industriellen Revolution waren die durch den Menschen verursachten Umweltveränderungen räumlich und zeitlich sowie qualitativ und quantitativ relativ eng begrenzt. Ein sichtbarer Einfluß auf ökologische Gleichgewichte fand, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nicht statt. Deshalb war man sich der begrenzten Verfügbarkeit des Wassers als Lebensgrundlage und der regional sehr ungleichen Verteilung der Wasservorräte lange Zeit kaum bewußt und es erschien abwegig, daß Wassermangel zu einem Problem für die Menschheit werden könnte. Gegen Mitte des 19. Jahrhunderts nahm jedoch die Wasserqualität als Folge der Industrialisierung in vielen Regionen innerhalb weniger Jahre so drastisch ab, daß der Mensch bald gezwungen war, Gegenmaßnahmen zu ergreifen. Der permanent steigende Energieverbrauch und die damit einhergehende verstärkte Nutzung aller natürlichen Ressourcen und ebenso das ständige Anwachsen der Anzahl, der Produktions- und Einsatzmengen sowie der Anwendungsbereiche synthetischer Stoffe sind die Hauptursachen für diese Veränderungen, die heute teilweise globale Ausmaße annehmen. Während zahlreiche Belastungen vorübergehender Natur sind, können Kontaminationen durch schwer oder nicht abbaubare Stoffe wie z.B. Schwermetalle zu langfristigen schädlichen Auswirkungen auf die Wasserqualität führen. Mittlerweile ist in den Entwicklungsländern für viele Menschen der Kampf um das tägliche Wasser zum Überlebenskampf geworden. So hat sich in den letzten fünfzig Jahren in vielen Regionen die Qualität der Oberflächengewässer, insbesondere aber des Grundwassers erheblich verschlechtert. Während beispielsweise in Bayern die Grund- und Quellwasservorkommen so groß sind, daß trotz des bisher ständig zunehmenden Verbrauchs hier in absehbarer Zeit kein Wassermangel auftreten wird, haben viele Länder, besonders im Nahen Osten und in Afrika, schon jetzt mit akutem Wassermangel zu kämpfen. Als wasserarm gilt ein Land, wenn das jährliche Wasseraufkommen unter 1000 m^3 pro Kopf liegt. Daß die Zahl der wasserarmen Länder ständig zunimmt (1975: 20 Länder, 1992: 26 Länder, 2010: voraussichtlich 34 Länder [1]), ist ein deutliches Zeichen für die voranschreitende Wasserverknappung [2]. In den letzten Jahren ist die Sorge um das Wasser als wichtigstem Rohstoff in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses gerückt. Anfang der neunziger Jahre wurde schließlich der Sicherung der Wasserversorgung erste umweltpolitische Priorität eingeräumt [1]. Im folgenden soll die Problematik der Versorgung einer rapide zunehmenden Weltbevölkerung mit Wasser von ausreichender Qualität kurz erläutert werden.

2 Wasservorkommen und Wasserverbrauch

Das gesamte Wasservorkommen auf der Erde beträgt $1.385 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ ($1.385 \cdot 10^{21} \text{ L}$). Davon bestehen 97,3 % aus Salzwasser. Nur 2,7 % sind Süßwasser (einschließlich Gletscher- und Polareis) und lediglich 0,27 % der Gesamtmenge bzw. 10 % des Süßwassers sind als Trinkwasser verfügbar (siehe Tabelle 1-1).

Tabelle 1-1: Aufteilung der Wasservorkommen auf der Erde[3].

	Menge [10^6 km^3]	Anteil [%]
Salzwasser, davon:	1348,11	97,34
Weltmeere	1348	97,33
Binnenmeere und Salzseen	0,11	0,01
Süßwasser, davon:	36,78	2,66
Gletscher- und Polareis	28,20	2,04
Grundwasser	8,45	0,61
Oberflächenwasser	0,13	0,01
Gesamtmenge	1385	100
Davon als Trinkwasser verfügbar	3,6	0,27

Durch den natürlichen Wasserkreislauf zwischen Ozeanen, Atmosphäre und Boden werden jährlich 40000 km^3 ständig erneuert, was einer pro Kopf-Menge von 7400 m^3 entspricht. 31000 km^3 Wasser fallen als Regen über Ozeanen oder fließen nach Überschwemmungen ungenutzt ab, so daß der Menschheit letztlich 9000 km^3 bzw. 1500 m^3 Wasser pro Kopf zuverlässig zur Verfügung stehen. Davon werden zur Zeit etwa 600 m^3 bis 800 m^3 jährlich pro Kopf verbraucht. Durch die Bevölkerungszunahme und die damit einhergehende Zunahme des Wasserverbrauchs sinkt jedoch die verfügbare Wassermenge pro Kopf ständig. Zwischen 1900 und 1940 stieg der globale Wasserverbrauch von 400 km^3 auf 900 km^3 bei einer gleichzeitigen Bevölkerungszunahme von nur 40 %. In den Jahren zwischen 1950 und 1990 hat sich der Weltwasserverbrauch von 1360 km^3 auf 4130 km^3 verdreifacht. Für die Zeit nach 1990 liegen noch keine sicheren Daten vor, jedoch wird mit einer jährlichen Steigerungsrate von 2 % bis 3 % gerechnet. Eine nochmalige Verdopplung entspräche einem Verbrauch von 90 % der

global verfügbaren Abflußmenge und brächte aufgrund der ungleichen räumlichen Verteilung sehr weitreichende Probleme mit sich [4].

Wirtschaftsstruktur und Entwicklungsstand stellen die maßgeblichen Faktoren für den Wasserverbrauch eines Landes dar, welcher mit steigendem Urbanisierungsgrad und wirtschaftlichem Wachstum zunimmt. So betrug der durchschnittliche Trinkwasserverbrauch in Deutschland bis zum Beginn der industriellen Revolution Mitte des 19. Jahrhunderts etwa 20 L pro Kopf und Tag und ist bis Anfang der neunziger Jahre ständig angestiegen. Allein in den Jahren von 1950 bis 1991 hat sich der Verbrauch von 85 L auf 144 L, also um 70 %, erhöht. Allerdings ist bereits seit Mitte der achtziger Jahre eine Verlangsamung des Anstiegs zu beobachten. Wie in vielen anderen Industrieregionen hat sich auch in Bayern der Pro-Kopf-Verbrauch in den Jahren zwischen 1987 und 1991 auf einem hohen Niveau stabilisiert (Abbildung 1-1).

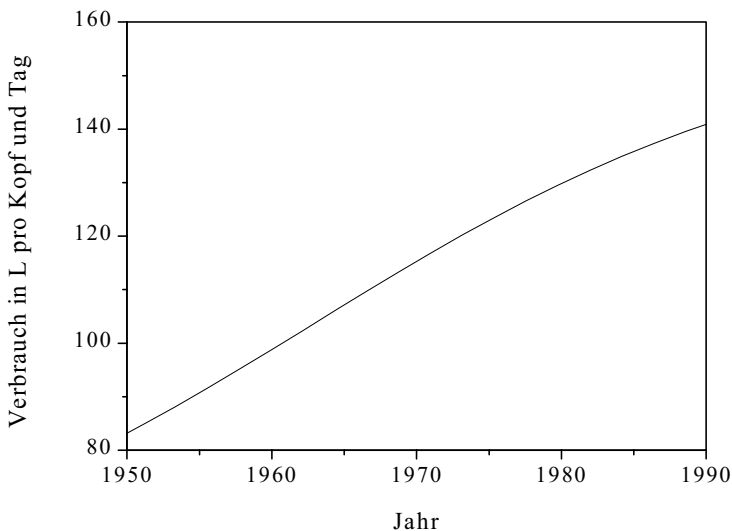


Abbildung 1-1: Zeitliche Entwicklung des durchschnittlichen Wasserverbrauchs eines Bundesbürgers von 1950 bis 1990.

Die neuesten, verfügbaren Zahlen belegen, daß der Pro-Kopf-Verbrauch in Bayern mittlerweile leicht rückläufig ist und von 1991 bis 1995 um etwa 6 L abgenommen hat. Im Gegensatz dazu liegt der Pro-Kopf-Verbrauch der Haushalte in den USA bei 630 L pro Tag, während beispielsweise in Indien nur 55 L pro Kopf und Tag verbraucht werden. Berücksichtigt man

den gesamten Wasserverbrauch, also auch die von der Industrie zum Zwecke der Eigenutzung gewonnenen Mengen an Trink- und Brauchwasser, die nicht aus der öffentlichen Wasserversorgung stammen, liegt der Pro-Kopf-Verbrauch noch wesentlich höher, und zwar bei 7200 L in den USA und bei 1500 L in Indien.

Bis zum Jahr 2025 werden die folgenden Länder von absoluter Wasserknappheit betroffen sein: Äthiopien, Algerien, Burundi, Israel, Jemen, Jordanien, Kuwait, Libyen, Oman, Saudi-Arabien, Kenia, Singapur, Somalia, Tunesien, die Vereinigten Arabischen Emirate und Teile von Indien und China [5]. Es ist nicht auszuschließen, daß es in der Zukunft in einer Reihe von Regionen dieser Erde zu kriegerischen Auseinandersetzungen um die Wasserressourcen kommen wird. Hier sind besonders die Anrainerstaaten des Nils, die Länder an Euphrat und Tigris sowie einige weitere Länder des Nahen Ostens als gefährdet anzusehen [4, 6, 7].

In den meisten Entwicklungsländern wird die Wasserverknappung durch das hohe Bevölkerungswachstum verschärft. Dazu kommt, dass in den Ländern, in denen das Wasser knapp ist, auch dessen Qualität meist weit unter dem Mindeststandard liegt. So haben 1.2 Milliarden Menschen keinen Zugang zu sauberem Trinkwasser. Ungefähr eine halbe Milliarde Menschen ist von Krankheiten betroffen, die durch verschmutztes und verseuchtes Wasser bedingt sind.