

Erfahrungen mit Uranin bei Färbversuchen

Von W. Käss (Freiburg i. Br.)

Zur gründlichen Auswertung von Färbversuchen sind drei Punkte von besonderer Wichtigkeit:

1. Farbstoffkonzentrationen quantitativ zu bestimmen;
2. Farbstoffspuren auch in geringer Konzentration zu erkennen, und schließlich
3. unter Umständen eine größere Probenzahl mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand zu untersuchen.

In einer früheren Arbeit (W. Käss 1964) wurde die Bestimmungsmethode eingehend beschrieben, so daß hier nur kurz zu den oben genannten Punkten Stellung zu nehmen ist.

Zu Punkt 1: Die Bestimmung des Uranins erfolgt durch fotoelektrische Messungen der Fluoreszenzstrahlung im Fluoreszenzzusatzgerät zu einem Spektralphotometer. Mittels Eichlösungen wird an Hand eines Fluoreszenzstandards die Konzentration der zu untersuchenden Wässer gemessen. Wegen der verhältnismäßig starken pH-Abhängigkeit muß der Säuregrad der Wässer berücksichtigt werden.

Zu Punkt 2: Die Anregung der Fluoreszenz geschieht unter optimalen Bedingungen, d. h. mit derjenigen Wellenlänge, die am stärksten absorbiert wird. Diese wird aus der Strahlung einer Wolframlampe mit einem Interferenzfilter ausgesondert. Das Verhältnis der Fluoreszenzstrahlung zum unvermeidlichen Streulicht erreicht dann maximale Werte. Ein Teil des verbleibenden Streulichtes kann durch Zwischenschaltung eines Polarisationsfilters zwischen Lichtquelle und Küvette ausgeschaltet werden. Man erreicht dabei jedoch lediglich eine Verbesserung etwa um den Faktor 1,5. Die Schwingungsrichtung des Polarisationsfilters muß parallel dem zu messenden Fluoreszenzstrahl verlaufen. Mit einer solchen Einrichtung können Uraninkonzentrationen bis herab zu 0,01 mg/cbm ($= 10^{-11}$) quantitativ gemessen werden.

Zu Punkt 3: Die Möglichkeit zur quantitativen Messung solch kleiner Konzentrationen erlaubt es, die Proben unmittelbar, d. h. ohne Anreicherungsverfahren, zu untersuchen. Die Wasserproben müssen lediglich zur Beseitigung von störenden Trübstoffen durch einen Membranfilter gesaugt werden. Bei sichtbarer Farbstoffführung (über 10 mg Uranin/cbm) erübrigt sich eine Filtration. Selbstverständlich können auch vorbehandelte Proben, etwa durch Aktivkohle oder durch Eindampfen angereicherte, untersucht werden, wenn sehr geringe Meßwerte ein Auftreten von Uranin zweifelhaft erscheinen lassen.

Einige nachteilige Eigenschaften des Uranins behindern die unbeschränkte Verwendungsmöglichkeit. Einmal schränkt die Lichtempfindlichkeit die Verwendung von Uranin in offenen Gewässern ein, bzw. verbietet zumindest quantitative Konzentrationsbestimmungen, solange die Versuche bei Tageslicht vorgenommen werden. Zum anderen können stark wirkende Oxydationsmittel, wie Chlor, Chloroxid und Ozon, die Farbe verhältnismäßig rasch zerstören; ein Umstand, der weniger in natürlichen Wässern als in Abwässern vorkommen kann. Als ein geradezu glücklicher Umstand ist umgekehrt die Oxydationsempfindlichkeit des Uranins zu werten, wenn bei Färbversuchen Farbe in Wasserversorgungseinrichtungen gelangt, wo sie dann durch die meist vorhandenen Vorrichtungen zur Keimfreimachung rasch zerstört wird. Uranin besitzt als unechter Farbstoff außerdem nur sehr geringe Neigung zur Adsorption. Dies erlaubt einesteils eine Verwendung in kiesig-sandigem Untergrund, in dem ein Gegensatz zum Karst das Grundwasser in großem Oberflächenkontakt mit dem Gestein steht. Färbversuche in lehmig-mergeligem Gehängeschutt mit positivem Ausgang bewiesen darüber hinaus die Verwendungsmöglichkeit in bindigen Gesteinen. Mehrfach geäußerte Besorgnis seitens der Papierindustrie entbehren somit jeglicher Grundlage; eine Haftung von Uranin-Farbstoff an der Papierfaser ist nach unseren bisherigen Erfahrungen weder zu erwarten, noch wurde sie im Laborversuch — selbst bei Verwendung hoher Konzentrationen, wie sie in Färbversuchen niemals vorkommen — festgestellt.

Über die Anwendung in der Praxis geben einige ausführliche Beschreibungen von Färbversuchen in Südwestdeutschland Auskunft (W. Käss, 1965). Die Ergebnisse der Versuche Söllingen und Eisingen weisen auf die Bedeutung der Spurenuntersuchungen, wenn Anteile von Oberflächenwässern in benachbarten Brunnen festgestellt werden sollen. Kein anderer Markierungsstoff würde hier zum Ziel führen, denn einerseits müßten so große Mengen eingesetzt werden, daß der biologische Bestand des Oberflächengewässers in nicht vertretbarem Ausmaß Schaden erleiden müßte (z. B. Salz, radioaktive Stoffe), andererseits würde die Gefahr der Adsorption im Untergrund bestehen (echte Farbstoffe, z. T. radioaktive Isotope). In jedem Fall wären die Kosten

für einen anderen Markierungsstoff um ein Vielfaches höher als die für das Uranin.

Im Einzugsgebiet von Versickerungen mit Abwasseranteilen aus der Industrie oder von Solbädern sind Salzungsversuche mit Steinsalz nicht anzuraten. Salzwasserausstöße in unregelmäßigen Abständen können u. U. eine vernünftige Auswertung der Salzungskurven unmöglich machen. Wie der Salzungsversuch bei den Donaushwinden

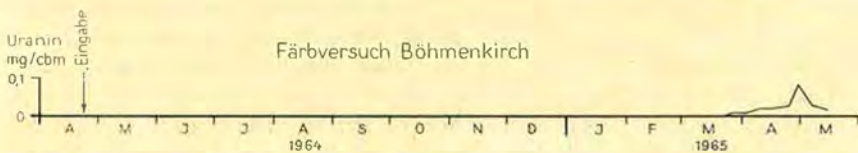
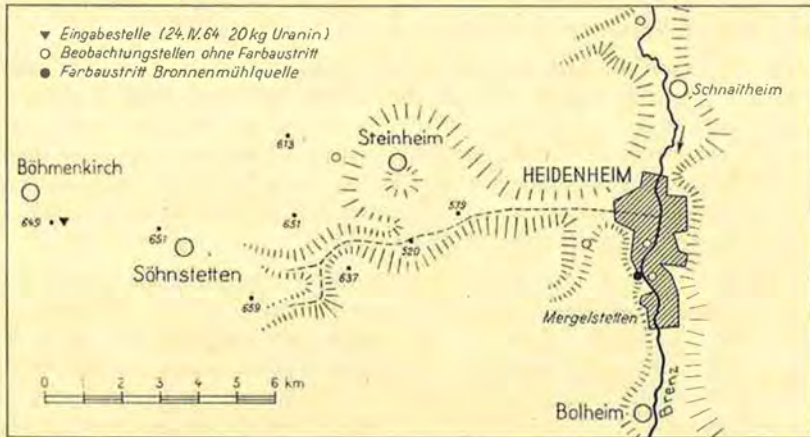


Abb. 1: Lageskizze und Farbgangkurve zum Färbversuch Böhmenkirch/Lkr. Göppingen (Schwäbische Alb), Geolog. Bearbeiter: P. GROSCHOFF.

von Fridingen 1957 und die Färbversuche Neuhausen ob Eck 1963 zeigten, kommt man in diesen Fällen mit Farbstoff weit besser zum Erfolg. Der Versuch Neuhausen gewährte ebenso wie der in demselben Gebiet vorgenommene Versuch Worndorf einige Einblicke in den Abflußmechanismus des südwestdeutschen Weißjura-Karstwassers. Es konnte insbesondere bewiesen werden, daß das Karstwasser durchgehend und zusammenhängend ist und daß „Höhlenbahnen“ nach der Auffassung von F. KATZER nicht bestehen. Bei einem anderen Färbversuch im Ostteil der Schwäbischen Alb betrug die Verweilzeit des Markierungsstoffes zwischen Böhmenkirch und Heidenheim etwa 1 Jahr, er legte dabei rd. 15.3 km zurück. Auch in diesem Fall hätten die meisten

anderen Markierungsstoffe, insb. aber die radioaktiven Isotopen, wegen der langen Versuchsdauer versagen müssen. Die Fließgeschwindigkeit betrug beim obengenannten Versuch für das recht flache Maximum rd. 40 m/Tag oder nur 1,7 m/Std., und die wiederausgebrachte Farbstoffmenge wurde zu 250 g oder 1,25% des eingebrachten Uranins ermittelt. Sicher ist, daß nach dem Absinken der Farbstoffkonzentration unter die Nachweisgrenze noch erhebliche Uraninmengen ausgetreten sind. Der Verbleib des größeren Anteils bleibt zunächst wenigstens ungeklärt. Ob bei solch langen Versuchszeiten eine mikrobielle Zersetzung eintreten kann, soll im Experiment noch untersucht werden (Abb. 1).

Ein Versuch in einem Ölfeld, bei dem mit dem Flutungswasser Uranin eingepreßt wurde, bewies, daß dieser Farbstoff auch in schwach sauren und stark salzhaltigen Solen verwendbar ist. Die im sauren Bereich verminderte Fluoreszenz kann durch Umrechnung oder durch Anwendung einer besonderen Eichkurve berücksichtigt werden. Einzelheiten über diesen sehr aufschlußreichen Färbversuch wurden an anderer Stelle veröffentlicht (W. Käss, 1966).

Der erste Schritt zur Auswertung eines Färbversuches ist die Aufstellung einer Farbgangkurve. Allgemein wird auf der Abszisse die Zeit und auf der Ordinate die Konzentration aufgetragen. In jedem Fall erfolgt ein steiler Anstieg, nach der Höchstkonzentration erfolgt jedoch der Abfall wesentlich langsamer. Während die Feststellung der Zeit des maximalen Auftretens keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, ist der Zeitpunkt des für die hygienische Beurteilung besonders wichtigen ersten Auftretens schon schwieriger. Jedoch treten zwischen gröberen und feineren Analysenmethoden keine sehr großen zeitlichen Unterschiede auf, da, wie oben bemerkt, der Anstieg recht schnell erfolgt. Eine Angabe über das letzte Auftreten ist an sich belanglos, da dies von verschiedenen, insbesondere aber meteorologischen und analytischen Bedingungen abhängt. Bei Färbversuchen im Karst können sich mehrere Niederschlagsperioden jedesmal in einer Farbstoffspitze äußern. Andererseits kann u. U. lange nach Absinken der Farbstoffkonzentration unter die Nachweisgrenze durch entsprechende Anreicherungsverfahren noch eine Farbstoffführung in Spuren bekundet werden. Verschiedentlich wurde schon aus dem Zeitpunkt des maximalen Auftretens die „mittlere Fließgeschwindigkeit“ abgeleitet. Daß dies unrichtig ist, soll im folgenden näher erläutert werden. Eine „ideale“ Farbgangkurve in logarithmischem Zeitauftrag ergibt eine GAUSS-Verteilungskurve. Aus dieser Asymmetrie geht hervor, daß das „mittlere Farbstoffausbringen“ erst nach dem Farbstoffmaximum erfolgt. Eine Berechnung muß gegebenenfalls eine schwankende Schüttung der Beobachtungsstelle nach der bekannten Formel $M = \int dt \cdot dc \cdot dQ$ berücksichtigen. Üblicherweise geschieht die Integration auf graphischem Wege auf Millimeterpapier. Das Er-

gebnis ist eine Mengen-Zeit-Kurve mit einem Verlauf ähnlich einer Exponential-Funktion (Abb. 2). In seltenen Fällen nähert sich diese Kurve der Eingabemenge.

Bei anderen Versuchen, insbesondere aber, wenn Farbstoff an mehreren Stellen auftritt, erreicht der Näherungswert nur einen Teilbetrag. Der Zeitpunkt, bei dem nun dieser Näherungswert zur Hälfte erreicht ist, ist der Zeitpunkt des mittleren Auftretens, der für die Berechnung der „mittleren Fließgeschwindigkeit“ zugrunde zu

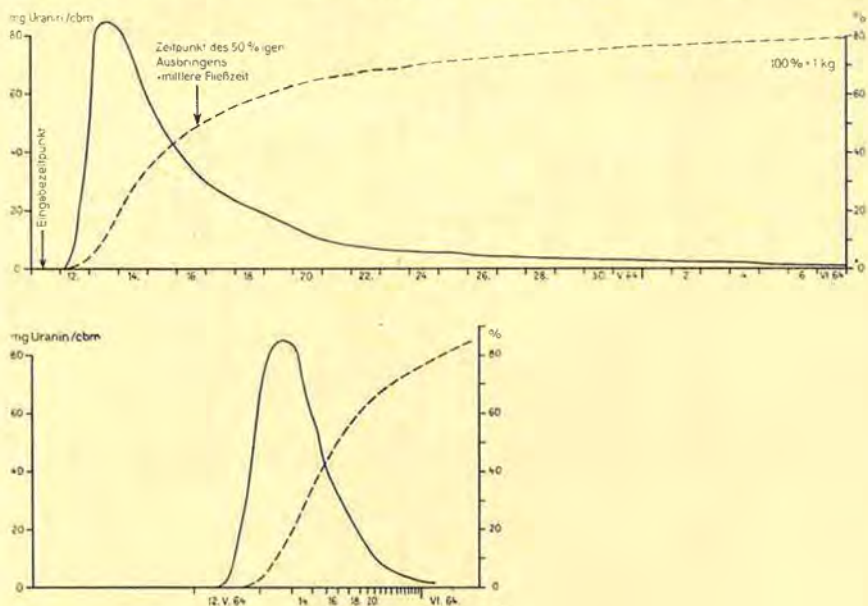
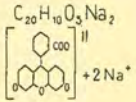
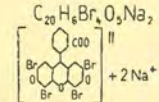
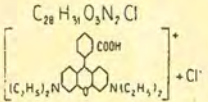
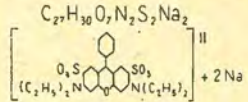


Abb. 2: Farbgangkurve und Farbmengenkurve zum Färbversuch Böckinger Wiesen/Lkr. Heilbronn. Unten logarithmische Aufzeichnung der Farbgangkurve (nach W. Käss, 1965, S. 60).

legen ist. Dieser Zeitpunkt ist etwa dann erreicht, wenn die Farbstoffkonzentration auf $\frac{2}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ ihres Höchstwertes wieder gefallen ist. Eine genauere Erfassung der mittleren Fließgeschwindigkeit ist namentlich bei der experimentellen Bestimmung des Durchlässigkeitsbeiwertes K nach der Formel $K = v/i$ wichtig. Die Berechnung kann nach dem Vorausgehenden nur dann mit genügender Sicherheit erfolgen, wenn über eine ausreichend lange Zeit beobachtet wurde.

Die eingangs skizzierten Nachteile des Uranins, wie Licht-, Säure- und Oxydationsempfindlichkeit, besitzen andere vom Fluoreszein abgeleitete Farbstoffe zum Teil nicht. Nach ihren Eigenschaften kann man echte und unechte Farbstoffe unterscheiden; zu den letzteren, ein-

Tabelle 1: Zusammenstellung der Zusammensetzung, der Eigenschaften und des Verhaltens der für hydrologische Untersuchungen empfohlenen Fluoreszenzfarbstoffe. Eosin, Rhodamin B und Sulforhodamin können je nach Hersteller verschiedene Handelsnamen tragen und wechselnde Zusammensetzung bezüglich ihrer Substituenten und demgemäß abweichende Eigenschaften aufweisen.

Handelsnamen	Uranin	Eosin	Rhodamin B	Sulforot (Sulforhodamin, Pontacyl-Brillant-Pink B)
Chemische Bezeichnung	Natrium-Fluoreszein	Natrium-Tetra-bromfluoreszein	N. N. N. 'N' Tetraäthyl-rhodaminchlorhydrat	Dinatrium 3,6 — Tetra-äthyldiamino-9-phenyl-xanthylium-2,7 sulfonat
Summenformel	$C_{20}H_{10}O_5Na_2$	$C_{20}H_6Br_4O_5Na_2$	$C_{28}H_{31}O_5N_7Cl$	$C_{27}H_{30}O_7N_2S_2Na_2$
Strukturformel				
Molekulargewicht	376,154	647,93	479,02	604,67
Fluoreszenzmaximum (nm)	514 (grün)	537 (grün)	576 (orange)	572 (orange)
Fluoreszenzintensität	100	20	30	12
Absorptionsmaximum (nm)	491 (grüngelb)	516,5 (rosa)	544 (rot)	562 (rotviolett)
Spez. dekad. Extinktion ($cm^{-1} \cdot l \cdot mg^{-1}$)	0,15 95	0,10 34	0,22 70	0,10 84
Spez. dekad. Extinktion ($cm^2 \cdot g^{-1}$)	159 400	103 400	227 000	108 400
Molare dekad. Extinktion ($cm^2 \cdot millimol^{-1}$)	60 000	67 000	108 000	65 200
Lichtempfindlichkeit	groß	sehr groß	sehr gering	gering
H-Ionen-Empfindlichkeit	groß	groß	gering	mittel
Oxydations-Empfindlichkeit	groß	groß	mittel	0
Adsorption (%) beim Durchgang durch				
a) Blaubandfilter	0	0	12	10
b) Membranfilter	0	<1	99,3	97,5
Kilopreis (DM)	50,—	50,—	25,—	40,—

facher gebauten, zählt neben Uranin noch Eosin, zu den echten Farbstoffen sind Rhodamin B und Sulforhodamin zu rechnen. Die echten Farbstoffe sind verwickelter zusammengesetzt; sie besitzen zwar eine weitgehende Unempfindlichkeit gegen Wasserstoffionen und starke Oxydationsmittel, sie verhalten sich jedoch in verschiedenem Grad oberflächenaktiv. Diese Eigenschaft stört an sich wenig bei der Verwendung in offenen Gerinnen. Bei qualitativen Versuchen in Karstgebieten kann sie vielleicht noch in Kauf genommen werden, ein Einsatz in einem kiesig-sandigen oder gar schluffigen Untergrund ist jedoch nicht möglich. Ein ungefähres Maß für die Oberflächenaktivität eines Farbstoffes ist die Adsorption beim Durchgang einer Lösung durch ein Filter mit ultrafeinen Poren. In der Tabelle 1 sind in der vorletzten Zeile die Verluste für einige Fluoreszenzfarbstoffe festgehalten, wenn Lösungen mit einer Konzentration von 1 mg/l durch Membranfilter der Gruppe 14 (Porendurchmesser 0,2 Mikron) gesaugt werden. (Siehe Tabelle 1.)

Dieselben Filter werden übrigens zur routinemäßigen Beseitigung von Trübstoffen bei der Uraninbestimmung verwendet. Von den beiden unechten Farbstoffen Uranin und Eosin ist nur bei letzterem eine sehr geringe Adsorptionsfähigkeit nachweisbar. Bei den echten Farbstoffen Rhodamin B und Sulforhodamin wird umgekehrt ein großer Teil zurückgehalten. Eine Verwendung dieser Gruppe zu quantitativen hydrologischen Untersuchungen ist demnach ausgeschlossen.

Sollen bei einem Färbversuch Uranin und Eosin gemeinsam an verschiedenen Eingabestellen eingesetzt werden, so ist bei der Fluoreszenzmessung mit Schwierigkeiten zu rechnen. Das Maximum der Uranin-Fluoreszenz liegt bei 515 nm, und gerade bei dieser Wellenlänge absorbiert Eosin am stärksten. Folgende Aufstellung zeigt, daß die kürzerwellige Fluoreszenz bei den angegebenen Verhältnissen eine Einbuße von rund 3% erleidet. Eine gegenseitige Störung bei der längerwelligen Fluoreszenz des Eosins wurde nicht beobachtet (Anregung bei 485 nm).

Tabelle 2: **Fluoreszenz (in Galvanometer-Skalenteilen) beim Fluoreszenz-Maximum von**

Lösungen (mg/cbm)	Eosin (535 nm)	Uranin (515 nm)
10 mg Uranin	184	283
10 mg Eosin	18	7
Summe	202	290
10 mg Uranin + 10 mg Eosin	202	281

Bei Absorptionsmessungen, die allerdings wesentlich unempfindlicher sind, beeinträchtigen sich die beiden Komponenten Eosin und Uranin nicht. Im Experiment verhielten sich die Extinktionen bei den beiden Absorptionsmaxima jedesmal streng additiv (Abb. 3).

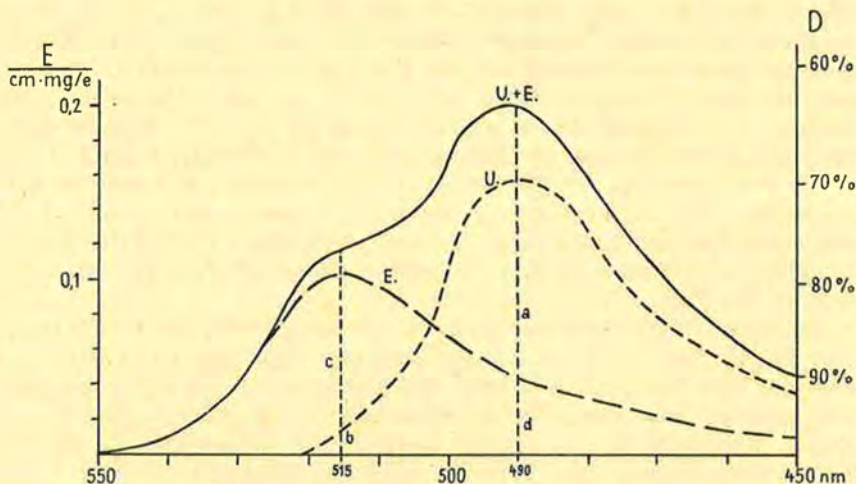


Abb. 3: Extinktions- bzw. Durchlässigkeitsverlauf von je 1 mg/l Uranin- und Eosinlösungen sowie für Mischungen für jeweils 1 cm Schichtdicke.

Für reine Lösungen wurden bei den Absorptionsmaxima folgende Extinktionen ermittelt:

Uranin	E max. (490 nm)	0,1594 (cm · mg/l) = a
	E (515 nm)	0,0134 (cm · mg/l) = b
Eosin	E max. (515 nm)	0,1034 (cm · mg/l) = c
	E (490 nm)	0,0402 (cm · mg/l) = d

Zur Ermittlung der Konzentrationen von reinen Lösungen genügen die Messungen der Extinktionen beim jeweiligen Absorptionsmaximum und die Berechnung nach folgenden Formeln (Extinktionen je cm Schichtdicke):

$$C \text{ (Uranin)} = \frac{E \text{ (490 nm)}}{a} = 6,2735 \cdot E \text{ (490 nm)} \text{ (mg/l)}$$

$$C \text{ (Eosin)} = \frac{E \text{ (515 nm)}}{c} = 9,6712 \cdot E \text{ (515 nm)} \text{ (mg/l)}$$

Bei Lösungsgemischen können beide Komponenten durch zwei Messungen nach diesen Formeln gefunden werden (in mg/l):

$$C \text{ (Uranin)} = \frac{c}{ac - db} E (490 \text{ nm}) - \frac{d}{ac - db} E (515 \text{ nm})$$

$$= 6,486 \cdot E (490 \text{ nm}) - 2,5215 \cdot E (515 \text{ nm})$$

$$C \text{ (Eosin)} = \frac{a}{ac - db} E (515 \text{ nm}) - \frac{b}{ac - db} E (490 \text{ nm})$$

$$= 9,998 \cdot E (515 \text{ nm}) - 0,8405 \cdot E (490 \text{ nm})$$

Zusammenfassung

1. Uranin ist gegenüber vergleichbaren Markierungsstoffen das wirksamste und billigste Mittel, um unterirdische Gewässer zu markieren. Nachstehende Aufstellung zeigt einen Mengen- und Kostenvergleich zwischen Uranin, Steinsalz und Kalisalz, die mit Hilfe der statistischen Fehlerrechnung für die Markierung von 1 Million cbm Karstwasser aufgestellt wurde:

	Uranin	NaCl	KCl
Stat. Fehler σ (mg/cbm)	0,002	100	50
Vertrauensbereiche (mg/cbm) (10σ) = 0,02 (3σ) = 300 (5σ) = 150			
Mindestmenge für 1,000.000 cbm	20 g	300 kg	150 kg
Preis für Mindestmenge (DM)	1,—	21,—	30,—
Preis für Mindestmenge (öS)	6,—	134,—	192,—

Der hier zugrunde gelegte statistische Fehler σ für Uranin wurde in einem ausgesucht trübstofffreien Karstwasser ermittelt. Um für die Praxis vergleichende Grundlagen anzuwenden, wurden für den Vertrauensbereich (= Erfassungsgrenze) 10σ statt 3σ wie bei den von Trübstoffen weniger beeinträchtigten Salzen angewandt.

2. Die Fluoreszenz des Uranins wird von sauren Wässern mehr oder weniger unterdrückt. Ein Versuch in einem Ölfeld zeigte jedoch, daß es sowohl in schwach sauren als auch in stark salzhaltigen Solen verwendbar ist.

3. Uranin unterliegt keinerlei Adsorptionskräften. Es kann deswegen auch Grundwässern mit großem Oberflächenkontakt (Kies-Sand, Schluff, Gehängeschutt) zugesetzt werden.

4. Uranin ist säure-, licht- und oxydationsempfindlich. Andere Fluoreszenzfarbstoffe, die diese Eigenschaften nicht aufweisen — sogenannte echte Farbstoffe — sind weniger stark fluoreszierend, vor

allem aber unterliegen sie im Untergrund der Adsorption, die quantitative Untersuchungen ausschließt.

5. Ein Vergleich mit Stein- und Kalisalz ergibt, daß gegenüber Uranin die Aufwendungen für Salze gewichtsmäßig rund 10.000mal höher, an Kosten mindestens 20mal höher sind. Hierbei sind die erhöhten Aufwendungen für Salztransport und die höheren Kosten für Lösungs- und Spülwasser nicht mitgerechnet.

6. Quantitative Fluoreszenzmessungen beim gemeinsamen Einsatz von Uranin und Eosin sind nicht ohne weiteres möglich. Für quantitative Farbstoffbestimmungen dieser beiden Komponenten durch Absorptionsmessungen werden Formeln mitgeteilt.

Literatur

- Käss, W.: Die unmittelbare Bestimmung von Uranin-Spuren bei Färbversuchen. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 1963/64, 37—65, Graz 1964.
Käss, W.: Erfahrungen bei Färbversuchen mit Uranin. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 1965, 21—65, Graz 1965.
Käss, W.: Färbversuche bei Flutungsmaßnahmen in Erdölfeldern. Erdöl und Kohle, 19, 882—887, Hamburg 1966.

Summary

Uranine (= sodium fluorescein) is the dye with the strongest fluorescence and dyeing power. Owing to its properties it offers the possibility of tracing subterranean waters even in difficult conditions and in high degrees of dilution. On account of its great fluorescing power, solutions down to 0.01 mg per cbm (= 10^{-11}) can be measured quantitatively, given suitable conditions. Thus uranine surpasses all other dyes in sensitivity. Considered from the hygienic point of view, it is harmless, which is another advantage.

On the basis of systematic investigations, some cases of limited usability are pointed out.

Résumé

L'uranine (= fluorescéine de sodium) est la matière colorante la plus fluorescente et la plus efficace. Grâce à ses qualités, elle permet de suivre le cours d'eaux souterraines dans des circonstances difficiles et en état très dilué. En raison de sa grande puissance fluorescente, des dilutions jusqu'à 0.01 mg par mètre cube (= 10^{-11}) peuvent être mesurées dans des circonstances favorables. C'est donc l'uranine qui, en ce qui concerne la sensibilité, se place en tête des traceurs. Avantage supplémentaire: Pas de risques concernant l'hygiène.

Au moyen d'expériences systématiques quelques cas ne permettant pas l'emploi intégral seront signalés.

Diskussion

H. NIETSCH: Ich möchte bemerken, daß es ein brauchbares Anreicherungsverfahren gibt, das in einer medizinischen Zeitschrift erschienen ist. Es stammt vom Hygieniker KLATTE und ist im Archiv für Hygiene vor ungefähr drei Jahren erschienen. Man kann mit diesem Verfahren sehr einfach den Uraningehalt um eine 10er Potenz anreichern. Ist Ihnen dieses Verfahren bekannt?

W. KÄSS: Ja. Die Arbeit KLATTE behandelt die Beseitigung der Störungen der Uraninmessung durch Trübstoffe. KLATTE beseitigt die Störungen durch halbstündiges Ultrazentrifugieren. Ich möchte darauf hinweisen, daß bei größeren Färbversuchen mit mehreren 100 Proben diese Methode völlig unbrauchbar ist.

H. NIETSCH: Ich meine nicht die Beseitigung der Trübstoffe, sondern die Anreicherung durch Extrahieren des Farbstoffes mit Äther und Wiederaufnehmen des Farbstoffes aus dem Äther mit dem 10. Teil Wasser der ursprünglich angewendeten Probemenge, also 100 ml Probe mit 30 ml Äther extrahiert unter Ansäuerung mit Salpetersäure, um das Uranin in das Kation überzuführen. Es geht dann in den Äther, wird mit 20 ml Wasser wieder ausgeschüttelt (unter Zusatz von Ammoniak), wobei es deutlich nach NH_3 riechen muß. Es werden dann diese 20 ml Wasser untersucht, entweder mit UV-Licht oder nach Beckmann (Spektralphotometer). Auf diese Weise konnten wir in der hygienisch-bakteriologischen Untersuchungsanstalt der Stadt Wien Konzentrationen zwischen 10^{-10} und 10^{-11} nachweisen. Bei geringsten Farbstoffmengen läßt sich hiermit noch ein brauchbarer quantitativer Nachweis führen. Bei diesen Versuchen kommt es außerdem auf das Moment der Sicherheit an. Der Leiter unserer Anstalt, Dozent Dosch, hat viele umfangreiche Versuche durchgeführt, und wir meinen, daß man doch mit größeren Farbstoffmengen arbeiten soll, da häufig nur sehr geringe Farbstoffmengen wieder austreten. Aus diesen Gründen soll man an der Farbeingabemenge nicht sparen, da bei großen Projekten die Kosten für den Farbstoff nicht ins Gewicht fallen.

W. KÄSS: Ich möchte aus eigener Erfahrung feststellen, daß in den letzten Jahren keiner unserer Färbversuche negativ verlaufen ist. Die Hauptaustrittsstellen sind immer gut erfaßbar, auch bei kleineren Farbstoffmengen. Wenn nur Spuren auftreten, handelt es sich nur um Nebenaustritte. Ich meine, daß eine Genauigkeit von 10^{-11} ausreicht, um einen Färbversuch in seiner Ganzheit zu erfassen. Selbstverständlich könnte man bei diesen Nebenaustritten diese extremen Verdünnungen mit der Äthermethode anreichern, aber auch das erfordert einen hohen zeitlichen und apparativen Aufwand. Ich bin der Meinung, daß diese extremen Verdünnungen für die Hydrologen, ohne etwas über die hygienische Seite aussagen zu wollen, so gut wie uninteressant sind. In speziellen Fällen besteht sicher die Möglichkeit, die Anreicherung so auszuführen, wie Sie erwähnten.

J. ZÖTL: Ich möchte darauf hinweisen, daß bei so geringen Farbmengen, wie sie zur Eingabe vorgeschlagen wurden, sich Nebenaustritte dem Nachweis entziehen können. In der Praxis zeigte sich aber, daß solche Nebenaustritte von entscheidender Bedeutung sein können. Es kann der Fall eintreten, daß 99% der Farbe in einer für die hydrologische Fragestellung völlig uninteressanten Hauptaustrittsstelle erscheinen, während geringe Farbaustritte in einem anderen Bereich für die Lösung einer bestimmten technischen Frage von Bedeutung sein können. Gerade für die Bestimmung geringer Konzentrationen (10^{-10} bis 10^{-11}) ist das ZEISS-PMQ II Spektralphotometer von außergewöhnlichem Wert.

N. BENDER: Nach unseren Erfahrungen kann man die Ausführungen von Herrn KÄSS vollinhaltlich bestätigen. Nach anfänglichen Versuchen, die Uraninfluoreszenz mit der Quecksilberlinie bei 365 m μ anzuregen, zeigte sich, daß bei einem solchen Vorgehen durch Fremdfloreszenzen große Fehler bei der quantitativen Bestimmung auftreten können, abgesehen davon, daß die Anregung nur schlecht ist. Wir arbeiten jetzt mit einem registrierenden ZEISS-Spektralphotometer RPQ 20 c, das mit einem Fluoreszenzansatz ZFM 4 c, einem zweiten Monochromator MQ 4 sowie einer Xenonlampe XBO 450 zu einem Spektralfluorometer adaptiert wurde. Die Nachweis-

empfindlichkeit ist zwar damit auch nicht besser, als sie Herr Käss angibt, nämlich 10^{-10} bis 10^{-11} , doch können viele durch Störsubstanzen verursachte Fehler ausgeschaltet werden.

Die Lichtempfindlichkeit von Uraninlösungen konnte auch von uns nachgewiesen werden, d. h. es entsteht bei Belichtung ein roter Farbstoff, der sich dünnschichtchromatographisch von Uranin bzw. Fluoreszein trennen läßt und der stark fluoreszenzlöschende Eigenschaften besitzt. Über die chemische Konstitution kann aber noch nichts ausgesagt werden.

Bei großen Versuchsreihen ist der Arbeitsaufwand für die Ätherextraktion wohl zu groß. In solchen Fällen ist sicher die Anreicherung durch Adsorption an Aktivkohle günstiger, vor allem dann, wenn es sich nur um den qualitativen Nachweis kleinster Mengen Uranin handelt.

H. NIETSCHE: Es kommt nicht darauf an, sämtliche Proben mit Äther zu extrahieren, sondern nur die verdächtigen Proben am Anfang und Ende der Beobachtungszeit, um das erste und letzte Auftreten der Farbe zu erfassen.

E. DOLAK: 1. Es wäre interessant zu wissen, bis zu welcher Entfernung von der Eingabestelle der Farbstoff wahrgenommen werden kann. — 2. Sie haben vorhin die Färbung von unterirdischen Wässern in Erdöllagerstätten erwähnt. Ist es möglich, diese Markierung in solchen Erdölfeldern anzuwenden, die von tektonischen Störungen in mehrere Förderbereiche zerlegt sind, die aber druckmäßig keine Unterschiede aufweisen, so daß nicht durch Druckunterschied auf die gegenseitige Abdichtung der Störung geschlossen werden kann?

W. KÄSS: Ich möchte nun die Diskussionsvorträge zusammenfassen. Es ist natürlich klar, daß ich nur einen Vergleich (Tabelle an der Wandtafel) zwischen verschiedenen Tracern gegeben habe, und zwar nach den statistischen Fehlerrechnungen. Ich möchte keineswegs empfehlen, mit der minimalsten Uraninmenge auszukommen, aber man kann bei bekannten hydrologischen Verbindungen mit sehr geringen Uraninmengen auskommen. In Zweifelsfällen kann man das Anreicherungsverfahren verwenden, man kommt dann vielleicht auf die Nachweisgrenze von 10^{-13} . In diesem Punkt sind wir uns einig, daß bei diesen Verdünnungen selbst Hygieniker nichts mehr einzuwenden haben, das wäre dann nur mehr Spielerei. Für den oben erwähnten Fall eines Ölträgers können wir sagen, daß auch auf größere Entfernungen eine Markierung möglich ist. Ich bin der Meinung, daß Schollenabgrenzungen in einem Erdölfeld, natürlich mit nicht zu geringen Uraninmengen, ohne weiteres möglich sind.