

Die Direktmessung hydrologischer Farbtracer im Gelände

Von H. MOSER und H. SAGL (München)

Einführung

Die Markierung des Wassers mit Farbtracern ist eine Methode, die Fließzeit in offenen Gerinnen zu messen und die Wasserwege des Grundwassers zu erforschen. Will man neben qualitativen Aussagen auch quantitative Ergebnisse (z. B. die Wasserführung) erhalten, so muß einerseits eine leistungsfähige Apparatur zur Messung der Farbkonzentration und andererseits ein Farbstoff zur Verfügung stehen, dessen Farbstoffkonzentration sich auf dem Weg zwischen der Zugabe- und Meßstelle nicht durch äußere Einflüsse verändert. Außerdem ist es für eine schnelle Auswertung erwünscht, die Messung direkt, ohne Probennahme, vornehmen zu können.

Meßgeräte

Als Meßgerät verwenden wir das Fluorometer Modell 111 der Firma Turner, Palo Alto, Kalifornien. Das Gerät ist einfach zu bedienen und in Größe (30 cm · 25 cm · 30 cm) und Gewicht (20 kg) leicht im Gelände zu manipulieren. Es ist für Einzelprobenmessung und eine kontinuierliche Durchflußmessung eingerichtet; das Fluoreszenzsignal kann auf einem eingebauten Schreiber registriert werden. Die für den jeweiligen Farbstoff notwendige Filterkombination ist leicht auszuwechseln.

Farbstoffe

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die von uns untersuchten Fluoreszenzfarbstoffe und deren Eigenschaften. Der in Spalte 2 angegebene Colourindex dient zur Charakterisierung der unter verschiedenen Firmennamen hergestellten Farbstoffe. Da dem Farbstoff bei der Herstellung meist Fremdstoffe (Dextrin, Natriumhydrogenphosphat) zugesetzt werden, ist in Spalte 3 der Farbstoffgehalt der Substanz angegeben.

Tabelle 1: Charakteristische Daten von Fluoreszenzfarbstoffen für hydrologische Messungen

T = Temperatur [°C]

t = Zeit [Std.]

F₀ = Fluoreszenzsignal bei t₀ bzw. T₀

F = Fluoreszenzsignal bei t bzw. T

1	2	3	4	5	6	7	8		9	10	
Farbstoffe (Bezeichnung der Farb- werke Hoechst)	Colourindex	Farbstoff- gehalt	Preis	Absorptions- maximum	Emissions- maximum	Maximale Nachweis- empfindlich- keit mit dem Turner- Fluoro- meter 111 bei 20° C	Nachweisgrenze mit dem Fluorometer 111 bei Lösung in		Temperatur- abhängig- keit	Foto- chemischer Zerfall	
							destill. Wasser	Flußwasser mit Schwebstoff (Donau Juni 1965)	F = F ₀ · e ^{-kT}	Koeffizient d. fotochem. Zerfalls 1 · 10 ³	F = F ₀ · e ^{-lt}
		Gewichts- %/o	[DM/kg]	[nm]	[nm]	[Skt/(g/ml)]	[g/ml]		Temperatur- koeffizient k	bedeckt. Sonnen- Himmel schein	
									[°C ⁻¹]	[Std. ⁻¹]	
Brillant- sulfo- flavin	56204	60	77	460	535	2,2·10 ¹⁰	4,6·10 ⁻¹¹	80·10 ⁻¹¹	0,4·10 ⁻²	0,8	7,4
Rhodamin B extra	3332	80	36	550	595	1,5·10 ¹⁰	6,0·10 ⁻¹¹		2,8·10 ⁻²	—	—
Sulfo- rhodamin B extra	45100	80	66	565	590	2,0·10 ¹⁰	5,0·10 ⁻¹¹		2,8·10 ⁻²	1,8	10,2
Sulfo- rhodamin G extra	45200	80	80	530	560	2,3·10 ¹⁰	4,3·10 ⁻¹¹		0	0,9	8,6
Uranin A	8741	60	50	480	510	8,0·10 ¹⁰	1,2·10 ⁻¹¹	30·10 ⁻¹¹	0,4·10 ⁻²	15	256

Die Nachweisempfindlichkeit mit dem Turner-Fluorometer (Spalte 7) ist für die untersuchten Farbstoffe innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 10^{-11} bis 10^{-7} g Farbstoff/ml Wasser konstant. Die Nachweisgrenze, d. h. die kleinste noch meßbare Farbstoffkonzentration (Spalte 8) ist nach unseren Erfahrungen erreicht, wenn das Fluoreszenzsignal 50% der Nulleffektschwankung überschreitet und größer als 1% des empfindlichsten Meßbereiches ist und hängt damit vom Nulleffekt ab. Diese Abhängigkeit tritt vor allem bei Uranin und Brillantsulfoflavin in Erscheinung, weil bei diesen Farbstoffen die Fluoreszenz organischer Schwebstoffe im Wellenlängenbereich der Farbstofffluoreszenz liegt und deshalb nicht wie bei den Rhodaminfarbstoffen mit ihrer längerwelligen Fluoreszenz (s. Spalte 5 und 6) durch Filter unterdrückt werden kann. Die Folge ist, daß Uranin trotz seiner hohen Nachweisempfindlichkeit in natürlichen Gewässern eine recht ungünstige Nachweisgrenze besitzen kann, wenn die Proben nicht vor der Messung durch eine entsprechende Vorbehandlung (z. B. Filtrieren) von den fluoreszierenden Verunreinigungen befreit werden.

Die in Spalte 9 dargestellte Temperaturabhängigkeit wurde im Bereich von 0° bis 40° C untersucht. Die in Spalte 10 angegebenen Werte für den photochemischen Zerfall sind an Farbstofflösungen, die in Bechergläsern unter gleichen Bedingungen bestrahlt wurden, erhalten worden und sind deshalb nur als relative Vergleichswerte anzusehen. Abb. 1 zeigt ergänzend das Verhalten der Farbstoffe bei Änderung des p_H -Wertes.

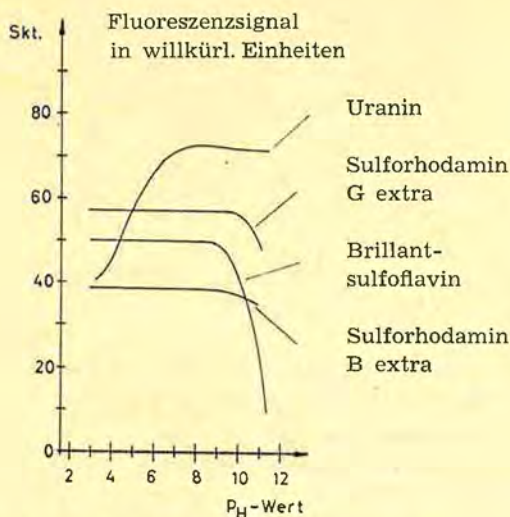


Abb. 1: Einfluß des p_H -Wertes auf die Fluoreszenz (Farbstoffkonzentration 10^{-8} g/ml)

Faßt man alle diese Ergebnisse zusammen, so erscheint unter den untersuchten Farbstoffen Sulforhodamin G extra für Messungen der Wasserführung offener Gerinne am meisten geeignet. Es hat eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit, seine Fluoreszenz ist weitgehend von der Temperatur und vom p_H -Wert unabhängig, und es wird photochemisch kaum zersetzt. Der geringe Nulleffekt gibt zudem eine sehr günstige Nachweisgrenze.

Messungen

Die bisher durchgeführten Messungen an Flüssen und Kanälen haben unsere Erwartungen bestätigt. Abb. 2 gibt als Beispiel eine Schreiberaufzeichnung der Konzentration-Zeit-Kurve bei einer Direktmessung am Isarkanal bei München: 150 g Sulforhodamin G extra genügen, um bei einer Wasserführung von $69 \text{ m}^3/\text{sec}$ nach einer Meßstrecke von etwa 3 km eine maximale Konzentration von $2 \cdot 10^{-9} \text{ g/cm}^3$ Farbstoff/ml Wasser an der Meßstelle zu erhalten.

Über den im Karstgebiet des Buchkogels bei Graz durchgeführten Einsatz von Sulforhodamin G wird auf Seite 388 berichtet.

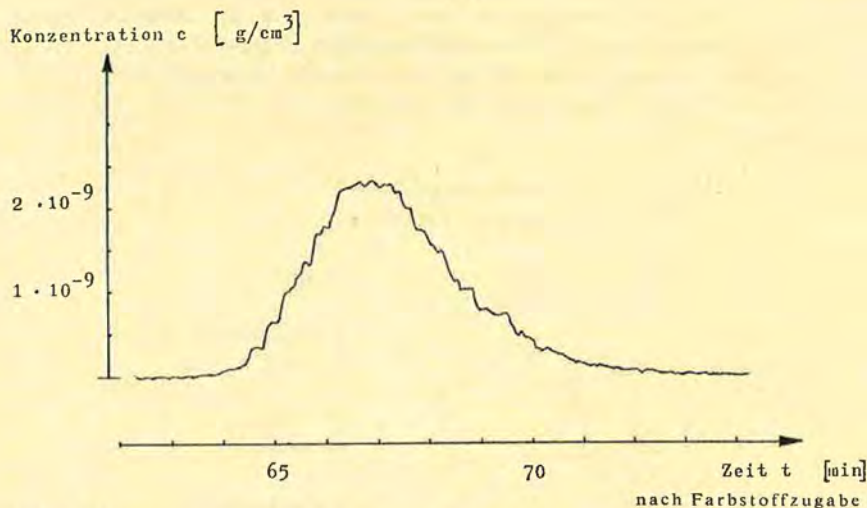


Abb. 2: Konzentration-Zeit-Verteilung bei einer Direktmessung von Sulforhodamin G extra im Kanal der mittleren Isar.

Abstand Impfstelle—Meßstelle	3245 m
mittlere Fließgeschwindigkeit	0,8 m/s
mittlerer Fließquerschnitt	96 m ²
Wasserführung des Kanals	69 m ³ /s
Impfmenge: 150 g Sulforhodamin G extra	
Impfung zur Zeit $t = 0$	

Summary

The Forschungsstelle für Radiohydrometrie in Munich has done many tests to compare several hydrological tracers including fluorescent dyes. The possibilities which offers the use of such dyes in surface waters and ground-water have been examined.

The instrument that has been used is the Turner Fluorometer Model 111 (USA). This fluorometer is basically an optical bridge. The instrument has four operating ranges to give a large range of sensitivity. Interchangeable sample doors for the fluorometer permit either measuring of the fluorescence of individual samples, or continuous monitoring of the fluorescence by continuously pumping water through a cuvette in the continuous flow door. Recorders are available to record the sample readings. The fluorometer has a volume of about $30 \cdot 25 \cdot 30 \text{ cm}^3$ and it weighs only 20 kg so that it may be easily moved about in the field.

Till now fluorescein and several rhodamine dyes have been examined in laboratory and field investigations whether they are suitable for dispersion measurements in surface streams. The detectability of fluorescein is about four times higher than that of the rhodamine dyes but fluorescein is photochemically decayed by sunlight about twenty times quicker than the rhodamine dyes. From the results of the investigations, it was concluded that the most suitable quantitative tracer for applications in natural surface waters is Sulforhodamine G extra.

For the first time Sulforhodamine G extra is used in the Karst area of the Buchkogel near Graz.

Résumé

Dans la cadre de recherches comparatives portant sur les domaines d'application de divers traceurs hydrologiques, le centre de recherches de radiohydrométrie à Munnich effectue entre autres des mesures de traceurs fluorescents. Ce faisant, on examine quelles possibilités offrent les méthodes modernes de mesures en vue d'utiliser de telles matières colorantes fluorescentes dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines.

Comme instrument de mesure on utilise le fluoremètre 111 fabriqué par la firme Turner, USA. L'instrument fonctionnant selon le principe d'un pont optique à réglage automatique est muni d'un enregistreur. On peut effectuer des mesures isolées et des mesures continues d'écoulement. Ses dimensions étant de $30 \text{ cm} \cdot 29 \text{ cm} \cdot 31 \text{ cm}$ et pesant à peu près 20 kg, il se prête bien à mesurer sur le terrain le passage d'un traceur.

L'uranine et divers types de rhodamine étaient d'abord examinés en laboratoire et sur le terrain pour savoir si on peut s'en servir pour mesurer l'écoulement dans des courants d'eau ouverts. Il se révéla que la sensibilité de détection de l'uranine est meilleur d'à peu près un ordre de grandeur que celle des colorants de rhodamine, mais que d'autre part, en raison des rayons ultraviolets dans la radiation solaire, elle se décompose photochimiquement dix fois plus vite. Selon les expériences obtenues jusqu'à présent, la sulforhodamine G extra nous semble le plus appropriée à des recherches hydrologiques.

Dans la région du Buchkogel près de Graz, on utilise pour la première fois dans un milieu karstique la sulforhodamine G extra qui jusqu'à présent ne fut employée que pour mesurer le débit de fleuves et de canaux.