Anpassung von chemischen Analysenmethoden an die Matrix von pyritversauerten Tagebaurestseen

Herzprung P, Friese K

UFZ-Sektion Gewässerforschung, Brückstr. 3a, 39114 Magdeburg

Einleitung

Das Wasser aus pyritversauerten Tagebaurestseen unterscheidet sich in seiner chemischen Zusammensetzung grundlegend von anderen Oberflächengewässern. Durch eine außergewöhnliche Matrix ist die analytische Chemie daher mit einer Vielzahl von Schwierigkeiten konfrontiert, wenn bei der Analyse von pyritversauerten Tagebaurestseen auf bisher etablierte Methoden in der Gewässeranalytik zurückgegriffen werden soll. Die Analyse von Sediment-Porenwasser dieser Tagebaurestseen stellt abermals höhere Ansprüche an die Robustheit von Bestimmungsmethoden, da hier die Ionenstärke bedeutend höher sein kann als im Pelagialwasser. Außergewöhnlich hohe Konzentrationen gelöster Inhaltsstoffe wie zum Beispiel gelöstes zweiwertiges und dreiwertiges Eisen können eine direkte Störung von Analysenmethoden verursachen. Die simultane Analyse von Wasserinhaltsstoffen in pyritversauertem Wasser, wie sie beispielsweise bei der Elementanalyse mittels ICP-OES, bei der Ionenchromatographie oder der Nährstoffbestimmung mittels Segmented-flow-Analyse durchgeführt wird, kann durch Verschiebung von relativen Konzentrationen von Inhaltsstoffen über mehrere Größenordnungen verglichen mit der Analyse in neutralen Oberflächengewässern deutlich komplizierter sein. In vielen Fällen ist daher eine spezielle Anpassung von angewandten Standardanalysenmethoden in der Gewässerchemie erforderlich.

Methodische Problemstellungen

Bei den Anionen übertrifft die molare Sulfatkonzentration alle anderen anionischen Bestandteile um mindestens einen Faktor 10. Ab einem Faktor größer als 100 bestehen bereits deutliche Schwierigkeiten, weitere Anionen neben Sulfat in einem Analysenlauf mit ausreichender analytischer Auflösung zu detektieren. Erfahrungen mit Proben aus verschiedenen Tagebaurestseegewässern haben gezeigt, dass die Chloridbestimmung in

einigen Fällen durch einen hohen Unterschied zum Sulfatgehalt erschwert sein kann. Die Nitratbestimmung war bisher in allen Tagebaurestseeproben nicht mit der Ionenchromatographie durchführbar. Bei den Kationen führen die in der Regel außergewöhnlich hohen Calciumkonzentrationen zu ähnlichen Problemen für die Kationenchromatographie. Die simultane Bestimmung von Magnesium neben Calcium gelang in der Regel, eine simultane Bestimmung von Natrium und Kalium führte aus oben genannten Gründen teilweise zu Schwierigkeiten. Allgemein können hohe Ionenkonzentrationen in der Ionenchromatographie zu einer Säulenüberladung führen, so daß eine Probe in einer bestimmten Mindestverdünnung dem Analysensystem zugeführt werden muß.

Für die Bestimmung von Metallionen mittels ICP-OES ist ebenfalls eine Matrixverdünnung erforderlich, um beispielsweise eine Verstopfung des Zerstäubers zu verhindern.

Bei der Bestimmung von gelöstem reaktivem Phosphor SRP in pyritversauertem Wasser kommt es bei der Segmented-flow-Analyse durch partielle Precipitation von Eisenhydroxid zu Adsorptions- und Desorptionseffekten von Phosphat im Verbindungsschlauch zwischen Autosampler und chemischen Modul.

Im Zuge der Nitratbestimmung mittels SFA kommt es zu einer massiven Ausfällung von Eisenhydroxid in der Mischspirale von Probenwasser mit Imidazolpuffer (pH 8,0). Werden dabei Partikel von der Strömung mit in den Cadmiumreduktor oder gar in die Durchflußmeßzelle eingetragen, kommt es zu Störungen dieser photometrischen Bestimmungsmethode. Die Bestimmung von Gesamtstickstoff wird durch die hohe Basenkapazität von pyritversauertem Wasser gestört. Für die Oxidation von Ammonium und organisch gebundenem Stickstoff zu Nitrat werden alkalische Startbedingungen beim Aufschluß benötigt. Bei Anwendung der Methode nach Koroleff kam es zu Minderbefunden in Proben von Tagebaurestseen. Die ermittelten Werte für Gesamt-N lagen teilweise niedriger als die Ammonium-N Werte.

Die Bestimmung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs unterliegt der Gefahr des vorzeitigen Ausgasens von Kohlendioxid aus Proben mit niedrigen pH-Werten.

Bei Sedimentporenwasserproben steht üblicherweise nur ein sehr geringes Probenvolumen für die Analyse einer Vielzahl von Parametern zur Verfügung. Die Anwendung von standardisierten Methoden, für die ein definiertes Mindestprobenvolumen erforderlich ist kann hier zu Problemen führen, da eine entsprechende Verdünnung zwecks Volumenvergrößerung zu deutlichen Empfindlichkeitseinbußen führen kann.

Methodische Problemlösungen

Als Problemlösung stehen verschiedene Strategien offen. Ist die Bestimmung eines Parameters in pyritversauertem Wasser mittels einer Standardmethode wegen Störungen nicht möglich oder die Nachweisempfindlichkeit nicht zufriedenstellend, so kann diese Methode in geeigneter Weise modifiziert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, auf eine andere Methode nach einem anderen physikalisch chemischen Meßprinzip zurückzugreifen. Auch eine spezielle Probenvorbereitung oder Aufbereitung kann zu einer Verbesserung der analytischen Auflösung oder der Reproduzierbarkeit führen.

Die oben erwähnten methodischen Probleme konnten mit diesen drei unterschiedlichen Strategien teilweise gelöst werden. Die Analyse von im Vergleich zur Sulfatkonzentration sehr geringen Chloridkonzentrationen gelingt mit der potentiometrischen Titration als Alternative zur Ionenchromatographie. Für die Bestimmung von Natrium und Kalium neben großen Mengen Calcium wurde eine spezielle Methode entwickelt. Diese Methode kann an dieser Stelle nicht näher vorgestellt werden, da ein Verfahren zur Voranmeldung als Patent eingeleitet ist.

Für die Nitratbestimmung steht als Alternative zur Ionenchromatographie die Segmented-flow-Analyse als photometrische Methode zur Verfügung. Durch Einsatz eines Dialysators können gelöste dreiwertige Eisenverbindungen, die bei Kontakt mit dem Imidazolpuffer weitgehend ausgefällt werden, von dem analytischen Kanal bestehend aus Cadmiumreduktor, Farbreagensdosierung und Durchflußmeßzelle weitgehend ferngehalten werden.

Die Bestimmung von SRP mittels SFA kann durch Verwendung von Autosamplerspülwasser, dessen pH auf Werte zwischen 2,3 und 2,7 eingestellt ist und damit den Proben angepaßt ist, ohne Störungen durchgeführt werden.

Die Verluste bei der Bestimmung des TIC können dadurch verringert werden, daß zunächst bei der Probenahme eine Luftblasenfreie Abfüllung in Schliffflaschen erfolgt. Weiterhin werden die Proben möglichst schnell analysiert. Die Proben werden direkt nach dem Öffnen der Probenflasche in das Autosamplervial gefüllt und nach möglichst geringer Standzeit dem analytischen Detektionssystem zugeführt. Darüberhinaus bewährt sich die Probenahme für TIC in Spritzen, aus denen die Probe per Handeinspritzung direkt in das Analysensystem eingebracht werden kann.

Zusammenfassung

Die Analyse von chemischen Parametern in pyritversauerten Tagebaurestseen ist je nach Aufgabenstellung von Schwierigkeiten begleitet, die durch die außergewöhnliche Matrix bedingt sind. Eine Reihe von methodischen Verbesserungen wurden bereits erarbeitet. Eine umfassende Methodvalidierung über Aufstockungsversuche und Wiederfindungsratenbestimmung mit natürlichen schwefelsauren Matrices und künstlichen synthetischen Matrices ist in Bearbeitung. Die Auslegung der vorhandenen Methodik für geringe Probenvolumina von Sediment-Porenwässern und die Anpassung der Nachweisempfindlichkeiten an die zu erwartenden Konzentrationsbereiche ist ein wesentlicher Bestandteil der Methodik zur Untersuchung biogeochemischer Prozesse in Tagebaurestseen.

**Geochemische und mikrobiologische Vorgänge in
Sedimenten und an der Sediment-Wasser-Grenzschicht in
Restseen von Bergbaufolgelandschaften**

Workshop

23. bis 25. Februar 2000
im UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Gewässerforschung
Magdeburg

Kurt Friese, Kathleen Kirschner, Martin Schultze,
Katrin Wendt-Potthoff (Hrsg.)

UFZ- Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig

Sektion Gewässerforschung
Brückstr. 3a, D-39114 Magdeburg