

NEUE ERGEBNISSE ÜBER DEN LICHTEINFLUSS AUF FLUORESZENZTRACER

Horst Behrens, Günter Teichmann, Neuherberg
GSF-Institut für Radiohydrometrie

Abstract: The photodecomposition of the fluorescent dye tracers Pyranin, Uranin, Eosin, Tinopal CBS-X (group I) as well as Rhodamin WT, Sulforhodamin B, Rhodamin B, Rhodamin 6G, Amido-rhodamin G and Brilliant sulfoflavin FF (group II) by irradiation with artificial daylight was investigated. The dyes of group I showed first order reaction decay both in distilled water and different types of surface and groundwater. The dye tracers of group II showed deviations from the first order reaction, when natural waters were used as a solvent. The deviation resulted in an over all increasing decay rate during the exposure to light. Photodecomposition of dyes in this group obeyed the first order reaction, when distilled water, anion exchanged water, or in other way processed water was used as a solvent. Comparative values on the light sentivity of the different dye tracers are given.

Einführung

Als organische Verbindungen unterliegen die als hydrologische Tracer verwendeten Fluoreszenzfarbstoffe bekanntlich mehr oder weniger stark einer Zerstörung durch Lichteinwirkung. Die direkte Photolyse wird allgemein als Reaktion erster Ordnung beschrieben; demnach verläuft die Konzentrationsabnahme eines

Fluoreszenztracers unter Lichteinwirkung nach der Beziehung

$$I = I_0 \cdot e^{-kt}$$

I : Fluoreszenz nach Bestrahlungszeit t

I_0 : Fluoreszenz zur Bestrahlungszeit t = 0

k : Geschwindigkeitskoeffizient

t : Bestrahlungszeit

Das bedeutet, daß für die einzelnen Farbstoffe unter definierten Bestrahlungsbedingungen Geschwindigkeit- bzw. Zerfallskoeffizienten oder auch Halbwertszeiten ($t_{1/2} = \ln 2/k$) angegeben werden können.

In der Literatur liegen von verschiedenen Autoren einige Angaben über die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Fluoreszenztracer vor. Von SMART und LAIDLAW (1977) wurden diese Daten vergleichend zusammengestellt und durch Messungen an sonst noch nicht in dieser Hinsicht beschriebenen Farbstofftracern ergänzt. Die Angaben zeigen für die einzelnen Farbtracer z.T. erhebliche Unterschiede. Die Belichtungsbedingungen sind mit Angaben wie "sonnig" oder "bedeckt" teilweise nur ungefähr definiert. Da weiterhin auch nicht alle von uns verwendeten Tracer aufgeführt sind, haben wir weitere Messungen zu dieser Fragestellung vorgenommen. Als Hauptziel wollten wir einen möglichst genauen Vergleich der Lichtempfindlichkeit der Farbtracer beim Spektrum des Tageslichts in seiner mittleren Zusammensetzung vornehmen. Durch Messung der Lichtintensität bei diesen Belichtungsversuchen sollten quantitative Daten über die Beziehung zwischen Beleuchtungsstärke und photochemischen Zerfall ermittelt werden. Wir beabsichtigten weiterhin, so auch Grundlagen zur Bestimmung des Grades der Photolyse bei praktischen Anwendungen von Fluoreszenztracern in Oberflächengewässern, z.B. über die Belichtung von Referenzproben, zu erarbeiten. Außerdem sollte in Langzeitversuchen der zeitliche Verlauf der Photolyse überprüft werden.

Experimente

Um exakt reproduzierbare Belichtungsversuche ausführen zu können, wurde ein hierfür geeignetes Belichtungsgerät konzipiert und gebaut, das hier kurz beschrieben werden soll:

In einem Probenraum, der durch ein Gehäuse vor äußerem Lichteinfall geschützt ist, befindet sich ein Drehteller mit einem Durchmesser von 80 cm, über dessen Mitte eine Punktlichtquelle installiert ist. Durch die Rotation um die Lichtquelle erhalten auf den Drehteller gestellte Proben eine Belichtung, die von radialen Ungleichmäßigkeiten der Lampenabstrahlung unabhängig ist. Es können bis zu 40 Flaschen von 250 ml Inhalt im gleichen Abstand von der Lichtquelle aufgestellt werden. Um ein Licht mit einer dem Tageslicht möglichst ähnlichen spektralen Zusammensetzung zu erhalten, wurde eine Xenon-Hochdrucklampe (XBO 150 W/1 ofr, Osram) verwendet. Die spektrale Übereinstimmung wurde besonders für den kurzwelligen sichtbaren und den daran anschließenden UV-Bereich des Lichts angestrebt, da hauptsächlich hier die Absorptionsbereiche der zu untersuchenden Fluoreszenzindikatoren liegen. Zur Reduktion des zu hohen UV-Anteils der Xenon-Lampe ist diese von einem als Filter wirkenden Glasrohr aus DURAN 50 umgeben. Die Beleuchtungsstärke in einem Abstand von 40 cm von der Lichtquelle beträgt in dieser Anordnung 2000 ± 100 lx.

Beliebige Belichtungsintervalle vom Sekundenbereich bis zu 7 Tagen können an einem Vorwahlschalter eingestellt werden; die abgelaufenen Belichtungszeiten werden mit Zeituhren erfaßt.

Vor Durchführung der Untersuchungen wurde ermittelt, inwiefern apparative Parameter die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse beeinflussen. Dazu wurden zunächst Farbstofflösungen in Flaschen aus unterschiedlichen Materialien, wie Polyäthylen, Pyrexglas und einfaches weißes Natron-Kalk-Glas belichtet. Es konnte dabei festgestellt werden, daß nicht nur das Material, sondern auch Größe und Geometrie der Probengefäße z.T. starke Unterschiede hinsichtlich der Zerfallsgeschwindigkeit der Farbstoffe im Licht zur Folge haben. Dagegen war der Einfluß des Füllstandes in untereinander gleichen Gefäßen so gering, daß er im Bereich der Genauigkeit der Fluoreszenzmessung lag. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden für die Belichtungsversuche Probengefäße gleicher Art und zwar zunächst 250 ml-Flaschen aus Natron-Kalk-Glas (Handelsbezeichnung: Enghalsflaschen weiß mit Schraubverschluß) verwendet.

Untersucht wurden die Farbstoffe Pyranin, Uranin, Eosin, Tinopal CBS-X, Rhodamin WT, Sulforhodamin B, Rhodamin B, Rhodamin 6G, Amidorhodamin G und Brillantsulfoflavin FF in handelsüblicher Qualität. Es wurden in der Regel Doppelproben im Konzentrationsbereich von 10^{-8} bis 10^{-10} g/ml angesetzt. Dieser Konzentrationsbereich liegt in der gleichen Größenordnung, in der die Tracer bei Markierungsversuchen häufig in den Proben auftreten. Die Lösungen dieser Farbstoffe wurden zunächst mit ungechlortem Münchener Leitungswasser hergestellt. Dieses Wasser ist ein typisches Kalkschotterwasser von sehr gleichbleibender Zusammensetzung. Nach jedem einzelnen Belichtungsintervall, das je nach Lichtempfindlichkeit des Farbstoffs bis zu 150 Stunden betrug, wurden die Farbstoffkonzentrationen mit einem Spektralfluorimeter (Perkin-Elmer 203) gemessen. Durch Vergleich von nicht belichteten Bezugsproben gleicher Ausgangskonzentration konnte die Erniedrigung des Fluoreszenzvermögens ermittelt und im halblogarithmischen Maßstab graphisch dargestellt werden.

Ergebnisse

Überraschenderweise ergab sich, daß nur bei einem Teil der Fluoreszenzfarbstoffe die Fluoreszenzintensität mit der Belichtungszeit entsprechend der zu erwartenden Reaktion erster Ordnung abnahm. Lediglich bei den Farbstoffen Pyranin, Tinopal CBS-X, Uranin und Eosin (Gruppe I) war in der halblogarithmischen Darstellung ihrer Konzentrationen eine lineare Abnahme mit der Belichtungszeit entsprechend einer konstanten photochemischen Zerfalls geschwindigkeit zu verzeichnen (s. Fig. 1). Die Farbstoffe Rhodamin WT, Sulforhodamin B, Rhodamin B, Rhodamin 6G, Amidorhodamin G und Brillantsulfoflavin FF (Gruppe II) zeigten dagegen eine mit der Belichtungsdauer zunehmende Geschwindigkeit ihres photochemischen Zerfalls. Dies kommt in gekrümmten und mit der Zeit steiler werdenden Kurven in halblogarithmischer Darstellung der Konzentration gegen die Zeit zum Ausdruck (s. Fig. 2).

Das Auftreten dieser Anomalie bei den Farbstoffen der Gruppe II bestätigte sich bei der Verwendung von anderen natürlichen Wässern, wie Oberflächen- oder Karstwasser als Lösungsmittel, an stelle von Leitungswasser. Es wurde daraufhin versucht, ein möglichst umfangreiches experimentelles Material zu gewinnen, um die Bedingungen, unter denen diese Anomalie auftritt, festzu-