

Salz im Schnee ?

Untersuchung von Schneeproben

**Ein NATWIT-Projekt
im Schwerpunktfach Biologie und Chemie
an der Kantonsschule Trogen**



Inhalt	Seite
Probenahme	2
Chemische Untersuchungen	
- Konduktometrische Titration	3
- Ionenchromatographie	4
Messresultate und Interpretationen	6
Wirkungen von Chlorid	8
Anhang: Messtabelle	9

Wir danken der Metrohm-Stiftung Herisau für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes Naturwissenschaften und Informationstechnologie (NATWIT), Herrn Reifler und Herrn Waldburger von der Firma Metrohm AG für die Ratschläge zur Analytik und die Durchführung der ionenchromatographischen Analysen.

Trogen, 27.11.1999

Chr. Eggenberger

Salz im Schnee ? - Untersuchung von Schneeproben

Probenahme

Im Winter 1998/99 setzten wir uns das Ziel, die Verteilung des Streusalzes neben dem Zufahrtssträsschen zur Kantonsschule Trogen zu ermitteln. Wir bestimmten dazu den Chloridgehalt in unterschiedlichen Entfernungen vom gesalzene Strässchen. Die Proben wurden mit einer abgeschnittenen PET-Flasche in Entfernungen von 0.2 bis 75 m vom Strassenrand aus der Schneedecke gestochen und im Labor aufgetaut.



Entnahmeort der Schneeproben: Entlang Zaun bis unterhalb Büsche

Zusätzlich entnahmen wir aus 0,2 m Entfernung vom Strässchen und aus einem aufgeschütteten Schneehaufen vor dem Rektorat mit Hilfe eines Plexiglasrohres Schneeböhrkerne bis zum Boden.



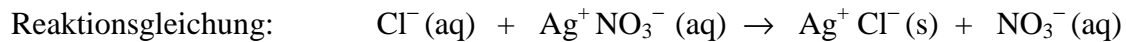
Entnahmeort des Bohrkerns B (Pfeil) mit unterem Teil des Kerns

Chemische Untersuchungen

Nach Messung der Leitfähigkeit und des pH-Wertes wurde der Chloridgehalt mit Hilfe der konduktometrischen Titration und der Ionenchromatographie bestimmt.

Konduktometrische Titration

Die Chlorid-Ionen werden durch Zugabe von Silbernitrat-Lösung als Silberchlorid gefällt.

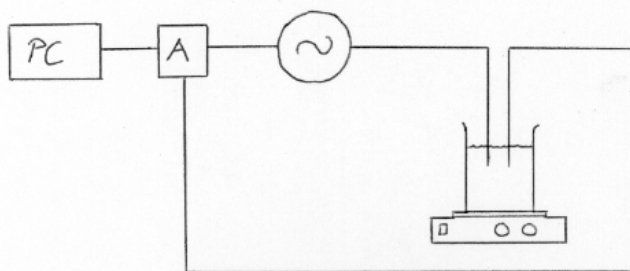


Wegen der geringen Konzentration des Chlorids in den untersuchten Schneeproben war keine weissliche Trübung, die das Silberchlorid in höheren Konzentrationen anzeigt, zu erkennen. Die Leitfähigkeit sinkt zuerst leicht, weil die freien Nitrat-Ionen, die die Chlorid-Ionen in der Lösung ersetzen, die kleinere Ionenleitfähigkeit besitzen. Sobald alle Chlorid-Ionen aus der Schneeprobe im Silberchlorid-Niederschlag gebunden sind, nimmt bei fortlaufender Zugabe von Silbernitrat-Lösung auch die Konzentration freier Silberionen und damit die Leitfähigkeit zu.

Die elektrische Leitfähigkeit resp. der bei einer bestimmten Wechselspannung (z.B. 10V) fliessende Strom wird während der Titration der Probe mit Silbernitrat gemessen:



Schema der Messeinrichtung:



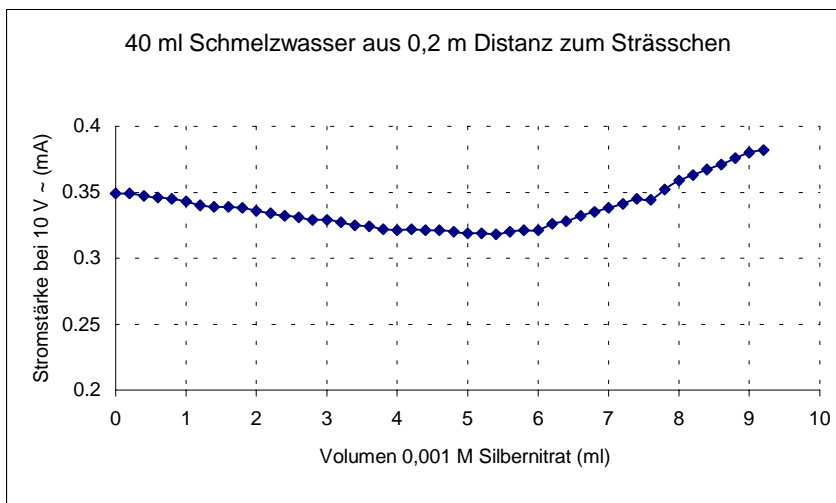
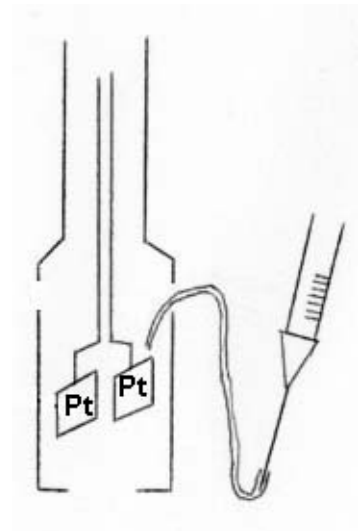
PC Notebook
A Ampèremeter
~ Wechselstromquelle (10 Volt)

Leitfähigkeitsmesszelle in der
Probelösung auf dem Magnetrührer



Injektionsmethode

Die Silbernitrat-Lösung wurde in Portionen zu 1 ml, 0,5 ml oder 0,2 ml mit Hilfe einer 1 ml- oder 0,5 ml-Plastikspritze mit abgeschliffener Spritzennadel durch ein dünnes Schläuchlein in der Nähe der beiden Platinelektroden (Pt) in die Leitfähigkeitsmesszelle injiziert.



Beispiel einer Titrationskurve

Der Äquivalenzpunkt (Wendepunkt der Kurve) liegt bei dieser Probe etwas über 5 ml. Die genauere Bestimmung erfolgte mit Hilfe des Schnittpunktes der Ausgleichsgeraden im sinkenden und im steigenden Kurvenbereich.

Aus dem Volumen der bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchten Silbernitrat-Lösung $V(\text{AgNO}_3)$ wurde die Chlorid-Konzentration in mg/Liter (ppm) wie folgt berechnet:

$$[V(\text{AgNO}_3)/V(\text{Probe})] * c(\text{AgNO}_3) * M(\text{Cl}^-) * 1000$$

$c(\text{AgNO}_3)$ Konzentration der Silbernitrat-Lösung (0,001 M)
 $V(\text{Probe})$ Volumen der titrierten Schmelzwasserprobe (meist 40 ml)
 M Molare Masse

Ionenchromatographie

Bei einem Besuch in der Metrohm AG in Herisau gewannen wir einen Einblick in die Ionenchromatographie und konnten auch unsere Schneeproben analysieren lassen.

Die Chromatographie ist ein Trennverfahren, bei dem sich die zu trennenden Komponenten zwischen einer stationären und einer mobilen Phase verteilen. Die ionenchromatographische Trennung erfolgt durch Ionenaustausch an stationären Phasen mit geladenen funktionellen Gruppen. In der Nähe der funktionellen Gruppen befinden sich die entsprechenden Gegenionen, welche gegen andere Ionen gleicher Ladung in der mobilen Phase ausgetauscht werden

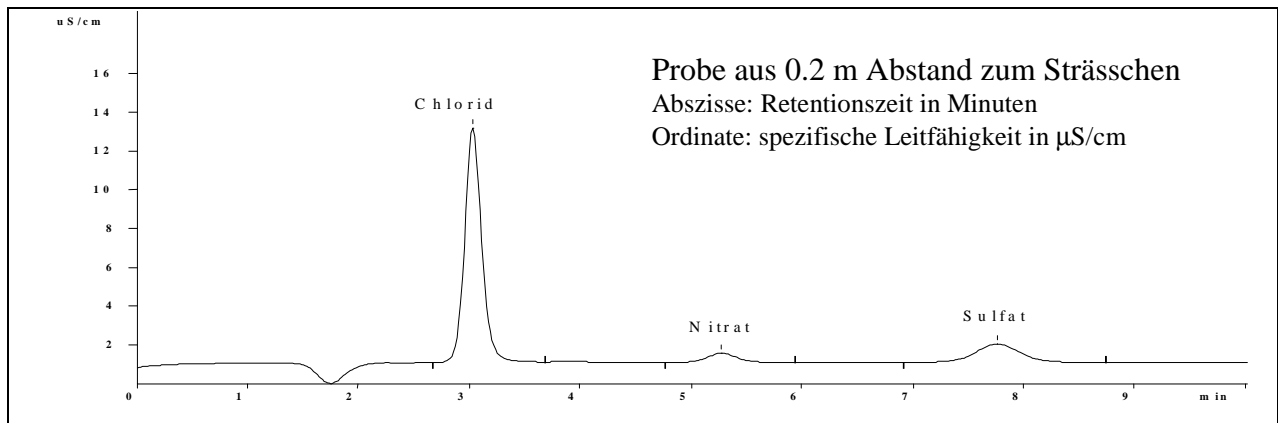
können. Die ionischen Komponenten der Probe werden aufgrund ihrer verschiedenen Affinität zur stationären Phase mehr oder weniger stark zurückgehalten.

Die Ionenchromatografie ist eine empfindlichere Messmethode als die konduktometrische Titration, da Ionenkonzentrationen bis ca. 2 µg/Liter bestimmt werden können.

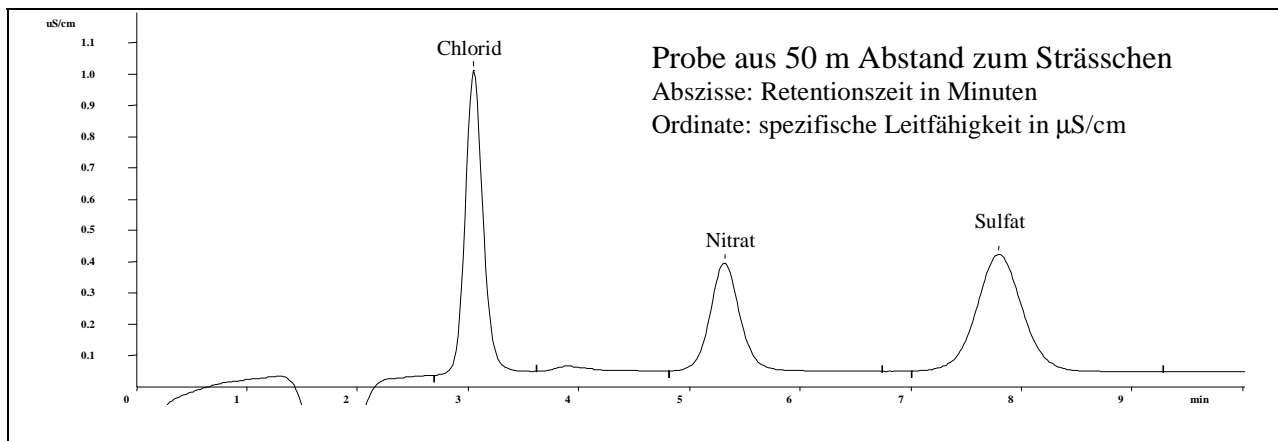
Beispiele von Ionenchromatogrammen

Messbedingungen: Säule (stationäre Phase) : Metrosep Anion Dual 1 6.1006.040
 Eluent (mobile Phase) : 2.4 mM NaHCO₃ / 2.0 mM Na₂CO₃

Es wurden jeweils 20 µl gefiltertes Schmelzwasser injiziert.



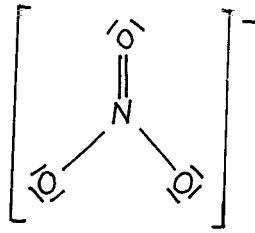
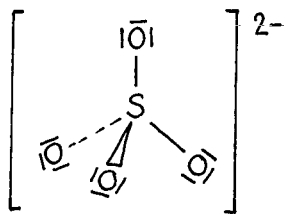
Retentionszeit	Höhe	Fläche	Konz.	Ion
min	µS/cm	(µS/cm)*sec	mg/L	
3.02	12.10	129.766	6.789	Chlorid
5.27	0.48	8.659	0.788	Nitrat
7.75	0.95	26.478	2.038	Sulfat



Retentionszeit	Höhe	Fläche	Konz.	Ion
min	µS/cm	(µS/cm)*sec	mg/L	
2.99	4.12	42.502	2.487	Chlorid
5.18	2.71	46.382	4.973	Nitrat
7.62	2.30	62.105	4.957	Sulfat

Die Retentionszeit ist die Zeit, die eine injizierte Ionenart für das Durchlaufen der Säule benötigt. Sie ist für eine bestimmte Komponente konstant, sofern die chromatographischen Bedingungen nicht geändert werden (z.B. Trennsäule, Säulenlänge, mobile Phase, Temperatur, Durchflussgeschwindigkeit).

Das Chlorid Cl^- als kleinstes Ion (Radius 181 pm) besitzt die kürzeste Retentionszeit. Nitrat-Ionen NO_3^- und Sulfat-Ionen SO_4^{2-} sind grösser als Chlorid-Ionen. Damit haben sie eine längere Retentionszeit.

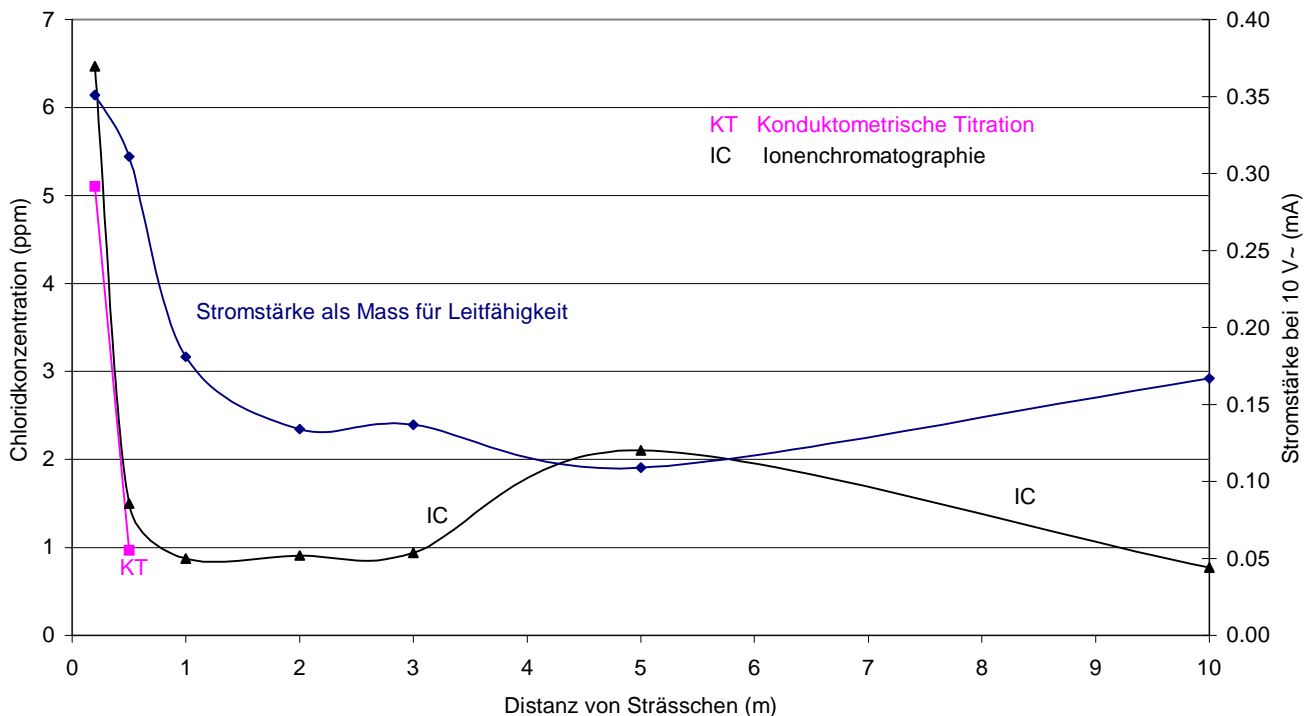


Das Sulfat-Ion ist doppelt negativ geladen und kugelförmig. Es wird dadurch stärker zurückgehalten als das einfach negativ geladene, planare (scheibenförmige) Nitrat-Ion.

Die Peakfläche ist proportional zur Konzentration des entsprechenden Ions. Die Eichung erfolgt mit Standardlösungen.

Messresultate und Interpretationen

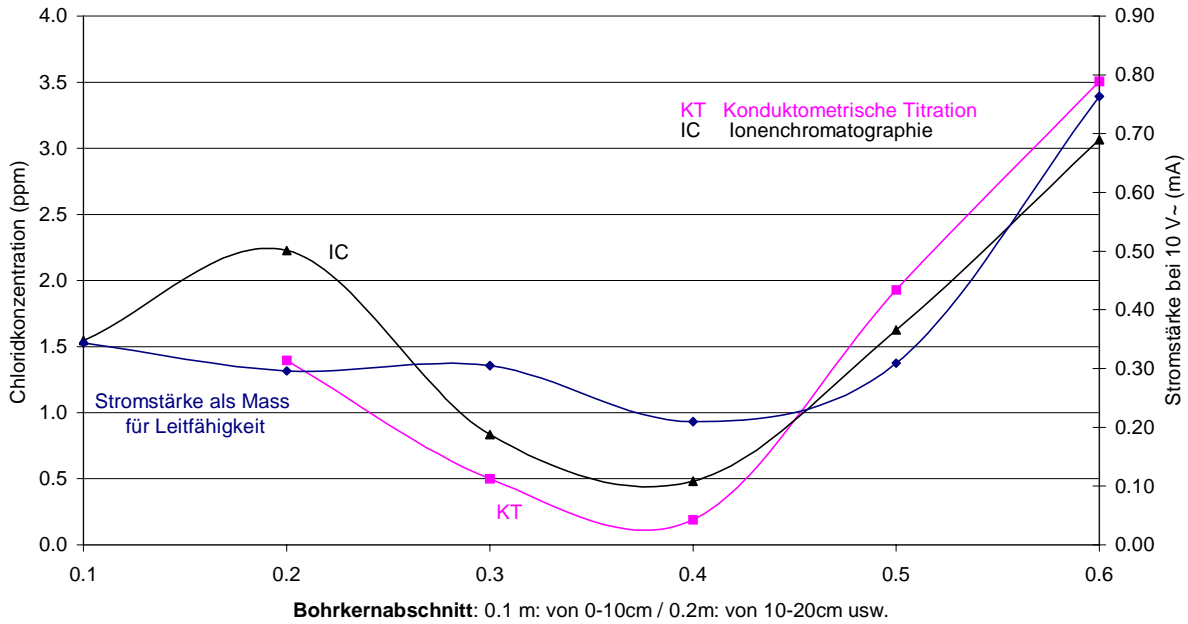
Leitfähigkeit und Chloridkonzentration



Die Summe der Konzentrationen aller Ionen in der Lösung bestimmt die Leitfähigkeit. Je mehr Ionen in einer Lösung vorhanden sind, desto höher ist die Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist ein Summenparameter, gibt also keine Auskunft über die Art der Ionen in der Lösung.

Die ersten beiden Werte der mit konduktometrischer Titration und Ionenchromatographie bestimmten Chloridkonzentration stimmen gut überein. Der Wert in 0,5 m Distanz vom Strässchen konnte mit einem relativen Fehler von 18 % reproduziert werden (3 Messungen). Bei der Ionenchromatographie wird im Bereich 0,5 – 5 ppm mit einem relativen Fehler von 1 – 2 % gerechnet. Der Fehler von Probenahme, Lagerung und Handhabung ist wahrscheinlich noch grösser.¹ Weitere Werte konnten wir mit der konduktometrischen Titration nicht bestimmen, da in den Titrationskurven kein eindeutiger Wendepunkt erkennbar war. Die Chloridkonzentration ist unmittelbar neben dem Strässchen am grössten, wo beim Pfaden am meisten Streusalz hinkommt.

**Leitfähigkeit und Chloridkonzentration: Bohrkern A
bei Probe aus 0,5 m Distanz von Strässchen**



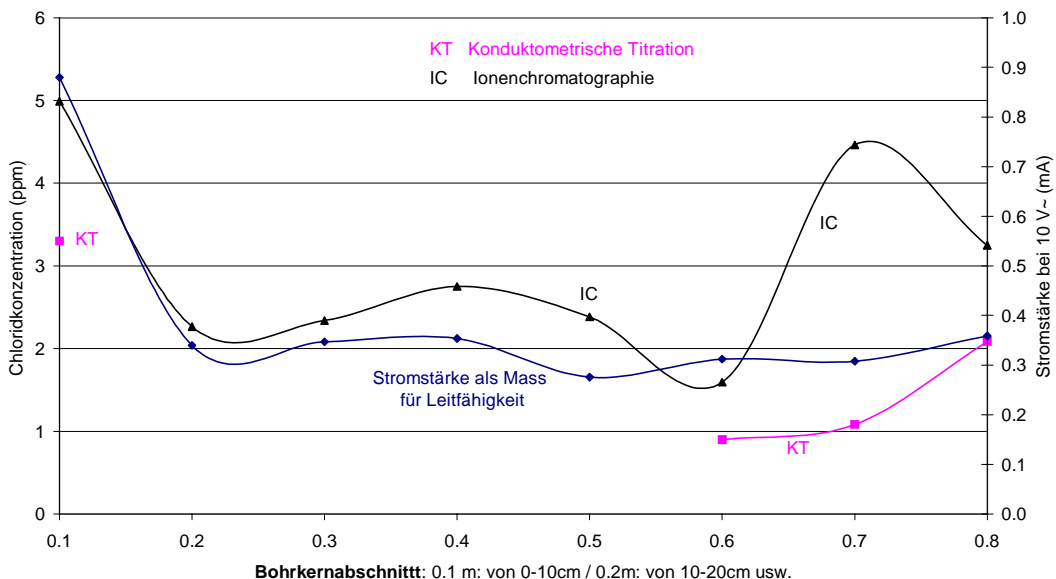
Der Bohrkern A wurde unmittelbar neben der mit einer abgeschnittenen PET-Flasche gewonnenen Probe in 0,5 m Distanz vom Strässchen senkrecht mit einem Plexiglasrohr bis zum Boden aus dem Schnee gestochen.

Die mit konduktometrischer Titration bestimmten Chloridkonzentrationen weichen bis zu 50% von den mit Ionenchromatographie gemessenen Chloridkonzentrationen ab. Dies ist hauptsächlich auf die geringen Konzentrationen, die teilweise unter der Nachweisgrenze der konduktometrischen Titration von ca. 1 ppm liegen, zurückzuführen.

Nicht mit Streusalz vermischter Schnee weist eine Chloridkonzentration von etwa 1 ppm auf (vgl. Grafik Seite 6). Bei den Bohrkernabschnitten aus 20-40cm könnte es sich um Neuschnee handeln, der beim Pfaden mit Schnee überschichtet wurde, der Streusalz enthielt.

Die höhere Konzentration im untersten Abschnitt mit dem ältesten Schnee lässt sich eventuell mit durchgesickertem Streusalz erklären.

Leitfähigkeit und Chloridkonzentration: Bohrkern B bei Rektorat



Im Schneehaufen vor dem Rektorat, aus dem der Bohrkern B stammt, wurde in den meisten Schichten mehr Chlorid gemessen als im Schnee abseits des Strässchens und in Bohrkern A. Auf dem asphaltierten Platz vor dem Rektorat wird auch häufiger Salz gestreut.

Im Vergleich zur Chloridbestimmung in Schnee von Anton Böhm², bei dem Werte von 2412 mg/Liter in 0,2 m Distanz zur untersuchten Hauptstrasse B46 etwas nördlich von Wien aufgetreten sind, können unsere Messwerte als sehr klein eingestuft werden. Der grosse Unterschied ist auf die Art der Strasse und die verwendete Streusalzmenge zurückzuführen. Das Zufahrtsträsschen zur Kantonsschule Trogen ist nicht vom Durchgangsverkehr belastet.

Zukünftig wird auch Schnee bei Strässchen mit grösseren Steigungen innerhalb des Schulareals und an der Hauptstrasse Trogen – Wald untersucht.

Wirkungen von Chlorid

Toleranzwerte

Der Toleranzwert für Chlorid-Ionen im Trinkwasser liegt bei 200 mg/l. Unsere gemessenen Werte (höchster Wert 6.5 mg/l) sind also weit darunter. Die Chlorid-Ionen machen sich erst ab 200 mg/l im Geschmack von Wasser bemerkbar.

Strassensalzung

Durch die winterliche Salzung der Strassen wird der Salzgehalt des *Bodens* und der *Gewässer* stetig erhöht. Die Folgen der zunehmenden Salzkonzentrationen sind bis jetzt noch nicht abzuschätzen. Doch mit Sicherheit werden Korrosionsschäden und bei sehr hohen Konzentrationen auch lebensbedrohliche Bedingungen für Fische vorausgesagt. Bei der Strassensalzung ist aber zu beachten, dass die Natrium-Ionen weit schädlicher sind als die Chlorid-Ionen. Calciumchlorid wäre dem Natriumchlorid vorzuziehen, da die Calcium-Ionen die Aufnahme von Natrium-Ionen in die Pflanzen verringern.³

Korrosion

Chlorid-Ionen beeinflussen das Korrosionsverhalten von Metallen wie z.B. Kupfer und Zink stark. Chlorid-Ionen im Abwasser können somit beträchtliche Schäden an Installationen (vor allem am Röhrensystem) verursachen. Bei einer Chlorid-Konzentration von 185 mg/l in Wasser treten Korrosionsschäden auf.⁴

Gewässer und Fische

Bei Untersuchungen wurde festgestellt, dass bis zu 22% der Chlorid-Ionen von der Strassensalzung in Gewässern wiedergefunden werden können. Die Belastung für die Gewässer ist also vor allem im Winter äusserst gross. Für die Fische besteht zur Zeit noch keine Gefahr, doch bei einer Zunahme der Salzkonzentration in den Gewässern könnte sich die Situation verschlechtern.⁵

Quellenverzeichnis

¹ Mündliche Mitteilung: Herr Reifler, Metrohm AG Herisau, 24.11.99

² Anton Böhm „Potentiometrische Bestimmung von Chloriden“ aus Chemie & Schule (Fach- und Publikationsorgan des Verbandes der Chemielehrer Österreichs) Nr. 4/98

³ Mündliche Mitteilung: Herr Mozafar, Institut für Pflanzenwissenschaften, Eidg. Technische Hochschule Zürich, 14.09.99

⁴ J. Mc Kee und H. Wolf: „Water Quality Criteria“, The Resources Agency of Calif. State Water Quality Control Board. Publ. 3-A (1963)

⁵ Dr. J. Hoigné u.a.: „Auswirkungen der Strassensalzung auf die Gewässer“, EAWAG (1973)

Arbeitsanleitung und Software zur Chlorid-Bestimmung:

Arbeitskreis Computer im Chemieunterricht, Dr. F. Kappenberg, Internet: <http://www.kappenberg.com>

Anhang: Messtabelle

Probenahme-Datum: 1.3.1999

Probe Nr.	Distanz von Strasse m	Schneevolumen ml	Schmelzwasservolumen ml	Wasserwert %	Leitfähigkeit		pH	Konduktometrische Titration								Ionenchromatographie**			
					mA bei 10V~	mS		Probe-Volumen ml	Äquivalenzpunkt mL			Chlorid-Konzentration mg/L (ppm)				Chlorid ppm	Nitrat ppm	Sulfat ppm	
									1. Mess.	2. Mess.	3. Mess.	1. Mess.	2. Mess.	3. Mess.	Mittelwert				
1	0.2	934	254	27	0.351	0.031	7.82	40	6	5.5		5.3	4.9	1.1	5.1	6.47	0.74	1.91	
2	0.5	934	240	26	0.311	0.027		50	1.408	1.09	1.6	1.0	0.8		0.9	1.50	0.76	1.07	
3	1	934	228	24	0.181	0.015	8.29	40	*							0.87	1.22	2.58	
4	2	934	292	31	0.134	0.011	6.50	40	*							0.91	0.98	0.95	
5	3	934	269	29	0.137	0.011	7.57	40	*							0.94	0.80	1.79	
6	5	934	319	34	0.109	0.009	8.18	40	*							2.10	1.51	1.26	
7	10	934	250	27	0.167	0.014	7.85	40	*							0.77	1.12	2.98	
8	15	934	262	28	0.101	0.009	6.88	40	*							0.75	0.88	1.10	
9	25	934	309	33	0.109	0.009	7.14	40	*							0.59	0.98	1.26	
10	50	934	280	30	0.097	0.009	6.36									0.58	0.54	0.71	
11	75	934	303	32	0.126	0.012	6.14	40	*							0.85	0.62	1.45	
Bohrkern A (bei Probe Nr. 2) und B (vor Rektorat)																			
	Bohrkernabschnitte																		
	m																		
A1	0.1	283	64	23	0.344	0.024		40	*							1.55			1.06
A2	0.2	283	62.5	22	0.296	0.022		40	1.8	1.347		1.6	1.2		1.4	2.23			0.48
A3	0.3	283	59	21	0.305	0.022		40	0.6			0.5			0.5	0.84	0.81		0.81
A4	0.4	283	86	30	0.210	0.015		40	0.2	0.229		0.2	0.2		0.2	0.48			0.49
A5	0.5	283	98	35	0.309	0.023	5.72	40	2.4	1.949		2.1	1.7		1.9	1.63			0.42
A6	0.6	283	78	28	0.763	0.058		40	5.0	2.9		4.4	2.6		3.5	3.06	0.53		0.56
B1	0.1	152	105	69	0.880	0.076	8.32	10	0.628			2.2			3.3	4.99			17.20
B2	0.2	152	66	43	0.340	0.025	7.73	20								2.27			2.65
B3	0.3	152	63	41	0.347	0.025	6.38									2.34			1.89
B4	0.4	152	54	36	0.354	0.030	6.21									2.75			1.19
B5	0.5	152	61	40	0.276	0.024	6.22	40								2.38	0.72		2.13
B6	0.6	152	58	38	0.312	0.027	6.11	40	1			0.9			0.9	1.59	0.17		1.28
B7	0.7	152	68	45	0.308	0.028	6.46	40	1.3	1.136		1.2	1.0		1.1	4.46	0.75		1.79
B8	0.8	152	87	57	0.359	0.034	6.41	40	2.8	1.907		2.5	1.7		2.1	3.25			2.03

* Die Konzentrationen des Chlorids lagen unter der Nachweisgrenze dieser Methode, d.h. wir konnten sie nicht messen. Die ermittelten Titrationskurven wiesen keinen Knick auf, sondern stiegen schon vom Ausgangswert her an.

** Diese Analysen wurden von Herrn Urs Waldburger von der Metrohm AG Herisau durchgeführt.