

Copyright ©

Es gilt deutsches Urheberrecht.

Die Schrift darf zum eigenen Gebrauch kostenfrei heruntergeladen, konsumiert, gespeichert oder ausgedruckt, aber nicht im Internet bereitgestellt oder an Außenstehende weitergegeben werden ohne die schriftliche Einwilligung des Urheberrechtinhabers. Es ist nicht gestattet, Kopien oder gedruckte Fassungen der freien Onlineversion zu veräußern.

German copyright law applies.

The work or content may be downloaded, consumed, stored or printed for your own use but it may not be distributed via the internet or passed on to external parties without the formal permission of the copyright holders. It is prohibited to take money for copies or printed versions of the free online version.

Aus dem Institut für Meereskunde der Universität Kiel

Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung im Meerwasser

3. Teil¹⁾

Über eine Bestimmung von Sauerstoff in Meerwasser mit der
schnelltropfenden Quecksilberelektrode

VON KLAUS GRASSHOFF

Zusammenfassung: Es wird eine schnelle, bordtaugliche Methode zur polarographischen Bestimmung von in Meerwasser gelöstem Sauerstoff beschrieben. Die Messungen werden mit einer schnelltropfenden Quecksilberelektrode mit mechanisch gesteuerter Tropfenfrequenz ausgeführt. Es wird die Abhängigkeit des polarographischen Stromes von der Temperatur, dem Salzgehalt und dem Gehalt der Probe an gelöstem Sauerstoff bestimmt. Die Genauigkeit der Methode entspricht der einer routinemäßig ausgeführten Sauerstoffbestimmung nach WINKLER. Bei Reihenmessungen wird für eine Bestimmung etwa 1 Minute benötigt.

On the determination of oxygen in sea water with the rapid dropping mercury electrode (Summary): A rapid and for the use on board suitable method for the polarographic determination of dissolved oxygen in sea water is described. The measurements are made with a rapidly dropping mercury electrode with mechanically controlled dropping frequency. The relation between polarographic current, temperature, salinity and oxygen content of the samples is determined. The error of the method is equal to that of a routine WINKLER determination. In serie determinations it will take 1 minute to analyse a single sample.

Seit den ersten Arbeiten über die Polarographie von J. HEYROVSKY (1922) sind eine große Anzahl von Veröffentlichungen über das polarographische Verhalten von molekular gelöstem Sauerstoff erschienen. Die polarographische Sauerstoffbestimmung ist auch in der Meereskunde angewendet worden. So sind von P. A. GIGUERE u. L. LAUCIER (1945), E. W. MOORE (1948), K. G. WOOD (1953), W. R. LYNN (1955), R. S. INGOLS (1955), H. W. ROTTHAUWE (1958), G. R. FISH (1959) Methoden beschrieben worden, jedoch ist es mit den bisher bekannten Verfahren und Geräten nicht möglich, die Analyse in Bordlaboratorien auszuführen, da die normale Quecksilbertropfelektrode naturgemäß sehr empfindlich gegen mechanische Erschütterungen ist. Diese lassen sich aber auf einem Schiff nur mit großem Aufwand ausschalten. Durch die Anwendung einer schnelltropfenden Elektrode ist es möglich, den Einfluß von Erschütterungen auf das Elektrodensystem weitgehend auszuschalten. Der Vorteil der polarographischen Bestimmung von Sauerstoff, nämlich die Unabhängigkeit von Reagenzien und der sehr geringe Zeitbedarf für eine Analyse, kann dadurch auch bei der Arbeit auf See ausgenutzt werden.

In der konventionellen Gleichstrompolarographie wird der sogenannte Diffusionsstrom durch die Ilcovič-Gleichung bestimmt (ILCOVIČ (1934)):

$i_d = 607 \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$; 607 = aus verschiedenen natürlichen Konstanten zusammengesetzte Zahl

i_d = Diffusionsstrom in μA

D = Diffusionskoeffizient in cm^2/sec ,

¹⁾ 2. Teil s. K. GRASSHOFF (1962).

m = Quecksilberausfluß in mg/sec,
t = Tropfzeit in sec,
C = Depolarisatorkonzentration in Mol. $10^{-3}/L$

(Die in neuerer Zeit ermittelten Korrekturglieder sind hier nicht angegeben.)

Die Gleichung gilt für konstante Temperatur. Im Normalfall wird auch m und t konstant gehalten, so daß der Diffusionsstrom der Depolarisatorkonzentration direkt proportional ist. In der Praxis überlagert sich dem Diffusionsstrom noch der sogenannte Kondensatorstrom, der durch die sich ständig bei jedem Tropfen neu ausbildende elektrische Doppelschicht bewirkt wird. Durch neben dem betrachteten Depolarisator in der Lösung vorkommende Verunreinigungen wird noch ein Blindstrom verursacht, der jedoch bei Meerwasser in dem in Frage kommenden Bereich vernachlässigbar klein ist.

Der Diffusionsstrom wird durch elektrochemischen Umsatz an einem in die Lösung hineinwachsenden Quecksilbertropfen bewirkt, der zumeist als Kathode geschaltet ist. Die Tropfenfrequenz wird durch das Gleichgewicht zwischen effektiver Oberflächenspannung des Quecksilbers und der Schwerkraft gesteuert. Bei jedem neuen Tropfen steigt der Diffusionsstrom bei einer angelegten Spannung, die größer als die Depolarisationsspannung ist, von einem sehr kleinen Wert proportional zur Oberfläche des Quecksilbertropfens bis zu einem Grenzwert an. In der letzten Lebensphase des Quecksilbertropfens bewirken schon sehr kleine mechanische Erschütterungen der Elektrodenanordnung ein vorzeitiges Abfallen. Dann erreicht der Stromverlauf nicht den Wert, den er bei natürlichem Tropfenabfall anstreben würde, die polarographische Kurve, die sich aus der mehr oder weniger gedämpften Aufzeichnung der einzelnen Stromoszillationen zusammensetzt, wird unregelmäßig und ein zuverlässiger Wert für den Diffusionsstrom ist nicht mehr ablesbar. Eine Erhöhung der Tropfenfrequenz ändert nichts an dieser Tatsache, solange die Frequenzsteigerung durch Verkürzung der Kapillare, Verringerung des Querschnittes der Kapillarenmündung und Erhöhung des Quecksilberdruckes bewirkt wird. Immer entsteht kurz vor dem Abfall ein labiler Zustand, der die mechanische Empfindlichkeit des Systems bedingt.

In der ersten Lebensphase des Quecksilbertropfens überwiegt jedoch die Kraft, die den Tropfen an der Kapillarenmündung hält. Hier haben auf das System einwirkende Erschütterungen naturgemäß den geringsten Einfluß. Wird das Anwachsen des Tropfens durch einen kurzen, intensiven Schlag an die Kapillare unterbrochen, so wird die genannte labile Phase niemals erreicht.

Eine mechanische Steuerung der Tropfenfrequenz wurde schon früher von HEYROVSKY (1949) und von L. AIREY u. A. A. SMALES (1950) bei der Differentialpolarographie zur Synchronisierung von zwei Tropfkapillaren und in neuerer Zeit bei der Rapidpolarographie angewendet, die eine sehr viel schnellere Aufnahme von Gleichstrompolarogrammen gestattet (S. WOLF (1960)).

In der Abbildung 1 auf Tafel 1 sind vier Polarogramme von Sauerstoff dargestellt. Das Polarogramm „a“ ist ein normales Gleichstrompolarogramm. Die Tropfzeit der Elektrode beträgt 2,9 Sekunden. Beim Polarogramm „b“ wurde das Elektrodensystem unregelmäßig während der Aufnahme erschüttert. Die Kurve ist ungleichmäßig und nicht auswertbar. Das Polarogramm „c“ ist ein Rapidpolarogramm. Die Tropfzeit beträgt 0,25 Sekunden. Die normale Tropfzeit der Anordnung ohne Abschlagen würde 7,2 Sekunden betragen. Während der Aufnahme von Polarogramm „d“ wurde das System ebenfalls bewegt. Es zeigt sich, daß Erschütterungen hier keinen Einfluß auf die Ausbildung des Polarogrammes haben.

Es ist nicht zu erwarten, daß die Ilcovič-Gleichung auch für eine schnelltropfende Quecksilberelektrode gilt, da, wie aus Abbildung 2 auf Tafel 1 hervorgeht, die kurz

aufeinanderfolgenden Tropfen in der Lösung eine Strömung verursachen, die die ungestörte Ausbildung einer Diffusionszone beeinträchtigt. Die polarographische Kurve behält jedoch ihre ursprüngliche Form bei. Ein Nachteil der hohen Tropfenfrequenz ist der erhebliche Anteil des Kondensatorstromes am Gesamtstrom. Da der relative Oberflächenzuwachs eines ausfließenden Tropfens in der ersten Phase am größten und der Kondensatorstrom proportional der neugebildeten Tropfenoberfläche ist, steigt trotz etwa gleichbleibendem Quecksilberausfluß der Kondensatorstrom bei der Polarographie mit künstlich erhöhter Tropfenfrequenz an. Ein Vorteil des Verfahrens ist es, das Maxima 2. Art nicht auftreten, da der Abschirmungs- und Verarmungseffekt fortfällt.

Experimenteller Teil

Apparatur

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Gerät der Firma MAT Atlas, Bremen, Typ Selector V, ausgeführt. Das Gerät bewährte sich auch im Bordbetrieb. Die Bestimmungen wurden in einer Durchlaufzelle vorgenommen, die mit der Abschlagsvorrichtung (Fa. MAT), dem Quecksilberniveaugefäß und Halterungen für Probenflaschen zu einem transportablen Gerät zusammengestellt war. Als Gegenelektrode diente ein 1 mm \varnothing Feinsilberdraht von ca. 30 cm Länge, der zu einer Spirale aufgewickelt war. Die Anode wurde elektrolytisch mit einem Silberchloridüberzug versehen. In der Meßzelle wurde die Temperatur mit einem $\frac{1}{5}^{\circ}$ C-Thermometer gemessen. Die gesamte Vorrichtung ist in Abbildung 5 Tafel 3 wiedergegeben. Die Abschlagfrequenz wurde konstant gehalten und betrug 240 Schläge in der Minute. Alle erforderlichen Vergleichsbestimmungen des Sauerstoffgehaltes wurden nach der Methode von WINKLER¹⁾ vorgenommen. Der Salzgehalt der Wasserproben wurde mittels eines automatischen Titrators potentiometrisch bestimmt. Bei den polarographischen Messungen wurde eine Spannung von 0,8 Volt (gemessen gegen die Silber-/Silberchloridelektrode) fest eingestellt. Bei dieser Spannung sind die Diffusionsstrommessungen am zuverlässigsten, wie Versuche ergeben haben. Vor jeder Messung wurde das in der Zelle befindliche Wasser und Quecksilber abgelassen und die Zelle mit der neuen Probe über den Heber gefüllt. Es wurde jeweils 50—60 ml Probe verwendet. Das überschüssige Wasser spülte zunächst die Zelle und lief dann über den Überlauf ab. Auf diese Weise wurde ein quantitativer Austausch der Proben erreicht.

Ergebnis der Bestimmungen

Es war zu erwarten, daß der Diffusionsstrom von folgenden Faktoren beeinflußt wird:

1. Temperatur der Probe,
2. Salzgehalt,
3. Gehalt der Wasserprobe an Sauerstoff.

¹⁾ Vgl. a. Kieler Meeresf. XVIII, 42 (1962).

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 1)

Abb. 1: Polarogramme von Sauerstoff in Meerwasser, a) normales Gleichstrompolarogramm, b) Gleichstrompolarogramm wie a), das System wurde mechanisch erschüttert, c) Rapidpolarogramm von Sauerstoff in Meerwasser, d) Rapidpolarogramm wie c), das System wurde mechanisch erschüttert.

Abb. 2: Strömungsverhältnisse in der polarographischen Zelle bei der schnelltropfenden Quecksilberelektrode.

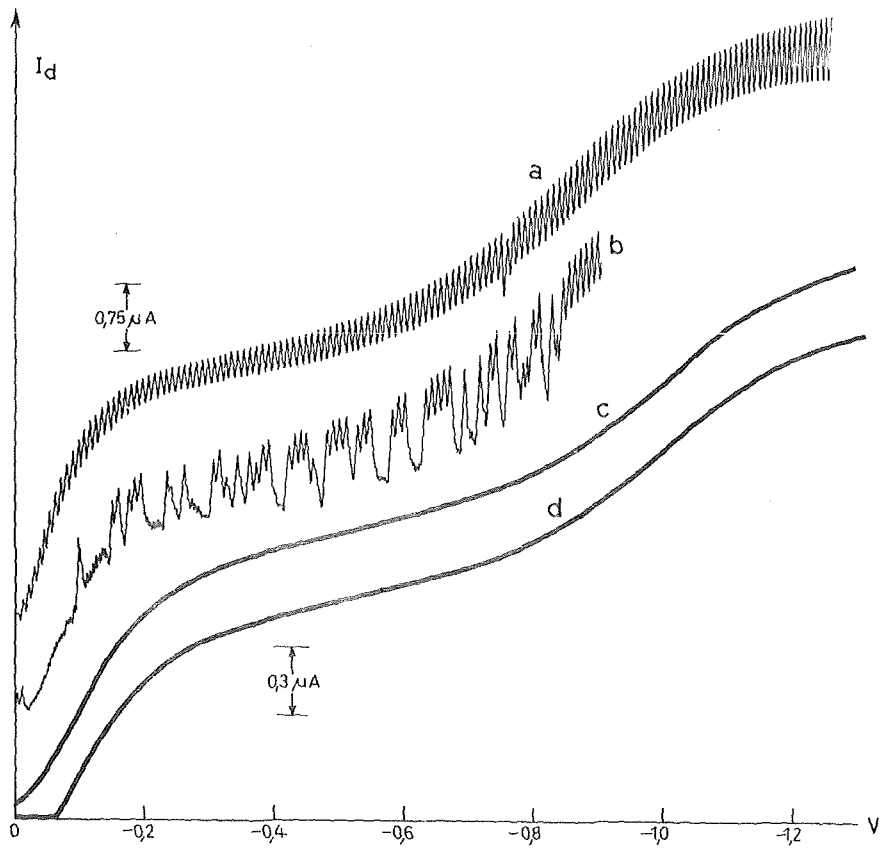


Abb. 1

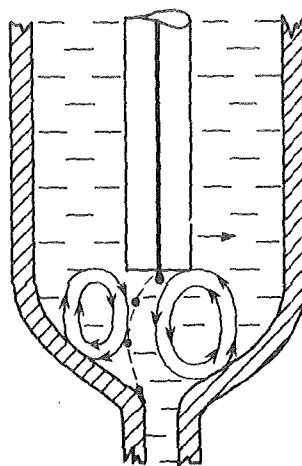


Abb. 2

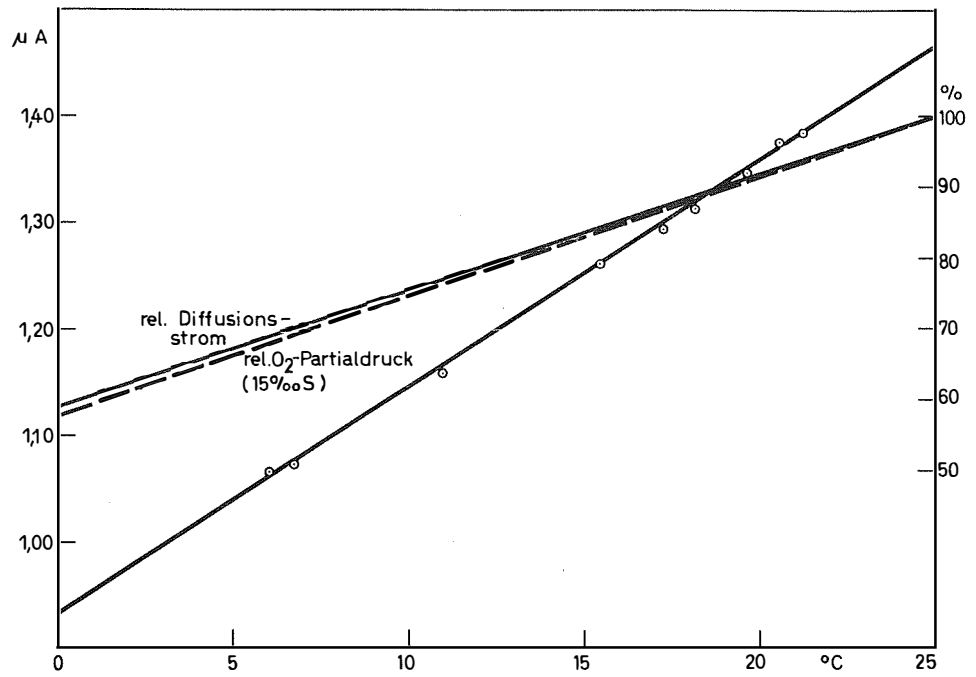


Abb. 3

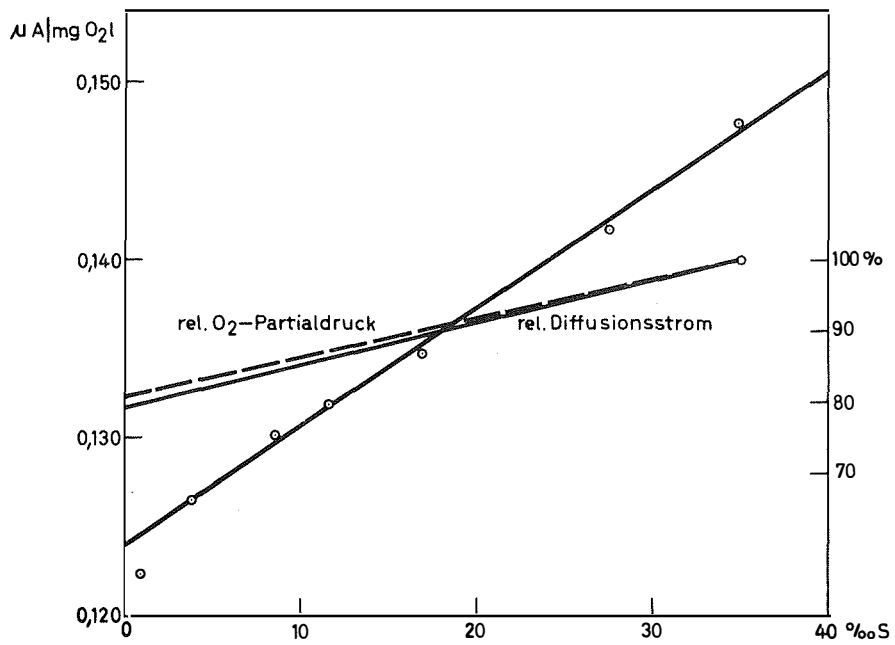


Abb. 4

Tafel 2 (zu K. Grasshoff)

Zu 1.: Da es in der Praxis nicht möglich ist, die Messungen bei einer Standardtemperatur auszuführen, wie es in der polarographischen Technik allgemein üblich ist, war es erforderlich, den Temperaturkoeffizienten des Diffusionsstromes bei der Sauerstoffreduktion zu bestimmen. Die bei beliebiger Temperatur bestimmten Meßwerte können dann mittels eines Korrekturfaktors auf eine gewählte Standardtemperatur umgerechnet werden.

Mit steigender Temperatur nimmt der Diffusionsstrom bei konstanter Sauerstoffkonzentration zu, da 1. der Diffusionskoeffizient auf Grund verminderter Viskosität des Wassers größer wird und 2. der Partialdruck des gelösten Gases ansteigt.

Zur Bestimmung der Temperaturkoeffizienten wurde Wasser mit etwa 100%iger Sauerstoffsättigung von 25° C auf 1° C in einer verschlossenen, hochgefüllten Flasche abgekühlt und in die Zelle cingesaugt. Es wurde laufend während der langsamen Erwärmung der Wasserprobe der Diffusionsstrom gemessen. Da die Zelle völlig geschlossen ist, wurde angenommen, daß sich der Sauerstoffgehalt der Probe nicht veränderte. (Die Sauerstoffmenge, die während der Messung reduziert wird, ist verschwindend klein.) Das Ergebnis der Messung ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Es ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen Temperatur und Diffusionsstrom im Bereich zwischen 0 und 25° C. Die aus diesen Messungen ermittelten Umrechnungsfaktoren für eine Standardtemperatur von 15° C sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten

Versuchsreihe	Temperatur (° C)	Strom (μ A)
a	6,0	1,065
b	6,7	1,072
a	10,9	1,158
a	15,4	1,261
b	17,2	1,293
a	18,1	1,312
a	19,6	1,347
a	20,5	1,375
b	21,2	1,383

In der Abb. 3 auf Tafel 2 ist der Zusammenhang graphisch dargestellt. Gleichzeitig ist die Erhöhung der Sauerstofftension durch ansteigende Temperatur, ausgedrückt in % Sättigung für konstanten Sauerstoffgehalt sowie die relative Erhöhung des tatsächlichen Diffusionsstromes (= gemessener Strom — Kondensatorstrom) eingetragen.

Es zeigt sich, daß die Erhöhung des Stromes bei ansteigender Temperatur fast ausschließlich auf das Ansteigen des Sauerstoffpartialdruckes zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis war nicht unbedingt zu erwarten, da die Sauerstoffreduktion irreversibel ist (vergl. a. M. v. STACKELBERG (1960)) und daher ein hoher Temperaturkoeffizient vorliegen sollte, der sich dem Ansteigen des Partialdruckes überlagern müßte.

Zu 2.: Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Diffusionsstromes von dem Salzgehalt der Wasserproben wurden jeweils in drei identischen Proben der Salzgehalt und der Sauerstoffgehalt durch Titration sowie der Diffusionsstrom bestimmt. Vom Diffusions-

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 2):

Abb. 3: Graphische Darstellung des Temperaturkoeffizienten bei der polarographischen Sauerstoffbestimmung.

Abb. 4: Graphische Darstellung des Salzgehaltskoeffizienten bei der polarographischen Sauerstoffbestimmung.

strom wurde der Kondensatorstrom abgezogen, der, wie später beschrieben wird, gesondert bestimmt wurde. Der resultierende Diffusionsstrom wurde dann mittels Tabelle 2 auf die Normaltemperatur von 15° C umgerechnet. Dieser Wert wurde durch den jeweils gemessenen Sauerstoffgehalt dividiert. Es resultierte der Diffusionsstrom für 1 mg Sauerstoff/Liter. Das Ergebnis der Messungen bei verschiedenen Salzgehalten ist in der Tab. 3 sowie in der Abb. 4 auf Tafel 2 zusammengestellt. In der Abb. 4 ist gleichzeitig der relative Sauerstoffpartialdruck für 15° C eingezeichnet, der nach den Angaben von G. A. TRUESDALE (1955) berechnet ist. Es ist dabei ein Salzgehalt von 35⁰/₀₀ für den 100⁰/₀-Wert zugrunde gelegt. Wie die Kurven zeigen, ist das Ansteigen des Diffusionsstromes bei konstanter Temperatur und konstantem Sauerstoffgehalt mit steigender Salzkonzentration auf das Anwachsen des Partialdruckes zurückzuführen.

Tabelle 2. Korrektur für Sauerstoffbestimmung
Temperaturfaktor

°C	0	2	4	6	8
0	1,330	1,325	1,320	1,315	1,310
1	1,305	1,300	1,395	1,390	1,385
2	1,280	1,275	1,270	1,265	1,260
3	1,255	1,250	1,245	1,240	1,235
4	1,230	1,225	1,220	1,215	1,210
5	1,206	1,202	1,198	1,193	1,188
6	1,184	1,180	1,175	1,170	1,160
7	1,162	1,158	1,153	1,148	1,143
8	1,139	1,135	1,130	1,125	1,121
9	1,117	1,113	1,108	1,103	1,098
10	1,094	1,090	1,086	1,082	1,078
11	1,075	1,071	1,067	1,064	1,066
12	1,056	1,052	1,048	1,044	1,041
13	1,038	1,034	1,030	1,026	1,022
14	1,019	1,015	1,011	1,007	1,003
15	1,000	0,997	0,994	0,991	0,988
16	0,984	0,980	0,977	0,974	0,971
17	0,968	0,965	0,962	0,959	0,956
18	0,953	0,950	0,946	0,943	0,940
19	0,937	0,934	0,931	0,928	0,925
20	0,922	0,919	0,916	0,913	0,910
21	0,908	0,905	0,902	0,898	0,896
22	0,895	0,892	0,889	0,886	0,883
23	0,881	0,878	0,875	0,872	0,870
24	0,868	0,865	0,862	0,859	0,856
25	0,854	0,852	0,850	0,848	0,846

(Es kann nicht erwartet werden, daß die Werte exakt übereinstimmen, da den Berechnungen von TRUESDALE ein Luftdruck von 760 mm Hg und eine relative Luftfeuchtigkeit von 100% zugrunde liegen. Außerdem geht bei dem polarographischen Messungen sowohl der Fehler der Strommessung als auch der Fehler der Sauerstoffbestimmung ein.)

Legende zu der nebenstehenden Abbildung (Tafel 3)

Abb. 5: Schematische Darstellung der Durchflußzelle für die polarographische Bestimmung von Sauerstoff.

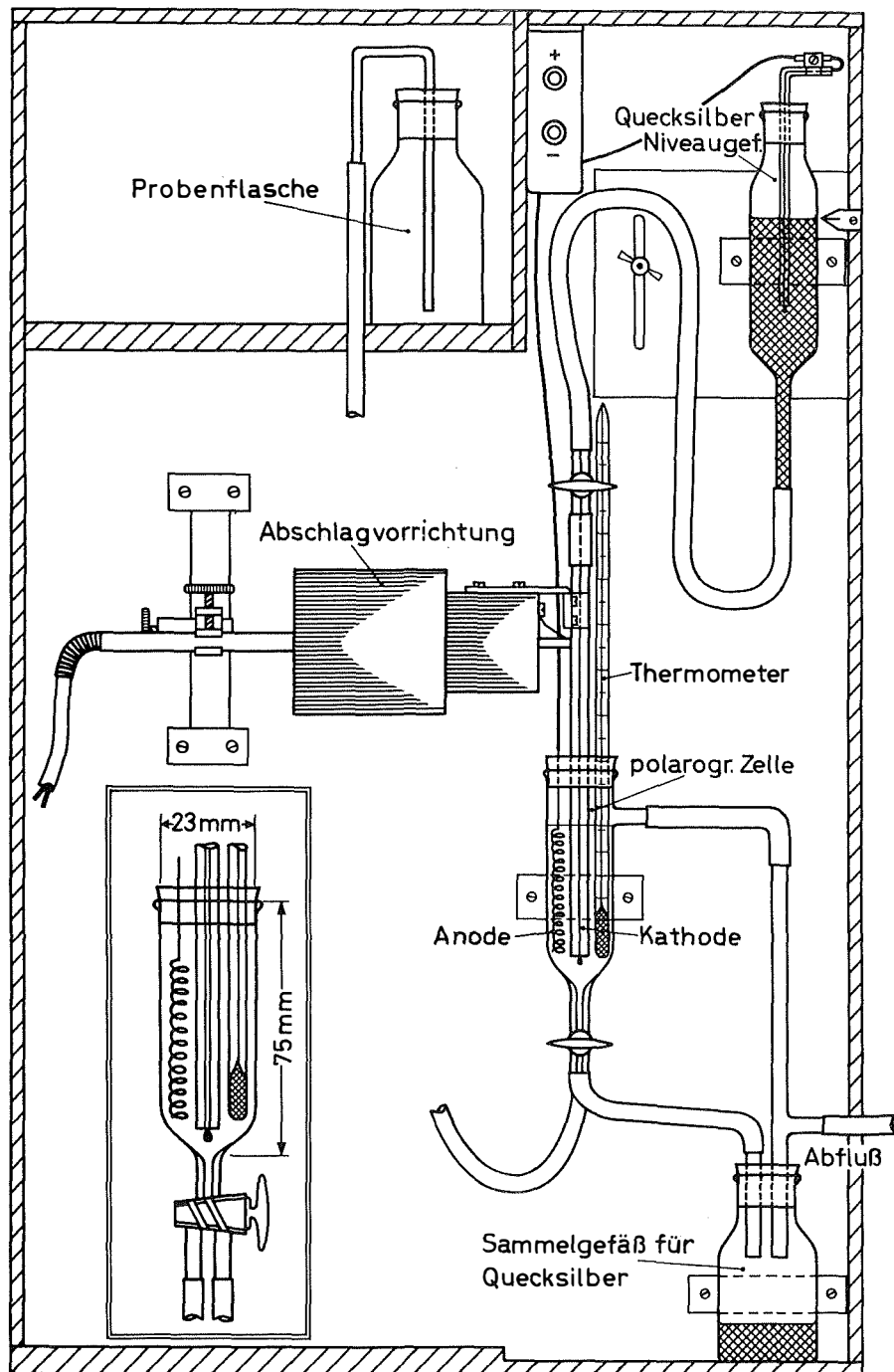


Abb. 5

Unterhalb von 4⁰/₀₀ S weicht die Beziehung zwischen Diffusionsstrom und Salzgehalt von der Geraden ab, da hier der Widerstand der Lösung ansteigt und ein Abfallen der Kathodenspannung bewirkt.

Tabelle 3. Bestimmung der Abhängigkeit des Diffusionsstromes vom Salzgehalt

Temp. (°C)	I _{gem.} (μA)	(I _{gem.} - 0,160) · Ft	mg O ₂ /l	I/mg O ₂ /l	S ‰
19,7	1,363	1,112	8,37	1,330	15,76
19,6	1,374	1,124	8,55	1,318	11,57
19,6	1,394	1,146	8,80	1,303	8,46
19,7	1,385	1,143	8,98	1,264	3,81
21,0	1,322	1,058	7,17	1,473	34,90
20,4	1,338	1,079	7,61	1,418	27,45
20,0	1,366	1,110	8,23	1,350	16,92
19,8	1,370	1,120	9,15	1,224	0,92

Wie die Messungen zeigen ist der Diffusionsstrom proportional dem Sauerstoffpartialdruck. Es ist daher ohne weiteres möglich, die polarographische Bestimmung zur direkten Aktivitäts- und Tensionsbestimmung heranzuziehen.

Aus den Messungen läßt sich nun für verschiedene Salzgehalte ein Umrechnungsfaktor berechnen, um den gemessenen Diffusionsstrom auf einen Salzgehalt von 0 zu beziehen. Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ist, braucht der Salzgehalt nur auf etwa 0,5⁰/₀₀ genau bekannt zu sein, ohne daß dadurch der Meßfehler wesentlich vergrößert wird.

Tabelle 4. Salzfaktor (Umrechnung auf 0⁰/₀₀ S)

‰ S	F _s	‰ S	F _s
0	1,000	21	0,901
1	0,995	22	0,897
2	0,990	23	0,892
3	0,985	24	0,888
4	0,980	25	0,883
5	0,975	26	0,879
6	0,970	27	0,874
7	0,965	28	0,870
8	0,961	29	0,866
9	0,956	30	0,861
10	0,951	31	0,857
11	0,946	32	0,852
12	0,942	33	0,848
13	0,937	34	0,844
14	0,933	35	0,840
15	0,928	36	0,836
16	0,924	37	0,834
17	0,919	38	0,832
18	0,915	39	0,830
19	0,910	40	0,827
20	0,906		

Zu 3): Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Diffusionsstromes vom Gehalt der Wasserprobe an gelöstem Sauerstoff wurde Salzwasser in einem 2 l-Becherglas durch

Einleiten von Luft zunächst gesättigt und dann schrittweise durch Einleiten von Stickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit. Die Wasseroberfläche war mit Paraffinöl überschichtet, um das Eindringen von Luftsauerstoff auf ein Minimum zu beschränken. Vor der Entnahme der Wasserproben über einen Heber wurde der Gasstrom abgestellt, mindestens 1 Minute mittels eines Magnetrührers gut durchgemischt und dann etwa 1 Minute nach Abschalten des Rührers gewartet. In zwei Parallelproben wurde dann der Sauerstoff nach WINKLER und in zwei weiteren der Diffusionsstrom bestimmt. Die Werte wurden auf die Normtemperatur umgerechnet und graphisch in Abhängigkeit vom durch Titration bestimmten Sauerstoffgehalt dargestellt. Es ergab sich eine lineare Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und Diffusionsstrom, wie aus Abb. 5 auf Tafel 2 ersichtlich ist (Kurve a). Die Gerade schneidet die Ordinate nicht im Nullpunkt, sondern bei einem Wert von 0,160 μA . Dies ist der Kondensatorstrom.

Für unterschiedliche Salzgehalte ergibt sich bei ähnlichen Messungen das gleiche Bild. Die resultierenden Geraden unterscheiden sich lediglich geringfügig in der Steigung, was nach dem oben Gesagten ja auch zu erwarten ist.

Tabelle 5. Bestimmung des Umrechnungsfaktors μA in $\text{mg O}_2/\text{l}$

S ‰	Temp. °C	$I_{\text{gem.}}$ μA	I_{d} μA	O_2 mg/l	I_{d}/O_2	Abweichung vom Mittelw. in %
13,7	20,2	1,558	1,198	8,61	1,389	+ 0,4
	20,2	1,559	1,194			
	20,2	1,443	1,100	7,93	1,388	+ 0,3
	20,2	1,444	1,101			
	20,3	1,219	0,990	7,11	1,390	+ 0,4
	20,2	1,207	0,989			
	20,3	1,173	0,865	6,22	1,390	+ 0,4
	20,2	1,170	0,864			
	20,5	0,996	0,713	5,12	1,391	+ 0,5
	19,8	0,969	0,716			
	19,7	0,853	0,597	4,32	1,382	- 0,1
	19,8	0,718	0,481			
	20,2	0,596	0,322	2,32	1,388	+ 0,3
	20,6	0,406	0,209			
	21,0	0,300	0,118	0,85	1,389	+ 0,4
	7,8	22,4	1,002			
	22,3	0,898	0,631	4,64	1,361	- 1,7
22,3	0,825	0,567				
22,4	0,721	0,478	3,45	1,388	+ 0,3	
22,6	0,512	0,299				
23,0	0,294	0,113	0,82	1,380	- 0,3	
			Mittelwert	1,384		
			rel. Standardabweichung	0,6%		
			Faktor F_{O_2}	0,723		

In der Tabelle 5 sind einige Meßwerte bei verschiedenen Sauerstoffgehalten zusammengestellt. Es ist der gemessene und der nach der Formel $I_{\text{d}} = I_{\text{gem.}} \cdot F_{\text{t}} \cdot F_{\text{s}}$ umgerechnete Strom angegeben. In der letzten Spalte ist der Wert des Quotienten I_{d}/O_2 in $\mu\text{A}/\text{mg O}_2/\text{l}$ aufgeführt. Die relative Standardabweichung für den Mittelwert aus 17 Messungen beträgt 0,6%. Aus diesem Wert läßt sich der Faktor für die Umrechnung von I_{d} in $\text{mg O}_2/\text{l}$ ermitteln. Er beträgt 0,723. Die Faktoren F_{s} und F_{c} können zur Erleichterung

¹⁾ F_{t} = Temperaturfaktor nach Tabelle 2.

²⁾ F_{s} = Salzfaktor nach Tabelle 4.

rung der Rechnung zusammengefaßt werden. Der Sauerstoffgehalt einer Wasserprobe kann nach der Formel:

$$C_{O_2} = (I_{\text{gem.}} - 0,160) \cdot F_T \cdot F_{s, c}$$

berechnet werden.

Tabelle 6. Reproduzierbarkeit
berechnet nach $i_d = (i_{\text{gem.}} - 0,160) \cdot F_T \cdot F_{s, c}$

Salzgehalt: 14,5‰	
Sauerstoff polarogr.	nach WINKLER
7,29 mg/l	7,32 mg/l
7,31	7,32
7,30	7,29
7,31	7,33
7,30 MW 7,30	7,30 MW 7,31
Salzgehalt: 10,34‰	
7,70	7,70
7,71	7,72
7,73	7,70
7,74	7,74
7,73 MW 7,72	7,73 MW 7,72

In der Tabelle 6 sind Meßwerte von Wasserproben mit verschiedenen Salz- und Sauerstoffgehalt zusammengestellt. Gleichzeitig wurde der Sauerstoffgehalt der Wasserproben nach WINKLER bestimmt. Die Messungen zeigen, daß sich der Sauerstoffgehalt mit der beschriebenen Apparatur mit etwa gleicher Genauigkeit bestimmen läßt wie durch die Methode nach WINKLER. Für eine Meßreihe von 10 Proben werden ca. 10 Minuten benötigt.

Die Apparatur wurde mehrfach unter verschiedenen Bedingungen auf verschiedenen Schiffen auf See erprobt. Alle normalen Erschütterungen durch Dieselmotoren und Schlingerbewegungen waren ohne Einfluß auf die Messungen.

Zum Abschluß möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Literaturverzeichnis

- AIREY, L. und SMALES, A. A. (1950): *Analyst* **75**, 287. — FISH, G. R. (1959): Dissolved oxygen determinations using a polarograph apparatus. Indo-Pacific Fisheries Council Occasional Paper 59/5. — GIGUERE, P. A. und LAUCIER, L. (1945): Polarographic determination of oxygen in sea water. *Canad. J. Res.* **23**, 223. — GRASSHOFF, K. (1961): Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung in Meerwasser 1. Teil. *Kieler Meeresf.* **28**, 42. — GRASSHOFF, K. (1961): Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung in Meerwasser 2. Teil. Über eine kontinuierliche, amperometrische Bestimmung der Vertikalverteilung des Sauerstoffs im Meer. *Kieler Meeresf.* **28**, 1. — HEYROVSKY J. (1922): *Chem. Listy* **16**, 256. — HEYROVSKY, J. (1949): *Chem. Listy* **43**, 149. — ILCOVIČ, D. (1934): *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **6**, 498. — INGOLS, R. S. (1941): The determination of dissolved oxygen by the dropping mercury electrode. *Sewage Works Journal* **13**, 1097. — INGOLS, R. S. (1955): Experience with solid platinum electrodes in the determination of dissolved oxygen. *Sewage and Industr. Wastes* **72**, 7. — LYNN, W. R. und OKUN, D. A. (1955): Experience with solid platinum electrodes in the determination of dissolved oxygen. *Sewage and Industr. Wastes* **27**, 4. — MOORE, E. W., MORRIS, J. C. und OKUN, D. A. (1948): The polarographic determination of dissolved oxygen in water and sewage. *Sewage Works Journ.* **20**, 6. — ROTTHAUWE, H. W. (1958): Die Sauerstoffbestimmung in See- und Süßwasser mit Hilfe der Quecksilbertropfelektrode und ihre Anwendung bei physiologischen Untersuchungen. *Kieler Meeresf.* **14**, 48. — STACKELBERG, M. v. (1960): Polarographische Arbeitsmethoden. Walter de Gruyter & Co. — TRUESDALE, G. A. und GAMESON, A. L. H. (1957): The solubility of oxygen in saline water *Journ. d. Cons.* **22**, 163. — WOLF, S. (1960): Rapid Polarographie. *Angew. Chem.* **72**, 449. — WOOD, K. G. (1953): Polarograms of oxygen in lake water. *Science* **117**, 560.