

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 der Meereskunde der Universität Kiel

Die Bestimmung des partikulär gebundenen Phosphors im Meerwasser mit der Kolbenmethode

Von Karl-Heinz SZEKIELDA¹⁾

Zusammenfassung: Der in der organischen Mikroelementaranalyse angewendete Aufschluß im sauerstoffgefüllten Kolben wird mit einem modifizierten Aufschlußgefäß zur Phosphorbestimmung im Seston, das über ein Filter aus dem Wasser angereichert worden ist, benutzt. Das Verfahren zeichnet sich durch seine Einfachheit im Vergleich zur konventionellen Methode aus. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, mit der Methode weitere Elemente, die in partikulärer Form im Meerwasser vorliegen, zu bestimmen.

Summary: The combustion in oxygenfilled flasks known from microelementary analysis is applied to the determination of phosphorus in particulate matter (seston), concentrated from sea water on paper filters. This process is distinguished by its simplicity in comparison to the conventional method. It is pointed out that there is a possibility to determine by means of this method further elements being present in sea water in particulate form.

1955 machte W. SCHÖNIGER eine Methodik bekannt, die den Aufschluß organischer Substanzen in kürzester Zeit ermöglicht. Die genau gewogene organische Substanz wird in Filtrierpapier eingewickelt und an einem Platindraht in einem mit Sauerstoff gefüllten Kolben verbrannt. Die Verbrennungsgase werden von einer entsprechenden Absorptionslösung aufgenommen; nach vollständiger Absorption wird das betreffende Element nach den üblichen Verfahren, meistens titrimetrisch, erfaßt.

Das Verfahren, das erst nur für die Chlorbestimmung gedacht war, setzte sich jedoch auch bei anderen Elementbestimmungen in der organischen Mikroelementaranalyse durch. Schon die Anzahl der Publikationen auf dem Gebiet der Kolbenaufschlüsse weist auf die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens hin. So können u. a. Halogene, Schwefel, Arsen, Phosphor, Eisen, Calcium, Quecksilber, Zink, Cadmium, Magnesium und Kohlenstoff bestimmt werden (MACDONALD 1961). In apparativer Hinsicht sind in der Zwischenzeit verschiedene Verbesserungen vorgenommen worden. Z. B. ist der Platindraht durch eine Halterung aus Quarzglas ersetzt worden, um damit bei der Phosphorbestimmung zu niedrige Werte zu umgehen, die allerdings nur bei hohen Phosphorwerten von Bedeutung sind (etwa 0,2% absolut).

Eine weitere Verbesserung stellt die elektrische Zündung des Filtrierpapierfähnchens innerhalb des Kolbens dar.

E. HUSTINX (1948) entwickelte für chemische Bestimmungen in der Seifenindustrie ein Glasgerät, das einen Scheidetrichter und einen Erlenmeyerkolben vereinigt. Es hat sich nun gezeigt, daß dieser Kolben auch für die Aufschlußmethodik nach SCHÖNIGER eingesetzt werden kann und dadurch gleichzeitig ein eleganteres Arbeiten gestattet. Die für die Durchführung der Verbrennung benötigte Anordnung gibt Abb. 1 wieder. Zum Füllen des Kolbens mit Sauerstoff ist der Hahn des Kolbens und der des Einleitungsrohres geöffnet. Nach 1 bis 2 Minuten schließt man Hahn 1. Der Überdruck entweicht durch ein zwischengeschaltetes Überdruckventil. Jetzt schließt man Hahn 2

¹⁾ Diese Arbeit wurde mit Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Legenden zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 1):

Abb. 1: Aufschlußgefäß mit Platinhalterung und Filter für die Verbrennung.

Abb. 2: Verteilung des partikulären Phosphors am 18. 7. 62 bei Boknis Eck.

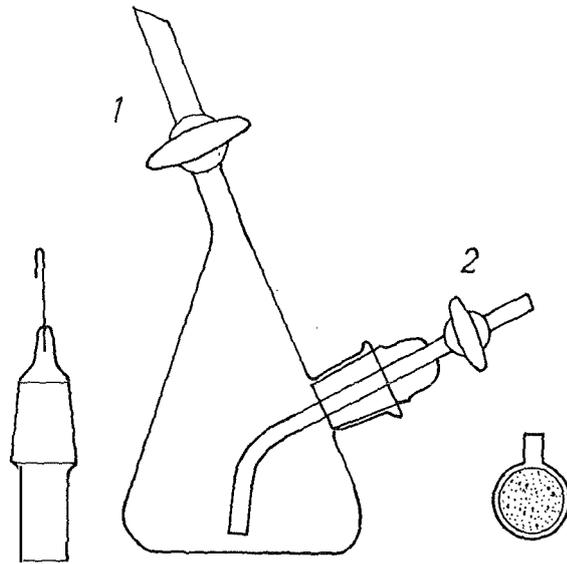


Abb. 1

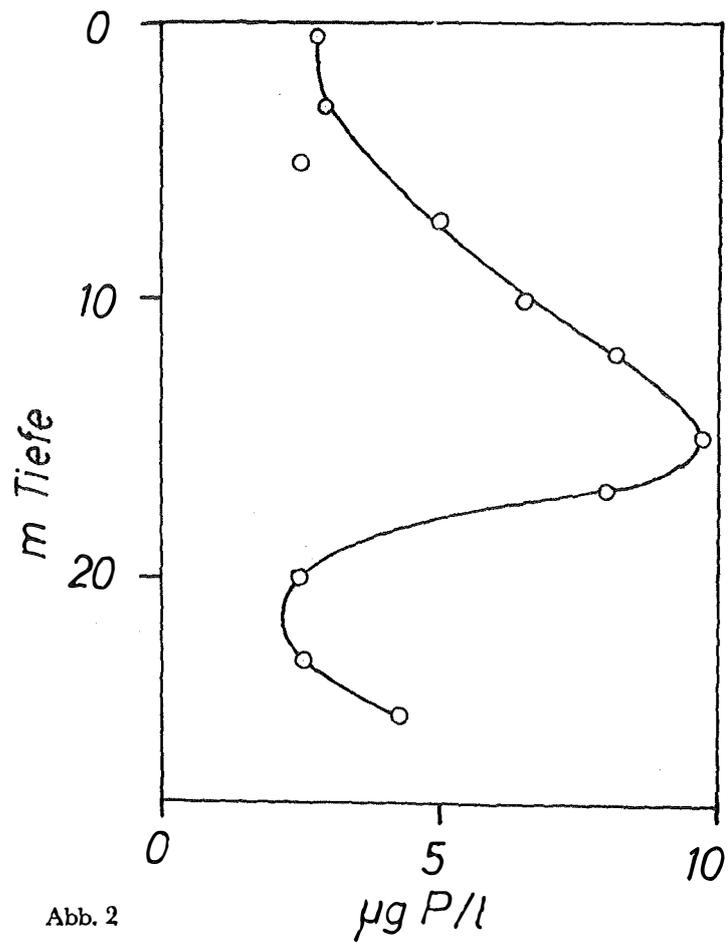


Abb. 2

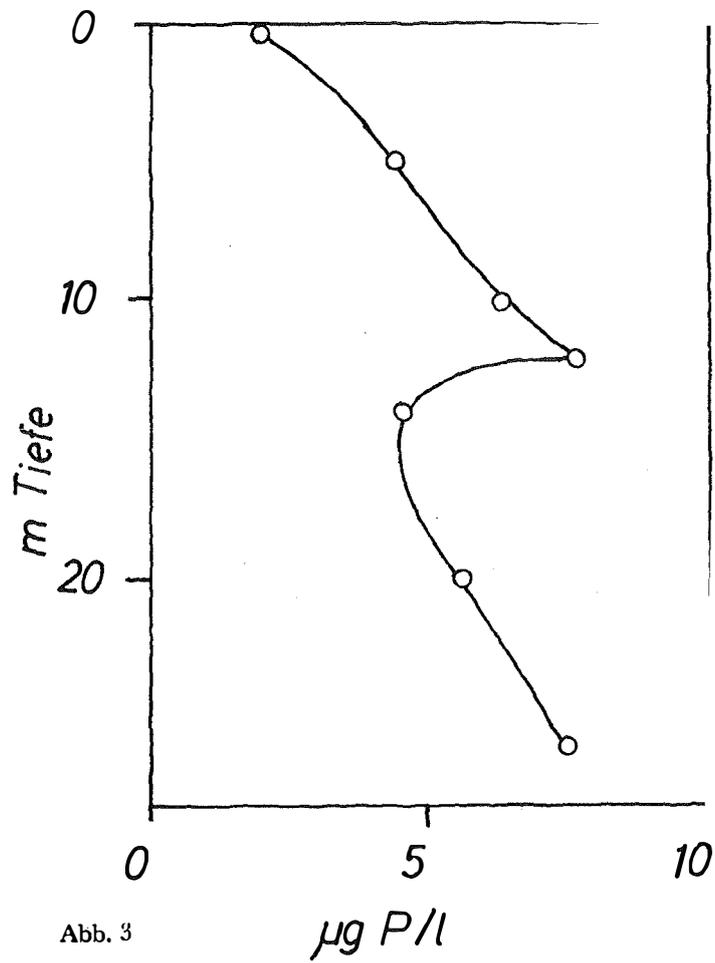


Abb. 3

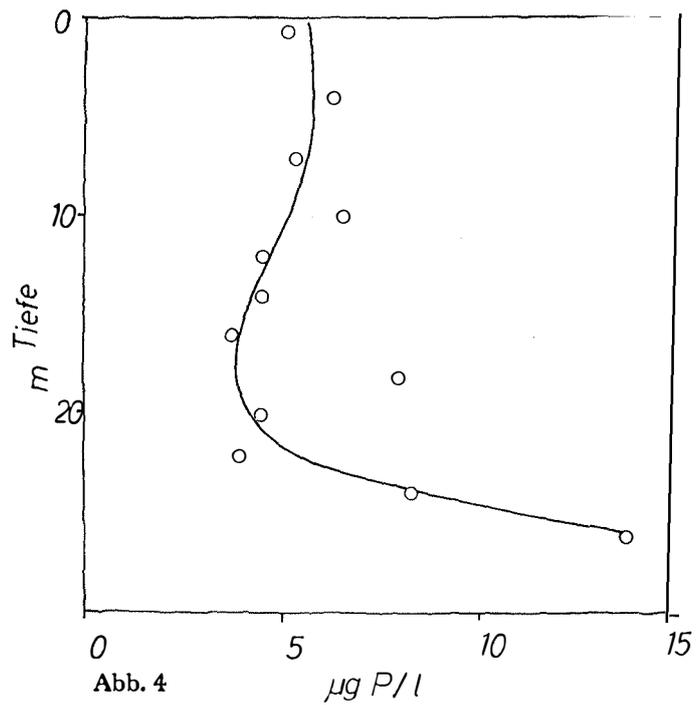


Abb. 4

Tafel 2 (zu K.-H. Szekięda)

und bringt nach Entfernen des Einleitungsrohres die an einem Platindraht befestigte Substanz nach dem Zünden in den Kolben. Die Substanz verbrennt darin mit heller Flamme. Man läßt jetzt die Verbrennungsprodukte sich in dem vorher zugegebenen Absorptionsmittel lösen. Ist die Absorption beendet, so gibt man in das Rohr von Hahn 1 etwas Wasser und öffnet ihn. Durch den nach der Verbrennung entstehenden Unterdruck wird die Flüssigkeit in den Kolben gesaugt und spült die an der Wandung haftende Lösung auf den Kolbenboden. Diese Spülung nimmt man zwei bis dreimal vor. Sodann entfernt man den Stopfen unter Abspülen mit Wasser oder Alkohol. Je nach dem zu bestimmenden Element wird der Kolbeninhalt weiterverarbeitet. Geschieht die Endbestimmung des Elementes durch eine Titration, so läßt sich diese gleich in dem Kolben durchführen.

Metalle bleiben nach der Verbrennung zum größten Teil an dem Platindraht als Oxyde zurück und werden mittels vorgelegter Säure gelöst. Im Anschluß daran läßt sich das Metall titrieren oder als Komplex aus der Lösung mit einem entsprechenden Lösungsmittel, mit Hilfe des Scheidetrichters des Kolbens, direkt aus der Aufschlußlösung ausschütteln. So kann man z. B. bei der Bestimmung des Calciums verfahren (WILLIAMS, WILSON 1961).

Ein weiterer Vorteil des Kolbens besteht darin, daß man unter inerter Gasatmosphäre arbeiten kann. Dabei wird das Gas durch den Hahn 1 in den Kolben gelassen und tritt durch den Schliff, durch den auch die Bürette eingeführt wird, wieder heraus.

Ein neues Anwendungsgebiet der Kolbenmethode hat sich bei Planktonuntersuchungen ergeben. Die Menge des Planktons, der Nahrungsgrundlage der meisten wasserbewohnenden Nutztiere, kann durch die Messung von Chlorophyll- und Eiweißgehalt in der aus dem Wasser abfiltrierbaren Substanz, dem Seston, erfaßt werden (J. KREY 1958).

In der vorliegenden Arbeit ist einmal versucht worden, den partikulär gebundenen Phosphor im Meerwasser zu bestimmen; damit wird ein weiteres Maß für den Planktongehalt gewonnen. Das Prinzip ist recht einfach. Eine Probe Meerwasser wird über ein Papierfilter geschickt, dieses Filter getrocknet und anschließend nach der üblichen Kolbenverbrennungsmethode aufgeschlossen. Die Absorption der Verbrennungsgase haben wir in saurer Lösung durchgeführt. Nach Zugabe von Molybdänschwefelsäure und der Überführung des vorliegenden Phosphats mit Sn-II-chlorid in die Phosphormolybdänsäure, kann diese direkt photometriert werden. Parallel dazu werden eine Eichkurve und ein Blindwert, der später in Rechnung zu setzen ist, angesetzt.

Benötigte Reagenzien:

2-n Schwefelsäure

10%ige Ammoniaklösung

1%ige Phenolphthaleinlösung

Ammoniummolybdatlösung: 10 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ auf 100 ml auffüllen, zu 1 Volumen dieser Lösung werden 3 Volumen 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure gegeben.

Zinn-II-chloridlösung: 0,125 g SnCl_2 werden in 25 ml Salzsäure 1 : 10 gelöst.

Arbeitsvorschrift:

Für die Filtration werden je nach Sestongehalt bis zu einem Liter Meerwasser benötigt. Das Filter wird lufttrocken gesaugt und anschließend in einem Exsikkator unter Vakuum nachgetrocknet.

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 2):

Abb. 3: Verteilung des partikulären Phosphors am 15. 8. 62 bei Boknis Eck.

Abb. 4: Verteilung des partikulären Phosphors am 10. 10. 62 bei Boknis Eck.

In dem Verbrennungskolben legt man 10 ml 2-n Schwefelsäure vor und füllt dann den Kolben mit Sauerstoff. Das gefaltete Filter wird an dem Platindraht befestigt und nach dem Zünden des kleinen herausragenden Fähnchens sofort in den Kolben gebracht. Nach einigen Sekunden ist der Aufschluß beendet. Nun läßt man den Kolben nach mehrmaligem Umschütteln ca. 20 bis 30 Minuten stehen. Jetzt wird die Aufschlußlösung in ein 50 ml-Kölbchen überspült, was die Scheidetrichterform des Kolbens begünstigt. Zur Hydrolyse von Pyro- und Metaphosphat, wird die saure Lösung 20 Minuten im Sieden gehalten. Vorteilhafter führt man diese Prozedur gleich im

Tabelle 1. Der partikulär gebundene Phosphor im Meerwasser bei Boknis Eck
18. 7. 62

m	$\mu\text{g P/Liter}$	$\mu\text{g Eiweiß/Liter}$	S ‰	Temperatur °C
0,5	2,7	97	15,30	17,6
3	2,9			
5	2,4	100	16,17	16,9
7	5,0			
10	6,5	128	16,58	16,6
12	8,1			
15	9,6	319	21,14	5,9
17	7,9			
20	2,4	66	24,19	8,9
23	2,5			
26	4,2	128	25,30	7,6

15. 8. 62

m	$\mu\text{g P/Liter}$	$\mu\text{g Eiweiß/Liter}$	S ‰	Temperatur °C
0,5	2,0	126	16,93	14,9
5	4,4	147	16,81	15,0
10	6,3	198	20,37	13,1
12	7,7			
14	4,6			
15	—		20,77	12,6
20	5,6	174	23,78	9,2
26	7,5	160	24,19	8,7

10. 10. 62

m	$\mu\text{g P/Liter}$	$\mu\text{g Eiweiß/Liter}$	S ‰	Temperatur °C
0,5	5,0	134	16,56	13,3
4	6,0			
5	—	160	18,00	13,7
7	5,2			
10	6,2	92	18,58	13,6
12	4,4			
14	4,4			
15	—	74	18,91	13,6
16	3,6			
18	7,6			
20	4,4	65	—	13,2
22	3,6			
24	8,2			
26	13,6	96	23,38	10,7

Absorptionsgefäß aus. Die Lösung wird nun in Anwesenheit von Phenolphthalein mit 10%igem Ammoniak neutralisiert und anschließend wieder mit 2-n Schwefelsäure auf farblos gebracht. Anschließend werden 1 ml der sauren Ammonmolybdatlösung und 0,6 ml Zinn-II-chloridlösung zugesetzt. Die Bestimmung der Reaktionsfärbung geschieht bei Filter S 72 nach ca. 15 bis 20 Minuten.

Um die Reproduzierbarkeit der Filtration zu prüfen, wurden dreimal je ein Liter Meerwasser aus einer großen Wasserprobe über ein gesondertes Filter gegeben und der darauf festgehaltene Phosphor bestimmt. Es ergaben sich drei Werte zu je 2,9 µg P/Liter, so daß die Filtration demnach mit großer Genauigkeit ausgeführt werden kann. Doch kommen geringe Manipulationsfehler z. B. durch die Schiffsbewegungen während der Probennahme durchaus in Betracht.

Die Aufschlußbedingungen selbst sind ausreichend, um das Seston zu zerstören. Wie W. SCHÖNIGER zeigen konnte, treten in der Umgebung des Papierfilters Temperaturen bis zu 1100° C auf.

Mit einer Eichreihe konnte auch nachgewiesen werden, daß kein gelöster Phosphor während der Filtration auf dem Filter angereichert wird.

Das beschriebene Verfahren wurde in der Kieler Bucht an einer Position erprobt, wo regelmäßig Proben für produktionsbiologische Untersuchungen entnommen werden (J. KREY 1961). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und in den Abb. 2 bis 4 wiedergegeben. Dabei zeigt sich nun, daß am 18. 7. 1962 der Phosphorgehalt an der Oberfläche verhältnismäßig gering ist und bis zu einer Tiefe von 15 m zunimmt, anschließend auf einen Minimumwert bei ca. 21 bis 22 m zurückgeht, zum Boden jedoch wieder zunimmt. Die letztere Erscheinung ist sehr wahrscheinlich durch abgestorbene Plankter, die sich infolge der Sedimentation am Boden anreichern, bzw. durch Aufwirbelungen des Untergrunds, zu erklären.

Am 15. 8. 1962 sieht die Verteilung des partikulär gebundenen Phosphors etwas anders aus. Durch lange anhaltende Winde ist der Wasserkörper verändert worden und das starke Maximum vom 18. 7. 1962 nicht mehr so stark ausgeprägt. Ganz verschwunden ist es dann am 10. 10. 1962.

Beim Vergleich dieser Werte mit den hydrographischen Daten zeigt sich, daß das Phosphormaximum am 18. 7. und 15. 8. 1962 im Bereich der thermischen als auch halinen Sprungschicht liegt. Am 10. 10. 1962 liegen nicht mehr die Schichtungsverhältnisse der vorangegangenen Untersuchungen vor. Entsprechend verändert sind dann auch die Phosphorwerte, die bis 22 m eine ungleichmäßige Verteilung anzeigen. Erst in den letzten 4 m nimmt der Phosphorwert, sehr wahrscheinlich auch wieder durch Sedimentaufwirbelung bedingt, zum Boden zu.

In diesem Zusammenhang sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, das Verfahren zur Bestimmung anderer Elemente im Plankton heranzuziehen und auch für limnologische Untersuchungen einzusetzen.

Literaturverzeichnis

- HUSTINX, E. (1948): Über ein universell anwendbares Laborgerät. *Chem. Weekblad*, **44**, 313. — KREY, J. (1958): Chemical Methods of Estimating Standing Crop of Phytoplankton. *Cons. Internat. Explor. de la Mer* **144**, 20—27. — KREY, J. (1961): Beobachtungen über den Gehalt an Mikrobiomasse und Detritus in der Kieler Bucht. *Kieler Meeresforschung* **XVII**, 163—175. — MACDONALD, A. M. G. (1961): The Oxygen Flask Method. *The Analyst* **86**, 3—12. — SCHÖNIGER, W. (1955): Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Verbindungen. *Mikrochim. Acta* **123**. — WILLIAMS, K. T., WILSON, J. R. (1961): Colorimetric Determination of Ultramicro-Quantities of Calcium. *Analytical Chemistry* **1961**, **33**, 244—245.