

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 Urheberrechtlichsinhabers. 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.

Zur Bestimmung von Nitrat in Meer- und Trinkwasser

VON KLAUS GRASSHOFF

Zusammenfassung: Es wird eine Methode zur einfachen, schnellen und genauen Bestimmung von Nitrat in Meer- und Trinkwasser beschrieben. Die nitrathaltige Wasserprobe wird unter Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak in einem Jones-Reduktor quantitativ zu Nitrit reduziert und das Nitrit photometrisch bestimmt. 0,05 $\mu\text{g-atom Nitrat—Stickstoff}$ im Liter können noch sicher nachgewiesen werden. Die Standardabweichung der Bestimmung liegt bei einem Gehalt von 1,4 $\mu\text{g-atom NO}_3^- \text{—N/L}$ bei $\pm 0,01_6 \mu\text{g-atom}$ $\approx \pm 1,2\%$. Mit 6 Reduktoren können in der Stunde etwa 20 Wasserproben untersucht werden.

On the determination of nitrate in sea and drinking water. (Summary): A simple, rapid and accurate method for the determination of nitrate in sea and drinking water is described. Ammoniumchloride and ammonia solution are added to the water sample containing nitrate. The sample is quantitatively reduced to nitrite in a Jones reductor with cadmium amalgame. The nitrite is determined photometrically. 0,05 $\mu\text{g-atom nitrate-nitrogen}$ per liter can be detected surely. The standard deviation at the 1,4 $\mu\text{g-atom level}$ is $\pm 0,01_6 \mu\text{g-atom NO}_3^- \text{—N / L} = \pm 1,2\%$. With 6 reductors about 20 samples can be analyzed within 1 hour.

Einführung

Die Kenntnis des Gehaltes und der Verteilung von Nitrat im Meerwasser ist von erheblicher Bedeutung, da dieses die Anfangsverbindung des Stickstoffs im biologischen Kreislauf ist. Es ist jedoch bisher keine für die Arbeit auf See befriedigende Methode zur Analyse bekannt.

Zur photometrischen Bestimmung von Nitrat in Meerwasser sind eine Reihe von Methoden beschrieben, die entweder auf einer direkten Farbreaktion des Nitrates oder nach einer Reduktion auf der Bestimmung von Nitrit oder Ammoniak beruhen. Da die direkte Bestimmung kleiner Ammoniakmengen in Seewasser erhebliche Schwierigkeiten bereitet und eine Trennung durch Destillation zu zeitraubend ist, scheidet die Möglichkeit der Nitratbestimmung über Ammoniak praktisch aus.

Die empfindlichste Bestimmungsmethode für das Nitrat ist über Nitrit möglich, da dieses mit großer Genauigkeit auch in sehr geringer Konzentration über die Bildung eines Azofarbstoffes störungsfrei nachgewiesen werden kann. Die quantitative Bestimmung von Nitrit in Seewasser nach K. BENDSCHNEIDER und R. J. ROBINSON (1952) ist einfach, empfindlich und hat sich gut bewährt.

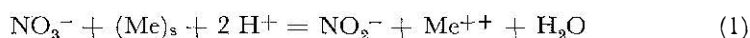
Die Schwierigkeit bei der Bestimmung kleiner Nitratmengen über Nitrit liegt in der kontrollierten Reduktion des Nitrates. Das in der Wasseranalyse heute am häufigsten angewandte Verfahren ist das von J. B. MULLIN und J. P. RILEY (1955) mit Hydrazin als Reduktionsmittel in Gegenwart von Kupferionen als Katalysator. Die Reduktion ist zeitraubend, nicht quantitativ und hängt im hohen Maße von den äußeren Bedingungen ab. Die Analyse nach diesem Verfahren ist im Bordlaboratorium nicht sehr zuverlässig. (G. DALPONT, B. NEWELL und J. STANIFORD, 1963).

Von den direkten Verfahren zur Bestimmung von Nitrat scheidet von vornherein alle aus, bei denen Chlorid stört. Es werden vor allem die Strychnidinmethode von H. W. HARVEY (1926, 1930) sowie L. H. N. COOPER (1932) mit den Verbesserungen von B. M. G. ZWICKER und R. J. ROBINSON (1944) sowie die Reaktion von Nitrat mit Diphenylbenzidin nach W. R. G. ATKINS (1932) angewendet. Die Empfindlichkeit

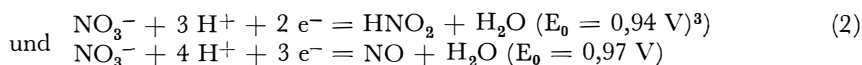
dieser Methoden ist jedoch geringer als die der Reduktionsverfahren. (G. DALPONT, B. NEWELL und J. STANFORD 1963). In neuerer Zeit ist von F. A. J. ARMSTRONG (1963) eine Vorschrift ausgearbeitet worden, die die Absorption Nitrosylchlorids im U-V-Bereich ausnutzt. Hier steht jedoch die schwierige Handhabung von konzentrierter Schwefelsäure in den Photometerküvetten einer Anwendung im Routinebetrieb im Bordlabor entgegen. Die polarographische Bestimmung von Nitrat in Meerwasser nach D. T. W. CHOW und R. J. ROBINSON liefert im Landlabor einwandfreie Resultate. Durch Umarbeitung des Verfahrens auf die Rapidpolarographie¹⁾ ist die Bestimmung auch noch bei mäßiger Schiffsbewegung möglich. Auf hoher See versagt aber auch dies Verfahren, da durch die auftretenden Beschleunigungskräfte mehr oder weniger Quecksilber aus der Kapillare austritt und so ein schwankender Diffusionsstrom eine exakte Messung unmöglich macht.

Der Gebrauch von Zink und Cadmium als Reduktionsmittel ist ebenfalls mehrfach beschrieben worden (T. J. CHOW und M. S. JOHNSTONE, 1962; R. H. BRAY (1945), J. B. PRICE und R. R. PRIDDY (1959); s. a. Zusammenstellung von M. W. SKOUGSTAD und M. J. FISHMAN, (1963)). Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Analysenwerte aller in der Wasseranalyse angewandten Verfahren hängt auch hier von der Einhaltung der Reduktionsbedingung ab. So erhält E. FOYN (1951) nur etwa 10% Ausbeute an Nitrit bei der Reduktion von Nitrat in Meerwasser mit Zink. Keines der bisher bekannten Verfahren ist mit Erfolg in der serienmäßigen Meerwasseranalyse angewendet worden²⁾.

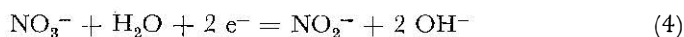
Die Reduktion von Nitrat zu Nitrit durch ein Metall wird durch die Gleichung



beschrieben. Die quantitative Reduktion zur Stufe des Nitrites ist von der Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes abhängig, der etwas unterhalb des Neutralpunktes liegt. Steigender pH bewirkt eine unvollständige, fallender eine weitergehende Reduktion. Die Realpotentiale der Redoxprozesse



liegen sehr nahe beieinander. Das Potential der Reaktion (3) wird aber von der Wasserstoffionenkonzentration stärker beeinflusst, wie sich aus der Nernst'schen Gleichung leicht ableiten läßt. In einer neutralen oder alkalischen Lösung ist für die Redoxgleichung



ein Realpotential von 0,015 V angegeben. (Alle Potentiale aus F. SEEL, 1960). Auch hier wird durch erhöhte Hydroxylionenkonzentration die Reduktion erschwert.

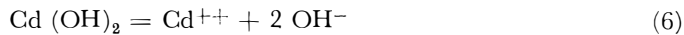
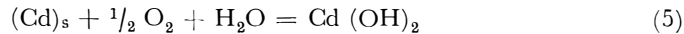
Metallisches Cadmium oder dessen Amalgam erscheint für die Reduktion von Nitrit zu Nitrat am besten geeignet, da das Realpotential der Oxidation — 0,40 V beträgt. Die Oxidation von Zink hat dagegen ein Realpotential von —0,76 V im sauren bzw. — 1,22V im alkalischen Medium.

¹⁾ K. GRASSHOFF, unveröffentlicht.

²⁾ Nach Abschluß dieser Arbeit und dem Vortrag darüber anlässlich der Tagung des Internationalen Rates für Meeresforschung in Madrid (Paper Nr. 92, Hydrographical Committee) wurde dem Verfasser eine Arbeit von A. W. MORRIS und J. P. RILEY (1963) bekannt, die ein Verfahren zur Bestimmung von Nitrat in Seewasser mittels Cadmiumamalgam in einem Reduktor beschreibt. Die Nitratausbeute ist jedoch nicht quantitativ, und der Zeitbedarf für eine Probe beträgt ca. 60 Minuten. Nach dem Passieren von ca. 4 l Meerwasser durch einen Reduktor nach der Vorschrift von MORRIS und RILEY wurde eine Abnahme der Reduktionswirkung von 73% festgestellt ($E_{\text{Anfang}} = 0,468$; $E_{\text{Ende}} = 0,132$).

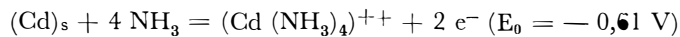
³⁾ Alle Potentiale sind gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessen.

Es wurde versucht, Nitrat mittels Cadmiumamalgam in einem Reduktor zu reduzieren. Voruntersuchungen zeigten, daß das Amalgam dem reinen Cadmium vorzuziehen ist. Weiter ergaben Vorversuche, daß eine gesteuerte Reduktion mit Cadmiumamalgam ebenfalls schwierig ist, da Unterschiede im pH des Reduktionsmediums durch gebildetes Cadmiumhydroxid.

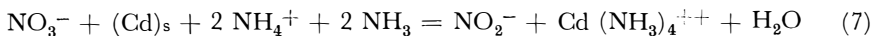


eine Verschiebung des Reduktionspotentials bewirken.

Wenn Nitrat in Gegenwart von Ammoniumionen und Ammoniak, d. h. in sehr schwach alkalischer Lösung, reduziert wird, so wird die Lösung gepuffert, und außerdem die Reduktionswirkung des Cadmiums durch Komplexbildung erhöht:



(J. J. LINGANE, 1958). Durch diese beiden Effekte wird für die Bruttoreaktion



ein festes Potential eingestellt.

Aufgrund der Voruntersuchungen wurde versucht, ein bordtaugliches empfindliches und genaues Verfahren zur Nitratbestimmung in Meerwasser zu entwickeln.

Experimenteller Teil Apparatur und Reagenzien

Der Jones-Reduktor besteht aus einem Glasrohr von ca. 40 cm Länge und 9 mm innerem Durchmesser. Unten an das Glasrohr sind untereinander zwei Kapillarröhren angesetzt. Über der Ansatzstelle ist das Glasrohr etwas eingestoßen. Am oberen Ende erweitert sich das Rohr zu einem zylinderförmigen Gefäß von etwa 100 ml Inhalt. Der Reduktor wird zunächst mit zwei bis drei Glasperlen und mit etwas Glaswolle beschickt, Die Glasperlen liegen auf den Einstoßungen auf. Darüber befindet sich der Glaswollepfropf (Vergl. Abb. 1 Tafel 1).

Die photometrischen Messungen wurden mit einem Filterphotometer der Firma Zeiss, Typ Elko II, ausgeführt. Es wurde das Filter SE 53 verwendet.

Cadmiumamalgam: Etwa 100 g Cadmium, grob gepulvert, zur Analyse, (Merck), werden mit verdünnter Salzsäure gereinigt und mit 100 ml einer 1%igen Lösung von Quecksilber (II)-chlorid unter starkem Rühren behandelt. Das Amalgam wird mit destilliertem Wasser gewaschen, das fortlaufend dekantiert wird und ist, unter Wasser aufbewahrt, längere Zeit haltbar. Vor dem Einspülen des Amalgams in den Reduktor wird dieses noch einmal mit verdünnter Salzsäure und anschließend mit destilliertem Wasser behandelt.

Ammoniumchlorid-Ammoniaklösung: 250 g reinstes Ammoniumchlorid und 100 ml 6%ige Ammoniaklösung werden auf 1 l mit Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist unbegrenzt haltbar.

Sulfanilamid-Lösung: 5 g Sulfanilamid werden in einer Mischung von 55 ml konzentrierter Salzsäure und 300 ml Wasser gelöst und auf 500 ml aufgefüllt. Die Lösung ist mehrere Monate haltbar.

n-(1-Naphtyl)-äthylendiamindihydrochlorid-Lösung: 0,5 g des Hydrochlorids werden in 500 ml Wasser gelöst. In einer braunen Glasflasche ist die Lösung etwa 1 Monat haltbar.

Füllung des Reduktors:

Der Reduktor wird mit Wasser gefüllt und mit der notwendigen Menge Cadmiumamalgam in einem Guß beschickt. Die Füllhöhe soll etwa 30 cm betragen. Nach der Füllung wird mit mindestens 50 ml destilliertem Wasser nachgewaschen. In den Arbeitspausen soll der Reduktor mit Wasser gefüllt bleiben, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist. Ein Trockenlaufen ist zu vermeiden. (Sollte dieses jedoch geschehen, so ist die Luft aus der Säule durch Anlegen von Vakuum am oberen Ende bei geschlossenen Hähnen möglichst schnell zu entfernen). Von Zeit zu Zeit wird das Amalgam aus dem Reduktor ausgegossen, mit mäßig konzentrierter Salzsäure kurz gewaschen und frisch amalgamiert.

Ergebnis der Untersuchungen

a) Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Passierzeit

Zur Prüfung der Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Durchlaufzeit wurde eine Säule 20 cm hoch mit Cadmiumamalgam gefüllt und die Extinktion einer 5 µg-atom Nitrat-Stickstoff enthaltenden Probelösung nach der Reduktion und der Bildung des Azofarbstoffes gemessen. Die Durchlaufzeit wurde zwischen 1,5 und 45 Minuten variiert. Wie die graphische Darstellung der Meßergebnisse zeigt (Abb. 2 Tafel 1), ist eine Durchlaufzeit zwischen 10 und 45 Minuten ohne Einfluß auf die Reduktion. (Wie Vergleichsmessungen mit Nitritlösungen ergaben, führt die Reduktion quantitativ zu Nitrit!).

b) Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Füllhöhe der Säule

Die Füllhöhe der Säule wurde von 5 zu 5 cm geändert. Die Durchlaufzeit der Probe wurde dabei möglichst auf 6 Minuten eingestellt, was mittels der Hähne leicht möglich ist. Wie die Darstellung der Meßergebnisse (Abb. 3 Tafel 1) zeigt, ist bei einer Durchlaufzeit von 6 Minuten eine Füllhöhe der Säule zwischen 25 und 35 cm ohne Einfluß auf den Reduktionsgrad. Die Reduktion erfolgt auch hier quantitativ zu Nitrit.

c) Abhängigkeit des Reduktionsgrades vom Salzgehalt der Wasserproben

Es wurde nach der unten angegebenen Vorschrift jeweils der Nitratgehalt von 5 Parallelproben bestimmt: 1. Atlantikwasser mit einem Salzgehalt von ca. 35‰, 2. Atlantikwasser mit einem Zusatz von 2,5 µg-atom Nitrat/l, 3. dest. Wasser mit einem Gehalt von 2,5 µg-atom Nitrat/l. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Extinktionsmessungen an Wasserproben mit und ohne Salz- und Nitratzusatz

a Atlantikwasser E	b Atlantikwasser + 2,5 µgat. NO ₃ ⁻ E	c dest. Wasser + 2,5 µgat. NO ₃ ⁻ E	b—a E
0,105	0,350	0,247	0,245
0,108	0,353	0,246	0,245
0,110	0,355	0,248	0,245
0,107	0,354	0,248	0,247
0,105	0,352	0,246	0,248
MW 0,107	MW 0,355	MW 0,247	MW 0,246

Wie aus den Meßwerten zu ersehen ist, hat der Salzgehalt keinen Einfluß auf die Reduktion des Nitrates.

d) Einfluß der durchgesetzten Probenmenge auf die Reduktionswirkung des Reduktors

Um zu prüfen, ob und wie schnell sich die Reduktionswirkung des Reduktors erschöpft, wurden zunächst durch einen frisch gefüllten Reduktor 2 Testproben mit bekanntem Nitratgehalt, dann 20 Atlantikwasserproben und darauf wieder 2 Testproben durchgeschickt. Die Ergebnisse sind wie folgt:

Testproben:	5 $\mu\text{g-atom NO}_3^-/\text{l}$	E = 0,493; 0,488
Seewasser:	1) u. 20)	E = 0,196; 0,192
Testproben:	5 $\mu\text{g-atom NO}_3^-/\text{l}$	E = 0,488; 0,489

Der Versuch wurde fortgesetzt und Atlantikwasser, das mit dem Ammoniumchlorid-reagens versetzt war, durch den Reduktor geschickt. Nach dem Durchlaufen von 4 Liter, d. h. einer Wassermenge, die 80 Proben entspricht, war die Reduktionswirkung des Reduktors auf 84% des Ausgangswertes abgesunken. Es zeigt sich also, daß der Zusatz von Ammoniak und Ammoniumchlorid die „Lebensdauer“ einer Reduktorfüllung erheblich verlängert, da beim Durchsatz von der gleichen Wassermenge nach der Methode von MORRIS und RILEY die Reduktionswirkung um 73% abgesunken ist, d. h. auf 27% des Ausgangswertes.

Vorgeschlagene Ausführung der Bestimmung

Zu 100 ml der filtrierten Wasserprobe werden 2 ml des Ammoniumchlorid-Ammoniak-reagens gegeben, 70 ml davon in den Reduktor eingefüllt und die Durchlaufzeit von 12 bis 15 Minuten eingestellt. Nach einem Vorlauf von etwa 20 ml werden 50 ml der Probe in einem Schüttelzylinder aufgefangen. Der reduzierten Probe werden 1 ml der Sulfanilamidlösung und nach 3 bis 5 Minuten 1 ml der Äthylendiaminlösung zugesetzt und jeweils gut durchmischt. Nach 30 Minuten (bis 2 Stunden) wird die Extinktion der Probe bei einer Wellenlänge von 543 m μ oder einem geeigneten Filter gemessen. Als Vergleichsprobe dient die filtrierte Wasserprobe mit den Reagenzien, jedoch ohne Reduktion. Auf diese Weise wird die Interferenz durch in der Wasserprobe befindliches Nitrit eliminiert. (Nitrit passiert den Reduktor unbeeinflusst). Die Vergleichsprobe kann gleichzeitig zur Nitritbestimmung dienen.

Aufstellen der Eichkurve

Für die Aufstellung der Eichkurve werden zu destilliertem Wasser bekannte Mengen Nitrat zugesetzt und die Proben wie oben beschrieben behandelt. Als Vergleichsprobe wird eine Wasserprobe ohne Nitratzusatz verwendet. Die Extinktion gehorcht bis zu einem Gehalt von 10 $\mu\text{g-atom Nitrat-Stickstoff/l}$ dem Lambert-Beer'schen Gesetz. (Vergl. Abb. 4, Tafel II). Bei höheren Nitratgehalten muß die Wasserprobe entsprechend mit nitratfreiem Wasser verdünnt werden.

Störung der Bestimmung

Die Methode zur Nitritbestimmung ist sehr spezifisch und wird durch die im Meer- und Trinkwasser vorkommenden Ionen nicht gestört. Geringe Mengen an Schwefelwasserstoff beeinflussen die Nitratbestimmung ebenfalls nicht.

Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Bestimmung

Die Zuverlässigkeit der Methode wurde an Lösungen mit bekanntem Nitratgehalt geprüft. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Es ergibt sich eine Standardabweichung von $E/c = \mp 0,00013 \pm 1,3\%$ im Bereich von 1—5 $\mu\text{g-atom NO}_3^-/\text{l}$.

Tabelle 2

Extinktionsmessungen an Nitratlösungen mit verschiedenem Gehalt

NO ₃ ⁻ -Gehalt der Probe ($\mu\text{g-atom/l}$)	Extinkt. (2 cm)	E/c	
1,00	0,101	0,101	E/c Mittelwert = 0,099 s = $\pm 0,00013$ = $\pm 1,3\%$
	0,099	0,099	
	0,099	0,099	
2,00	0,197	0,099	
	0,198	0,099	
	0,198	0,099	
3,00	0,284	0,095	
	0,290	0,097	
	0,291	0,097	
4,00	0,390	0,098	
	0,399	0,099	
	0,397	0,100	
5,00	0,485	0,097	
	0,486	0,097	
	0,486	0,097	

Weiter wurden 10 identische Atlantikwasserproben auf Nitrat analysiert. Es ergab sich bei einem Gehalt von 1,35 $\mu\text{g-atom NO}_3^-/\text{l}$ eine Standardabweichung von $\mp 0,016 \mu\text{g-atom} = \mp 1,2\%$.

Tabelle 3

Reproduzierbarkeit der Nitratbestimmung bei Meerwasser

Ext. d. Seewasserproben (35 ⁰ / ₀₀) 5 cm Küv.	Nitratgehalt $\mu\text{gat./l}$
0,329	1,33
0,334	1,35
0,339	1,37
0,340	1,37
0,336	1,36
0,335	1,35
0,330	1,33
0,327	1,32
0,332	1,34
0,330	1,33

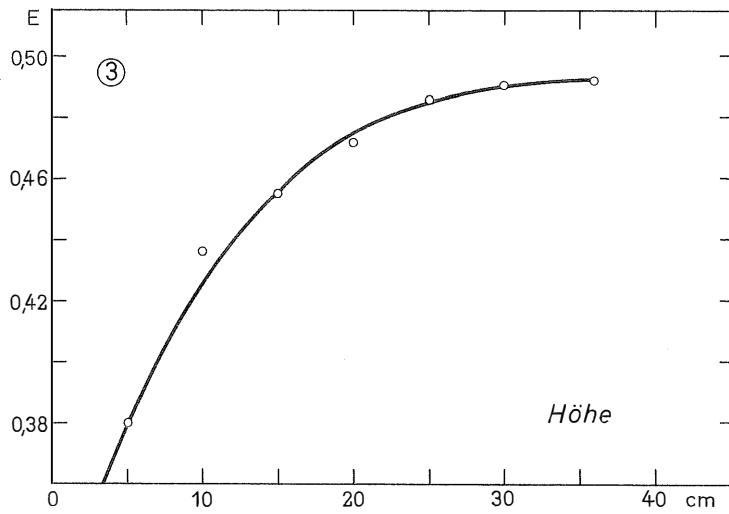
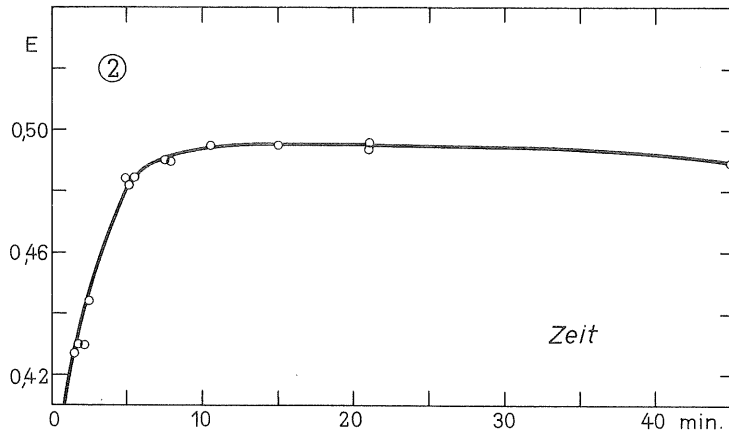
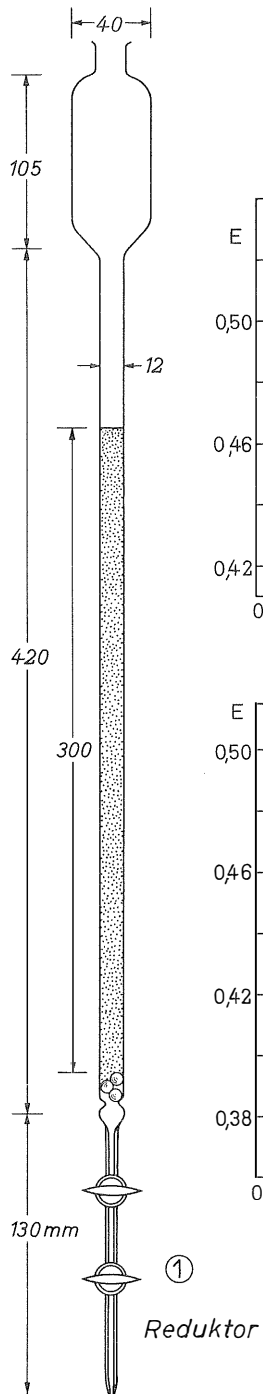
Mittelwert: 1,35 $\mu\text{gatom NO}_3^-/\text{l}$
Standardabw.: $\pm 0,01_6 \mu\text{gatom NO}_3^-/\text{l} = \pm 1,2\%$

Legenden zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 1)

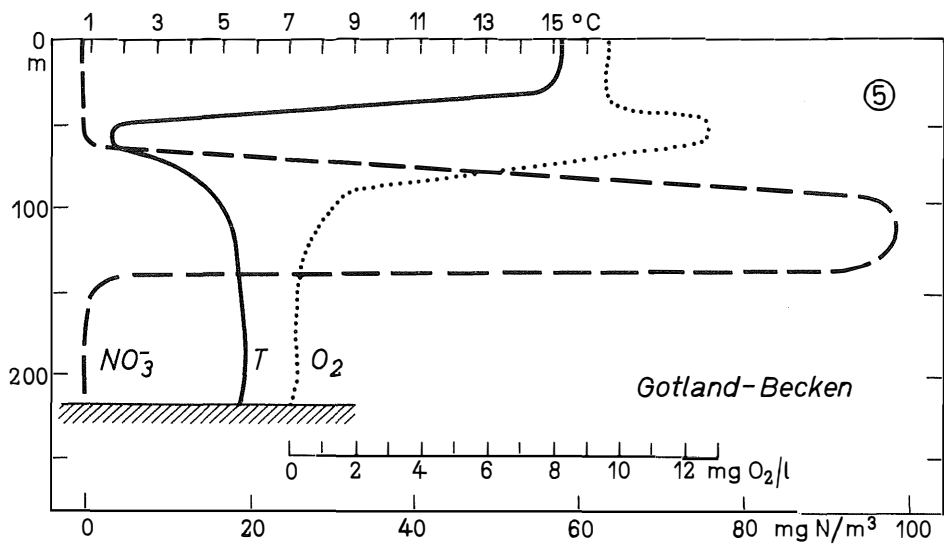
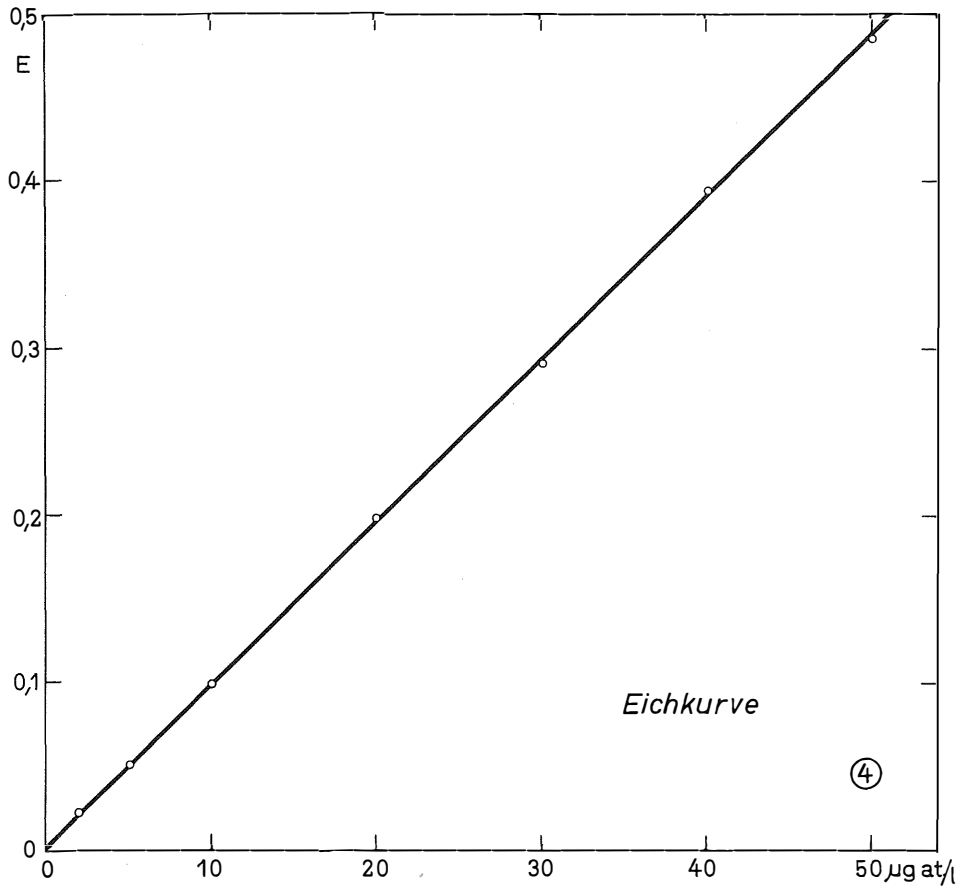
Abb. 1: Ansicht des Reduktors.

Abb. 2: Abhängigkeit des Reduktionsgrades von Nitrat von der Durchlaufzeit.

Abb. 3: Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Füllhöhe der Säule.



Tafel 1 (zu K. Graßhoff)



Tafel 2 (zu K. Graßhoff)

Für den praktischen Gebrauch an Bord wurde eine Batterie von 6 Reduktoren verwendet. Die Methode bewährte sich im Routinebetrieb gut. In einer Stunde können mit 6 Reduktoren ca. 20 Wasserproben auf Nitrat untersucht werden.

Das neue Verfahren wurde erstmalig im September 1963 bei chemischen Untersuchungen in der Ostsee eingesetzt. Ein typisches Bild der Vertikalverteilung von gelöstem Nitrat in der zentralen Ostsee gibt die Abb. 5 auf Tafel II wieder.

Literaturverzeichnis

- ARMSTRONG, F. A. J. (1963): The determination of nitrate in water by U-V-spectrophotometry. *Anal. Chemistry* **35**, 1292. — ATKINS, W. G. R. (1954): Note on the use of diphenylbenzidine for the estimation of nitrate in sea water. *J. Cons. int. Explor. Mer.* **20**, 153—155. — BENDSCHNEIDER, K. und ROBINSON, R. J. (1952): A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *J. Marine Res.*, **11**, 87. — BRAY, R. H. (1945): Nitrate tests for soil and plant tissues. *Soil Sci.*, **60**, 219—221. — CHOW, D. T. W. und ROBINSON, R. J. (1953): The polarographic determination of nitrate in sea water. *J. Mar. Res.*, **12**, 1—12. — CHOW, T. J. und JOHNSTONE, M. S. (1962): The determination of nitrate in sea water. *Anal. chim. acta*, **27**, 441—446. — COOPER, L. H. N. (1932): The determination of nitrate in the sea by reduced strychnine. *J. Mar. biol. Ass. U. K.*, **18**, 161—166. — DALPONT, G., NEWELL, B. und STANIFORD, J. (1963): Comparison of the strychnidine and hydrazine methods for the estimation of nitrate in sea water. *Austral. J. Mar. Freshwater Res.*, **14**. — FOYN, E. (1951): Nitrogen determinations in sea water. *Fiskeridir. Skr.*, **9**, Nr. 14. — HARVEY, H. W. (1926): Nitrate in the sea. *J. Mar. biol. Ass. U. K.*, **14**, 71—88. — HARVEY, H. W. (1930): Nitrate in the sea. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, **15**, 183—190. — LINGANE, J. J. (1958): *Electroanalytical Chem.* 2nd ed. New York. — MORRIS, A. W. und RILEY, J. P. (1963): The determination of nitrate in sea water. *Anal. Chim. Acta* **29**, 272—279. — MULLIN, J. B. und RILEY, J. P. (1955): The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters with particular reference to sea water. *Anal. Chim. Acta*, **12**, 464. — PRICE, J. B. und PRIDDY, R. R. (1959): *Bull. Marine Sci. Gulf Caribbean*, **9**, 310. — SEEL, F. (1960): *Grundlagen der analytischen Chemie*. 2. Aufl. Weinheim, Bergstr. — SKOUGSTADT, M. W. und FISHMAN, M. J. (1963): Water analysis, *Anal. Chemistry*, **35**, 190 R. — ZWICKER, B. M. G. und ROBINSON, R. J. (1944): The photometric determination of nitrate in sea water with a strychnidine reagent. *J. Mar. Res.*, **5**, 214—232.

Legenden zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 2)

Abb. 4: Eichkurve für die Bestimmung von Nitrat in Meerwasser.

Abb. 5: Vertikalverteilung des gelösten Nitrates auf der Station $\varphi = 57^{\circ}21'N$, $\lambda = 20^{\circ}00'E$ (Gotlandtief) sowie von Temperatur und Sauerstoff.