

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.

Über ein neues Gerät zur Herstellung eines absoluten Standards für die Sauerstoffbestimmung nach der Winklermethode

Von KLAUS GRASSHOFF

Zusammenfassung: Es wird ein neues Gerät beschrieben, mit dem im Gegenstromverfahren Wasser erzeugt wird, das mit wasserdampfgesättigter Luft bei einer wählbaren Temperatur im Gleichgewicht steht. Dieses Wasser dient als Absolutstandard bei der Sauerstoffbestimmung nach der Winklermethode. Die neu ermittelten Sättigungswerte von KLOTS und BENSON werden in einem Temperaturbereich zwischen 15° und 30° bestätigt. Die Standardabweichung des Sauerstoffgehalts von Simultanproben beträgt 0,005 ml O₂/l und liegt damit innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten chemischen Titrationsmethode.

A new apparatus for an absolut standard für the oxygen determination by the Winkler method (Summary): A new apparatus is described for equilibrating water with water vapor saturated air in a conter current system at defined temperatures. This water is taken as an absolute standard for the oxygen determination by the Winkler method. The new saturation values by KLOTS and BENSON could be confirmed between 15 and 30° C. The standard deviation of the oxygen content of replicate samples is 0.005 ml O₂/l and is within the limits of error of the chemical titration method.

Einführung:

Der im Wasser gelöste Sauerstoff wird auch heute noch überwiegend nach der Methode von L. W. WINKLER (1888) bestimmt. Alle Abänderungen und Verbesserungen der ursprünglichen Arbeitsvorschrift haben das Prinzip der Bestimmung nicht berührt. Die absolute Genauigkeit der Analyse ist jedoch durch die Tatsache eingeschränkt, daß die Einstellung der zur Titration des freien Jods verwendeten Thiosulfatlösung nur den letzten Schritt der Winklerreaktion verwendet. Eine von systematischen Fehlern freie Bestimmungsmethode ist nur dann möglich, wenn alle drei Redoxstufen, nämlich die Fällung und Oxydation des Manganhydroxids, dessen Auflösung und die Oxydation des Jodids und schließlich die Reduktion des Jods mittels Thiosulfat eingeschlossen sind. Diese Forderung ist nur dann erfüllt, wenn von einer Probe mit bekanntem Sauerstoffgehalt ausgegangen wird. E. KLOTS und B. B. BENSON (1963) haben kürzlich die Bunsenschen Absorptionskoeffizienten für die Löslichkeit von Sauerstoff in destilliertem Wasser für einen Temperaturbereich von 2° bis 27° neu bestimmt. Es handelt sich bei der angewandten Methode um eine Absolutbestimmung, da der Sauerstoffgehalt nach der Gleichgewichtseinstellung gasvolumetrisch gemessen wurde.

Da nunmehr die Absorptionskoeffizienten und damit die Sättigungswerte für das System Luft, Wasserdampf und Wasser in dem interessierenden Temperaturbereich mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind, liegt die Problematik bei der absoluten Eichung der chemischen Methode zur Sauerstoffbestimmung in der Herstellung von sauerstoffgesättigtem Wasser. (Einleiten von Luft in Wasser oder Schütteln von Wasserproben mit Luft führt immer zu einer Übersättigung der Wasserprobe, weil der Gasdruck in den kleinen Blasen infolge der Oberflächenspannung des Wassers erheblich über dem Atmosphärendruck liegen kann!)

L. V. WORTHINGTON (1962) hat zur Herstellung von Wasserproben mit definiertem Sauerstoffgehalt ein Gerät konstruiert, bei dem ein mit destilliertem Wasser zur Hälfte gefüllter Rundkolben in einem offenen Wasserbad rotiert. Ein dünner Wasserfilm wird an der Wand des schräggestellten Kolbens mitgenommen und setzt sich infolge der

großen Oberfläche mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht. Die Gleichgewichtseinstellung dauert mehrere Stunden. Mittels eines Hebers werden dann bei Bedarf sauerstoffgesättigte Wasserproben entnommen.

Bei dem im Folgenden beschriebenen Gerät wird ohne bewegliche Teile in einem geschlossenen System ein intensiver Gasaustausch zwischen wasserdampfgesättigter Luft und destilliertem Wasser erreicht. Die Bedingungen, unter denen der Gasaustausch erfolgt, sind dabei im Gegensatz zu dem Gerät von WORTHINGTON besonders mit Hinsicht auf die Wasserdampfsättigung und Temperatureinstellung genau definiert. Der Gasaustausch erfolgt kontinuierlich im Gegenstromverfahren. Wenige Minuten nach der Inbetriebnahme des Gerätes steht bereits sauerstoffgesättigtes Wasser zur Verfügung.

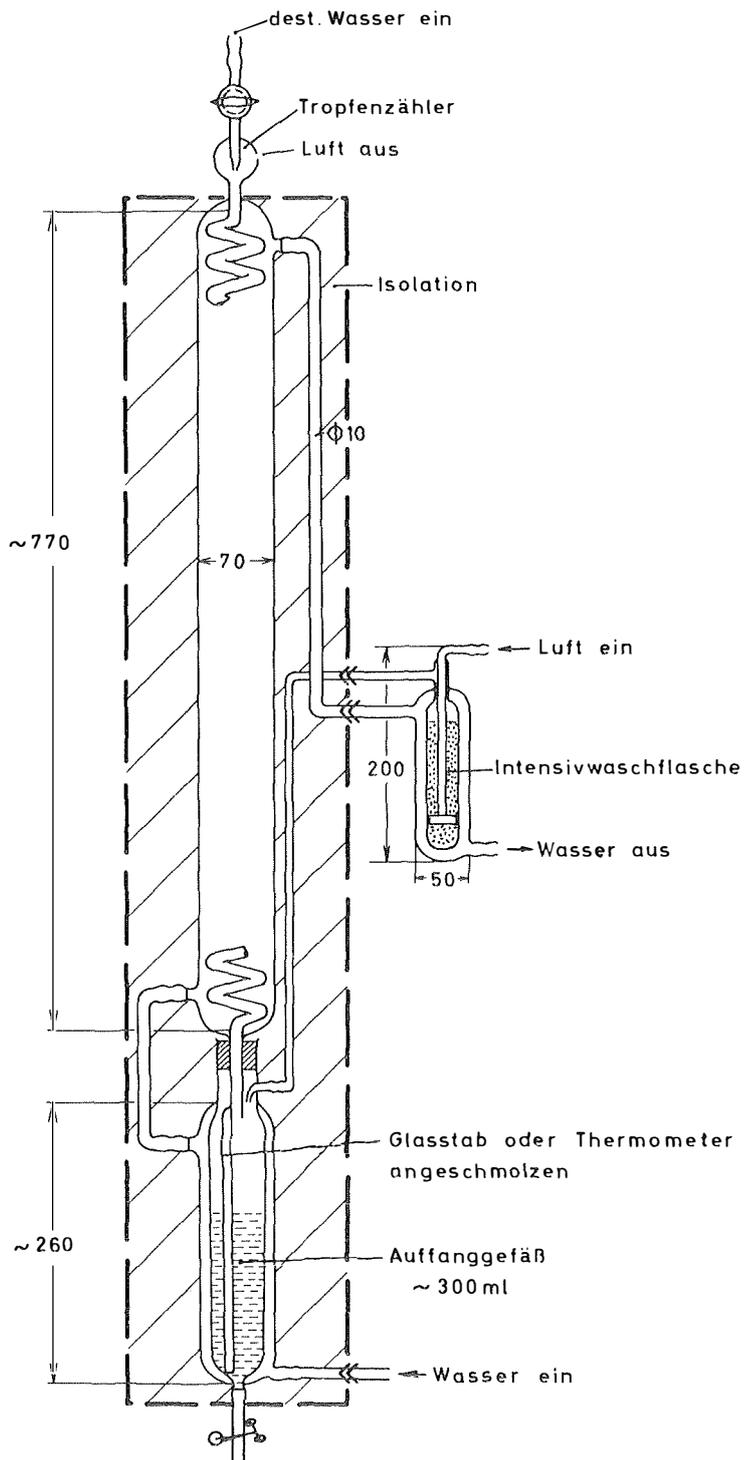
Beschreibung der Apparatur

Das Gerät besteht aus einem großen Schlangenkühler und einem Auffanggefäß mit Wassermantel. (Vergl. Abb. 1). Aus einem Vorratsgefäß tropft unter- oder übersättigtes Wasser mit beliebiger Temperatur von oben in den Schlangenkühler ein. Die Einlaufgeschwindigkeit wird in einem Tropfenzähler überwacht. Das Wasser rinnt in einem dünnen Film im Inneren der Schlange nach unten und sammelt sich in einem thermostatierten Auffanggefäß. In dieses tritt ein schwacher Luftstrom ein, der zunächst eine thermostatierte Intensivwaschflasche passiert. Der Luftstrom ist so geführt, daß in keinem Falle Blasenbildung erfolgt. Die Luft strömt in der Schlange nach oben und tritt am Kopf des Austauschers aus. Auf diese Weise wird im Gegenstrom ein intensiver Gasaustausch an einer sehr großen Oberfläche erreicht. Die Höhe des Druckgefälles im Inneren der Schlange beträgt weniger als 3 mm Wassersäule zwischen Ein- und Austritt der Luft und kann daher als systematische Fehlerquelle vernachlässigt werden. Ein Ultrathermostat pumpt Wasser zunächst in den Mantel des Auffanggefäßes, dann durch den Mantel des Austauschers und zuletzt durch den Mantel der Intensivwaschflasche. Der Rücklauf geht wieder in den Thermostaten. Normalerweise wird die Thermostatentemperatur etwa auf die Raumtemperatur eingestellt. Ein Thermometer im Inneren des Auffanggefäßes macht eine Temperaturkontrolle unabhängig vom Thermostaten-thermometer möglich. Alle Thermometer sind geeicht. Die ganze Apparatur ist in einem Holzkasten in Isoliermaterial eingebettet und leicht transportabel. Bei Gebrauch wird mittels Schlauchsteckverbindungen lediglich der Thermostat, die Luftzuführung und das Vorratsgefäß für das Wasser angeschlossen. Aus dem Auffanggefäß wird dann bei Bedarf eine Wasserprobe entnommen und nach der modifizierten Winklermethode (K. GRASSHOFF, 1962) behandelt. Die gefundene Sättigungskonzentration muß definitionsgemäß auf Normaldruck bezogen werden, d. h. mit dem Faktor Normaldruck/Druck zur Zeit des Austausches multipliziert werden.

Bei der Prüfung des Gerätes wurde die Thiosulfatlösung nach der im "Manual of Sea Water Analyses" (J. D. H. STRICKLAND and T. R. PARSONS, 1960) angegebenen Methode mittels Kaliumhydrogenbijodat eingestellt. Diese Vorschrift hat sich nach neueren Untersuchungen von D. E. CARRITT (1963) als die zuverlässigste erwiesen. Durch Verwendung von frisch angesetzten Reagenzlösungen wurde ein Reagenzienblindwert vermieden. Der Faktor der Thiosulfatlösung wurde täglich durch mindestens fünf Parallelbestimmungen überprüft. Die Wassertemperatur wurde auf $0,1^{\circ}\text{C}$ genau gemessen.

Legende zu der nebenstehenden Abbildung (Tafel 1)

Abb. 1: Schematische Darstellung des Äquilibrators.



Tafel 1 (zu K. Graßhoff)

Experimenteller Teil

Die Vorversuche mit dem Gerät ergaben, daß bei Zimmertemperatur (22° C) die Durchlaufgeschwindigkeit und die Intensität des Luftstromes in weiten Grenzen verändert werden konnte, ohne daß dadurch der Sauerstoffgehalt der entnommenen Wasserproben verändert wurde. Auch wenn von nur zu 20% gesättigtem Wasser oder von stark übersättigtem Wasser ausgegangen wurde, blieb der Sauerstoffgehalt der Wasserprobe nach dem Durchlauf durch das Gerät stets innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode ($\pm 0,02$ ml) gleich.

Bei allen Versuchen wurde von Ionenaustauscherwasser ausgegangen. Besonderer Wert auf Keimfreiheit wurde nicht gelegt, da die Entnahme der Proben immer unmittelbar nach dem Durchlaufen vorgenommen wurde.

In der Tabelle 1 sind die Sauerstoffsättigungswerte im Temperaturbereich zwischen 10° und 32° C für reines Wasser angegeben. Sie sind aus den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten aus der Arbeit von KLOTS und BENSON unter Berücksichtigung des Wasserdampfdruckes bei den jeweiligen Temperaturen errechnet. In der Tabelle 2 sind die in den Wasserproben aus dem Äquilibriator gefundenen Sauerstoffgehalte für 5 verschiedene Temperaturen im Bereich zwischen 15 und 30° C den Sättigungswerten nach KLOTS und BENSON, G. A. TRUESDALE und Mitarbeitern (1955) sowie den von J. P. JACOBSON (1950) nach Angaben von C. J. J. FOX (1909) gegenübergestellt. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse von 12 Parallelbestimmungen bei Zimmertemperatur (20° C) zusammengestellt. Die Standardabweichung vom Mittelwert beträgt 0,005 ml O₂/l, entsprechend 0,07%. Die größte Abweichung der Einzelwerte vom Mittel beträgt 0,009 ml O₂/l und liegt gut innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten Methode.

Diskussion der Ergebnisse

Wie die Messungen zeigen, ist mit dem beschriebenen Gerät ein intensiver Gasaustausch zwischen Luft und Wasser unter definierten Bedingungen möglich. Das entnommene Wasser ist im Gleichgewicht mit wasserdampfgesättigter Luft bei der vorgegebenen Temperatur. Da der Sauerstoffsättigungswert mit absoluten Methoden neu bestimmt ist, wird somit die Herstellung eines absoluten Sauerstoffstandards für die Sauerstoffbestimmung nach der Winkler-Methode möglich. In der Praxis wird man die Temperatur des Äquilibriators in der Nähe der Raumtemperatur wählen, um ein unnötiges Temperaturgefälle zu vermeiden. Es können dann bei Reihenuntersuchungen laufend Wasserproben eingeschoben werden, die dem Äquilibriator entnommen sind. Jeder systematische Fehler der Methode wird dadurch eliminiert, da der Faktor der Thiosulfatlösung mit den Standardproben bestimmt wird. Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, ergibt sich bei der Temperatur 15,5° C eine Abweichung des Sättigungswertes des Äquilibriatorwassers vom Wert nach KLOTS und BENSON, der etwas über der möglichen Fehlergrenze der Bestimmung liegt. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in dem Temperaturgefälle zwischen Äquilibriatortemperatur und Zimmertemperatur zu suchen. Bei den anderen Temperaturen stimmen die Äquilibriatorwerte gut mit den nach KLOTS und BENSON berechneten Sättigungswerten überein. Die Sättigungswerte von TRUESDALE und FOX weichen dagegen teilweise erheblich von den neuen Werten von KLOTS und BENSON ab.

Aus den Versuchen mit dem Äquilibriator geht weiter hervor, daß die Einstellung der Thiosulfatlösung mittels Kaliumhydrogendijodat zuverlässig ist.

Tabelle 1. Sauerstoffsättigungswerte nach BENSON und KLOTS für reines Wasser bei 760 mm Hg und 100% relativer Luftfeuchte.

°C	ml O ₂ (NTP)/l	°C	ml O ₂ (NTP)/l
10	7.89	21	6.24
11	7.70	22	6.12
12	7.54	23	6.00
13	7.37	24	5.84
14	7.21	25	5.78
15	7.05	26	5.67
16	6.91	27	5.57
17	6.76	28	5.47
18	6.63	29	5.38*)
19	6.49	30	5.28*)
20	6.36	31	5.20*)

*) extrapolierte Werte.

Tabelle 2. Vergleich der Sauerstoffgehalte von Wasserproben aus dem Austauscher mit den Werten von KLOTS und BENSON, TRUESDALE sowie FOX bei verschiedenen Temperaturen

°C	ml O ₂ /l (NTP)/l			
	Austauscher	Klots u. Benson	Truesdale	Fox
15,5	6.94	6.98	6.76	7.15
	6.93			
	6.94			
	6.95			
	6.95			
19,7	6.94	6.40	6.27	6.65
	6.40			
	6.40			
	6.41			
	6.37			
19,9	6.40	6.37	6.30	6.56
	6.35			
	6.35			
	6.36			
	6.35			
24,4	6.35	5.84	5.73	6.10
	5.86			
	5.83			
	5.84			
	5.83			
29,8	5.81	5.30	5.29	5.59
	5.83			
	5.31			
	5.32			
	5.32			
29,8	5.32	5.30	5.29	5.59
	5.33			
	5.32			
	5.32			

Tabelle 3. Reproduzierbarkeit des Sauerstoffgehaltes von Austauschproben. (19,9° C, 1010 mb)

O_2 ml (NTP)/l $_{20}^0$	
6.327	
6.322	
6.321	
6.329	
6.320	
6.335	
6.327	Mittelwert: 6,326 ml O_2 /l
6.322	Standardabw: \pm 0,005 ml O_2 /l
6.330	rel. Standardabw: \pm 0,07%
6.329	größte Abw. v. Mittelwert: 0,009 ml O_2 /l
6.320	
6.335	

Literaturverzeichnis

CARRITT, D. E. (1963): The oxygen problem, some measurements, notes and comments. Preliminary report, priv. Mitteilung des Verfassers. — FOX, C. J. J. (1909): On the coefficients of absorption of nitrogen and oxygen in distilled water and sea water and atmospheric carbonic acid in sea water⁷ Trans. Faraday soc. 5, 68—87. — GRASSHOFF, K. (1962): Untersuchungen über die Sauerstoffbestimmung im Meerwasser, 1. Teil Kieler Meeresf. 18, 42—50. — JACOBSEN, I. P., ROBINSON, R. I. und THOMPSON, T. G., (1950): Publ. sci. Ass. Océanogr. phys. 11, 20—21. — KLOTS, C. E. und BENSON, B. B. (1963): Solubilities of nitrogen, oxygen, and argon in distilled water. Journ. Mar. Res. 21, 48—57. — STRICKLAND, I. D. H. und PARSONS, T. R. (1960): A manual of sea water analysis. Bull. Fish. Res. Bd. Can. 125. — TRUESDALE, G. A., DOWNING, A. L. und LOWDEN, G. F. (1955): The solubility of oxygen in pure water and sea water. I. Appl. Chem. 5, 53—62. — WORTHINGTON, L. V. (1963): Private Mitteilung. — WINKLER, L. W. (1888): Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21, 2843.