

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 automatische Methoden zur Bestimmung von Fluorid, gelöstem anorganischem Phosphat und Silikat in Meerwasser¹⁾

Von KLAUS GRASSHOFF

Zusammenfassung: Es werden Methoden zur automatischen Bestimmung von Fluorid, gelöstem anorganischen Phosphat und reaktionsfähigen Silikat im Meerwasser beschrieben. Es können 20 Proben in der Stunde analysiert werden bei einem Probenvolumen von insgesamt 10 ml. Die Standardabweichungen sind mit der manuellen Analyse vergleichbar. Die Verfahren können für Einzelproben oder für kontinuierliche Registrierung eingesetzt werden.

On the automatic determination of fluoride, reactive inorganic phosphate, and silicate in sea water (Summary): Methods for the automatic determination by means of an "Autoanalyzer" system of fluoride, inorganic phosphate, and reactive silicate are described. The sample frequency is 20/hour 10 ml of sample are needed for the determination of the three components. The standard deviations are similar to those of the manual methods. The methods may be taken for samples or for monitoring.

Die Einführung automatischer Analysenverfahren ist in der Meereskunde zur Zeit ein besonders aktuelles Problem. Die Intensivierung der Meeresforschung auch auf dem chemischen Sektor bringt naturgemäß eine größere Anzahl von anfallenden Analysen mit sich. Aber auch aus anderen Gründen erweist sich die Automation als besonders vorteilhaft. Auf Expeditionsfahrten zeigt sich oft genug, daß die menschliche Leistungsgrenze der die Zuverlässigkeit der Analysen bestimmende Faktor ist. Schlechtwetterperioden, Tag- und Nachtarbeit unter äußerst beengten Raumverhältnissen und Mangel an Personal wirken sich ungünstig auf die Ergebnisse aus. Die Genauigkeitsforderungen in der meereschemischen Analyse sind infolge der geringen Schwankungsbreiten in der Verteilung der einzelnen Komponenten jedoch besonders extrem. Gleichzeitig liegen die Konzentrationen der zu bestimmenden Spurenstoffe häufig an der Erfassungsgrenze. Abweichungen in der Methodik wirken sich vielfach auf das Ergebnis aus. Es sollen aber trotzdem die Analysen aus den verschiedensten Laboratorien miteinander vergleichbar sein. Die Daten werden in internationalen Zentren gesammelt und sollen auch über längere Zeiträume von gleichbleibender Qualität bleiben. Daher werden in der analytischen Meereschemie Methoden gefordert, die möglichst frei von subjektiven und objektiven Fehlermöglichkeiten sind.

Ein Verfahren zur automatischen Analyse von Einzelproben läßt sich ohne weiteres auf eine kontinuierliche Bestimmung umstellen. Die lückenlose Darstellung einer Verteilungsfunktion gibt sehr viel mehr Information über den tatsächlichen Zustand und über räumliche und zeitliche Veränderungen, als die aus Punktmessungen konstruierte Kurve (G. WEICHART, 1963). Dazu kommt natürlich noch der Zeit- und Personalaufwand, der für eine sehr dichte Probenfolge notwendig wäre. Bisher haben wir Verfahren für Fluorid, gelöstes anorganisches Phosphat und Silikat in Meerwasser ausgearbeitet.

Fluorid ist eine konservative Größe im Meerwasser. Das heißt, daß die Konzentration nicht oder doch nur wenig am biologischen Kreislauf der Spurenelemente teilnimmt. Nach neueren Untersuchungen von R. GREENHALG und J. P. RILEY (1963), variiert

¹⁾ Die Arbeit wurde im Oktober 1965 während der Tagung des Internationalen Rates für Meeresforschung in Rom vorgetragen.

der Fluoridgehalt in verschiedenen Wasserkörpern oder besser das Verhältnis Fluorid zu Chlorid jedoch signifikant. Dadurch scheint es möglich, Fluorid als „Tracer“ für die Verfolgung und Ausbreitung von Wasserkörpern zu benutzen. Die Möglichkeit scheiterte bisher daran, daß die bekannten Bestimmungsverfahren für Fluorid entweder zu unempfindlich, nicht spezifisch oder viel zu umständlich waren, um sie für den Routinebetrieb zu verwenden. Aus diesem Grunde liegen bisher auch nur wenige Fluoridanalysen vor. Mit der Einführung der Bestimmungsmethode von R. GREENHALG und J. P. RILEY (1961) ist die Analyse jetzt aber auch im Bordbetrieb durchführbar. Wir haben das Verfahren für den AUTOANALYZER angepaßt. Abb. 1 gibt den Aufbau der Apparatur schematisch wieder. (Da wir nur eine 15 mm Küvette besitzen, mußten wir aufgrund der großen optischen Dichte der Grundlösung den Lichtstrahl auf der Referenzseite mittels einer 2 mm Lochblende schwächen. Bessere Resultate wären mit einer 10 oder 5 mm Küvette zu erwarten).

Das Prinzip der chemischen Reaktion ist folgendes: Das Komplexon bildet mit Lanthan eine weinrot gefärbte Verbindung. Die Bildungskonstante dieses Komplexes ist jedoch bei pH 4,5 schwächer als die von Lanthanfluorid. Die Farbe des Komplexons schlägt bei Anwesenheit von Fluorid nach blau um. Die Reaktion wird von den in Meerwasser anwesenden Ionen nicht beeinflußt. Eine Ausnahme bildet Magnesium, jedoch läßt sich diese nur sehr geringe Interferenz durch Eichproben in synthetischem Meerwasser oder Korrektur umgehen. Das Lambert-Beersche Gesetz ist unter den gegebenen Bedingungen bis zu einem Gehalt von 2,5 mg Fluorid/Liter erfüllt.

Die Auswertung geschieht zweckmäßig durch Ausmessen der Peaks von der Basislinie aus. Dazu wird im Abstand von je 40 Proben ca. 5 Minuten die Basislinie gefahren. Um eine momentane erhöhte optische Dichte des Probenstromes beim Übergang des Aufnehmers von Probenbecher in die Spüllösung zu vermeiden, wird der Probenstrom nach der Aufnahme der Probe noch einmal durchgepumpt und ein Überschuß verworfen.

Die Abbildungen 2 und 3 geben eine Eichkurve und die dazugehörige Registrierung wieder. Wir haben bisher nach dieser Methode etwa 2000 Wasserproben aus der Arabischen See analysiert¹⁾. Die Probenfrequenz beträgt 20 Proben in der Stunde. Die Stan-

Tabelle 1
Analyse von Meerwasser mit zusätzlichen Fluorid

Zugesetzte Menge F [mg/l]	gefundene Menge F [mg/l]	Δ [mg/l]
0 (Meerwasser Ind. Ozean)	1,20	—
	1,20	—
	1,18	—
	1,19; 1,19 (Mittel)	—
0,05	1,24	0,06
	1,23	0,04
	1,24	0,05
0,20	1,37	0,18
	1,38	0,19
	1,37	0,18
0,50	1,70	0,51
	1,68	0,49
	1,69	0,50

Anmerkung: Der Fluoridgehalt der Meerwasserprobe wurde nach der manuellen Methode von GREENHALG und RILEY ermittelt.

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden an einer anderen Stelle veröffentlicht.

dardabweichung bei einer Probenzahl von 10 beträgt $\pm 0,01$ mg. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde durch Zugabe von Fluorid zu einer Meerwasserprobe mit bekanntem Fluoridgehalt überprüft. (Vergl. Tab. 1).

Reagens:

0,240 g Alizarincomplexone (Alizarin fluorine blue, 3-Amino-methylalizarin-NN-diacetic acid Hopkin & Williams) werden in 0,5 ml konz. Ammoniak und 5 ml 20%iger Ammoniumazetatlösung mit wenig Wasser in Lösung gebracht und in einen 1 Liter Meßkolben filtriert. Mit wenig Wasser wird nachgewaschen. Dazu werden 68 g Natriumacetat ($3 \text{ H}_2\text{O}$) und 40 ml Eisessig gegeben. Mit möglichst wenig Wasser wird gelöst. Zu dieser Lösung werden 0,542 g Lanthannitrat, welches in wenig Wasser mit etwas Salzsäure aufgelöst ist, sowie 500 ml Aceton zugefügt. Mit Wasser wird zur Marke aufgefüllt. Zum Gebrauch wird 1 Teil dieser Lösung mit 2 Teilen Wasser verdünnt. Das Reagens ist etwa eine Woche in einer braunen Flasche haltbar.

Zur Bestimmung von gelöstem anorganischem Phosphat wurde das „single solution“-Verfahren von J. MURPHY und J. P. RILEY (1962) so modifiziert, daß das Autoanalyser System angewendet werden konnte¹⁾. Dazu wurde das Mischreagens geteilt, so daß nunmehr beide Teile über längere Zeit haltbar sind. Die chemische Reaktion, die der Analyse zugrunde liegt, ist folgende: Orthophosphat bildet mit zwei Molekülen Hexamolybdänsäure in einen bestimmten pH-Bereich Molybdato-phosphorsäure. Antimon beschleunigt die Reaktion und tritt im Verhältnis P : Sb wie 1 : 1 in die Verbindung ein. Die Heteropolysäure wird von der Ascorbinsäure um zwei Äquivalente reduziert. Die blaue Reduktionsverbindung ist im Gegensatz zu der um 4 Äquivalente reduzierten Heteropolysäure stabil. Es wird hier jedoch nicht beim optimalen pH gearbeitet, um Interferenz durch Silikat weitgehend auszuschließen.

Das Silikat wurde mittels der reduzierten β -Molybdato kieselsäure K. GRASSHOFF (1964) bestimmt. Als Reduktionsmittel dient Metolsulfit. Es wird im pH-Bereich 2.0—2.1 gearbeitet. Interferenz von Phosphat wird durch Korrektur des Meßwertes ausgeschaltet. Im Bereich zwischen 30 und 40‰ Salzgehalt ist eine Salzgehaltskorrektur nicht erforderlich, wenn die Eichung mit Silikatstandards in 3%igen Natriumchloridlösungen vorgenommen wird.

Es zeigte sich bei den Vorversuchen, daß bei den sehr niedrigen Phosphatkonzentrationen von 0—4 $\mu\text{gatom/l}$ Absorption und Desorption an den Wänden des verwendeten Systems auch dann eine gründliche Spülung zwischen den Proben erfordert, wenn weitgehend Glasrohr verwendet wird. Es wird daher mit Meerwasser von sehr niedrigem, bekannten Phosphatgehalt oder mit 3,5%iger Natriumchloridlösung zwischengewaschen. (Der Salzgehalt vermeidet Schlierenbildung an der Probengrenze in der Küvette und damit eine unsaubere Registrierung am Probenanfang- und ende). Es wird mit einer Probenfrequenz von 20 in der Stunde gearbeitet, da nur so die Phosphatspur nahezu auf die Grundlinie zurückgeht. Das verwendete Probenvolumen beträgt 8 ml für eine Simultanbestimmung. Für Silikat wird eine Küvettenlänge von 15 mm

¹⁾ CHAN und RILEY (1966) haben ebenfalls das „single solution“-Verfahren von MURPHY und RILEY für den Autoanalyser angepaßt. (Private Mitteilung).

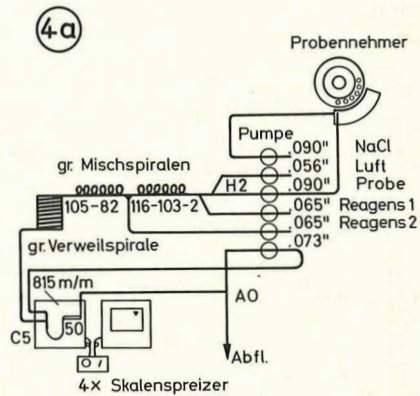
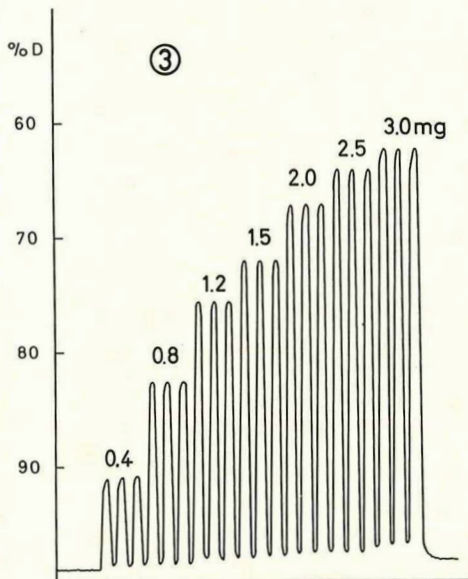
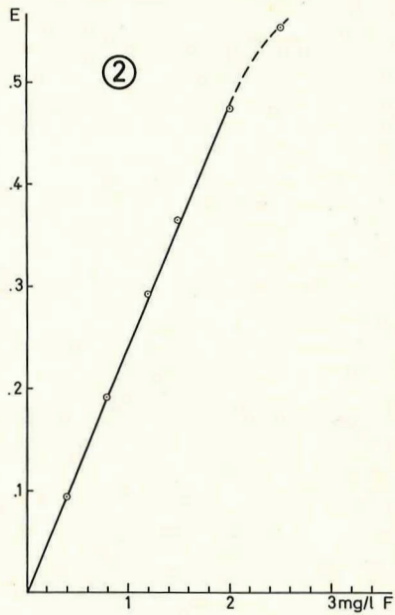
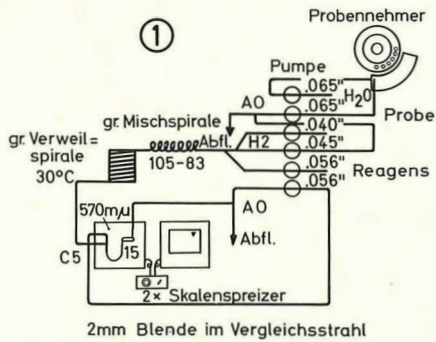
Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 1)

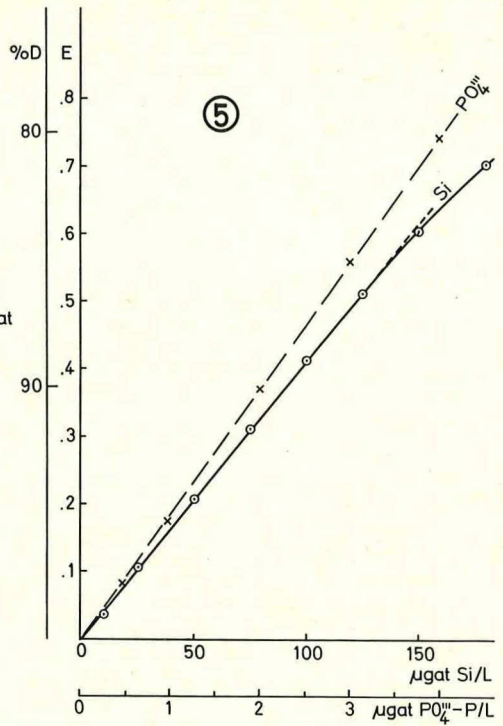
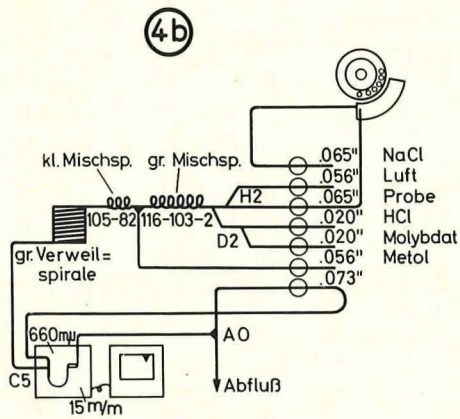
Abb. 1: Fließbild zur automatischen Fluoridbestimmung in Meerwasser.

Abb. 2: Eichkurve zur automatischen Fluoridbestimmung 0—2,5 mg F⁻/l.

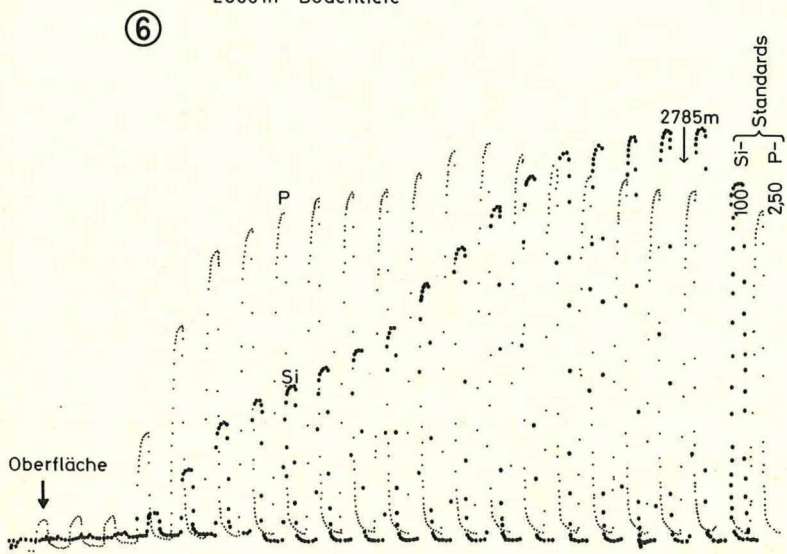
Abb. 3: Registrierung von Eichwerten zur Fluoridbestimmung.

Abb. 4a: Fließbild zur automatischen Phosphatbestimmung in Meerwasser





„Meteor“-Station 209 (Arabisches Meer) 20.2.1965
2800 m Bodentiefe



und für Phosphat von 50 mm verwendet. Das Signal vom Phosphat wird 4-fach gespreizt. Für Silikat wird das Filter 610 und für Phosphat das Filter 815 m μ eingesetzt. Die Selenphotozellen werden bei dem Phosphat-Photometer durch Siliziumzellen mit Temperaturkompensation ersetzt.

Die Methoden wurden auf die im Indischen Ozean zu erwartenden Bereiche von 0 bis 160 μ gatom Si/l und 0 bis 3,6 μ gatom PO₄/l eingestellt. Die Auswertung der Registrierung geschieht durch Ausmessen der Peaks von der Basislinie aus, da diese bei wechselnder Raumtemperatur geringfügig driftet. Die so abgelesenen Höhen werden mit einem Eichfaktor multipliziert, der mittels eingestreuter Standardproben ermittelt wird. Von diesem Wert werden die Korrekturen für Phosphat bei Silikat und umgekehrt abgezogen. Dann werden die jeweilige Konzentration aus einer Tabelle bzw. einer Eichkurve entnommen.

In der Abb. 4 ist das Schlauchsystem für Phosphat und Silikat, jedoch getrennt, wiedergegeben.

Wir haben den Autoanalyzer an Bord von F. S. „Meteor“ während der Indischen Ozean-Expedition für sämtliche Silikat- und Phosphatproben eingesetzt. Die Analysenwerte stimmten mit den manuell ermittelten überein, wie die Werte in Tab. 2 zeigen. Das Gerät arbeitete an Bord einwandfrei und zeigte keine Beeinflussung durch Seegang usw.

Tabelle 2
Vergleich der manuellen Methoden für Si und PO₄'''—P mit den automatisch bestimmten Werten („Meteor“-Station Nr. 5, 1964)

Tiefe [m]	manuell		automatisch			
	Si [μ gat/L]	PO ₄ -P [μ gat/L]	Si [μ gat/L]	Δ	PO ₄ -P [μ gat/L]	Δ
3	5,9	0,01	6	0	0,02	+ 0,01
19	2,7	0,01	3	0	0,01	0,00
48	2,3	0,19	2	0	0,21	+ 0,02
96	3,7	0,20	3	— 1	0,22	+ 0,02
144	4,0	0,19	4	0	0,20	+ 0,01
191	4,6	0,24	4	— 1	0,23	— 0,01
239	5,9	0,22	6	0	0,25	+ 0,03
287	6,5	0,32	6	— 1	0,30	— 0,02
384	8,3	0,30	8	0	0,33	+ 0,03
776	10,1	0,51	10	0	0,53	+ 0,02
969	10,3	0,52	11	+ 1	0,53	+ 0,01
1 162	10,5	0,31?	11	0	0,54	+ 0,23?
1 355	11,3	0,51	11	0	0,54	+ 0,03
1 547	—	0,51	12	—	0,53	— 0,02

Die Abbildungen 5 und 6 geben Eichkurven von Phosphat und Silikat sowie eine Registrierung der Station 209 aus dem Indischen Ozean wieder.

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 2)

Abb. 4b: Fließbild zur automatischen Silikatbestimmung in Meerwasser.

Abb. 5: Eichkurve zur automatischen Phosphat- und Silikatbestimmung 0—4 μ gat PO₄'''-P/l; 0—180 μ gat Si/l.

Abb. 6: Registrierung der Analysenwerte für gelöst. anorg. Phosphat und Silikat auf der „Meteor“-Station 209 (Arab. Meer).

Reagenzien:

a) Phosphat

4.4 g Ascorbinsäure werden auf 1 Liter gelöst. (I)

480 ml 5 n Schwefelsäure, 107 ml 4 %ige Ammoniummolybdatlösung (W/V), 36 ml Kaliumantimontartratlösung (0,274 g/100 ml) werden auf 2 Liter aufgefüllt. (II)

Die Spüllösung wird nach dem mittleren Salzgehalt der Proben aus Natriumchlorid angesetzt. (Z. B. $S^{0/00} = 35 : 35$ g NaCl/l). Die Lösungen müssen mit phosphatfreiem Wasser angesetzt werden.

b) Silikat

60 ml Salzsäure ($D = 1,19$) werden auf 1 Liter aufgefüllt. (I)

60 g Natriummolybdat werden auf 1 Liter gelöst. (II)

20 g Metol und 12 g Natriumsulfit werden gelöst, auf etwa 3,5 Liter mit Wasser verdünnt, 36 ml 5 n Schwefelsäure zugesetzt und auf 4 Liter aufgefüllt. (III)

Die Lösungen müssen mit silikatfreiem Wasser angesetzt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Beschaffung eines Autoanalyser-Systems gedankt.

Literaturverzeichnis

GREENHALGH, R. und J. P. RILEY (1961): The determination of fluorides in natural waters with particular reference to sea water. *Anal. Chim. Acta* **25**, 179. — GREENHALGH, R. und J. P. RILEY (1963): Occurrence of abnormally high fluoride concentrations at depth in the oceans. *Nature*, **197** No. 4865. 371—372. — GRASSHOFF, K. (1964): On the determination of silica in sea water. *Deep Sea Res.* **11**, 597—604. — MURPHY, J. und J. P. RILEY (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* **27**, 31—36. — WEICHART, G. (1963): Apparatur zur kontinuierlichen quantitativen Analyse von Meerwasser. *D. Hydrogr. Z.* **16**, 272—281.