

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.

Eine gaschromatographische Methode zur automatischen Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase

Von GÜNTHER REUSMANN

Zusammenfassung: Es wird eine gaschromatische Methode zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase Stickstoff, Sauerstoff (+ Argon) und Kohlendioxid beschrieben. Die Analyse wird automatisch und mit hoher Genauigkeit ($\pm 0,5\%$) ausgeführt.

An automatic determination of the desolved gases in sea water by gas chromatography (Summary): A gas chromatographic method is described for the determination of the dissolved gases nitrogen, oxygen (+ argon), and carbon dioxide. The analysis is carried out automatically, and with a high precision ($\pm 0,5\%$).

Schon früh war erkannt worden, daß wichtige Aussagen über die Vorgeschichte von Wassermassen gemacht werden können, falls es gelänge, den Stickstoffgehalt des Wassers mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Es kann nämlich angenommen werden, daß sämtliche Wassermassen der Meere sich in irgendeinem Zeitpunkt einmal an der Meeresoberfläche befanden. Nachträglich lassen sich dann die zu diesem Zeitpunkt herrschenden Gleichgewichtsbedingungen des Gasaustausches zwischen Luft und Wasser angeben (BUCH 1929). Fernerhin läßt sich bei Vorliegen einer genauen Gasanalyse der Anteil des Sauerstoffes berechnen, der seit dem Zeitpunkt, als die Wassermassen die Oberfläche verließen, verzehrt wurde.

Bei diesen Überlegungen wird vorausgesetzt, daß der Stickstoffgehalt im Meerwasser nicht durch chemische oder biologische Prozesse meßbar verändert wird. Nach Untersuchungen von RICHARDS und BENSON (1961) und BROENKOW (1963) werden unter anaeroben Bedingungen Stickstoffverbindungen in elementaren Stickstoff überführt. Es läßt sich ein geringer, jedoch meßbarer Anstieg der Stickstoffkonzentration beobachten.

Die Löslichkeit von Stickstoff in Seewasser wurde von FOX (1909) und RAKESTRAW und EMMEL (1938), das Verhältnis der Gaskonzentration von Stickstoff zum Sauerstoff und Argon von BENSON und PARKER (1961) bestimmt. Die letzteren Autoren weisen darauf hin, daß sich die Werte von FOX und von RAKESTRAW und EMMEL erheblich (bis zu 7,5%) voneinander unterscheiden. Weitere Untersuchungen sollten angestellt werden, die Stickstoffsättigung im Seewasser mit guter Genauigkeit zu bestimmen.

Stickstoff kann mit hoher Genauigkeit massenspektrometrisch bestimmt werden. Das Verfahren ist jedoch arbeitsaufwendig und erfordert eine umfangreiche Apparatur.

Schneller lassen sich Stickstoff sowie die übrigen im Meerwasser gelösten Gase gaschromatographisch bestimmen. Das als Helium verwendete Trägergas dient dabei gleichzeitig zum Auswaschen der in der Probe gelösten Gase.

Es sind in der Literatur zwei Methoden beschrieben worden, die einen schnellen Gasaustausch zwischen Seewasserprobe und Helium ermöglichen:

1. In einem von Helium durchströmten Gefäß, das die Seewasserprobe enthält, befindet sich eine mit mehreren Scheiben besetzte drehbare Achse. Wird diese

in eine schnelle Drehung versetzt, so nehmen die Scheiben einen dünnen Flüssigkeitsfilm der Probe mit. Es wird also die für einen schnellen Gasaustausch notwendige große Flüssigkeitsoberfläche geschaffen (WILLIAMS and MILLER 1962).

2. Eine einfachere Methode zur Entgasung von Seewasser haben SWINNERTON und Mitarbeiter (1962) gewählt. Das Trägergas wird durch eine Glasfritte gedrückt und steigt als feine Gasbläschen durch eine 10—100 cm lange Säule der Seewasserprobe. Der Gasaustausch ist in wenigen Sekunden beendet. Die Genauigkeit der Analyse beträgt 1—1,5%.

In Anlehnung an das Verfahren von SWINNERTON und Mitarbeiter haben wir eine gaschromatographische Methode zur Bestimmung von Stickstoff, Sauerstoff (+ Argon) und Kohlendioxid im Meerwasser ausgearbeitet. Die Analyse, über die im folgenden berichtet werden soll, kann automatisch und mit hoher Genauigkeit ausgeführt werden.

Die Probennahme

Die Probe, die analysiert werden soll, kann Wasserschöpfern entnommen oder mit einer Pumpe aus dem Meere direkt dem Analysengerät zugeführt werden.

Für die Abfüllung der Seewasserproben aus Wasserschöpfern sind Flaschen, die mit einem Patentverschluß versehen sind, besonders geeignet. Der Verschluß wirkt wie ein Überdruckventil, so daß das Gefäß bei der Ausdehnung der Seewasserprobe nicht zerspringen kann. Andererseits verhindert ein erhöhter Druck ein vorzeitiges Ausgasen der Probe. Die Flaschen werden mit Seewasser gefüllt und luftblasenfrei verschlossen. Falls die Proben für längere Zeit aufgehoben werden sollen, ist zur Unterbindung der biologischen Aktivität ein Zusatz geringer Mengen Chloroform notwendig.

Eine Tauchpumpe (Herstellerfirma: Klein, Schänzlein und Becker, Frankenthal; Förderleistung 2 m³/h bei der Förderhöhe von 32 m) hat sich bewährt, wenn Wasser aus dem Meere direkt in das Bord-Laboratorium gepumpt werden soll. Sie besitzt nur ein kurzes Ansaugstück, so daß ein vorzeitiges Entgasen der Probe sowie ein Ansaugen von Luft durch undichte Leitungen vermieden wird. Die Pumpe arbeitet bis zu 100 m Wassertiefe einwandfrei. Das Arbeiten mit einer Tauchpumpe ist besonders dann zu empfehlen, wenn die zeitlichen Änderungen der Gaskonzentrationen aus gleichbleibender Meerestiefe untersucht werden sollen.

Der Probennehmer

Zunächst verwendeten wir einen käuflichen Probennehmer, (Lieferfirma Perkin-Elmer) der automatisch zu einstellbaren Zeiten dem Schlauchsystem ein abgemessenes Volumen Seewasser (8 ml) entnahm. Wurden jedoch Seewasserproben aus Flaschen entnommen, so mußte der Probennehmer vor jeder Analyse neu gefüllt werden. Es zeigte sich sehr bald, daß das für die Entnahme gasförmiger Proben bestimmte Geräte durch Seewasserkorrosion undicht wurde.

Wir konstruierten daher einen Probennehmer, der sich in der Folgezeit für die Entnahme abgemessener Seewasserproben gut bewährt hat (s. Abb. 1). Auf einer aus PVC gefertigten drehbaren Scheibe befinden sich 12 Pipetten mit bekanntem Volumen (8—9 ml). Die 24 Zu- und Ableitungen der Pipetten sind gegen die feststehende Grundplatte mit O-Ringen abgedichtet. Ein Motor bringt die Pipetten nacheinander über vier Bohrungen in der Grundplatte, durch die die Pipetten gefüllt und entleert werden können. Zur Vermeidung von Druckverlusten während des Wechsels der Pipetten ist am inneren und äußeren Rand der oberen Platte je eine O-Ring-Dichtung eingelegt.

Soll eine größere Anzahl in Flaschen abgefüllter Seewasserproben untersucht werden, so werden zunächst sämtliche 12 Pipetten des Probennehmers gefüllt. Die Entnahme des Seewassers sollte dabei aus dem unteren Teil der Flasche erfolgen, sobald das Gefäß

geöffnet wird. Auf diese Weise wird ein meßbarer Gasaustausch zwischen Luft und Wasser vermieden. Die Analyse der 12 Proben erfolgt dann automatisch und beansprucht etwa 100 Minuten.

Das Entgasungsrohr

Das als Trägergas verwendete Helium drückt den Inhalt einer Pipette durch eine Glasfritte (G 1) in ein aus Plexiglas gefertigtes Rohr (10 mm \varnothing , 200 mm lang). Die in der Seewasserprobe gelösten Gase werden dann durch das nachfolgende Helium innerhalb weniger Sekunden vollständig ausgetrieben. Die Glasfritte ist auswechselbar und muß von Zeit zu Zeit gründlich gereinigt werden. Am Ende der Analyse wird ein magnetisches Ventil betätigt, und die entgaste Probe wird unter dem erhöhten Druck des Systems hinausgetrieben. Nach der Entleerung bricht der Druck in dem System spontan zusammen. Dadurch wird ein auf Druckänderung ansprechendes Relais betätigt, durch das das magnetische Ventil wieder geschlossen wird (Abb. 2). Anschließend werden einige Zehntel ml verdünnte Phosphorsäure mittels einer Kolbenbürette in das Rohr gegeben. Die Ansäuerung der Probe ist zum vollständigen Austreiben des Kohlendioxid notwendig. Die Steuerung sämtlicher Vorgänge wird durch ein Programmschaltwerk vorgenommen.

Der Gaschromatograph

Das Fließschema des mit N_2 , O_2 , Ar und CO_2 beladenen Trägergases ist aus Abb. 2 ersichtlich. Das Trägergas wird zunächst über Magnesiumperchlorat getrocknet und dann mit dem Fraktometer F 6 (Firma Perkin-Elmer) (Abb. 2) analysiert. In dem Gerät sind in folgender Reihenfolge hintereinander geschaltet: 1) eine 1 m Säule, 6,3 mm \varnothing , gefüllt mit Kieselgel 30—60 mesh; 2) ein Thermistordetektor; 3) ein Rohr gefüllt mit Natronkalk zur Absorption von CO_2 ; 4) eine 1,50 m Säule, 6,3 mm \varnothing gefüllt mit Molekularsieb 5 A, 20—35 mesh; 5) ein Thermistordetektor; 6) ein Seifenblasenströmungsmesser (Abb. 2).

Der erste Detektor indiziert CO_2 und Luft, der zweite N_2 und O_2 (+ Ar). Der Schreiber muß während der Registrierung von N_2 und O_2 (+ Ar) umgepolt werden, da die beiden vorhandenen Detektoren hintereinandergeschaltet sind.

Die Auswertung der Chromatogramme

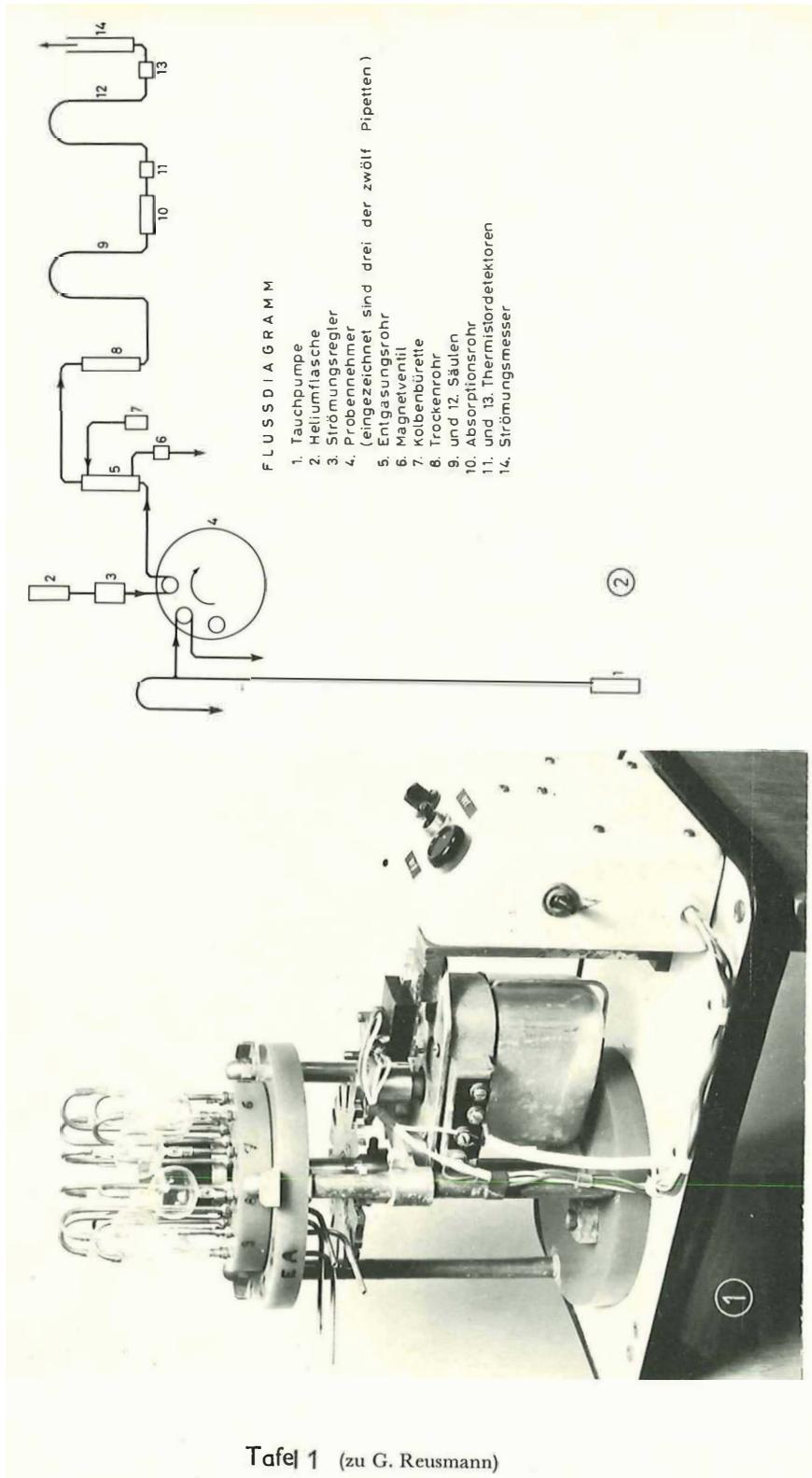
Es werden Eichbestimmungen mit Luft und einer eingestellten $NaHCO_3$ -Lösung ausgeführt. Da die Fläche der „Peaks“ proportional zur Gaskonzentration ist, läßt sich die unbekannte Gaskonzentration im Seewasser leicht ermitteln. Argon und Sauerstoff werden in der vorliegenden apparativen Anordnung nicht aufgetrennt. Aus dem konstanten Stickstoff-Argon-Verhältnis (BENSON und PARKER 1961) läßt sich jedoch der Argon- und der Sauerstoffanteil des Gasgemisches leicht berechnen.

Zur Berechnung der Stickstoffkonzentration kann auch der gelöste Sauerstoff der Probe als innerer Standard herangezogen werden. Die Sauerstoffkonzentration muß in diesem Falle jedoch bekannt sein. Fernerhin muß berücksichtigt werden, daß bei gleicher Gaskonzentration das Verhältnis der Flächen des Stickstoff- und des Sauerstoffpeaks von der apparativen Anordnung abhängig ist und experimentell ermittelt werden muß. (Der Wert des Verhältnisses betrug in unserem Falle 1.044).

Legende zu den nebenstehenden Abbildungen (Tafel 1)

Abb. 1: Der Probennehmer

Abb. 2: Apparatur zur gaschromatographischen Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase



Tafel 1 (zu G. Reusmann)

Die nachträgliche Auswertung der Chromatogramme ist zeitraubend und verursacht einen zusätzlichen Fehler in der Analyse. Eine erhebliche Verbesserung bringt ein elektronischer Integrator (D 24 der Firma Perkin-Elmer) der in Verbindung mit einem Drucker (Firma Kienzle) direkt an dem Ausgang der Thermistorelektronik angeschlossen wird. Die Auswertung der ausgedruckten Meßwerte ist einfach, so daß die Analysenergebnisse am Ort der Probennahme auf See verfügbar werden. Die Art und die Zahl der Gasanalysen können daher am Ergebnis der vorhergehenden Messungen orientiert werden.

Fernerhin haben die Analysen einen entscheidenden Zuwachs an Genauigkeit gewonnen. Zur Ermittlung der Standardabweichung wurden elf Parallelbestimmungen von einer nahezu gesättigten Seewasserprobe ausgeführt. Bei einem Mittelwert der Bestimmungen von 10,12 ml N₂/l Seewasser betrug die Standardabweichung $\pm 0,05_2$ ml N₂/l. Durch Einsatz des Integrators hat sich die Genauigkeit der Gasanalyse um mehr als das zweifache von $\pm 1-1,5\%$ auf $\pm 0,5\%$ verbessert.

Literaturverzeichnis

- BUCH, K. (1929): Die Verwendung von Stickstoff- und Sauerstoffanalysen in der Meeresforschung. *J. Cons. int. Explor.*, Mar. 4, 162—191. — RICHARDS, F. A. und BENSON, B. B. (1961): Nitrogen/argon and nitrogen isotope ratios in two anaerobic environments, the Cariaco trench in the Caribbean Sea and Dramsfjord, Norway. — BROENKOW, W. W. (1963): M. S. Thesis, University of Washington, Seattle. — 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 water, *Faraday Soc.* 5, 68—87. — RAKESTRAW, N. W. und EMMEL, V. M. (1938): The solubility of nitrogen and argon in sea water, *J. Phys. Chem.* 42, 1211—1215. — BENSON, B. B. und PARKER, P. D. M. (1961): Relation among the solubilities of nitrogen, argon and oxygen in distilled water and sea water, *J. Phys. Chem.* 65, 1489—1496. — WILLIAMS, D. D. und MILLER, R. R. (1962): An instrument for on-stream stripping and gas chromatographic determination of dissolved gases in liquids, *Analyt. Chem.* 34, 657—659. — SWINERTON, J. W.; LINNENBOM, V. J. und CHEEK, C. H. (1962): Determination of dissolved gases in aqueous solution by gas chromatography *Anal. Chem.* 34, 483—485 und 1509.