Die Bestimmung geringster Mengen von Phosphation im Wasser von Binnenseen

(Beiträge zur chemischen Wasser- und Abwasseranalyse, Nr. 1)

Von H. Ambühl und M. Schmid

Die Bestimmung geringster Mengen von Phosphation im Wasser von Binnenseen

(Beiträge zur chemischen Wasser- und Abwasseranalyse, Nr. 1)

Von H. AMBÜHL und M. SCHMID

Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, Direktion: Prof. Dr. O. Jaag

Manuskript eingegangen am 14. Dezember 1964

I. Einleitung, Problemstellung

Die überaus wichtige Rolle, welche der Phosphor als Nährstoff im limnischen Stoffkreislauf spielt, wird seit den Arbeiten von OHLE [15, 16], THOMAS [18, 19] und anderen allgemein anerkannt und auch in neuen Arbeiten immer wieder hervorgehoben [1, 20]. Die heutigen Kenntnisse beruhen auf Beobachtungen aus eutrophen oder stark eutrophen Seen, Gewässern also, welche verhältnismässig hohe Phosphorgehalte aufweisen und deren Phosphordynamik sich in einem weiten, analytisch einfach zu erfassenden Bereich bewegt. Minimalwerten unterhalb der Erfassungsgrenze stehen Extremgehalte mit mehreren hundert $\mu\text{g/l P}$ gegenüber; der Kreislauf des Phosphors verliert sich in solchen Seen nur selten in analytisch extreme Konzentrationen, solange man wenigstens den Bereich unterhalb der herkömmlichen Erfassungsgrenze nicht genauer zu ergründen wünscht.

Die Bestimmung des Phosphats nach der bekannten Methode mit Ammoniummolybdat in schwefelsaurer Lösung und Reduktion des Phosphormolybdänkomplexes zu Molybdänblau wird in einer fast unübersehbaren Fülle von Modifikationen auf dem gesamten Gebiet der Wasser- und Abwasseranalyse angewandt. In letzter Zeit haben sich nun die Fragen der Überdüngung, welche an manchen Seen des schweizerischen Mittellandes schon seit Jahrzehnten Aufsehen erregte, auch auf jene Seen ausgedehnt, welche als Trinkwasserspeicher eine zukunfts schwere Rolle spielen und in welchen daher die Probleme der Eutrophie besondere Bedeutung besitzen. In der Ost- und Zentralschweiz betrifft dies in erster Linie den Bodensee und den Vierwaldstättersee, beides Seen, deren allgemein niedere Phosphorgehalte mit den herkömmlichen, zum Beispiel auch in den deutschen und amerikanischen Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung niedergelegten Methoden nicht sicher genug erfasst werden können. Die Notwendigkeit, in einem Konzentrationsbereich sicher messen zu müssen, der sonst an der untersten Erfassungsgrenze liegt, nämlich um $5 \mu\text{g/l P}$, bewog uns schon vor einigen Jahren, das Problem aufzugreifen, auf welche Weise sich die Phosphate feiner und genauer bestimmen lassen. Zwar hat OHLE bereits 1936 eine Arbeitsvor-

schrift angegeben [14]; unsere eigenen Versuche diesbezüglich blieben indessen nicht erfolgreich genug, um diese Methode voll zu übernehmen. Ausschlaggebend für die Inangriffnahme der im folgenden mitgeteilten Arbeit war das Erscheinen eines neuen Photometers, das, nach dem Zweistrahlprinzip arbeitend und namentlich mit Küvetten bis 200 mm Schichtlänge ausgerüstet, jene sehr hohe Empfindlichkeit und Messgenauigkeit versprach, welche die Versuche a priori erforderten (Photometer Leitz Leifo-E). Im weitern war ein Kriterium massgebend, das in der Analyse natürlicher Wasser nicht immer beachtet wird: Das zur Untersuchung gelangende Wasser muss in unverändertem Zustand, sorgfältig filtriert oder zentrifugiert, aber ohne jede weitere Behandlung analysiert werden, um nicht gelöste, leicht zersetzliche Stoffe aufzuschliessen und damit falsche Werte zu erhalten. Deshalb scheidet eine Konzentrierung der Proben zum vorneherein aus, und aus dem gleichen Grunde wurde auch von einer Extraktion des Phosphormolybdänkomplexes, wie sie beispielsweise GING [8] und MARTIN und DOTY [12] beschreiben, abgesehen. Diese Methode eignet sich dagegen ausgezeichnet zur Bestimmung der Phosphate in stark verunreinigten Proben, erlaubt also, störende Verunreinigungen abzutrennen.

Als Reduktionsmittel für die Entwicklung des Molybdänblaus sind im Lauf der Jahre die verschiedensten Stoffe verwendet worden. Jeder hat im Gebrauch bestimmte Vor- und Nachteile, und es ist deshalb nicht abzusehen, ob die Prüfung neuer Reduktionsmittel jemals ein Ende haben wird. Eines der am meisten verwendeten ist Zinn, in der Form von metallischem Zinn (CZENSNY [6]) oder als Zinnchlorid (OHLE [14]), wobei die Zinnlösung wieder auf verschiedene Weise hergestellt wird. KUISEL [11] empfiehlt das auch als photographischen Entwickler verwendete Eikonogen (Natriumsalz der 1-Amino-2-naphthol-3-6-disulfosäure), BURTON und RILEY [5] sowie ZIMMERMANN [23] das aus der Photographie als Metol bekannte *p*-Methyl-aminophenolsulfat, wobei der letztere Autor noch Pyrosulfit zugeibt. MURPHY und RILEY [13] verwenden Ascorbinsäure, während BÖTTCHER [3] sowie SHEN [17] mit 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure reduzieren. SHEN benützt die verschiedenen Reduktionsgeschwindigkeiten dieses Stoffes gegenüber dem Phosphorsäure- und Kieselsäuremolybdatkomplex, um den störenden Einfluss des letzteren auszuschalten. GING [8] schliesslich reduziert den Phosphormolybdänkomplex mit Hydrochinon.

Von allen diesen Reduktionsmitteln hat sich in einer eingehenden Prüfung das Zinn am besten bewährt. Die Herstellung einer einwandfreien, haltbaren und völlig klaren Zinnlösung erfordert zwar bestimmte Vorsichtsmassregeln, doch entwickelt sie eine sehr starke und gut zu messende Blaufärbung, welche mindestens so lange konstant bleibt, als es die Messung erfordert. Wir haben deshalb von allen übrigen Reduktionsmitteln abgesehen und nur die Zinnmethode weiterverfolgt.

Wie die folgenden Ausführungen zeigen, ist es mit der Ammoniummolybdatmethode nun durchaus möglich, Gehalte, die nur um $0,5 \mu\text{g/l P}$ voneinander abweichen, zu unterscheiden, und zwar nicht nur in höheren Bereichen, sondern auch zwischen 0 und $0,5 \mu\text{g/l}$. Die Methode selber hat gegenüber der Vorschrift von OHLE [14] beispielsweise keine prinzipiellen Änderungen erfahren. Dagegen wurden die einzelnen Schritte des Verfahrens genau überprüft und den gestellten hohen Anforderungen angepasst. Wie an anderer Stelle ausgeführt wurde [1], hat sie in einer zweijährigen Erprobung interessante limnologische Ergebnisse geliefert und uns wichtige Einblicke in einen Konzentrationsbereich erlaubt, der vorher analytisch kaum zugänglich gewesen ist.

An dieser Stelle muss ausdrücklich betont werden, dass die Methode nur für nicht verunreinigtes Seewasser und nicht für Wasser aus organisch belasteten Oberflächen-gewässern ausgearbeitet ist. Diese verlangen besondere Untersuchungsverfahren, stellen aber angesichts der dort meist höheren Phosphatgehalte nicht die gleichen Anforderungen, mit denen sich die vorliegende Arbeit befasst.

II. Die praktische Prüfung der Methode

1. Menge des Reduktionsmittels und zeitliche Stabilität der Färbung

Laut Analysenvorschrift (S. 180) werden auf 100 ml des zu untersuchenden, klar filtrierten Wassers 2,00 ml Molybdän-Wolfram-Reagens nach CZENSNY [6] zugegeben und sofort mit Zinnlösung reduziert. Diese Lösung wird aus metallischem Zinn und reiner Salzsäure hergestellt; das analysenreine Zinn der Marke Analar (British Drug

Tabelle 1

Zeitliche Ausbildung des Molybdänblaukomplexes (5 µg/l PO₄-P, Messung bei 720 mµ, 200 mm, Schichtdicke, Vergleich gegen destilliertes Wasser)

Zeit (min)	Extinktion
15	0,081
30	0,109
45	0,109
60	0,107
90	0,109
105	0,106
120	0,105

Abbildung 1

Graphische Darstellung der Farbstärke des Molybdänblaukomplexes in Abhängigkeit von der Zeit (Werte aus Tabelle 1)

Houses) bewährte sich dazu am besten. Reihenversuche haben ergeben, dass die Blaufärbung einer Phosphatlösung mit steigendem Zinnzusatz zunimmt; gleichzeitig tritt aber bei höheren Zinngehalten eine Trübung durch ausfallende Zinnsäure ein. Bei einem Gehalt von 20 mg/l Sn^{2+} im Reaktionsgemisch bleibt diese Trübung während Stunden aus. Dieser Gehalt liegt etwas höher als in der Vorschrift von OHLE [14] (12,6 mg/l Sn^{2+}).

Mit diesem Zusatz entwickelt sich die volle Farbstärke in rund 30 min und bleibt sodann, wie Tabelle 1 und Abb. 1 zeigen, während 60 min konstant. Diese Zeit reicht aus, um auch grössere Probenserien sorgfältig durchmessen zu können.

2. Störende Einflüsse

a) *Kieselsäure.* Kieselsäure bildet zusammen mit Molybdat einen Silicomolybdänkomplex, welcher durch Reduktionsmittel zu Molybdänblau reduziert wird. Die schweizerischen Seen enthalten normalerweise so viel Kieselsäure, dass eine Störung der Phosphorbestimmung mit Bestimmtheit eintritt. Gehalte von wenigen $\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$

Tabelle 2
Der Einfluss der Kieselsäure auf die Phosphatbestimmung mit und ohne Zitronensäurezusatz. In eingestellten Lösungen mit 2, bzw. 20 $\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$ und verschiedenem Zusatz von Kieselsäure wiedergefundene Phosphatgehalte

Kieselsäure mg/l SiO_2	2 $\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$ ohne Zitronensäure	mit Zitronensäure	20 $\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$ ohne Zitronensäure	mit Zitronensäure
0	2,0 $\mu\text{g/l}$	2,0 $\mu\text{g/l}$	20,0 $\mu\text{g/l}$	20,0 $\mu\text{g/l}$
0,5	3,0	2,5	20,5	20,0
1,0	3,5	2,5	21,5	20,5
2,0	3,5	3,0	21,5	20,5
3,0	3,5	3,0	21,5	20,5
5,0	5,0	3,0	22,5	20,5
10,0			23,0	20,5

Abbildung 2
Graphische Darstellung des Einflusses der Kieselsäure auf die Phosphatbestimmung, mit und ohne Maskierung durch Zitronensäure

neben einigen hundert bis einigen tausend $\mu\text{g/l}$ SiO_2 sind durchaus normal; in diesem Verhältnis beträgt aber der Fehler bereits mehr als $+10\%$. Bei ungefähr gleichen Mengen Phosphat und Kieselsäure, ein allerdings eher seltenes Verhältnis, ist kein störender Einfluss mehr zu beobachten. Nach ZIMMERMANN [23] lässt sich der Silicomolybdänkomplex durch Zusatz von Zitronensäure maskieren.

Diese drückt den Einfluss der Kieselsäure wesentlich herab, vermindert gleichzeitig aber auch die Farbentwicklung. Unter Berücksichtigung der in den Seen vorkommenden Kieselsäuregehalte wurde ein Zusatz ermittelt, der die Farbstärke des Gemisches zwar etwas verringert, aber die Kieselsäure genügend maskiert, wie aus Tabelle 2 und Abb. 2 hervorgeht. In Tabelle 2 sind Kontrollmessungen mit Lösungen von 2,0 bzw. 20,0 $\mu\text{g/l}$ $\text{PO}_4\text{-P}$ zusammengestellt. Demnach wird mit der zugesetzten Menge von 1 ml 2prozentiger Zitronensäure zu 100 ml Wasser bei höheren Phosphatgehalten der Einfluss der Kieselsäure gut unterdrückt, während bei sehr niederen Phosphatgehalten der Fehler wenigstens beträchtlich vermindert ist. Dies ist zwar nicht völlig befriedigend, doch ist hier zu berücksichtigen, dass sehr niedrige Phosphatgehalte im See meistens zusammen mit niedrigen Kieselsäuregehalten vorkommen, beides die Folge der Lebenstätigkeit des Phytoplanktons in den epilimnischen Wasserschichten.

b) *Nitrat*. Nach den Beobachtungen von BOLTZ [4] kann Nitrat die Phosphatbestimmung stören. Eigene Messungen ergaben, dass jene Nitratgehalte, welche natürlicherweise im Wasser unserer Seen vorkommen, noch keine störende Wirkung haben (Tabelle 3).

c) *Eisen*. In stark eisenhaltigen Wassern kann die Bestimmung des Phosphats problematisch werden, da Eisen die Molybdänblaureaktion beeinflusst. Nach TISCHER [21] tritt diese Störung von 50 $\mu\text{g/l}$ Fe an ein, lässt sich jedoch durch Zusatz von KCN unterdrücken. VAN BENEDEN [2] zerstört die Blaufärbung, welche bereits von Fe^{2+} -Salzen herrührt, mit Natriumsulfit.

Aus Tabelle 4 ist der Einfluss des Eisens auf die Phosphatbestimmung ersichtlich: Bis zu einem Gehalt von 100 $\mu\text{g/l}$ Fe wird die Bestimmung kaum gestört. Mit KCN im sauren Bereich zu arbeiten, ist für den Analytiker nicht ungefährlich. Aus diesem Grund, und weil die Wirkung des Zyanids doch eher schwach ist, haben wir von einem Zusatz von KCN Abstand genommen. Der Fehler, der bei grösseren Eisengehalten auftreten würde, lässt sich durch entsprechende Verdünnung der Proben mit bidestilliertem Wasser weitgehend eliminieren, was um so eher angezeigt ist, als hohe Eisen-

Tabelle 3

Der Einfluss von Nitration auf die Farbstärke des Molybdänblaus

Zusatz von Nitrat (mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$)	Gegeben: 5 $\mu\text{g/l}$ $\text{PO}_4\text{-P}$	20 $\mu\text{g/l}$ $\text{PO}_4\text{-P}$
0	Gefunden: 5,0 $\mu\text{g/l}$	20,0 $\mu\text{g/l}$
0,2	5,2	20,2
0,5	5,2	20,5
1,0	4,8	19,8
2,0	4,9	20,4
5,0	5,2	20,5

Tabelle 4
Der Einfluss von Eisen auf die Phosphatbestimmung

Zusatz von Eisen (µg/l Fe)	Gegeben: 5,2 µg/l PO ₄ -P	20,0 µg/l PO ₄ -P
0	Gefunden: 5,2 µg/l	20,0 µg/l
5	5,6	20,0
10	5,5	20,2
30	5,2	19,7
50	5,5	20,4
100	5,2	19,9
300	5,5	18,9
500	4,9	19,4

gehalte in Seewasser immer zusammen mit hohen Phosphorgehalten auftreten und es dann ohnehin nötig ist, die Proben zu verdünnen.

d) *Arsen*. Der Vollständigkeit halber sei unter den bekannten Störfaktoren auch das Arsen erwähnt, welches, wie die Kieselsäure, mit Ammoniummolybdat einen Komplex bildet, der die Phosphorbestimmung beeinflusst. Da im Seewasser jedoch mit Arsen nicht zu rechnen ist, wurde dessen Wirkung nicht untersucht.

3. Bestimmungsgenauigkeit

Zur Ermittlung der Bestimmungsgenauigkeit wurden zwölf filtrierte, identische Proben von Seewasser routinemässig auf den Phosphatgehalt untersucht. Dabei ergaben sich die in Tabelle 5 zusammengestellten Werte:

Arithmetisches Mittel: 17,2 µg/l.

Die mittlere quadratische Abweichung *s* beträgt nach

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = 0,2 \text{ ,}$$

wobei *x_i* = einzelnes Resultat,
̄x = arithmetisches Mittel,
N = Anzahl Messwerte.

Diese Genauigkeit hält auch hohen Anforderungen, welche möglicherweise aus ökologischen Fragestellungen heraus an die Analytik zu stellen sind, durchaus stand. In unserer Praxis werden die Resultate jeweils auf 0,5 µg/l auf- oder abgerundet.

Tabelle 5
Gefundene Phosphatwerte aus 12 identischen Proben (Teilproben aus einer Seewasserprobe) zur Bestimmung der Methodenstreuung

17,0 µg/l P	17,6 µg/l P	17,0 µg/l P
17,4	17,0	16,9
17,0	17,2	17,5
17,2	17,2	17,1

Sämtliche Messungen wurden, wie eingangs erwähnt, mit dem Elektrophotometer Leifo-E gemacht. Dieses Gerät arbeitet nach dem Zweistrahlverfahren, ist deshalb sehr konstant und kann namentlich Küvetten bis zu 200 mm Schichtlänge aufnehmen, so dass wenigstens auf dem optischen Sektor alle Möglichkeiten ausgeschöpft werden konnten. Nun ist aber dieses Gerät in den Wasserlaboratorien noch nicht sehr verbreitet. Die üblicherweise verwendeten Photometer besitzen nur ausnahmsweise Küvetten von mehr als 50 mm Schichtlänge. Wir haben deshalb anhand einer Probenreihe aus natürlichen Wassern ein anderes Photometer (Zeiss Elko II, Küvetten 50 mm) mit dem Leifo-E verglichen. Das Resultat ist in Tabelle 6 zusammengestellt. Die jeweils auf der gleichen Zeile liegenden Wertepaare stammen aus ein und derselben Probe. Die Abweichungen, welche innerhalb der Wertepaare vorliegen, sind zumeist unbedeutend und liegen innerhalb der Fehlergrenze. Zwar ist es zweifellos sicherer, die äusserst geringen Extinktionen, bzw. Extinktionsdifferenzen, wie sie bei der Phosphatbestimmung auftreten, bei möglichst grosser Schichtdicke zu messen, doch ist es gemäss Tabelle 6 durchaus möglich, auch mit einem Laborphotometer, das keine besonders grossen Küvetten besitzt, mit hinreichender Genauigkeit zu arbeiten.

Tabelle 6

Vergleich der Messresultate, welche aus ein und derselben Probenreihe eines praktischen Beispiels mit zwei verschiedenen Photometern erhalten wurden (ZEISS Elko II bzw. LEITZ Leifo-E)

	Elko II (50 mm Schichtdicke)	Leifo-E (200 mm Schichtdicke)
Proben:	1,0 $\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$	0,9 $\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$
	1,3	1,1
	1,3	1,3
	1,3	1,3
	2,0	1,9
	4,4	4,7
	1,0	1,3
	2,7	2,3
	1,0	0,9
	2,2	1,9
	3,3	3,7
	2,7	3,3
Typen:	0 $E_{50} = 0,026$	0 $E_{200} = 0,080$
	2 0,035	2 0,116
	5 0,044	5 0,157
	10 0,062	10 0,232
	30 0,129	30 0,504

III. Der Einfluss der Adsorption von Phosphation an Glas und Plasticmaterialien

Bei der Ausarbeitung der Methode fiel uns auf, dass bei Verwendung von sauberem, trockenem Laborgeschirr die Messwerte entweder durchwegs zu niedrig ausfielen oder zumindest stark streuten. Verwendeten wir dagegen Laborglas, das kurz vorher für die gleiche Analyse gebraucht und nur kurz ausgespült worden war, so erhielten wir

wesentlich bessere Werte. Offensichtlich handelt es sich hier um eine Adsorption des Phosphats an der Wandung der Glasgefäße.

Diese Erscheinung tritt nicht nur bei Glas auf, sondern auch bei Plasticmaterialien: HERON [10] untersuchte, in welchem Masse sich die Konzentration einer wässrigen Phosphatlösung zeitlich änderte, wenn er sie in Flaschen aus Polyäthylen aufbewahrte. Er gelangt zum Schluss, dass die beobachtete Abnahme des Phosphatgehaltes nicht auf Adsorption, sondern auf bakterielle Tätigkeit zurückzuführen sei, und schlägt vor, die Probeflaschen mit einer starken Jodlösung zu imprägnieren. Demgegenüber finden HASSENTEUFEL, JAGITSCH und KOCZY [9], dass Glas und Plastic wesentliche Mengen Phosphat adsorptiv festhalten, und zwar Polyäthylen und Polyvinylchlorid rund dreimal soviel wie Glas. Teflon (Polytetrafluoräthylen) adsorbiert bedeutend langsamer als Plastic und Glas. Über die Intensität dieses Vorganges orientiert Tabelle 7.

Tabelle 7

Die Adsorption von Phosphat durch verschiedene Gefäßmaterialien (nach HASSENTEUFEL und Mitarbeitern [9])

	Adsorption des Phosphats nach	
	24 Std.	3 × 24 Std.
Standversuch mit Polyäthylengefäßen	28–53%	50–80%
Standversuch mit Glasgefäßen	2–17%	25–30%

Bei Glas wird nicht sogleich Phosphation adsorbiert, sondern erst werden die an der Oberfläche vorhandenen gebrochenen Bindungen des Si-O-Si-Gerüsts mit OH-Ionen abgesättigt, welche dann gegen andere Anionen, darunter auch Phosphat, ausgetauscht werden können. Auch vom Eisen ist bekannt, dass seine Konzentration beim Stehenlassen der Wasserproben in Polyäthylenflaschen abnimmt [7]. Diese Beobachtungen und Berichte führten uns dazu, zur Probenahme keine Plasticflaschen mehr zu verwenden, so angenehm dieses Material für den Aussendienst auch sein mag, sondern nur noch Schliffstopfenflaschen aus Jenaer Glas G 20. In diesen Flaschen halten sich die filtrierten Proben bei längerem Stehen sehr gut, einerlei, ob das Glas nach dem Rezept von HASSENTEUFEL und Mitarbeiter [9] mit Flußsäure vorbehandelt wurde oder nicht. Trotzdem empfiehlt es sich, gefasste Proben sofort nach ihrer Entnahme zu verarbeiten.

Die Beobachtung, dass auch die Laborgeräte Phosphat adsorbieren können, wenn sie ohne Vorbehandlung verwendet werden, hat uns dazu bewogen, für die Phosphoranalyse einen vollständigen Satz von Laborglas anzuschaffen, insbesondere Erlenmeyerkolben aus Jenaer Geräteglas G 20 mit Schliffstopfen. Diese Kolben werden ausschliesslich für die Phosphorbestimmung verwendet. Nach Gebrauch werden sie mit bidestilliertem Wasser ausgespült, mit dem Schliffstopfen verschlossen und feucht aufbewahrt, also niemals ausgetrocknet. Eine solche Erweiterung des Laborinventars ist zwar ziemlich kostspielig, für eine sichere Phosphatanalyse aber unerlässlich. Sie stellt eine einmalige Anschaffung dar und macht sich in der Folge durch sichere, glaubwürdige und damit brauchbare Resultate bezahlt.

IV. Analysenvorschrift

Geräte

Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas G 20 mit Schliffstopfen, 200 ml. Diese Kolben sind nach der Analyse mit bidestilliertem Wasser zu spülen und ohne weitere Behandlung zu verschliessen. Vor erneutem Gebrauch wieder ausspülen. Sie werden ausschliesslich zur Phosphatbestimmung verwendet und sollen nicht ausgetrocknet werden.

2 Messkolben 100 ml, gleiche Behandlung wie oben.

Millipore Filterapparate.

Filter: Millipore-Filter HAWP 04700 werden vor Gebrauch mit Wasser vorgepült.

Photometer mit Küvetten von mindestens 50 mm Länge. Filter mit Schwerpunkt möglichst bei 700 m μ .

Reagenzien

Bidestilliertes, durch ein Milliporefilter filtriertes Wasser. Das Filtrieren hat den Zweck, die Bakterientrübe, die sich in Glasflaschen und besonders in Plasticflaschen bildet und bei der photometrischen Messung stört, zu entfernen.

Reagens I (Molybdän-Wolfram-Reagens): 20 g feingepulvertes Ammonmolybdat (Analar) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und 0,4 g Natriumwolframat (Analar) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 200 ml filtriertem, bidestilliertem Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten der Lösung mit 700 ml einer Schwefelsäure, die aus gleichen Volumteilen analysenreiner konzentrierter Schwefelsäure und destilliertem Wasser hergestellt wurde, gemischt. Das Reagens wird in einer braunen Flasche aufbewahrt.

Reagens II (Zinnchlorid): 6 g Zinn (Analar) werden mit 11,2 ml bidestilliertem, filtriertem Wasser und 17 ml konzentrierter, analysenreiner Salzsäure am Rückflusskühler über kleiner Flamme erhitzt. Das Kölbchen wird dabei vorteilhaft mit Aluminiumfolie umwickelt (Lichtabschluss). Wenn sich alles Zinn gelöst hat, wird auf 150 ml verdünnt. Bei warmer Witterung wird das Reagens innert kurzer Zeit unbrauchbar. Es wird daher in einer braunen Flasche möglichst unter Stickstoffatmosphäre im Kühlschrank aufbewahrt. Lösungen mit Trübung oder Bodensatz dürfen nicht mehr verwendet werden.

Zitronensäure: 2prozentige wässrige Lösung (zur Maskierung von SiO_2). Jedesmal frisch herzustellen.

Phosphatstammlösung: 4,393 g KH_2PO_4 werden in bidestilliertem Wasser gelöst, 1 ml konzentrierte Schwefelsäure p. a. zugegeben und auf 1 l aufgefüllt. 1 ml $\triangleq$ 1 mg P.

Arbeitsvorschrift

Proben möglichst bald nach der Entnahme filtrieren. Filtrate möglichst sofort verarbeiten.

Ansetzen der Typreihe:

1,00 ml Typlösung (1 ml $\triangleq$ 1 mg P) wird im Messkolben mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Davon 10 ml in den zweiten Messkolben abpipettieren und auf

100 ml auffüllen. Von dieser Lösung nach der folgenden Tabelle in Erlenmeyer-Schliffkolben abpipettieren. Es ist sehr wichtig, eine Nullprobe anzusetzen.

0	ml $\triangleq$	0	$\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$
0,20	ml $\triangleq$	2,0	$\mu\text{g/l}$
0,50	ml $\triangleq$	5,0	$\mu\text{g/l}$
1,00	ml $\triangleq$	10,0	$\mu\text{g/l}$
2,00	ml $\triangleq$	20,0	$\mu\text{g/l}$
3,00	ml $\triangleq$	30,0	$\mu\text{g/l}$

Sehr genau abmessen! Sodann auf 100 ml mit bidestilliertem Wasser ergänzen (Differenz zu 100, im Messzylinder abmessen).

Zugabe der Reagenzien: Reagens II im Mischzylinder verdünnen (1 Teil + 9 Teile bidestilliertes Wasser).

Zu den Proben (100 ml, mit Messzylinder abgemessen) und Typlösungen nacheinander in rascher Folge und unter jeweiligem Schwenken genau je 1,00 ml Zitronensäure 2%, 2,00 ml Reagens I, 0,50 ml verdünntes Reagens II zugeben.

Messung im Photometer:

Beide Küvetten, welche peinlichst sauber sein müssen, werden vorerst mit bidestilliertem, filtriertem Wasser gespült. Dieses Wasser darf nicht mehr in einer Plasticflasche (zum Beispiel Spritzflasche) aufbewahrt werden, sondern nur in Glasgefäßen. Nachher beide Küvetten mit dem Wasser füllen, einige Minuten stehenlassen und dann den optischen Nullpunkt des Gerätes einregulieren. Durch die trübenden Partikeln im Wasser, welche auch mit bester Filtration nie ganz wegzubringen sind, bleibt eine geringe Schwankung; der Nullpunkt ist deshalb während einiger Minuten zu beobachten und auf den Mittelwert einzuregeln.

Die Probe wird sodann in die Messküvette eingefüllt. Unter dem Einfluss der Bedingungen in der Küvette (Bewegung beim Eingiessen, Licht) beginnt das Gemisch noch etwas zu reagieren, weshalb im Moment noch nicht abgelesen werden kann. Der Ausschlag des Gerätes ist deshalb so lange zu verfolgen, bis der Messwert (innerhalb der durch die immer vorhandene leichte Trübung der Probe vorhandenen Schwankung) konstant bleibt. Bei zu hohen Gehalten wird das zu untersuchende Wasser mit bidestilliertem Wasser entsprechend verdünnt.

Nach einer Standzeit von 30 min werden zuerst die Typen gemessen und die Extinktionswerte sofort graphisch aufgetragen. Sollten die Punkte nicht auf einer Geraden liegen, so wird die ganze Typreihe mit den gleichen, nicht neu angesetzten Reagenzien wiederholt.

V. Zusammenfassung

Zur Bestimmung geringster Phosphatgehalte im Wasser von Binnenseen wird eine Modifikation der bekannten Methode mit Ammonmolybdat und Reduktion mit Zinnchlorid zu Molybdänblau beschrieben. Um auch niederste Gehalte noch erfassen zu können, ist es nötig, neben einer sehr genauen chemischen Arbeitsweise und genauer photometrischer Messung besonders auch die Adsorption von Phosphationen an den verwendeten Gefäßen zu beachten und durch besondere Massnahmen auszuschalten.

Die Methode eignet sich zur routinemässigen Serienanalyse und liefert eine Genauigkeit von 0,2 $\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$ (quadratisches Schwankungsmass).

Summary

For the determination of minimum phosphate contents in the water of inland lakes, description is given of a modification of the well-known method with ammonium-molybdate and reduction with stannous chloride to molybdenum-blue. In order to be able to analyze even the smallest contents, it becomes necessary not only to operate with the greatest accuracy when making the chemical analyses and photometric measures, but also to look out for phosphate adsorption on the vessels and to prevent it by special precautions.

This method is well adapted for routine series analyses and presents an accuracy of 0.2 $\mu\text{g/l PO}_4\text{-P}$ (standard deviation).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] AMBÜHL, H., *Die Nährstoffelimination aus der Sicht des Limnologen*, Schweiz. Z. Hydrol. 26, Fasc. 2 (1964).
- [2] VAN BENEDEN, G., *Application d'un microdosage colorimétrique de phosphore aux eaux*, Bull. CBEDE 35, 33 (1957).
- [3] BÖTTCHER, C. J. F., *A rapid and sensitive submicro phosphorus determination*, Anal. chim. Acta 24, 203 (1961).
- [4] BOLTZ, D. S., und MELLON, M. G., *Bestimmung von Phosphor, Germanium, Silicium und Arsen*, Ind. Eng. Chem. Anal. 19, 873 (1947).
- [5] BURTON, J. D., und RILEY, J. P., *Determination of soluble Phosphate and total Phosphorus in sea water and of total P in marine muds*, Mikrochim. Acta, 1350 (1956).
- [6] CZENSNY, R., *Vereinfachte Analysenverfahren zur Untersuchung von See- und Teichschlamm*, Zg. Fischerei u. Hilfswiss. 2, 98 (1953).
- [7] GJESSING, E. T., *Ferrous iron in water*, Limnol. Oceanogr. 9, 272 (1964).
- [8] GING, N. S., *Extraction method for colorimetric determination of Phosphorus in microgram quantities*, Anal. chem. 28, 1330 (1956).
- [9] HASSENTEUFEL, W., JAGITSCH, R., und KOCZY, F. F., *Impregnation of glass surface against sorption of phosphate traces*, Limnol. Oceanogr. 8, 152 (1963).
- [10] HERON, J., *Determination of Phosphate in water after storage in polyethylene*, Limnol. Oceanogr. 7, 316 (1962).
- [11] KUISEL, H. F., *Neue Methoden der Wasseranalyse*, VI. Bestimmung des Phosphations, Helv. chim. Acta 18, 335 (1935).
- [12] MARTIN, J. B., und DOTY, D. M., *Determination of inorganic Phosphate*, Anal. chem. 21, 965 (1949).
- [13] MURPHY, J., und RILEY, J. P., *A modified single solution method for the determining of Phosphate in natural water*, Anal. chim. Acta 27, 31 (1962).
- [14] OHLE, W., *Zur Vervollkommnung der hydrochemischen Analyse*, III. Die Phosphorbestimmung, Z. ang. Chemie 7, 206 (1936).
- [15] OHLE, W., *Der Prozess der schnellen Alterung der Holsteinischen Seen*, Naturwiss. 40, 153 (1953).
- [16] OHLE, W., *Phosphor als Initialfaktor der Gewässereutrophierung*, Jb. «Vom Wasser» 20, 11 (1953).
- [17] SHEN, C. Y., *Determination of Phosphate in presence of silicate by molybdenum blue method*, Anal. chem. 34, 1367 (1962).
- [18] THOMAS, E. A., *Zur Bekämpfung der See-Eutrophierung*, Mbull. SVGW, 33, 15 (1953).
- [19] THOMAS, E. A., *Phosphatgehalt der Gewässer und Gewässerschutz*, Mbull. SVGW 35, 224 (1955).
- [20] THOMAS, E. A., *Die Veralgung von Seen und Flüssen, deren Ursache und Abwehr*, Mbull. SVGW 43, 6, 138 (1963).

- [21] TISCHER, J., *Über die Bestimmung der Phosphorsäure mittels der Phosphor-Molybdän-methode*. Z. Pflanzenernährg., Düng. u. Bodenkunde, Abt. A. **33**, 192 (1934).
- [22] VOSS, W., *Der Beitrag des Waschmittel-Phosphors zur Eutrophierung des Bodensees*, GWF **104**, 397 (1963).
- [23] ZIMMERMANN, M., *Photometrische Metall- und Wasseranalysen* (Wiss. Verlagsges., Stuttgart 1961).

Herausgegeben mit Unterstützung der Stiftung der Wirtschaft
zur Förderung des Gewässerschutzes in der Schweiz.