

4. Aufschlüsse

4.2 Subboiling Aufschlüsse

Im Gegensatz zu den Mikrowellenaufschlüssen wird im Subboiling-Ansatz auf die Entwicklung eines erhöhten Drucks verzichtet. Das hat zahlreiche Vorteile. Die Teflongefäße sind wesentlich preiswerter (30 % der Druckaufschlussgefäße) und es gibt keine Platzbeschränkung durch die Stellplätze in der Mikrowelle. Deshalb können wesentlich mehr Gefäße angeschafft und gleichzeitig eingesetzt werden. Die sorgfältige Exklusion von Blindwerten oder Leerplätzen (wie in älteren Mikrowellen) entfällt ebenfalls. Die Aufschlüsse können in handelsüblichen Trockenschränken bei 90 °C inkubieren, sodass auch die Investition gering ist. Allerdings muss die Aufschlussdauer stark erhöht werden (24 h).

4.2.2 Basische Persulfatlösung: Seston

Maximilian Berthold, Rhena Schumann

Eignung

Der Gesamtphosphorgehalt (Totalphosphor TP) ist die Summe der Atome dieses Elements unabhängig von Kompartiment, Bindungsform und Verfügbarkeit für die Organismen. Er umfasst das verfügbare Phosphat, gelöste organische phosphathaltige Verbindungen, den gesamten in der Biomasse gebundenen Phosphor und an suspendierte Partikel adsorbierten oder gebundenen Phosphor – auch in Wasserproben.

Zur Messung des TP müssen alle gebundenen, gelösten und partikulären Phosphorverbindungen in Phosphat überführt werden. Mit einem oxidativen Aufschluss werden alle P-haltigen Verbindungen in kleinste Bestandteile aufgebrochen und damit aller Phosphor als Phosphat freigesetzt. Es gibt einen oxidativen Aufschluss bei 90 °C, der jedoch sehr lange inkubieren muss (Berthold et al. 2015). Neben diesem Aufschlussverfahren können auch UV-Aufschlüsse bzw. gekoppelte (oxidativ und UV) genutzt werden (Kapitel 4.1.5). Das entstandene Phosphat wird photometrisch gemessen. Die P-Analytik erfolgt in Anlehnung an DIN 38405 D11-1.

In vielen Gewässern (Seen, Ästuaren) ist Phosphor der die Primärproduktion limitierende Faktor. Da jedoch Phosphor gerade zur Zeit des Phytoplanktonmonitorings (Frühjahr, Sommer) in der Biomasse gebunden und deshalb nur in Spuren als pflanzenverfügbares Phosphat zu messen ist, wird TP als Maß der P-Versorgung des Gewässers herangezogen.

Hohe Nitratkonzentrationen ($> 2 \text{ mmol l}^{-1}$, Hansen & Koroleff 1999) schließen Extrakte aus Salpetersäure und Königswasser aus. Selbst hohe Winterkonzentrationen an Nitrat in eutrophen Gewässern sind deutlich geringer (z. B. Selig et al. 2006).

Konzentrationsbereich

TP im Seston bzw. in einer unfiltrierten Wasserprobe wird fast immer nach Umsetzung zu Phosphat als Molybdänblau photometrisch gemessen. In der Wasseranalytik dominiert der Molybdänblaunachweis, dessen Messbereich zwischen $0,05$ und $10 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ liegt. Die Bestimmungsgrenze von $0,05 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ kann noch deutlich gesenkt werden (Gimbert et al. 2007), wenn Continuous Flow Analyser mit sehr langen Küvetten eingesetzt werden. Die Bestimmungsgrenze für die gesamte Prozedur (Aufschluss und Nachweis) beträgt momentan $0,22 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ (5 cm Küvette).

Protokoll

Vorbereitung

- ▶ Proben einfrieren bei $-20 \text{ } ^\circ\text{C}$.
- ▶ Vor Weiterverarbeitung in heißem Wasser auftauen.

Aufschluss

- ▶ Teflonaufschlussgefäße (Abb. 4.2.2-1) mit 10 ml gut geschüttelter Wasserprobe (Vollprobe) füllen,
- ▶ 1,0 ml basische Persulfatlösung zugeben,
- ▶ Pro Durchgang müssen mindestens 2 Standards (einmal $10 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ organisch gebundener Phosphor, z. B. Diphenylphosphat, Triphosphat oder Glucose-6-phosphat, und einmal Phosphat) und mindestens 2 Blindwerte aufgeschlossen werden.
- ▶ Aufschlussgefäß(e) mit verschließen.
- ▶ Im Trockenschrank bei $90 \text{ } ^\circ\text{C}$ für 24 h aufschließen.
- ▶ Nach Aufschluss ca. 30 min abkühlen lassen.

Neutralisation

- ▶ Jede Probe in graduiertes Reagenzglas überführen, mit ca. 1 ml Reinstwasser spülen (zur Probe geben).
- ▶ Neutralisation der Probe mit Indikator 3-Nitrophenol:
 - ▶ Zugabe von 3 Tropfen Indikatorlösung,
 - ▶ einige Tropfen Ammoniaklösung bis zur Gelbfärbung,

- ▶ Rücktitration zur farblosen Lösung mit 1N HCl (Abb. 4.1.5-1 und 2).

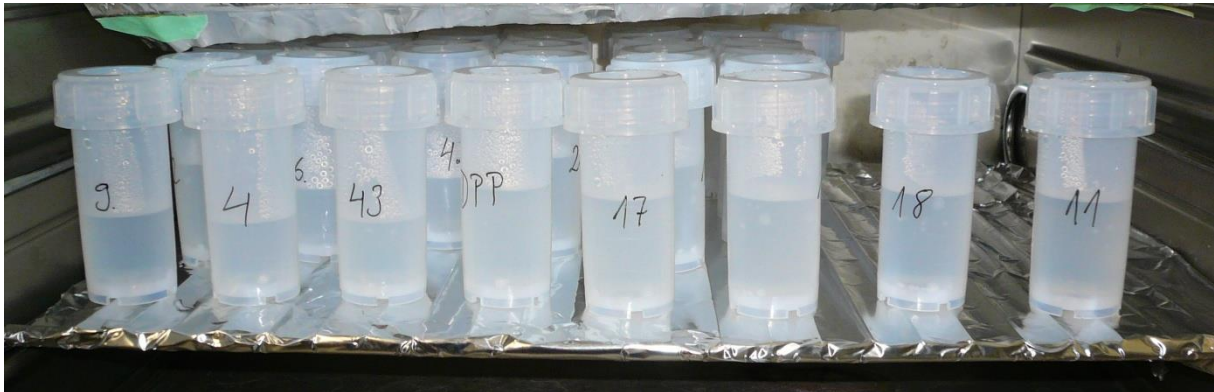


Abbildung 4.2.2-1 Teflongefäße im Trockenschrank

- ▶ Neutralisierte Probe auf 15 oder 20 ml mit Reinstwasser auffüllen.
- ▶ Bei Proben ohne deutliche Eigenfärbung entfällt die Messung eines Probentrübungswertes.

Tabelle 4.2.2 -1 Aufschlussbedingungen für Seston

Temperatur (°C)	Halten (h)
90	24

Messung

- ▶ photometrisch als Molybdänblau (Kapitel 5.2.3)
- ▶ Korrektur der Verdünnung durch die Neutralisation (Gleichung 4.2.2-1)

Gleichung 4.2.2-1 Berechnung der TP-Konzentration im Seston und Korrektur der Verdünnung durch die Neutralisation

$$TP = F_{PO_4} \cdot (E_{Probe} - E_{RBW}) \cdot VF$$

TP Total Phosphorus ($\mu\text{mol l}^{-1}$)
 F_{PO_4} Faktor der Kalibriergeraden für Phosphat, wenn die Extinktion auf der x-Achse und die Konzentration auf der y-Achse aufgetragen wurde.
 E_{Probe} Extinktion bei 885 nm, Küvettenlänge bei Kalibrierung und Messung muss gleich sein,
 E_{RBW} Reagenzienblindwert
 VF Verdünnungsfaktor der Neutralisation:
 Gesamtvolumen nach der Neutralisation (ml)
 Aufschlussvolumen (ml)

$$VF = \frac{\text{Gesamtvolumen}}{\text{Aufschlussvolumen}}$$

Reagenzien

- ▶ basisches Persulfat: 25 g Kaliumperoxidisulfat ($K_2S_2O_8$ stickstoffarm), 15 g Borsäure und 7,5 g Natriumhydroxid unter Rühren in einem 500 ml mit ca. 400 ml unter Rühren lösen. Auf 500 ml auffüllen.
- ▶ 3-Nitrophenol: 0,3 g Nitrophenol in Ethanol oder 0,08 g in 100ml Reinstwasser lösen.
- ▶ Ammoniaklösung: konzentrierte Ammoniaklösung 1:4 mit Reinstwasser verdünnen
- ▶ 1 N HCl: 85,5 ml konzentrierte HCl langsam in einen ca. $\frac{3}{4}$ mit Reinstwasser gefüllten Maßkolben geben (Achtung: erwärmt sich!), danach auf 1 l auffüllen.

Literatur

- Berthold M, Zimmer D Schumann R (2015) [A simplified method for total phosphorus digestion with potassium persulphate at sub-boiling temperatures in different environmental samples](#). Rostocker Meeresbiol Beitr 25: 7–25
- DIN 38405 D11-1 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Phosphorverbindungen (D 11) modifiziert nach: Hansen HP, Koroleff F (1999) Determination of total phosphor by alkaline persulfate oxidation. In: Grasshoff K, Ehrhardt M, Kremling K (eds). Methods of seawater analysis. Verlag Chemie, Weinheim, 3. Ed. 159-228
- Gimbert LJ, Haygarth PM, Worsfold PJ (2007) Determination of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters using flow injection with a long path length liquid waveguide capillary cell and solid-state spectrophotometric detection. Talanta 21: 1624-1628, DOI: [10.1016/j.talanta.2006.07.044](#)
- Hansen H P, Koroleff F (1999) Determination of nutrients. In: Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M (Eds.) Methods of seawater analysis. Wiley-VCH, Weinheim 3. Aufl. 159-251, DOI: [10.1002/9783527613984.ch10](#)
- Selig U, Baudler H, Krech M & Nausch G (2006) Nutrient accumulation and nutrient retention in coastal waters – 30 years investigation in the Darß-Zingst Bodden chain. Acta Hydrochim Hydrobiol 34: 9-19, DOI: [10.1002/aheh.200500616](#)

For citation: Berthold M, Schumann R (*year of download*) 4.2.2 Basische Persulfatlösung: Seston (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001

Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben