

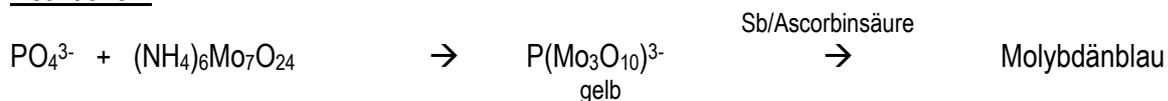
Photometrische Bestimmung von Phosphat

Im Gegensatz zu N ist P nicht nur ein wesentliches Struktur gebendes Element (Phospholipide, DNA), sondern vor allem ein wichtigstes *Signal gebendes und energetisierendes Element* (Substratphosphorylierungen, Enzymaktivierung). P kommt immer in derselben Oxidationsstufe (+5) als Phosphat, gebundenes Phosphat oder als Speicherpolymer (Polyphosphat) vor. Es bildet mit zahlreichen Kationen unlösliche Salze und adsorbiert an Partikel und Huminstoffe. Dadurch ist der verfügbare Phosphor schwer bestimmbar. Deshalb werden fraktionierte Extraktionen zur Ermittlung der verschiedenen Bindungsformen durchgeführt, die jedoch im Plankton häufig so geringe Konzentrationen haben, dass sich diese Methode nur für Sedimente eignet. Auch der Molybdänblauanachweis wird durch gebundenes Phosphat beeinflusst, so dass das Ergebnis der Messung Soluble Reactive Phosphorus (SRP) genannt wird.

Phosphationen reagieren in saurer Lösung mit Molybdat unter Bildung gelber Phosphormolybdänsäure, die mit Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert werden kann. Antimontartrat stabilisiert den Farbstoff. Molybdänblau ist ein kolloidales Mischoxid, worin dem Molybdän Oxidationsstufen zwischen V und VII zuzuordnen sind. Molybdänblau wird *photometrisch* quantifiziert.

Hohe Phosphatkonzentrationen sind sowohl ein Zeichen für eine **hohe Eutrophierung** als auch eine Limitation des Phytoplanktons durch andere Faktoren, das diesen Überschuss nicht aufnehmen kann. Solche Faktoren können ein ungünstiges Lichtklima (Beschattung durch Bäume, mineralisches Material in turbulenten Gewässern oder das Plankton selbst), niedrige Temperaturen (Winter) oder eine kurze Verweilzeit (hohe Fließgeschwindigkeit) sein. Hinzu kommt häufig eine hohe externe (Auswaschung aus Acker) oder interne Belastung (aus anoxischen Sedimenten).

Reaktionen:



Material:

Photometer
 Küvetten 50 mm, 10 mm
 Messzylinder
 Erlenmeyerkolben oder graduierte Reagenzgläser
 Pipetten, Pipettierhilfen

Durchführung:

- Probe partikelfrei filtrieren: 0,45 µm Celluloseacetatfilter 50 mm (alternativ bei hohem Gehalt sehr kleiner Partikel: 0,2 µm Celluloseacetat 50 mm, bei gleichzeitiger organischer Analytik: 4 h bei 450°C geglühte Whatman GF/F 47 mm, bei Geldmangel auch: Glasfaservorfilter).
- Trübung der Filtrate bei 885 nm messen (nicht nötig in Persulfataufschlüssen),
- 25 ml filtrierten Proben mit 0,25 ml Ascorbinsäurelösung versetzen,
- Zugabe von 0,5 ml Mo-Mischreagenz, 20 min warten,
- Reagenzienblindwert E_{BW} analog zu den Proben mit 25 ml Reinstwasser herstellen und
- alle Proben bei 885 nm in einer 5 cm Küvette messen.

Kalibrierung:

- bei Nutzung neuer Reagenzien Kalibriergerade erstellen,
- PO_4^{3-} -Lösung ansetzen: maximale Konzentration ($10 \mu\text{M}$) als Stammlösung, dann eine 10 Punkte umfassende äquidistante Verdünnungsreihe herstellen,
- wie Probe behandeln und messen.
- Extinktionen (Unabhängige= x) und Konzentrationen (Abhängige= y) linear korrelieren.
- Anstieg ist der Umrechnungsfaktor $F_{\text{PO}_4^{3-}}$ von Extinktion in Konzentration (μM).

Berechnung:

$$\text{PO}_4^{3-} (\mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) = F_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot (E_{\text{Probe}} - E_{\text{Filtrattrübung}} - E_{\text{RBW}})$$

Vorschrift:

DIN 38405 D11-1

Qualitätssicherung:

- Täglich mehrere Leerproben (Blindwerte) messen und mit älteren vergleichen.
- Täglich (mindestens) einmal einen Referenzwert (2 oder $5 \mu\text{M PO}_4^{3-}$) messen.
- Sollwert-Zielkarte anlegen. Zulässige Toleranz $\pm 15\%^1$ prüfen. Bei $5 \mu\text{M}$ Zielwert muss die Konzentration der Referenz zwischen $4,25$ und $5,75 \mu\text{mol l}^{-1}$ liegen.
- Bei Abweichungen
 1. neue Messung derselben Referenz,
 2. neue Referenz herstellen und messen,
 3. Reagenzien prüfen (einfacher RBW),
 4. Kalibrierung prüfen und ggf. erneuern.
- Blindwert-Zielkarte anlegen. Phosphat in der Leerprobe muss kleiner als die Bestimmungsgrenze sein ($0,05 \mu\text{mol l}^{-1}$)¹. Bei Abweichungen
 1. neues entionisiertes silikatfreies Wasser (Kraftwerkswasser) verwenden,
 2. saubere Reagenzgläser bzw. Erlenmeyerkolben verwenden,
 3. Reagenzien prüfen.

Chemikalien:

- Reinstwasser ist entionisiertes silikatfreies Wasser: Molybdat reagiert auch mit Silikat, was aus bestimmten Gläsern oder Ionenaustauschern in größeren Mengen stammt. Die Messung natürlicher (geringerer) Silikatkonzentrationen wird durch die Messbedingungen unterdrückt. Auf jeden Fall muss Deionat aus silikatfreien Ionenaustauschern verwendet werden, das z. B. aus dem Rostocker Kraftwerk bezogen werden kann ("Kraftwerkswasser").
- Molybdat-Reagenz: $100 \text{ g Ammoniummolybdat } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $1 \text{ l Kraftwerkswasser}$ lösen. Mehrere Monate haltbar.
- Antimon-Reagenz: $2,7 \text{ g Antimonyl-kalium-tartrat}$ in $200 \text{ ml } 50\%$ iger Schwefelsäure lösen. Mehrere Monate haltbar.

¹ Zielwerte vom LUNG MV übernommen.

- Misch-Reagenz: 12,5 ml Mo-Reagenz, 36,5 ml 50%ige Schwefelsäure und 1 ml Antimon-Reagenz mischen. Nimmt das Misch-Reagenz eine blaue Farbe an, muß es neu angesetzt werden.
- 50%ige Schwefelsäure: Gleiche Volumina Kraftwerkswasser und konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig unter Umrühren mischen (Hitzeentwicklung! Stark ätzend! Auffangschale!).
- Ascorbinsäure-Reagenz: 8 g Ascorbinsäure in 100 ml Kraftwerkswasser lösen. In dunkler Flasche aufbewahrt 1 - 2 Wochen haltbar.