

#### IV. Limnochemische Analytik

---

Jber. Abt. Limnol. Innsbruck 5:144-177 (1978)

##### 1. Phosphor, seine Bedeutung in Gewässern und ein modifiziertes Verfahren zu seiner analytischen Bestimmung (T.BRUGGER)

Phosphorus, its role in waters and a modified method for its analytical determination

**Abstract:** The following work begins with the description of the chemical properties of phosphorus and its role in freshwaters.

An extensive description of the well examined analysing method by VOGLER and MURPHY/RILEY is given in the main part. Some modifications simplifying and rationalizing the method are described in detail:

- A) Neutralisation by using two dispensors
- B) Exact refilling after the hydrolysis by weighing the sample, instead of measuring it with a measuring flask or graduated cylinder.
- C) The exact determination of particulate phosphorus on a glass-fiber filter by breaking up of the organic matter on the filter. Turbidity caused by suspended particles is avoided by filtration during photometric measurement.

Due to these modifications 50 or more samples can be treated in one analysing operation.

Interferences of this procedure are described and other methods of phosphorus-determination are discussed.

##### Inhaltsverzeichnis:

###### 1. Allgemeines

- 1.1. Elementarer Phosphor
- 1.2. Phosphorpentoxid und Wasser
- 1.3. Vorkommen

###### 2. Phosphor in Gewässern

- 2.1. Phosphor und die Primärproduktion
- 2.2. Phosphorfraktionen in Gewässern
- 2.3. Transportmechanismen und P-Kreislauf in stehenden Gewässern

###### 3. Analyse

- 3.1. Prinzip und Probleme
- 3.2. Analysenvorschrift

## 2. Phosphor in Gewebe

### 3.3. Störungen der Analyse

### 3.4. Versuche zur Absicherung der in 3.2. beschriebenen Modifikationen

### 3.5. Diskussion anderer Analysenmethoden

Phosphorverbindungen (Anionenphosphat, Pyrophosphat, Orthophosphat) sind Bestandteile des Prozesses der Photosynthese Lichtenergie in Form von chemischer Energie

#### 2.1.1. Photosynthese (Wiederholung mit besonderem Bezug auf den Erde)

Er ist deshalb folgend kurz zusammengefasst:

##### 1. Allgemeines

##### 1.1. Elementarer Phosphor existiert in drei Modifikationen:

$P_{\text{rot}}$  - ungiftig, hart, schwach reagierend

$P_{\text{schwarz}}$  - ungiftig, weich, mittel reagierend, Schichtgitterstruktur (wie Graphit), leitet elektrischen Strom

$P_{\text{weiß}}$  - giftig, wachsweich, stark reagierend, grünlich leuchtend, Aufbewahrung unter Wasser;

In der Natur kommt Phosphor nur in oxidiertener Form vor. Er reagiert an der Luft zu Diphosphorpentoxid (=Phosphor(V)-Oxid):

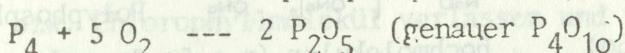
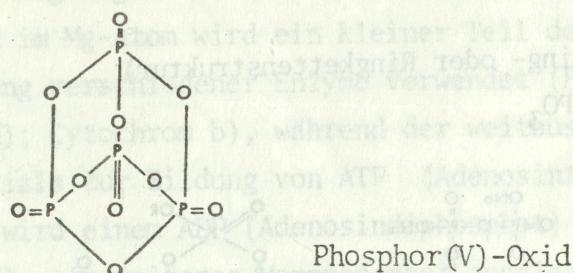
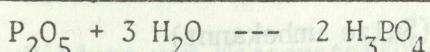


Abb. 1.1.a.



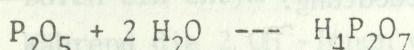
##### 1.2. Phosphor(V)-Oxid reagiert mit Wasser zu:

###### 1.2.1. Orthophosphat (Monophosphat):



Orthosäuren sind Sauerstoffsäuren mit dem höchstmöglichen  $H_2O$ -Gehalt

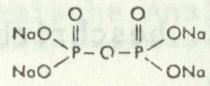
###### 1.2.2. Kondensierten Phosphaten



Unter Kondensation versteht man den Zusammenschluß von zwei oder mehreren, größeren Molekülen unter Ausschluß von kleineren, meist  $H_2O$ -Molekülen.

a) Di- oder Pyrophosphate:

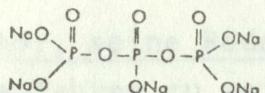
Abb. 1.2.2.a.



Pyrophosphat (Salz)

b) Tri(poly)phosphate: (Polyphosphat)

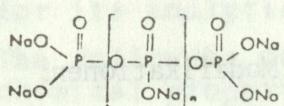
Abb. 1.2.2.b.



Tri(poly)phosphat (Salz)

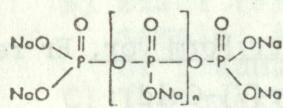
c) Oligophosphate: (Polyphosphat)

Abb. 1.2.2.c.

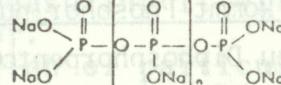
Oligophosphat (Salz)  
(n ≤ 8)

d) Polyphosphate:

Abb. 1.2.2.d.



niedermolekular (n = 9-50)



hochmolekular (n = 50-20 000)

e) Metaphosphate: (Ring- oder Ringkettenstruktur)

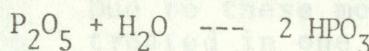
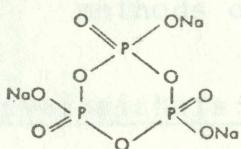
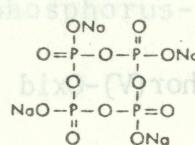
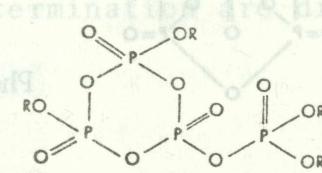


Abb. 1.2.2.e.

Trimetaphosphat  
(Salz)Tetrametaphosphat  
(Salz)Iso-Metaphosphat  
(Salze unbekannt)

f) Ultraphosphate: (Kettenstruktur)

Sie sind in Gewässern praktisch ohne Bedeutung.

### 1.3. Vorkommen:

An der Bildung der Erdkruste ist Phosphor mit 0,02 - 0,2 % beteiligt.

Er liegt sowohl in anorganischer als auch in organischer Form vor:

In Mineralien als Phosphorit:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$

als Apatit:  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$

als Monazit:  $\text{CePO}_4$

Für Organismen ist Phosphor lebensnotwendig.

## 2. Phosphor in Gewässern

### 2.1. Phosphor und die Primärproduktion

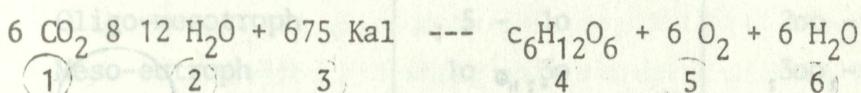
Photoautotrophe Organismen vermögen unter Einwirkung von Lichtenergie  $\text{CO}_2$  und andere anorganische Verbindungen zu assimilieren.

Phosphorverbindungen (Adenosintriphosphat = ATP) speichern in diesem Prozess der Photosynthese Lichtenergie in Form von chemischer Energie

2.1.1. Photosynthese ist der wichtigste biochemische Vorgang auf der Erde.

Er ist deshalb folgend kurz zusammengefaßt (Abb. 2.1.1).

Summenbilanz:



Die Photosynthese kann im wesentlichen in drei Schritte unterteilt werden:

a) Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie und Bildung von Energieüberträgern: (Photosystem I - Chlorophyll a)

Die Valenzelektronen des zentralen Mg-Atoms im Chlorophyllmolekül werden durch die Absorption von Lichtquanten so angeregt, daß sie das Mg-Atom bzw. Chlorophyllmolekül verlassen und vorübergehend einem Elektronenakzeptor angelagert werden. Beim Zurückfallen auf das ursprüngliche Energieniveau im Mg-Atom wird ein kleiner Teil der frei werdenden Energie zur Anregung verschiedener Enzyme verwendet (Ferredoxin, Flavoprotein, NADP(H); Cytochrom b), während der weitaus größere Teil des Elektronenpotentials zur Bildung von ATP (Adenosintriphosphat) herangezogen wird. Dabei wird einem ADP (Adenosindiphosphat) unter Abspaltung eines  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls ein weiteres Monophosphat angelagert. ATP steht nun als Lieferant chemischer Energie zum Aufbau von Kohlenhydraten zur Verfügung. Bei dieser Energieabgabe wird ATP wieder zum ADP. Die Lichtenergie hält diesen Elektronenkreislauf aufrecht.

b) Bildung von Wasserstoffüberträgern und Abgabe von Sauerstoff durch Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}$ : (Photosystem II - Chlorophyll b)

Durch ein Enzym werden  $2 \text{H}_2\text{O}$  in  $4 \text{H}^+$ ,  $2 \text{OH}^-$  gespalten.

Während die  $2 \text{OH}^-$ -Ionen durch eine Lichtreaktion des Chlorophylls oxidiert werden, wobei Wasser, Sauerstoff und Elektronen frei werden ( $2 \text{OH}^- + \text{hv} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$ ), werden die Protonen über Enzyme (Plastochion-Plastoxygenase und Plastocyanin) den Enzymen des Photosystems I (Flavoprotein - FAD-H<sub>2</sub> und NADP<sup>+</sup>, NADPH-H<sup>+</sup>) zur  $\text{CO}_2$ -Reduktion zugeführt. Die Elektronen aber bleiben noch im Photosystem II und gehen erst über das Enzym Cytochrome f zum Chlorophyll a.

Auch in diesem Photosystem II wird ein Teil des Elektronenpotentials zum Aufbau von energiereichem ATP herangezogen.

c)  $\text{CO}_2$ -Fixierung und Umwandlung in ein Kohlenhydrat:

Das aufgenommene  $\text{CO}_2$  wird vorübergehend an ein Ribulosemolekül (5-C-Molekül) angelagert. Diese flüchtige 6-C-Formation wird mit Hilfe der Energie des ATP über mehrere Stufen mit den Protonen des  $\text{NADPH-H}^+$  so reduziert, daß schließlich ein einfacher Zucker ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) entsteht. Dabei wird auch ein O des  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  reduziert.

Der durch die Photosynthesefrei werdende Sauerstoff spielt natürlich auch in der Sauerstoffsbilanz eines Gewässers eine wesentliche Rolle.

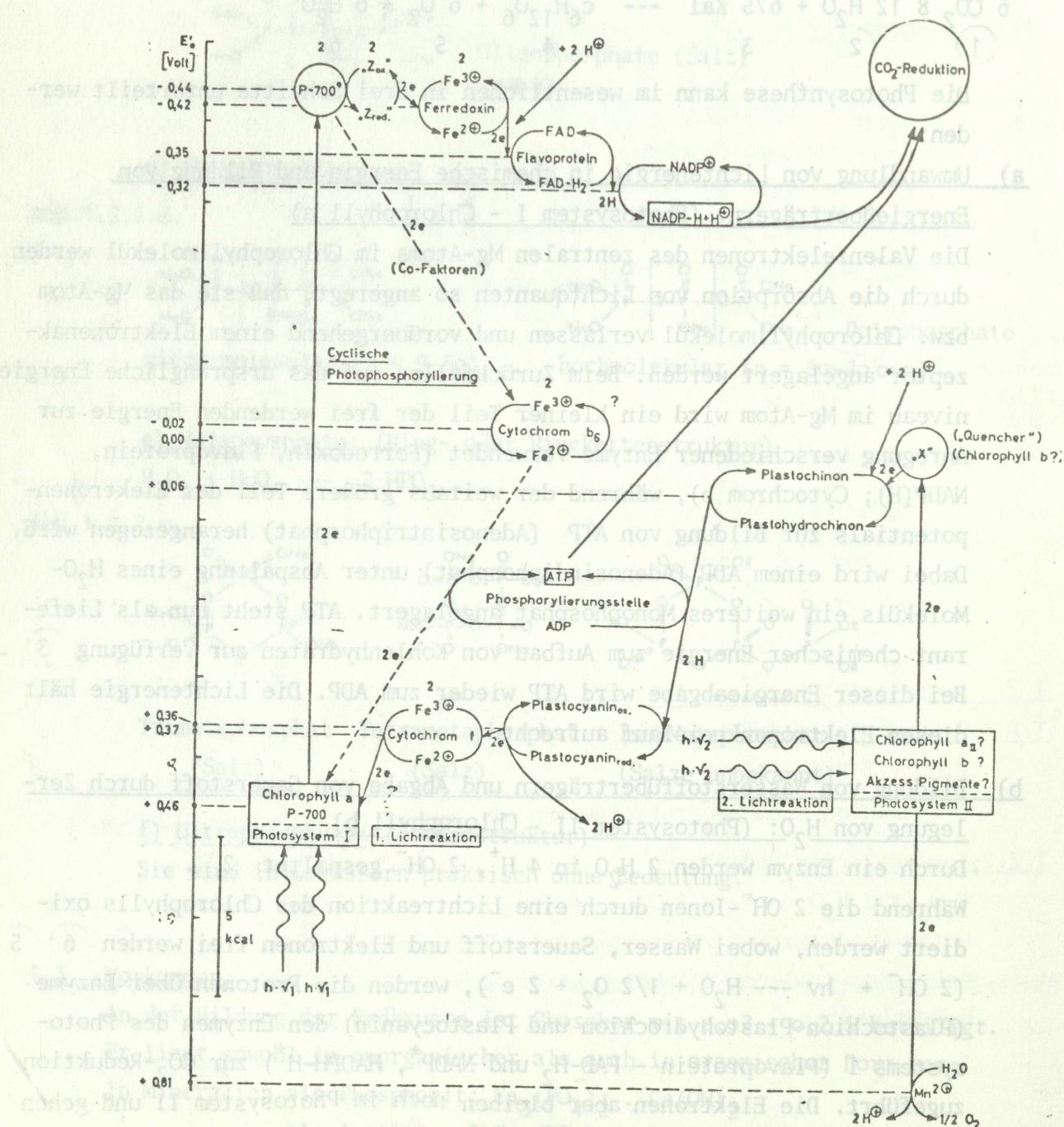


Abb. 2.1.1. Elektronentransport und Bildung von "Reduktions-" und "Energieäquivalenten" bei der Photosynthese. (aus Richter 1971)

Umgebung und Einzugsgebiet stellt die Phosphorsäurequelle eines Gewässers dar. Die pumpe

**2.1.1. Die Bedeutung des Phosphors gewinnt angesichts der Tatsache an Gewicht, daß er in Gewässern fast immer Minimumfaktor für die Primärproduktion ist.** Phosphor wurde daher neben dem anorganischen Stickstoff (Summe aus  $\text{NH}_4 + \text{NO}_3 + \text{NO}_2$ ) im Epilimnion zur Skalierung des Trophiegrades herangezogen: (nach VOLLENWEIDER 1970)

Trophiegrad	gesamt-P ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	anorganisches N ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )
Ultra-oligotroph	5	200
Oligo-mesotroph	5 - 10	200 - 400
Meso-eutroph	10 - 30	300 - 650
Eu-polytroph	30 - 100	500 - 1500
Polytroph	100	1500

Phosphor als wachstumshemmendes Element für einige Algenarten ist bekannt (RODHE 1948 zit. WETZEL)

## 2.2. Phosphor-Fraktionen in Gewässern:

**2.2.1. Die Bedeutung des Phosphors als Minimumfaktor wird außerdem dadurch gesteigert, daß er nur in ganz bestimmten, weitgehend noch unbekannten Formen, den Primärproduzenten zugänglich ist.** Die wichtigste P-Verbindung ist das anorganische Orthophosphat. Die Fähigkeit von Algen und photoautotrophen Bakterien Pyrophosphate und organische Phosphatester, wie z.B. Glycerophosphat, aufzunehmen, ist von Art zu Art unterschiedlich. Solche Organismen vermögen Phosphatgruppen entweder über Enzyme aufzunehmen oder mit Hilfe von Exoenzymen im Wasser katalytisch zu dissoziieren (WETZEL 1977).

**2.2.2. Kondensierte Phosphate**, kurz POP-Verbindungen genannt, weil 2 P-Atome über ein O-Atom verbunden sind, überwiegen vor allem in nährstoffreichen Gewässern gegenüber den Orthophosphaten (VOGLER 1966). Sie sind in dieser Form zur Aufnahme durch Organismen nicht geeignet, können aber rasch hydrolysiert und in Orthophosphat übergeführt werden. Phosphate können von vielen Algenarten in großen Mengen ( $10^5$  bis  $10^6$  fache der Umgebung) in Form von kondensierten Phosphaten in mikroskopisch sichtbaren "poly-phosphate-bodies" gespeichert werden (GOLTERMANN 1975).

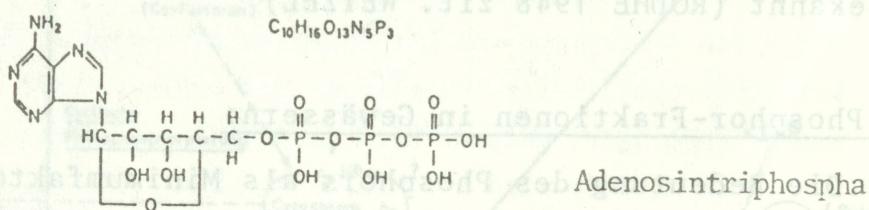
### 2.2.3. Organisch gelöster und kolloidal gebundener Phosphor

Beim organisch gelösten Phosphor ist das P-Atom über ein O-Atom mit einem C-Atom verbunden, was als COP-Bindung bezeichnet wird. Es kann sich dabei um durch Autolyse und/oder bakterielle Mineralisation von organischem Material handeln. CP-Verbindungen sind in der Natur nicht bekannt, können aber synthetisch hergestellt werden und in Gewässer gelangen (VOGLER 1966).

Kolloide sind Makromoleküle oder Zusammenballungen (Aggregate) kleinster Teilchen, die mitunter viel Phosphor enthalten können. Sie können nur durch Ultrafiltration, Ultrazentrifugierung oder Dialyse isoliert werden. Solche Verbindungen sind noch weitgehend unerforscht, wie z.B. die Huminstoffe, welche oft eine gelbe bis rotbräunliche Farbe eines Gewässers bewirken (z.B. Schwarzwässer in Süd- und Mittelamerika).

Adenosintriphosphat (ATP) ist ein Beispiel für eine Verbindung von zwei anorganisch kondensierten Phosphaten (POP) und einem organisch gelösten Phosphat (COP).

Abb. 2.2.3.



2.2.4. Der in Organismen und unbelebten organischen und anorganischen Partikeln gebundene Phosphor, den ein  $0,45 \mu\text{m}$ -Filter zurückzuhalten vermag, wird als partikulärer Phosphor bezeichnet. Filter mit dieser Porengröße bestimmen aus methodischen Gründen eine willkürlich gesetzte Grenze zwischen "gelöstem" und "partikulärem" Material. Im Filtrat eines  $0,45 \mu\text{m}$  - Filters, der zwar von Viren und manchen Bakterienarten noch passiert werden kann, überwiegen die kolloidal gebundenen und echt gelösten Phosphorverbindungen.

### 2.3. Transportmechanismen und Phosphorkreislauf in stehenden Gewässern:

#### 2.3.1. Phosphorquellen und Transportmechanismen:

Der Eintrag von überwiegend anorganischem Erosionsmaterial und von anderem, hauptsächlich organischem Material (Laub, Pollen, usw.) aus

Umgebung und Einzugsgebiet stellt die natürliche Phosphorquelle eines Gewässers dar. Die zunehmende zivilisatorische Entwicklung ergibt eine wachsende Vermehrung von Abfallprodukten, die in fester Form (z.B. Ruß, Staub u.v.a.) über die Atmosphäre oder in partikulärer und gelöster Form meist durch das Wasser in Gewässer gelangen.

Biologisch geklärte Abwässer in wirtschaftlich gut entwickelten Gebieten sind mit etwa 2 g Phosphor pro Person und Tag belastet. Es wurde festgestellt, daß nur ein sehr geringer Teil des Gesamtporphorgehaltes der Zuflüsse im abfließenden Wasser wiederzufinden ist (LIEBMANN 1972).

Ursachen der Eutrophierung sind in den verschiedensten Sparten unseres Wirtschaftssystems zu finden.

Der in den letzten Jahrzehnten zunehmende Gehalt von Phosphaten in häuslichen Abwässern ist vielfach auf phosphathältige Wasch- und Reinigungsmittel zurückzuführen. ( $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  sind "Builder" in Waschmitteln). Unkontrollierbare Mengen von organischen und anorganischen Phosphaten gelangen durch Industrieabwässer (vornehmlich durch Lebensmittelindustrie, wie Hefe-, Zucker-, Stärkefabriken, Schlachthöfe, Molkereien, Brauereien, Brennereien, etc., aber auch durch andere Industrien, wie Gerbereien, Papierfabriken, Textilfabriken, Wäschereien, Gastgewerbeindustrie, chem. Industrie und viele andere) in die Gewässer.

OHLE (1972) sieht daher eine dringliche Notwendigkeit, dieser "rasanten Eutrophierung" durch Fernhalten ungeklärter Abwässer von stehenden Gewässern und durch den Ausbau von Kläranlagen mit einer dritten Reinigungsstufe Einhalt zu gebieten.

Durch die erste (mechanische) Reinigungsstufe wird der Phosphor zu etwa 2%, in der zweiten (biologischen) zu etwa 23% eliminiert (LIEBMANN 1972).

In der dritten (chemischen) Reinigungsstufe wird das aus der zweiten Stufe mineralisierte Phosphat (mittels Ausfällung durch  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) bis zu 90% entfernt (SCHWOERBEL 1977).

Bodenerosion maßgeblichen Ausmaßes von landwirtschaftlichen Nutzflächen, die an stehende Gewässer grenzen, wurde ab 3% Geländeneigung festgestellt.

Richtiges Pflügen, die Schar quer zur Geländeneigung, hemmt die Erosion.

Natur- und vor allem Kunstdüngung begünstigen die Eutrophierung eines Gewässers. Der Verbrauch von Phosphatdünger in der Landwirtschaft ist in den Jahren von 1900 bis 1963 von ca. 8 kg/ha auf 60 kg/ha angestiegen und hat zur "rasanten Eutrophierung" stehender Gewässer beigetragen. Die Menge der Auswaschung aus dem Boden korreliert mit dem Niederschlag.

Zur Schneeschmelze im Frühjahr steigt die Nährstoffzufuhr durch Ausschwemmung gerade zu einem Zeitpunkt der Massenentwicklung des Phytoplanktons sprunghaft an (OHLE 1972).

Uferpflanzen und Aufwuchs im Litoral vermögen einen Teil des P-Eintrages abzufangen.

Der chemische und biochemische P-Kreislauf ist durch Transportmechanismen überlagert.

Phosphorverbindungen gelangen über oberirdische und unterirdische Zuflüsse, Grundwasserströmungen, diffuse Einsickerungen, Abwasserleitungen von Klärwerken, Haushalten und Industriebetrieben, durch Niederschläge, Erosion, Wind (z.B. herbstliche Entlaubung angrenzender Wälder) usw. in den See.

Ein großer Teil der erwähnten Einträge sinkt als partikuläre Komponente auf den Grund des Gewässers ab und ist dabei chemischen und biochemischen Prozessen unterworfen.

Strömungen im See sind wichtige horizontale und vertikale Transportmittel. Besonders zur Zirkulationszeit vermag die Wasserströmung die ansonsten unbedeutende Diffusion von Phosphat aus dem Sediment wirkungsvoll zu beschleunigen.

Chironomiden und Tubificiden tragen durch ihre Pump- und Schlägelbewegungen zum schnelleren Wiedereintrag von Phosphor aus dem Sediment in das Freiwasser bei (OHLE 1972).

Organismen (z.B. bestimmte Algenarten), die vom Seegrund in das Pelagial aufsteigen, sorgen für Wiedereintrag von Phosphor aus dem Sediment in obere Wasserschichten.

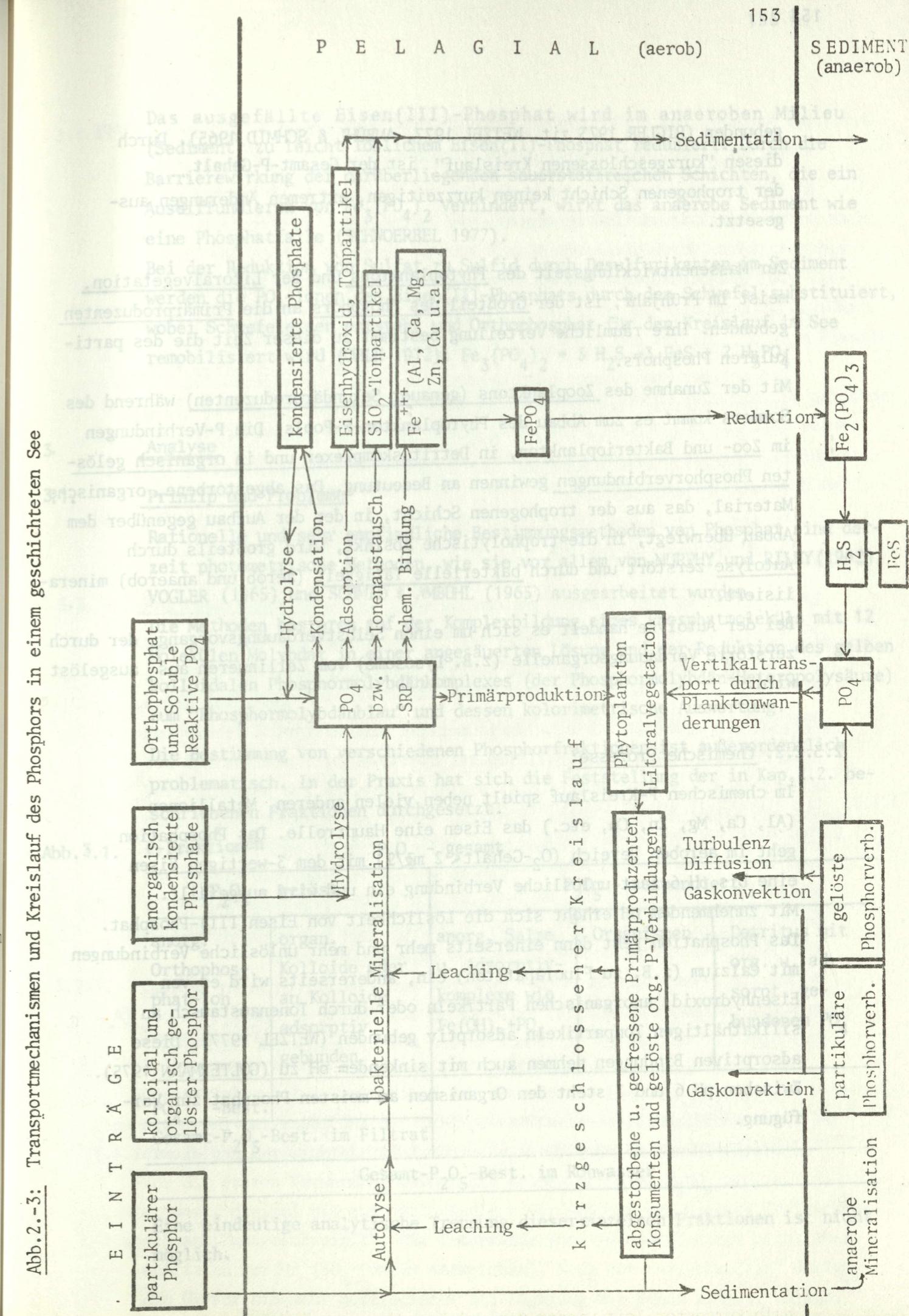
In besonderen Fällen (anaerobes Hypolimnion eutropher Seen) kann die Gaskonvektion einen starken Einstrom von P-Verbindungen aus dem Sediment in die oberen Wasserschichten bewirken. Von Methanbakterien entwickeltes Gas verlässt explosionsartig das Sediment und reißt große Mengen von gelöstem und partikulärem Phosphor mit sich. OHLE 1959 bezeichnet in diesem Zusammenhang die Phosphorakkumulation in den Gewässern keineswegs als einen statischen Zustand der Ausscheidung ins Sediment, sondern als einen höchst dynamischen, durch seinen schnellen und ständigen P-Wechsel zwischen anorganischer und organischer Phase charakteristischen Prozeß.

### P-Kreislauf im See (Beispiel an einem idealisierten, geschichteten See)

#### Biochemische Prozesse:

In der trophogenen Schicht des Epilimnions werden die für Organismen zugänglichen, gelösten Phosphorverbindungen, meist Orthophosphate (siehe auch Kapitel 2.2.1.), von photoautotrophen Produzenten assimiliert.

Die durch Abgabe lebender Organismen, durch Autolyse und bakterielle Tätigkeit frei gewordenen, aufnehmbaren P-Verbindungen, werden meist innerhalb kürzester Zeit wieder von Primärproduzenten und Bakterien organisch



(dorsal) J A I B A J S 9

gebunden (RIGLER 1973 zit. WETZEL 1977, AMBÜHL & SCHMID 1965). Durch diesen "kurzgeschlossenen Kreislauf" ist der Gesamt-P-Gehalt der trophogenen Schicht keinen kurzzeitigen, extremen Änderungen ausgesetzt.

Zur Massenentwicklungszeit des Phytoplanktons und der Litoralvegetation, meist im Frühjahr, ist der Großteil des Phosphors an die Primärproduzenten gebunden. Ihre räumliche Verteilung bestimmt zu dieser Zeit die des partikulären Phosphors.

Mit der Zunahme des Zooplanktons (genauer Sekundärproduzenten) während des Sommers kommt es zum Abbau des Phytoplankton-P-Pools. Die P-Verbindungen im Zoo- und Bakterioplankton, in Detrituskomplexen und in organisch gelösten Phosphorverbindungen gewinnen an Bedeutung. Das abgestorbene, organische Material, das aus der trophogenen Schicht, in der der Aufbau gegenüber dem Abbau überwiegt, in die tropholytische absinkt, wird großteils durch Autolyse zerstört und durch bakterielle Tätigkeit (aerob und anaerob) mineralisiert.

Bei der Autolyse handelt es sich um einen Selbstverdauungsvorgang, der durch zerstörte Verdauungsorganelle (z.B. Lysosome) vom Zellinneren aus ausgelöst wird.

### 2.3.2.2. Chemische Prozesse:

Im chemischen P-Kreislauf spielt neben vielen anderen Metallionen (Al, Ca, Mg, Zn, Cu, etc.) das Eisen eine Hauptrolle. Das Phosphation geht im aeroben Bereich ( $O_2$ -Gehalt < 2 mg/l) mit dem 3-wertigen Eisen eine bis pH 6 fast unlösliche Verbindung ein und wird ausgefällt.

Mit zunehmendem pH erhöht sich die Löslichkeit von Eisen(III)-Phosphat. Das Phosphation geht dann einerseits mehr und mehr unlösliche Verbindungen mit Calcium (z.B. zu Fluorapatiten) ein, andererseits wird es von Eisenhydroxid, anorganischen Partikeln oder durch Ionenaustausch an silikathältigen Tonpartikeln adsorptiv gebunden (WETZEL 1977). Diese adsorptiven Bindungen nehmen auch mit sinkendem pH zu (GOLTERMANN 1975). Zwischen pH 6 und 7 steht den Organismen am meisten Phosphat zur Verfügung.

Das ausgefällte Eisen(III)-Phosphat wird im anaeroben Milieu (Sediment) zu leicht löslichem Eisen(II)-Phosphat reduziert. Durch die Barrierewirkung der darüberliegenden sauerstoffreichen Schichten, die ein Ausdiffundieren von  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  verhindert, wirkt das anaerobe Sediment wie eine Phosphatfalle (SCHNOERBEL 1977).

Bei der Reduktion von Sulfat zu Sulfid durch Desulfurikanten im Sediment werden die  $\text{PO}_4$ -Ionen des Eisen(II)-Phosphats durch den Schwefel substituiert, wobei Schwefeleisen entsteht und Orthophosphat für den Kreislauf im See remobilisiert wird (OHLE 1972):  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{FeS} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$

### 3.

#### Analyse

##### 3.1.

###### Prinzip und Probleme

Rationelle und sehr empfindliche Bestimmungsmethoden von Phosphat sind derzeit photometrische Methoden, wie sie vor allem von MURPHY und RILEY (1962), VOGLER (1965) und SCHMID & AMBÜHL (1965) ausgearbeitet wurden.

Die Methoden basieren auf der Komplexbildung eines Phosphatmoleküls mit 12 Molekülen Molybdat in einer angesäuerten Lösung und der Reduktion des gelben kolloidalen Phosphormolybdänkomplexes (der Phosphormolybdän-Heteropolysäure) zum "Phosphormolybdänblau" und dessen kolorimetrische Auswertung.

Die Bestimmung von verschiedenen Phosphorfraktionen ist außerordentlich problematisch. In der Praxis hat sich die Feststellung der in Kap. 2.2. beschriebenen Fraktionen durchgesetzt.

Abb. 3.1.

P-Fraktionen

$\text{P}_2\text{O}_5$  - gesamt

$\text{P}_2\text{O}_5$ - gelöst		$\text{P}_2\text{O}_5$ - suspendiert		
anorg.	organ.	anorg. Salze	Organismen	Detritus mit org. u. adsorpt. gebundenem $\text{PO}_4$
Orthophosphat-Ion	Kolloide oder an Kolloide adsorptiv gebunden	u. Adsorptiv-komplexe wie $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{PO}_4$		
$\text{PO}_4^{''''}$ - Best.				
Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$ -Best. im Filtrat		Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$ -Best. im Rohwasser		

Eine eindeutige analytische Trennung dieser einzelnen Fraktionen ist nicht möglich.

Schichten werden ( $\text{SO}_3$ -Dämpfe entweichen)! Nach dem "Ausschwefeln" dürfen die Gläser nie mehr angesetzt werden.

3.1.1. Der Nachweis von Orthophosphat (soluble reactive Phosphate = SRP) im Wasser stößt auf erhebliche analytische Schwierigkeiten.

A) Ein unbestimmter Teil der kondensierten Phosphate wird durch die Schwefelsäure des stark angesäuerten Reagenzes zu Orthophosphat hydrolysiert. Durch das notwendige Schwenken (Schütteln) nach der Zugabe der Reagenzien wird die Hydrolyse gesteigert (WERNERT 1972).

B) RIGLER (1964, 1968) konnte durch Versuche mit dem radioaktiven Phosphorisotop  $P^{32}$  mittels Ionenaustauscherchromatographie nachweisen, daß bei der Phosphormolybdänblau-Methode neben Orthophosphat auch andere reaktive Phosphatverbindungen erfaßt werden. Daher ist diese P-Fraktion besser als soluble reactive Phosphate (SRP) zu bezeichnen. Für Routineuntersuchungen ist die Analyse durch Ionenaustauscherchromatographie zu aufwendig.

Es ist nicht auszuschließen, daß das SRP dem für Organismen verfügbaren Phosphat entspricht.

Diese Kriterien machen einen genauen Nachweis von Orthophosphat, wie es unter natürlichen Bedingungen im Gewässer vorliegt, unmöglich. SRP ist daher definiert als der Phosphor, der in einer durch einen Millipore (HA)-Filter filtrierten Probe innerhalb von 5 min. mit dem angesäuerten Molybdadreagenz reagiert (STRICKLAND & PARSONS 1965 zit. CHAMBERLAIN & SHAPIRO).

- 3.1.2. Die eindeutige analytische Trennung der anorganisch kondensierten Phosphate von den organischen ist nur bedingt möglich (VOGLER 1966), zwar werden die anorganischen POP-Bindungen schon durch Kochen mit Schwefelsäure hydrolysiert, während die stärkeren COP-Bindungen nur durch scharfe Oxidation aufgeschlossen werden können, jedoch beeinflussen sich Hydrolyse und oxidativer Aufschluß gegenseitig etwas. Organische P-Verbindungen können außerdem durch Oxidation nicht 100%ig zerstört werden (VOGLER 1966). Im folgend beschriebenen Verfahren werden die anorganischen und organischen P-Verbindungen nebeneinander erfaßt.
- 3.1.3. Schließlich ist auch die Trennung der gelösten und gebundenen P-Fraktionen mittels Filtration durch einen 0.45  $\mu\text{m}$ -Filter nicht eindeutig (siehe 2.2.4.).

- 3.1.4. Schon die zwangsläufige Aufbewahrung der Proben in Flaschen aus Glas oder Plastik von der Probenentnahme bis zur Filtration und Analyse nimmt Einfluß auf den P-Gehalt.

So fanden AMBÜHL und SCHMID (1965) bei Probenhaltung in Glasflaschen nach 24 Stunden einen Phosphor-Verlust bis zu 17% in Polyäthylenflaschen bis zu 53%! Während HERON (HERON 1962 zit. AMBÜHL und SCHMID 1965) den Verlust des Phosphors auf bakterielle Tätigkeit an den Wandungen zurückführt, finden HASSENTEUFEL, JAGITSCH und KOCZY(1963), daß der Phosphor vom Plastik adsorptiv zurückgehalten wird.

Aus diesen Gründen und um allzu großen Umschichtungen zwischen der gelösten und partikulären Phosphorfraktion (z.B. durch Abgabe von in Algen gespeicherten kondensierten Phosphaten, durch Autolyse und bakterielle Mineralisation) zu begegnen, müssen die Proben so schnell wie möglich, nach der Probenentnahme, filtriert und analysiert werden.

VOGLER (1965) empfiehlt daher eine Filtration noch am Entnahmestandort.

### 3.2. Analysenvorschrift

Die folgende Analysenvorschrift ist eine auf Grund eigener Erfahrungen modifizierte und rationalisierte Version der bereits bestehenden photometrischen Methoden.

Bei dieser äußerst heiklen Bestimmungsmethode zum Nachweis des Phosphors als Spurenelement in Gewässern ist peinliche Sauberkeit Voraussetzung.

Verschmutzung des Analyseninventars (z.B. durch Niesen, Fingerabdrücke oder Zigarettenasche) hat unter Umständen starke Verfälschungen des Ergebnisses zur Folge. Eine pedantische Sauberkeit und Präzision soll gerade bei dieser Analyse zur Routine werden.

Durch die Rationalisierung des Verfahrens wird es möglich 50 und mehr Proben an einem Tag innerhalb normaler Arbeitszeiten zu bewältigen.

#### 3.2.1. Geräte

- A) 250 ml Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer-Glas mit Glashütchen<sup>1)</sup> (umgestülpte Bechergläser)

- Kolben nummerieren, auf 0,1 g genau wiegen
- Gewicht plus 102 g (entspricht dem Gewicht von 100 ml a. dest. einschließlich von 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und der zur Neutralisation erforderlichen NaOH) auf dem Kolben gut sichtbar einätzen oder mit Bleistift daraufschreiben.
- Vor der ersten Verwendung werden die Kolben mit 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und ca. 200 ml a. dest. dreimal bis zur vollständigen Verdampfung des Wassers im Trockenschrank "ausgeschwefelt". Die Temperatur von 170°C darf dabei nicht überschritten werden (SO<sub>3</sub>-Dämpfe entweichen)! Nach dem "Ausschwefeln" dürfen die Gläser nie mehr austrocknen! Bei Lagerung mit etwas a.dest. füllen.<sup>3)</sup>

- B) 100 ml Mensur (Pipette) zum Abmessen der Probe
- C) Dispensor für  $H_2SO_4$   
absolut säurebeständig, auf 1 ml eichen
- D) automatische 1 ml-Pipette (z.B. Oxfordpipette)

Zum Einpipettieren von 1 ml Wasserstoffperoxid in die Probe. Die Pipette wird immer senkrecht gehalten und abgestellt (Pipettenständer). Während des Gebrauches nie hinlegen.<sup>4)</sup>

Die Pipette kann auch für die Zugabe von Standardmengen verwendet werden.

- E) Zwei Stück 50 ml-Meßbecher
- Zum Herausschütten des für den Probengang benötigten Wasserstoffperoxids
  - Zum Herausschütten der notwendigen Standardmengen.
- F) 1000 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben zum Anrichten einer 20%igen NaOH und ein Uhrgläschen oder Petrischale<sup>1)</sup> zum Abdecken
- G) Dispensor für NaOH  
wird so eingestellt, daß 1 ml  $H_2SO_4$  des Schwefelsäurepipettors neutralisiert werden (ca. 6,9 ml 20%ige NaOH, Überprüfung mit Indikator 4-nitrophenol)
- H) 250 ml-Erlenmeyer-Kolben zum Anrichten einer 10%igen Ascorbinsäurelösung und Uhrgläschen oder Petrischale zum Abdecken<sup>1)</sup>
- I) Dispensor für 1 ml Ascorbinsäure  
mit dem Reagenzzubereitungsdatum versehen, ca. 1 Woche haltbar.
- J) Dispensor für 4 ml Molybdat-Reagenz, säurebeständig, wenn möglich dunkles Glas. Diese Lösung kann darin aufbewahrt werden.

- K) Zwei Stück 100-ml-Tropfflächchen
- für 4-nitrophenol-Indikator
  - für 25%ige  $H_2SO_4$  zum Rücktitrieren

- L) 100-ml-Dispensor (Citopipette) für Zugabe von a.dest.<sup>5)</sup>
- M) einige Spritzflaschen für a. dest.

N) Für die Zubereitung von 5 l Molybdad-Reagenz:

- a) 1000 ml Meßzylinder für Zugabe von  $H_2SO_4$  und a. dest.
- b) 5000 ml Meßkolben für Reagenz-Lösung
- c) 1000 ml Meßkolben für Ammoniummolybdad
- d) 2 Stück 500 ml-Meßkolben für Kaliumantimonyltartrat und Amidosulfonsäure
- e) dunkle Flaschen zur Aufbewahrung der Lösung

Die Meßkolben beschriften (wasserfest)

O) Für die Zubereitung von Stammlösung und Standards:

- a) 2 Stück 1000 ml Meßkolben für Stammlösung und Vergleichslösung I
- b) 100 ml Meßkolben für Vergleichslösung II

Die Meßkolben beschriften (wasserfest)

Alle aufgezählten Geräte außer der automatischen Pipette (siehe D) dürfen nur für die P-Analyse verwendet werden.

Das gesamte Glasinventar außer die Dispensoren für  $H_2SO_4$ , Ascorbinsäure und Molybdad-Reagenz (diese Lösungen verbleiben in ihren Dispensorflaschen) nach der Analyse zwei- bis dreimal mit a.dest. spülen und mit etwas a.dest. füllen.

Geräte staubfrei aufbewahren!

### 3.2.2. Reagenzien

A) Destilliertes Wasser

Es eignet sich nur a.dest. bester Qualität, um stabile Blind- und Standardwerte zu erhalten<sup>6)</sup>.

B)  $H_2SO_4$  konzentriert (M.Art. 731 p.a.) für Hydrolyse

C) Wasserstoffperoxid (M.Art. 7209 p.a.) zum Aufschluß  
kühl und dunkel lagern

D) NaOH-Plätzchen (M.Art. 6489 p.a.)

100 g NaOH mit a.dest. auf 500 g auffüllen

Diese 20%ige Lösung wird immer frisch im dafür bestimmten 1000 ml-Erlenmeyer-Weithalskolben angerichtet.

Die Lösung kann auch in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt werden (VOGLER 1966)

E) Ascorbinsäure (M.Art. 127 p.a.) (Diskussion anderer Reduktionsmittel siehe 3.5.1.)

10 g Ascorbinsäure mit a.dest. auf 100 ml auffüllen.

Diese 10%ige Lösung ist im Kühlschrank ca. 1 Woche haltbar

Die Plättchen bleiben bis zum Schluß der Analyse im Trockenschrank auf den Kelben und werden nur für die

F) 4-nitrophenol (M. Art. 6798) Indikator

Etwa 0.2%ige Lösung zur Überprüfung des pH-Wertes nach der Neutralisation

G) Molybdad-Schwefelsäurereagens

(in Klammern Angaben in ml für 5000 ml-Meßkolben)

144 (720) ml  $H_2SO_4$  konzentriert p.a. in 300 (1500) ml bidestilliertes Wasser geben.

Nach Abkühlen auf 20°C mit folgenden Reagenzien nacheinander versetzen:

- Lösung von 10 (50) g Amidosulfonsäure<sup>7)</sup> (M.Art.103 p.a.) auf 100 (500) ml a.dest. auffüllen
- Lösung von 12,5 (62,5) g Ammoniummolybdad ( $NH_4$ )<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (M.Art.1182 p.a.) auf 200 (1000) ml a.dest. auffüllen
- Lösung von 342,5 (1712,5) mg Kaliumantimonyltartrat<sup>8)</sup> (Kaliumantimoxidtartrat) (M.Art.8092 reinst) auf 100 (500) ml a.dest. auffüllen.

Nach dem Temperieren des Reagenzmischungsmisches mit a.dest. auf 1000(5000)ml auffüllen  
Aufbewahrung des Reagenzes unter Lichtabschluß in einer braunen Flasche<sup>9)</sup>

Die Lösung ist 1 bis 1 1/2 Jahre haltbar.

H) Standardlösungen (nach AMBÜHL und SCHMID, 1965)

- Stammlösung: Kaliumdihydrogenphosphat (M.Art. 4873 p.a.) in Vakuumexsikkator oder 2 Stunden im Trockenschrank bei 105°C trocknen.  
4,393 g davon in 1000 ml-Meßkolben mit bidestilliertem Wasser auflösen  
1 ml konzentrierte  $H_2SO_4$  dazugeben und mit a. dest. auf 1000 ml-Marke auffüllen. 1 ml dieser Lösung enthält 1 mg Phosphor.
- Vergleichslösung I: 10 ml Stammlösung werden im Meßkolben auf 1000 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung enthält 10 µg Phosphor.
- Vergleichslösung II: 10 ml der Vergleichslösung I werden im Meßkolben auf 100 ml verdünnt. 1 ml dieser Lösung enthält 1 µg Phosphor

- Die Stammlösung und Vergleichslösung I sind bei Aufbewahrung im Kühlschrank in einer Jenaer Glasflasche praktisch unbegrenzt haltbar.

- Die Vergleichslösung II sollte immer frisch angesetzt werden.

3.2.3. Ausführung der Analyse

Für die Analyse teilen sich die in Gewässern vorkommenden Phosphorgruppen in folgende Fraktionen auf:

a) Gesamtphosphor im Rohwasser (3.2.3.2.)

Entspricht der Summe aller gelösten und suspendierten P-Verbindungen

b) Gesamtphosphor im Filtrat (3.2.3.3.)

Entspricht der Summe aller gelösten P-Verbindungen: Orthophosphat, anorganisch kondensierte Phosphate (POP-Bindungen) und organisch gelöste Phosphate (COP-Bindungen)

c) Partikulärer Phosphor (3.2.3.4.)

Ergibt sich aus der Differenz der beiden erstgenannten P-Fraktionen oder der Bestimmung des partikulären Phosphors auf dem Filter.

d) Gelöstes Orthophosphat im Filtrat (3.2.3.5.)

### 3.2.3.1. Filtration

Wegen der in 3.1.4 aufgezeigten Probleme sind die Proben möglichst schnell zu filtrieren und zu analysieren.

Bei Verwendung von gemuffelten und mit a.dest. vorgeswischten Glasfaserfiltern (WHATMAN GF/C Ø 2,4 cm) kann der partikuläre Phosphor direkt vom Filter bestimmt werden. Der in den Filtern festgestellte Gesamtphosphorgehalt von maximal 2,8 µg P spielt durch Erfassung größerer Probenmengen (500 - 1000 ml) keine Rolle mehr. (siehe 3.4).

### 3.2.3.2. Bestimmung des Gesamtphosphors im Rohwasser

A) Abfüllen der Proben

- a) Erlenmeyer-Kolben 3 x mit a.dest. ausspülen, mit den gut gereinigten Glashütchen abdecken. 10)
- b) 100 ml Probenwasser einfüllen (Probenflasche schütteln!)
  - 100 ml-Mensur (oder Pipette) jeweils mit der zu messenden Probe vorspülen. Wenn sehr starke Schwankungen unter den einzelnen Proben zu erwarten sind, Meßzylinder außerdem noch mit a.dest. vorspülen. (Spritzflasche)
  - Die Außenwände der Mensur immer trocken halten! Durch Fingerabdrücke kann sonst verschmutztes Wasser beim Einmessen der Probe in den Kolben gelangen!
  - Proben mit starkem P-Gehalt verdünnen!
  - Mindestens 4 Blindwerte und 2 Standards im zu erwartenden Bereich anfertigen.
  - Blindwerte: leere Kolben wie Kolben mit Probenwasser behandeln.
  - Standard: leere Kolben mit erforderlicher Standardmenge versetzen und wie Blindwerte weiterbehandeln.
  - Zur Kontrolle einige Doppelproben ansetzen.
  - Nach dem Befüllen jeweiligen Kolben sofort mit Glashütchen abdecken: Die Glashütchen bleiben bis zum Schluß der Analyse, auch im Trockenschrank, auf den Kolben und werden nur für die Reagenzienzugabe kurz abgenommen.

-Wiederum 4 Stunden bei 170°C trocknen. In dieser Zeit verdampft das 30%ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

(Bei der lebhaften Oxidation werden die starken C-O-P-Verbindungen aufgeschlossen)

11)

c) zweite Hydrolyse (siehe Störungen, 3.3.7.)

-Nach dem Abkühlen der das gesamte Phosphat enthaltenden Schwefelsäure Kolben mit etwa 25 ml a.dest. auffüllen<sup>10)</sup> (mit Cito-pipette).

-Wiederum bei 170°C eine Stunde in Trockenschrank stellen, Spuren von zurückgebliebenem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verflüchtigen sich, kondensierte Phosphate werden hydrolysiert.

B) Aufschluß (Diskussion siehe 3.5.3.)

a) erste Hydrolyse

-In alle Proben 1 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einpipettieren<sup>10)</sup> Dispensor einige Male vorspülen)

-Anschließend bei 170°C über Nacht (mindestens 10 Stunden) in Trockenschrank stellen

(Aufschluß anorg. kondensierter Phosphate, P-O-P-Verbindungen)

b) Wasserstoffperoxid-Aufschluß:

-Am darauffolgenden Tag Probe mit 1 ml Wasserstoffperoxid versetzen<sup>10)</sup> (Oxford-Pipette)

Der gesamte Phosphor liegt jetzt als ortho-P (SRP) vor. Nur so kann er mit dem Molybdad-Reagenz zum Phosphormolybdänblau-Komplex reagieren.

d) Mit Citopipette mit etwa 70 ml a. dest. auffüllen.

C) Neutralisation

a) Die ausgekühlten Proben mit 20%iger NaOH neutralisieren<sup>10)</sup> mittels auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgestimmten NaOH-Dispensor - siehe Geräte G))<sup>12)</sup>. Dispensor mehrmals mit der NaOH-Lösung vorspülen!

b) Mit 1 - 2 Tropfen Indikator (4-nitrophenol) 2 bis 3 Proben kontrollieren, wenn nötig, mit 25%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in Tropfflasche) oder NaOH aus Dispensor korrigieren. (siehe 3.4.1.)

c) Nach der Neutralisation Proben auf Standwaage auf das am Glas angegebene Gewicht mit a. dest. auffüllen<sup>13)</sup>. (Siehe 3.4.2.)

#### D) Reagenzienzugabe

Nach dem Auffüllen auf 100 ml werden in jede Probe 1 ml 10 %ige Ascorbinsäure-Lösung und 4 ml Molybdad-Reagenz einpipettiert.<sup>10)</sup>

Die Reihenfolge der Zugabe der Lösungen spielt dabei keine Rolle, doch sollte das Glas nach der Zugabe jedes Reagenzes gut geschwenkt werden.

Die Farbreaktion ist nach etwa 5-10 Minuten abgeschlossen.

Nach 10 min erfolgt auch die photometrische Messung.

Die Messdauer eines Probenganges von 30 min sollte nicht überschritten werden.

#### 3.2.3.3. Gesamtphosphor im Filtrat

100 ml des Filtrats werden gleich behandelt wie 3.2.3.2.

#### 3.2.3.4. Partikulärer Phosphor

A) Differenz-Verfahren: Die Differenz zwischen dem Gesamtphosphor im Rohwasser und dem Gesamtphosphor im Filtrat ergibt die Fraktion des partikulären P.

B) Direkte Bestimmung vom Filter (siehe 3.2.3.1.:Filtration)

Der Filter wird sofort mit einer gereinigten Pinzette in den Erlenmeyer-Kolben befördert und dann wie der Gesamtphosphor im Filtrat (3.2.3.2 ab "B" "Aufschluß" behandelt.

#### 3.2.3.5. Gelöstes Orthophosphat (bzw. SRP) im Filtrat

100 ml Filtrat mit Zimmertemperatur werden sofort mit dem Molybdad-Reagenz versetzt (siehe 3.2.3.2.,A,D).

5 Minuten nach Reagenzzugabe messen (siehe 3.1.1.).

#### 3.2.3.6. Photometrische Messung <sup>14)</sup>

Die Absorptionsmaxima des P-Molybdänblaukomplexes liegen bei 885 nm und bei 700 nm mit etwa einem Drittel Verlust an Empfindlichkeit gegenüber 885 nm.

Für eine rationelle Bewältigung von großen Probenmengen eignen sich nur Durchflußküvetten. Für die Phosphorbestimmung im Bereich von 0 - 300 µg genügt eine 50 mm-Küvette, wenn bei 885 nm gemessen werden kann.

Im Bereich von 0 - 10 µg P/1 kann durch Verwendung von längeren Küvetten oder durch Verwendung der gestreckten Extinktionsskala die Empfindlichkeit gesteigert werden.

Aus diesen Gründen kann auch die geringe Abweichung der Linearität von der Linearität im Bereich von 0 - 30 für verantwortet werden.

Es wurde beobachtet, daß nach Messungen von hohen Konzentrationen die Extinktion erst nach längerem Spülen mit a.dest. auf Null gebracht werden kann. Um diesen allerdings sehr kleinen Einfluß auf die Proben zu verhindern, wird empfohlen, nach den Blindwerten die Proben von der vermutlich geringsten zur höchsten Konzentration zu messen.

Bei der Messung des partikulären Phosphors vom Filter wird zwischen Ansaugrohr und Verbindungsschlauch zur Küvette ein Filtrationsgerät (Syringe Filter Holders, Ø 2,5 cm SARTORIUS) mit einem WHATMAN GF/C -Glasfiberfilter (wie auch zur Filtration von Proben verwendet) eingesetzt. Dadurch wird verhindert, daß suspendierte Teilchen des aufgeschlossenen Filters in die Küvette gelangen und die Messung stören. (Siehe 3.4.3.)

### 3.2.3.7. Nach der Analyse

Die Erlenmeyer-Kolben dreimal mit a.dest. ausspülen, mit etwa 100 ml a.dest. anfüllen und wieder mit den gut gespülten Glashütchen abdecken.

Nie austrocknen lassen, staubfrei lagern.

(Aufschluß anorg. kondensierter Phosphate aus Kombinationen)

### 3.2.4. Berechnung der Ergebnisse

3.2.4.1. Für die Ermittlung der Eichkurve wurden mehrere Standardreihen mit 0,5; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25, 27, 30, 50, 100, 150, 200, 250 und 300 ug PO<sub>4</sub>-P/1 angesetzt und mit einer 50 mm-Küvette gemessen.

Alle Standards wurden mit 100 ml a.dest. versetzt und nach 3.2.3.2.

("Bestimmung des Gesamtphosphors im Rohwasser") behandelt. Damit wurden auch Fehlerquellen des Analysenverfahrens bei der Kurvenerstellung miteinbezogen.<sup>16)</sup>

Bei Erfüllung des Beer-Lambert'schen Gesetzes gilt:

$$C = (E - E_0) f$$

C = Konzentration

E = Extinktion (angegeben in Extinktionseinheiten x 1000)

E<sub>0</sub> = Extinktion des Blindwertes

f = Extinktionsfaktor

Die durch Variationsanalysen ermittelten Eichgeraden:

$$0 - 10 \mu\text{g} : C = (E-E_0)(0,269 \pm 0,024) \quad (n = 32)$$

$$0 - 30 \mu\text{g} : C = (E-E_0)(0,273 \pm 0,005) \quad (n = 56)$$

$$30-300 \mu\text{g} : C = (E-E_0)(0,283 \pm 0,001) \quad (n = 23)$$

Die Abweichungen ( $\pm$ -Werte) von f bzw. vom y-Achsenabschnitt geben die Standardfehler der entsprechenden Regressionskoeffizienten an.

Die relative Standardabweichung der "Nettoextinktionen" ( $E-E_0$ ) betragen

bei:  $2 \mu\text{g}/1^x \pm 0,1$   $20 \mu\text{g}/1 \pm 0,3$

~~Bei Verwendung von 10 g/l und ständiger Stabilisierung~~  $4 \mu\text{g}/1^x \pm 0,1$   $30 \mu\text{g}/1 \pm 0,4$

$6 \mu\text{g}/1^x \pm 0,2$   $50 \mu\text{g}/1 \pm 0,2$

~~Bei Verwendung von 10 g/l und ständiger Stabilisierung~~  $10 \mu\text{g}/1^x \pm 0,3$   $100 \mu\text{g}/1 \pm 0,2$

$16 \mu\text{g}/1 \pm 0,1$   $300 \mu\text{g}/1 \pm 1,2$

~~Höher als~~  $x$  gemessen mit gestreckter Extinktionsskala

bedingt seit f = 1,35 eine Standardabweichung von  $\pm 0,3$  für  $E-E_0$

Die große Reproduzierbarkeit der Werte auch im Bereich von 0 - 10  $\mu\text{g P}/1$  und die relativ hohen Standardfehler des Faktors in diesem Bereich deuten darauf hin, daß hier die Eichkurve nicht ganz linear, sondern etwas geschwungen ist. Nimmt man eine Standardabweichung von  $\pm 0,3 \mu\text{g}$  bei 10  $\mu\text{g P}/1$  als gesichert an, so würde sich bei doppelter Analyse ein Vertrauensbereich ( $s = 0,95\%$ ) von  $\pm 0,4$  errechnen (KÜSTER-THIEL-FISCHBECK, 1972). Das bedeutet eine Streuung des P-Gehaltes von etwa  $\pm 4\%$ .

Eine Angabe von Kommastellen ist in der Praxis aus folgenden Gründen kaum sinnvoll: 17)

- a) Man ist meist auf eine einzelne Analyse einer Probe angewiesen
- b) Durch Lagerung und Filtration werden Veränderungen in der Probe bewirkt (siehe 3.1.)
- c) Die Streckung einer Extinktionsskala ist nur begrenzt möglich, und die Verwendung einer 100 mm-Küvette bedeutet nur eine Verdoppelung der Extinktion.

Aus diesen Gründen kann auch die geringe Abweichung der Eichkurve von der Linearität im Bereich von 0 - 30  $\mu\text{g}$  vernachlässigt werden.

### 3.3. Störungen der Analyse

Das Silikation verursacht in höheren Konzentrationen eine Erhöhung der Extinktion. Da sich die Entwicklung des Farbkomplexes durch das Silikat wesentlich langsamer vollzieht als die des Phosphors, kann die Störung auf ein Minimum gebracht werden, wenn man 10 Minuten nach der Zugabe der Reagenzien mißt. Ein Silikatgehalt bis 2,5 mg/1 kann toleriert werden.

Höhere Konzentrationen werden mit den aus der Tabelle ersichtlichen  $\mu\text{g P/1}$  korrigiert.

Tabelle 3.3.-1. Störung der P-Analyse durch  $\text{SiO}_2$ , 20 Minuten nach Reagenzienzugabe

$\text{SiO}_2$ -Gehalt (mg/1)	2,5	5	7,5	10	15
Störung (in $\mu\text{g P/1}$ )	0,2	0,6	1,0	1,3	1,8

Nach 60 Minuten ist mit etwa dem doppelten, nach 100 Minuten mit dem 3-fachen Fehler zu rechnen.

<sup>18)</sup> Arsenat-Ionen bilden einen ähnlichen Farbkomplex wie das Phosphat. Die Entwicklungszeit dieses Farbkomplexes ist ziemlich langsam, doch steigt er mit zunehmendem Phosphorgehalt.  
Die Störung wird beseitigt, indem das Arsenation mit Thiosulfat zu Arsenit reduziert wird. <sup>18)</sup>

<sup>18)</sup> Sulfid-Konzentrationen bis 2 mg/1 können toleriert werden.  
Höhere Konzentrationen werden durch Einleiten von Stickstoffgas in die angesäuerte Probe beseitigt. <sup>18)</sup>

<sup>18)</sup> Fluorid-Konzentrationen bis 30 mg haben keinen Einfluß auf die Messung.  
Höhere Konzentrationen hemmen die Farbbildung.  
Bei 200 mg/1 bleibt die Farbbildung vollständig aus. <sup>18)</sup>

<sup>18)</sup> Der Einfluß von Natriumchlorid wurde bis zur einer Konzentration von 40 g/1 untersucht. Das entspricht einer Chloridkonzentration von ca. 24% (Meerwasser hat eine  $\text{Cl}^-$ -Konzentration von 19%).  
Störungen konnten nicht beobachtet werden.

<sup>18)</sup> Schwermetalle:  
Eisen erhöht die Farbintensität, aber sein Einfluß ist kleiner als 5% bis zu einer Konzentration von 20 mg/1.

Die durch Vanadat bedingte Steigerung der Farbintensität ist linear.

Die Erhöhung beträgt 5% bis zu einer Konzentration von 10 mg/l Vanadat.

Chrom (III) und (IV) bis zu einer Konzentration von 10 mg stört nicht, aber Mengen von 50 mg/l setzen die Farbintensität um etwa 5% herab. Konzentrationen bis zu 10 mg Cu/1 stören die P-Analyse nicht.<sup>18)</sup>

SO<sub>3</sub>-Dämpfe durch zu hohe Aufschlußtemperaturen reißen unbestimmte Mengen von Phosphat mit sich.

Ungenügende oder fehlende Hydrolyse der während des oxidativen Aufschlusses gebildeten kondensierten Phosphate und mangelhafte Zerstörung von  $H_2O_2$ -Resten bei der zweiten Hydrolyse, die die Entwicklung des Molybdänblau-Komplexes hemmen, bezeichnet VOGLER (1966) als bedeutende Fehlerquellen.

Bei Verwendung von schlechtem Deionat kommt es zu hohen Blindwerten und ständig steigenden Konzentrationen.

Hohe Blindwerte können auch durch alte NaOH-Lösungen aus Glasbehältern bedingt sein (Polyäthylenflaschen verwenden).

### 3.4. Tests zur Absicherung der in 3.2. beschriebenen Modifikationen

#### 3.4.1. Abhängigkeit der Farbkomplexbildung vom pH-Wert (siehe 3.2.3.2.C, Neutralisation)

Die Neutralisation mittels zwei aufeinander abgestimmter Dispensoren mit  $H_2SO_4$  bzw. NaOH ist nicht immer ganz exakt:

- da Proben naturgemäß verschiedene pH-Werte haben,
- da die eingestellten Volumina der Dispensoren nicht immer 100%ig reproduzierbar sind.

Es wurden Fehler von  $\pm 4$  Tropfen 20%iger NaOH bzw. 25%iger  $H_2SO_4$  beobachtet.

In Hinblick darauf wurde der Einfluß dieser pH-Schwankungen auf die Farbentwicklung bei verschiedenen hohen P-Konzentrationen überprüft.

Es fiel auf, daß mit steigendem pH-Wert die Extinktion leicht anstieg und mit sinkendem pH leicht abnahm.

Tab. 3.4.1.

$PO_4$ -P/1 $\mu g/1$	mit	0	2	4	6	8	10	Tropfen 20%iger NaOH übertitriert.
0		.0	0	0	0	0	0	
5		0	+1	+1	+1	+2	+2	
10		0	0	0	+1	+1	+1	
20		0	+1	+1	+1	+1	+2	
30		0	0	0	+1	+1	+1	
50		0	0	+1	0	+2	+3	

$PO_4$ -P $\mu g/1$	mit	0	2	4	6	8	10	Tropfen 25%iger $H_2SO_4$ rücktitriert.
0		0	0	0	0	-1	-1	
5		0	0	0	0	-1	-2	
10		0	0	0	0	0	-1	
20		0	0	0	0	-1	-1	
30		0	0	-1	-1	-1	-1	
50		0	0	-2	-4	-3	-5	

Mit steigender  $PO_4$ -Konzentration nimmt der Fehler zu, doch kann er toleriert werden, solange der Neutralisationsfehler  $\pm 4$  Tropfen nicht übersteigt.

Störungen konnten nicht beobachtet werden.

3.4.2. In der vorliegenden Analysenvorschrift ist ein neues Verfahren zum Wiederauffüllen auf das ursprüngliche Probenvolumen (100 ml) nach der zweiten Hydrolyse beschrieben.

Nachdem die Proben, die dabei mit 20 ml a.dest. im Trockenschrank erhitzt werden, unterschiedlich abdampfen, bedeutet das Wiederauffüllen auf 100 ml mit einem Meßkolben oder Meßzylinder einen großen zeitlichen Aufwand.

Zusätzliche Fehlermöglichkeiten durch Ungenauigkeit und Verschmutzung (Wassertropfen, die von den Außenwänden des Meßzylinders (-Kolbens) in die Probe gelangen) sind gegeben.

Wesentlich einfacher ist es, wenn auf den nummerierten Erlenmeyer-Kolben sein Eigengewicht plus 102 mg (entspricht 100 ml a.dest. einschließlich 1 ml  $H_2SO_4$  und der zur Neutralisation erforderlichen NaOH) geschrieben wird.

Nach der zweiten Hydrolyse wird den Proben, unter Verwendung einer Cитопипетте, soviel a.dest. beigegeben, daß nach der Neutralisation mit etwa 7 ml 20%iger NaOH, das auf den Kolben geschriebene Gewicht nicht ganz erreicht wird. Auf einer Standwaage wird das noch fehlende a.dest. aus einer Spritzflasche dazugegeben. Der Fehler kann dabei unter  $\pm 0,2$  g gehalten werden.<sup>11)</sup>

Beim Vergleich beider Methoden konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden, doch zeigten Parallelproben der beschriebenen Methode stabilere Werte.

3.4.3. Die direkte Bestimmung des partikulären Phosphors auf dem Filter (siehe 3.2.3.6.) wurde auf bestimmte Fehlermöglichkeiten überprüft.

A) P-Gehalt der gemuffelten, vorgewaschenen Filter:

28 Glasfiberfilter (WHATMAN GF/C Glasfiberfilter, Ø 2,4 cm) wurden bei bekannten, vorgegebenen Phosphormengen und bei Blindwerten auf ihren P-Gehalt überprüft. Durchschnittlich enthielten sie zwischen 1 und 2 µg P, 3 µg P wurden nie erreicht. Da große Probenmengen filtriert werden können, fällt dieser Fehler kaum ins Gewicht; das Ergebnis ist auch statistisch besser abgesichert als das der Differenzmethode.

B) Verlust von Phosphat in Proben durch Adsorption oder Ionenaustausch von Phosphat an Partikeln des aufgeschlossenen Filters konnte nicht festgestellt werden.

Die durch solche Partikel bedingte Trübung stört eine photometrische Messung erheblich. Das Absitzenlassen oder sogar Zentrifugieren zur Beseitigung der Trübung und das anschließende vorsichtige Abheben des klaren Wassers ist umständlich und ungenau.

Am besten verwendet man dazu ein Durchfluß-Filtrationsgerät (Syringe Filter Holders, Ø 2,5 cm, SARTORIUS) mit einem WHATMAN GF/C (oder GF/F-) Glas-fiberfilter, der auch zur Filtration der Proben eingesetzt wird.

Dieses Gerät befindet sich zwischen Ansaugrohr und Verbindungsschlauch zur Küvette (siehe Abb. 3.4.3.). Es ist darauf zu achten, daß beim Probenwechsel keine Luft eingesaugt wird, doch beeinträchtigen gelegentlich auftretende Luftblasen, die nicht immer gänzlich aus dem Filtergerät entfernt werden können, bei Verwendung einer gut ausgeführten Durchflußküvette, die Messung nicht.

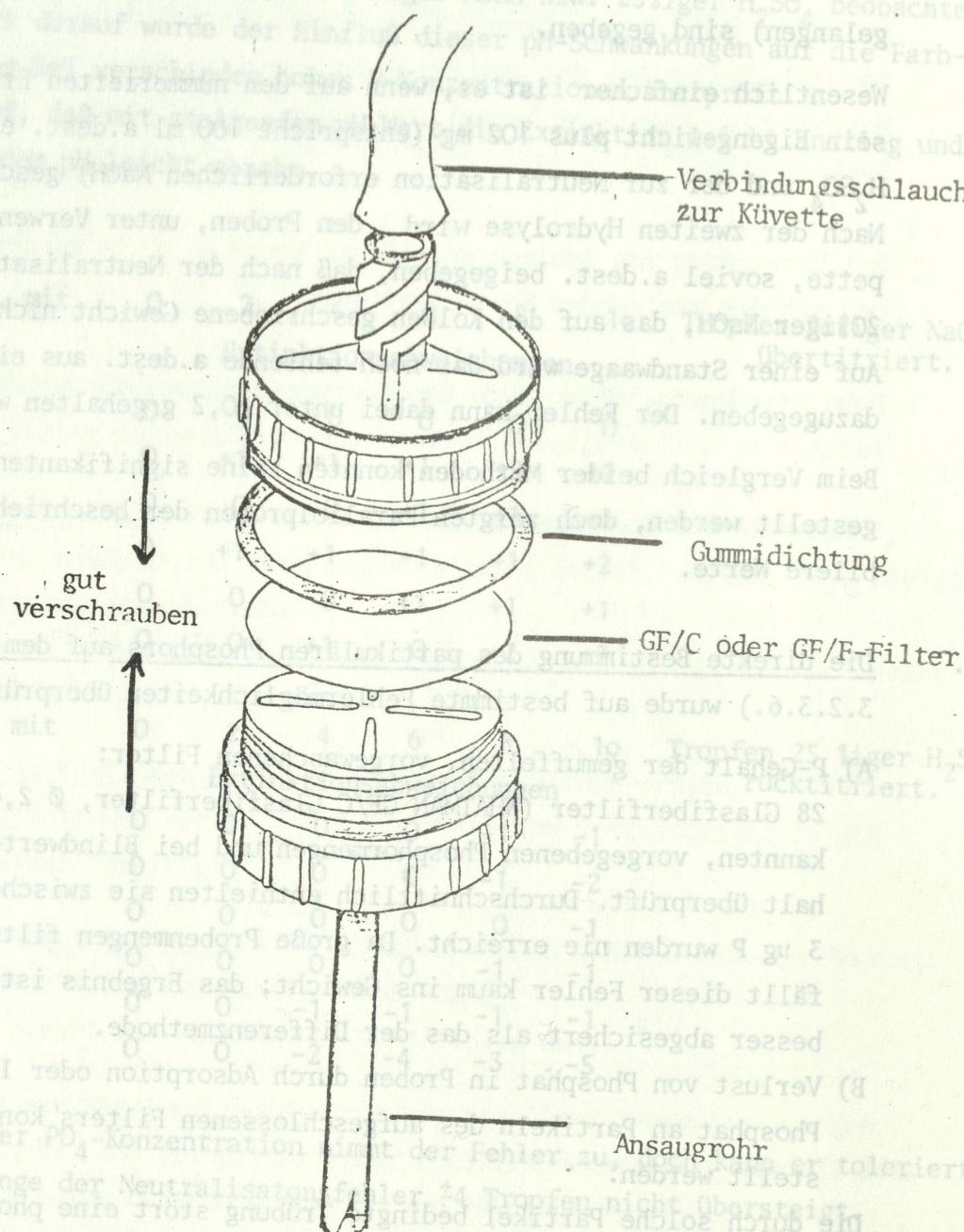


Abb. 3.4.3.: Filtergerät für Durchflußphotometrie von Lösungen mit störenden partikulären Rückständen

### 3.5. Diskussion anderer Analysenmethoden

#### 3.5.1. Reduktionsmittel

A) Ascorbinsäure als Reduktionsmittel in der Modifikation von MURPHY & RILEY (1962) hat sich allgemein als Standardmethode durchgesetzt. Zwar kommt es bei dieser Methode zu einer geringeren Blaufärbung gegenüber anderen Reduktionsmitteln, doch ist sie in Bezug auf Stabilität, Schnelligkeit und Einfachheit allen anderen weit überlegen (STRICKLAND & PARSONS, 1965 zit. BACHINGER, 1975).

- B) Verfahren, welche Zinn als Reduktionsmittel ( $\text{SnCl}_2$ , Sn-Lösungen) verwenden, liefern zwar sehr große Extinktionen pro Phosphatmengeneinheit, haben aber den Nachteil zahlreicher Fehlermöglichkeiten:
- Das Extinktionsmaximum wird umso später erreicht, je niedriger die Phosphatkonzentration ist und wird umso schneller erreicht, je höher die P-Konzentration ist.
  - Geringe Mengen von  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ , Chinonen und chinoiden Körpern können zu Störungen führen (VOGLER 1965).
  - Die Intensität der Blaufärbung ist von der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit abhängig, was eine genaue Kontrolle der Reaktionsbedingungen erforderlich macht (ALLEN & KRAMER, 1972 zit. BACHINGER, 1975).

#### 3.5.3. Hydrolyse und Aufschluß

A) OHLE (1936) zit. BACHINGER 1975) hydrolysiert in seiner Gesamtphosphor-Analyse mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und verdampft die Wasserprobe in einem Kjeldahl-Kolben bis zum Auftreten von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird abermals erhitzt und anschließend mit Ammoniak auf pH7 neutralisiert.

B) BÖTTCHER (1961, zit. BACHINGER 1975) schließt mit  $\text{HClO}_4$  auf und BURTON & RILEY (1956 zit. BACHINGER 1975) verwenden zusätzlich noch  $\text{HNO}_3$  als Aufschlußmittel.

C) SCHMID & AMBÜHL (1965) beobachteten in dem von OHLE 1936 ausgearbeiteten Verfahren, daß mit den  $\text{SO}_3$ -Dämpfen, je nach Dauer und Temperatur des Aufschlusses, unkontrollierbare Mengen von P verloren gehen. Sie verwenden einen mit einem elektrischen Thermometer geeichten Infrarotbrenner.

D) Aufschluß mit Kaliumperoxodisulfat (Naßaufschluß)  
Die Probe wird nach der Hydrolyse durch Autoklavierung mit einer Kaliumperoxodisulfat-Lösung versetzt und wieder autoklaviert. Nach dem Abkühlen versetzt man die Probe mit dem Molybdat- und Reduktionsreagenz (die Reagenzien dieser Methode entsprechen nicht den im vorliegenden Verfahren verwendeten Reagenzien). (ISO 1978).

### 3.5.4. Trennung der anorganisch kondensierten Phosphate von den organisch gelösten

- A) Für die Bestimmung der anorganisch kondensierten Phosphate werden die Proben mit  $H_2SO_4$  versetzt und dann genau 45 Minuten auf 95°C erhitzt. Dadurch werden 98% der kondensierten Phosphate hydrolysiert (VOGLER 1966)
- B) VOGLER (1970) entwickelt aufgrund der photolytischen Spaltung von COP-Verbindungen in Gegenwart von  $H_2O_2$  durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein exaktes Verfahren zur getrennten, quantitativen Bestimmung von gelösten Orthophosphatsäureestern (COP-Phosphat) von den anorganisch kondensierten Phosphaten (POP-Phosphat). Dieses Verfahren dient zur summarischen Bestimmung der kondensierten Phosphate in Zellen und Geweben.

Extraktionsmethoden in ihren bekannten Modifikationen von PROCTOR & HOOD (1954 zit. BACHINGER 1975, GING 1956) beruhen auf der Extraktion des Phosphorfarbkomplexes in Alkohol (Isobutanol, Benzol+Isobutanol, n-Hexanol u.a.).

Obwohl die Empfindlichkeit dadurch noch gesteigert werden kann und Störungen anderer Elemente weitgehend ausgeschaltet werden können, ist der Aufwand an Platz, Glasinventar und Zeit zur Bewältigung von großen Probenmengen unrentabel, für die P-Bestimmung in phosphorarmen Wässern (z.B. Hochgebirgsseen) jedoch empfehlenswert.

#### Fußnoten zu IV:

- 1) Zusätzlicher Schutz vor Staub und sonstigen Verunreinigungen während der Analyse und der Lagerung.
- 2) Nach der zweiten Hydrolyse sind die Proben ungleichmäßig abgedampft. Das Wiederauffüllen auf das ursprüngliche Probenvolumen von 100 ml mit Meßzylinder oder Meßkolben ist zeitraubend und ungenau. Deshalb werden die Proben auf einer Standwaage mit a.dest. auf das am Erlenmeyer-Kolben angegebene Gewicht aufgefüllt. Für die Zugabe von a.dest. ist eine Spritzflasche gut geeignet.
- 3) An ausgetrockneten Glaswandungen kommt es leicht zu Adsorption von  $\text{PO}_4$  Ionen (AMBÜHL u. SCHMID 1965). Das Si-O-Si-Gerüst sättigt sich im basischen Bereich mit OH-Ionen ab, welche dann gegen andere (z.B.  $\text{PO}_4$ ) ausgetauscht werden können (W.HASSENTEUFEL, R.JAGITSCH und F.F.KOCZY 1963).
- 4) Durch Berührung des ätzenden  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit dem Einsaugstutzen könnte Phosphor in die Probe gelangen. Auch beim Aufsaugen ist darauf zu achten, daß das  $\text{H}_2\text{O}_2$  nur mit dem sauber vorgespülten Plastikhütchen in Berührung kommt.
- 5) Dieses Gerät dient zur Beigabe von 20 ml a.dest. für die zweite Hydrolyse und von ca. 70 ml a.dest. nach der zweiten Hydrolyse. Dadurch wird das nach der Neutralisation erforderliche Auffüllen auf der Standwaage mit a.dest. wesentlich erleichtert. Mit der 100 ml-Citopipette von BÜHLER wurden gute Erfahrungen gemacht.
- 6) Bei der Verwendung von Deionat wird zu großer Vorsicht geraten. Schlechtes Deionat kann Ursache von fehlerhaften Analysen sein. Die Widerstandsanzeige des Wassers aus dem Ionenaustauscher muß zwischen 10 megOhm und  $\infty$  stehen. Es wurde beobachtet, daß die Qualität des Deionats einen Tag nach der Regeneration der Anlage für die P-Analyse ungeeignet ist, auch wenn die Widerstandsanzeige bei  $\infty$  steht (ofteres Spülen des Ionenaustauschers wird empfohlen).  
Verlässlich konstante, u.U. etwas höhere Werte, liefert das Wasser aus Destillen mit Polyäthylen-Wasserbehältern (vor allem, wenn sie schon länger in Betrieb sind). Zur Schonung der Anlage

(besonders bei stark kalkhaltigem Wasser) wird empfohlen, Deionat zu destillieren.

- 7) Um sicherzustellen, daß Nitrat die Phosphatbestimmung nicht stört, fügte VOGLER in seiner Modifikation dem Reagenz Amidosulfonsäure bei (VOGLER 1965 zit. BACHINGER 1975).
- 8) Kaliumantimonyltartrat übernimmt bei Verwendung von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel die Funktion eines Katalysators, welcher die Entwicklungszeit der Reaktion zum P-Molybdänblau bei Zimmertemperatur von 24 Stunden auf 10 Minuten herabsetzt.
- 9) Leere Schwefelsäureflaschen eignen sich dafür
- 10) Es ist von großem Vorteil, wenn man sich dabei ein bestimmtes Arbeitssystem zur Gewohnheit macht. Am besten behandelt man die Erlenmeyer-Kolben mit den Proben bei den einzelnen Arbeitsgängen von links nach rechts und von hinten nach vorne (wie man schreibt), wobei man den behandelten Kolben mit dem Glasbüchsen des folgenden abdeckt.
- 11) Das gesamte Analysenverfahren könnte dadurch wesentlich abgekürzt werden, wenn man die zweite Hydrolyse durch Beigabe von 20 ml kochendem a.dest. mittels Pipettor vollziehen könnte. Dahingehende Versuche und Vergleiche konnten noch nicht durchgeführt werden.
- 12) Bei dieser Methode der Neutralisation kann, bedingt durch den verschiedenen pH-Wert der Proben, aber auch durch Ungenauigkeit der Reproduzierbarkeit der verwendeten Dispensoren ein Fehler von höchstens  $\pm 4$  Tropfen auftreten. Die dadurch auftretende pH-Schwankung spielt bei der Farbreaktion keine Rolle.
- 13) Am besten eignet sich dazu eine Spritzflasche. Der Fehler bei diesem Auffüllen auf 100 ml kann leicht unter  $\pm 0,2$  g gehalten werden.
- 14) Für die in dieser Arbeit angegebenen Daten wurde das Einstrahlphotometer "Spektronik 21" mit Universal-Probenraum von BAUSCH & LOMB verwendet.
- 15) Syringe Filter Holders, Ø 2,5 cm SARTORIUS

- 16) Bei den Messungen fiel auf, daß die Steigung der Eichkurve für das Orthophosphat im Bereich von 0 - 50 µg weniger als 0.5% geringer war; über 50 µg war diese Abweichung nicht nachweisbar.
- Diese geringe Abweichung erlaubt die Verwendung derselben Faktoren, wie sie für die verschiedenen Bereiche angegeben sind.
- 17) Bei Bedarf von sehr genauen Werten (z.B. Laborversuche) kann die volle Empfindlichkeit der Methode mit entsprechendem Arbeitsaufwand (Doppelproben, Kurvenangleichung, Streckung der Extinktionsskala, Verwendung einer 100 mm-Küvette) genutzt werden.
- 18) Die Angaben stammen aus den Arbeiten der internationalen Organisation für Standardisierung der Methodik von chemischen Analysen (1978) (ISO).

#### Zitierte Literatur:

- AMBÜHL, H. und SCHMID, M.(1965): Die Bestimmung geringster Mengen von Phosphation im Wasser von Binnenseen.-Schweiz.Z.Hydrol.  
27:172-183
- BACHINGER,J.(1975): Phosphorhaushalt und Phosphorusatz in dimiktischen Seen.-Hausarbeit, Zoologisches Institut der Univ. Innsbruck:1-100
- CHAMBERLAIN,W. und SHAPIRO,J.(1969): On the biological significance of phosphate analysis; comparison of standard and new methods with bioassay. Limnol.a.Oceanogr.14:921-927
- GOLTERMANN,H.(1975): Physiological Limnology.-Elsevier, Amsterdam
- HASSENTEUFEL,W., JAGITSCH, R. und KOCZY, F.f.(1963): Impregnation of glass surface against sorption of phosphate traces.- Limnol. a.Oceanogr.8:152
- ISO (Internationale Organisation für Standardisierung von chem. Analysen) Diskussionsbeiträge zur Phosphatanalyse 1978
- KÜSTER-THIEL-FISCHBECK (1972): Logarithmische Rechentafeln.- De Gruyter:Berlin, New York:192

- LIEBMANN, H., (1972): Nährstoffanreicherung der Gewässer durch häusliche und industrielle Abwässer, beschrieben am Beispiel des Bodensees.-Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie; Band 12, Oldenburg Verlag
- MURPHY, J., and RILEY, J.P. (1958): A modified single-solution method for determination of soluble phosphate in seawater.- J.Mar.Biol.Ass.U.K.7:9-14
- OHLE, W., (1959): Stoffwechseldynamik der Seen in Abhängigkeit von der Gasausscheidung ihres Schlammes.-Jahrbuch "Vom Wasser" 25: 127-149
- OHLE, W. (1972): Nährstoffanreicherung der Gewässer durch Düngemittel und Meliorationen.-Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie; Band 12, Oldenburg Verlag
- PROCTOR, C.M. and HOOD, D.W. (1954): Determination of inorganic phosphate in sea water by iso-butanol extraction procedure.- J.Mar.Res. 13:122-132
- RICHTER, G. (1971): Stoffwechselphysiologie der Pflanzen: 119
- RIGLER, F.H. (1964): The Phosphorus fractions and the turnover time of inorganic phosphorus in different types of lakes.- Limnol. Oceanogr.9:511
- RIGLER, F.H. (1968): Further observations inconsistent with the hypothesis that the molybdenum blue method measures orthophosphate in lake water.-Limnol. Oceanogr.9:465-470
- SCHMID, M. u. AMBÜHL, H. (1965): Die Bestimmung geringster Mengen von Gesamtphosphor im Wasser von Binnenseen.- Schweiz.Z.Hydrologie 27:184-193
- SCHWÖRBEL, J. (1977): Einführung in die Limnologie.- UTB Gustav Fischer-Verlag, Stuttgart:1-191
- VOGLER, P. (1965): Probleme der Phosphatanalytik in der Limnologie und ein neues Verfahren zur Bestimmung von gelöstem Orthophosphat neben kondensierten Phosphaten und organischen Phosphorsäureestern.-Int.Rev.ges.Hydrobiol.50, 1:33-48
- VOGLER, P. (1966): Zur Analytik der Phosphorverbindungen in Gewässern.-Limnologica (Berlin), 4, 2:437-444

- VOGLER, P. (1966): Zur Analytik kondensierter Phosphate und organischer Phosphate bei limnologischen Untersuchungen. - Int. Rev. ges. Hydrobiol. 51, 5: 775-785
- VOGLER, P. (1970): Die getrennte quantitative Bestimmung von gelösten Orthophosphorsäureestern ("COP-Phosphat") und gelösten kondensierten Phosphaten ("POP-Phosphat") - Limnologica (Berlin) 7, 2: 309-324
- VOLLENWEIDER, R.A. (1970): Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. - Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD); General Distribution, Paris, Sent. 1970
- WETZEL, G.R. (1977): Limnology W.B. Saunders Company
- WERNERT, J. (1972): Phosphate in Oberflächenwasser und Abwasser. - Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Band 12: 9-37.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahresbericht der Abteilung für Limnologie am Institut für Zoologie der Universität Innsbruck](#)

Jahr/Year: 1978

Band/Volume: [1978](#)

Autor(en)/Author(s): Brugger T.

Artikel/Article: [Limnochemische Analytik. Phosphor, seine Bedeutung in Gewässern und ein modifiziertes Verfahren zu seiner analytischen Bestimmung 144-177](#)