

VERGLEICH VON AUFSCHLUSSMETHODEN FÜR DIE GESAMTPHOSPHORBESTIMMUNG IN SEDIMENTEN. (R. PSENNER, R. PUCSKO und T. BRUGGER)

Comparison of methods for the determination of total phosphorus in sediments.

Abstract: Four methods for the analysis of total phosphorus in lake sediments were compared: autoclave digestion, hydrochloric extraction after ignition, carbonate fusion and acid digestion were tested on sediments of Piburger See and pure substances. The results showed a great conformity between the ignition and acid digestion method on the one hand and between autoclave digestion and carbonate fusion on the other hand, the latter being less effective than acid digestion.

Die hier vorgestellten Analysenmethoden zur Bestimmung von Gesamtphosphor stammen einerseits aus der Wasseranalytik (Autoklav-Aufschluß; Säureaufschluß nach VOGLER), andererseits aus der Bodenchemie (Salzsäure-Aufschluß; Karbonatschmelze), wurden aber bereits z.T. für die Sedimentuntersuchung angewandt. Sie wurden von uns sowohl anhand von Reinstsubstanzen als auch anhand von Sediment aus dem Piburger See miteinander verglichen.

Die eigentliche Messung des gelösten reaktiven Phosphats als Molybdänkomplex unter reduzierenden Bedingungen blieb dabei immer gleich; getestet wurde die Wirksamkeit der Aufschlußmethoden.

1. Autoklav-Aufschluß mit $K_2S_2O_8$

Es handelt sich hierbei um eine bereits vielfach beschriebene und abgewandelte Methode zur Gesamtphosphorbestimmung in Oberflächengewässern. In unserem Fall wurde eine Modifikation einer EAWAG-Methode verwendet.

3 bis 5 mg Sediment und 100 ml a. dest. werden mit 3 ml fünfprozentiger Kaliumperoxodisulfatlösung versetzt und 1 Stunde lang bei $127^{\circ}C$ (1,5 bar) autoklaviert. Nach dem Abkühlen wird die Probe filtriert, mit dem Molybdatreagenz versehen und gemessen.

2. Natriumkarbonat-Schmelze + H_2SO_4 -Extraktion nach JACKSON (1958)

Etwa 5 mg Probe werden mit einem Überschuß an Na_2CO_3 in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt ($>1000^{\circ}C$). Wenn keine Blasen mehr aufsteigen, wird die Schmelze abgekühlt und 5 min mit 10 ml 9 N H_2SO_4 heiß extrahiert. Nach Neutralisation mit NaOH und Verdünnung auf 100 ml wird der gelöste reaktive Phosphor gemessen. SHERRELL und SAUNDERS (1966) haben diese Methode an verschiedenen Böden verglichen, und gaben ihr den Vorzug vor anderen Aufschlußmethoden.

3. Glühen + HCl-Extraktion nach LEGG und BLACK (1955)

Die Methode ist bei PUCSKO (1982) ausführlich beschrieben. Sie beinhaltet die Extraktion von geglühtem Sediment mit konzentrierter Salzsäure. Zum Unterschied von der Originalmethode, die mit $240^{\circ}C$ arbeitet, wurde eine Stunde lang bei $550^{\circ}C$ geglüht. Danach wurde mit konzentrierter Salzsäure extrahiert, mit NaOH neutralisiert, auf 100 ml aufgefüllt, filtriert und gemessen.

4. Säureaufschluß nach VOGLER (1965)

Diese Methode wurde für Wasserproben entwickelt und ist von BRUGGER (1979) getestet und modifiziert worden. Für Sedimente wurde sie folgendermaßen durchgeführt: etwa 5 mg getrocknetes und gemahlenes Sediment wird in 250-ml-Erlenmeyerkolben gegeben, mit ca. 10 ml a. dest. sowie 1 ml H_2SO_4 (konz.) versetzt und 12 h bei $170^{\circ}C$ aufgeschlossen. Nach Zugabe von 1 ml H_2O_2 (30 %) wird weitere 4 h bei $170^{\circ}C$ erhitzt. Es folgt ein Hydrolyse-Schritt mit ca. 50 ml a. dest. bei $100^{\circ}C$. Danach wird neutralisiert mit NaOH, auf 100 ml aufgefüllt und gemessen.

Vorbereitung der Proben

Die Sedimentproben wurden bei $50^{\circ}C$ getrocknet und anschließend in einem Achat-Mörser gemahlen. Nach dem Mahlvorgang betrug die Korngröße weniger als $3 \mu m$. Die pulverisierte Probe wurde erneut bei $50^{\circ}C$ getrocknet und dicht verschlossen aufbewahrt.

Die Einwaage erfolgte auf einer Mikrowaage (Sartorius) unmittelbar nach der Entnahme aus dem Trockenschrank. Die Genauigkeit lag bei etwa $\pm 5 \mu g$, die Einwaageselbst lag zwischen 2 und 5 mg.

Die Reinsubstanzen wurden auf dieselbe Weise getrocknet und eingewogen.

Zum Glühen wurden Sedimentproben und Reinsubstanzen in getrocknetem Zustand in Porzellantiegel ($\emptyset = 2 \text{ cm}$) eingewogen (die Einwaage betrug ca. 1 g) und eine Stunde bei $550^{\circ}C$ geglüht. Glühen mit offenen und abgedeckten Tiegelern ergab keinen Unterschied. Nach dem Abkühlen kamen die Proben in den Trockenschrank bei $50^{\circ}C$. Der Glühverlust wurde berechnet, da die unbehandelte Probe als Bezugspunkt für alle Ana-

lysen diente. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei den ungeglühten Proben.

Messung

Die Messung des reaktiven gelösten Phosphors erfolgte als Molybdän-Komplex nach Zugabe eines Reduktionsmittels.

Die sauren Proben wurden mit NaOH (20 %) neutralisiert, als Farbindikator wurde 4-Nitrophenol verwendet. Rücktitration nach Farbumschlag erfolgte mit einem Tropfen 25-prozentiger H_2SO_4 .

Die Proben wurden mit a. dest. auf 100 ml aufgefüllt und durch ein Glasfaserfilter der Porenweite $0,45 \mu m$ (Whatman GFC) filtriert. 15 min nach Zugabe von 4 ml VOGLER-Reagens (Ammoniummolybdat, Kaliumantimonyltartrat, Amidosulfonsäure in ca. 14-prozentiger H_2SO_4) und 1 ml 10-prozentiger Ascorbinsäurelösung wurde in einer 5-cm-Küvette bei 885 nm gemessen. Betreffs Genauigkeit und Probleme dieser Methode vergleiche BRUGGER (1979).

Ergebnisse und Diskussion

Die Glühmethode mit nachfolgender Salzsäure-Extraktion wurde einmal mit dem Säureaufschluß verglichen, zugleich wurde der Säureaufschluß auch mit geblühtem Sediment durchgeführt, um festzustellen, ob dadurch eine gegenüber der HCl-Extraktion erhöhte Ausbeute erzielt werden kann.

Die Ergebnisse dieses Versuchs, mit Sediment von fünf verschiedenen Stellen durchgeführt, ergaben keinen signifikanten Unterschied aller drei Ansätze (Tab.1). Ein Trend zu etwas höheren Mittelwerten und zu einer etwas höheren Streuung bei ungeglüh-

Tab.1: Gesamtphosphorgehalt von Seesediment (81-09-14) in ppm ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), bezogen auf ungeglühtes Trockengewicht. Mittelwerte und Standardabweichung (n=3).

(g)... geglüht

(u) ... ungeglüht

Probe		Glühen + HCl-Extr.			Säureaufschluß			
m	cm	\bar{x}	\bar{s}	s(%)	\bar{x}	s	s(%)	
10	0-10	1473,5	0,64	0,0	1474,1	9,6	0,7	(g)
					1530,8	43,6	2,9	(u)
15	0- 8	1840,8	14,5	0,8	1814,1	22,0	1,2	(g)
					1880,9	19,8	1,1	(u)
15	8-16	1249,8	27,8	2,2	1255,2	5,0	0,4	(g)
					1264,9	15,9	1,3	(u)
20	0- 8	1511,4	9,8	0,7	1527,4	16,4	1,1	(g)
					1497,7	25,9	1,7	(u)
24	0- 8	1728,5	12,0	0,7	1758,0	10,0	0,6	(g)
					1765,5	51,4	2,9	(u)

tem Sediment ist festzustellen, doch auch hier ist die Standardabweichung immer kleiner als 3 % des Mittelwertes. Der Säureaufschluß, verbunden mit vorhergehendem Glühen des Sediments, brachte zwar mit einer Ausnahme etwas höhere Werte als die HCl-Extraktion, die Unterschiede lagen jedoch immer weit unter 2 Prozent. Die größte Standardabweichung in den Gruppen lag - außer in Probe 2 - höher als die Standardabweichung zwischen den Gruppen. Deshalb und aufgrund der geringen Differenzen kann weder die Annahme, durch Glühen gehe ein Teil des Phosphors verloren, noch

die Vermutung, Säureaufschluß nach Glühen führe zu einer vollständigen Erfassung des Phosphors als HCl-Extraktion, bestätigt werden.

Berechnet man den Mittelwert aller Proben jedes der drei Versuchsansätze (Glühen + HCl-Extraktion; Glühen + Säureaufschluß; Säureaufschluß), ergibt sich ein Verhältnis von 1561 : 1566 : 1588. Das würde vor allem die erste Annahme stützen, daß es durch Glühen P-Verluste gäbe. Aus den oben erwähnten Gründen jedoch muß die Null-Hypothese angenommen werden. Salzsäure-Extraktion sowie Säureaufschluß geglühter und ungeglühter Proben wurde mit folgenden Reinsubstanzen durchgeführt: Eisen(III)Phosphat, Aluminiumphosphat, Kalzium-hydrogenphosphat und Adenosintriphosphat (Tab.2).

Tab.2: Gesamtphosphorgehalt von Reinsubstanzen in $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ bezogen auf ungeglühtes Trockengewicht. Mittelwerte (n=3) sowie theoretisch zu erwartender Wert (TW).
(g) ... geglüht (u) ... ungeglüht

Probe	HCl-Extraktion	Säureaufschluß	TW
FePO ₄ (g)	203,3	202,0	205,6
(u)	207,7	206,5	
AlPO ₄ (g)	152,3	119,4	175,5
(u)	165,7	144,0	
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH (g)	182,9	173,6	182,5
(u)	188,1	172,7	
ATP (g)	148,4	146,4	145,6
(u)	103,3	145,8	

Die Ergebnisse zeigen, daß beim Eisenphosphat weder vorhergehendes Glühen noch unterschiedliche Extraktion signifikante Abweichungen vom theoretisch zu erwartenden Wert ergaben. Anders sieht es beim Aluminiumphosphat aus. Hier dürfte allerdings der unbekannte Anteil an Kristallwasser sowie die stöchiometrisch nicht bekannte Zusammensetzung dieses "Aluminiumphosphates" - wahrscheinlich handelt es sich z. T. um Aluminiumhydroxid - der Grund für die starken Abweichungen vom theoretisch zu erwartenden Wert sein.

Auffallend ist auch hier die etwas erhöhte Ausbeute der ungeglühten gegenüber den geglühten Proben.

Ähnliche Ergebnisse brachte die HCl-Extraktion von Kalziumhydrogenphosphat (von der Summenformel her dem Apatit entsprechend), da die ungeglühte Probe etwas höhere Phosphorgehalte ergab, als die geglühte. Vielleicht spielt hier das hygroskopische Verhalten der geglühten Substanz eine Rolle, obwohl beide Proben unmittelbar nach der Entnahme aus dem Trockenschrank gewogen wurden. Der Säureaufschluß - geglüht und ungeglüht - brachte hier Phosphorgehalte, die um 5 % unter dem theoretisch zu erwartenden Wert blieben.

Die Analyse von Adenosintriphosphat zeigte, daß beide Aufschlußmethoden (Glühen + HCl-Extraktion; Säureaufschluß mit und ohne Glühen) Ergebnisse liefern, die mit dem theoretisch zu erwartenden Wert gut übereinstimmen. Die Hydrolyse während der HCl-Extraktion erfaßt nur etwa 2/3 bis 3/4 des vorhandenen Phosphors.

An zwei Sedimentproben aus dem Piburger See wurden alle vier Methoden getestet (Tab.3). Der Autoklav-Aufschluß und die Natriumkarbonat-Schmelze mit anschließender Schwefelsäure-Extraktion brachten, verglichen mit dem Säureaufschluß nach VÖGLER, die niedrigsten Ergebnisse, wiesen aber die höchste Streuung auf. Beim Sediment aus 5 m Tiefe (0-8cm) konnte 91,3 bzw. 91,9 % des Gesamtphosphors nach VÖGLER nachgewiesen werden, die Probe aus 15 m (8-16cm) ergab nur 84,3 bzw. 84,6 %.

Tab.3: Gesamtphosphorgehalt von Seesediment
in ppm ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), bezogen auf ungeglühtes Trockengewicht.
Mittelwerte (n=3) und Standardabweichung.

81-09-14 5m,0-8cm	Autoklav- Aufschluß	Na_2CO_3 - Schmelze	Glühen + HCl-Extr.	Säure- Aufschluß
\bar{x}	1558,7	1569,5	1668,7	1707,1
s	89,7	60,1	7,1	28,3
s(%)	5,8	3,8	0,4	1,7
\bar{x} (%SA)	91,3	91,9	97,8	100,0

81-09-14 15m,8-16cm	AA	Na_2CO_3	G+HCl	SA
\bar{x}	1066,7	1070,3	1249,8	1264,9
s	42,7	62,7	27,8	15,9
s(%)	4,0	5,9	2,2	1,3
\bar{x} (%SA)	84,3	84,6	98,8	100,0

Die Erfahrung hat gezeigt, daß der Autoklav-Aufschluß für eine schnelle und genaue Bestimmung des Gesamtphosphors in natürlichen Oberflächengewässern ausgezeichnet funktioniert, aber für Wasser mit viel suspendiertem Material (Abwasser, Hochwasser, etc.) meist kein hundertprozentiger Aufschluß erreicht werden kann (JEFFRIES et al. 1979).

Etwas erstaunlich ist die geringe Effektivität der Natriumkarbonatschmelze, die laut SHERRELL und SAUNDERS (1966) gleiche Ergebnisse brachten wie Salpetersäure- bzw. Perchlorsäure-Aufschluß - jedenfalls bei den von ihnen getesteten sandigen Böden. Möglicherweise spielen bei Sedimenten mit hohem organischen Gehalt die mit dem Rauch mitgerissenen Phosphorpartikel eine Rolle, oder aber die Extraktionszeit von 5 min ist zu kurz. Auf alle Fälle ist der Aufschluß in Natriumkarbonatschmelze für eine größere Probenanzahl nicht geeignet, da er sehr zeitaufwendig ist.

Für eine routinemäßige Untersuchung kommt deshalb nur die Glühmethode mit anschließender Salzsäure-Extraktion bzw. der Säureaufschluß nach VOGLER mit H_2SO_4 und H_2O_2 in Betracht. Wie bereits vorher angedeutet, führt der Säureaufschluß nach VOGLER zu etwas höheren Ergebnissen als die Glühmethode, die Unterschiede sind jedoch nur gering (ca. 1 bis 2 %).

Eine Röntgenstrahlanalyse des Sediments ergab Phosphorwerte, die sehr deutlich über den hier genannten Ergebnissen liegen, und derzufolge auch der Säureaufschluß nur einen Teil des vorhandenen Gesamtphosphors erfaßt. Dieses Ergebnis wird zur Zeit noch einmal nachgeprüft.

Zitierte Literatur

- BRUGGER, T. (1979): Phosphor, seine Bedeutung in Gewässern und ein modifiziertes Verfahren zu seiner analytischen Bestimmung.- Jber. Abt. Limnol. Innsbruck 5:144-177
- JACKSON, M.L. (1958): Soil chemical analysis.- Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, USA:1-498
- JEFFRIES, D.S., F.P. DIEKEN and D.E. JONES (1979): Performance of the autoclave digestion method for total phosphorus analysis.- Water Research 13:275-279
- LEGG, J.O. and C.A. BLACK (1955): Determination of organic phosphorus in soils: II. Ignition method.- Soil Sci. Soc. Proc. Amer. 19:139-143

- PUCSKO, R., (1982): Methodenvergleich und erste Ergebnisse zur Untersuchung von Phosphorverbindungen im Sediment des Piburger Sees.- Jber. Abt. Limnol. Innsbruck 8:102-132
- SHERRELL, C.G. and W.M.H. SAUNDERS (1966): An evaluation of methods for the determination of total phosphorus in soils.- N.Z. J. agric. Res. 9:972-9
- VOGLER, P. (1965): Probleme der Phosphoranalytik in der Limnologie und ein neues Verfahren zur Bestimmung von gelöstem Orthophosphat neben kondensierten Phosphaten und organischen Phosphorsäureestern.- Int. Rev. ges. Hydrobiol. 50:33-48

ZOBODAT - 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: 1981

Band/Volume: [1981](#)

Autor(en)/Author(s): Psenner Roland, Pucsko Renate, Brugger T.

Artikel/Article: [Vergleich von Aufschlussmethoden für die Gesamtphosphorbestimmung in Sedimenten 251-260](#)