

Christian Albrechts-Universität zu Kiel
Institut für Geowissenschaften, Abt. Geologie
Geochemie

Marin-Geochemisches Praktikum

Geologische Übungen Va

Arbeitsunterlagen

Fassung Febr. 2002

Inhalt

1	Entnahme von Wasserproben	3
2	Probenahme von oberflächennahem Sediment mit "Rumohr"-Lot	5
3	Bestimmung von gelöstem Sauerstoff nach WINKLER	7
4	Bestimmung des pH-Wertes	13
5	Filtration und Konservierung von Wasserproben	18
6	Bestimmung von Chlorinität und Salinität (Fällungstitration)	20
7	Probenvorbereitung von Sediment I: Sieben, Trocknen, Mahlen	23
8	Probenvorbereitung II: Königswasser-Extraktion	25
9	Coulometrische Bestimmung von TIC und TOC	28
10	Photometrische Bestimmung von Gesamtphosphat (TP)	32
11	Bestimmung von Fe, Mn, Zn, Cu, Pb in Sedimentaufschlüssen mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	35
12	Gaschromatographische Bestimmung von Spurengasen in marinen Sedimenten (CH_4 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)	39

1 Entnahme von Wasserproben

1.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

Die Ostsee ist ein humides Nebenmeer umgeben von Ländern mit z. T. hochentwickelter Industrie, die eine starke anthropogene Belastung mit sich bringt. Als humides Nebenmeer hat die Ostsee eine positive Wasserbilanz, d. h. die Süßwasserzufuhr aus den Niederschlägen und den Flüssen ist größer als die Verdunstung. Über das Skagerrak/Kattegat fließt salzarmes Wasser aus der Ostsee in die Nordsee, während salinares Meerwasser in größeren Wassertiefen aus der Nordsee zugeführt wird. Im Gegensatz zur Nordsee mit einer Salinität von ca. 35 ‰ und saisonalen Variationen von ca. 3-4 ‰ kann in der Kieler Bucht die Salinität des Oberflächenwassers zwischen 9 und 22 ‰ schwanken und im tiefen Wasser zwischen 14 und 30‰. Diese Salinitätsunterschiede in Kombination mit den vor allem in den Sommermonaten auftretenden Temperaturgradienten zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser kann zu einer Stratifizierung der Wassersäule führen. Als Folge tritt ein Sauerstoffdefizit im Bodenwasser auf, in einzelnen Depressionen kann es sogar zur H₂S-Bildung kommen. Dieses Milieu beeinflusst wiederum auch die Spurenelementverteilung und Frühdiagenese der Sedimente. Die hydrographischen Bedingungen in der Wassersäule der Ostsee (z.B. Salinität, Sauerstoffgehalt, Redoxpaare, Verteilung von Liganden) bestimmen maßgeblich die Wechselwirkung zwischen gelösten Stoffen und suspendierten bzw. absinkenden Partikeln. Diese Bedingungen können sich sowohl räumlich (z.B. Schichtung, Punktquellen für Stoffe, Mischung verschiedener Wasserkörper) als auch zeitlich (Tagesgang, saisonale Rhythmen, Sturmereignisse, langfristige Änderungen) erheblich ändern. Im Rahmen dieses Praktikums können nur wenige Schlüsselparameter bestimmt werden: gelöster Sauerstoff und Sauerstoffsättigung, Chloridgehalt bzw. Salinität, pH-Wert und Wassertemperatur. Die Kenntnis der Verteilung von Spurenelementen im Meerwasser ist in vielen Fragestellungen von stetig steigendem Interesse: anthropogene Kontamination mariner Ökosysteme durch z.B. Schwermetalle; Spurenelemente (und ihre Isotopie) als Tracer für Quellen und Strömung von Stoffen (z.B. Mn, Pb, Seltene Erden), *Proxies* für Wassertemperatur, Salinität, Primärproduktion (z.B. Ba, Cd, Sr). Auf der Ausfahrt wird in die Voraussetzungen zu einer kontaminationsfreien Wasserprobenahme und ihre weitere Verarbeitung eingeführt.

Niskin-Wasserschöpfer werden üblicherweise an CTD-Rosetten gefahren und erlauben Serien von 12 bis 24 Proben. *GO-FLO*-Wasserschöpfer (meist 10 - 30 l Volumen) werden dagegen einzeln bzw. in Serie am Kunststoff-ummantelten Draht angeschlagen. *GO-FLO*'s arbeiten nach dem "Close-Open-Close"-Prinzip (COC), d.h. sie gehen geschlossen durch die Wasseroberfläche und

öffnen dann in einer definierten Wassertiefe von ca. 10 m selbsttätig. Danach wird der Schöpfer offen auf die gewünschte Wassertiefe gefahren, mit einem Fallgewicht der Auslöser zum Schließen aktiviert und die Wasserprobe genommen. Mit diesem COC-Prinzip können Kontaminationen durch dünne organische Filme, die auf der Wasseroberfläche schwimmen (Schiff!), deutlich reduziert werden. An Deck sind bei der Entnahme einer Wasserprobe aus der GO-FLO-Flasche Vorkehrungen zu treffen, damit auch hier eine Kontamination vermieden wird. Anoxische Wasserproben müssen entsprechend unter Schutzgas-Atmosphäre (Stickstoff, Argon) gehalten werden, um Oxidation und damit Verluste leicht oxidierbarer Substanzen zu verhindern.

1.2 Praktikumsaufgabe

Es sind an jeder Station aus drei Wassertiefen - Oberflächenwasser, Mitte, Tiefenwasser – Wasserproben kontaminationsfrei zu entnehmen und für die nachfolgenden Analysen aufzuteilen. Dabei ist die Wassertemperatur zu messen. Die Reihenfolge bei der Beprobung des Wasserschöpfers an Deck wird durch die Empfindlichkeit der zu analysierenden Stoffgruppe gegenüber sekundären Veränderungen wie z.B. Oxidation, Verflüchtigung, bestimmt.

1.3 Versuchsdurchführung

Auf Station ist am Tochter-Echolot die aktuelle Wassertiefe zu ermitteln. Dann sind mit dem GO-FLO-Schöpfer das Oberflächenwasser (3 m), eine mittlere Wassertiefe und das Tiefenwasser (5 m über Grund lt. Echolot) zu beproben. An Deck werden zuerst 3 Flaschen für die Sauerstoffbestimmung nach WINKLER blasenfrei gefüllt (siehe Versuch 3), dann mit speziellem "Trichterschlauch" eine Flasche für die Spurenelementanalytik gespült und dann gefüllt. Mit dem Digitalthermometer ist die Wassertemperatur im abfließenden Wasser zu messen (Anmerkung: im richtigen Einsatz würde die *in situ*-Wassertemperatur mit dem Temperatursensor der CTD bzw. mit einem Kippthermometer bestimmt werden). Dann werden zwei Probenflaschen für die pH-Bestimmung (Versuch 4) bzw. für die spätere Bestimmung von Chlorid (Versuch 6) gefüllt.

1.4 Literatur

GRASSHOFF, K, M. EHRHARDT, K. KREMLING (1999): *Methods of Seawater Analysis*. 3. Edition, Verlag Chemie, Weinheim.

1.5 Protokolle

Stationsprotokoll, Wasserprobennahme

2 Probenahme von oberflächennahem Sediment mit "Rumohr"-Lot

2.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

Es soll die räumliche und zeitliche Variabilität der mineralogischen und chemischen (TOC, TIC, TP, Mn, Zn, Cu, Pb) Zusammensetzung des Sedimentes entlang eines Profilschnittes längs der Kieler Förde untersucht werden. Hierfür sind auf geeignete Weise Proben zu nehmen. Für die Analytische Qualitätskontrolle wird außerdem ein *Projektstandard* erzeugt.

Oberflächennahe Sedimente können mit verschiedenen Geräten wie *Backengreifer* (VanVeen-Greifer), *Schwerelot*, *Kastenlot* etc. beprobt werden. Der Vorteil des "Rumohr"-Lotes besteht darin, daß hiermit die Beprobung der Sedimentoberfläche und oberen ca. 40-50 cm Sediment weitgehend ungestört und kontaminationsfrei gelingt (vgl. *Multicorer*).

2.2 Praktikumsaufgabe

Mit dem "Rumohr"-Lot werden an mehreren Stationen in der Kieler Förde Sedimentkerne gewonnen (Stationsprotokoll). Jede Arbeitsgruppe nimmt an einer Station "ihren" Kern, von diesem ist eine Kernbeschreibung anzufertigen. Die Kernproben sind sofort nach der Probennahme bezüglich Farbe, Geruch, Homogenität, Muschel - oder Pflanzeninhalt, Bioturbation und Textur zu beschreiben und zur weiteren Bearbeitung in Abschnitte definierter Dicke zu unterteilen. Wir beproben das Oberflächensediment (0 bis 1 cm) sowie die Sedimenttiefen 3-4 cm, 10-11 cm und 20-21 cm kontaminationsfrei.

Projektstandard: von nur einer Arbeitsgruppe ist in ihrem Kern das Sediment aus 11-20 cm zu beproben. Von dieser Probe erhält später - nach dem Sieben und Homogenisieren - jede Arbeitsgruppe ein Aliquot zur Bearbeitung.

2.3 Versuchsdurchführung

Nach der erfolgten Kernbeschreibung das Plexiglasrohr mit dem Sedimentkern auf den Auspreßstempel setzen und überstehendes Wasser vorsichtig abhebern, ohne daß Oberflächensediment mitangesaugt wird. Dann vorsichtig den Kern nach oben schieben, bis die Sedimentoberfläche bündig abschließt. Danach langsam den Sedimentkern herausdrücken, bis die gewünschte Sedimenttiefe mit breitem Plastikspatel bzw. Nylon-Sehne o.ä. beprobt werden kann. Bei der Beprobung Kontaminationen vermeiden. Probenbehälter deutlich und dauerhaft beschriften.

2.4 Literatur

2.5 Protokolle

Stationsprotokoll

3 Bestimmung von gelöstem Sauerstoff nach WINKLER

3.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

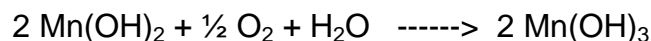
Sauerstoff ist für das Leben der tierischen und pflanzlichen Organismen im Wasser unerlässlich. Er gelangt vor allem durch Austauschvorgänge an der Grenzfläche zur Atmosphäre in das Wasser. Daneben wird auch bei der Photosynthese chlorophyllhaltiger Lebewesen Sauerstoff in das Wasser abgegeben.

Mit der Atmosphäre im Austausch stehende Gewässer können Sauerstoff nur bis zu einem Sättigungswert aufnehmen. Der Sättigungswert des Sauerstoffs im Wasser hängt von der Temperatur und vom Salzgehalt ab. Mit steigendem Salzgehalt nehmen die Sättigungskonzentrationen ab, in normalmarinem Seewasser werden nur noch ca. 80 % der Werte in salzfreiem Wasser erreicht.

Bei hoher pflanzlicher Produktion und dadurch bewirkter starker O_2 -Freisetzung kann es auch zu einer leichten Übersättigung an Sauerstoff kommen. Bei der Zersetzung abgestorbener pflanzlicher und tierischer organischer Substanzen wird Sauerstoff verbraucht. Als Folge nimmt der Sauerstoffgehalt z. B. in Seen mit der Wassertiefe ab. In Wasserkörpern mit geringem vertikalen Wasseraustausch (geschichtete Wasserkörper) kann es in tieferen Zonen zu völliger Sauerstoff-Freiheit kommen. In Teilbereichen der Kieler Bucht ist dies häufig als Folge warmer Spätsommerperioden mit wenig Wind der Fall. In gleicher Richtung wirkt der mit der Tiefe ansteigende Salzgehalt. Auch in Seen kann der vertikale Austausch durch Temperaturschichtung stark eingeschränkt sein.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes beruht auf mehreren Redox-Vorgängen:

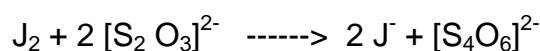
1. Der im Wasser gelöste Sauerstoff wird zunächst "fixiert", indem er in alkalischer Lösung ausfallendes Mn(II)-Hydroxid zu Mn(III)-Hydroxid oxidiert:



2. Dieser Mn(OH)_3 -Niederschlag geht bei Zugabe starker Säuren in Form von Mn(III)-Ionen in Lösung; diese oxidieren eine dem ursprünglich gelösten Sauerstoff äquivalente Menge an Jodid-Ionen:



3. Die Menge des so gebildeten Jods wird nun titrimetrisch mit einer Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt. Dabei wird das Jod wieder zu Jodid reduziert und Thiosulfat wird in Tetrathionat umgewandelt nach der Gleichung:



Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn alles J_2 verbraucht ist. Als Indikator hierfür dient eine Stärkelösung. Stärke wird bereits durch geringe Mengen an elementarem Jod intensiv blau-violett gefärbt. Der Endpunkt der Titration wird daher durch das Verschwinden der Blauviolettffärbung angezeigt.

Aus den Reaktionen nach den Gleichungen 1 bis 3 ergibt sich, daß 1 Mol O_2 bei der Titration 4 Mol Thiosulfat verbraucht. Oder 1 Mol Thiosulfat entsprechen $\frac{1}{4}$ Mol oder 8 g O_2 . Der Sauerstoffgehalt wird in mg O_2 /l (oder umgerechnet in ml O_2 /l) angegeben.

Die Sauerstoffsättigung ist der O_2 -Gehalt, der unter Atmosphärenbedingungen und bei in-situ-Temperatur im Gleichgewicht mit der Lösung steht. Sie ist vom Salzgehalt abhängig. In der beigefügten Tabelle sind die Sättigungswerte in Abhängigkeit von Salzgehalt und Temperatur angegeben. Mit Hilfe dieser Tabelle können die an den Proben gemessenen Werte in Prozent Sättigung umgerechnet werden.

3.2 Praktikumsaufgabe

Es sind für alle an einer Station beprobten Wassertiefen die Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff bzw. die Sauerstoffsättigung zu bestimmen und die Ergebnisse zu diskutieren.

3.3 Versuchsdurchführung

Reagenzien:

1. **MnCl₂-Lösung:** 40 g $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ in 100 ml H_2O lösen (dabei kühlt sich die Lösung ab ---> endotherme Reaktion).
2. **KJ/KOH-Lösung:** a. 30 g KOH in ca. 30 ml H_2O lösen
b. 60 g KJ in ca. 50 ml H_2O lösen
beide Lösungen vereinigen, mischen und auf 100 ml auffüllen.
3. **H₂SO₄:** 100 ml $H_2SO_{4\text{ konz}}$ in 300 ml H_2O geben und mischen (dabei erwärmt sich die Lösung ---> exotherme Reaktion)
4. **Thiosulfatlösung:** 4950 mg $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ in 1000 ml H_2O lösen (= 0.02 Mol/l)
5. **Stärkelösung:** 1 g Stärke in 100 ml H_2O geben und ca. 5 Minuten leicht sieden lassen Die Lösung muß nach einigen Tagen neu angesetzt werden (wenn die Farbtiefe bei der Zugabe deutlich verringert ist).
6. **Kaliumjodatlösung:** 356.7 mg KJO_3 (bei 110 °C getrocknet) in 1000 ml H_2O lösen (= 0.001667 Mol/l * 6 Wertigkeiten = 0.01 n)

Für die Ausführung der Praktikumsaufgabe sind diese Lösungen bereits vorhanden und auf Brauchbarkeit getestet. Die Entnahme aus den Reagenzflaschen darf nur mit den jeweils zugehörigen Pipetten erfolgen - andernfalls besteht die Gefahr der Verunreinigung der pipettierten Lösungen.

Probennahme: Probenflasche (ca. 60 ml) mit Schliffstopfen mit genau bekanntem Volumen mit Probe vorspülen und unter Vermeidung von Luftblasen vollständig mit Probe füllen. Dazu muß der Ablaufschlauch vom Wasserschöpfer bis zum Boden in die Schliffflasche eintauchen. Man läßt ca. das 1 - 2-fache Volumen durch die Flasche überfließen. An der Wand haftende Blasen werden durch Klopfen zum Aufsteigen gebracht. Der Zufluß wird erst geschlossen, nachdem der Schlauch langsam aus der Flasche gezogen wurde. Die Flasche muß also bis zum Überfließen gefüllt werden. Bei Proben mit sehr niedrigen O_2 -Gehalten sollte etwa das 2 - 3-fache Flaschenvolumen überfließen, bevor die Probenahme beendet wird. Mit Hilfe von 2 Eppendorf-Multipipetten mit dünnen Schlauch-Ansätzen werden nun (ohne Rücksicht auf Überlaufen der Flasche) in dieser Reihenfolge zugegeben:

1. 0.5 ml $MnCl_2$ -Lösung
2. 0.5 ml KJ/KOH-Lösung

Vor dem Eintauchen müssen die Schläuche beider Pipetten außen trockengewischt werden; außerdem ist darauf zu achten, daß sich in den Zugabeschläuchen keine Blasen befinden und daß noch ausreichend Lösung in den Multipipetten ist. Die Schläuche werden für die Zugabe jeweils ca. 1 bis 2 cm in die Probe eingetaucht. Die Probenflaschen werden etwas geneigt gehalten und die Reagenzien langsam hinzupipettiert, so daß sie an der Wand zum Flaschenboden sinken. Die Flasche nach Zugabe beider Reagenzien sofort blasenfrei verschließen und ca. 20 sec. kräftig ruckartig schütteln, so daß sich Probe und Reagenzlösungen vermischen. Es bildet sich ein Niederschlag von weißem $Mn(II)$ -Hydroxid, der sich aber sofort durch entstehende $Mn(III)$ -Hydroxide bräunlich färbt, wenn die Probe O_2 enthält. Damit ist die Probe fixiert und kann bis zu ca. 12 Stunden im Dunkeln (aber nicht gekühlt) aufbewahrt werden. Der Niederschlag muß sich absetzen (ca. 0.5 Std. oder länger ruhig stehen lassen). Die Flaschen dürfen keinen stärkeren Temperaturschwankungen ausgesetzt werden, um Einsaugen von Luft durch Volumenabnahme der Probe beim Abkühlen zu vermeiden.

Je Wasserschöpfer werden 3 Parallelproben genommen. Im Protokollblatt sind Probenbezeichnung, Flaschen-Nr. und Flaschenvolumen einzutragen.

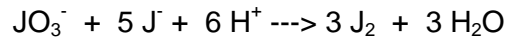
Titerbestimmung: Bestimmung des Faktors der $Na_2S_2O_3$ -Lösung (Soll-Konzentration 0.02 Mol/l = 0.02 n): ca. 50 ml H_2O (dest.-Wasser, oder Leitungswasser) in Becherglas füllen und dann in dieser Reihenfolge unter Rühren zugeben:

- a. + 1 ml H_2SO_4 (Lösung 3)
- b. + 0.5 ml KJ-KOH-Lösung (Lösung 2)
- c. + 0.5 ml $MnCl_2$ -Lösung (Lösung 1) (Anmerkung: die Zugabe von KJ-KOH- und $MnCl_2$ -Lösung erfolgt also in umgekehrter Reihenfolge, wie bei der Proben-Fixierung).
- d. + 10 ml 0.01 n KJO_3 -Lösung (genau abgemessen) (Lösung 6)

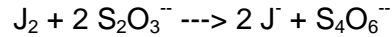
Sofort titrieren, kurz vor Titrationsschluß ca. 0.5 ml Stärke-Lösung zugeben; (wieviel ml Verbrauch an Na-Thiosulfatlösung werden erwartet?).

Bei der Titerbestimmung laufen folgende Reaktionen ab:

1. Jodat + Jodid (aus KJ der KOH-KJ-Zugabe) bilden in saurer Lösung elementares Jod; dies hat eine Gelbfärbung der Lösung zur Folge :



2. Jod wird mit Thiosulfat zu Jodid reduziert, während das Thiosulfat in Tetrathionat übergeht:



Ein Mol Jodat verbraucht also 6 Mol Thiosulfat. Die Jodatlösung wurde aus diesem Grunde bereits zu 1/6 der molaren Konzentration angesetzt, daher entspricht 1 ml (der 0.01 n) Jodatlösung etwa 0.5 ml (der 0.02 n) Thiosulfatlösung.

Berechnung des Faktors:

$$\text{Faktor } f = \frac{10 \text{ ml K-Jodat} * 0.01 \text{ Äqu./L}}{\text{ml Thiosulfat} * 0.02}$$

erwarteter Wert für den Faktor: ca. 1.0

Titration der Proben: Probenflasche vorsichtig öffnen und mit Eppendorfpipette in langsamem Strahl vorsichtig 1 ml H_2SO_4 (Lösung 3) zugeben; dabei die Säure an der Innenwand der Flasche zum Boden fließen lassen, so daß der Niederschlag unterschichtet wird. Der Niederschlag sollte also möglichst wenig aufgewirbelt werden. Flasche mit einigen Tropfen Wasser wieder bis fast zum Schliffrand auffüllen und den Stopfen wieder blasenfrei aufsetzen - dabei fließt wieder etwas Probenlösung über. Schütteln bis der Niederschlag vollständig gelöst ist.

Inhalt der Flasche in 150 ml - Becherglas umfüllen und Flasche u. Stopfen mit dest. Wasser nachspülen. Mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titrieren, bis die Gelbfärbung fast verschwunden ist, dann 0.5 ml Stärke zugeben (blaue Färbung) und titrieren bis zum Endpunkt auf farblos.

Achtung: Nach dem Ansäuern treten Verluste an Jod durch Verdunstung auf, daher schnell und zügig titrieren!

Anmerkung: Vor allem bei der Titerbestimmung, aber auch bei der Proben-Bestimmung kann die Lösung nach dem Umschlag allmählich wieder bläulich werden. Nicht nachtitrieren. Die Bestimmung ist abgeschlossen, wenn die Lösung ca. 1 min. nach dem Umschlag noch farblos ist. Der pH - Wert der zu titrierenden Proben (nach Zugabe der H_2SO_4) muß zwischen pH 1 und pH 2.5 liegen. Ungenaue Zugaben von KJ-KOH - Lösung oder Schwefelsäure können Abweichungen der pH-Werte vom Sollbereich und dadurch falsche Meßergebnisse zur Folge haben.

Auswertung: Aus den Reaktionsgleichungen (s. o.) ergibt sich, daß für die Titration von 1 Mol O_2 4 Mol Thiosulfat verbraucht werden.

oder:

1 Mol Thiosulfat entspricht $\frac{1}{4}$ Mol O_2 oder 1 Äquivalent $\text{O}_2 = 8 \text{ g O}_2$
 1 ml (0.02 n) Thiosulfatlösung entspricht $0.02 * 10^{-3}$ Äquivalent Thiosulfat

daher:

1 ml Thiosulfat entspricht: $0.02 * 10^{-3} \text{ Äqu./l} * 8000 \text{ mg O}_2 / \text{Äqu.} = 0.16 \text{ mg O}_2 / \text{l}$;

daher:

$$\text{mg O}_2/\text{L} = \frac{f \cdot a \cdot 160}{V - b}$$

V = Volumen der verwendeten O₂- Schlißflasche in ml

a = ml 0.02 n Na₂S₂O₃ -Lösung

b = ml Reagenzien (MnCl₂ + KJ-KOH , normalerweise je 0.5 ml)

f = Faktor des Titors

Umrechnung in ml O₂/l:

1 ml O₂ wiegt unter Normalbedingungen 1.429 mg

daher:

ml O₂ /L = mg O₂/L : 1.429

Unter Verwendung der in der Flaschentabelle angegebenen "Vol-ml-Faktoren" können die O₂- Gehalte unmittelbar in ml O₂/L gewonnen werden. Der angegebene Vol-ml-Faktor gilt nur bei Reagenzzugaben von je 0.5 ml MnCl₂ und 0.5 ml KJ-KOH.

Der "Flaschen-ml-Faktor" errechnet sich folgendermaßen:

Vol-ml-Faktor = 160/((V- b) * 1.429)

also:

ml O₂/L = f * a * Vol-ml-Faktor (bei 0.5 ml MnCl₂- + 0.5 ml KJ-KOH-Lösung)

Sättigungswert :Der Sättigungswert von O₂ im Wasser ist abhängig vom Luftdruck sowie vom Salzgehalt und der Temperatur. Die Angaben in derTabelle für die O₂ - Sättigung gelten für den Normaldruck von 1013 hPascal.Die angegebenen Sättigungswerte müßten daher im Prinzip auf den aktuellen Luftdruck korrigiert werden. Für Proben aus dem Meeresspiegelniveau und Flachland (incl. der normalen Luftdruckschwankungen) ergeben sich jedoch nur geringfügige Korrekturen, die vernachlässigt werden können.

Für Proben aus dem marinen Bereich werden Tabellen verwendet, die zusätzlich zur Temperatur die Salinitätsabhängigkeit der O₂-Sättigungswerte berücksichtigen. Für die Auswertung müssen also die Temperatur (gemessen bei der Probennahme) und die Salinität (bei der Aufgabe "Chloridbestimmung" gewonnen) bekannt sein.

Für die Berechnung des O₂ - Sättigungswertes wird zunächst in der Tabelle unter Berücksichtigung von Temperatur und Salinität die Sättigung abgelesen (es wird der hinsichtlich in situ-T und S nächstliegende Tabellenwert benutzt - genauer wären Interpolationen). Der so erhaltene Wert (ml O₂/L) stellt den Sättigungswert von 100 % für die jeweilige Probe dar. Die Proben werden danach in % des jeweiligen Sättigungswertes umgerechnet.

Beispiel:

Konzentration an gelöstem Sauerstoff = 5.37 ml O₂/L bei 13 °C

Salinität = 18 psu (z.B. aus Cloridbestimmung berechnet)

Aus der Tabelle (Anlage) ergibt sich:

Sättigung bei gleichem T und S 6.59 ml O₂/L

Sättigungswert der Probe demnach: $5.37 \cdot 100 / 6.59 = 81.49 \%$

3.4. Literatur

GRASSHOFF, K, M. EHRHARDT, K. KREMLING (1983): *Methods of Seawater Analysis*.
2. Edition, Verlag Chemie, Weinheim.

3.5. Protokolle

Sauerstoffbestimmung, Tabelle Flaschenfaktoren, Tabelle Sättigung

4 Bestimmung des pH-Wertes

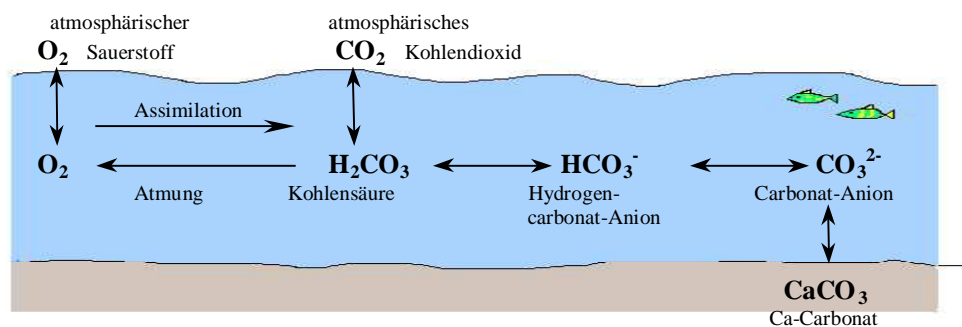
4.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

pH-Wert, Alkalinität und Kohlensäure-Ca-Carbonat-System des Meerwassers

Die Bedeutung des pH-Wertes für die marin-geochemische Analytik ist eng verknüpft mit der Alkalinität und dem Kohlensäure-Karbonathaushalt des Meerwassers. Der Zusammenhang soll hier kurz erläutert werden:

Von einer gewöhnlichen Kochsalzlösung unterscheidet sich das Meerwasser in einem wesentlichen Punkt: In der Kochsalzlösung entspricht die Menge der Kationen (Na^+) in etwa der Menge der Anionen (Cl^-). Im Meerwasser besteht dagegen ein Überschuß an Kationen gegenüber den Anionen starker Säuren und Basen, was als "Alkalinität" des Meerwassers bezeichnet wird. Sie ist Ursache für das alkalische Verhalten des Meerwassers gegenüber der pH-neutralen Kochsalzlösung.

Durch den freien Gasaustausch mit der Atmosphäre hat der Ozean die Möglichkeit, sich mit der atmosphärischen Kohlensäure (aus dem CO_2 der Luft) so weit abzusättigen, wie es seiner Alkalinität entspricht. Das Meer verhält sich wie eine mit der atmosphärischen Kohlensäure im Gleichgewicht stehende Hydrogencarbonat-Lösung, welche eine große Pufferungsfähigkeit gegenüber zusätzlichen Mengen an Säuren und Basen hat. Die drei Grundgrößen dieses Systems sind die *Wasserstoffionen-Konzentration (pH-Wert)*, die Alkalinität und der Kohlensäuredruck. Sie stehen in einer festen Abhängigkeit zueinander, so daß durch die Bestimmung zweier Größen auch die dritte ermittelt werden kann. In der marinen Forschung werden dazu der Einfachheit halber der pH-Wert und die Alkalinität gewählt. Mit ihnen läßt sich die Konzentration der Hydrogencarbonat-Ionen (HCO_3^-) berechnen. Die chemischen Reaktionen dieses Kohlensäure-Calciumcarbonat-Systems zeigt folgende Skizze:



Auch für die Sedimentologie ist dieser Zusammenhang wichtig. Die Einstellung des CO_2 -Gleichgewichtes ist für die Löslichkeitsverhältnisse des Calciumkarbonats von grundlegender Bedeutung. Das Löslichkeitsverhalten des CaCO_3 beeinflusst die Sedimentationsart auf dem Ozeanboden. Das Meer kann man als eine Salzlösung auffassen, die mit ausgefallenem Calciumkarbonat als Bodenkörper im Gleichgewicht steht. Allgemein neigt CaCO_3 in Lösung stark zu Übersättigungserscheinungen. An der Wasseroberfläche steht das Meerwasser mit der atmosphärischen Kohlensäure im Gleichgewicht und ist an CaCO_3 übersättigt, und zwar um so stärker, je wärmer das Wasser ist. Für die Kalkschaler unter den Meeresbewohnern ist dies besonders wichtig, da sie um so leichter und reichlicher ihren Kalkbedarf aus dem Meerwasser befriedigen können, je übersättigter das Meerwasser an gelöstem CaCO_3 ist. Daher finden die typischen Kalkorganismen des Meeres (Coccolithophoriden, Korallen etc.) besonders in tropischen Gewässern weite Verbreitung, während kühlere Bereiche eher von kieseligen Diatomeen besiedelt werden. Mit zunehmender Wassertiefe steigt der hydrostatische Druck, was zu einer verstärkten Dissoziation der Kohlensäure, also deren Aufspaltung in Hydrogencarbonat- und Carbonationen sowie freie Wasserstoff-Ionen. Der pH-Wert verschiebt sich dadurch zur sauren Seite hin, die Kalklöslichkeit nimmt dadurch zu. So erklärt sich die allgemeine Abnahme des Kalkgehaltes im Sediment mit zunehmender Wassertiefe und das Auftreten der CCD (Carbonat Compensation Depth) unterhalb 4000 m Tiefe, unterhalb derer keine Kalksedimente mehr auftreten.

Definition des pH-Wertes:

Der pH-Wert einer Lösung ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration C_{H^+} (bzw. der Wasserstoffionenaktivität a_{H^+} , d.h. der nach *außen wirksamen* Ionenkonzentration, die bei konzentrierten Lösungen stets kleiner ist als C_{H^+}). Der pH-Wert ist von der Temperatur abhängig.

Reines Wasser ist zu einem geringen Grad in Protonen und Hydroxid-Ionen dissoziiert ($\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$). Es enthält dabei immer gleiche Konzentrationen an Protonen C_{H^+} und Hydroxidionen C_{OH^-} . Das Ionenprodukt des Wassers beträgt bei Normalbedingungen etwa 10^{-14} , also $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$. Der pH-Wert des reinen Wassers beträgt damit $-\log C_{\text{H}^+} = 7$.

pH-Bereich: 0 – 3: stark sauer
4 – 7: schwach sauer
7 – 11: schwach basisch
11 – 14: stark basisch

Der pH-Wert ist für den Ablauf vieler chemischer und biochemischer Vorgänge entscheidend. Normale Lebensvorgänge laufen nur in einem pH-Bereich zwischen 4 und 9 ab.

Unter normalen Verhältnissen hat Meerwasser eine Wasserstoffionen-Konzentration von $\text{pH} = 8,2$, liegt also im leicht alkalischen Bereich. Die Gesamtschwankungen können sich im allgemeinen Meerwasser im Bereich von $\text{pH} 7,8$ bis $8,3$ bewegen. Marine hydrothermale Fluide sind durch deutlich niedrigere pH-Werte, konzentrierte Salzlauge (Salzseen, Lagunen, Brines etc.) durch viel höhere pH-Werte gekennzeichnet.

Prinzip der pH-Wert-Messung:

Zur Messung der Wasserstoffionenkonzentration in einer Lösung wird eine Glaselektrode (als Meßelektrode) in Kombination mit einer Referenzelektrode verwendet. Die Meßelektrode erzeugt in der Meßlösung eine pH-abhängige Spannung. Die Bezugselektrode enthält ein galvanisches Halbelement und weist eine konstante Spannung auf. Zusammengeschaltet ergeben beide Elektroden eine Meßkette. Die im Millivolt-Bereich entstehende Spannungsdifferenz wird elektronisch verstärkt und angezeigt.

In der Praxis werden meist die handlichen Einstabmeßketten verwendet, bei denen die Bezugselektrode im Inneren der Glaselektrode angeordnet ist.

So arbeitet die Einstab-Glaselektrode: Für pH-Messungen verwendete Gläser werden aus SiO_2 , Na_2O und Ca_2O in bestimmten Verhältnissen zu einem Silikatgerüst mit charakteristischen endständigen SiO^- -Gruppen zusammenschmolzen. Das ist wichtig, da das Glas in der Art eines Ionenaustauschers in der Lage sein muß, Na^+ -Ionen gegen H^+ -Ionen auszutauschen. Taucht man eine pH-Elektrode in die zu messende Lösung, quillt die äußere Schicht der Glasmembran auf. Aus der Meßlösung dringen H^+ -Ionen in diese Quellschicht ein. Die H^+ -Ionen haben ein stärkeres Bestreben (Affinität) zu den endständigen SiO^- -Gruppen hin als die Na^+ -Ionen, welche aus dem Na-Silikatgerüst in die Gelschicht verdrängt werden. Nun können Na^+ -Ionen zwar aus dem Silikatgerüst in die Gelschicht übergehen – ihrerseits können die H^+ -Ionen jedoch nicht aus der Gelschicht zu den negativen Ladungen der SiO^- -Gruppen im Glasgerüst vordringen, wo sie gerne hin möchten. Dadurch baut sich ein Potential an der Glas-Wasser-Grenzfläche auf.

Die Austauschgeschwindigkeit zwischen Na^+ - und H^+ -Ionen an der Glasoberfläche ist vom pH-Wert abhängig. Innen und außen entstehen daher bei unterschiedlichen pH-Werten auch unterschiedliche Potentiale.

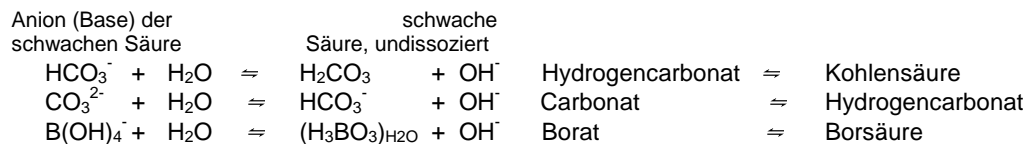
Bei pH-Werten über 10 können sogenannte "Alkalifehler" bei der pH-Messung mit Glaselektroden auftreten. Sie entstehen im Allgemeinen dann, wenn die Fremdionen in der zu messenden Lösung die Konzentration der H^+ -Ionen um den Faktor 10^{12} bis 10^{13} übertreffen. Die Quellschicht kann

dann bei hohen pH-Werten auch Alkali- und Erdalkali-Ionen wie Barium aufnehmen, die das Phasenpotential beeinflussen.

Definition der Alkalinität:

Die Alkalinität kann anschaulich als das "Säurebindungsvermögen" des Meerwassers beschrieben werden. Sie ist definiert als die Menge der H^+ -Ionen, die notwendig sind, um alle Anionen der schwachen Säuren in 1 kg Meerwasser in ihre undissoziierte Form umzuwandeln. Weil man unendlich viele H^+ -Ionen brauchen würde, um alles in die nicht dissoziierte Form umzusetzen, bezeichnet eine genauere Definition als Alkalinität die Äquivalentsumme der titrierbaren Basen (ausgedrückt als Milliäquivalent, [meq]).

Folgende Reaktionen sind Ursache für das alkalische Verhalten des Meerwassers gegenüber einer pH-neutralen Kochsalzlösung:



Die Gesamtalkalinität (Alk_t , total alkalinity) wird beschrieben durch.

$$Alk_t = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF]$$

Da die Alkalinität des Meerwassers überwiegend von den Carbonat-Ionen beeinflusst werden, definiert man eine Carbonat-Alkalinität CA. Sie wird dargestellt durch die Gleichung:

$$CA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF]$$

Bestimmung der Alkalinität

Bei der Titration der Alkalinität mit einer starken Säure (HCl) wird der Endpunkt der Titration (Äquivalenzpunkt) durch einen bestimmten pH-Wert charakterisiert. Im Meerwasser befinden sich die titrierbaren Basen sowie freie H^+ -Ionen, wobei die Basen in sehr viel höherer Konzentration vorhanden sind als die H^+ -Ionen. Geben wir ein H^+ -Ion (aus der $HCl = H^+ + Cl^-$) ins Meerwasser, kann dieses als freies Proton bestehen bleiben oder von einer Base aufgenommen werden. In jedem Fall wird der Unterschied "um ein H^+ -Ion geringer". Bei weiterer H^+ -Ionen-Zugabe werden an einem bestimmten Punkt alle HCO_3^- und CO_3^{2-} mit H^+ -Ionen abgesättigt sein und in undissoziierte H_2CO_3 (Kohlensäure) übergehen. Dieser Punkt markiert den Endpunkt der Titration. Bei dieser genauen Titration muß man exakt soviel HCl zugeben, bis alle Anionen neutralisiert (in

Säuren überführt) sind. In der Praxis ist dieses Verfahren schwierig, da eine genaue Titrationskurve erstellt und sehr häufig der pH-Wert gemessen werden muß.

Ein vereinfachtes Verfahren ist die Zugabe überschüssiger HCl zum Meerwasser. Die Anionen des Meerwassers fangen einen Teil der H^+ -Ionen weg, so daß der pH-Wert nicht auf 1, sondern nur auf Werte zwischen 4 und 3 fällt. Daraus läßt sich die Menge an verbrauchten H^+ -Ionen berechnen, die zur Neutralisation der Anionen dienen.

4.2 Praktikumsaufgabe

Jede Gruppe kalibriert zunächst Elektrode und pH-Meter und bestimmt anschließend den pH-Wert und die Titrationsalkalinität der drei Wasserproben "ihrer" Station.

4.3 Versuchsdurchführung

Grundsätzliches zum Umgang mit den Glaselektroden:

Die kombinierten Glaselektroden werden in 3-4 mol/l KCl-Lösung aufbewahrt, damit die Glasmembran gequollen bleibt. Neue, bzw. längere Zeit trocken gelagerte Elektroden müssen vor Gebrauch einige Stunden (besser: 1-2 Tage) in der KCl-Lösung "eingeweicht" werden.

Nach jeder Messung wird die Elektrode mit deionisiertem Wasser gespült. Eventuell festhaftende Substanzen kann man vorsichtig mit feuchten Kimwipes (grüne Packung, weiche Tücher) abwischen.

Falls eine Luftblase in der Membrankugel sitzt, kann man sie durch leichtes Schütteln verdrängen. Dabei vorsichtig vorgehen, denn:

Die Glasmembran ist äußerst empfindlich gegen Stoß. Achtung bei Verwendung von Magnetrührern mit Rührfischen in der Meßlösung! (Häufigste Todesursache für die Elektroden !!!) Wenn die Einstabmeßkette nicht funktioniert, liegt das meist am verstopften Diaphragma. Es befindet sich am unteren Elektrodenende oberhalb der Membrankugel. Dort hat die Lösung der Bezugselektrode Kontakt zur Untersuchungslösung. Ein verstopftes Diaphragma kann man durch vorsichtiges Schmirgeln (rote Kimwipes-Packung) reinigen.

Kalibrieren des Gerätes:

Vor Beginn der Messungen müssen Gerät (WTW-pH-Meter) und Elektroden kalibriert werden. Dazu werden Pufferlösungen mit genau bekanntem pH-Wert verwendet. Man beginnt mit pH 7 (grün eingefärbte Phosphatlösung) und wählt anschließend eine zweite Lösung, deren pH-Wert in jenem Bereich liegt, in dem gearbeitet werden soll. Für die Meerwasserproben ist pH 9 (violett eingefärbte Boratlösung) geeignet. Für saure Proben würde man z.B pH 4 (rot eingefärbte Citratlösung) oder darunter (farblos) wählen.

- Elektrode spülen und in pH 7-Pufferlösung eintauchen.
- Funktionsschalter auf "pH" stellen.
- Temperaturknopf entsprechend der Temperatur der Pufferlösung einstellen.
- Anzeige mit der Gegenspannung auf pH 7,0 einstellen.

- Elektrode spülen und in die zweite Pufferlösung eintauchen. Funktionsschalter auf pH stellen, entsprechenden pH-Bereich wählen. pH-Wert der Pufferlösung mit dem Steilheitsknopf einstellen.
- Nachkontrolle mit der Pufferlösung pH 7 wie oben beschrieben.
- wiederholen, bis beide Pufferlösungen korrekt gemessen werden.

Messen:

- Elektrode spülen und in die Meßlösung tauchen.
- Temperaturkorrekturknopf entsprechend der Temperatur der Meßlösung einstellen.
- Funktionsschalter auf "pH" stellen.
- Stillstand der Anzeige abwarten, pH-Wert ablesen.
- Elektroden spülen, Verschlußkappe mit der Aufbewahrungsflüssigkeit aufsetzen.

4.4 Literatur

DIETRICH, G., KALLE, K., KRAUS, W., SIEDLER, G.: Allgemeine Meereskunde (3. Auflage).- Gebr. Borntraeger; Berlin, Stuttgart, 1975

SCHWEDT, GEORG: Taschenatlas der Analytik.- Thieme; Stuttgart, 1996

GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M., KREMLING, K.: Methods of Seawater Analysis.- Verlag Chemie; Weinheim 1983

RHEINHEIMER, G.: Meereskunde der Ostsee.- Springer; Berlin, Heidelberg 1995

4.5 Protokolle

5 Filtration und Konservierung von Wasserproben

5.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

Im Meerwasser kommen Stoffe sowohl gelöst (ionar bzw. kolloidal) als auch partikulär (Sinkstoffe, suspendiertes partikuläres Material, SPM) vor, und die Kenntnis des relativen Anteils in der gelösten bzw. partikulären Phase ist eine wichtige Voraussetzung, um Transportverhalten, Verweilzeiten und Reaktivität (z.B. Bioverfügbarkeit) dieser Stoffe zu untersuchen und zu bewerten. Filtration durch Membranfilter mit definierten Porenweiten ist ein üblicher Weg, zwischen gelösten und partikulären Phasen im Meerwasser zu unterscheiden. Als Konvention gilt, daß alle Komponenten, die einen Filter mit 0.45 µm Porenweite passieren, "gelöst" sind. Dieses stimmt jedoch nur sehr bedingt, da Kolloide und sehr kleine Partikel diese Porenweite sehr wohl passieren. Um den Anteil an Kolloiden (z.B. Huminstoffe) in der gelösten Fraktion weiter zu reduzieren, nimmt man oft auch Membranfilter mit 0.20 µm Porenweite. Durch sequentielle Filtration durch Filter mit abnehmenden Porenweiten (bis Ultrafiltration) lassen sich "gelöste" Stoffe in bestimmte Molekülgrößenklassen unterteilen.

Filter haben jedoch eine Reihe von Eigenschaften, die berücksichtigt werden müssen. So streuen z.B. die Porenweiten um einen Mittelwert, das Filtermaterial kann mit Stoffen kontaminiert sein, die bei der Filtration an das Wasser abgegeben werden. Umgekehrt können Stoffe an der Filteroberfläche adsorbiert oder ausgefällt werden. Bei der Druckfiltration kann zu hoher Druck Planktonzellen zerstören, so daß Stoffe aus dem Zellinnern freigesetzt werden und fälschlicherweise in die gelöste Fraktion gelangen. Beim Hantieren von offenen Wasserproben können aus der Umgebungsluft Partikel in die Probe gelangen und diese kontaminieren. Filtration ist somit ein wichtiger Schritt in der Probenvorbereitung, der jedoch enorme und nicht zu unterschätzende Fehlerquellen birgt.

Auch die nachfolgende Lagerung von Wasserproben muß auf die später hierin zu messenden Elemente abgestimmt sein. Nährstoffe müssen in der Regel sofort analysiert werden. Ist dies nicht möglich, müssen Proben ggf. tiefgefroren oder auf andere Art konserviert werden. Gelöste Spurenelemente können in erheblichem Maße durch z.B. Adsorption an Behälterwänden (Hydrolyse) aus der Probe verschwinden, umgekehrt können auch Stoffe aus den Behältermaterialien in die Probe diffundieren. Deshalb müssen sowohl geeignete Behälter gewählt als auch die Probe durch Ansäuern konserviert werden. Alle Materialien sind gründlich zu dekontaminieren.

Im Rahmen des Praktikums sollen Wasserproben aus verschiedenen Bereichen der Kieler Förde für spätere Analysen auf gelöste Spurenelemente bzw. Schwermetalle kontaminationsfrei filtriert und konserviert werden.

5.2 Praktikumsaufgabe

An jeder Station ist für jeweils 3 (5) Wassertiefen der GO-FLO-Schöpfer kontaminationsfrei zu beproben. Anschließend sind die Wasserproben unter der Clean Bench ("Reine Werkbank") durch ein 0.45 µm Membranfilter zu filtrieren und zu konservieren.

5.3 Versuchsdurchführung

Aus dem GO-FLO-Schöpfer wird mit dem Trichterschlauch eine 1L Flasche ausgespült und anschließend gefüllt und sofort verschlossen. Berührungen der Wasserprobe und andere Kontaminationen sind unter allen Umständen zu vermeiden. (Anmerkung: Anoxische Wasserproben werden unter Schutzgas-Atmosphäre beprobt.)

Unter der Clean bench wird eine Sartorius-Druckfiltrationseinheit mit einem gereinigten 0.45 µm Membranfilter (Nuclepore, Polycarbonat) beladen und in den Filtrationsständer gesetzt. Das Oberteil wird mit Probenwasser gefüllt, verschlossen und zum Spülen der Membran und der konditionierten 500 ml HDPE-Probenflasche unter Druck entleert. Zur Druckfiltration wird Stickstoff 5.0 (Reinheit 99,9990 %) bei nur sehr niedrigem Druck (1/2 bar) verwendet. Dann wird das Oberteil erneut befüllt, insgesamt werden ca. 500 ml Wasserprobe in die (vorher wieder entleerte) Probenflasche filtriert. Die filtrierte Probe wird durch Zugabe von 0.5 ml konzentrierter, durch Oberflächendestillation gereinigter ("subboiled") Salpetersäure konserviert.

5.4 Literatur

5.5 Protokolle

Schöpferprotokoll

6 Bestimmung von Chlorinität und Salinität (Fällungstitation)

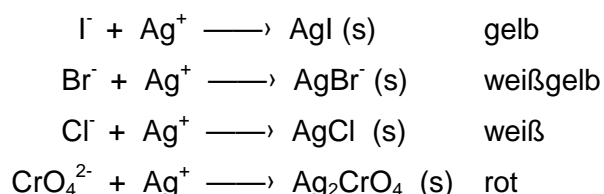
6.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

Die 9 Elemente: Na (Na^+), Mg (Mg^+), Ca (Ca^{2+}), Sr (Sr^{2+}), anorgan. C (als HCO_3^{2-}), Cl (Cl^-), S (als SO_4^{2-}), Br (Br^-), B (als $\text{B}(\text{OH})_3$) machen zu über 99% den Salzgehalt des Meerwassers aus und bestimmen damit (bei gegebener Temperatur) auch dessen Dichte. Da das Verhältnis dieser Elemente zueinander (in g kg^{-1}) in offenem Meerwasser weitestgehend konstant ist, kann über den Chloridgehalt (*chlorinity*) auf die Salinität (*salinity*) geschlossen werden. Der Chloridgehalt lässt sich verhältnismäßig einfach und sehr präzise durch Fällungstitation mit AgNO_3 bestimmen. Der Chloridgehalt bzw. die daraus abgeleitete Salinität ist damit ein sehr wesentlicher Parameter zur Charakterisierung eines Wasserkörpers.

Der Chloridgehalt liegt im normalen Meerwasser zwischen ca. 18 und 21 g kg^{-1}). Während in Nebenmeeren arider Klimabereiche höhere Konzentrationen erreicht werden (z.T. bis über 23 10^{-3}), sind die Gehalte in Nebenmeeren des humiden Klimabereichs durch die Süßwasserzuflüsse verdünnt. So nehmen die Gehalte in der Ostsee vom Skagerrak bis in den Bottnischen Meerbusen von ca. 17 auf $< 2 \cdot 10^{-3}$ ab. In der Vertikalen steigt der Chloridgehalt mit der Tiefe an (höherer Salzgehalt = höhere Dichte), dies ist in humiden Nebenmeeren besonders ausgeprägt. In der Kieler Bucht variieren die Gehalte zudem stark in Abhängigkeit von der jeweiligen Wetterlage (Einstrom von salzreichem Nordseewasser oder Ausstrom von salzärmerem Wasser aus der östlicheren Ostsee). Der Schwankungsbereich liegt hier zwischen ca. 7 und 13 10^{-3} Cl .

Seit 1982 ist der sog. "Practical Salinity Scale" als Salzgehaltsdefinition verbindlich eingeführt. Hierbei wird die Salinität auf ein Standardseewasser bezogen, das bei 15 °C dieselbe Leitfähigkeit hat wie eine definierte KCl-Lösung von 32,4356 g kg^{-1} ; die Salinität dieses Standardseewassers wird als 35,000 definiert. Alle Salinitätsmessungen werden deshalb auf zertifizierte (IAPSO) Seewasserstandards bezogen.

Prinzip: In einem Standardvolumen (üblicherweise Knudsen-Pipette) werden die Halogenid-Ionen Cl^- , Br^- , I^- mit AgNO_3 gefällt.



Die Bestimmung erfolgt als Titration. Einige Tropfen Kaliumchromat (K_2CrO_4) dienen dabei als Indikator; er lässt den Titrationsendpunkt durch einen Farbwechsel von gelblich (gelöstes Chromat-Ion CrO_4^{2-}) nach rotbraun (als Ag_2CrO_4 -Niederschlag) deutlich erkennen.

Bei der verwendeten geringen Chromat-Menge beginnt die Silberchromat-Fällung erst, wenn die Chlorid-Konzentration unter ca. 4 mM (entsprechend ca. 140 mg Cl/l) abgesunken ist. Außer dem Chlorid werden auch Br⁻ und J⁻ bei der Titration mit erfaßt. Ihre Konzentrationen im normalen Meerwasser betragen aber nur ca. 67 mg Br kg⁻¹ bzw. 64 µg J kg⁻¹.

6.2 Praktikumsaufgabe

Jede Gruppe bestimmt Chlorinität und Salinität an den drei Wasserproben "ihrer" Station, davon ist eine Probe am Ende zu wiederholen (*Duplikatprobe*). Zusätzlich ist eine Praktikumsprobe (*Projektstandard*) zu vermessen. Jede Probe wird dreifach bestimmt.

6.3 Versuchsdurchführung

Lösungen:

1. **Silbernitrat-Lösung:** 60 g AgNO₃ in 1 dm³ H₂O lösen.
Aufbewahrung in Braunglasflasche. (**Achtung:** Silbernitrat-Spritzer hinterlassen kräftige braune Flecken auf der Haut. Abfälle werden gesammelt)
2. **Kaliumchromat-Lösung:** 8 g K₂CrO₄ in ca. 100 cm³ H₂O gelöst.
(**Achtung:** Chrom-Salze sind krebserregend, daher sehr vorsichtig und sauber arbeiten. Abfälle werden in besonderem Behälter gesammelt.)
3. **IAPSO-Standard-Seewasser** mit einem Chlorid-Gehalt von ca. 20 · 10⁻³, Salinität ca. 35,000 (die genauen Werte sind auf der Flasche angegeben).

Als Standard-Seewasser wird ein von IAPSO zertifiziertes Seewasser verwendet, das in Einschmelzampullen von ca. 300 cm³ erhältlich ist. Es empfiehlt sich, einen "Substandard" zu verwenden, dessen Chloridgehalt durch Mehrfachmessung gegen einen zertifizierten Seewasserstandard bestimmt wurde.

Die zu benutzenden Lösungen (Standard, AgNO₃-Lösung und die Proben) müssen wegen der Temperaturabhängigkeit der Dichten bei der Titration die gleichen Temperaturen besitzen (ca. ± 2 °C).

Titerbestimmung der AgNO₃-Lösung:

- Bürette mit AgNO₃-Lösung füllen und die Lösung blasenfrei bis zum Schlauchende fördern. Bürette wieder auf 0.00 bringen.
- 10 cm³ Standard-Seewasser in Becherglas pipettieren (die Pipettenspitze berührt dabei die Wand des Becherglases, 10 sec. warten bis Pipette gut abgelaufen ist)
- ca. 80 cm³ H₂O + ca. 0.1 cm³ K₂CrO₄ (mit Eppendorf-Pipette) zufügen
- kl. Magnetrührstab zufügen und Becherglas auf Magnetrührer setzen, der Büetten-Auslaufschlauch taucht etwas in die Probe ein.
- Titration mit mäßiger Geschwindigkeit bis zum ersten Auftreten von orange, Tropfen von der Wand müssen mit etwas H₂O heruntergewaschen werden, dann weiter titrieren mit langsamster Geschwindigkeit.
- Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein schwach grau-rotbrauner Farbstich auftritt, der nicht wieder verschwindet.. Alle Proben müssen bis zum gleichen Umschlag- Farbton titriert werden.

Diese Titration sollte mehrfach wiederholt werden, bis eine gute Übereinstimmung der Werte erreicht wird (max. $\pm 0.01 \text{ cm}^3$). Aus den Einzelergebnissen wird der Mittelwert gebildet.

Berechnung des Faktors:

$$\text{Faktor } f = \text{g Cl kg}^{-1} \text{ Standard-Seewasser} + k / \text{cm}^3 \text{ verbrauchte AgNO}_3\text{-Lösung}$$

Da auf Schiffen Wägungen sehr schwierig sind, wird die Chlorosität (in g dm^{-3}) statt der Chlorinität (g kg^{-1}) bestimmt. Die Chlorinität Cl kann aus der Chlorosität Cl_o mit dem Korrekturwert k (aus Tabelle) berechnet werden:

$$\begin{array}{l} \text{Chlorosität } Cl_o \\ \text{Chlorinität } Cl \end{array} \quad \begin{array}{l} [\text{g Cl dm}^{-3}] = \text{g Cl}^{-1} \text{ kg}^{-1} + k \\ [\text{g Cl kg}^{-1}] = \text{g Cl}^{-1} \text{ dm}^{-3} - k \end{array}$$

Bestimmungen an den Proben: an jeder Probe 3 Titrationsen wie oben durchführen und Mittelwert bilden.

In diesem vereinfachten Versuch wird die Chlorinität berechnet nach:

$$Cl [\text{g Cl kg}^{-1}] = (f * \text{ml verbr. AgNO}_3) - k$$

Schließlich wird aus der Chlorinität über einen Umrechnungsfaktor die Salinität S berechnet und wegen des Bezuges auf das Standard-Seewasser in *practical salinity units* [psu] angegeben:

$$\text{Salinität } S [\text{psu}] = 1.80655 * Cl (10^{-3})$$

Dieser Umrechnungsfaktor gilt für normales Meerwasser, ist bei Zulassen einer leicht verminderten Genauigkeit aber auch für das Ostseewasser der Kieler Bucht verwendbar.

6.4 Literatur

KALLE, K. (1951): Einige Vereinfachungen der Chlortitration für biologische und wasserkundliche Zwecke in Küstengewässern.- Dt. Hydrogr. Zeitschr., Vol. 4, 13 - 17.

GRASSHOFF, K, M. EHRHARDT & K. KREMLING (Hg.) *Methods of Seawater Analysis*.- Verlag Chemie, Weinheim, 1983 .

6.5 Protokolle

Chloridtitration; Tabelle k-Werte

7 Probenvorbereitung von Sediment I: Sieben, Trocknen, Mahlen

7.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

Marine Sedimente setzen sich aus Komponenten verschiedenster Herkunft zusammen (siliziklastischer Detritus, biogene Karbonate, organische Substanz, authigene Mineralneubildungen während der Frühdiagenese, chemische Präzipitate etc.). Die Fragestellung der Untersuchung bestimmt, welche Sedimentfraktionen untersucht und auf welche Weise diese aufbereitet werden müssen. Schwermetalle und andere anthropogene Kontaminanten haben eine hohe Affinität zu im (Meer-) Wasser suspendierten bzw. absinkenden Partikeln (Adsorption, Mischphasenbildung) und werden dann bevorzugt in der Feinfraktion der Sedimente angereichert. Um bei Umweltfragestellungen allgemein vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse in der Bearbeitung und Interpretation mariner Sedimente zu erzielen, wird heute nach den allgemeinen Richtlinien der OSPARCOM (Oslo and Paris Commission) gearbeitet, die in Richtlinien der ICES (International Council for the Exploration of the Sea) für ein gemeinsames Monitoring-Programm zusammengefaßt sind (ICES 1994). Demzufolge "ist zu beachten, daß sich Schwermetalle in der Feinkornfraktion bevorzugt anreichern. Um eine vergleichende und objektive Analytik zu ermöglichen, ist es notwendig, daß die weiteren Untersuchungen an definierten Kornfraktionen erfolgen:

räumliche Entwicklung des Inventars: Korngrößen <2mm

historische Entwicklung des Inventars: Korngrößen der Feinfraktion <63µm

" Ergebnisse sind niemals isoliert zu betrachten, sondern immer mit anderen Daten des Untersuchungsgebietes zu vergleichen."

7.2 Praktikumsaufgabe

Von den während der Ausfahrt gewonnenen Sedimentkernabschnitten ist die Sedimentfraktion < 63 µm durch Naßsiegung kontaminationsfrei zu gewinnen. Diese Fraktion ist dann zu trocknen und für die nachfolgenden Analysen kontaminationsfrei zu mahlen.

7.3 Versuchsdurchführung

Die Probe wird mittels eines Glas- oder Kunststoffstabes im Probengefäß gut homogenisiert. Die Hälfte der Probe wird in ein weiteres Probengefäß überführt ($V=25\text{ml}$) und ist für die Korngrößenanalyse bestimmt.

Die andere Hälfte der Probe wird mit Hilfe einer Spritzflasche und deionisiertem Wasser zunächst über ein Kunststoffsieb der Maschenweite 2mm und anschließend über ein Kunststoffsieb der Maschenweite $63\mu\text{m}$ gegeben. Die Probe wird dann solange mit möglichst kleinen Mengen Wasser durch die Siebe gespült, bis das ablaufende Wasser klar ist. Die Fraktion $<63\mu\text{m}$ wird in einem 500ml Becherglas bzw. Kunststoffgefäß aufgefangen. Die Fraktionen $>63\mu\text{m}$ sind zu verwerfen. Um die Probe in den Sieben etwas aufzulockern, kann ein nicht gepuderter Laborhandschuh benutzt und so das Verstopfen der Maschen vermieden werden. Das überstehende Wasser in den Bechergläsern sollte so bald wie möglich abdekantiert werden. Die feuchte Probe wird im Trockenschrank getrocknet (Anmerkung: üblicherweise erfolgt Gefriertrocknung, die aber zeitaufwendiger ist).

Die getrockneten Proben werden anschließend im Achatmörser gemahlen. Um die so gemahlene Probe wieder in das Probengefäß zu bringen, eignet sich ein dicker Kunststoffschlauch (keinen farbigen), der aufgeschnitten und als Schippe benutzt wird. Der Achatmörser ist jeweils sorgfältig mit Kim-wipes Papier zureinigen.

7.4 Literatur

ICES (1994) Guidelines for the use of sediments in marine monitoring in the context of Oslo and Paris Commissions programmes. – In: Principles and Methodology of the Joint Monitoring Programme, 12 pp

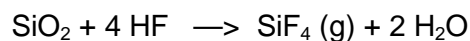
7.5 Protokolle

8 Probenvorbereitung II: Königswasser-Extraktion

8.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

Viele Analysenverfahren erfordern die Einführung der Probensubstanz in Form einer Lösung, nur wenige Verfahren können direkt feste Proben (z.B. Röntgenfluoreszenzanalyse RFA, Neutronenaktivierungsanalyse INAA, Funkenmassenspektrometrie SSMS) oder Suspensionen (RFA, TRFA, slurry-AAS) verarbeiten. Feste Proben müssen also auf geeignete Weise vollständig in Lösung gebracht, d.h. aufgeschlossen werden, oder man führt eine teilweise Extraktion durch, bei der nur bestimmte Komponenten in Lösung gehen. *Welchen Weg man wählt, hängt wiederum von der analytischen Fragestellung ab!*

Für einen *Vollaufschluß* von silikatischen Proben ist stets der Einsatz von konzentrierter Flußsäure (HF) nötig, die meist mit einem Säuregemisch (Salpetersäure HNO₃, Salzsäure HCl, Perchlorsäure HClO₄) im Druckaufschluß kombiniert wird:

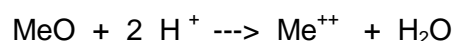


Allerdings gibt es keinen Universalaufschluß! Für jede Probenart muß deshalb die Vollständigkeit des Aufschlusses unbedingt überprüft werden, um systematische Fehler zu vermeiden.

Insbesondere Schwerminerale (z.B. Zirkon, Monazit) lassen sich meist nur im Schmelzaufschluß vollständig zersetzen.

Mit - ggf. aufeinanderfolgend angewendeten - *Extraktionsmitteln* (Sequentielle Extraktion, TESSIER et al., 1979) können gezielt bestimmte Komponenten (Metall-Bindungsformen) aus Sedimenten extrahiert werden (z.B. Lösung von Karbonaten mit verd. Essig- oder Phosphorsäure, Extraktion "austauschbarer", "reduzierbarer", "oxidierbarer" Phasen). Bei einer Extraktion von Boden- bzw. Sedimentproben mit Königswasser (HCl:HNO₃ = 3:1) wird angenommen, daß hierbei Schwermetalle nahezu quantitativ erfaßt werden.

Die Zersetzung der Proben bei der Königswasser-Extraktion beruht auf den hohen Säurekonzentrationen beider Reagenzien und auf der starken Oxydationswirkung der Salpetersäure. Die Säurezersetzung erfolgt im Prinzip nach der Gleichung:

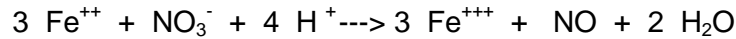


Die Oxydationswirkung beruht auf der Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxid und Wasser nach der Teilreaktion:



Dabei werden die benötigten Elektronen von oxidierbaren Komponenten geliefert und letztere dadurch in eine höhere Wertigkeitsstufe überführt.

Die vollständige Gleichung für einen Oxydationsvorgang wäre z.B.:

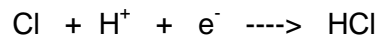


In Verbindung mit konzentrierter HCl entsteht zusätzlich elementares Chlor, *das in statu nascendi* besonders aggressiv oxidierend wirkt:

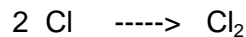


(NOCl = Nitrosylchlorid bewirkt die rotbraune Färbung des Königswassers).

Das hierbei entstehende Cl wird sofort zu Chlorid reduziert und liefert dabei die Oxidationswirkung:



Sind keine oxidierbaren Substanzen vorhanden, entsteht molekulares Chlor:



Durch die Säurewirkung werden vor allem Karbonate und Oxide gelöst, während die Oxidationswirkung die vorhandenen Sulfide (z.B. Pyrit) und organische Substanzen zersetzt.

8.2 Praktikumsaufgabe

Die abgetrennten und getrockneten < 63 µm-Fractionen der vier bearbeiteten Kerntiefen sind zu mahlen. Anschließend wird an einem Aliquot von 500 mg ein Königswasser-Auszug hergestellt. Es sind außerdem ein Probenduplikat, ein Projektstandard sowie eine Blindprobe herzustellen.

8.3 Versuchsdurchführung

1. Von der gemahlene Probe genau 500 mg gemahlene Material in beschriftetes 100 ml Becherglas einwiegen (Gewicht - sofern nicht genau 500 mg eingewogen werden - u. Glas-Nr. im Protokollblatt aufschreiben).
2. ca. 10 ml Reinstwasser zugeben.
3. Unter dem Abzug mit Pipetten 2 ml konzentrierte HNO₃ und 6 ml konzentrierte HCl hinzufügen und umschwenken. Handschuhe, Schutzbrille!
4. Becherglas auf Heizplatte im Abzug setzen und unterhalb des Siedepunktes eindampfen lassen.
5. Nach vollständigem Eindampfen abkühlen lassen, dann Zugabe von 0.5 ml HNO₃ und etwa 5 ml Reinstwasser und leicht erwärmen, anschließend auf ca. 60 bis 80 ml verdünnen.
6. Mit Hilfe eines Trichters den Becherglas-Inhalt ohne Verluste in 100 ml Meßkolben umfüllen, Becherglas nachspülen. Der Rückstand kann, soweit möglich, im

Becherglas zurückbleiben. Meßkolben mit H₂O bis zur Marke auffüllen (Nr. des Meßkolbens aufschreiben).

7. Inhalt je eines Meßkolbens in 100 ml - Zentrifugenbehälter (Nr. aufschreiben !) füllen und in Zentrifuge einsetzen. 20 min. zentrifugieren bei ca. 4000 U/min, um den Rückstand abzutrennen.
8. Inhalt der Zentrifugenbehälter in 100 ml PE-Flaschen füllen. Dabei vorsichtig vom Bodensatz abgießen, so daß möglichst kein Rückstand in die Flaschen gelangt. Flaschen beschriften mit Stations-Nr., Sedimenttiefe, Einwaage, Endvolumen, Datum.
9. Eine beliebige Probe wird doppelt aufgeschlossen (*Probenduplikat*). Mit einem Aliquot des *Projektstandards* ist genauso zu verfahren.
10. Mit der Blindprobe wird analog verfahren, ohne daß aber Probensubstanz eingewogen wird.

8.4 Literatur

- BOCK , R. (1979): A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry. International Textbook Company.
- HEINRICH, H. & A. G. HERMANN (1990) : Praktikum der Analytischen Geochemie.- Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong.
- SCHROLL, E. (1976): Analytische Geochemie - Grundlagen und Anwendungen. Bd. 1 & 2, Enke Verlag Stuttgart, (1976).
- TESSIER A, CAMPBELL PGC, BISSON M (1979) – *Anal Chem* , **51**, 844-851

8.5 Protokolle

9 Coulometrische Bestimmung von TIC und TOC

9.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

Die bei weitem wichtigste Karbonatverbindung (TIC) in marinen Sedimenten ist das Kalziumkarbonat (CaCO_3). Seine Gehalte können zwischen 0 und 100 % variieren. In geringen Mengen können auch Magnesiumkalzit, Dolomit und einige andere Karbonate vorhanden sein. In den Sedimenten der Ostsee treten nur sehr geringe Karbonatgehalte auf (meist $< 5\%$ CaCO_3). Die Karbonatgehalte sind fast ausschließlich biogenen Ursprungs.

Organisch gebundener Kohlenstoff (C_{org} , TOC) ist der wichtigste Motor für diagenetische Prozesse insbesondere in den obersten Sedimentabschnitten. Seine Gehalte variieren zwischen $< 0.1\%$ TOC in stark oxischen, allgemein bräunlich bis gelblich gefärbten Sedimenten, die vor allem in landfernen Tiefsee-Ebenen auftreten. In feinkörnigen Schlickern von Schelf- oder Kontinentalhang und in Nebenmeeren humider Klimabereiche finden sich TOC-Werte bis über 4 %. Diese Sedimente zeichnen sich durch graue, graugrüne oder auch schwärzliche Farbtöne aus. Oft riechen sie auch nach Schwefelwasserstoff (H_2S). In den Rinnen der Kieler Bucht werden ähnlich hohe Werte erreicht. Da sich das organische Material fast nur in der Feinfraktion der Sedimente befindet, werden die höchsten C_{org} -Gehalte in feinkörnigen Schlickern erreicht. Sandanteile wirken verdünnend. Man findet daher in Kernprofilen meist eine Gegenläufigkeit der Gehalte an C_{org} und der Anteile an Grobfraktion.

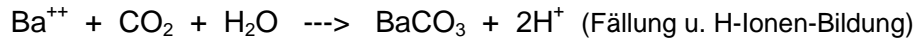
Prinzip: Beide Komponenten werden durch Messung der Menge des in chemischen Reaktionen freigesetzten CO_2 -Gases bestimmt. Dies geschieht durch eine coulometrische Titration, bei der die für die Titration erforderliche Elektrizitätsmenge (Coulomb = Amperesekunde) gemessen wird. Bei Karbonaten (TIC) wird die CO_2 -Freisetzung durch Zugabe von Säure zur eingewogenen Probe bewirkt.

Organisch gebundener Kohlenstoff (TOC) wird durch Glühen der Probe im O_2 -Strom zu CO_2 oxidiert. Da hierbei auch das vorhandene Karbonat- CO_2 quantitativ mit freigesetzt wird, ergibt sich die Menge an TOC erst aus der Differenz der Ergebnisse der Glühmethode und der Karbonat-Zersetzung mit Säure.

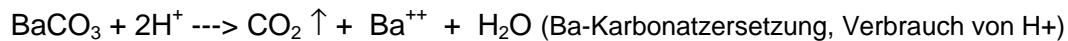
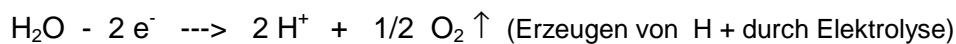
Das CO_2 -Gas wird nach Reinigung in eine auf ca. pH 10 eingestellte Ba-Perchloratlösung in einem Reaktionsgefäß eingeleitet. Die hierdurch bewirkte Erniedrigung des pH-Wertes wird elektrisch auf den Ausgangs-pH-Wert (± 0.002 pH) zurücktitriert. Die hierfür benötigte Elektrizitätsmenge wird als Anzahl von Impulsen angezeigt (1 Impuls = 3.214 Milli-Coulomb). Sie ist proportional zur Menge des in der Ba-Perchloratlösung absorbierten CO_2 . Bei diesen

Umsetzungen laufen in den beiden Teilen des Reaktionsgefäßes folgende chemische Vorgänge ab (s. auch Reaktionsschema-Zeichnung):

Kathodengefäß (enthält $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung von pH 10, in der BaCO_3 ausfällt):



Anodengefäß (enthält BaCO_3 -Pulver in $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung) :



Die Aufnahme einer Arbeitskurve mit Proben bekannten CO_2 -Gehaltes ist nicht erforderlich. Dennoch sollte man sich zunächst von der Verlässlichkeit der Messungen und der richtigen Handhabung überzeugen, indem man zunächst einige Leermessungen (ohne Phosphorsäure) sowie einige Blindproben (mit Phosphorsäure) und einige Proben mit bekannten CO_2 -Gehalten (z. B. reines CaCO_3 , mit verschiedenen Einwaagen) analysiert.

Gas-Kreislauf: Der im Gasreinigungs-Ofen und der nachgeschalteten Falle CO_2 -frei gemachte Sauerstoff wird im Überschuß in das Verbrennungs-Quarzrohr eingeleitet. Nicht benötigter Sauerstoff fließt nach außen ab und verhindert so das Eintreten von Luft in das Verbrennungsrohr. Aus dem IR-Ofen wird der Sauerstoff mit dem aus der Probe freigesetzten CO_2 durch eine Pumpe angesaugt und durchströmt in dem Quarzrohr nacheinander 2 Öfen zur Nachoxidation und Reinigung und gelangt danach durch eine Kanüle in das angesetzte Schnappdeckelglas und weiter durch einen Schlauch zur Pumpe im Meßteil der Anlage. Hinter der Pumpe passiert der Gasstrom den 100/10%- Strömungsteiler (277) (zur Zeit außer Funktion) und gelangt danach in die Ba-Perchloratlösung, in der das CO_2 gebunden und als BaCO_3 ausgefällt wird. Der Sauerstoff tritt frei aus.

9.2 Praktikumsaufgabe

In der $<63 \mu\text{m}$ Fraktion der beprobten Kernintervalle sind die Gehalte an TOC und TIC zu bestimmen. Es sind (mindestens) eine Duplikatmessung durchzuführen sowie der Projektstandard zu vermessen.

9.3 Versuchsdurchführung

Der optimale Meßbereich liegt für beide Methoden zwischen ca. 0.3 und 4 mg C (entsprechend ca. 1 und 15 mg CO₂ bzw. 2.5 und 35 mg CaCO₃) (bei Strömungsteiler auf 100 %). Der Meßfehler beträgt bei Werten über 1 mg C ca. 1 bis 2 % des Meßwertes. Unter 0.5 mg C ist mit 5 bis 10 %, bei Werten unter 0.1 mg C mit Fehlern über 10 % zu rechnen. Die genaue Beschreibung der einzelnen Schritte bei der Gerätebedienung liegt am Gerät aus.

Bestimmung von Karbonat - CO₂ (TIC)

Für die Karbonat-Bestimmung sind die Öfen der Verbrennungseinheit ohne Funktion, sie brauchen nicht eingeschaltet zu sein. Zu Beginn einer Meßserie sollten einige Blind- und Standardmessungen durchgeführt werden, um sich von der Funktionsfähigkeit und Verlässlichkeit des Gerätes zu überzeugen.

Blindmessungen (2 - 3 mal wiederholen):

- a. ohne Probe und ohne Säure sollten < 50 Impulse ergeben.
- b. ohne Probe aber mit ca. 3 ml Säure sollten gleichfalls < 50 Impulse ergeben.

Höhere Blindwerte sind in diesem Fall vermutlich auf CO₂-Gehalte in der Säure zurückzuführen. Sie müssen von den späteren Meßwerten abgezogen werden.

Testmessungen

mit CaCO₃ p.a. als Standard-Material (Einwaagen zwischen 5 und 25 mg) durchführen

Proben

Einwaagen je nach erwartetem Karbonatgehalt 10 bis ca. 500 mg.

Bestimmung von Gesamt-C (TC):

Testmessung

mit ungeglühtem, leerem Schiffchen machen. Anschließend das gleiche Schiffchen nochmals messen. Die geglühten Quarzschiffchen nehmen bei längerem Stehen meßbare Mengen an CO₂ aus der Luft auf. Daher sollten sie für genaue Bestimmungen vor den ersten Messungen täglich vorgeglüht werden und nicht länger als 1 bis 2 h an der Luft liegen. Die Schiffchen nur mit Pinzette oder Zange anfassen, der Fingerabdruck enthält auch C_{org}

Proben

Gemahlene Probenpulver in ein zuvor bei 900 °C geglühtes Quarzschiffchen einwiegen (ca. 10 bis 300 mg).

Berechnung: Um die pH-Wert-Änderung, die durch die Einleitung von 1 Mol CO₂ im Reaktionsgefäß bewirkt wird, zu kompensieren, sind 2 Äqu.-Ladungseinheiten erforderlich (s. Reaktionsschema).

- 1 Äqu.-Ladungseinheit = 96500 Coulomb entspricht also $12.011/2 = 6.0055$ g C .
1 Impuls der Anzeige entspricht 3.214 Milli-Coulomb.

daraus ergibt sich:

$$1 \text{ Impuls entspr. } 6.0055/96500 * 3.214 = 0.000200 \text{ mg C}$$

oder:

$$\text{mg C} = \text{Impulszahl} * 0.0002$$

$$\text{mg CO}_2 = \text{Impulszahl} * 0.0007329$$

$$\text{mg CaCO}_3 = \text{Impulszahl} * 0.0016666$$

Berechnung des Gehaltes an TOC :

$$\text{mg TOC} = \text{mg C}_{\text{gesamt}} (\text{TC}) - \text{mg C}_{\text{Karbonat}} (\text{TIC})$$

Angabe der Ergebnisse für Karbonat als CO₂ bzw. TIC; CaCO₃ kann nur angegeben werden, wenn bekannt ist, daß alles Karbonat als CaCO₃ vorliegt.

9.4 Literatur

9.5 Protokolle

Coulomat-Bestimmung

10 Photometrische Bestimmung von Gesamtphosphat (TP)

10.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

In Sedimenten aus dem marinen oder limnischen Bereich werden die Gehalte an Phosphor weitgehend durch biologische Vorgänge im Wasser und im Sediment bestimmt. Phosphat (als PO_4^{3-} bzw. in anderen Bindungsformen) stellt im Wasser einen wichtigen Nährstoff dar, der neben einigen anderen Nähr- und Mikronährstoffen zeitweilig als "Minimumfaktor" wirken kann. Die im Oberflächenwasser lebenden Organismen verbrauchen das gelöste Phosphat während der Wachstumsperiode bis auf sehr geringe Gehalte. Dies wirkt hemmend auf die Entwicklung nachfolgender Organismengenerationen, solange nicht wieder neues Phosphat aus dem tieferen Wasser oder durch Zufluß von Land zugeführt wird. Nach dem Absterben sinkt die organische Substanz - überwiegend in Form von Kotpillen (fecal pellets) - zum Boden. Ein Teil wird bereits beim Absinken zersetzt und remineralisiert, ein anderer Teil wird am Boden abgelagert. An der Grenze Sediment/Wasser sind die Umsetzungen unter Mithilfe benthischer und bakterieller Organismen besonders intensiv. Hier wird der überwiegende Teil des Phosphors wieder als gelöstes Phosphat an das Wasser abgegeben. Nur ein geringer Teil des dem Oberflächenwasser durch biologische Vorgänge entzogenen Phosphors gelangt schließlich in das Sediment. Als Folge dieser Beziehungen zur organischen Substanz findet man in TOC-reicheren Sedimenten in relativ engen Grenzen definierte Mengenverhältnisse zwischen TOC und P. Dies gilt auch für Stickstoff als weiterer, vom biogenen Kreislauf abhängiger Komponente. Für frische Planktonsubstanz wird ein durchschnittliches atomares Mengenverhältnis von $\text{C} : \text{N} : \text{P} = 106 : 16 : 1$ angegeben ("Redfield ratio", REDFIELD et al., 1963). In rezenten marinen Sedimenten liegt dieses Verhältnis mit einem etwas größeren Streubereich bei ca. $106 : 10 : 1$ (WHITICAR, 1978).

Das bei den frühdiagenetischen Abbaureaktionen organischer Substanz im Sediment freigesetzte Phosphat kann auch aus größeren Sedimenttiefen durch Diffusion wieder an das Wasser abgegeben werden und bewirkt z. B. in Seen einen langanhaltenden Düngungseffekt (*internal loading*). Anwesenheit ausreichender Mengen an Ca-Ionen im Porenwasser führt zur Ausfällung von Ca-Phosphaten, dabei dienen vor allem CaCO_3 - Oberflächen als Keimbildungspunkte. Bei erhöhten Gehalten an gelöstem Fe und Mn im Porenwasser können sich auch Fe-Phosphate (Vivianit) bzw. Fe-Mn-Phosphatkomplexe bilden (SUESS, 1976).

Prinzip: Das Phosphat-Ion (PO_4^{3-}) bildet unter sauren Bedingungen mit Molybdat (MoO_4^{2-}) gelb-orange gefärbte Phosphor-Molybdänsäure ($\text{H}_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_4)$). Mit Hilfe eines schwachen Reduktionsmittels wird diese Verbindung zu Phosphor-Molybdänblau reduziert, während freies Molybdat nicht reduziert wird. Der Phosphor-Molybdänblau - Farbkomplex zeigt im Wellenlängenbereich 700 bis >900 nm starke Absorption. Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz,

d. h. die Lichtabsorption ist proportional zur Phosphat-Konzentration der Lösung. Der Farbkomplex eignet sich so zur Bestimmung von Phosphat in wässrigen Lösungen. Für die Herstellung der Farbreaktionen gibt es mehrere Verfahren, bei denen z.T. auch andere Reagenzien verwendet werden, das Prinzip ist jedoch jeweils das gleiche. Das hier verwendete Verfahren entspricht im wesentlichen dem von KOROLEFF in GRASSHOFF et al. (1983) beschriebenen Verfahren.

10.2 Praktikumsaufgabe

In der < 63 µm-Fraktion der beprobten Kernabschnitte sind die Gehalte an Gesamtposphat (TP) zu bestimmen. Es sind Leerwert, Probenduplikat und Projektstandard zu vermessen.

10.3 Versuchsdurchführung

Da das Absorptionsmaximum vom Säuregrad und Reduktionsmitteleinsatz abhängt, ist eine genaue Dosierung der Reagenzien Voraussetzung für verlässliche Ergebnisse.

Lösungen:

- Schwefelsäure (Lösung 1):**
250 ml H₂SO₄ konz. in ca. 750 ml H₂O geben und mischen und abkühlen lassen.
- Kalium-Antimonyl -Tartrat –Lösung (Lösung 2):**
1250 mg Kalium-Antimonyl -Tartrat (K(SbO)C₄H₄O₆ * 0.5 H₂O) in 50 ml H₂O lösen.
- Ascorbinsäure (Lösung 3):**
10 g Ascorbinsäure in 50 ml H₂O lösen; nach vollständigem Lösen:
+ 50 ml verd. H₂SO₄ (Lösung 1)
Die Lösung ist wenigstens 1 Woche stabil bzw. solange sie farblos bleibt.
- Mischreagenz (Lösung 4):**
12.5 g Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat
(NH₄)₆ Mo₇O₂₄ x 4 H₂O in 125 ml H₂O lösen; nach vollständigem Lösen:
+ 350 ml . verd. H₂SO₄ (Lösung 1), unter Rühren zugeben; danach
+ 20 ml Kalium-Antimonyl-Tartrat -Lösung (Lösung 2), unter Rühren zugeben.
In Polyethylenflasche aufbewahren, die Lösung ist einige Monate stabil.
- Stammlösung I (Lösung 5):**
439.4 mg Kalium-di-Hydrogenphosphat (KH₂ PO₄) in H₂O lösen und genau auf 1 L auffüllen. In Braunglasflasche aufbewahren. Konzentration 100 mg/l P, entsprechend 229.14 mg /l P₂O₅. (Anmerkung: Wenn nicht genau eingewogen wird, kann mit Hilfe eines Korrekturfaktors (Isteinwaage/Solleinwaage) das Ergebnis berichtigt werden.)
- Standardlösung (Lösung 6) (täglich neu ansetzen):**
5 ml von Lösung 5 mit H₂O auf 50 ml verdünnen.
P - Gehalt: 10 µg /ml P, bzw. 22.914 µg /ml P₂O₅

Ausführung der Bestimmung:

- Aus der Standardlösung (Lösung 6) in 25 ml Meßkölbchen eine Serie von Bezugslösungen herstellen mit den Konzentrationen: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 µg/ml P). Vor dem Auffüllen auf das Endvolumen werden 1 ml Ascorbinsäure (Lösung 3) und 1 ml Mischreagenz (Lösung 4) zugegeben, nach jeder Zugabe ist umzuschwenken.
- Auf gleiche Weise ist ein Blindwert herzustellen.

3. Von den Aufschlußlösungen der Proben einer Station, der Duplikatprobe, dem Aufschluß-Blindwert und dem Projektstandard sind jeweils 2 ml in ein 25 ml Meßkölbchen zu pipettieren. Die weitere Behandlung erfolgt wie bei den Bezugslösungen. Mindestens eine Probe ist doppelt anzusetzen und am Anfang und Ende der Meßserie zu messen.
4. Nach ca. 15 min die Lösungen am Beckmann-Spektralphotometer mit der 2 cm Küvette bei ca. 700 nm gegen die Blindprobe messen
5. Vor dem Einfüllen der Meßlösung in die Küvetten jeweils nochmals mischen. Beim Wechsel der Proben wird die Meßküvette jeweils mit einer kleinen Menge der neuen Lösung vorgespült. Beim Einfüllen der Proben auf Blasenfreiheit in den Küvetten achten. Küvetten außen abtrocknen.

Berechnung: Auf Millimeter-Papier werden die Extinktionen gegen die P-Konzentrationen der Bezugslösungen aufgetragen. Die Bezugskurve sollte eine Gerade sein und nahezu durch den Nullpunkt verlaufen. An dieser Bezugskurve werden danach die P-Konzentrationen der Proben in den Reagenzgläsern entsprechend den gemessenen Extinktionen abgelesen. Berechnung der P-Konzentration im Sediment:

$$c_{\text{Sed}} [\mu\text{g g}^{-1} \text{ P}] = c_{\text{Meßlösung}} [\mu\text{g ml}^{-1}] \frac{25 \text{ ml} \cdot V_{\text{aufschluß}} [\text{ml}]}{V_{\text{Probe}} [\text{ml}] \cdot m_{\text{Probeneinwaage}} [\text{g}]}$$

Die Gehalte der chemischen Komponenten werden häufig auch als Oxide angegeben. Rechnen Sie dafür die Ergebnisse auch in ppm P₂O₅ um. Berechnen Sie außerdem für die von Ihrer Gruppe auf TOC untersuchten Proben das atomare Verhältnis C : P.

10.4 Literatur

- GRABHOFF, K., M. EHRHARDT & K. KREMLING (1983): Methods of Seawater Analysis.-Verlag Chemie, Weinheim, 419 pp.
- HEINRICHS H. & A. G. HERRMANN (1990): Praktikum der Analytischen Geochemie.- Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hongkong.
- REDFIELD A.C., B. H. KETCHUM & F. A. RICHARDS (1963): The influence of organisms on the composition of seawater.- In: M. N. Hill (Ed.): The Sea, Vol. 2, Wiley Interscience, New York.
- WHITICAR M. J. (1978): Relations of interstitial gases and fluids during early diagenesis in some marine sediments.- Diss. Kiel, 1978.

10.5 Protokolle

Phosphatbestimmung

11 Bestimmung von Fe, Mn, Zn, Cu, Pb in Sedimentaufschlüssen mit Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

11.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

Eisen (Fe) und Mangan (Mn) sind essentielle Spurenelemente für marine Organismen, und insbesondere Eisen ist als limitierendes Element für das Planktonwachstum in nährstoffreichem Oberflächen-Meerwasser der Antarktis bekanntgeworden. Gleichzeitig spielen diese Elemente als partikuläre Trägerphasen (SPM) mit einem hohen Adsorptionsvermögen für viele gelöste Spurenelemente eine wichtige Rolle im Redoxkreislauf ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$). In feinkörnigen marinen Sedimenten kommen Fe und Mn in Silikaten vor, jedoch liegt ein erheblicher Teil in oxischen Sedimenten in Form von Oxihydroxiden (FeOOH) bzw. Oxiden (MnO_2) vor. In anoxischen marinen Sedimenten kommt Fe überwiegend in sulfidischen Bindungsformen vor (aber auch Fe-Phosphate, Fe-Mn-Karbonat), während Mn überwiegend als Karbonatmischphase vorliegt. Beide Elemente stammen auch aus anthropogenen Quellen, ein Großteil entstammt jedoch dem natürlichen Stoffkreislauf. Kupfer (Cu) und Zink (Zn) sind ebenfalls essentielle Spurenelemente, über mögliche Limitierungsfunktion ist wenig bekannt. Gemeinsam mit Blei (Pb) stellen sie potentiell toxische Schwermetalle dar, die aus vielfältigen anthropogenen Quellen in die Umwelt eingetragen und dort angereichert werden. Ihr Stoffumsatz im geochemischen Kreislauf hat sich vor allem in den Jahren nach Beginn der Industrialisierung vervielfacht. Pb in der Atmosphäre entstammt zu über 90 % aus anthropogenen Quellen (PATTERSON), eine der wichtigsten Pb-Quellen sind Auto-Abgase. In feinkörnigen Sedimenten werden diese Elemente angereichert und liegen adsorbiert an organische Substanz, Tonmineralien oder Mn-Fe-Oxihydroxide vor. Während der Frühdiagenese werden sie als Spurenelemente in sulfidischen bzw. karbonatischen Phasen eingebaut und angereichert. Kommen anoxisch-sulfidische Sedimente - z.B. durch Baggermaßnahmen - unter oxidierende Bedingungen, können die sulfidisch gebundenen Schwermetalle durch oxidative Lösung freigesetzt und so wieder bioverfügbar werden. Die Kenntnis der regionalen Verteilung von Schwermetallen in (feinkörnigen) oberflächennahen Sedimenten ist daher von großer Bedeutung.

Prinzip: Die Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) nutzt die Eigenschaft der Elemente, im atomaren Zustand Licht elementspezifischer Wellenlängen (Spektrallinien) zu absorbieren (vgl. BUNSEN-KIRCHHOFF). Die zu messenden Elemente müssen hierzu im atomaren Zustand in der Gasphase vorliegen. Gemäß dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz ist die Absorption zu der Anzahl der Atome im Lichtstrahl und damit zu der Konzentration des Elementes in der Probe proportional.

Als Lichtquelle, die die zu absorbierende Strahlung liefert, werden Hohlkathodenlampen (HKL) verwendet, die nur Licht der elementspezifischen Spektrallinien liefern. Für jedes zu bestimmende Element ist also eine spezielle HKL erforderlich. Die Strahlung der HKL wird optisch gebündelt und durch einen Probenraum gelenkt, in dem das zu analysierende Element in atomarer Form in der Gasphase vorliegt und Licht der HKL absorbiert. Nach spektraler Zerlegung mit einem Monochromator wird das Licht der für die Messung ausgewählten Spektrallinie auf einen Detektor geleitet und die empfangene Strahlungsenergie nach elektrischer Verstärkung zur Anzeige gebracht. Die Anzeige erfolgt als Extinktion (I/I_0). Die Konzentration des Elementes in der Probe wird über die mit Bezugslösungen erstellte Arbeitskurve bestimmt (Relativmessung). Da das Licht der spektralen Quelle (HKL) nicht nur von dem interessierenden Element, sondern u.U. auch von anderen Molekülen absorbiert (Breitband-Absorption) oder von z.B. Ruß- oder Salzteilchen gestreut werden kann, ist eine "Untergrundkompensation" erforderlich, die eine Korrektur für diesen nicht-elementspezifischen Anteil der Absorption ermöglicht (Deuterium- oder Zeeman-Untergrundkompensation).

Um die Atome des zu untersuchenden Elementes in den atomaren Zustand in der Gasphase zu bringen, finden verschiedene Techniken (Atomisierungseinrichtungen) Anwendung: (i) Flammen-Atomisierung (F-AAS), (ii) elektrothermische Atomisierung im Graphitrohr (ET-AAS), (iii) Kaltdampf-Technik (CV-AAS) für Hg, das natürlich bereits atomar in der Luft vorliegt.

Für die *Flammen-Atomisierung* verwendet man einen ca. 10 cm langen Laminar-Brenner. Die zu messende Probe wird den Flammgasen als wässrige Lösung in einer Zerstäubereinheit als Aerosol zugemischt. In der Flamme verdampft der Wasseranteil, und die Verbindungen (Oxide, Salze) werden in ihre atomaren Bestandteile zerlegt. Meist wird die Azetylen-Luft-Flamme verwendet, in der Temperaturen von etwa 2300 °C erreicht werden. Die Azetylen-Lachgas-Flamme erreicht Temperaturen von ca. 2700 °C, sie wird für Elemente eingesetzt, die besonders Temperatur-stabile Verbindungen bilden (insbesondere Oxide wie z.B. CaO, SrO, Al₂O₃). Viele Elemente lassen sich mit der Flammen-Atomabsorption bis zu Konzentrationen von 0.1 bis 0.5 mg/L, z.T. noch darunter bestimmen. Bei der *elektrothermischen Atomisierung* wird ein Graphitrohr auf Temperaturen bis ca. 2700 °C erhitzt. Die Probe wird in gelöster Form als ein Tropfen genau definierten Volumens (meist 20 µl) in das Graphitrohr eingespritzt, bei ca. 100 bis 200 °C eingedampft und danach über ein oder zwei Zwischenschritte auf die gewünschte Atomisierungstemperatur gebracht. Da bei der Graphitrohrofentechnik der Probenraum im Gegensatz zur Flammen-AAS sehr klein und nahezu geschlossen ist, werden die entstehenden Atome viel länger im Strahlengang gehalten und hiermit um bis zu 1000-fach höhere Empfindlichkeiten erreicht (Konzentrationen unter 0.5 µg/L). Ein weiterer Vorteil ist die

reduzierende Atmosphäre in dem heißen Graphitrohr, in der auch temperaturstabile Oxide zersetzt werden.

Die Vorteile der AAS liegen in der Selektivität des Verfahrens (relativ wenig Störungen durch Begleitelemente in der Probe), der Nachweisstärke (10^{-6} - 10^{-10}), der Analysengeschwindigkeit (F-AAS) und den relativ niedrigen Kosten. Nachteile: Es kann jeweils nur ein Element bestimmt werden, die Graphitrohr-AAS erlaubt nur eine relativ niedrige Probenrate von ca. 10 - 20 Messungen pro Stunde, und die Verbrauchsmaterialkosten pro Probe sind bei der ET-AAS verhältnismäßig hoch.

Probenverbrauch: F-AAS ca. 3 ml Meßlösung je Element und Probe, ET-AAS: < 100 µl Meßlösung je Element und Probe.

11.2 Praktikumsaufgabe

Es sind in den Aufschlußlösungen von allen Kernabschnitten aller Stationen die Konzentrationen von Fe, Mn und Zn mit F-AAS, von Cu und Pb mit ET-AAS zu bestimmen. Blindwerte und Projektstandards sind entsprechend zu vermessen. Von mindestens 20 % der Proben sind Duplikatmessungen durchzuführen. Es ist die aktuelle Reproduzierbarkeit der Messungen zu bestimmen.

11.3 Versuchsdurchführung

Probenvorbereitung und Bezugslösungen für Fe, Mn, Zn (F-AAS): Die linearen Arbeitsbereiche variieren je nach der Empfindlichkeit des Verfahrens (*charakteristische Konzentration*) von Element zu Element. Für F-AAS Messungen dem Perkin Elmer 1100 B AA-Spektrometer liegen die optimalen Konzentrationen in folgenden Bereichen (linke Spalte), denen die in den Aufschlußlösungen erwarteten Konzentrationen gegenüberstehen (rechts):

	linearer Meßbereich	erwartete Konzentration im Sediment	
Fe	0.5 bis 10 mg /l	1 - 3	Gew.%
Mn	0.2 bis 5 mg /l	200 - 1000	µg/g
Zn	0.1 bis 2 mg /l	40 - 300	µg/g

Damit lassen sich die wahrscheinlich erforderlichen Verdünnungen ausrechnen und vor Beginn der Messungen durchführen. Für die Messung eines einzelnen Elements reichen 10 ml Meßlösung aus. Die Herstellung der Verdünnungen erfolgt mit auf ein beliebiges Volumen genau einstellbaren Pipetten (Variopipetten), mit denen das erforderliche Volumen aus der jeweiligen Originallösung entnommen und in kleine Kunststoffgefäße pipettiert wird. Das Differenzvolumen zu 10.0 ml wird mit einer entsprechend eingestellten Dispensette aus einem Vorratsgefäß mit verd. HNO₃ (2 ml konz. HNO₃ in 100 ml Reinstwasser) hinzugefügt. Beide Zugaben müssen sehr sorgfältig durchgeführt werden Um eine vollständige Vermischung beider Lösungen zu erreichen, müssen die Probengefäße anschließend gut umgeschwenkt werden. Mindestens 5 Bezugslösungen für den Konzentrationsbereich 0.1 bis 10 mg/L sind vorhanden, sie enthalten alle zu analysierenden Elemente. Der Nullpunkt wird nach dem Vermessen eines Reagentien-

Leerwertes definiert (Auto-Zero). Die ausführliche Anleitung zur Gerätebedienung befindet sich am Gerät. Alle Proben werden mit 3facher Meßwiederholung vermessen.

Wellenlängen der zur Analyse verwendeten Spektrallinien

Fe: 248.3 nm **Mn:** 279.5 nm **Zn:** 213.9 nm

Aus den abgelesenen Mittelwerten der Extinktion werden mittels der Bezugskurve die Konzentrationen in der Meßlösung und dann die Endkonzentrationen im Sediment berechnet (vgl. Versuch 10: Bestimmung von Phosphat).

Probenvorbereitung und Bezugslösungen für Cu, Pb (ET-AAS): Das Ansetzen der Lösungen und das Vermessen der Lösungen erfolgt unter Anleitung des Betreuers am Perkin Elmer Z-5000 AA-Spektrometer mit angeschlossenem HGA 5000 Graphitrohrfen.

11.4 Literatur

WELZ, B. (1983): *Atomabsorptionsspektrometrie*. - Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage, 527 pp.
PERKIN ELMER: AAS-Gerätehandbücher

Zeitschriften:

Atomic Absorption Newsletters (bis 1979)
Atomic Spectroscopy (ab 1980)
Journal of Analytical Atomic Spectrometry

11.5 Protokolle

AAS-Auswerteprotokoll

12 Gaschromatographische Bestimmung von Spurengasen in marinen Sedimenten (CH₄, C_nH_{2n+2})

12.1 Analytische Fragestellung und Prinzip der Bestimmung

In der Atmosphäre vorkommende Gase wie N₂, O₂, Edelgase und CO₂ sowie Spurengase (CH₄, höhere Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe) gelangen durch Austauschprozesse (Vermischung, Diffusion) an der Grenzfläche Luft-Wasser zunächst in das Meerwasser und dann in die marinen Sedimente. Transport- sowie Bildungs- und Abbauzyklen von Spurengasen in der Wassersäule und marinen Sedimenten sind entscheidende Steuergrößen in organisch reichen Sedimentationsräumen wie z.B. küstennahen marinen Gebieten. In der Regel wird bei höherer Produktionsrate und Sedimentation von organischem Material (z.B. Flusseinträge, Photosynthese) als dem aeroben bakteriellen Abbau (Respirationsrate) in der Wassersäule (O₂-Minimumzone) organisches Material in den Oberflächensedimenten abgelagert. Hier werden erste frühdiagenetische Veränderungen (Lösung/Fällung von Mineralphasen; Abbauprodukte organischer Substanz) beobachtet. Reicht der Sauerstoffgehalt im Porenraum der Oberflächensedimente für eine vollständige aerobe Oxidation der Organik nicht aus, so werden Redox-Partner (Elektronen-Akzeptoren) wie z.B. SO₄²⁻, NO₃⁻, Fe(III) oder Mn(IV) im suboxischen und anoxischen Sediment für die bakterielle Oxidation von C_{org.} genutzt (Abb1)

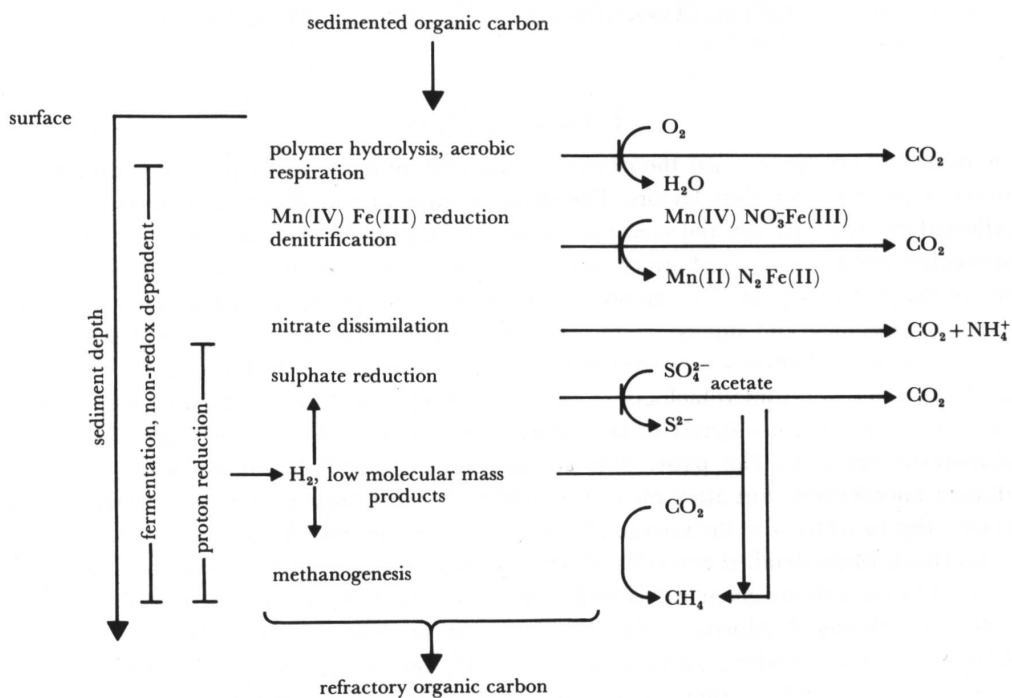


Abb.1: Abl

Unterhalb der Sulfat-Reduktionszone spielt die Methanogenese (CO_2 -Reduktion) eine entscheidende Rolle in der Methanproduktion in tieferen anaeroben Sedimentschichten. Höhere Temperaturen sowie lange Reaktionszeiten führen dann in meist sehr tiefen Sedimentschichten zur Umwandlung ("Cracken") fester organischer Rest-Substanz (Kerogene) zur Erdöl-/Erdgas-Bildung (CH_4 und $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ -Bildung).

Entscheidend für die Bildung und Anreicherung von Gasen wie CH_4 , CO_2 und auch H_2S in küstennahen Gewässern und Oberflächensedimenten wie z.B. der Kieler Bucht (Ostsee) ist die Geschwindigkeit des Abbaus der anfallenden organischen Substanz. Der stetig steigende Anteil anthropogen verursachter Produktion organischer Substanz welches vor allem mit der fortschreitenden Eutrophierung (z.B. Phosphat-Eintrag) begründet wird, ist in den letzten Jahren ein immer wichtigeres Forschungsthema geworden (<http://www.io-warnemuende.de/Projects/Basys/>). Der analytische Nachweis und die Mengenbestimmung von Spurengasen in Wasser-/Sedimentproben wird i.A. mittels der Gaschromatographie durchgeführt. Hier hat sich vor allem die sogenannte Headspace-Gaschromatographie Analyse aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit im Routinebetrieb durchgesetzt (Hachenberg and Beringer, 1996).

Prinzip: Die Gaschromatographie (GC) ist eine der am häufigsten angewendeten analytischen Trennmethode und steht an vorderster Front moderner Analytik, in den verschiedensten Bereichen, wie Umweltanalytik, Analytik fossiler Brennstoffe, organischer Geochemie, biochemischer Untersuchungen sowie Lebensmittelchemie und Pharmazie. Sie dient der Trennung von Gemischen, deren Einzelkomponenten lediglich unzersetzt verdampfbar sein müssen ($T < 250^\circ\text{C}$). Diese Trennung basiert auf der vielfach wiederholten Verteilung einer Komponente zwischen einer stationären Phase (z.B. mit Flüssigkeitsfilm beschichtete Kapillarsäule) und einer darüberfließenden mobilen Phase (Trägergas, z.B. Helium). Unterschiedlich starke Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten eines Gemisches mit der stationären und mobilen Phase führen zu einer Trennung. Über eine Spritze wird das zu untersuchende Gemisch in den laufenden Trägergasstrom injiziert und durchläuft dann temperatur-kontrolliert (Ofen) eine Trennsäule. Die getrennten Komponenten werden im Detektor (z.B. **Flame Ionization Detector**) registriert, quantifiziert und anschliessend elektronisch verarbeitet. Eine Prinzipskizze ist in Abbildung 2 gezeigt.

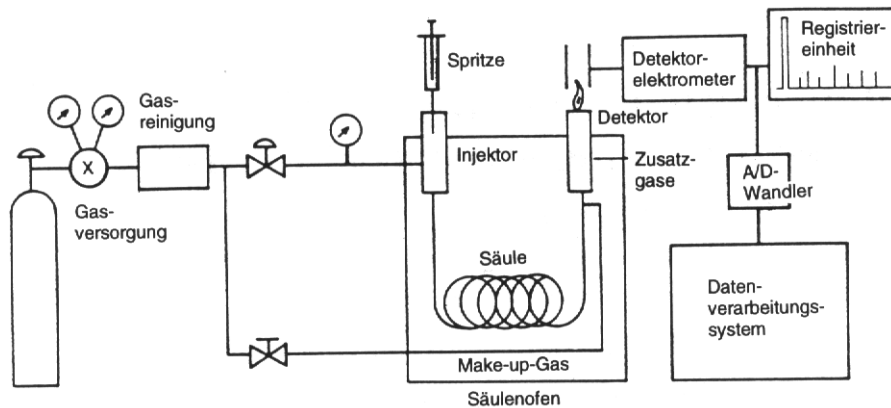


Abb.2: Aufbau eines Gaschromatographen.

Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie sind im Anhang (Kenndler, 1999) und weiterführender Literatur erklärt.

12.2 Praktikumsaufgabe

1. Bestimmen Sie den Gehalt an Spurengasen (Methan und höhere Kohlenwasserstoffe) in Wasser- und Sedimentproben der Ostsee.
2. Berechnen Sie die maximale Löslichkeit von Methan für die beprobten Sedimente. Schätzen Sie die Flussrichtung von Methan an der Sediment/Wasser-Grenze ab.
3. Charakterisieren Sie die beprobten Sedimentschichten nach ihrem frühdiagenetischen Status.
4. Berechnen Sie das Verteilungsgleichgewicht von CH_4 im Headspace-Gläschen. Welche Methoden kennen Sie, die zur Erhöhung der Gaskonzentration im Headspace-Raum führen?

12.3 Versuchsdurchführung

Probennahme-Wasser

Spurengase in der Wassersäule werden über zwei unterschiedliche Verfahren bestimmt.

1. 5ml einer Wasserprobe (Niskinproben unterschiedlicher Tiefe, siehe Kapitel 1) wird in ein Headspace-Gläschen überführt welches anschliessend verschlossen wird. Die Proben werden gekühlt gelagert und im Landlabor untersucht.
2. Eine 1 l Wasserprobe wird blasenfrei in eine Glasflasche abgefüllt. Die Probe wird anschliessend nach der Vakuum-Ultraschall-Entgasungsmethode (Schmitt et al., 1991) entgast.

Probennahme-Sediment

Schlickige Oberflächensedimente der Ostsee werden mittels Rumohr Lot von Bord der Alkor beprobt (siehe Kapitel 2). In einer abgeschnittenen 5ml-Spritze werden jeweils 3ml Sediment bei unterschiedlichen Kern-Tiefen beprobt. Der Spritzeninhalt wird in ein Headspace-Gläschen überführt und das Gläschen mit einem Stopfen und einer Alukappe versiegelt. Die Proben werden bis zur gaschromatographischen Laboranalyse des Headspace-Raumes gekühlt gelagert.

GC-Laboranalysen

Die gaschromatographische Bestimmung der Methankonzentrationen (und höherer Kohlenwasserstoffe) wird an einem Perkin Elmer GC 8700 (FID-Detektor, Kapillarsäule, N₂-Trägergas) unter Anleitung durchgeführt.

12.4 Literatur

- Schmitt M., Faber E., Botz R., and Stoffers P. (1991) Extraction of methane from seawater using ultrasonic vacuum degassing. *Anal. Chem.* **63**, 529-532.
- P.J. Baugh (1997) Gaschromatographie - Eine anwenderorientierte Darstellung. Vieweg-Vlg. Analytische Chemie, Braunschweig, 426 Seiten.
- H. Hachenberg und K. Beringer (1996) Die Headspace-Gaschromatographie als Analysen- und Meßmethode. Vieweg-Vlg. Analytische Chemie, Braunschweig, 102 Seiten.
- G. Eglinton, C.D. Curtis, D.P. McKenzie and D.G. Murchison (1985) Geochemistry of buried sediments. *Phil. Trans. Royal Soc. London* **315**, 1-238.
- Meyniana (IFG, Kiel), Band **50** (1998) 1-251.
- E. Kenndler (1999) Introduction to Gas Chromatography. Institute for Analytical Chemistry, University of Vienna. **pdf-file** at <http://www.ifg.uni-kiel.de/~mas>).
- E. Kenndler (1999) Gas Chromatography. Institute for Analytical Chemistry, University of Vienna. **pdf-file** at <http://www.ifg.uni-kiel.de/~mas>).

Nachschlagewerke über chemische Substanzen

Chemikalienkataloge (z.B. MERCK, ALFA)

(enthalten Sicherheits-, Gefahren- und Entsorgungshinweise, Summenformeln, Molekulargewichte, Dichten, Löslichkeit in Wasser)

KÜSTER-THIEL: *Rechentafeln für die chemische Analytik.*- Walter de Gruyter-Verlag Berlin, New York, 1982, 102. Auflage.

RÖMPP: *Chemie-Lexikon* 9. Auflage 1989 bis 1993, 9 Bände, G. Thieme-Verlag Stuttgart.

D'ANS, LAX: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.*

R. C. WEAST: *Handbook of Chemistry and Physics.*- CRC-Press, Cleveland (jährliche Neuauflagen).

Bücher zur Aquatischen Geochemie / Marinen Geochemie / Geochemie

GRASSHOFF, K, M. EHRHARDT, K. KREMLING (1999): *METHODS OF SEAWATER ANALYSIS. 3RD EDITION, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM.*

HEINRICHS H. & A. G. HERRMANN (1990): *Praktikum der Analytischen Geochemie.*- Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hongkong.

SIGG L, STUMM W.: *Aquatische Chemie.* (paperback). 3. Aufl.- Verlag der Fachvereine an den schweizerischen Hochschulen (Zürich) und Teubner, Stuttgart (1994)

STUMM W., MORGAN JJ: *Aquatic Chemistry.* – Wiley, New York 1981

BERNER RA: *Early Diagenesis. A theoretical approach.* – Princeton Series in Geochemistry. Princeton, 1980

SCHROLL, E. (1976): *Analytische Geochemie - Grundlagen und Anwendungen.* Bd. 1 & 2, Enke Verlag Stuttgart, (1976).

Bücher und Aufsätze zur regionalen Geologie/ Meereskunde der Ostsee

RHEINHEIMER H (Hg.) *Meereskunde der Ostsee.* 2. Aufl. – Springer, Berlin 1996

LOZAN JL et al. (Hg): *Warnsignale aus der Ostsee.* – Parey, Berlin 1996