

## Sauerstoffsättigung

Die Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser ist viel niedriger als die des  $\text{CO}_2$ . Da jedoch der Partialdruck des Sauerstoffs mit 21% Volumenanteil in der Luft deutlich höher ist als der des  $\text{CO}_2$  mit 0,034%, ist auch die Sättigungskonzentration des  $\text{O}_2$  im Wasser deutlich höher als die des  $\text{CO}_2$ . Dies hat Auswirkungen auf die Effizienz der C-Fixierung an der RuBisCO, die durch  $\text{O}_2$  gestört wird. Der Sättigungswert (=Konzentration einer 100%igen Sauerstofflösung) für  $\text{O}_2$  ist sehr stark abhängig von der Temperatur, deutlich vom Salzgehalt und etwas vom Luftdruck ( $\text{O}_2$ -Partialdruck der überstehenden Atmosphäre) beeinflusst.

Messprinzip ist die Polarographie. Bei diesem Verfahren wird der  $\text{O}_2$  an der Oberfläche einer Edelmetallelektrode (Arbeitselektrode) chemisch reduziert. Dabei entsteht ein elektrischer Strom zur Arbeitselektrode. Dieser Strom ist das Messsignal, aus dem der  $\text{O}_2$ -Partialdruck (näherungsweise Sättigung) in der Messlösung berechnet wird (lineare Beziehung zwischen Signal und  $\text{O}_2$ -Sättigung). Die Sauerstoffelektrode ist eine membranbedeckte Elektrode nach Clark.



Seit einigen Jahren verbreiten sich auch optische Messsonden, die sogenannten Optoden. Optoden bestehen aus einem Fluorophor, dessen Fluoreszenz durch  $\text{O}_2$ -Moleküle gelöscht (gequencht) wird. Eine Signal-LED regt die in einer gasdurchlässigen Membran eingebettete  $\text{O}_2$ -sensitive fluoreszierende Verbindung an. Das entstehende Fluoreszenzsignal wird an einem Photomultiplier verstärkt. Messsignale sind die Amplitude (Fluoreszenz) und der Phase Angle, dessen Fluoreszenzabklingzeit durch  $\text{O}_2$  beeinflusst wird. Die Phase ist negativ und nicht-linear mit der  $\text{O}_2$ -Sättigung korreliert.

Abb. 1 Optode mit blauem Fluoreszenzanregungsblick (Markierung)

Der Sauerstoffgehalt eines Gewässers wird aber vor allem durch biochemische Prozesse bestimmt. Respiration entzieht und Photosynthese produziert  $\text{O}_2$ . Diese von den Organismen vermittelten Gaswechsel laufen oft sehr viel schneller ab, als die physikalischen Prozesse (Diffusion und Lösung) ausgleichen können. Deshalb sind Über- und Untersättigungen in Gewässern häufig zu beobachten. Untersättigungen weisen eine hohe (überwiegend mikrobielle) heterotrophe Aktivität nach, die durch eine Belastung mit organischen Substanzen verursacht wird. Übersättigungen gibt es in stark eutrophierten Gewässern, in denen hohe Phytoplanktonbiomassen akkumulieren und später nach Sedimentation wieder zu Zehrungen im Sediment führen. Beide Ungleichgewichte und starke diurnale Schwankungen deuten auf degradierte Gewässerzustände hin.

### Probennahme:

- Am besten *in situ* messen.
- Luftblasenfrei in einer Karlsruher Flasche abgedunkelt aufbewahren.
- Schnellstmöglich messen.

### Messung:

- Am Sauerstoffmessgerät (WTW OXI) den Salzgehalt der Probe einstellen,
- 100% Kalibrierung in feuchter Luft (weiße Hülle),
- Rührzusatz an der Elektrode befestigen und in die Flasche bringen,
- externen Magnetrührer einschalten zur gleichmäßigen Anströmung der Elektrode,
- stabilen Messwert abwarten bzw. die Auto-Read-Taste am Gerät betätigen.
- **Alternativ:** Optode in einem feuchten Gefäß auf 100% kalibrieren (1-2 x monatlich),
- Messknopf (grün) drücken und stabiles Signal abwarten.
- Ergebnisse protokollieren: Sättigung in % und Wassertemperatur.
- Auch wenn die Geräte den Sauerstoffgehalt in  $\text{mg l}^{-1}$  ausgeben, ist die Salinitätskompensation entweder zu grob oder fehlt. Entsprechend der Temperatur und der Salinität die 100%-Sauerstoffsättigungskonzentration aus Tabellenwerken ablesen und die aktuelle Sättigung in Konzentration umrechnen.
- **Alternativ:** Falls die Salinität zunächst unbekannt ist, Sauerstoffmessgerät auf 0 PSU einstellen. Sauerstoffsättigung in % messen und Temperatur notieren. Salinität später messen. Mit Tabelle von % (bei gegebener Temperatur und Salinität) auf exakte Konzentration umrechnen.

Literatur:

OXI- Fibel von WTW, Einführung in die Gelöstsauerstoff-Messtechnik

International oceanographic tables. (1973) Vol. 2, Nat Inst Oceanogr Great Britain UNESCO

Vorschrift:

EN 25814

Geräte und Hilfsmittel:

Sauerstoffmessgerät  
 externer Magnetrührer  
 Karlsruher Flaschen

Qualitätssicherung:

- In feuchter Atmosphäre kalibrieren.
- Salinität vorwählen bzw. aus der Sättigung die Konzentration nachberechnen.
- Regelmäßig mit Winklertitration vergleichen.

Temperatur- ( $^{\circ}\text{C}$ ) und Salinitätsabhängigkeit (PSU) der 100% Sättigungskonzentrationen ( $\text{ml O}_2 \text{l}^{-1}$ ).  $1 \text{ ml O}_2 \text{l}^{-1} = 1,428 \text{ mg O}_2 \text{l}^{-1}$

Salinität	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	10,22	10,15	10,08	10,01	9,94	9,87	9,81	9,74	9,67	9,61	9,54
1	9,94	9,87	9,80	9,74	9,67	9,60	9,54	9,48	9,41	9,35	9,28
2	9,67	9,6	9,54	9,47	9,41	9,35	9,28	9,22	9,16	9,10	9,04
3	9,41	9,35	9,28	9,22	9,16	9,10	9,04	8,98	8,92	8,86	8,80
4	9,16	9,10	9,04	8,98	8,92	8,86	8,81	8,75	8,69	8,63	8,57
5	8,93	8,87	8,81	8,75	8,70	8,64	8,58	8,53	8,47	8,41	8,36
6	8,70	8,65	8,59	8,53	8,48	8,42	8,37	8,31	8,26	8,20	8,15
7	9,49	8,43	8,38	8,32	8,27	8,22	8,16	8,11	8,06	8,00	7,95
8	8,28	8,23	8,17	8,12	8,07	8,02	7,97	7,91	7,86	7,81	7,76
9	8,08	8,03	7,98	7,93	7,88	7,83	7,78	7,73	7,68	7,63	7,58

10	7,89	7,84	7,79	7,74	7,69	7,64	7,60	7,55	7,50	7,45	7,41
11	7,71	7,66	7,61	7,56	7,52	7,47	7,42	7,38	7,33	7,28	7,24
12	7,53	7,49	7,44	7,39	7,35	7,30	7,26	7,21	7,17	7,12	7,08
13	7,37	7,32	7,27	7,23	7,18	7,14	7,10	7,05	7,01	6,96	6,92
14	7,20	7,16	7,12	7,07	7,03	6,98	6,94	6,90	6,86	6,81	6,77
15	7,05	7,00	6,96	6,92	6,88	6,84	6,79	6,75	6,71	6,67	6,63
16	6,90	6,86	6,81	6,77	6,73	6,69	6,65	6,61	6,57	6,53	6,49
17	6,75	6,71	6,67	6,63	6,59	6,55	6,51	6,47	6,44	6,40	6,36
18	6,61	6,58	6,54	6,50	6,46	6,42	6,38	6,34	6,31	6,27	6,23
19	6,48	6,44	6,40	6,37	6,33	6,29	6,25	6,22	6,18	6,14	6,11
20	6,35	6,31	6,28	6,24	6,20	6,17	6,13	6,09	6,06	6,02	5,99
21	6,23	6,19	6,15	6,12	6,08	6,05	6,01	5,98	5,94	5,91	5,87
22	6,11	6,07	6,04	6,00	5,97	5,93	5,90	5,86	5,83	5,79	5,76
23	5,99	5,96	5,92	5,89	5,85	5,82	5,79	5,75	5,72	5,69	5,65
24	5,88	5,84	5,81	5,78	5,74	5,71	5,68	5,65	5,61	5,58	5,55
25	5,77	5,74	5,70	5,67	5,64	5,61	5,58	5,54	5,51	5,48	5,45

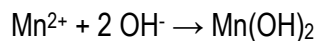
Salinität Temperatur	12	14	16
0	9,41	9,29	9,16
1	9,16	9,04	8,91
2	8,92	8,80	8,68
3	8,68	8,57	8,45
4	8,46	8,35	8,24
5	8,25	8,14	8,03
6	8,05	7,94	7,84
7	7,85	7,75	7,65
8	7,66	7,57	7,47
9	7,48	7,39	7,30
10	7,31	7,22	7,13
11	7,15	7,06	6,97
12	6,99	6,90	6,82
13	6,84	6,75	6,67
14	6,69	6,61	6,53
15	6,55	6,47	6,39
16	6,41	6,34	6,26
17	6,28	6,21	6,13
18	6,16	6,08	6,01
19	6,03	5,96	5,89
20	5,92	5,85	5,78
21	5,80	5,74	5,67
22	5,69	5,63	5,56
23	5,59	5,52	5,46
24	5,49	5,42	5,36
25	5,39	5,33	5,27

### Sauerstoffkonzentration nach Winkler

Die klassische Methode der Sauerstoffbestimmung, die Winkler-Titration, ist sowohl für den limnischen und marinen Bereich, als auch für die meisten Abwasserarten geeignet und dient als Referenzmethode für elektrochemische sowie optische Verfahren der Sauerstoffmessung. Die Methode ist bis 14 ml O<sub>2</sub>·l<sup>-1</sup> verwendbar, die Standardabweichung beträgt ± 0,05 ml. Im Gegensatz zu den anderen Methoden wird hier die Sauerstoffkonzentration direkt gemessen. So ist das Ergebnis vom Zeitpunkt der Fixierung des Sauerstoffs im Feld an unbeeinflusst von Temperaturänderungen. Fixierte Proben können bis zu 24 h gelagert bzw. transportiert werden.

Das Winkler –Verfahren basiert auf der alkalischen Oxidation von Mangan-2 zu Mangan-4 durch den im Wasser gelösten Sauerstoff.

a) Durch Zugabe von KJ-haltiger NaOH und MnSO<sub>4</sub> zu einer Wasserprobe entsteht Mn(OH)<sub>2</sub> als weißer Niederschlag:



b) Der im Wasser gelöste O<sub>2</sub> oxidiert Mn<sup>2+</sup> zu Mn<sup>4+</sup> (brauner Niederschlag, Abb. 2), wobei der O<sub>2</sub> vollständig aufgebraucht wird:

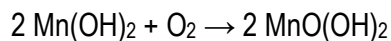
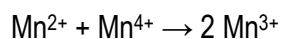


Abb. 2 Niederschlag nach Zugabe von Winkler I und II. Linke Probe ohne Sauerstoff (entspricht der Reaktion NUR mit Winkler I). Rechte Probe stark übersättigt (ca. 40%). Je mehr Sauerstoff enthalten war, desto dunkler wird der Niederschlag.

c) Durch Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird der Niederschlag unter Bildung von Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> aufgelöst. Die 2- und 4-wertigen Oxidationsstufen von Mn disproportionieren unter Bildung 3-wertiger Mn-Ionen.



d) Mn<sup>3+</sup>-Ionen reagieren sofort mit dem vorher zugegebenen Jodid und Jod wird frei (Braunfärbung des Wassers, Abb. 3):

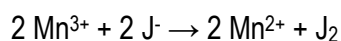
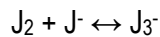
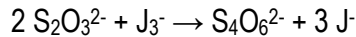


Abb. 3 Mit Schwefelsäure aufgelöster Niederschlag. Von links nach rechts: übersättigte Probe ist sehr dunkel, Niederschlag braucht 10-15 min zum Auflösen, leicht übersättigte Probe, sauerstofffreie Probe (muss nicht titriert werden).

e) Da KJ im Überschuss vorliegt, stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



f) Das freie Jod wird mit Natriumthiosulfat titriert, bis sich Jod vollständig zu  $\text{NaJ}$  umgesetzt hat (Entfärbung des Wassers). Der genaue Endpunkt wird durch Zugabe eines Indikators für Jod (Stärke) deutlicher. Der Umschlag erfolgt von blau zu farblos (Abb. 4).



Dabei ist 1 ml 1N Na-Thiosulfatlösung äquivalent zu 8 mg Sauerstoff.



Abb. 4 Kurz vor dem Farbumschlag (links), nach einem (!) Tropfen Titrierlösung (rechts)

Abb. 5 Titration von links nach rechts: vollständige Probe nach Überführung in den Erlenmeyerkolben = dunkelgelb, wenn hohe Sauerstoffkonzentration, Titration mit einigen ml Thiosulfat bis zur Färbung, 1 ml Stärke wird durch das restliche Jod dunkelviolett gefärbt, weiter titrieren – jetzt tropfenweise, bis zur hellvioletten Färbung. Dann ist der Umschlagpunkt sehr nahe, siehe Abb. 4



### Durchführung:

- Probe zügig abfüllen, Schlauchende auf Boden der Winkler-Flasche, luftblasenfrei füllen, Schlauch bei fließendem Wasser abziehen.
- Fixierung: sofort nach dem Abfüllen mit je 1 ml Mangan(II)-Reagenz (Winkler I) und alkalischer Jodidlösung (Winkler II) versetzen, Pipetten tief in die Flasche eintauchen, luftblasenfrei verschließen, sorgfältig umschütteln, lichtgeschützt aufbewahren, innerhalb von 24 h aufarbeiten.
- Titration: Maximal 5 Sauerstoffflaschen gleichzeitig mit 2 ml 50 %iger Schwefelsäure versetzen, Niederschlag nicht aufwirbeln, Flasche schließen, von außen abspülen und trockenreiben, umschwenken. Vorsicht: Stopfen dabei sichern! Nicht spritzen, sehr sauer!
- Ca. 10 min warten, bis der Niederschlag völlig aufgelöst ist (keine schwarzen Krümel).
- Angesäuerte Probe vollständig in das Titiergefäß (Erlenmeyerkolben) gießen, Stopfen und Flasche mit ca. 20 ml dest. Wasser nachspülen, sofort titrieren.



- Zunächst schnell die 0,02 N Thiosulfatlösung zulaufen lassen bis die bräunliche Färbung fast verschwunden ist (strohgelb), dann 3 Tropfen Stärkelösung zufügen und tropfenweise bis zur Entfärbung des intensiv blauen Jod-Stärke-Komplexes titrieren (Abb. 4).
- Verbrauchte ml Titrierlösung notieren.

#### Berechnung:

$$(A) O_2 \text{ (mg l}^{-1}\text{)} = \frac{n \cdot f \cdot T \cdot 8000}{V_1 - V_2}$$

n	Verbrauch an Na-Thiosulfatlösung (ml)
f	Normalität der Na-Thiosulfatlösung (0,02 N)
T	Titrationfaktor der Na-Thiosulfatlösung (siehe B.)
8000	1ml 1N Na-Thiosulfatlösung ist äquivalent zu 8 mg O <sub>2</sub> . Volumenfaktor x 1000 für Flaschenvolumen in ml auf l
V <sub>1</sub>	Volumen der O <sub>2</sub> -Flaschen (ml)
V <sub>2</sub>	Gesamtvolumen der Zusätze von Winkler I und II (ml, hier also 2,0 ml)

- Fehler der Methode: 2-5%. Bei sehr genauem Arbeiten kann dieser auf 0,1% reduziert werden.

#### Thiosulfatkonzentration = Titerbestimmung (T):

- täglich
- 10 ml 0,02 N Kaliumjodidlösung mit ca. 35 ml entionisiertem Wasser, 2 ml 50 %iger Schwefelsäure und 1 ml alkalischer Jodidlösung versetzen.
- Vorsichtig umschwenken, Jod scheidet aus.
- Schnell ca. 9 ml Thiosulfatlösung zufügen, unter Umschwenken 3 Tropfen Stärkelösung zusetzen und bis zum Farbumschlag von blau nach farblos titrieren.

#### Berechnung:

$$(B) T = \frac{10\text{ml}}{\text{Verbrauch}_{S_2O_3} \text{ (ml)}}$$

#### Sauerstoffsättigung

- Aus den Sauerstoffkonzentrationen kann die prozentuale Sauerstoffsättigung unter Berücksichtigung der von Temperatur und Luftdruck abhängenden Sättigungskonzentration (Tab. 1) berechnet werden (C). Achtung: Einheiten beachten!

$$(C) \text{ Sättigung [\%]} = \frac{\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1} \text{ in Probe}}{\text{Sättigungskonzentration [\text{mg l}^{-1}]}} \cdot 100$$

- Mit Gleichung (D) die Sättigung der Elektrodenergebnisse in Konzentration umrechnen.
- Sättigungskonzentration passend zur Temperatur aus den Tabellen entnehmen. In mg O<sub>2</sub> l<sup>-1</sup> umrechnen.

$$(D) \text{ Konzentration [\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}]} = \frac{\text{Sättigung(\%)} \text{ in Probe}}{100\%} \cdot \text{Sättigungskonzentration}(\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1})$$

Qualitätssicherung:

- Ein Reagenzblindwert darf nicht vorhanden sein.
- Etwa 45 ml Reinstwasser nacheinander unter Vermischung mit 1 ml 50%iger Schwefelsäure, 1 ml alkalischer Jodidlösung und 1 ml Mangan-Reagenz versetzt werden.
- Im verschlossenen Kolben darf nach Zugabe von Stärke in 5 Minuten keine oder nur eine ganz geringe Blaufärbung eintreten, die durch weniger als 1 Tropfen 0,02 N Na-Thiosulfatlösung entfärbt wird.

Reagenzien:

- Winkler I = Manganreagenz: 3 M  $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $197,91 \text{ g mol}^{-1}$ ), d.h. 178,12 g mit dest. Wasser in 300 ml lösen. Reagenz ist nahezu unbegrenzt haltbar. Andere gut lösliche Mn-Salze, wie Chlorid, sind auch möglich.
- Winkler II = Alkalische Jodidlösung: 12,5 M NaOH ( $40,0 \text{ g mol}^{-1}$ ) und 1,8 M KJ ( $166,01 \text{ g mol}^{-1}$ ), d.h. 150 g NaOH + 90 g KJ mit dest. Wasser in 300 ml lösen. Reagenzien zunächst separat in wenig dest. Wasser lösen, dann mischen und auf 300 ml auffüllen. Sollte sich dabei oder einige Zeit später ein Niederschlag bilden, so wird die überstehende Lösung abdekantiert. Dunkel und kühl gelagert ist das Reagenz einige Monate haltbar.
- Schwefelsäure: 50%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , d. h. 150 ml dest. Wasser und 150 ml konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekühlt mischen, insgesamt 300 ml. Erst das Wasser, dann die Säure, sonst passiert das Ungeheure! Die Säure vorsichtig unter Rühren in das Wasser geben. Andere starke Säuren, wie Salz- oder Phosphorsäure, sind in entsprechend geringerer Verdünnung auch geeignet.
- Natriumthiosulfat-Lösung: 0,02 N Lösung ( $248,21 \text{ g mol}^{-1}$ ): 4,96 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  werden unter Zugabe von 10 ml Isobutanol in 1000 ml dest. Wasser gelöst.
- Kaliumjodat-Lösung: 0,00334 N Lösung ( $214,00 \text{ g mol}^{-1}$ ), d. h. 0,14268 g  $\text{KJO}_3$ , das zuvor 1 Stunde lang bei 130-150°C getrocknet wurde, werden in 200 ml dest. Wasser gelöst. In einer dunklen Flasche kühl aufbewahrt, ist die Lösung 1 bis 2 Monate titerstabil.
- Stärkelösung: 1 g lösliche Stärke wird in 100 ml dest. Wasser unter Erwärmung gelöst. Im Kühlschrank aufbewahrt ist diese Lösung 5 bis 10 Tage haltbar.

Vorschrift:

EN 25813

Carritt, O.E. & Carpenter, J.H. (1966): Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in sea water. J. Mar. Res. 24: 286-318.

Winkler, L.W. (1888): Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes. Ber. dtsh. chem. Ges. 21:2843-2855.