

4. Aufschlüsse

4.1 Mikrowellenaufschlüsse

4.1.1 Abschätzung der Einwaagen

Dana Zimmer, Rhena Schumann

Fragestellung:

Es soll abgeschätzt werden, welche Einwaage an Probenmaterial notwendig ist und in welchem Konzentrationsbereich P im Extrakt vorliegt. Die Abschätzung erfolgt aus der geschätzten P-Konzentration in der Umweltprobe (sh. Kapitel 1) und einem Standardaufschlussverfahren.

Bekannte Vorgaben:

- ▶ Es muss ein geschätzter P-Konzentrationsbereich in der Probe bekannt sein (sh. Kapitel 1): z. B. in Knochenkohle 100...150 g P kg⁻¹. In den folgenden Formeln wird zur Vereinfachung immer mit 100 g P gerechnet. Die Berechnung für 150 g P ergibt sich analog.
- ▶ Ein Standardverfahren inklusive vorgeschlagener Einwaagen, Verdünnungen usw. wird ausgewählt. Knochenkohle hat eine organische Matrix und kann daher mit einem Standardverfahren wie für pflanzliches Material aufgeschlossen werden. Pflanzliches Material wird standardmäßig:
 - ▶ mit 0,1 g eingewogen
 - ▶ mit 5 ml konz. HNO₃ und 3 ml 30 %-iges H₂O₂ aufgeschlossen
 - ▶ auf 100 ml aufgefüllt
 - ▶ die P-Messung erfolgt am ICP-OES
 - ▶ der mittlere Standard hat eine Konzentration von 10 mg P pro Liter
 - ▶ Die P-Konzentration im Extrakt sollte idealerweise im Bereich des mittleren Standards der Kalibrationsgerade liegen bzw. als äußerste Grenze die zehnfache Konzentration nicht überschreiten

Schrittweises Vorgehen zur Ermittlung der P-Konzentration im Extrakt nach Standardvorgehen:

- ▶ Die vermutete P-Konzentration in der Probe (100...150 g P pro 1000 g) wird über eine Verhältnisgleichung auf die Standardeinwaage umgerechnet:

$$\frac{100 \text{ g P}}{x} \equiv \frac{1000 \text{ g}}{0,1 \text{ g}}$$

Nach Umstellung ergibt sich folgende Formel:

$$\frac{100 \text{ g P} \times 0,1 \text{ g Einwaage}}{1000 \text{ g}} = x = 0,01 \text{ g P}$$

In 0,1 g Knochenkohle befinden sich also 0,01 bis 0,015 g P.

- ▶ Diese P-Menge in der Einwaage entspricht auch der P-Menge im Extrakt aus dieser Einwaage. Wenn also der Extrakt nach Mikrowellenaufschluss mit HNO_3 und H_2O_2 auf 100 ml mit Reinstwasser aufgefüllt wird, befinden sich zwischen 0,01 und 0,015 g P in 100 ml Extrakt.
- ▶ Diese P-Menge in 100 ml im Extrakt wird mittels Verhältnisgleichung in die P-Konzentration pro Liter umgerechnet:

$$\frac{0,01 \text{ g P}}{x} \equiv \frac{100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}}$$

Nach Umstellung ergibt sich folgende Formel:

$$\frac{0,01 \text{ g P} \times 1000 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} = x = 0,1 \text{ g P pro Liter}$$

- ▶ Der Extrakt hat also eine P-Konzentration von 0,1 bis 0,15 g P pro Liter. Dies entspricht nach Umrechnung einer Konzentration von 100 bis 150 mg P pro Liter im Extrakt.

Vergleich der ermittelten P-Konzentration mit den Vorgaben:

- ▶ Vergleich
 - ▶ P-Konzentration des mittleren Standards: 10 mg P pro Liter
 - ▶ P-Konzentration im Extrakt 100 bis 150 mg P pro Liter

- ▶ Bei einer standardmäßigen Einwaage von 0,1 g Knochenkohle und Auffüllen auf 100 ml liegt die P-Konzentration im Extrakt also 10 bis 15 Mal so hoch wie der mittlere Standard.
- ▶ Schlussfolgerung
 - ▶ Die P Konzentration im Extrakt sollte folglich um ein Fünftel bis ein Zehntel niedriger sein!
- ▶ Generell stehen 2 Möglichkeiten, dies zu erreichen, zur Verfügung:
 - ▶ Verringerung der Einwaage auf ein Zehntel also statt 0,1 g Knochenkohle nur 0,01 g einwiegen
 - ▶ Verdünnung des Extrakts um Faktor 5 bis 10

Abwägen der Vor- und Nachteile der beiden Möglichkeiten

Verringerte Einwaage:

- ▶ Vorteile
 - ▶ Es wird weniger Probenmaterial benötigt.
 - ▶ Es ist nachträglich keine Verdünnung des Extrakts notwendig, welches möglicherweise zu einen Verdünnungsfehler führen könnte.
 - ▶ Es wird weniger Extraktionsmittel benötigt.
- ▶ Nachteile:
 - ▶ Bei sich statisch aufladenden Material kann eine geringere Einwaage problematisch werden.
 - ▶ Bei heterogenem Material kann eine geringere Einwaage größere Standardabweichungen bedeuten. Das Material muss also entweder homogenisiert werden (z.B. mahlen) oder die Zahl der Einwaagen muss erhöht werden.
 - ▶ Sollen neben P andere Elemente im Extrakt bestimmt werden, liegen sie durch die verringerte Einwaage möglicherweise unterhalb der Bestimmungsgrenze.

5- bis 10-fache Verdünnung

- ▶ Vorteile:
 - ▶ Keine/weniger der Probleme, die während einer verringerten Einwaage (statische Aufladung, Heterogenität) auftreten können
 - ▶ Andere möglicherweise nötige Elemente befinden sich im Messbereich bzw. durch Herstellen unterschiedlicher Verdünnungen können die idealen Konzentrationsbereiche der einzelnen Elemente hergestellt werden
- ▶ Nachteile:
 - ▶ Verdünnungsfehler
 - ▶ Evtl. höherer Chemikalienverbrauch

Entscheidung mit Wichtung der einzelnen Punkte (das Wichtigste zuerst)

- ▶ Eine verringerte Einwaage sollte in Betracht gezogen werden, wenn:
 1. das Material relativ homogen ist, sich 2. bei der Einwaage wenig oder nicht statisch auflädt, 3. keine weiteren Elemente im Extrakt bestimmt werden müssen und 4. wenig Probenmaterial zur Verfügung steht.
- ▶ Eine Verdünnung um Faktor 5 bis 10 sollte gewählt werden, wenn 1. weitere Elemente bestimmt werden müssen, 2. das Material heterogen ist, 3. statische Probleme bei der Einwaage verursacht und 4. ausreichend Material zur Verfügung steht.

Vorschlag für eine Anpassung des Aufschlussverfahrens für Knochenkohle

Die Verringerung der Einwaage auf ein Zehntel verringert, bei einem Standardvolumen von 100 ml, die P-Konzentration im Extrakt (von 100 bis 150 mg L⁻¹) von auf 10 bis 15 mg P pro Liter und es können Chemikalien für die Extraktion gespart werden (Tab. 4.1.1-1). Da aber nur auf 50 ml aufgefüllt wird, erhöht sich die P-Konzentration voraussichtlich auf 20 bis 30 mg P pro Liter. Dies liegt noch im guten Messbereich für P am ICP-OES, ermöglicht aber gleichzeitig auch noch die Bestimmung anderer Elemente. Sollen zusätzlich Spurenelemente wie Cd, Cu, Zn o. ä. bestimmt werden, kann das Endvolumen weiter auf 20 oder 25 ml reduziert werden. Da sich die P-Konzentration dann voraussichtlich auf 40 bis 60 mg P pro Liter erhöht, bedeutet dies, dass evtl. eine Verdünnung des Extrakts notwendig ist, um in einer separaten Verdünnung P zu bestimmen.

Tabelle 4.1.1-1 Methodenvergleich für die Extraktion von Knochenkohle mit dem ursprünglichen Verfahren und dem angepassten

Verfahren	ursprünglich	angepasst
Einwaage	0,1 g	0,01 g
Extraktions- chemikalien	5 ml konz. HNO ₃ und 3 ml H ₂ O ₂	2,5 ml konz. HNO ₃ und 1,5 ml H ₂ O ₂
Endvolumen	100 ml	50 ml
erwartete P- Konzentration	100 bis 150 mg P pro Liter	20 bis 30 mg P pro Liter

For citation: Zimmer D, Schumann R (*year of download*) Kapitel 4.1.1 Abschätzung der Einwaagen (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001

