

4. Aufschlüsse

4.1 Mikrowellenaufschlüsse

4.1.3 Salpetersäure: Pflanzen- und Tiergewebe

Dana Zimmer, Rhena Schumann

Eignung

Besonders geeignet ist dieser Aufschluss für krautiges, oberirdisches Pflanzenmaterial, aber auch für Tiergewebe und Einbettungsharz. Gemessen werden z. B. Fe, Mn, Al, Na, Ca, K, Mg und P. Bei gleichzeitiger Spurenelementanalytik, z. B. Cd, Cu, Pb, Zn, müssen alle Gefäße mit Säure gespült werden.

Salpetersäure kann nicht eingesetzt werden, wenn Phosphor photometrisch (mit Molybdat im Reagenz) nachgewiesen werden soll (Hansen & Koroleff 1999, Kapitel 4.1.2 und 5.2.3).

Konzentrationsbereich

Der Messbereich und die Nachweisgrenzen für P sind sehr stark von der Wahl der Detektionsmethode abhängig. Allgemein ist die ICP die Methode mit der höchsten (schlechtesten) Nachweis- und Bestimmungsgrenze (Kapitel 5.1). Hier kann durch eine Anpassung der Materialeinwaage in das Aufschlussreagenz die Konzentration in der Messlösung so angepasst werden, dass die Konzentration in der Messung im Messbereich liegt.

Allerdings erfasst die ICP neben ortho-Phosphat auch gelöste gebundene Phosphorverbindungen, was jedoch in harschen Aufschlüssen kaum Unterschiede ausmachen kann, weil P weitgehend vollständig in Phosphat umgewandelt sein sollte. Die ICP hat auch einen wesentlich größeren Messbereich als photometrische Verfahren (Kapitel 9), was (Folge)Fehler durch Verdünnungen ausschließt.

Ein Nachweis des P allein ist auch photometrisch über den Vanadomolybdat-Komplex möglich (Kapitel 5.2.5), wobei die Materialeinwaage relativ hoch sein muss, um die Bestimmungsgrenze von 0,3 mg P l⁻¹ bzw. 9,7 µmol l⁻¹ im Aufschluss deutlich zu überschreiten.

Einbettungsharz wird für die Darstellung von P in Bodenkrusten oder Knochenkohlepartikel gebraucht, wenn sie z. B. mittels XAS-Methoden gemessen werden. Der Hintergrund an P im Einbettungsmedium ist deshalb eine wichtige Baseline.

Protokoll für Pflanzenmaterial

Tag 1: Vorbereitung

- ▶ Schutzkleidung anlegen (Handschuhe, Schürze, Brille).
- ▶ 0,1 bis 0,5 g l fein gemahlene Pflanzenmaterial in die Teflongefäße der Mikrowelle einwiegen (genaue Einwaage notieren).
- ▶ Standards und 2 Blindwerte (10 ml konzentrierte HNO₃) pro Durchlauf herstellen.
- ▶ Unter dem Abzug 10 ml konzentrierte HNO₃ (Gefäßwände ggf. sauber spülen von Probenmaterial) zugeben.
- ▶ Proben bis zum nächsten Tag offen unter dem Abzug stehen lassen.

Tag 2: Aufschluss

- ▶ Gefäße verschließen, Mikrowelle nach Vorschrift bedienen (sh. Bsp. unten), ca. 1 h abkühlen lassen.
- ▶ Nach dem Aufschluss über (Kunststoff)trichter in 50 oder 100 ml (Kunststoff)kolben überführen (die Lösung muss klar und ohne Rückstände sein, kann aber evtl. grün oder gelb verfärbt sein).
- ▶ Mikrowellengefäße und Trichter mit Reinstwasser in die Kolben abspülen und Kolben auf 50 bzw. 100 ml auffüllen.
- ▶ Über Faltenfilter (z. B. Macherey-Nagel™ Faltenfilter MN 612 Rückhaltevermögen 5-8 µm oder phosphorarm MN 616 G Rückhaltevermögen 4-12 µm) in (säuregespülte) PE-Flaschen (Rückstellprobe) und dann einen Teil (20 ml) in ICP-Gefäße überführen.

Tabelle 4.1.3-1 Aufschlussprogramm für die Mikrowelle MarsXpress für Pflanzentrockenmasse (modifiziert nach CEM Empfehlungen Plant tissue 1)

Stufe	Max. Power (W)	Power (%)	Ramp (min)	Temperatur (°C)	Halten (min)
1	1600	100*	15:00	200	15:00

*Die Einstellungen für "Power" sind abhängig von der Anzahl der belegten Gefäße: 8-12 Gefäße (50 %), 13-20 Gefäße (75 %) und > 20 Gefäße (100 %).

Tag 3: Messung

- ▶ Bestimmung am ICP-OES (Wellenlängen für P 214,914 oder 213,617 nm, Kapitel 5.1)
- ▶ oder mit Vanadomolybdatgelb am Photometer (Kapitel 5.2.5).

Protokoll für tierische Gewebe

Dieses Protokoll ist noch nicht vielseitig erprobt. Erste Erfahrungen liegen für Fische und Muscheln vor. Nach Empfehlungen der Fa. CEM kann Frischmasse aufgeschlossen werden. Allerdings müssen in diesem Fall die Trockenmasseanteile separat bestimmt werden.

Die Proben müssen ohnehin getrocknet werden, weil Elemente im Bezug zur Trockenmasse angegeben werden. Kleine Mengen Gewebe sollten besser gefriergetrocknet werden, nicht zuletzt, um die Geruchsbelästigung gering zu halten.

Tag 1: Vorbereitung

- ▶ Schutzkleidung anlegen (Handschuhe, Schürze, Brille).
- ▶ eher < 0.1 g Trockenmasse oder < 0.5 g Frischmasse zerkleinertes (Fisch)fleisch in die Teflongefäße der Mikrowelle einwiegen.
- ▶ Standards und 2 Blindwerte (10 ml HNO₃) pro Durchlauf präparieren.
- ▶ Unter dem Abzug 10 ml konzentrierte HNO₃ hinzufügen.
- ▶ Wände sauber spülen von Probenmaterial.
- ▶ Proben bis zum nächsten Tag offen unter dem Abzug stehen lassen.

Tag 2: Aufschluss

- ▶ Gefäße verschließen, Mikrowelle nach Vorschrift bedienen (s. u.), ca. 1 h abkühlen lassen.
- ▶ Nach dem Aufschluss über (Kunststoff)trichter in 50 oder 100 ml (Kunststoff)kolben überführen. Die Lösung muss klar und ohne Rückstände sein.
- ▶ Mikrowellengefäß und Trichter mit Reinstwasser in die Kolben abspülen und Kolben auf 50 bzw. 100 ml auffüllen.
- ▶ Über Faltenfilter (z. B. Macherey-Nagel™ gefaltetes Filterpapier MN 612 Rückhaltevermögen 5-8 µm oder phosphorarm MN 616 G Rückhaltevermögen 4-12 µm) in (säuregespülte) PE-Flaschen überführen und dann einen Teil (20 ml) in ICP-Gefäße überführen.

Tabelle 4.1.3-2 Aufschlussprogramm für die Mikrowelle MarsXpress. Stufe 0 vorschalten bei unvollständigem Aufschluss

Stufe	Max. Power (W)	Power (%)	Ramp (min)	Temperatur (°C)	Halten (min)
0	1600	100*	20:00	160	5:00
1	1600	100	20:00	200	15:00

*Die Einstellungen für "Power" sind abhängig von der Anzahl der belegten Gefäße: 8-12 Gefäße (50 %), 13-20 Gefäße (75 %) und > 20 Gefäße (100 %).

Tag 3: Messung

- ▶ Messung am ICP-OES (Wellenlängen: 214,914 oder 213,617 nm)
- ▶ oder mit Vanadomolybdatgelb am Photometer.

Protokoll Einbettungsharz

Bei diesem Material beginnt die Zersetzung wahrscheinlich relativ plötzlich bei ca. 160 °C, daher die langsame Rampe bis auf 200 °C (Auskunft von CEM, Tab. 4.1.3-3). Sollte der Aufschluss mit dem unten angegebenen Programm unvollständig sein, wird die Mikrowelle erst langsam auf 160 °C hochgefahren, dann 5 min gehalten und dann weiter langsam auf 200 °C gebracht (Tab. 4.1.3-4). Es sollen auf keinen Fall mehr als 200 °C gewählt werden. Dieses Alternativprogramm könnte auch für Fisch genutzt werden, falls dessen Aufschluss unvollständig sein sollte.

Tag 1: Vorbereitung

- ▶ Harz zerkleinern, um die Oberfläche zu vergrößern
- ▶ Probeneinwaage < 0,2 g Trockenmasse
- ▶ Extraktionsmittel: 10 ml konzentrierter HNO₃

Für das Folgende zunächst die Beschreibungen ansehen. Bitte beachten: Die P-Konzentration im Harz sollte bei 0 liegen (Nutzung für Element-Mapping). Daher sollte das Endvolumen so gering wie möglich sein.

Tabelle 4.1.3-3 Einstellungen für die Mikrowelle für Einbettungsharz (modifiziert nach CEM Empfehlungen Plant tissue 1)

Stufe	Max. Power (W)	Power (%)	Ramp (min)	Temperatur (°C)	Halten (min)
1	1200	100	20:00	200	15:00

Tabelle 4.1.3-4 Abwandlung des Mikrowellenprogramms bei unvollständigem Aufschluss (modifiziert nach CEM Empfehlungen Plant tissue 2 und persönliche Mitteilung CEM)

Stufe	Max. Power (W)	Power (%)	Ramp (min)	Temperatur (°C)	Halten (min)
0	1200	100	20:00	160	5:00
1	1200	100	20:00	200	15:00

Referenzen

CEM Recommendations (2004) [Microwave Digestion Applications, MARS 6 Application Notes](#).

Hansen H P, Koroleff F (1999) Determination of nutrients. In: Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M (Eds.) *Methods of seawater analysis*. Wiley-VCH, 159-251, DOI: [10.1002/9783527613984.ch10](https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch10)

For citation: Zimmer D, Schumann R (*year of download*) Kapitel 4.1.3 Salpetersäure: Pflanzen- und Tiergewebe (Version 1.1) 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

Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben