

4. Aufschlüsse

Dana Zimmer, Rhena Schumann

Materialien mit dominierend mineralischer Matrix, wie Boden, können ohne vorangegangene Veraschung durch einen Königswasseraufschluss aufgeschlossen werden. Wird Material mit > 30% organischer Substanz vor dem Mikrowellenaufschluss nicht verascht, ist, v. a. bei schwerer zersetzbarer organischer Substanz, wie z. B. Holz oder Kartoffelknollen, eine Extraktion mit HNO_3 plus H_2O_2 einer Extraktion mit HNO_3 allein vorzuziehen, da der Aufschluss mit HNO_3 allein unvollständig sein kann. Krautige oberirdische pflanzliche Biomasse wird auch gut mit HNO_3 allein aufgeschlossen, allerdings weist der Extrakt meist eine grüne oder gelbliche Färbung auf, sodass eine photometrische P-Bestimmung nicht möglich ist. Getrocknete Torfe, Gärreste u. ä. sollten ebenfalls mit H_2O_2 plus HNO_3 aufgeschlossen werden. Es liegen derzeit nur wenige Erfahrungen zum Mikrowellenaufschluss von (getrockneten) tierischen Materialien oder organischen Mudden vor. Nach Auskunft von CEM können Fische u. ä. als Frisch- oder Trockenmasse in der Mikrowelle mit konzentrierter HNO_3 aufgeschlossen werden.

Wasserproben (Seston, Niederschlagswasser) werden meistens mit Peroxodisulfat aufgeschlossen. Die Konzentrationen von P in den meisten Wasserproben sind vergleichsweise gering, sodass sich immer ein photometrischer Nachweis anschließt, der eine deutlich bessere Nachweisgrenze hat als das ICP-OES.

4.1 Mikrowellenaufschlüsse

Für Königswasser- und Salpetersäureaufschlüsse müssen die Proben vor dem Aufschluss über Nacht (unter dem Abzug) mit den Aufschlusschemikalien reagieren, damit durch diese Ausgasung ein zu hoher Druck in den Aufschlussgefäßes vermieden wird. Diese Vorsichtsmaßnahmen sind nicht nötig, wenn von vornherein mit Aschen gearbeitet wird. Bei Wasserproben ist das auch nicht üblich.

Proben mit sehr hohen P-Gehalten, wie Knochenkohle, müssen während des Aufschlusses sehr sorgfältig hinsichtlich der Temperatur und des Drucks überwacht werden. Bei älteren Mikrowellen muss geprüft werden, ob die Gefäße dem entstehenden Druck standhalten können (Herstellerangaben prüfen). Auch müssen die Gefäße in regelmäßigen

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

Abständen (wenn nötig) erneuert werden. Pflanzen- und Tiergewebe besitzen ebenfalls sehr hohe P-Gehalte. Deshalb sind die Einwaagen mit wenigen mg sehr klein. Kleinste Materialverluste beim Überführen in das Aufschlussgefäß und ggf. spätere starke Verdünnungen beeinflussen Genauigkeit und Richtigkeit negativ.

Sollen Proben mit $> 1\%$ Carbonat (z. B. carbonathaltiger Boden, Kalkmudden, Muschelschalen) mit Königswasser oder HCl aufgeschlossen werden, muss das Carbonat im Vorfeld mit HCl zerstört werden (Auswaage vor und nach Carbonatzerstörung), um zu verhindern, dass bei Zugabe von HCl durch die CO_2 -Bildung das Probenmaterial hochschäumt und ein Teil der HCl im Königswasser durch die Reaktion mit dem Carbonat "verbraucht" wird. Das Mischungsverhältnis von HCl und HNO_3 für Königswasser muss erhalten bleiben.

Am besten wird getrocknetes Material für den Mikrowellenaufschluss eingewogen. Ist eine (vollständige) Trocknung nicht möglich, dürfen klebrige bzw. feuchte Proben beim Einwiegen nicht an den Gefäßrändern verbleiben. Das Probenmaterial muss auf dem Gefäßboden liegen und vom Extraktionsmedium bedeckt sein, ansonsten kann sich Probenmaterial in die Gefäßwandung brennen und die Gefäße beschädigen. Derart beschädigte Gefäße dürfen für weitere Aufschlüsse nicht mehr verwendet werden!

Während eines Mikrowellenaufschlusses dürfen nur in etwa gleichartige Proben mit dem gleichen Extraktionsmittel aufgeschlossen werden, um einen gleichartigen Temperatur- und Druckverlauf zu gewährleisten. Deshalb sollen alle Mikrowellenplätze eines Kreises besetzt sein. Ist das nicht möglich, ist darauf zu achten, dass nicht mehr als zwei Leerplätze (besser nur ein Leerplatz) hintereinander liegen. Blindwerte gelten als Leerplätze. Die Mindestprobenzahl pro Aufschluss ist der Bedienungsanleitung der Mikrowelle zu entnehmen (z. B. bis Mars 5, Fa. CEM).

Selbst die modernen Geräte, die den Energieeintrag über die erreichte Temperatur oder Druck in den Aufschlussgefäßen steuern, können die Energie nur in alle Gefäße gleich eintragen. Ganz neue Steuerungen (ab Mars 6, Fa. CEM) ermöglichen, Leerplätze aus der Energieüberwachung auszutragen. Diese Möglichkeit kann man dann auch für die nötigen Blindwerte benutzen. Sie erhalten dann – wie es auch gewünscht ist – die gleiche Energie wie Proben. Standards, die nicht Standardböden oder andere Materialien sind, sondern organische P-haltige Verbindungen, wie Diphenyl- oder Glucose-6-Phosphat, brauchen sicher auch weniger Energie

zum Aufschluss. Vorsichtshalber sollten sie wie Blindwerte behandelt werden.

Nach dem Aufschluss müssen die Mikrowellengefäße nach einer längeren Abkühlzeit unter dem Abzug langsam geöffnet werden, da im Gefäß ein hoher Druck herrschen kann. Dies ist besonders wichtig bei organikreichem Material und vorsorglich bei unbekannter Matrix. Die Mikrowellengefäße werden direkt nach dem Entleeren des Extrakts in kaltes Wasser gelegt und gespült (Entfernen von Säureresten und mineralischen Partikeln). Anschließend werden die Gefäße über Nacht in ein basisches Reinigungsbad ggf. mit phosphatfreien Detergentien eingelegt, am nächsten Tag mit einer weichen Bürste gesäubert und mit Reinstwasser gespült. Die Gefäßinnenwände werden auf Kratzer überprüft. Gefäße mit zerkratzt oder angeschmolzener Innenwandung müssen entsorgt werden, was ein hoher Kostenfaktor ist.

Es gibt inzwischen auch Labormikrowellen, die alle Proben nacheinander und drucklos aufschließt (z. B. CEM Discover SP-D). Diese ist mit einem automatischen Probengeber für 24, 48 oder 72 Plätze ausgestattet. Jedes Mikrowellengefäß wird nacheinander separat verschlossen, temperatur- und druckgesteuert bestrahlt. So können die unterschiedlichsten Proben nacheinander aufgeschlossen werden. Die Aufschlusszeit je Proben beträgt ca. 10 min, sodass die Gesamtbearbeitungszeit nicht viel länger ist als bei einer herkömmlichen Labormikrowelle.

Für die Schwermetallanalytik im Spurenbereich werden die Aufschlussgefäße zusätzlich über Nacht oder mehrere Stunden in verdünnter Salpetersäure eingelegt und zuletzt mit Reinstwasser ($0,05 \mu\text{S cm}^{-1}$) gespült. Nach Abschluss einer Probenserie sollen die Mikrowellengefäße ein Reinigungsprogramm mit Salpetersäure in der Mikrowelle durchlaufen.

Wasserproben (Seston und freie gelöste Nährstoffe) können ebenfalls in Labormikrowellen aufgeschlossen werden. Der sehr geringe organische Gehalt der Proben erlaubt die Anwendung schonender Aufschlussmedien in geringeren Konzentrationen. Gerade deshalb muss der Energieeintrag abgesichert sein, d. h., dass es keine undichten Verschlüsse geben darf, die den Druckaufbau behindern (Abb. 4.1-1, 3 sehr niedrige Ergebnisse). Die natürliche Materialermüdung verhindert bei manchen Fabrikaten innerhalb weniger Jahre den Druckaufbau. Dann müssen die Gefäße ausgetauscht werden. Die Probenvolumina betragen 10-50 ml. Proben mit sehr geringen Elementgehalten ($< 1 \mu\text{mol l}^{-1}$) brauchen sehr saubere Aufschlussgefäße (Abb. 4.1-1, 1 sehr hohes Ergebnis).

Die eben beschriebene Prozedur gilt für Phosphor und Metalle, ist aber ganz konträr zur Nutzung der Aufschlussgefäße für Stickstoff. Deshalb muss es separate Gefäße für TP bzw. Metall-Aufschlüsse und TN geben. Das ist durchaus ein hoher Kostenfaktor mit ca. 100 € pro Gefäß. Die Proben in Abbildung 4.1-2 wurden in derselben Mikrowelle (ohne Druck- und Temperaturkontrolle) aufgeschlossen wie die TP-Proben, nur in neuen Gefäßen. Die Reproduzierbarkeit ist deutlich besser (geringerer Interquartilabstand).

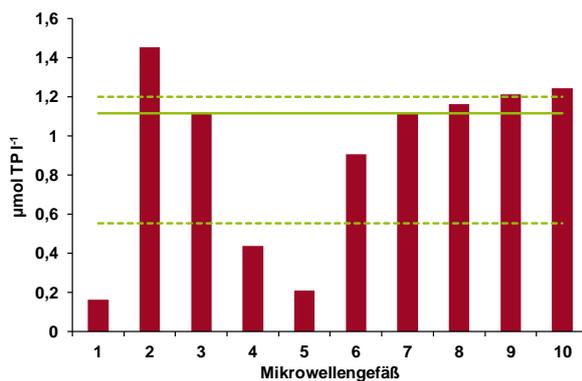


Abbildung 4.1-1 10 Replikate einer Probe aus dem Vitter Bodden vom 05.07.2013 für TP ($\mu\text{mol l}^{-1}$) in Aufschlüssen mit unvollständiger Ausbeute

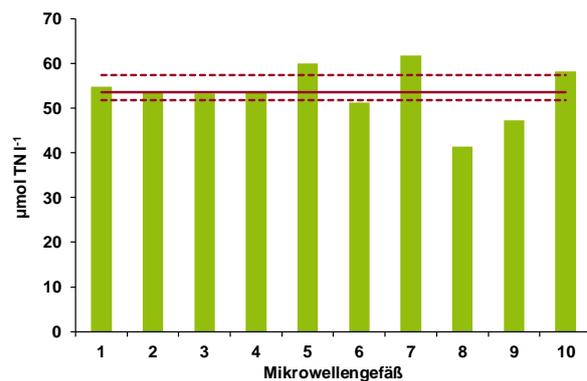


Abbildung 4.1-2 10 Replikate für TN derselben Probe wie in Abb. 4.1-1. Die Gefäße für TN waren neu. Balen: Einzelwerte, Linie: Median, gestrichelte Linien Interquartildistanz

For citation: Zimmer D, Schumann R (*year of download*) Kapitel 4.1 Mikrowellenaufschlüsse (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

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