

## 4. Aufschlüsse

### 4.3 Kochende Aufschlüsse

#### 4.3.1 HCl-Aufschlüsse: Sedimentaschen

*Rhena Schumann, Maximilian Berthold, Dana Zimmer*

##### **Eignung**

Der gesamte im Sediment vorliegende Phosphor besteht aus zahlreichen sehr unterschiedlich zugänglichen Fraktionen. Leicht verfügbar ist das Phosphat im Interstitialwasser. Mengenmäßig spielt der aber eher eine untergeordnete Rolle. Phosphor ist nicht so leicht bioverfügbar, wenn er organisch gebunden ist, z. B. in bzw. an Biomasse oder Detritus. Sehr schwer zugänglich sind einige Salze, die sich nur im anoxischen Milieu auflösen, sowie an Tonminerale und andere anorganische Partikel adsorbierte Phosphationen (Berthold et al. 2018, Nausch 1981).

Große Teile des gebundenen Phosphats werden in saurem Milieu (HCl, HNO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und ggf. unter Zugabe starker Oxidationsmittel (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Persulfat) freigesetzt. Die Verwendung von Aschen anstelle der Trockenmassen verbessert oft die Aufschlussaubeuten. Die dabei stattfindende Umwandlung von Fe-Oxiden wie z. B. Goethit und Ausflockung während der Neutralisation erschwert jedoch u. a. die Neutralisation (Farbumschlag nicht sichtbar). Auch andere schwer lösliche anorganische Salze erschweren den P-Nachweis. Phosphationen reagieren in saurer Lösung mit Molybdat zu Molybdänblau. Molybdänblau wird photometrisch quantifiziert. Die mit Phosphat unlösliche Verbindungen eingehenden Metallionen (Eisen, Calcium und Aluminium) können aus demselben Sedimentaufschluss bestimmt werden.

Hohe Phosphatkonzentrationen **verstärken Eutrophierungsprozesse**, weil in den häufig dann anoxischen Sedimenten viel Phosphat mobil ist und auch in die Wassersäule zurückgelangen kann. TP im Sediment ist der grundlegende Parameter, der die Gesamtbelastung mit Phosphor anzeigt. Allerdings kann man kaum Rückschlüsse über dessen Verfügbarkeit für das Phytoplankton ziehen.

### Notwendige zu erhebende Sedimentparameter:

- ▶ Wassergehalt und Glühverlust der Sedimentproben ermitteln!
- ▶ Für einen Flächen- oder Volumenbezug wird auch die Trockenraum-dichte gebraucht. Alternativ kann aus einer Korrelation zwischen Wassergehalt und Trockenraum-dichte letztere abgeschätzt werden (Berthold et al. 2018).

### **Protokoll**

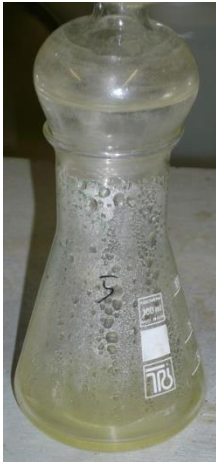
#### Probenvorbereitung:

- ▶ Sedimente und Böden < 2 mm sieben und diese < 2 mm Fraktion (Feinboden) verwenden.
- ▶ Mahlen: Die Reproduzierbarkeit wird dadurch besser (geringere Standardabweichung). Allerdings wird das Ergebnis der Elementverfügbarkeit für Böden und Sedimente beeinflusst. Die Empfehlungen zu den Mühlen, der Mahlzeit, dem Energieeintrag sind äußerst vielfältig und müssen den Proben angepasst werden.
- ▶ Veraschen: Der Vorteil besteht in der besseren Zugänglichkeit der organisch gebundenen Phosphate (organische Verbindungen sind verbrannt). Allerdings formen sich auch anorganische Bestandteile um. Sind Fe-Oxide in höheren Konzentrationen vorhanden, können diese, vor allem gelb-braun gefärbten, Fe-Oxide wie z. B. Goethit und Ferrihydrit durch die Temperaturen um 500 °C in Hämatit umgewandelt werden, was dann durch eine intensive Rotfärbung der veraschten Sedimente sichtbar wird (Derie et al. 1976, Prasad et al. 2006). Fest gebundene Salze, z. B.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , bleiben ebenfalls weitgehend unzugänglich.

#### Durchführung:

- ▶ Pro Sedimentprobe 4 Replikate ansetzen. Restliche Asche rückstellen, bis die Ergebnisse vorliegen.
- ▶ Ca. 50 mg (Schlick) bis 100 mg (Sand bzw. mineralisch) der Asche (550 °C, 4 h) in Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen einwiegen.
  - ▶ Wägeschälchen oder kleine Stücke Aluminiumfolie nutzen: Tara.
  - ▶ ca. 50 bis 100 mg Asche einfüllen und in 100 ml Erlenmeyerkolben überführen.
  - ▶ Wenn nötig, verbleibenden Staub auf dem Schälchen auswiegen. Masse von der Einwaage abziehen. Korrigierte Einwaage notieren!
  - ▶ Wägeschälchen auswischen. Tara.
- ▶ 25 ml 1N HCl und Siedesteine zugeben

- ▶ mit wassergefüllten Kühlbirnen (Abb. 4.3.1-1) abgedeckt 15 min auf einer Heizplatte kochen



**Abb. 4.3.1-1** 100 ml Erlenmeyerkolben mit Sedimentaufschluss in HCl auf einer Kochplatte und mit wassergefüllter "Kühlbirne" als Kondenswasserfalle.

- ▶ mit Reinstwasser auf 50 ml in Maßkolben auffüllen,
- ▶ nach Abkühlen Probe durch Glasfaserfilter filtrieren (Details s. u.),
- ▶ In ein 50 ml Zentrifugenröhrchen oder 50 ml Erlenmeyerkolben 15 ml Proben geben und Phosphatnachweis „probieren“ (0,15 ml saure Ascorbinsäure + 0,3 ml Molybdatmischreagenz).

#### Aufarbeitung/Neutralisation:

Die Proben müssen nicht neutralisiert werden, wenn sie nicht filtriert werden müssen (fein gemahlene Material), sofort manuell gemessen (nicht im Continuous Flow Analyser) und auch keine Rückstellproben in PE-Tubes aufbewahrt werden (s. u.).

#### ▶ ohne Neutralisation:

- ▶ Lösung komplett in einen 50 ml Maßkolben überführen und mit Reinstwasser bis zum Eichstrich auffüllen.

#### ▶ mit Neutralisation (unter dem Abzug arbeiten):

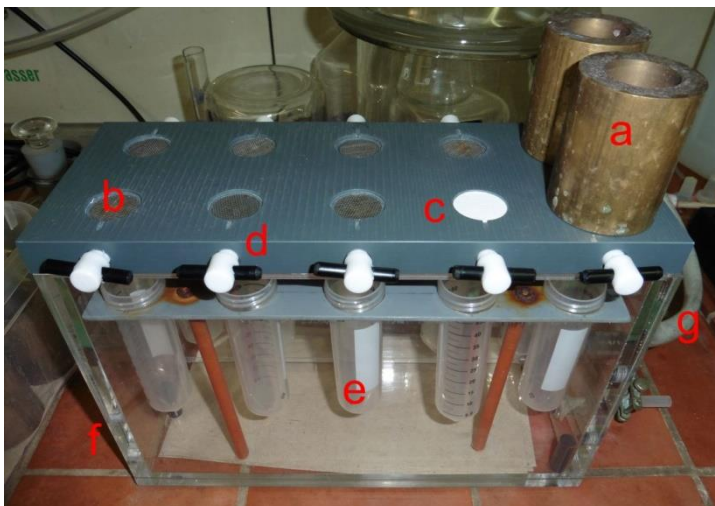
- ▶ Sollen die Proben am CFA Autoanalyser gemessen oder in Plastikgefäßen aufbewahrt werden (auch nur kurze Zeit), muss die Probe pH neutral sein. Diese Proben können auch längere Zeit lagern.
- ▶ Für die Neutralisation die Proben abkühlen lassen, aber spätestens nach 2 h weiterbearbeiten.
- ▶ Probenlösung komplett in einen 50 oder 100 ml Maßkolben überführen und mit einigen ml Reinstwasser nachspülen.
- ▶ 3 bis 5 Tropfen Nitrophenollösung zugeben, tropfenweise so viel 1 N NaOH zugeben (max. 4 ml), bis die Lösung leicht gelb wird und auch nach gründlichem Umschütteln gelb bleibt.

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

**ACHTUNG:** Bei hohen Fe-Konzentrationen (Probe rot verfärbt nach Veraschung) kann Fe als gelbliche Flocken bei NaOH-Zugabe ausflocken; daher bei HCl-Zugabe das Auflösen der Flocken sicherstellen!

- ▶ Mit 1 N HCl aus einer Bürette pH bis zum Farbumschlag nach farblos titrieren.
- ▶ Bis zum Eichstrich auffüllen.
- ▶ mit Filtration:
  - ▶ Zum Schutz der Filtrationsapparate nur mit neutralisierten Proben!
  - ▶ Sollten viele Sedimentpartikel in Suspension bleiben, sind die Trübungsblindwerte zu hoch und zu variabel. Probe durch Glasfaserfilter filtrieren. VORSICHT: Flüssigkeit stark ätzend!
  - ▶ Für den CFA auf jeden Fall filtrieren.
  - ▶ Gut geeignet sind Mehrfachfiltrationsgestelle, die das Filtrat in 50 ml PE-Zentrifugenröhrchen befördern (Abb. 4.3.1-2).

Proben mit sehr hohem Eisengehalt (sichtbar durch Rotfärbung nach Veraschung) können die Titration und folgende P-Bestimmung durch die Bildung von Fe-Flocken bei der Zugabe von Ammoniak stören (siehe auch Kapitel 4.4.1). Normalerweise lösen sich die Flocken bei HCl-Zugabe wieder auf; dies ist aber genau zu beobachten. Anderenfalls können die Flocken bei der photometrischen P-Bestimmung eine unerwünschte Trübung verursachen oder sogar P binden und durch Absedimentieren der nun P-haltigen Flocken diese der Lösung und damit der Messung entziehen.



**Abb. 4.3.1-2** Mehrfachfiltrationsgestell mit Einsatz für 50 ml Zentrifugenröhrchen (Eigenbau Universität Rostock) mit a) vergrößerten Filtrieraufsätzen (hier aus Messing), b) Filtersupport aus Stahl, c) handelsüblicher Glasfaserfilter, d) Teflonhahn, e) 50 ml PE-Zentrifugenröhrchen in PVC-Gestell, f) extra hohem Evakuiergefäß und g) Schlauch zur Vakuumpumpe.

### Weiterverarbeitung:

- ▶ für photometrische P-Bestimmung mittels CFA: 2 x 20 ml Vials füllen und einfrieren. Rest verwerfen.
- ▶ Für manuelle photometrische P-Bestimmung: 50 ml Probenlösung in Plastikzentrifugenröhrchen abfüllen.
- ▶ Danach 15 ml entnehmen (ohne Schütteln, Partikel konnten absinken), in 25 ml Erlenmeyerkolben überführen und wie bei der Phosphatbestimmung mit Molybdänblau weiterarbeiten (+ 0,15 ml Ascorbinsäure + 0,3 ml Molybdätmischreagenz, sh. Kapitel 5.2.3).

Ab Extinktionen von 0,8 in einer 5 cm Küvette, abreagierte Probe verwerfen und mit verdünnter Probe neu beginnen! Erfahrungsgemäße Verdünnung für veraschte Sedimentproben:

- ▶ Extinktionen um 0,8: mit 1 Teil Probe (5 ml) und 2 Teilen (10 ml) Reinstwasser neu ansetzen (5 ml Eppendorfpipette, 1:3),
- ▶ ab Extinktionen von 1: mit 1 Teil Probe (3 ml) und 4 Teile Wasser (4 mal 3 ml) arbeiten (1:5),
- ▶ ab Extinktionen > 1,5: es kann 1+9 verdünnt werden (1,5 ml Probe + 9 mal 1,5 ml Wasser, 1:10).

### Berechnung:

- ▶ Ergebnis der photometrischen Messung um alle Verdünnungen korrigieren, z. B. 10 ml Wasser nach Neutralisation auf 50 ml = x 5; und weitere Verdünnung vor der Messung, z. B. 5 ml + 10 ml = x 3
- ▶ Kalibrierfaktor aus der Phosphatmessung übernehmen.

$n_{ML} = \frac{c_{ML} \cdot 50}{1000} = n_{NA}$	<p>c<sub>ML</sub>: Konzentration der Messlösung  n<sub>ML</sub>: Stoffmenge der 50 ml Messlösung ist gleich  n<sub>NA</sub>: der Stoffmenge des Aufschlusses, wenn keine Unterproben entnommen und verdünnt wurden.</p>
$E_{TM} = \frac{E_A(g) \cdot 100\%}{GR(\%)}$	<p>E<sub>TM</sub>: Einwaage (g Trockenmasse)  E<sub>A</sub>: Einwaage der Asche (g)  GR: Glührückstand (%)</p>
$c_S = \frac{n_{NA}}{E_{TM}(g)}$	<p>c<sub>S</sub>: Konzentration in der Sedimenttrockenmasse</p>

### Hinweise zur Qualitätssicherung für den sauren Persulfataufschluss:

- ▶ Je Aufschlussreihe 2 bis 5 Blindwerte mitführen. Diese kontrollieren auch Einflüsse der Lagerung insbesondere der sauren Proben.

- ▶ 2 externe 10 µM Diphenylphosphat-Standards (Ausbeute) und ggf. zusätzliche Glucose-6-Phosphat-Standards (Prüfung aller Verdünnungsschritte) mit aufschließen: 10 ml Standardlösung in Erlenmeyerkolben ohne Sediment füllen. Ebenfalls mit HCl versetzen.
- ▶ Werden höhere Gesamtverdünnungen bei sehr hohen P-Konzentrationen in der Asche eingeplant und kann die Einwaage nicht weiter verringert werden (Genauigkeit der Waage, bei Überführen usw.), sollten die Standards genauso verdünnt werden. Damit diese jedoch nicht in die Nähe der Bestimmungsgrenze rücken, müssen höher konzentrierte Standards (20 oder 50 µM) eingesetzt werden.
- ▶ Mindestens einen Sediment- oder Bodenstandard mitführen (P-Campus, laboreigen oder zertifiziert, z. B. NIST).

Weitere Hinweise zur Qualitätssicherung siehe Kapitel 6

#### Chemikalien:

- ▶ Reinstwasser soll entionisiertes silikatfreies Wasser sein. Molybdat reagiert auch mit Silikat (aus bestimmten Gläsern oder Ionenaustauschern). Die Messbedingungen unterdrücken natürliche (geringe) Silikatkonzentrationen.
- ▶ **1 N HCl:** 83 ml 37 % HCl zu ca. 750 ml Reinstwasser in einem 1 Liter Maßkolben geben. Nach Abkühlen auf 1 l auffüllen.

#### **Referenzen**

- Andersen, JM (1976) An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Wat. Res.* 16, 119-126, DOI: [10.1016/0043-1354\(76\)90175-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(76)90175-5)
- Berthold M, Zimmer D, Reiff V, Schumann R (2018) Phosphorus contents re-visited after 40 years in muddy and sandy sediments of a temperate lagoon system. *Front Mar Sci* 5: Article 305, DOI: [10.3389/fmars.2018.00305](https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00305)
- Berthold M, Zimmer D, Schumann R (2015) A simplified method for total phosphorus digestion with potassium persulphate at sub-boiling temperatures in different environmental samples. *RMB* 25: 7–25
- Nausch, G (1981) Die Sedimente der Darß- Zingster Boddengewässer- Zustandsanalyse und Stellung im Phosphorkreislauf. Dissertation, Universität Rostock.

**For citation:** Schumann R, Berthold M, Zimmer D (*year of download*) Kapitel 4.3.1 HCl-Aufschlüsse: Sedimentaschen (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*