

4. Aufschlüsse

4.2 Subboiling Aufschlüsse

Im Gegensatz zu den Mikrowellenaufschlüssen wird im Subboiling-Ansatz auf die Entwicklung eines erhöhten Drucks verzichtet. Das hat zahlreiche Vorteile. Die Teflongefäße sind wesentlich preiswerter (30 % der Druckaufschlussgefäße) und es gibt keine Platzbeschränkung durch die Stellplätze in der Mikrowelle. Deshalb können wesentlich mehr Gefäße angeschafft und gleichzeitig eingesetzt werden. Die sorgfältige Exklusion von Blindwerten oder Leerplätzen (wie in älteren Mikrowellen) entfällt ebenfalls. Die Aufschlüsse können in handelsüblichen Trockenschränken bei 90 °C inkubieren, sodass auch die Investition gering ist. Allerdings muss die Aufschlussdauer stark erhöht werden (24 h) (Anderson 1976, Berthold et al. 2015).

4.2.1 Saure Persulfatlösung: 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, HNO₃ oder H₂SO₄) und ggf. unter Zugabe starker Oxidationsmittel (H₂O₂ oder Persulfat) freigesetzt. Die Verwendung von Aschen anstelle der Trockenmassen verbessert oft die Aufschlussausbeuten. 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 Trockenraumdichte gebraucht. Alternativ kann aus einer Korrelation zwischen Wassergehalt und Trockenraumdichte 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 (Abb. 4.2.1-1, 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:

Die saure Persulfatlösung schließt Sedimentaschen deutlich besser auf als die basischen oxidativen Aufschlüsse und oft auch besser als die Salzsäure.

- ▶ 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 Reagenzgläser mit Schliffstopfen einwiegen.
 - ▶ Wägeschälchen oder kleine Stücke Aluminiumfolie nutzen: Tara.
 - ▶ ca. 50 bis 100 mg Asche einfüllen und in Reagenzgläser füllen.
 - ▶ Wenn nötig, verbleibenden Staub auf dem Schälchen auswiegen. Masse von der Einwaage abziehen. Korrigierte Einwaage notieren!
 - ▶ Wägeschälchen auswischen. Tara.
- ▶ 10 ml Reinstwasser zugeben, gut schütteln,
- ▶ 1 ml saure Persulfatreagenz zugeben.
- ▶ Geschlossene Röhrchen bei 90 °C für 24 h im Trockenschrank inkubieren.



Abb. 4.2.1-1 Eisenhaltige Aschen im sauren Persulfataufschluss (Rotfärbung durch Hämatit)

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:

- ▶ Proben abkühlen lassen, aber spätestens nach 2 h weiterbearbeiten (z. B. für photometrische P-Bestimmung).
- ▶ 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.

ACHTUNG: Bei hohen Fe-Konzentrationen (Probe rot verfärbt nach Veraschung, Abb. 4.2.1-1) 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. 4.2.1-2).

Proben mit sehr hohem Eisengehalt (sichtbar durch Rotfärbung nach Veraschung, Abb. 4.2.1-1) können die Titration und folgende P-Bestimmung durch die Bildung von Fe-Flocken bei der Zugabe von Ammoniak stören (sh. 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. 4.2.1-2 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.

$$n_{ML} = \frac{c_{ML} \cdot 50}{1000} = n_{NA}$$

$$E_{TM} = \frac{E_A(g) \cdot 100\%}{GR(\%)}$$

$$c_S = \frac{n_{NA}}{E_{TM}(g)}$$

- c_{ML}: Konzentration der Messlösung
- n_{ML}: Stoffmenge der 50 ml Messlösung ist gleich
- n_{NA}: der Stoffmenge des Aufschlusses, wenn keine Unterproben entnommen und verdünnt wurden.
- E_{TM}: Einwaage (g Trockenmasse)
- E_A: Einwaage der Asche (g)
- GR: Glührückstand (%)
- c_S: Konzentration in der Sedimenttrockenmasse

Hinweise zur Qualitätssicherung für den sauren Persulfataufschluss:

- ▶ Eine Serie von 50 Röhrchen lässt sich auch gut mit Neutralisations-schritt bearbeiten.
- ▶ Je Aufschlussserie 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 Reagenz-gläser ohne Sediment füllen. Ebenfalls mit Persulfat 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.
- ▶ **saure Persulfatlösung:** 5 ml 9 N H₂SO₄ (50 %) auf 100 ml mit Reinstwasser verdünnen. 5 g Kaliumperoxodisulfat (K₂S₂O₈ stickstoffarm) darin auflösen. Lichtgeschützt bei Raumtemperatur nur ca. 1 Woche haltbar. Wenn Persulfat ausgefallen ist, neu ansetzen.
- ▶ **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
- Derie R, Ghodsi M, Calvo-Roche C (1976) DTA study of the dehydration of synthetic goethite α FeOOH. *J Thermal Anal* 9: 435-440, DOI: [10.1007/BF01909409](https://doi.org/10.1007/BF01909409)
- Nausch, G (1981) Die Sedimente der Darß- Zingster Boddengewässer- Zustandsanalyse und Stellung im Phosphorkreislauf. Dissertation, Universität Rostock.
- Prasad, PSR, Shiva Prasadad, K, Krishna Chaitanya, V, Babua EVSSK, Sreedhar, B, Ramana Murthy, S (2006) In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite. *J Asian Earth Sci* 27, 503-511, DOI: [10.1016/j.jseaes.2005.05.005](https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2005.05.005)

For citation: Schumann R, Berthold M, Zimmer D (*year of download*) Kapitel 4.2.1 Saure Persulfatlösung: 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