

# Standardverfahren zum geschlossenen Säureaufschluß basaltischer Proben mit Flußsäure - Perchlorsäure - Königswasser

AG Garbe-Schönberg  
Institut für Geowissenschaften, Uni Kiel

---

## **VORBEMERKUNG : ES GIBT KEINEN UNIVERSAL-AUFSCHLUSS !!!**

Dieses Aufschlußverfahren wurde für **basaltische Proben** optimiert und abgesichert. Andere Probenmatrices - insbesondere *saure Magmatite* und *klastische Sedimente* mit jeweils erhöhten Gehalten an (gut kristallisierten) *Schwermineralien* (SM) wie Zirkon, Monazit, Rutil etc. - erfordern u.U. *Schmelzaufschlüsse*, da sich diese SM im Säureaufschluß nur schwer bzw. gar nicht in Lösung bringen lassen. In *ultrabasischen Gesteinen* können Chromit, Magnetit und evtl. andere Spinelle von diesem Aufschluß nur unvollständig gelöst werden.

Wenn auf Elemente wie **Zr, Hf, Nb, Ta, HREE**, bzw. **Cr, Ni, V** analysiert werden soll, wird empfohlen, an einigen repräsentativen Proben das Aufschlußverfahren zu optimieren und durch Schmelzaufschlüsse abzusichern.

Proben mit erhöhtem Gehalt an **C<sub>org</sub>** und/oder an **Karbonat** erfordern spezielle Vorbehandlungsschritte (vergl. 4.).

# Grundsätzliches

- Bei allen Arbeiten stets **blauen Kittel, Haarnetz, Schutzbrille, Stulpen und Handschuhe** benutzen.
- Alle Arbeiten werden nur (ausschließlich, alleinig) **in der Combi-Workstation/unter der Clean Bench** erledigt.
- **Heizplattenbenutzung beim Abrauchen** nur in Verbindung mit **Berieselung**.
- **Kontamination vermeiden**; nicht über offene Tiegel hinweg greifen!

## A. Geräte:

- PFA-Tiegel: Savillex, 15 mL
- Heizplatte: temperaturgeregelt, in Thermischer Aufschlusseinheit mit partikelgefilterter Luft
- Bechergläser : PE , 100 mL, oder PFA-Bechergläser, **kein Glas!**
- Pipetten
- Waage
- Probenflaschen: 20 mL oder 60 mL, HDPE

## B. Reagenzien:

**(Vor Arbeitsbeginn unbedingt das jeweilige Sicherheitsdatenblatt und die Betriebsanweisung der nachfolgenden Chemikalien beachten!!!)**

<i>Flußsäure</i> , <i>subb.</i>	HF 40 %ig	MERCK, p.A., oberflächen-destilliert ( <i>subboiled</i> ) <b>EXTREM STARK ÄTZEND; SEHR GIFTIG; BEI GRÖßEREN VERÄTZUNGEN AKUTE LEBENSGEFAHR</b>
<i>Salpetersäure, subb.</i>	HNO <sub>3</sub> 65 %ig	MERCK, p.A., oberflächen-destilliert <b>STARK ÄTZEND; LUNGENGIFTIGE NITROSE GASE WÄHREND DER REAKTION</b>
<i>Salzsäure</i> , <i>subb.</i>	HCl 37 %ig	MERCK, p.A., oberflächen-destilliert <b>STARK ÄTZEND</b>
<i>Perchlorsäure, suprapur.</i>	HClO <sub>4</sub> 60 %ig,	MERCK <b>SEHR STARK ÄTZEND; EXPLOSIV IN VERBINDUNG MIT ORGANISCHEN STOFFEN</b>
<i>"Reinstwasser"</i>	H <sub>2</sub> O deionisiertes Wasser, > 18 MΩ Widerstand, bzw. < 0,05 µS elektr. Leitfähigkeit (aus MILLI-Q- oder ELGA- Anlage)	<hr/> <b>immer frisch abfüllen; Spitze der Spritzflasche nicht kontaminieren</b>

## C. Analytische Qualitätskontrolle

- Zur analytischen Qualitätskontrolle pro Probensatz (z.B. 10 Proben):

**1 Blindwert - 1 Duplikat - 1 Referenzstandard**

<b>Blindwert:</b>	identische (!) Behandlung wie Proben, aber ohne Probeneinwaage; zum Erkennen von Kontaminationen
<b>Duplikat:</b>	eine beliebige Probe wird doppelt aufgeschlossen. Zur Berechnung der Reproduzierbarkeit (precision) und u.U. der Nachweisgrenzen.
<b>Referenzstandard:</b>	internationales Standardreferenzmaterial mit möglichst ähnlicher Zusammensetzung wie die eigenen Proben; auch Hausstandards und Projektstandards sind sinnvoll; zur Kontrolle der Richtigkeit (accuracy).

### Berechnung des Verdünnungsfaktors der Aufschlußlösung

$$DF_{\text{Aufschluß}} = \text{Einwaage Lösungsmittel [g]} / \text{Einwaage Probenpulver [g]}$$

z.B. :  $50.00 \text{ g} / 0.25000 \text{ g} = 200$

### Berechnung des Gesamtgehaltes an gelösten Stoffen (TDS, total dissolved solids)

$$TDS_{\text{Aufschluß}} [\%] = \text{Einwaage Probe [g]} / \text{Einwaage Lösungsmittel [g]} \times 100$$

z.B.  $0.250 / 50 \times 100 = 0.5 \%$

oder  $\text{Einwaage Probe [g]} / \text{Endvolumen Lösungsmittel [mL]} \times 1000$

z.B.  $0.25 / 50 \times 1000 = 5 \text{ g/L}$

## D. Arbeitsschritte

### 1. Gefäße reinigen

- PFA-Tiegel ausleeren (sind gefüllt mit  $\text{HNO}_3$ , vergl. Punkt 11 )
- **3 x** mit **Reinstwasser** gut ausspülen (**die Tiegel-Gewinde dabei ebenfalls gut abspülen!!**)
- falls notwendig (d.h., wenn der Vorgänger geschlampt hat) mit **Kimwipes** mechanisch reinigen (NICHT VERKRATZEN)
- mit **3 mL konz.  $\text{HNO}_3$  (subb.) + 5 mL Reinstwasser** (Verdünnung 1 : 3) mit geschlossenem Deckel über Nacht bei 140 °C auf der Heizplatte auskochen.
- abkühlen lassen
- Tiegel für 15 min ins beheizte Ultraschallbad stellen. (**Wichtig:** Heizfunktion extra ein und ausschalten!)
- Tiegel vorsichtig öffnen (Schutzbrille, Schutzkleidung), gründlich (**3 x**) mit **Reinstwasser** spülen (**die Tiegel-Gewinde dabei ebenfalls gut abspülen!!**)
- Tiegel vollständig ausleeren, trocknen, evtl. zum Trocknen auf die Heizplatte 140°C stellen für ca. 45 min.

### 2. Probenpulver einwiegen

- Normalerweise sind hierfür keine Handschuhe notwendig aber Stulpen müssen getragen werden.
- Mit dem **Hornlöffel** (keinen Metallspatel benutzen, keinen Pinsel!) **100 oder 250 mg Probenpulver** in den Teflontiegel einwiegen.  
! Alle Arbeitsschritte auf dem entsprechenden Formblatt genau notieren: Datum, Tiegelnummer, Probe, Gewicht mL-Mengen der Säuren !
- Anmerkung: Die Probe muss staubfein gemahlen und homogenisiert sein. Beim Mahlen Kontamination vermeiden! Das Probenpulver muss zur Einwaage trocken sein (Trockenschrank 105 °C bis zur Gewichtskonstanz). Staub- oder auch Analysenfein gemahlen bedeutet: Die Probenpulver knirschen nicht, wenn man etwas davon zwischen den Fingern reibt (Fingerprobe).

### 3. Probenpulver anfeuchten (im Reinraum unter der Combi-Workstation)

- **500 µL Reinstwasser** mit einer Pipette vorsichtig in den Tiegel geben und das eingewogene Pulver damit anfeuchten und aufschlänmen.  
**ACHTUNG! Das gut getrocknete Probenpulver wandert gern an der Wandung der Tiegel hoch!**

### 4. Vorbehandlung

- **A.** Proben mit **erhöhten Gehalten an  $\text{C}_{\text{org}}$**  sollten vor dem eigentlichen Königswasseraufschluss mit ca. **2 mL konz.  $\text{HNO}_3$  (subb.)** versetzt, 2 h bei 140 °C auf der Heizplatte oxidiert und anschließend bei 140 °C abgeraucht werden.

**Im Detail bedeutet dies:** Probenpulver vorsichtig (Tropfen für Tropfen) mit ca. **2 mL konz.  $\text{HNO}_3$  (subb.)** versetzen, 2 h bei 140 °C auf der Heizplatte oxidieren lassen und anschließend bei 140 °C abrauchen

- **B.** Proben mit **erhöhtem Gehalt an Karbonat** sollten vorher entkarbonatisiert werden (z.B. mit **Essigsäure** oder **1 N  $\text{HNO}_3$  subb.** ), danach offen abrauchen.

## 5. Säurezugabe (je nach Probenzusammensetzung anpassen!)

- Tiegel **einzel**n öffnen und den Tiegeldeckel mit der Öffnung nach oben auf sauberes Tiegel-Rack legen.
- Mittels der Dispensetten erfolgt die Säurezugabe pro Tiegel
- Nach Abwarten etwaiger Gasbildung wird der Tiegel **fest** zuge dreht.

### 1. Variante "HF - Königswasser" ("klassischer" Säure-Druckaufschluß SDA):

**1 mL konz. HNO<sub>3</sub> (subb.) + 3 mL konz. HCl (subb.) + 4 mL konz. HF (subb.)**  
in die Tiegel geben

Vorsichtig arbeiten, die Proben können stark schäumen! - In diesem Fall Reaktion erst abwarten!  
Abzug und Berieselung an!

### 2. Variante "HF - HNO<sub>3</sub>":

**4 mL konz. HF (subb.) + 4 mL konz. HNO<sub>3</sub> (subb.)** wie oben beschrieben zugeben, **s.o.**

### 3. Variante "HNO<sub>3</sub>":

**4 mL konz. HNO<sub>3</sub> (subb.)** zugeben

### 4. Variante "Aqua Regia" (Königswasser):

**8 mL** frisch vorbereitetes **Königswasser** (6 mL HCl + 2 mL HNO<sub>3</sub>; **s.o.**)

!Welche Variante für die jeweiligen Proben geeignet ist, muß vorher abgesprochen werden!

## 6. Druckaufschluss (Proben kochen auf den Heizplatten in der Thermischen Aufschlusseinheit)

- Die Tiegel fest verschlossen auf die temperaturgeregelte Heizplatte stellen
- Tiegel über Nacht (mind. 12 h) bei 140 °C kochen lassen.

## 7. Abrauchen I

- Tiegel von der Heizplatte nehmen und abkühlen lassen.
- Tiegel vorsichtig **unter der Combi-Workstation** öffnen (Schutzbrille, Schutzkleidung!).
- **Variante A:** Pro Tiegel **1 mL Perchlorsäure (ultrapur)** zugeben und Tiegel schliessen.
- **Variante B:** **nichts** zugeben; die bevorzugte Variante, da auf die Verwendung von Perchlorsäure möglichst verzichtet werden soll.  
! Durch Absprache klären, welche Variante die geeignete ist; abhängig von der Probenzusammensetzung!
- Tiegel öffnen
- Tiegel ohne Deckel wieder auf die Heizplatte (richtige Funktion überprüfen, Berieselung an!) stellen.
- Tiegeldeckel mit **Reinstwasser** ausspülen und mit der Öffnung nach oben auf die Arbeitsfläche der Workstation legen. Trocken lassen und anschließend umdrehen.
- Bei 140-160 °C bis kurz vor Trockne eindampfen (**nicht einbrennen lassen!**).

## 8. *Abrauchen II*

- abkühlen lassen
- **1 mL Reinstwasser + 2 mL konz. HNO<sub>3</sub> (subb.)** zugeben
- Tiegel verschließen
- bei 140 °C mind. über Nacht kochen lassen
- anschließend bei 140 °C offen abrauchen. **Berieselung an!**

## 9. *Aufschlussrückstand aufnehmen*

- Gefäße von der Heizplatte nehmen
- **Für 50 mL Auffüllungen: 1,0 mL konz. HNO<sub>3</sub> (subb.) und zu 2/3 mit Reinstwasser** auffüllen
- **Für 20 mL Auffüllungen: 0,5 mL konz. HNO<sub>3</sub> (subb.) und zu 2/3 mit Reinstwasser** auffüllen
- **Für kleinere Einwaage, bzw. Auffüllungen: ausrechnen**
- Gefäße mit Deckel verschließen und über Nacht bei 120 °C auf die Heizplatte stellen.
- Anschließend sollte die Aufschlusslösung klar und ohne Rückstände sein. Wenn dies nicht der Fall sein sollte, Probe im Ultraschallbad behandeln. Falls das ebenfalls keinen Erfolg bringt, Probe wieder eindampfen und zurück zu Schritt 5 bzw. 7.

## 10. *Aufschlusslösungen in Probenflaschen abfüllen*

- **UNTER DER CLEAN BENCH**
- 50 mL HDPE-Flaschen vorbereiten: mit verd. HNO<sub>3</sub> (subb.) reinigen, **3 x** mit **Reinstwasser** nachspülen, vollständig entleeren und unter der Clean Bench trocknen lassen.
- HDPE-Flaschen verschließen, und austarieren.
- Probeninhalt aus den Tiegeln in die HDPE-Flaschen umfüllen, mit **Reinstwasser** auf ca. 50 mL oder 20 mL Endvolumen auffüllen und Gewicht im Formblatt notieren in der Spalte Gew. [g]
- HDPE-Flaschen verschließen
- HDPE-Flaschen mit detailliertem Etikett beschriften.
- Bei Einwaagen unter 100 mg muss das Gewicht der HDPE-Flaschen leer und gefüllt auf der 5 stelligen Waage im ICPMS-Labor gewogen und, im Formblatt in die Spalten PE-Fl. leer und PE-Fl. voll eingetragen werden, um dann in der Spalte Gew. [g] das Füllgewicht auszurechnen.

## 11. *Teflon-Tiegel reinigen und zurückgeben*

- 3 x mit **Reinstwasser** gut ausspülen, auch die Gewinde.
- mit Kimwipes mechanisch reinigen (NICHT VERKRATZEN)
- Tiegel mit **konz. HNO<sub>3</sub> (subb.)/Reinstwasser** (Verdünnung 1 : 3) füllen und mit geschlossenem Deckel über Nacht bei 140 °C auf der Heizplatte auskochen (Berieselung!).
- abkühlen lassen
- Tiegel für 15 min. ins beheizte Ultraschallbad stellen. (Wichtig: Heizfunktion danach wieder ausschalten!!)
- nochmals 3 x mit **Reinstwasser** ausspülen, restlichen Dreck entfernen
- Tiegel gut verschlossen (gefüllt mit verd. HNO<sub>3</sub>, (subb.) etwa **10 v/v**) zurückgeben. Beispielansatz der verd. Säure: 50 mL HNO<sub>3</sub> (subb.) auf 500 mL mit Reinstwasser auffüllen.

## LiBO<sub>2</sub> - Schmelzaufschlüsse

- Einwiegen:**
1. Behälter und Deckel mit Probennummer versehen. RFA-Dose und Deckel ebenso.
  1. 750 mg LiBO<sub>2</sub> einwiegen, exaktes Gewicht im entsprechenden Formblatt notieren. Kleine Kuhle eindrücken.
  2. 250 mg Probe in die Kuhle einwiegen, exaktes Gewicht notieren.
  3. Deckel aufsetzen, homogenisieren.
- ca. 10 Proben einwiegen, danach schmelzen.
- Reinigen der Tiegel:**
1. 10 Behälter mit ca. 1 g LiBO<sub>2</sub> füllen, Deckel drauf, nicht beschriften.
  2. Zu Beginn jeder Schmelzserie den Tiegel einmal mit ca. 1 g LiBO<sub>2</sub> ausschmelzen.
  3. Wenn nach dem Schmelzen auf dem Boden des Tiegels noch Reste haften, eine Reinigungsschmelze durchführen.
- Schmelzen:**
1. Probe und LiBO<sub>2</sub> aus dem Behälter in den Tiegel kippen, nichts verschütten.
  2. Tiegel mit der Platinzange über der Brennerflamme hin und her bewegen, bis Schmelze klar ist. Deckel drauf, um maximale Temperatur zu erreichen. Tiegel schräg halten und die gesamte Schmelze an der Tiegelfwand halten.
  3. Tiegel von der Flamme nehmen und warten, bis die Rotglut weg ist.
  4. Tiegel vorsichtig in kaltes Wasser halten.
  5. Schmelzperle aus dem Tiegel in die beschriftete RFA-Dose kippen. Um eine haftende Schmelzperle zu lösen, Tiegelfwände leicht zwischen den Fingern drücken; niemals klopfen, knicken oder kratzen !
- Auflösen:**
1. 50 mL PE-Flasche mit Probennummer beschriften.
  2. Flasche mit Deckel wiegen, Gewicht notieren, Tara drücken.
  3. Tablette in die Flasche geben, Deckel drauf und auswiegen; Gewicht notieren
  4. Flasche mit 50 mL 10 v/v HNO<sub>3</sub> (subb.) füllen, Deckel fest verschließen, wiegen und Gewicht notieren.
  5. Flasche auf den Schüttler. Damit nicht zu lange warten, sonst lösen sich die Tabletten nicht auf.

**! Keine Proben mit erhöhten Metallgehalten (> 1000 ppm) schmelzen**