

4. Aufschlüsse

4.5 Methoden zur Bestimmung von P-Fraktionen bzw. Bindungsformen in Bodenproben

4.5.3 Abschätzung der P-Bindung an pedogene Oxide im Boden durch nasschemische Methoden

Dana Zimmer, Karen Baumann

Im Boden ist Phosphor an unterschiedliche Bodenbestandteile gebunden und nur ein geringer Anteil ist in der Bodenlösung gelöst. Damit ist in unterschiedlichen Böden P auch unterschiedlich mobilisierbar und bioverfügbar. Insbesondere bei **sauren pH-Werten** wird P im Boden stark an **pedogene Fe- und Al-(Hydr)Oxide** (im Folgenden als Oxide abgekürzt; z. T. Mn-Oxide) gebunden. Da sich insbesondere gut und schlecht kristalline Fe-Oxide in ihrer **Bindungsfähigkeit für P** unterscheiden, werden Extrakte für die Abschätzung der Fe-Kristallinität genutzt, um daraus auch die Bindung von P an diese Fe-Oxide abzuschätzen. Es ist wie bei allen Extrakten zu beachten, dass sie Extrakte operationell definiert sind und nicht nur die Zielsubstanzen, sondern z. T. auch andere Bindungsformen extrahieren bzw. die Extraktion der Zielsubstanz unvollständig ist (Rennert 2019 und Referenzen darin). Werden diese Extrakte in den aufeinander folgenden Horizonten eines Bodenprofils durchgeführt, können Sie, unter Einschränkung, **Hinweise auf Transformationsprozesse im Boden** liefern. Dies gilt insbesondere für Böden mit Fe-Verlagerungsprozessen wie Podsole.

Generell wird an **schlechter kristallinen**, insbesondere, **Fe-Oxiden** (z. B. Ferrihydrit) **P stärker adsorbiert** und **weniger desorbiert** als bei **besser kristallinen Fe- und Al-Oxiden** (z. B. Gibbsite) (Gypser et al. 2018). Die **Kristallinität** der pedogenen Oxide kann **durch die Probenahme und Trocknung** der Proben **beeinflusst** werden (siehe auch Kapitel 2.4) und kann so auch Einfluss auf das Ergebnisse der Extraktionen haben. Eine Trocknungstemperatur von 60 °C verursacht eine Alterung von schlecht kristallinen Fe-Oxiden, d. h. ihre Kristallinität nimmt zu (Landa and Gast 1973). Bereits ab 50 °C wird Ferrihydrit in besser kristallinen Goethit und Hämatit umgewandelt (Das et al. 2011), welches folglich die P-Bindung und P-Extrahierbarkeit beeinflussen kann. Daher sollten Bodenproben

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

insbesondere für diese Extraktionen bei niedrigeren Temperaturen getrocknet werden.

Es wird davon ausgegangen, dass der **Oxalatrekt im Dunkeln** (Schwertmann 1964, Landa and Gast 1973, Miller et al. 1986) v. a. **schlecht kristallines Fe** (und daran gebundenes P) und der **Dithionitextrakt** (nach Mehra and Jackson 1960; DCB) zusätzlich auch **besser kristalline Fe-Oxide extrahiert**. Der Dithionitextrakt nach Mehra und Jackson (1960) wird in unterschiedlichen Ausführungen genutzt, ist aber wegen schlechter Hämatit-Extraktion in die Kritik geraten. Deb (1950) fand, dass der Oxalatrekt im Sonnenlicht vergleichbare Fe-Konzentrationen extrahierte wie der DCB-Extrakt. Reyes and Torrent (1997) schlagen einen Extrakt aus 0,05 M Ascorbinsäure mit 0,2 M Citrat (pH 6, 16 h) vor, um Fe aus schlecht kristallinen Oxiden zu extrahieren.

Ausgehend von der historischen Entwicklung gibt es unterschiedliche Bezeichnungen für schlecht kristalline pedogene Oxide, z. B. aktive bzw. reaktive Oxide, amorphe Oxide, nicht-kristalline Oxide (Rennert 2019 und Referenzen darin). Da in amorphem oder nicht-kristallinem Material keine Ordnung besteht, selbst nicht in der näheren Atomumgebung, schlägt Rennert (2019) daher vor, den Term „kurzreichweitig geordnet“ (engl. short-range ordered) äquivalent zu „schlecht kristalline“ (engl. poorly crystalline) pedogene Oxiden zu nutzen; dies ist aber nicht gleichbedeutend mit „nicht-kristallin“ (engl. noncrystalline) oder „amorph“ (engl. amorphous). Es ist zu beachten, dass es im Boden keine scharfe Abgrenzung von gut und schlecht kristallinen Oxiden, sondern vielmehr ein Kontinuum existiert. In diesem Kapitel werden die Bezeichnungen schlecht(er) und gut (besser) kristallin zur Unterscheidung genutzt.

Hinweis: Werden die Extrakte durchgeführt, sind unbedingt auch die Gesamtelementkonzentrationen (Al, Fe, Mn und P) in der Bodenprobe zu bestimmen. Bei der Berechnung der P-Sorptionskapazität und P-Sättigung ist darauf zu achten, dass mit den Konzentrationen in mol statt g gerechnet werden muss! Bei der Interpretation der Ergebnisse ist wiederum zu beachten, dass die Extrakte nicht nur die Zielverbindungen extrahieren, sondern diese unvollständig extrahieren oder Nicht-Zielverbindungen mit extrahieren (Rennert 2019) und so die Zielphasen unter- bzw. überschätzt werden können.

Folgende Parameter können aus dem Oxalatrekt, dem Dithionitextrakt und der Gesamtelementkonzentration berechnet werden:

P-Sorptionskapazität = PSC in mmol kg⁻¹ (P sorption capacity)

$$PSC = 0,5 \cdot (Al_{ox} + Fe_{ox})$$

Grad der P-Sättigung der pedogenen Oxide in % (degree of P-saturation = DPS)

$$DPS = \frac{P_{ox} \cdot 100 \%}{PSC}$$

Hinweis: In einigen Publikationen wird auch Mn_{ox} zu Al_{ox} und Fe_{ox} addiert! Dies sollte insbesondere bei erhöhten Mn-Konzentrationen im Boden in Betracht gezogen werden.

Um die unterschiedlich kristallinen Anteile und damit die Bindungsfähigkeit der Fe-Oxide abzuschätzen, können folgende Fraktionen berechnet werden:

$$\text{Anteil schlecht kristalliner Fe-Oxide an Gesamt-Fe} = \frac{Fe_{ox}}{Fe_t}$$

$$\text{Anteil schlecht kristalliner Fe-Oxide an pedogenen Fe-Oxiden} = \frac{Fe_{ox}}{Fe_d}$$

$$\text{Anteil pedogener Fe-Oxide an Gesamt-Fe} = \frac{Fe_d}{Fe_t}$$

$$\text{Anteil gut kristalliner Fe-Oxide an Gesamt-Fe} = \frac{(Fe_d - Fe_{ox})}{Fe_t}$$

Abkürzungen:

ox = Elementkonzentration im Oxalatextrakt
 d = Elementkonzentration im Dithionitextrakt
 t = Gesamtelementkonzentration (total)

In analoger Form können die P-Konzentrationen in den entsprechenden Fraktionen aus den P-Konzentrationen der Extrakte errechnet werden. Die Extrakte können in der AG Bodenkunde (AUF, Uni Rostock) durchgeführt werden.

4.5.3.1 Oxalatextrakt zur Extraktion der schlecht kristallinen Fe- und Al-Oxide und des daran gebundenen P

Prinzip und Eignung des Extrakts

Es wird davon ausgegangen, dass der Oxalatextrakt im Dunkeln (Schwertmann 1964, Landa and Gast 1973, Schwertmann 1973, Miller et al. 1986) v. a. schlecht kristallines Fe (und daran gebundenes P) extrahiert. Beim Oxalatextrakt bilden Oxalsäure und Ammoniumoxalat bei pH 3 einen Puffer. Bei pH-Werten <3,5 werden Oxid-Oberflächen zunächst protoniert, bevor anschließend Oxalat adsorbiert wird und komplexierte Al^{3+} und Fe^{3+} -Ionen freigesetzt werden (Rennert 2019). Zudem werden auch organisch gebundenes Fe, Al, und Mn extrahiert. Abhängig von der Kristallinität kann Fe im Extrakt somit von gelöstem Fe, organisch gebundenen Fe-Verbindungen und dem schlecht kristallinen Ferrihydrit, aber auch von wenig kristallinen Goethit und Hämatit sowie Lepidokrokit stammen; Al im Extrakt kann aus z. B. Hydroxy-Zwischenschichten, wenig kristallinen Al-Oxiden und Aluminosilikaten sowie aus Allophanen kommen (Rennert 2019).

Laut Parfitt and Childs (1988) ist der Oxalatextrakt eine der besten Methoden, um den Anteil schlecht kristalliner Fe-Oxide insbesondere von Ferrihydrit abzuschätzen, auch wenn Fe dabei zusätzlich aus einigen Al-Schichtsilikaten (Allophane, Imogolite) extrahiert wird. Im Sonnenlicht extrahiert der Oxalatextrakt vergleichbare Fe-Konzentrationen wie der DCB-Extrakt (Deb 1950). Für den Oxalatextrakt nach Schwertmann wurden Extraktionszeiten zwischen 1 bis 5 h getestet; die Festsetzung auf 2 h Schüttelzeit ist willkürlich (Schwertmann 1964). Sind die Konzentrationen von Fe trotz 12-facher Verdünnung immer noch wesentlich zu hoch für eine Messung am ICP (z. B. beim Vorliegen von Raseneisenerz s. DIN 19684-6), kann die Einwaage verringert werden (z. B. 0,5 g) oder die Extrakte müssen für die Messung stärker verdünnt werden.

Interpretation der Ergebnisse

Der Oxalatextrakt sollte nicht für sich allein betrachtet werden, sondern zumindest ins Verhältnis zur Gesamtelementkonzentration gesetzt werden. Analog zu Fe kann auch P berechnet werden (z. B. Anteil des Oxalat-extrahierten P an Dithionit- oder Total-P, Gleichungen siehe oben zu Fe). Mit den Ergebnissen für P kann die P-Sorptionskapazität (PSC) und den Anteil der P-Sättigung der pedogenen Oxide (DPS) berechnet werden (Gleichungen siehe oben).

Vergleichswerte zur Orientierung: DPS-Werte, die in MV im humosen Oberboden in Bodenprofilen für die DBG-Tagung 2013 (Ahl & Leinweber 2013) bestimmt wurden.

- ▶ im Wald: DPS um 10 %
- ▶ „normaler“ Acker-Oberboden DPS 20...30 %
- ▶ bei starker Gülledüngung oder massivem Eintrag anderer P-reicher Biomasse wurden DPS-Werte >30 % gefunden; dies könnten bei Böden auch ein Hinweis auf einen anthropogenen Einfluss in der Vergangenheit sein
- ▶ Auf ehemaligen Kiesabbauf Flächen, die zu DDR-Zeiten zur Rekultivierung massiv mit Gülle gedüngt und dann nach Neuansaat als Rinderweide genutzt wurden, sowie im fEx-Horizont eines (ehemaligen) Hortisols im Klostersgarten in Rostock wurden DPS-Werte von >90 % oder sogar >100 % gefunden! Es wird hier davon ausgegangen, dass mit Oxalat auch Teile des an die OBS gebundenen P extrahiert wurden.

Protokoll für die Oxalat-Extraktion

Probenvorbereitung:

- ▶ Bodenproben trocknen (siehe Kapitel 2.4, 3.1)
- ▶ Bodenproben <2 mm sieben und diese <2 mm Fraktion (Feinboden) verwenden
- ▶ In einer Teilprobe Gesamtelementkonzentrationen (z. B. mittels Königswasserextrakt, siehe Kapitel 4.1.2) bestimmen

Reagenzien:

Entweder können beide Lösungen getrennt angesetzt und dann zusammengeführt werden oder in einem Schritt der Oxalatpuffer hergestellt werden. Um Chemikalien zu sparen (DIN 19684-6), ist die zweite Variante zu bevorzugen.

(1) Einwaage für 1 Liter Oxalatpuffer (laut DIN) (getrennter Ansatz)

- ▶ Lösung 1: 28,42 g Di-Ammonium-Oxalat-Monohydrat ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) in 1-Liter-Kolben einwiegen und mit Reinstwasser auffüllen
- ▶ Lösung 2: 25,21 g Oxalsäure-Dihydrat $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1-Liter-Kolben einwiegen und mit Reinstwasser auffüllen
- ▶ 700 ml Lösung 1 (entspricht 19,89 g Ammoniumoxalat) mit 535 ml Lösung 2 (entspricht 13,48 g Oxalsäure) mischen und pH-Wert der Extraktionslösung prüfen, er sollte zwischen pH 3.0 (Schwertmann 1964) und 3.2 (DIN ISO 19684-6) sein, ggf. mit Ammoniaklösung einstellen

Hinweis: Der pH-Wert liegt i. d. R. um 3.0 und es werden etwa 100 ml Ammoniaklösung benötigt, um auf den pH auf 3.2 einzustellen. Es sollte daher der pH 3.0 genutzt werden.

(2) Herstellung von 1 Liter Oxalatpuffer-Extraktionslösung in einem Ansatz

- ▶ 16,11 g Di-Ammonium-Oxalat-Monohydrat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 10,92 g Oxalsäure-Dihydrat $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1-Liter-Kolben einwiegen
- ▶ Kolben bis 700 bis 800 ml mit Reinstwasser auffüllen und auf dem Magnetrührer rühren, bis sich die Salze gelöst haben
- ▶ Mit Reinstwasser auf etwa 900 ml auffüllen, pH-Wert prüfen s. oben und ggf. auf 3.0 einstellen (siehe Hinweis oben), mit Reinstwasser auf 1 Liter auffüllen

Durchführung:

- ▶ Pro Bodenprobe mindesten 3 Replikate und pro 10 Extraktionsproben mindestens 1 Blindwert ansetzen.
- ▶ 1,5 g Feinboden (gilt für 0,1 bis 5 g Fe kg^{-1} Boden) in 50 ml Zentrifugenröhrchen einwiegen oder 5,00 g Feinboden in 200 bis 250 ml Kunststoffflaschen (s. DIN)
- ▶ 30 ml bzw. 100 ml Oxalatpuffer zugeben
- ▶ 2 h über Kopf im Dunkeln schütteln
- ▶ Bei 1500 x g für 10 min zentrifugieren
- ▶ Extrakt durch trockene P-freie Filter filtrieren
- ▶ Verdünnung: mindestens Faktor 12 (1 Teil Probe plus 11 Teile Reinstwasser, Verdünnung muss getestet werden, bei höheren Fe-Konzentrationen kann Fe ausflocken)

- ▶ Aliquot in ICP-Gefäße überführen und bis zur Messung im Kühlschrank lagern oder einfrieren (wenn >1 Tag gelagert)
- ▶ Elementbestimmung am ICP-OES (Al_{ox} 396.153 nm, Fe_{ox} 238.204 nm, Mn_{ox} 257.610 nm und P_{ox} 214.914 oder 213.617 nm)

Die Oxalat-Extrakte können in den AGs Bodenkunde und Pflanzenbau (beide AUF, Uni Rostock) durchgeführt werden.

Alternative Extraktion zum Oxalatextrakt zur Abschätzung der schlecht kristallinen Fe- und Al-Oxide **nach Reyes and Torrent (1997):**

Laut Reyes und Torrent (1997) wird mit dem Oxalatextrakt auch Fe und Al aus den beiden Al-Silikaten Allophan ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_{1.3-2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2.5-3}$ [1]) und Imogolit ($\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$ [2]) extrahiert, während mit einer **Lösung aus Citrat + Ascorbat (C-A-Extrakt)** dieses Al und Fe nicht extrahiert wird. Damit wird also mit einem Oxalatextrakt der Anteil pedogener, schlecht kristallinen Al- und Fe-Oxide überschätzt, wenn höhere Anteile dieser Schichtsilikate im Boden vorhanden sind (Reyes and Torrent 1997). Es kann nicht unterschieden werden, ob das mit Oxalat zusätzlich extrahierte Fe (im Vergleich zum C-A-Extrakt) direkt aus dem Allophan-Fe oder aus den in den Allophanen eingeschlossenen Fe-Oxiden stammt (Reyes and Torrent 1997). Mit dem C-A-Extrakt können also gezielter die schlecht kristallinen Al- und Fe-Oxide extrahiert werden. Liegt allerdings organische Bodensubstanz vor, ist, laut Reyes and Torrent (1997), **zusätzlich zum C-A-Extrakt ein Citratextrakt zu empfehlen**, da der C-A-Extrakt auch Teile des an die organische Bodensubstanz gebundenen Al und Fe extrahiert, während der Citratextrakt bevorzugt Al und Fe, welche an die organische Bodensubstanz gebunden sind, extrahiert. **Die Differenz der Elementkonzentrationen (Al, Fe, P) aus dem C-A-Extrakt (schlecht kristallin + organische gebunden) und dem Citrat-Extrakt (organisch gebunden) ergibt dann den Elementanteil aus den schlecht kristallinen Oxiden.**

Vorgehen für die Extraktion schlecht kristalliner Al- und Fe-Oxide laut Reyes and Torrent (1997):

Es gibt keine Angabe zur Probeneinwaage. Da in der Publikation mit dem Oxalatextrakt verglichen wurde, wird von einer ähnlichen Einwaage (0,5 g bis 1,5 g Boden) ausgegangen. Reyes and Torrent (1997) empfehlen, dass mit dem C-A-Extrakt nicht mehr als 0,25 mmol (=15 mg) Fe pro Liter extrahiert werden sollen, d. h. die Probeneinwaage muss ggf. für den jeweiligen Boden angepasst werden.

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

Protokoll Citrat-Ascorbat-Extrakt (C-A-Lösung)

Reagenzien für die **Citrat-Ascorbat-Lösung= C-A-Lösung (1 Liter)**

tri-Natriumcitrat-Dihydrat $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ molare Masse: 294,10 g mol⁻¹

- ▶ 58,82 g tri-Natriumcitrat-Dihydrat ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) in einen 1 Liter Weithals-Maßkolben einwiegen
- ▶ Ca. 800 ml Reinstwasser zugeben und auf dem Magnetrührer rühren und pH-Messgerät einhängen
- ▶ unter Rühren so lange feste Ascorbinsäure (ca. 7,6...8,4 g für 1 L) zugeben, bis ein pH-Wert von 6 erreicht ist (es werden zwischen 0,38 und 0,42 g Ascorbinsäure pro 50 mL Lösung benötigt)
- ▶ Die Lösung hat dann eine Ascorbinsäurekonzentration zwischen 0,043 bis 0,048 M, bis zu einer Molarität von 0,05 M hat diese keine Auswirkungen auf die Extraktion
- ▶ mit Reinstwasser auf 1 Liter auffüllen

Ablauf der Extraktion

- ▶ Probe in 50 mL einer 0.2 M Na-Citrate-0.05 M Na-Ascorbat Lösung (C-A-Lösung; pH 6) in einem maximal 60 ml Zentrifugenröhrchen für 16 h schütteln
- ▶ Zentrifugieren (1500 x g), durch P-freie Filter filtrieren
- ▶ Messung Al, Fe, (Mn) und P am ICP-OES

Hinweise zum C-A-Extrakt (Reyes and Torrent 1997):

- ▶ Der Luftraum im Zentrifugenröhrchen sollte nicht größer als 15 ml sein, um eine Oxidation des Extraktionsmittels zu verhindern.
- ▶ Die Extraktionslösung ist gut gepuffert und es wurden nur kleine pH-Wert Veränderungen im Extrakt beobachtet.
- ▶ Bis zu 50 mg CaCO₃-Äquivalent pro 50 ml Lösung hatten keinen Einfluss auf die Menge an extrahiertem Fe. Bei Proben mit höheren Carbonatkonzentrationen sollte 1 mmol Zitronensäure pro mmol CaCO₃ zugegeben werden, sodass der finale pH-Wert 6 ±0,1 ist.
- ▶ Für Abweichungen von <0,1 pH-Einheiten wurden keine Auswirkungen von Carbonat auf die Menge an extrahiertem Fe nachgewiesen.

Protokoll Citrat-Extrakt

Reagenzien für die **0,2 M Citrat-Lösung (1 Liter)**

- ▶ 58,82 g tri-Natriumcitrat-Dihydrat $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ in einen 1 Liter Weithals-Maßkolben einwiegen
- ▶ Ca. 800 ml Reinstwasser zugeben und auf dem Magnetrührer rühren und pH-Messgerät einhängen
- ▶ mit 1 M KOH auf einen pH-Wert von 6 einstellen
- ▶ mit Reinstwasser bis zur Eichmarke auffüllen

Ansatz 1 Liter 1 M KOH

Molare Masse KOH 56,1056 g mol⁻¹

- ▶ Ca. 800 bis 900 ml Reinstwasser in einen Maßkolben geben
- ▶ Vorsichtig 56,11 g KOH (Feststoff) zugeben. Vorsicht, die Lösung erwärmt sich!
- ▶ Nach Abkühlen auf Raumtemperatur den Maßkolben mit Reinstwasser auf 1 Liter auffüllen

Ablauf der Extraktion

- ▶ Probe in 50 mL einer 0.2 M Na-Citrate-Lösung (pH 6) in einem maximal 60 ml Zentrifugenröhrchen für 16 h schütteln (Einwaage muss identisch mit der im C-A-Extrakt sein)
- ▶ bei 100 x g zentrifugieren, durch P-freie Filter filtrieren
- ▶ Messung der Al, Fe und P-Konzentrationen am ICP-OES.

Hinweise:

- ▶ Im Vorfeld muss für beide Extrakte unbedingt geklärt werden, ob die Lösungen bei den gegebenen Na-Konzentrationen am ICP-OES gemessen werden können oder ob verdünnt werden muss!
- ▶ Beim Ansatz der Reagenzien unbedingt unter dem Abzug arbeiten und Schutzkleidung tragen, da mit Säuren und Laugen gearbeitet wird.

Die Extrakte nach Reyes und Torrent (1997) wurden bisher in den AGs Bodenkunde und Pflanzenbau nicht durchgeführt, könnten aber erfragt werden.

4.5.3.2 Dithionit-Extrakt zur Extraktion auch der besser kristallinen Al- und Fe-Oxide und des daran gebundenen P

Prinzip und Eignung des Extrakts

Der Dithionitextrakt, mit dem schlecht und gut kristalline Eisenoxide extrahiert werden sollen, geht auf **Mehra und Jackson (1960)** zurück. Die Dithionit-Extraktion nach Mehra und Jackson (1960) wurde in eine DIN überführt: **DIN ISO 12782-2**. In dieser DIN wird das Prinzip wie folgt erklärt (graue Schrift): Das Extraktionsprinzip beruht hauptsächlich auf der Reduktion von Fe(III)-Phasen zu löslicheren Fe(II)-Phasen sowie auf der Neigung zur Komplexbildung der Chemikalien zur Extraktion von Eisen aus kristallinen Materialien (Dijkstra et al. 2005). Die Menge an *kristallinen* Fe-(hydr)oxiden wird bestimmt durch die Extraktion mittels Dithionit *abzüglich* der Menge der amorphen Fe-(hydr)oxide, die durch die Extraktion mittels Ascorbat nach ISO 12782-1 bestimmt wurde, sowie weiteren möglichen reaktiven Eisenphasen, die durch Extraktion mittels Dithionit bestimmt wurden und in bestimmten Materialien von Bedeutung sind, wie z. B. unter sauren Bedingungen flüchtige Sulfide (AVS) und Silicat.

Der Extrakt nach Mehra and Jackson (1960) wird auch als **Dithionit-Citrate-Bicarbonat-Extrakt** bezeichnet, kurz **DCB**. Nach **Varadachari et al. (2006)** ist die Extraktion allerdings für z. B. Hämatite unvollständig und enthält einige weitere Widersprüche. Daher ist der veränderte Dithionit-Extrakt nach Varadachari et al. (2006) ein **Dithionit-Carbonat-Oxalate-Extrakt**, kurz **DCO**. Der Extrakt nach Varadachari et al. (2006) hat eine größere quantitative Effizienz als der ursprüngliche DCB-Extrakt (Rennert 2019). Laut Rennert (2019) könnte auch ein Extrakt aus Ascorbinsäure, aufgrund der Fähigkeit der Ascorbinsäure Fe(III) gut kristallinen Oxide wie Hämatit und Goethit zu reduzieren, allein oder in Kombination mit Oxalat als Ersatz für den DCB-Extrakt nach Mehra and Jackson (1960) dienen.

Probenvorbereitung für alle Varianten des Dithionitextrakts:

- ▶ Bodenproben trocknen (siehe Kapitel 2.4, 3.1)
- ▶ Bodenproben <2 mm sieben und diese <2 mm Fraktion (Feinboden) verwenden
- ▶ In einer Teilprobe Gesamtelementkonzentrationen (z. B. mittels Königswasserextrakt, siehe Kapitel 4.1.2) bestimmen

Protokoll für den Dithionitextrakt nach Mehra and Jackson (1960)

Ansatz der Chemikalien

0,3 M Na-Citrat Lösung ($C_6H_5Na_3O_4 \cdot 2 H_2O$):

- ▶ In einen 1-Liter-Maßkolben 88 g Na-citrat einwiegen
- ▶ Mit Reinstwasser bis zur Eichmarke auffüllen

1 M NaHCO₃-Lösung:

- ▶ In einen 1-Liter-Maßkolben 84 g NaHCO₃ einwiegen
- ▶ Mit Reinstwasser bis zur Eichmarke auffüllen

Für eine gesättigte NaCl-Lösung:

- ▶ NaCl zu Wasser zugeben bis es ausfällt

Ablauf der Extraktion:

- ▶ 1 g lutro Feinboden in 50 ml Zentrifugenröhrchen bzw. Glasröhrchen (für Heizblock) einwiegen
- ▶ 20 ml 0,3 M Na-Citrat und 5 ml 1 M NaHCO₃ zugeben
- ▶ Im Wasserbad unter dem Abzug auf 75 bis <80 °C erhitzen, Augenschutz!
- ▶ Unter starkem Rühren (Glasstab) 1 g festes Na₂S₂O₄ (Na-dithionit) zugeben und unter häufigem Rühren weitere 5 min erwärmen
- ▶ Erneut 1 g festes Na₂S₂O₄ (Na-dithionit) zugeben und unter häufigem Rühren weitere 10 min erwärmen
- ▶ Die Probe sollte jetzt grau sein (nicht rot, gelb oder braun), sonst erneut Na-dithionit zugeben!
- ▶ Proben aus dem Wasserbad nehmen und etwas abkühlen lassen (Probe beginnt auszufallen)
- ▶ Proben für 10 min bei ca. 1100 x g zentrifugieren (ausprobieren)
- ▶ Sollte die Probe nach dem Zentrifugieren nicht ausflocken, 1 ml gesättigte NaCl zugeben und erneut zentrifugieren
- ▶ Überstand durch P-freien Filter dekantieren
- ▶ Verdünnung 1 : 10 für ICP-OES-Messung

Protokoll für den Dithionitextrakt (DCO-Extrakt) nach Varadachari et al. (2006)

Hinweis zum Dithionitextrakt (DCO) nach Varadachari et al. (2006):

Die Extraktion wurde so bisher nicht in den Laboren der Bodenkunde (AUF, Uni Rostock) durchgeführt, könnten aber dort getestet werden. Die Extraktion muss unter dem Abzug durchgeführt werden! Je nach Wasserbadgröße können wahrscheinlich bis zu 5 Proben auf einmal extrahiert werden. Wegen der Zentrifuge ist eine gerade Probenzahl zu wählen oder es sind im Vorfeld Leerproben mit Wasser einzuwiegen und in der Zentrifuge zu platzieren!

Probeneinwaage: Die Probenmenge hängt vom Fe_2O_3 -Gehalt ab. Die angegebenen Extraktionsmittelmengen gelten für maximal 50 mg Fe_2O_3 . 50 mg Fe_2O_3 entsprechen 35 mg Fe, die in der eingewogenen Probe vorhanden sein dürfen. In Braunerden u. ä. Bodentypen auf Geschiebemergel liegen die Fe-Konzentrationen zwischen 6 und 21 g kg^{-1} (Zimmer und Leinweber 2013). In Podsolen auf Sand variierten die Fe-Konzentrationen zwischen <1 g und 2,5 g Fe kg^{-1} (Baum et al. 2013). Die Einheit g pro kg ist äquivalent zur Einheit mg pro g. Bei 21 mg Fe g^{-1} könnten also 1,5 g Boden eingewogen werden, ohne die 35 mg pro Extraktion zu überschreiten. Bei geringeren Gesamt-Fe-Konzentrationen, z. B. 6 mg g^{-1} , könnte die Einwaage theoretisch bis auf 5 g erhöht werden. Bei höheren Fe-Konzentrationen in den Bodenproben muss die Einwaage verringert werden.

Varadachari et al. (2006) listen u. a. folgende **Schwächen des DCB-Extrakts** nach Mehra and Jackson (1960) und Aguilera and Jackson (1953) auf:

- ▶ Etliche Untersuchungen anderer Autoren zeigen, dass besser kristalline Fe-Oxide insbesondere Hämatit mit dem DCB-Extrakt nur unvollständig entfernt werden, teilweise wird sogar durch den Oxalatextrakt mehr Fe extrahiert als durch den DCB-Extrakt.
- ▶ Es gibt keine Nachweise, dass der propagierte pH-Wert von 7,3 und die Reaktionstemperatur von 80-90 °C sinnvoll sind.
- ▶ Von den Autoren wird nicht angegeben, dass Dithionit-Lösungen instabil sind und täglich frisch angesetzt werden müssen.
- ▶ Die Aussagen zu den pH-Werten zur Ausfällung von FeS widersprechen sich.

- ▶ Die Waschungen nach der Extraktion wurden zu selten wiederholt, um sicherzustellen, dass das reduzierte Fe auch tatsächlich vollständig im zentrifugierten Überstand/Extrakt ist.
- ▶ Die publizierten Röntgen-Diffraktogramme vor und nach der Reaktion können keine vollständige Hämatit-Extraktion belegen, da typische Linien für Hämatit auch in den Diffraktogrammen nach DCB-Extrakt auftreten.

Folgende Punkte wurden von Varadachari et al. (2006) für den Dithionit-extrakt aus theoretischen Überlegungen und Experimenten untersucht:

- ▶ Die Mechanismen der Reduktion durch Na-Dithionit
- ▶ Der spezifische Aufbau des Dithionit-Ions bedingt, dass es zwar im trockenen, aber nicht im gelösten Zustand stabil ist und zerfällt daher bei sauren pH-Werten bis zu elementarem S, unter neutralen bis alkalischen pH-Werten ist es stabil, es kommt kaum/nicht zur S-Ausfällung
- ▶ Dithionit ist unter alkalischen Bedingungen ein stärkeres Reduktionsmittel als unter sauren Bedingungen (Standardpotential im alkalischen: $E^0 = 1.12 \text{ V}$; im sauren $E^0 = 0.056 \text{ V}$);
- ▶ Während Dithionit in wässriger Phase, insbesondere unter sauren Bedingungen zerfällt, entstehen H_2S und S, welche mit Fe zu weitestgehend unlöslichem FeS ausfallen können
- ▶ Metalloxide im oxidierten Zustand wie Fe(III) sind weitestgehend stabil und werden nur durch Veränderung der Oxidationsstufe z. B. zu Fe(II) gelöst, wozu ein starkes Reduktionsmittel nötig ist
- ▶ Beim Zerfall des Dithionits ist das SO_2^- -Radikal das stärkste Reduktionsmittel

Daraus leiten Varadachari et al. (2006) u. a. folgende Bedingungen für Reaktionen mit Dithionit ab:

- ▶ Die Reaktionen müssen bei alkalischen pH-Werten ablaufen, da die Reduktionkraft des Dithionits hier am stärksten ist und die Bildung von H_2S weitestgehend vermieden wird.
- ▶ Die Ausfällung von FeS durch die Nebenreaktionen auch unter alkalischen Bedingungen gebildeten FeS muss durch die Zugabe von Komplexbildnern vermieden werden.

Folgende Reaktionsbedingungen wurden daher durch Varadachari et al. (2006) optimiert (in Klammern die optimale Kombination):

Auswirkungen der Komplexbilder (Oxalat), der Temperatur (100 °C), des pH-Wertes (8), der Menge des Komplexbildners (30 ml für 2 g Na-Dithionit), die Zeitspanne der Reaktion (30 min), die Menge an Dithionit (2 g) und die Art und Weise der Dithionitzugabe (portionsweise).

Protokoll der DCO-Extraktion; es wurde versucht, den Ablauf an die vorhandenen Geräte in der AG Bodenkunde anzupassen; aber der Ablauf wurde noch nicht getestet.

- ▶ Einwaage: etwa 1 g Boden <2 mm (je nach Fe-Gehalt, siehe oben)
- ▶ In einen 250 ml Erlmeyerkolben 30 ml der Oxalat-Carbonat-Lösung geben, Probe hinzufügen (die Tiefe der Lösung sollte maximal 1,5 cm sein, um den Kontakt der Probe mit der oberflächennah auftretenden reduktiven Zone (Dithionit) zu gewährleisten)
- ▶ Erlmeyerkolben mit Suspension im heißen Wasserbad unter dem Abzug platzieren.
- ▶ Sobald das Wasserbad annähernd 100 °C erreicht hat (mind. 70 bis 80 °C), Zugabe von 0,4 g Na-Dithionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) bei kontinuierlichem Rühren der Probe mit einem Glasstab (bei Zugabe der Probe und des Dithionits den Glasstab kurz entfernen, damit nichts kleben bleibt)
- ▶ Im Weiteren ca. alle 5 min Na-Dithionit zugeben bis insgesamt 2 g Na-Dithionit (optimal) zugegeben sind (nicht mehr, da die Lösung sonst sauer wird)
- ▶ Ca. 30 min nach erster und 10 min nach letzter Dithionit-Zugabe den Erlmeyerkolben aus dem Wasserbad entfernen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen
- ▶ Suspension vollständig in 50 ml Zentrifugenröhrchen (Trichter) überführen (spülen mit (ausprobieren jeweils 10 ml?) 1 M NaCl oder KCl), zentrifugieren (3000 x g für 20 min?) und Überstand durch Filter in Maßkolben (100 ml?) überführen
- ▶ Probe bis 5 Mal mit 1 M NaCl oder KCl waschen (jeweils 10 bis 15 ml): jeweils aufschütteln, zentrifugieren und Überstand jeweils in den Maßkolben dekantieren
- ▶ Maßkolben bis zur Eichmarke mit 1 M NaCl oder KCl auffüllen
- ▶ Messung von Fe, Mn, Al und P im Extrakt am ICP-OES, vergleichen mit Oxalatextrakt (im Dunkeln) zur Abschätzung gut und schlecht kristalliner Fe (Formeln siehe oben)

Ansatz der Reagenzien:

Oxalat-Carbonat-Puffer-Lösung:

- ▶ 33,3 g Oxalsäure ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) und 35,3 g wasserfreies Na-Carbonat (Na_2CO_3) in einen 1 Liter-Maßkolben einwiegen
- ▶ Reinstwasser zugeben und ggf. erwärmen, um die Chemikalien zu lösen (dabei reagiert Oxalsäure zu Na-Oxalat),
- ▶ den pH-Wert prüfen (er sollte 8,05 sein), ggf. Oxalsäure oder Carbonat zugeben (pH sollte auf jeden Fall >7 sein),
- ▶ die Lösung abkühlen lassen und auf 1 L auffüllen

1M NaCl-Lösung:

- ▶ 58,44 g NaCl in einen 1-Liter-Maßkolben einwiegen
- ▶ Mit Reinstwasser auf 1 Liter auffüllen

Hinweise:

- ▶ Na-Dithionit sollte in einem Exsikkator gelagert werden, da es bei normaler Luftfeuchte leicht Wasser absorbiert, welche eine Zersetzung des Na-Dithionit verursacht und damit zu einem Verlust der Extraktionseffizienz führt.
- ▶ Waschen der Reaktionssuspension: Nach Abschluss der Reaktion muss die in ein Zentrifugenröhrchen überführte Suspension mindestens 5 Mal gewaschen werden und nach dem Zentrifugieren die jeweiligen Überstände vereinigt werden. Dazu wird immer wieder 1 M KCl oder NaCl zugegeben. Das Waschen scheint vor allem auch nötig zu sein, um die Dispersion des Tons zu verhindern und die Ablagerung von Extraktionsmittelresten im Tonrückstand zu verhindern, wenn also auch der Extraktionsrückstand als reine Tonminerale gesammelt werden soll.
- ▶ Der Erfolg der Extraktionen mit Oxalat bzw. Dithionit kann über die Messung der Kristallinität mittels X-ray diffraction (XRD) der Fe-Oxide vor und nach der Extraktion in der Bodenprobe abgeschätzt werden (e.g. Pawluk 1972, Landa and Gast 1973, Rennert 2019). Da Oxalat nur die schlecht kristallinen Fe-Oxide extrahieren soll und schlecht kristalline Fe-Oxide durch XRD nicht erfasst werden können, müssten die XRD-Spektren vor und nach der Extraktion mit Oxalat identisch sein. Da Dithionit (bzw. DCO) auch die gut kristallinen Fe-Oxide extrahieren soll, müssen in den Spektren nach der Extraktion die entsprechenden Peaks im Vergleich zu den nicht-extrahierten Proben fehlen.

- ▶ Die Dithionitextrakte sind nicht Bestandteil der Routineanalytik der AG Bodenkunde (AUF, Uni Rostock), könnten dort aber generell auf Anfrage durchgeführt werden.
- ▶ Bei durchgeführten Versuchen gab es am ICP-OES Probleme sowohl mit der KCl- als auch der NaCl-Lösung. Daher im Vorfeld unbedingt mit dem Labortechniker für das ICP-OES sprechen!

Referenzen

[1] <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Allophan>

[2] <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Imogolit>

- Aguilera, NH, Jackson, ML (1953) Iron oxide removal from soils and clays. Soil Sci Soc Am Proc 17, 359-364.
- Ahl, C, Leinweber, P (2013) Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 7.-12. September 2013, Rostock, Böden – Lebensgrundlage und Verantwortung. DBG-Mitteilungen 116
- Baum, C, Kahle, P, Leinweber, P (2013) G3: Fischland-Darß – Bodenentwicklung auf pleistozänen und holozänen Sedimenten. Seiten 71-72 In Leinweber, P, Ahl, C (2013) Exkursionsführer der Jahrestagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 7.-12. September 2013, Rostock „Böden - Lebensgrundlage und Verantwortung“
- Carter, CM, Van der Sloot, HA, Cooling, D (2009) pH dependent extraction of soils and soil amendments to understand the factors controlling element mobility - New approach to assess soil and soil amendments. Eur J Soil Sci 60, 622-637
- Das, S, Hendry, MJ, Essilfie-Dughan, J (2011) Transformation of Two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature. Environ Sci Technol 45, 268-275, DOI: 10.1021/es101903y
- Deb BC (1950) The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal. J Soil Sci 1, 212-220, DOI: 10.1111/j.1365-2389.1950.tb00733.x
- del Campillo MC, Torrent, J (1992) A rapid acid-oxalate extraction procedure for the determination of active Fe-oxide forms in calcareous soils. Z. Pflanzenernähr Bodenk 155, 137-440
- DIN ISO 12782-2: 2012 Bodenbeschaffenheit – Parameter zur geochemischen Modellierung der Elution und Speziation von Bestandteilen in Böden und Materialien – Teil 2: Extraktion von kristallinen Eisenoxiden und -hydroxiden mittels Dithionit

- DIN ISO 19684-6 Bodenuntersuchungen im landwirtschaftlichen Wasserbau
Chemische Laboruntersuchungen, Teil 6: Bestimmung des Gehaltes an
oxalateextrahierbaren Eisen.
- Dijkstra, JJ, Meeussen, JCL, Comans, RNJ (2009) Evaluation of a generic
multi-surface sorption model for inorganic soil contaminants. Environ.
Sci. Technol. 43, 6196-6201
- Gypser, S, Hirsch, F, Schleicher, AM, Freese, D (2018) Impact of crystalline
and amorphous iron- and aluminum hydroxides on mechanisms of
phosphate adsorption and desorption. J Environ Sci 70, 175-189, DOI:
10.1016/j.jes.2017.12.001
- Landa, ER, Gast, RG (1973) Evaluation of crystallinity in hydrated ferric
oxides. Clay Clay Miner 2 I, 121-130
- Mehra, OP, Jackson, ML (1960) Iron Oxide removal from soils and clays by
a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays
Clay Miner 7, 317-327
- Miller, WP, Zelazny, LW, Martens, DC (1986) Dissolution of synthetic
crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids. Geoderma
37, 1-13
- Pawluk, S (1972) Measurement of crystalline and amorphous iron removal
in soils. Can J Soil Sci 52, 119-123
- Parfitt, RL, Childs, CW (1988) Estimation of forms of Fe and Al: A review,
and analysis of contrasting soils by dissolution and Moessbauer
methods. Aust J Soil Res 26, 121-44
- Rennert, T (2019) Wet-chemical extractions to characterise pedogenic Al
and Fe species – a critical review. Soil Res 57, 1-16, DOI:
10.1071/SR18299
- Reyes I, Torrent J (1997) Citrate-ascorbate as a highly selective extractant
for poorly crystalline iron oxides. Soil Sci Soc America J 61, 1647-1654.
DOI: 10.2136/sssaj1997.03615995006100060015x
- Schwertmann, U (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch
Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. Z Pflanzenern/Bodenk 105,
194-202
- Schwertmann, U (1973) Use of oxalate for the Fe extraction from soil. Can
J Soil Sci 53, 244-246
- Varadachari, C, Goswami, G, Ghosh, K (2006) Dissolution of iron oxides.
Clay Res 25, 1-19
- Zimmer, D und Leinweber, P (2013) G4: Glaziale Serie: Geomorphologie,
Böden und Bodenprobleme. Seiten 86-90 In Leinweber, P und Ahl, C
(2013) Exkursionsführer der Jahrestagung der Deutschen
Bodenkundlichen Gesellschaft 7.-12. September 2013, Rostock „Böden
- Lebensgrundlage und Verantwortung“

For citation: Zimmer D, Baumann K (*year of download*) Kapitel 4.5.3 Abschätzung der P-
Bindung an pedogene Oxide im Boden durch nasschemische Methoden (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