

4.1 Mikrowellenaufschlüsse

4.1.2 Königswasser: Boden

Dana Zimmer, Rhena Schumann

Eignung

Der Königswasseraufschluss eignet sich für mineralische Sedimente und Mudden sowie Aschen (für z. B. Fe, Mn, Al, Na, Ca, K, Mg, P). Böden mit hohem Eisengehalt sollten jedoch nicht verascht werden (Kapitel 3.3). Die Gefäße müssen mit Säure gespült werden, wenn auch eine Spurenelementanalytik (z. B. Cd, Cu, Pb, Zn) vorgesehen ist.

Königswasser kann nicht eingesetzt werden, wenn Phosphor photometrisch (mit Molybdat im Reagenz) nachgewiesen werden soll (Hansen & Koroleff 1999, Kapitel 5.2.3). Die Aufbewahrung der stark sauren Aufschlüsse in PE-Gefäßen führt zu zusätzlichen Problemen, in dem falsch-hohe P-Konzentrationen über die Molybdänblaumethode bestimmt werden (Abb. 4.1.2-1). Dieselben extrem falsch-positiven Ergebnisse gab es auch für andere Aufschlüsse (Abb. 4.1.2-2). Die Ursache konnte noch nicht geklärt werden, sodass in diesem Fall die Aufschlüsse unbedingt neutralisiert werden müssen. Evtl. gibt es eine Störung durch Weichmacher.



Abbildung 4.1.2-1 Proben von in Königswasser aufgeschlossener Knochenkohle (KC) im Konzentrationsbereich 6-9 μM (1:10 verdünnt) mit viel zu starker Blaufärbung. Auch diese Aufschlüsse wurden nicht neutralisiert und in PE-Röhrchen gefroren gelagert. Unten Blindwerte, links 10 μM Phosphatstandards ohne Aufschluss.



Abbildung 4.1.2-2 Nicht neutralisierte Blindwerte (Aufschluss in neutraler Persulfatlösung), die über Nacht in PE Zentrifugenröhrchen gelagert wurden und deren Blaufärbung extrem hoch war. KW: Kraftwerkswasser (sehr sauberes, P-freies Reinstwasser aus dem Kraftwerk Rostock)

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

Beim Königswasseraufschluss werden keine Silikate zerstört. Man erhält vom Boden sogenannte Pseudo-Total-Konzentrationen (DIN 16174, 70-90% der Elementkonzentration gegenüber Aufschluss mit Silikatzerstörung). Königswasseraufschlüsse werden in der Bodenkunde aber trotzdem als Gesamtelementaufschlüsse behandelt (z. B. BBoSchutzV). Für vollständige Silikataufschlüsse sind Fluss- und Perchlorsäure nötig (DIN 14869-1). Diese Aufschlüsse können in wenigen Laboren durchgeführt werden, da spezielle Abzüge und Sicherheitsvorkehrungen notwendig sind!

Für Bodenproben sind neben P Elemente interessant, die die P-Verfügbarkeit und -Bindung charakterisieren: Fe, Al, auch Ca (Kapitel 5.1). Üblich sind die gemeinsame Quantifizierung von P auch noch mit Al, K, Mg, Mn, Zn. Zur Schwermetallanalytik gehören Cd, Cu, Ni und Pb.

Cu kann jedoch nicht gemeinsam mit P gemessen werden, weil sich die Detektionswellenlängen zu ähnlich sind. Einige weitere wichtige Schwermetalle bereiten Probleme in der Analytik und brauchen Geräteanpassungen: As und Hg. Andere Elemente würden messbar sein, verschmutzen aber den Zerstäuger: Na und S.

Konzentrationsbereich

Der Messbereich und die Nachweisgrenzen für P sind sehr stark von der Wahl der Detektionsmethode abhängig. Allgemein ist die ICP die Methode mit der höchsten (schlechtesten) Nachweis- und Bestimmungsgrenze (Kapitel 5.1). Hier kann durch eine Anpassung der Materialeinwaage in das Aufschlussreagenz die Konzentration in der Messlösung so angepasst werden, dass die Konzentration in der Messung im Messbereich liegt.

Allerdings erfasst die ICP neben ortho-Phosphat auch gelöste gebundene Phosphorverbindungen, was jedoch in harschen Aufschlüssen kaum Unterschiede ausmachen kann, weil P weitgehend vollständig in Phosphat umgewandelt sein sollte. Die ICP hat auch einen wesentlich größeren Messbereich als photometrische Verfahren (Kapitel 9), was (Folge)Fehler durch Verdünnungen ausschließt.

Ein Nachweis des P allein ist auch photometrisch über den Vanadomolybdat-Komplex möglich (Kapitel 5.2.5), wobei die Materialeinwaage relativ hoch sein muss, um die Bestimmungsgrenze von $0,3 \text{ mg P l}^{-1}$ bzw. $9,7 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ im Aufschluss deutlich zu überschreiten.

Protokoll

Tag 1: Vorbereitung

- ▶ Schutzkleidung anlegen (Handschuhe, Schürze, Brille)
- ▶ Ca. 0,5 g lufttrockenen Feinboden (ggf. gemörsert, Boden < 1 % Carbonat) in die Teflongefäße der Mikrowelle einwiegen (genaue Einwaage notieren)
- ▶ Unter dem Abzug 6 ml konzentrierte HCl (Gefäßwände sauber spülen von Probenmaterial) und anschließend 2 ml konzentrierte HNO₃ zur Bodenprobe geben (beide aus Dispensern mit säurefester Keramik).
- ▶ Standards (Kapitel 6.6) und 2 Blindwerte (6 ml konzentrierte HCl und 2 ml konzentrierte HNO₃) pro Durchlauf einordnen.
- ▶ Bodenproben mit den Säuren im Karussell der Mikrowelle bis zum nächsten Tag offen unter dem eingeschalteten Abzug stehen lassen.

Tag 2: Aufschluss

- ▶ Gefäße verschließen, Blindwerte und ggf. auch gelöste Standards als "Leerplätze" markieren, Mikrowelle nach Vorschrift bedienen (s. u.), ca. 1 h abkühlen.
- ▶ Aufschlusslösung über (Kunststoff)trichter in 50 oder 100 ml (Kunststoff)maßkolben überführen (Abb. 4.1.2-3).
- ▶ Mikrowellengefäß und Trichter mit Reinstwasser in den Kolben abspülen und Kolben mit Reinstwasser auf 10, 25, 50 bzw. 100 ml auffüllen. Dieses Volumen muss genau sein, denn daraus berechnet sich später die Elementkonzentration.
- ▶ Silikate (Sandteilchen u. ä.) werden im Königswasseraufschluss nicht zerstört, aber die Lösung selbst muss klar sein, ansonsten muss davon ausgegangen werden, dass der Aufschluss unvollständig war und wiederholt werden muss.
- ▶ Die Aufschlusslösung in (säuregespülte) Polyethylen-Flaschen (Rückstellprobe) filtern (gefaltete Papierfilter, z. B. Macherey-Nagel™ gefaltetes Filterpapier MN 612 Rückhaltevermögen 5-8 µm oder phosphorarm MN 616 G Rückhaltevermögen 4-12 µm).
- ▶ Ca. 20 ml in ICP-Gefäße oder für die photometrische Bestimmung abfüllen.
- ▶ Für den Molybdänblauachweis Proben unbedingt vor der Lagerung neutralisieren (Kapitel 4.2).



Abbildung 4.1.2-3 Maßkolben mit Trichtern zum Abfiltrieren des Bodens (Proben)gefäße der Mikrowelle in Berstschutzhüllen (MarsXpress)

Tabelle 4.1.2-1 Aufschlussprogramm für die Mikrowelle MarsXpress für den Königswasseraufschluss von Böden

Stufe	Max. Power (W)	Power (%)	Temperatur (°C)	Halten (min)
1	1200	100*	160	15:00

* Die Einstellungen für "Power" sind abhängig von der Anzahl der belegten Gefäße: 8-12 Gefäße (50 %), 13-20 Gefäße (75 %) und > 20 Gefäße (100 %).

Tag 3: Messung

- ▶ Bestimmung am ICP-OES (Wellenlängen für P 214,914 oder 213,617 nm, Kapitel 5.1)
- ▶ oder mit Vanadomolybdatgelb am Photometer (Kapitel 5.2.5).

Referenzen

- BBoSchutzV: [Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 9. Juli 2021 \(BGBl. I S. 2598, 2716\)](#). Ersetzt V 2129-32-1 v. 12.7.1999 I 1554 (BBodSchV). Schwermetalle
- CEM Recommendations (2004) [Microwave Digestion Applications](#), [MARS 6 Application Notes](#).
- Cornell RM, Schwertmann U (2006) The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2. completely and revised ed., ISBN: 9783527606443
- DIN 14869-1 (2003) Bodenbeschaffenheit. Aufschlussverfahren zur nachfolgenden Bestimmung von Element-Gesamtgehalten, DOI: [10.31030/9395275](#)
- DIN 38414-17 (2017) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), DOI: [10.31030/2601515](#)
- DIN EN 16174 (2012) Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden – Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen; dieses Dokument wird für die ersatzlos gestrichene DIN 11466 empfohlen, DOI: [10.31030/1859031](#)

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

DIN EN 13346 (2001) Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor - Extraktionsverfahren Königswasser, DOI: [10.31030/9066339](https://doi.org/10.31030/9066339)

Hansen H P, Koroleff F (1999) Determination of nutrients. In: Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M (Eds.) Methods of seawater analysis. Wiley-VCH, 159-251, DOI: [10.1002/9783527613984.ch10](https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch10)

For citation: Zimmer D, Schumann R (*year of download*) Kapitel 4.1.2 Königswasser: Boden (Version 1.1) 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