

Sulfat-Bestimmung im 0.01 M Calciumchlorid-Extrakt (1:4)

Version 1.1 (2020)

Code der Referenzmethode	Smin		Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland	x
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)	x
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen	
	Standortcharakterisierung		
	Schadstoffbeurteilung		
	Recyclingdünger	Kompost	
		Gärgut fest	
		Gärgut flüssig	
		Klärschlamm	
	Hofdünger	Mist	
		Gülle	
	Mineraldünger		
	Pflanzkohle		
	Forschungsmethoden		
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen	Messung von Nährstoffgehalten für Düngeberatung laut den Grundlagen für die Düngung landwirtschaftlicher Kulturen in der Schweiz		
Zulassungskriterien für Labors	-		
Analysenprogramm	Probennahme	NM-PN	
	Probenaufbereitung	NM-PA	
	Aufschluss	NM-Ex	
	Messung	Smin	

Konzentrations- / Messbereich	0 – 80 mg SO ₄ -S / kg trockene Feinerde
Angabe der Ergebnisse	mg SO ₄ -S/kg Boden-TS; 1 Dezimalstelle kg SO ₄ -S/ha; keine Dezimalstelle
Äquivalente Methoden	
Sicherheit / Umwelt	Keine besonderen Massnahmen



Sulfat-Bestimmung im 0.01 M Calciumchlorid-Extrakt (1:4)

1. Prinzip

Die mineralische, pflanzenverfügbare Form des Schwefels - Sulfat - wird analog zu $N_{\min}$ als $S_{\min}$ bezeichnet und ebenfalls mit Calciumchlorid (0.01 M CaCl_2 , 1:4) extrahiert (siehe Referenzmethode NM-Ex). Sulfat wird im unverdünnten Extrakt mittels Ionenchromatographie (mit chemischer Suppression und Leitfähigkeitsdetektion) bestimmt.

Aus dem Messresultat (mg $\text{SO}_4\text{-S}$ pro Liter) wird der $S_{\min}$ -Gehalt (in kg $\text{SO}_4\text{-S}$ pro ha) berechnet, ebenfalls analog zu $N_{\min}$.

2. Durchführung

Vorbemerkung

Für die Ionenchromatographie gibt es verschiedene, teilweise prinzipiell unterschiedliche Instrumente und eine Vielzahl von Trennsäulen mit verschiedenen Selektivitäten, Eluenten und Retentionszeiten, von denen sich einige gut für die Bestimmung von SO_4^{2-} im 0.01 M Calciumchlorid-Extrakt von Böden eignen dürften.

Die hier beschriebene Methode beinhaltet keine Wertung der verschiedenen Anbieter, sondern beschreibt eine gut getestete Möglichkeit mit gebräuchlicher Säule und Eluent. Die Adaptation der Methode auf andere Instrumente und Trennsäulen sowie deren Validierung muss den einzelnen Labors überlassen werden.

Apparaturen und Geräte

- (A) Analysenwaage (0.1 g Teilung).
- (B) diverse Pipetten und Messkolben.
- (C) Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor und 25 μl Injektionsloop.
- (D) Vor- und Trennsäule, geeignet für die Detektion von Sulfat neben grossem Überschuss an Chlorid.
In dieser Methode: Dionex AG4A-SC + AS4A-SC (4 mm).
- (E) Suppressor
In dieser Methode: Selbstregenerierender Suppressor Dionex ASRS, betrieben mit 50 mA
Anmerkung: Dieser Suppressor benötigt keine Regenerierlösung.
- (F) Automatischer Probengeber
In dieser Methode: Dionex AS40. Benötigt Druckluft zur Betätigung des Injektionsventils.
- (G) Helium zur Entgasung des Eluenten.

Reagenzien

- (1) Demineralisiertes Wasser (H_2O , Leitfähigkeit $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$).
- (2) Eluent, passend zu Trennsäule (D) und Suppressor (E).
In dieser Methode: Carbonat/Bicarbonat-Eluent:
 - (2a) Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$, 286.14 g/mol, p.a.
 - (2b) Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 , 84.00 g/mol, p.a.
 - (2c) Eluent-Konzentrat:
41.2 g Natriumcarbonat (2a) und 11.4 g Natriumhydrogencarbonat (2b) in einem 1 Liter Messkolben in Wasser (1) lösen und zur Marke auffüllen.
 - (2d) Eluent: 1.8 mM Na_2CO_3 + 1.7 mM NaHCO_3 : 25 ml Konzentrat (2c) und 2 Liter H_2O (1).
- (3) Extraktionslösung (0.01 M CaCl_2).
- (4) Standardlösungen:

- (4a) Standardlösung (0.5 Mol/L H_2SO_4), gebrauchsfertig.
 (4b) Standardlösung B (0.02 Mol/L): 20 ml Standardlösung (4a) mit H_2O (1) auf 500 ml bringen.

(5) Kalibrierlösungen:

- (5a) Extraktionslösung (3) = 0 $\mu\text{Mol S/L}$ = 0 mg $\text{SO}_4\text{-S/L}$
 (5b) 0.2 ml Lösung (4b) + ad 200 ml mit Extraktionslösung (3) = 20 $\mu\text{Mol S/L}$ = 0.63 mg $\text{SO}_4\text{-S/L}$
 (5c) 0.5 ml Lösung (4b) + ad 200 ml mit Extraktionslösung (3) = 50 $\mu\text{Mol S/L}$ = 1.60 mg $\text{SO}_4\text{-S/L}$
 (5d) 2.0 ml Lösung (4b) + ad 200 ml mit Extraktionslösung (3) = 200 $\mu\text{Mol S/L}$ = 6.41 mg $\text{SO}_4\text{-S/L}$
 (5e) 4.0 ml Lösung (4b) + ad 200 ml mit Extraktionslösung (3) = 400 $\mu\text{Mol S/L}$ = 12.82 mg $\text{SO}_4\text{-S/L}$
 (5f) 6.0 ml Lösung (4b) + ad 200 ml mit Extraktionslösung (3) = 600 $\mu\text{Mol S/L}$ = 19.22 mg $\text{SO}_4\text{-S/L}$

Anmerkungen:

Die Kalibrationsfunktion ist deutlich nicht-linear und wird mit einer quadratischen Regression berechnet.

Die Kalibrationspunkte sind gegebenenfalls an gerätespezifische Eigenschaften anzupassen.

Wenn die Auswertungs-Software S-förmige Kalibrationskurven berechnen kann, ist es möglich, den Kalibrationsbereich nach höheren Werten auszudehnen.

Arbeitsvorschrift

Instrument (C,D,F,G) anstellen (siehe Geräteanleitung), Eluenten-Zufuhr primen (schnelles Pumpen unter Umgehung der Säulen)

Eluent mit 2 ml/Min pumpen, dann Suppressor-Strom (E) auf 50 mA stellen. Warten bis die Nulllinie konstant ist.

Einen Standard einspritzen und dann das Chromatogramm beurteilen.

Peakerkennung der Retentionszeit anpassen, Zeitfenster $\pm 5\%$

Messdauer: 1 Minute länger als die Retentionszeit von SO_4^{2-} (6-8 Min.)

Peakfläche und Rückdruck mit dem Erfahrungswert vergleichen (siehe Anmerkungen)

Standards und Proben unverdünnt messen (F).

Auswertung mit Peakfläche.

Anmerkungen: •

- Liegen die Messwerte über der Kalibrationsreihe, sind die Extrakte zu verdünnen und nochmals zu messen. Der Verdünnungsfaktor ist bei der Berechnung zu berücksichtigen.
- Die Retentionszeit für SO_4^{2-} sinkt mit zunehmendem Alter der Säule von 8.3 Min. auf unter 6. Jedoch sollte die Peakfläche konstant bleiben.
- Folgende Symptome deuten auf die Notwendigkeit einer Säulenreinigung: kürzere Retentionszeit (<6 Min), breitere und/oder asymmetrische Peaks. Zur Reinigung der erwähnten Säulen wird die Vorsäule AG4A-SC hinter die Trennsäule AS4A-SC montiert und der Suppressor abgehängt. Nun wird nacheinander Wasser, 1 M HCl, Wasser, 0.2 M NaOH, Wasser, 90% Acetonitril und wieder Wasser durchgespült (siehe Geräteanleitung). Bringt die Reinigung keinen Erfolg, sind die Säulen zu ersetzen.
- Beim Autosampler AS40 werden die Extrakte durch einen 20 μm -Membranfilter im Deckel des Proberöhrchens injiziert. Bei anderen Probengebern kann es für die Lebensdauer der teuren Säulen vorteilhaft sein, die Extrakte noch mittels Membranfiltration zu reinigen.
- Wenn der Rückdruck des Systems verglichen mit den Erfahrungswerten zu hoch ist, muss der EingangsfILTER der Vorsäule ersetzt werden.
- Vorsicht: Bei ASRS nie mit abgeschaltetem Suppressor Eluent durchpumpen. Sollte dies mal passiert sein, sind die Peakflächen während Tagen zu klein, ausser man regeneriert den Suppressor mit H_2SO_4 (siehe Geräteanleitung).
- Die Retentionszeit nimmt bei steigender Sulfat-Konzentration um ein paar Sekunden zu. Verglichen mit rein wässrigen Standards erhöht das CaCl_2 die Retentionszeit um ca. 0.1 Min.

3. Berechnung

mg SO₄-S/kg Boden-TS

- a mg SO₄-S/L Extrakt. Konzentration von SO₄²⁻-S im Extrakt, geliefert von der Geräte-Software.
 TS kg Boden-TS/kg feldfrische Erde/TS% = TS * 100%

$$\text{mg SO}_4\text{-S/kg Boden-TS} = a [\text{mg SO}_4\text{-S/L Extrakt}] * 0.6 [\text{L}]/0.15 [\text{kg}]/\text{TS} = a * 4/\text{TS}$$

S_{min}

Für die Umrechnung zu S_{min} in kg SO₄-S werden folgende Parameter verwendet:

B mg SO₄-S/kg Boden-TS

TRG Trockenraumgewicht in kg pro Liter

Trockenraumgewichte (c) des Bodens in Abhängigkeit der Entnahmetiefe und des Humusgehaltes

Entnahmetiefe (cm)	Humusgehalt (%)	Trockenraumgewicht (kg/L)
0-30	0-10	1.25
	10-20	1.00
	20-40	0.85
	40-60	0.65
	> 60	0.50
30-60	0-10	1.30
	10-20	1.25
	20-40	0.85
	40-60	0.65
	> 60	0.50
60-90	0-20	1.35
	20-40	0.85
	40-60	0.65
	> 60	0.50

Dicke Mächtigkeit der untersuchten Schicht

Skelett Skelettgehalt (>2 mm) in Volumen-% (durch den Probenehmer auf dem Feld zu schätzen)

$$\text{kg S/ha} = b [\text{mg S/kg TS}] * \text{TRG} [\text{kg/dm}^3] * \text{Dicke} [\text{dm}]/106 [\text{mg/kg}] * 106 [\text{dm}^2/\text{ha}] * (100\text{-Skelett})/100$$

4. Resultatangabe

mg SO₄-S/kg Boden-TS; 1 Dezimalstelle

kg SO₄-S/ha; keine Dezimalstelle

5. Bemerkung

Bezüglich S_{min} sind die Extrakte einige Tage bei Raumtemperatur stabil.

6. Validierung

Instrumentelles

Die Validierung wurde mit einem Dionex Chromatographiemodul LC20 mit Pumpe GP50, Leitfähigkeitsdetektor ED40, Suppressor ASRS Ultra und Autosampler AS40 durchgeführt. Steuerung und Auswertung mit Chromeleon Software.

Die Säulen AG4A-SC + AS4A-SC geben mit dem CO₃²⁻/HCO₃⁻-Eluenten folgende approximative Retentionszeiten: 1.5 Min für Chlorid, 3.1 Min für Nitrat, 5.2 Min für Phosphat und 7 Min für Sulfat.

Bei der Messung in 0.01 M CaCl_2 erreicht der grosse Chlorid-Peak erst kurz vor dem Nitrat-Peak wieder die Grundlinie.

Die Retentionszeiten variieren stark mit dem Alter der Säule. Hingegen sind Peakflächen ziemlich konstant (Variationskoeffizient über 4 Jahre: 2%).

Kalibration

Mit den Säulen AG4A-SC + AS4A-SC und dem $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Eluenten kann auf die Matrixangleichung der Standards verzichtet werden: Die Peakflächen unterscheiden sich nur um etwa 0.5%, wenn die Standards in Wasser statt Extraktionslösung zubereitet werden.

Präzision

Aufeinander folgende 10fach-Bestimmungen von 5 Proben mit Gehalten von 0.18 bis 6.8 mg S/L zeigten eine durchschnittliche Standardabweichung von 0.01 mg S/L resp. Variationskoeffizient von 0.7%).

Bei 14 nicht direkt nacheinander durchgeführten Doppelbestimmungen im Gehaltsbereich von 0.08 bis 16 mg S/L betrug der durchschnittliche Variationskoeffizient 0.9%.

Stabilität der Extrakte

48 Extrakte, die in verschlossenen Plastikflaschen bei Raumtemperatur aufbewahrt wurden, zeigten bei Nachmessung nach einer Woche dieselbe SO_4 -Konzentration (Abweichung $0\% \pm 1\%$), nach zwei Monaten eine leichte Abnahme ($-3\% \pm 3\%$).

Umrechnung auf $S_{\min}$

Um die Validierungs-Parameter im agronomischen Kontext zu beurteilen, benötigt man die Werte $S_{\min}$ in kg S/ha. Die folgenden Abschätzungen wurden für einen Boden aus der Schicht 0-30 cm mit $<10\%$ Humus (Trockenraumgewicht 1.25 kg/L), 10% Skelettanteil und 82% TS gemacht, für den 1 mg S/L einem $S_{\min}$ von 16.5 kg S/ha entspricht.

Arbeitsbereich

Die Standardabweichungen von Blindwert und 2 Proben mit <0.2 mg S/L betragen ± 0.002 bis ± 0.004 mg/L ($N > 8$). Daraus berechnen sich die Nachweisgrenze = 0.01 mg S/L und Bestimmungsgrenze = 0.02 mg S/L.

Mit dem erwähnten durchschnittlichen Umrechnungsfaktor entspricht der Arbeitsbereich $S_{\min}$ -Gehalten von 0.4 bis 320 kg/ha. Höhere Gehalte bedingen einen zusätzlichen Verdünnungsschritt.

Der Vergleich mit dem S-Entzug - 20 kg/ha (Getreide) bis 80 kg/ha (Raps) [GRUDAF] - zeigt, dass die Ionenchromatographie den agronomischen Ansprüchen vollauf genügt. (Es sei erwähnt, dass Skelettgehalt und Trockenraumgewicht Schätzgrößen sind, deren prozentuale Unsicherheiten ein Vielfaches der Präzision der Ionenchromatographie betragen und die sich direkt auf die prozentuale Unsicherheit von $S_{\min}$ fortpflanzen.)

Weiterer Anwendungsbereich

Diese ionenchromatographische Bestimmung kann auch eingesetzt werden für die Bestimmung von SO_4^{2-} in 1:5-Extrakten mit 0.025 M KCl, wie sie in der Westschweiz verwendet wurde.

$\text{NO}_3\text{-N}$

Aus denselben Chromatogrammen kann $\text{NO}_3\text{-N}$ von $N_{\min}$ bestimmt werden. Hierzu muss den Kalibrationslösungen (5a-f) HNO_3 beigegeben werden, wobei man dieselben molaren Konzentrationen

wie Sulfat verwendet. Dies ergibt einen Arbeitsbereich von 0.03 bis 8.4 mg NO₃-N pro Liter. Die Präzision ist ähnlich jener für SO₄-S, jedoch können Doppelbestimmungen nach einem Tag wegen der Instabilität der N-Verbindungen differieren.

Bei einer Serie von 162 Proben lagen 16 Proben, die mit Ionenchromatographie 0.06-0.17 mg N pro Liter zeigten, unterhalb der Erfassungsgrenze der Fliessinjektionsanalyse. Für die 146 restlichen Proben ergab die Fliessinjektion 105% ±10% verglichen mit Ionenchromatographie.

Richtigkeit

Gelöster Schwefel kann auch mittels ICP-AES bestimmt werden. Für 162 Proben betrug die Differenz zur IC 1% ± 19 %. Werden nur Proben mit S_{min} >5 kg/ha verglichen, verbessert sich der Vergleich auf 0% ± 10 %. [Mit ICP-AES lag die Bestimmungsgrenze für S_{min} (2 kg/ha) deutlich höher als mit Ionenchromatographie (0.3 kg/ha), ebenso die Standardabweichung von zwei 10fach-Bestimmungen.]

Die gute Übereinstimmung mit einer vollständig unterschiedlichen Methode ist ein Hinweis auf die Richtigkeit. Allerdings garantiert nur die Ionenchromatographie, dass ausschliesslich der mineralisierte Schwefel (Sulfat) bestimmt wird und nicht noch andere gelöste S-Spezies.

7. Literatur:

Sinaj, S. et al. 2017 8/Düngung von Ackerkulturen. In: Grundlagen für die Düngung landwirtschaftlicher Kulturen in der Schweiz (GRUD 2017) (Ed. W. Richner & S. Sinaj). Agrarforschung Schweiz 8 (6), Spezialpublikationen, 8/1 – 8/46.

8. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1 (2008)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (2020)	Änderung Status	Referenzmethode	Forschungsmethode
	Erweiterung Einsatzbereich	Gültig für Ackerkulturen und Grasland sowie Gemüsebau	Nur gültig für Ackerkulturen und Grasland
	editorisch	Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	

Impressum

Herausgeber	Agroscope Reckenholzstrasse 191 8046 Zürich www.agroscope.ch/referenzmethoden
Auskünfte	Diane Bürge
Copyright	© Agroscope 2020