

Total-Fluorid in organischen Böden

Version 1.1 (2020)

Code der Referenzmethode	NaOH-F-o		Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland	
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)	
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen	
	Standortcharakterisierung		
	Schadstoffbeurteilung		x
	Recyclingdünger	Kompost	
		Gärgut fest	
		Gärgut flüssig	
		Klärschlamm	
	Hofdünger	Mist	
		Gülle	
	Mineraldünger		
	Pflanzkohle		
	Forschungsmethoden		
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen			
Zulassungskriterien für Labors			
Analysenprogramm	Probennahme	SDAN-PN	
	Probenaufbereitung	SDAN-PA	
	Aufschluss	NaOH-F-o	
	Messung	NaOH-F-o	

Konzentrations- / Messbereich	
Angabe der Ergebnisse	mg F / kg lufttrockenen Boden; keine Dezimale
Äquivalente Methoden	
Sicherheit / Umwelt	



Total-Fluorid in organischen Böden

1. Prinzip

Die Proben aus organischen Böden (org. C > 8%), Humusauflagen und A-Horizonte von Waldstandorten werden vor dem Schmelzen verascht. Die Asche wird mit Natriumhydroxid geschmolzen und der Schmelzkuchen in Wasser aufgelöst. In der Aufschlusslösung wird der Total-Fluorgehalt potentiometrisch bestimmt.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Waagen 0.01g und 0.0001g
- (B) Trockenschrank
- (C) Elektrischer Brenner oder Schmelzofen
- (D) Muffelofen
- (E) mV/pH-Meter
- (F) Magnetrührer
- (G) Fluoridelektrode
- (H) Referenzelektrode
- (I) pH-Elektrode
- (J) Faltenfilter S+S 597 ½
- (K) Bunsenbrenner
- (L) Tiegelzange
- (M) Exsikkator
- (N) Nickelschalen
- (O) Messkolben 200 und 1000 mL
- (P) Polyethylenflaschen (PE-LD) 200 und 1000 mL
- (Q) Trichter
- (R) ev. Dispenser
- (S) div. Pipetten
- (T) µl Spritze

Reagenzien

- (1) Demineralisiertes Wasser, Leitfähigkeit < 0.1 µS/cm (25°C)
- (2) Fülllösung für die Referenzelektrode: Kaliumchlorid 3 mol/l (Electrolyte for combined electrodes 6.2308.020 Metrohm.
- 3) Citronensäurelösung $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1.5\text{mol/L}$:
315g Citronensäure-Monohydrat $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ p.a.}]$ in einen 1000 mL Messkolben einwiegen, in ca. 700 mL Wasser (1) auflösen und zur Marke auffüllen.
- (4) Salzsäure 1:1 verdünnt:
500 mL Wasser (1) vorsichtig mit 500 mL Salzsäure $[\text{HCl} 37 \% \text{ p.a. } 1\text{l}=1.19\text{kg}]$ versetzen.
- (5) Citratpufferlösung pH 6.0:
294 g tri-Natriumcitrat-Dihydrat $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ p.a.}]$ in 1000 mL Becherglas einwiegen, in ca. 700 mL Wasser (1) auflösen und sofort rühren (E). Den pH-Wert mit Salzsäure (4) auf 6.0 einstellen. Die Lösung quantitativ in einen 1000 mL Messkolben spülen und mit Wasser (1) zur Marke auffüllen.

(6) Fluorid-Standardlösung:

(6a) Fluorid-Stammlösung: 1 g F/L, gebrauchsfertig.

(7) Natriumhydroxid [NaOH p.a., Plätzchen]

(8) Kalibrierlösungen:

20 g Natriumhydroxid-Plätzchen (7) mit Wasser (1) in einem 1000 mL Messkolben auflösen, 140 mL Citratpufferlösung (5) und 140 mL Citronensäure (3) zugeben und mit Wasser (1) auf ca. 700 mL verdünnen. Folgende Mengen Fluorid-Stammlösung (6a) dazu pipettieren:

0 µg F/mL:	mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen
0.05 µg F/mL:	50 µl Fluorid-Stammlösung (6a) mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen.
0.10 µg F/mL:	100 µl Fluorid-Stammlösung (6a) mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen.
0.20 µg F/mL:	200 µl Fluorid-Stammlösung (6a) mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen.
0.5 µg F/mL:	500 µl Fluorid-Stammlösung (6a) mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen.
1.0 µg F/mL:	1 mL Fluorid-Stammlösung (6a) mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen.
2.0 µg F/mL:	2 mL Fluorid-Stammlösung (6a) mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen.
5.0 µg F/mL:	5 mL Fluorid-Stammlösung (6a) mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen.
10 µg F/mL:	10 mL Fluorid-Stammlösung (6a) mit Wasser (1) auf 1000 mL verdünnen.

Arbeitsvorschrift

0.5 g Boden (getrocknet bei 40°C, <2 mm) in eine Nickelschale einwiegen. Auf elektrischem Brenner (C) langsam erhitzen, bis der Boden zu rauchen beginnt. Bei gleicher Temperatur abrauchen, bis kein Rauch mehr sichtbar ist. Anschliessend nochmals während 5 Minuten aufheizen. Probe abkühlen lassen.

Im Muffelofen bei 460°C während 1 Stunde veraschen. Asche abkühlen lassen.

20 Natriumhydroxid-Plätzchen (ca. 4 g) (7) zugeben. Auf elektrischem Brenner (C) schmelzen und anschliessend auf einem Bunsenbrenner bis zur Rotglut erhitzen. Die Schmelze abkühlen lassen, mit Wasser (1) versetzen und zur Auflösung über Nacht stehen lassen. Die Aufschlusslösung quantitativ in einen 200 mL Messkolben spülen, welcher 25 mL Citronensäure (3) enthält. Die Lösung mit Wasser (1) auf 200 mL verdünnen und durch Faltenfilter (J) filtrieren.

Kalibrierung:

Ca. 50 mL Kalibrierlösung (8) in ein Messgefäss geben und mit gleichbleibender Geschwindigkeit (E) rühren (Rührer nach der Messung ausschalten). Die Kalibrierlösungen (8) messen und die Messwerte, welche nach einer Messzeit von ca. 4 Minuten stabil bleiben, ablesen.

Die Probenlösungen anschliessend in Serien zu 10 Lösungen messen. Nach jeder Serie die Kalibrierlösungen (8) erneut messen.

3. Berechnung

Aus den acht Wertepaaren der Kalibrierlösungen, den dekadischen Logarithmen (log -1.301, -1.000, -0.699, -0.301, 0.000, 0.301, 0.699 und 1.000) der Fluoridgehalte und den Mittelwerten der Messwerte, lässt sich eine Bezugsfunktion berechnen. Anschliessend aus den Messwerten der Probelösungen auf die Fluoridgehalte (Werte entlogarithmieren) umrechnen.

$$\mu\text{g F / g} = \frac{c \cdot 200}{0.5} = \text{mg F / kg}$$

- c: $\mu\text{g F / mL}$ Probelösung
 200: Probelösung-Gesamtvolumen in mL
 0.5: Einwaage der Bodenprobe in g

4. Resultateangaben

mg F / kg lufttrockenen Boden; keine Dezimale

5. Bemerkungen

Die Kalibrierlösungen sind in Polyethylenflaschen im Kühlschrank 4 Wochen haltbar.

Die Probelösungen sind im Kühlschrank 1 Woche haltbar.

Der pH-Wert der Lösungen muss zwischen 5 und 6.5 liegen.

Während der Messung ist auf eine konstante Temperatur der Lösungen zu achten.

Erfolgt die Messung von Hand, werden die mV-Werte nach ca. 4 Min. abgelesen.

Falls die Messung automatisiert ist, werden z. B. folgende Metrohm Geräte benötigt:

- Steuergerät (Control Unit) 657
- Netzverteiler E 550
- pH / Ion Meter 692
- WISA-Pumpe Modell 300
- Probenwechsler 624.0030, Probenbecher Ø 65mm, h 110mm
- Toshiba-Rechner T 1200 XE
- Software für PC Vesuv 2.0 (Metrohm)

6. Literatur

4. Instruction manual for fluoride electrode, model 94-09, Orion Research Inc., Cambridge, Mass (1977).
5. A.L. page et al. (ed) 1982: Methods of soil analysis, Part 2, American Society of Agronomy Inc., USA, Seite 462.

7. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1.0 (2001)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (2021)	Elektronische Publikation mit geändertem Layout		

Impressum

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