

Bestimmung des Gesamtkalkgehaltes (CaCO_3) in Bodenproben

Version 3.1 (2020)

Code der Referenzmethode	CaCO_3		Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland	x
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)	x
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen	x
	Standortcharakterisierung		x
	Schadstoffbeurteilung		x
	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 (GRUD).		
Zulassungskriterien für Labors	Die Grenzen des Ringversuches PEP (WEPAL) werden eingehalten. Jährlich wird eine aktuelle Liste der für den ökologischen Leistungsnachweis zugelassenen und für Bodenuntersuchungen zur Düngeberatung empfohlenen Labors auf den Internetseiten von Agroscope und BLW publiziert.		
Analysenprogramm	Probennahme	AF-PN, OW-PN	
	Probenaufbereitung	AF-OW-PN	
	Aufschluss	-	
	Messung	CaCO_3	

Konzentrations- / Messbereich	Untere Grenze: 0.3% CaCO_3
Angabe der Ergebnisse	% CaCO_3 ; eine Dezimalstelle Werte kleiner als 0.3 % werden als 0 % angegeben.
Äquivalente Methoden	In der Referenzmethode wird die Scheiblerapparatur benutzt. Die Apparatur nach Passon kann genauso benutzt werden. ISO 10'693 Soil quality- Determination of carbonate content- Volumetric method DIN 18'129 Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Kalkgehaltsbestimmung
Sicherheit / Umwelt	Keine besonderen Massnahmen



Bestimmung des Gesamtkalkgehaltes (CaCO_3) in Bodenproben

1. Prinzip

Unter dem Gesamtgehalt von Kalk in Böden versteht man die Menge Karbonat, die sich mit Salzsäure zu Kohlendioxidgas umsetzt.

Übergiesst man kalkhaltigen Boden mit Salzsäure, so entweicht Kohlendioxidgas nach der Gleichung:



Das Volumen des entwickelten Gases ist dem Karbonatgehalt proportional.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Petrischale.
- (B) Polylöffel und Trichter.
- (C) Probeflaschen.
- (D) Waage (0.1 g Teilung).
- (E) Scheibler-Apparat, vorbereitet. Säuleneinteilung: kalibriert bei 20°C. Eine CuSO_4 -Lösung bietet eine gute Ablesbarkeit und wird deswegen vorgeschlagen. Es werden etwa 20 g CuSO_4 in 1 L H_2O (1) gelöst.

Reagenzien

- (1) Demineralisiertes Wasser (H_2O , Leitfähigkeit < 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$).
- (2) Salzsäure 1:1: 1 Teil Salzsäure rein (HCl 37 %, $M = 36.46 \text{ g/mol}$) mit 1 Teil H_2O (1) mischen.

Arbeitsvorschrift

Vorprobe

Es wird in eine Petrischale (A) wenig Salzsäure (2) gegeben und darauf eine kleine Menge aufbereiteten Boden (Methoden AF-PA, OW-PA) gestreut. Braust die Probe auf, so ist Karbonat vorhanden (+), ist keine Reaktion feststellbar, so ist die Vorprobe negativ (-).

Gerätevorbereitung

Das Gerät muss jeden Messtag zu Beginn der Messungen mit einer kalkhaltigen Probe „eingefahren“ werden, damit sich die Grenzschicht Wasser/Gas sättigen kann.

Kalkmessung mit Scheiblerapparatur

Bei stark aufbrausenden Proben wägt man 0.4 g, andernfalls 4.0 g getrocknete Feinerde in die Probeflasche (C) ein. Jetzt wird am Scheibler-Apparat (E) das Flüssigkeitsniveau auf 0 gestellt. Man füllt das leere Säuregefäß mit Salzsäure 1:1 (2) auf. Eventuell überlaufende Säure sorgfältig mit H_2O (1) wegwaschen. Das Säuregefäß wird in das Probeglas eingeführt, luftdicht verschlossen und das System mit dem Hahn gegen aussen abgeschlossen. Erst jetzt darf die Salzsäure (2) in die Probeflasche entleert werden. Das entstehende Kohlendioxidgas drückt die Niveauflüssigkeit hinunter. Die Probe wird zur guten Durchmischung sanft geschwenkt. Durch Verschieben des Reguliergefäßes wird das Flüssigkeitsniveau periodisch ausgeglichen. Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn während mindestens 5 Minuten keine Veränderung mehr eintritt. Die Reaktionszeit dauert insgesamt etwa 20 Minuten.

An der Skala liest man die Kohlendioxidmenge in cm^3 ab. Jetzt wird das System geöffnet, das Salzsäuregefäß aus der Probeflasche gedreht, im H_2O (1) gereinigt und die Niveauflüssigkeit wieder auf Null gestellt. Der Apparat ist für die nächste Probe bereit.

3. Berechnung

Berechnungselemente

n = Stoffmenge (mol) $1 \text{ mol} = 100 \text{ g CaCO}_3$
 p = Druck (hPa) $1013 \text{ hPa} = 760 \text{ Torr}$ (s. Bemerkungen)
 V = Volumen (cm^3) Entwickeltes Gasvolumen (CO_2)
 T = Temperatur (K) $T(\text{K}) = 273 + \vartheta(^{\circ}\text{C})$
 E = Einwaage (g)

Nach dem idealen Gasgesetz gilt:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}, \text{ wobei die Gaskonstante } R = 8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ resp. } R = 83144 \text{ hPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Mit der Molmasse von $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g/mol}$ erhält man aus dem entwickelten Gasvolumen V die in der Probe vorhandene Masse an Kalk:

$$\text{Kalk (g)} = \frac{p \cdot V}{831.4 \cdot T}$$

Bezogen auf die Probe ist der Kalkgehalt in % = $\text{Kalk (g)} / \text{Einwaage(g)} \cdot 100$

$$\text{CaCO}_3 \% = \frac{p \cdot V}{831.4 \cdot T \cdot E} \cdot 100 \quad [p \text{ in hPa; } V \text{ in cm}^3; E \text{ in g}]$$

$$\text{Bei } 980 \text{ hPa und } 23^{\circ}\text{C gilt: } \% \text{ CaCO}_3 = 0.400 \cdot \frac{V}{E}$$

4. Resultatangabe

% CaCO_3 ; eine Dezimalstelle.

Werte kleiner als 0.3 % werden als 0 % angegeben.

5. Bemerkungen

Druck

Der tatsächliche Druck wird verwendet und nicht der in der Meteorologie häufig verwendete auf Meereshöhe umgerechnete Druck (QNH).

Fehlerabschätzung

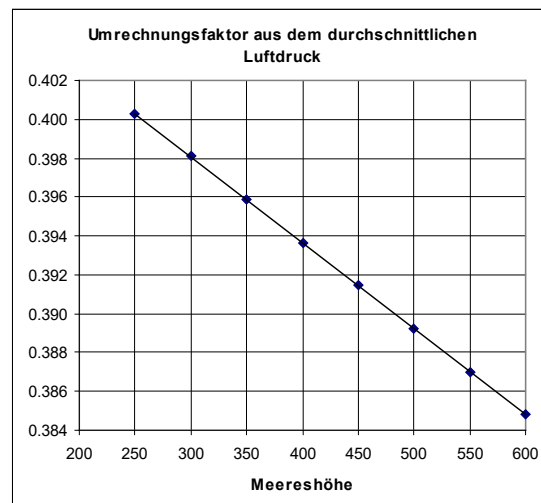
Eine Druckerhöhung um 10 hPa erhöht den Umrechnungsfaktor (0.400) um 1% (0.004). Eine Temperaturerhöhung um 3°C erniedrigt den Umrechnungsfaktor (0.400) um 1% (0.004).

Näherungsverfahren für die Routine

Betrachtet man die realistische Streuung der Messung, das nicht-ideale Verhalten der Gase, die grobe Annäherung, dass das entwickelte Gasvolumen nach der HCl-Zugabe einzig auf CO₂ aus Kalk beruht, dann genügt die Verwendung des Umrechnungsfaktors aus der Grafik den Anforderungen an die Genauigkeit.

Einwaage

Fehlt die Erfahrung bei der Interpretation der Vorprobe, wird empfohlen nur 0.4 g einzuwiegen, wenn die Probe sehr stark aufbraust und jeweils 1 g einzuwiegen, wenn die Probe schwach bis mittelstark aufbraust.



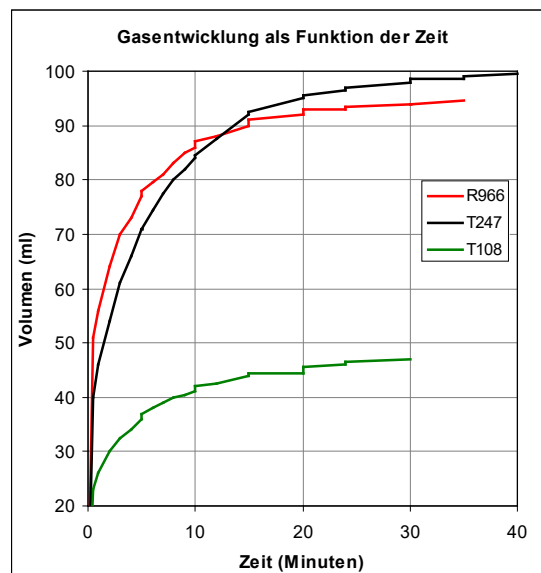
Quelle: MeteoSchweiz, Jahresdurchschnitte an verschiedenen Stationen

6. Validierung

Reaktionsdauer:

Mit den 15 Bodenproben der Validierung betrug die Reaktionszeit 20-30 Minuten. Die Abbildung zeigt für 3 Proben die Gasentwicklung als Funktion der Zeit, wenn alle 5 Minuten geschüttelt wurde. Der Kurvenverlauf war weitgehend gleich, auch wenn gar nicht oder aber häufiger geschüttelt wurde. Insbesondere wurde die Erreichung des Gleichgewichts durch häufiges Schütteln nicht signifikant beschleunigt.

Jedes Schütteln im Abstand von 5 Minuten lieferte bis zur Erreichung des Gleichgewichts - fast unabhängig vom Gasvolumen - Zunahmen von nur 0.5 - 1 ml. Diese kleinen, scheinbar unbedeutenden Änderungen dürfen auch bei grossen Volumina nicht als alleiniges Abbruchkriterium verwendet werden, sonst können die Resultate viel zu klein sein.



Die Vollständigkeit der Reaktion als Funktion der Zeit¹

Minuten	5	10	15	20	25
Vollständigkeit	77%	89%	94%	97%	99%
Standard Abw.	9%	5%	4%	1%	1%

¹ 15 Proben, davon 4 mit 2 verschiedenen Einwaagen

Arbeitsbereich / Gültigkeitsbereich

Bei korrekter Einwaage kann der ganze Bereich von 0-100% Kalk abgedeckt werden.

Bestimmungsgrenze

Aufgrund der mässigen Spezifität - siehe unten - gelten Bestimmungen <0.3% als 0%

Präzision

Theoretische Präzision: Das Gasvolumen kann auf ca. 0.5 ml genau abgelesen werden. Dies entspricht bei 4 g Einwaage einem Kalkgehalt von 0.2%, bei 0.4 g Einwaage 2%.

Weil bei mittleren Kalkgehalten mit 0.4 g Einwaage eine relativ grosse prozentuale Messunsicherheit resultiert (z.B. 20% relativer Fehler bei einem Kalkgehalt von 10%) wird hier eine Einwaage von 1 g empfohlen. (Verwendet man bei diesen Proben 4 g Einwaage, bewirkt die schnelle Gasentwicklung einen Überdruck, der erhöhte Ansprüche an die Dichtheit des Systems stellt.)

Präzision: Die 10fach-Bestimmung unter identischen Bedingungen an 3 Proben zeigt, dass die praktisch erreichbare Präzision ungefähr den theoretischen Erwartungen entspricht:

Kalkgehalt (%)	0.7	9.4 ¹	79
Einwaage (g)	4	4	1
Standardabweichung (% Kalk)	0.1	0.2	0.6
Variationskoeffizient	-	2%	6%

¹ Kalkbestimmung an derselben Probe mit verschiedenen Einwaagen

Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit wurde einerseits durch 5fach-Bestimmungen an 12 Proben an verschiedenen Tagen charakterisiert, andererseits durch die Resultate der Ringanalysen, bei denen die Mittelwerte von Mehrfachbestimmungen von verschiedenen Labors beurteilt werden.

Durchschnittliche Standardabweichung (tiefe Kalkgehalte) resp. Variationskoeffizienten (grosse Kalkgehalte) bei der Bestimmung von CaCO ₃							
Validierung ART 2006				Ringanalysen 2003-06			
Kalkgehalt	Std. Abw. % Kalkgehalt	VK	Anzahl	Kalkgehalt	Std. Abw. % Kalkgehalt	VK	Anzahl
0.3-10%	0.2 ±0.1		7	0.3-5%	0.3 ±0.1		20
>2%		4% ±2%	10	>1%		12% ±2%	19

Wie erwartet, ist die Streuung zwischen den Labors deutlich grösser als innerhalb eines Labors. Möglicherweise führte die bisherige Angabe in der Referenzmethode, dass die Reaktion 5-10 Minuten dauert, zu unterschiedlichen Beurteilungen des Abschlusses der Reaktion.

Richtigkeit / Analytierte Spezies / Interferenz

Diese Methode ist eine Konventionsmethode, die das Pufferungsvermögen des Bodens gegenüber Säuren charakterisiert. Die Angabe als „% CaCO₃“ ist anschaulich, aber inhärent falsch, da alle Karbonate, insbesondere auch MgCO₃, erfasst werden. In realen Böden kann die „Richtigkeit“ nicht geprüft werden.

Auch garantiert kalkfreie Proben können eine kleine Gasfreisetzung produzieren, z.B. gibt die Kalkbestimmung bei der sicher kalkfreien Probe P1866 (13% Humus und pH 4.7) ein Resultat von 0.1%. Die instrumentelle Richtigkeit kann mit reinem Kalk überprüft werden. Anlässlich der Validierung an der ART wurde mit dem Umrechnungsfaktor aus der Grafik (siehe Kapitel Bemerkungen) ein Gehalt von 100% ±1% (N=5) gefunden. Berücksichtigt man den tatsächlichen Druck und Temperatur, ist das Resultat 99% ±1%.

Robustheit

Kalkbestimmungen mit verschiedenen Einwaagen geben innerhalb der erwarteten Präzision und Reproduzierbarkeit gleiche Resultate: Bei 4 Proben lag die relative Differenz zwischen den Resultaten mit grosser und kleiner Einwaage im Bereich $\pm 4\%$.

7. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1 (1995)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (1996)			
Version 2.0 (1997)	Überarbeitung Methode		
Version 3.0 (2007)	Überarbeitung Methode	Änderung der Arbeitsvorschrift sowie des Kapitels 3 (Berechnungen) und Ergänzung der Validierung	
Version 3.1 (2020)	editorisch	Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	

Impressum

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