

NH₄-N-Bestimmung im 0.01 M Calciumchlorid-extrakt (1:4)

Version 2.1 (2020)

Code der Referenzmethode	NM-NH ₄		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		
	Pflanzenkohle		
	Forschungsmethoden		
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen	Messung von Nährstoffgehalten für Düngeberatung laut den Grundlagen für die Düngung landwirtschaftlicher Kulturen in der Schweiz (GRUD).		
Zulassungskriterien für Labors	-		
Analysenprogramm	Probennahme	NM-PN	
	Probenaufbereitung	NM-PA	
	Aufschluss	NM-Ex	
	Messung	NM-NO ₃ , NM-NH ₄ , NM-N, Smin	

Konzentrations- / Messbereich	0.12 – 3.6 mg NH ₄ -N/ kg trockene Feinerde Kalibrationsstandards von 0.03 – 0.9 mg NH ₄ -N /L für Bodenanalysen
Angabe der Ergebnisse	mg NH ₄ -N/l Bodenextrakt; 2 Dezimalstellen. mg NH ₄ -N/kg Boden-TS; eine Dezimalstelle. Werte die kleiner als 0.2 mg NH ₄ -N/kg Boden-TS sind, werden als "<0.2" angegeben.
Äquivalente Methoden	Statt manueller Photometrieanalyse kann auch ein automatisches Verfahren mittels segmentierter Durchflussanalytik benutzt werden, wie beispielsweise beschrieben in DIN ISO 14'256-2 Teil 2 (Bodenbeschaffenheit, Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Ammonium in feldfrischen Böden nach Extraktion mit Kaliumchloridlösung. Bei Verwendung von internationalen Standards müssen die Standards an die Schweizer Extraktionsmethode angepasst werden.
Sicherheit / Umwelt	Keine besonderen Massnahmen



1. Prinzip

Fotometrische Bestimmung des Ammoniums in $N_{\min}$ -Bodenextrakten.

Durch Einwirkung von Hypochlorit-Ionen auf Ammonium (in wässriger Lösung), entstehen Chloramine. Diese bilden im alkalischen Bereich mit Phenol in Anwesenheit eines Katalysators, tief blau gefärbte Indophenole Berthelot'sche Reaktion). Als aktive Chlorverbindung dient das Natriumsalz der Dichlorsäure. Die Reaktion wird durch Natriumpentacyanonitrosylferrat (Natrium-Nitroprussiat) katalysiert.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte

- (A) Div. Pipetten, Bechergläser, Messkolben, Trichter, etc.
- (B) Präzisionswaage (0.01 g Teilung)
- (C) Analysenwaage (0.0001 g Teilung)
- (D) pH-Meter
- (E) Stoppuhr
- (F) Pipettier-System
- (G) Trockenschrank
- (H) Fotometer mit Quarz-Durchfluss-, bzw. Referenzküvette, 1 cm

Reagenzien

- (1) Demineralisiertes Wasser (H_2O , Leitfähigkeit $< 5 \mu S/cm$)
- (2) Calciumchlorid-Lösung 0.1 M $CaCl_2$:
1.47 g (B) Calciumchlorid ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $M = 147.02 \text{ g/mol}$) in 100 ml H_2O (1) auflösen (A). Diese Lösung dient zum Salzausgleich der Kalibrierlösung.
- (3) EDTA-Lösung pH 7:
6.0 g (B) EDTA bzw. Titriplex III ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, $M = 372.24 \text{ g/mol}$) in ca. 80 ml H_2O (1) auflösen (A). pH-Wert mittels NaOH (7) auf pH 7 einstellen und mit H_2O (1) auf 100 ml (B, C) verdünnen.
- (4) Phenol-Nitroprussiat-Lösung:
14.0 g (B) Phenol (C_6H_5OH , $M = 94.11 \text{ g/mol}$) und 0.068 g (C) Nitroprussiat-Natriumsalz ($C_5FeN_6Na_2O \cdot 2H_2O$, $M = 297.95 \text{ g/mol}$), in ca. 180 ml H_2O (1) auflösen, dann mit H_2O (1) auf 200 ml (A) verdünnen.
Anmerkung: Diese Lösung ist in dunkler Flasche höchstens 1 Woche haltbar (Kühlschrank).
- (5) Natronlauge 5 N NaOH:
20.0 g (B) Natriumhydroxid-Plättchen (NaOH, $M = 40.00$) in H_2O (1) auflösen und abkühlen lassen. Dann mit H_2O (1) auf 100 ml (A) verdünnen.
- (6) Hypochlorit-Pufferlösung:
14 ml Natronlauge 5 N, (5) mit ca. 50 ml H_2O (1) verdünnen. 25.11 g (B) Di-Natriumhydrogenphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $M = 358.14 \text{ g/mol}$) zugeben und auflösen. 1.16 g (B) Dichlorisocyanursäure Natriumsalz ($C_3Cl_2N_3NaO_3$, $M = 255.98 \text{ g/mol}$) zugeben und ebenfalls auflösen. pH-Wert wenn nötig auf 11.8 stellen, dann mit H_2O (1) auf 200 ml (A) verdünnen.
Anmerkung: Diese Lösung stets kurz vor Gebrauch herstellen.
- (7) Standardlösungen:
 - (7a) Ammonium-Stammlösung (1 g NH_4-N/l):
2.3587 g (C) Ammoniumsulfat ($(NH_4)_2SO_4$, $M = 132.14$) in H_2O (1) auflösen und auf 500 ml verdünnen.
 - (7b) Ammonium-Standardlösung (100 mg NH_4-N/l):
20 ml Ammonium-Stammlösung (7a) in 200 ml Messkolben (A) mit H_2O (1) auffüllen.

- (8) Kalibrierlösungen:
- (8a) 0.3 ml Standardlösung (7b) + 4 ml 0.1 M CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 100 ml auffüllen = 0.3 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
 - (8b) 0.6 ml Standardlösung (7b) + 4 ml 0.1 M CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 100 ml auffüllen = 0.6 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
 - (8c) 1.2 ml Standardlösung (7b) + 4 ml 0.1 M CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 100 ml auffüllen = 1.2 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
 - (8d) 2.4 ml Standardlösung (7b) + 4 ml 0.1 M CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 100 ml auffüllen = 2.4 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
 - (8e) 4.8 ml Standardlösung (7b) + 4 ml 0.1 M CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 100 ml auffüllen = 4.8 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
 - (8f) 6.0 ml Standardlösung (7b) + 4 ml 0.1 M CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 100 ml auffüllen = 6.0 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
 - (8g) 9.0 ml Standardlösung (7b) + 4 ml 0.1 M CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 100 ml auffüllen = 9.0 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
- Kalibrationsblindwert: 4 ml 0.1 CaCl_2 (2) mit H_2O (1) auf 100 ml auffüllen

Arbeitsvorschrift

Behandlung der Kalibrierlösungen

Je 2.5 ml (A) Kalibrierlösung (8)) in 25 ml Messkolben (A) pipettieren und 1 ml EDTA-Lösung (3) zugeben. Gut mischen und genau 1 Minute (E) stehen lassen. Diese Zeit genau einhalten, da sonst mit Ammoniumverlusten gerechnet werden muss. Anschliessend je 2 ml Phenol-Nitroprussiat-Lösung (4) und 4 ml Hypochlorit-Pufferlösung (6) zugeben (F) und sofort mit H_2O (1) zur Marke verdünnen. Lösungen nun während 30 Minuten in den Trockenschrank (G) bei 40°C stellen. Dann Lösungen während 60 Minuten im Dunkeln auf Raumtemperatur abkühlen lassen und Extinktionswerte in 1 cm-Küvette (H) bei 628 nm messen. Besonders stabile Extinktionswerte werden dann erhalten, wenn alle Lösungen gegen H_2O (1) im Referenzstrahl gemessen werden.

Behandlung der Bodenextrakte

Je 10 ml Bodenextrakt (Methode NM-Ex) in 25 ml Messkolben (A) pipettieren und 1 ml EDTA-Lösung (3) zugeben. Gut mischen und genau 1 Minute (E) stehen lassen. Diese Zeit genau einhalten, da sonst mit Ammoniumverlusten gerechnet werden muss. Anschliessend je 2 ml Phenol-Nitroprussiat-Lösung (4) und 4 ml Hypochlorit-Pufferlösung (6) zugeben (F) und sofort mit H_2O (1) zur Marke verdünnen. Lösungen nun während 30 Minuten in den Trockenschrank (G) bei 40°C stellen. Dann Lösungen während 60 Minuten im Dunkeln auf Raumtemperatur abkühlen lassen und Extinktionswerte in 1 cm-Küvette (H) bei 628 nm messen. Besonders stabile Extinktionswerte werden dann erhalten, wenn alle Lösungen gegen H_2O (1) im Referenzstrahl gemessen werden.

Für die Ammonium-Bestimmung in Bodenextrakten höchstens 10 ml CaCl_2 -Extrakt verwenden. Werden weniger als 10 ml Extrakt benötigt, muss die Salzkonzentration mit der Extraktionslösung (0.01 M CaCl_2 ; Methode NM-Ex) ergänzt werden.

3. Berechnung

Aus den absoluten Extinktionswerten (d.h. Extinktionswerte der Kalibrierlösung minus Extinktionswert der Blindlösung) und den entsprechenden Ammonium-Gehalten lässt sich mittels linearer Regression eine Kalibriergerade berechnen: 0.03, 0.06, 0.12, 0.24, 0.48, 0.60, 0.90 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$.

Die absoluten Extinktionswerte der Bodenextrakte werden wie folgt berechnet:

Extinktionswerte der Bodenextrakte minus Extinktionswert der Blindlösung.

Die absoluten Extinktionswerte entsprechen den Ammonium-Konzentrationen der aliquoten Teile Bodenextrakt.

Berechnungselemente

- a = mg NH₄-N/l Bodenextraktlösung aufgrund der Kalibrierkurve
- b = Mengenfaktor: 600 ml Extrakt entsprechen 150 g Boden
1000 ml Extrakt entsprechen 250 g Boden
- Gesucht Gehalt pro g Boden: $b = \frac{1}{250}$
- c = Gewichtsfaktor g/kg Boden
Berechneter Gehalt: mg NH₄-N/g Boden
Gesuchter Gehalt: mg NH₄-N/kg Boden: c = 1000
- d = Faktor der prozentualen TS-Angabe d = 100
- e = % TS der feldfeuchten Bodenprobe

Berechnung

$$\text{mg NH}_4\text{-N/kg Boden-TS} = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot d}{e} = \frac{a \cdot 1 \cdot 1000 \cdot 100}{250 \cdot e} = \frac{a \cdot 400}{e}$$

Für die Berechnung von mg NH₄-N pro kg Boden-TS in kg N_{min} pro ha siehe Methode NM-N.

4. Resultatangabe

mg NH₄-N/l Bodenextrakt; 2 Dezimalstellen.
mg NH₄-N/kg Boden-TS; eine Dezimalstelle.

Werte die kleiner als 0.2 mg NH₄-N/kg Boden-TS sind, werden als "<0.2" angegeben.

5. Bemerkungen

Alle für diese Bestimmungen verwendeten Glaswaren werden mit ca. 5% HNO₃ gereinigt und mit H₂O (1) gespült, um Kontaminationen auszuschliessen.

6. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1 (1995)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (1996)			
Version 2.0 (1997)	Korrektur Methode		
Version 2.1 (2020)	editorisch	Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	

Impressum

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