

Austauschbare H⁺-Ionen für potentielle Kationenaustauschkapazität und Basensättigung

Version 2.0 (2020)

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

Konzentrations- / Messbereich	
Angabe der Ergebnisse	cmol H ⁺ / kg trockenen Boden; eine Dezimalstelle
Äquivalente Methoden	Diese Methode entspricht KUK2-Ex, jedoch ohne deren Einschränkung betreffend pH-Wert der Böden. Die Resultate von KAK unterscheiden sich nicht wesentlich von jenen von KUK1, die für Böden mit pH<5.9 empfohlen wurde, wenn KUK1-Ex mit genügend Überschuss an saurer Tauscherlösung (d.h. mit reduzierter Einwaage) durchgeführt wird.
Sicherheit / Umwelt	Barium ist ein sehr toxisches Element, wenn es eingenommen wird. Es ist ebenfalls schädlich für die Umwelt und muss adäquat entsorgt werden.



Austauschbare H⁺-Ionen für potentielle Kationenaustauschkapazität und Basensättigung

1. Prinzip

Zur Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität werden die Bodenproben mit einer auf pH 8.1 gepufferten 0.1 M Bariumchlorid-Lösung behandelt und filtriert (siehe Methode KAK-Ex). Mittels Titration werden die ausgetauschten Wasserstoffionen H⁺ bestimmt.

Der Puffer, 0.03 M Triethanolamin, liegt in der Austauschlösung zu etwa 60% in der deprotonierten Form vor. Beim Austausch (KAK-Ex) protonieren die freigesetzten Wasserstoffionen das Triethanolamin. Mittels Titration wird der verbleibende Anteil an nicht protoniertem Triethanolamin bestimmt. Aus der Differenz zu jenem in der Austauschlösung lässt sich die Menge an ausgetauschten Wasserstoffionen berechnen.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte:

- (A) 1000 ml Messkolben
- (B) Bechergläser 200-250 ml
- (C) 25 ml Vollpipetten
- (D) Messzylinder
- (E) Dosiergerät oder Bürette (0 bis 10 ml, Ablesegenauigkeit mindestens ± 0.02 ml)
- (F) pH-Meter, Ablesegenauigkeit ≤ 0.01 pH-Einheiten
- (G) Magnetrührer mit Rührstäbchen oder Titrationsautomat

Reagenzien:

- (1) Demineralisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit < 5 μS/cm)
- (2) Salzsäure-Lösung 1 M (Titrisol) (HCl, M=34.46 g/Mol)
- (3) Salzsäure-Lösung 0.05 M:
50 ml 1 M HCl (2) in 1000 ml Messkolben (A) pipettieren und mit H₂O (1) bis zur Marke auffüllen.

Arbeitsvorschrift:

25 ml Filtrat der Methode KAK-Ex in Becherglas (B) pipettieren (C), mit 50 ml H₂O (1) verdünnen (D) und mit 0.05 M HCl (3) bis zu pH = 5.0 titrieren (E,F,G).

Mindestens 2 Blindwert-Lösungen, die anlässlich der Extraktion (Methode KAK-Ex) gleich behandelt werden wie die Proben, werden ebenso titriert.

Anmerkungen:

- *Wichtig: Bei der Berechnung handelt es sich um die Differenz zweier grosser Zahlen, was besondere Vorsicht bedingt. Eine Ungenauigkeit von "nur" 0.1 ml in der Differenz zwischen Blindwert und Probe bewirkt bei 3 g Einwaage (bei Böden mit Corg ≥ 6%) einen Fehler von 1 cmol H⁺/kg. Deshalb muss die Austauschlösung für eine ganze Messserie - inklusive Blindwerte - vom gleichen Batch stammen.*
- *Steht ein Titrationsautomat mit einer Dosiergenauigkeit von 0.001 ml zur Verfügung, kann mit 0.1 M HCl titriert werden.*
- *Die experimentellen und berechneten Titrationskurven zeigen, dass der Endpunkt bei pH 5.0 liegt und hier die am besten reproduzierbaren Resultate erhalten werden. Die Wahl des Endpunkts ist - sofern bei pH ≤ 5.3 und innerhalb der Messserie identisch - wenig kritisch: Selbst bei pH 3.0 als Endpunkt waren die Resultate nicht signifikant verschieden von pH 5 (Abweichung 0.03 ± 0.25 cmol H⁺/kg, N=58).*

- Die Extrakte müssen zur Titration nur soweit verdünnt werden, wie für die Anordnung von Elektrode, Rührer und Bürette notwendig ist. (Bei einer effizienten Anordnung können 15 ml Wasser statt 50 ml genügen). Je grösser die Verdünnung ist, desto flacher wird der pH-Sprung und, damit sinkt die Präzision.

3. Berechnung

Berechnungselemente

- E = Einwaage (= 6 g oder 3 g)
- V_{ex} = Volumen der Extraktionslösung (= 150 ml)
- V_{tit} = Volumen (Aliquot) für die Titration (= 25 ml)
- C_{HCl} = Konzentration der Salzsäure in Mol/L (= 0.05 Mol/L)
- a = Verbrauch an HCl in ml für die Titration des Blindwerts (ca. 9 ml 0.05 M HCl)
- b = Verbrauch an HCl in ml für die Titration der Probe

Berechnung der H⁺-Konzentration in cmol H⁺ / kg

$$\text{cmol H}^+ / \text{kg Boden} = (a - b) [\text{ml}] \cdot V_{\text{ex}}/V_{\text{tit}} \cdot 1/E [\text{g}^{-1}] \cdot C_{\text{HCl}} [\text{Mol/L}] \cdot 100 [\text{cmol/Mol}]$$

Für V_{ex} = 150 ml, V_{tit} = 25 ml, C_{HCl} = 0.05 Mol/L gilt:

Mit E = 6 g cmol H⁺ / kg Boden = (a - b) · 5

Mit E = 3 g cmol H⁺ / kg Boden = (a - b) · 10

Mit E = 6 g und V_{ex} = 150 ml entspricht die Kapazität des Puffers (Triethanolamin) etwa 45 cmol H⁺ / kg Boden. Die Sättigung beginnt aber schon bei kleineren Gehalten: → Bei Resultaten >25 cmol H⁺ / kg Boden bei 6 g Einwaage (resp. 50 cmol H⁺ / kg Boden bei 3 g Einwaage) ist die Extraktion mit der halben Einwaage zu wiederholen.

4. Resultatangabe

cmol H⁺ / kg trockenen Boden; eine Dezimalstelle.

Anmerkung: Die Angabe in cmol H⁺ / kg Boden ("Hundertstel Mol pro kg Boden") gibt die gleichen Zahlenwerte die alte Angabe in meq H⁺ / 100 g Boden und entspricht den gültigen Normen.

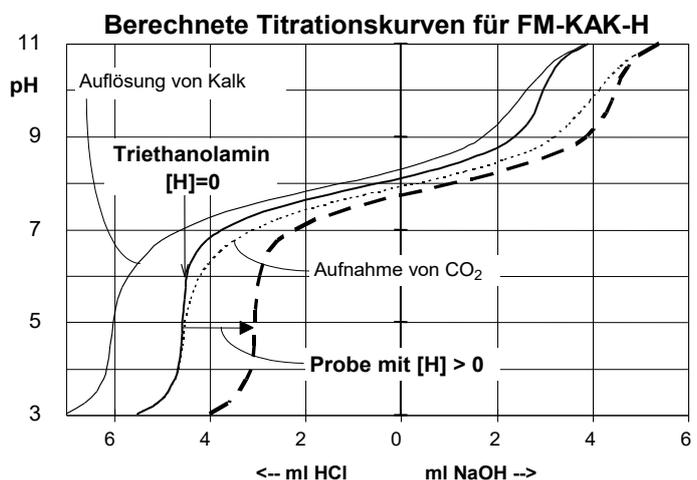
5. Bemerkungen

Zur Methode:

Die Methode KAK-H basiert auf der Methode KUK2-H, wurde aktualisiert und ergänzt durch Erklärungen zur Chemie der Titration sowie der Validierung.

Die Titrationskurven:

Die Abbildung zeigt die Titrationskurven von reinem Triethanolamin, einem Extrakt einer Probe mit austauschbarem H⁺ und einem Extrakt einer kalkhaltigen Probe. Die Kurven wurden für die Titration mit 0.1 M HCl (von „0“ nach links) respektive 0.1 M NaOH (von „0“ nach rechts) berechnet. Letztere werden nicht zur Durchführung der Analyse benötigt, sondern dienen zum Verständnis der Chemie der Titration (siehe Validierbericht).



Daraus kann auch ersehen werden, dass die Auflösung von Kalk zu negativen Resultaten für das austauschbare H^+ führen kann. In diesen Fällen ist $\{H^+\}$ in der Berechnung von KAK_{pot} nicht zu berücksichtigen und die Basensättigung beträgt 100%.

In Anwesenheit von gut löslichem Kalkflaum führt die Auflösung von Kalk zu schlecht reproduzierbaren Resultaten.

6. Validierung

Präzision

Die Lösungen von je 3 Extraktionen (KAK-Ex) wurden zusammengegeben. Dann wurde mit 10 Titrationen die Standardabweichung (S) und/oder der Variationskoeffizient (VK) bestimmt:

Element	tiefer Gehalt		mittlerer Gehalt			hoher Gehalt	
	cmol+/kg	S	cmol+/kg	S	VK	cmol+/kg	VK
{H ⁺ }	4.73	0.04	20.10	0.03	0.1 %	39.94	0.2 %

Reproduzierbarkeit

Bei 15 Proben gaben unabhängige Mehrfachbestimmungen (mindestens 5fach) folgende durchschnittlichen Standardabweichungen und Variationskoeffizienten:

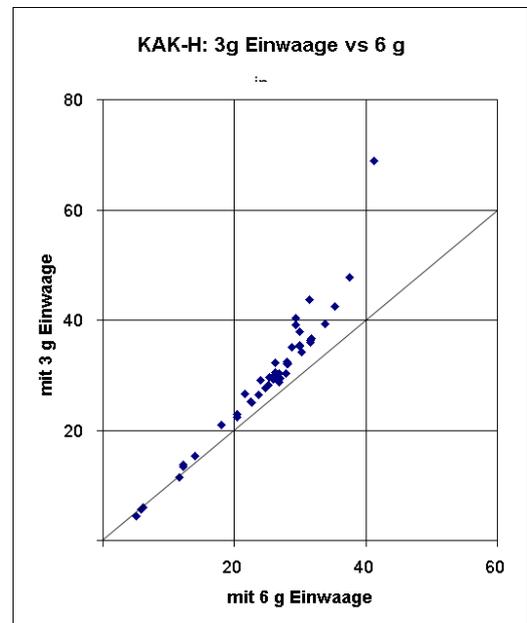
Element	Wert (tief)	Std. Abweichung	N	Wert (hoch)	Variationskoeff.	N
	cmol+/kg			cmol+/kg		
{H ⁺ }	< 6	0.2	7	≥ 6	3 %	8

Robustheit / Richtigkeit

Die nebenstehende Graphik zeigt das oben erwähnte Phänomen der Sättigung des Triethanolamins: KAK-H-Werte >45 cmol+/kg können mit 6 g Einwaage gar nicht erfasst werden und bereits ab 25 cmol+/kg ist mit unvollständiger Erfassung von $\{H^+\}$ zu rechnen.

Die ausführlichen Validierunterlagen geben weitere Informationen zu Robustheit und Richtigkeit der Methode und Details zu den obigen Tabellen. Sie können von der Redaktion angefordert werden.

Eine aktualisierte Zusammenfassung der Validierung ist ebenfalls erhältlich.



7. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1.0 (2005)	Erstellung Methode		
Version 2.0 (2020)	Status Methode Editorisch	Referenzmethode Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	Forschungsmethode

Impressum

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