Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität und Basensättigung

Version 2.0 (2020)

Code der Referenzmethode	KAK			**Mögliche Einsatzbereiche**
Einsatzbereich	**Düngeberatung**	Ackerkulturen und Grasland		x
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)		
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanen		
	Standortcharakterisierung			x
	Schadstoffbeurteilung			x
	Recyclingdünger		Kompost	
			Gärgut fest	
			Gärgut flüssig	
			Klärschlamm	
	Hofdünger		Mist	
			Gülle	
	Mineraldünger			
	Pflanzenkohle			
	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	Ca: 6 – 75 $cmol^+/kg$ Boden Mg: 0.5 – 10 $cmol^+/kg$ Boden K: 0.1 – 1.3 $cmol^+/kg$ Boden Na: 0.03 – 0.3 $cmol^+/kg$ Boden
Angabe der Ergebnisse	% Basensättigung; keine Dezimalstelle. KAK_{pot} und die einzelnen Elemente: eine Dezimalstelle wenn <20 $cmol^+/kg$, sonst keine 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.

Agroscope gutes Essen, gesunde Umwelt

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Wirtschaft, Bildung und Forschung WBF
Agroscope

Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität und Basensättigung

1. Prinzip

Zur Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität werden die Bodenproben mit einer auf pH 8.1 gepufferten Bariumchlorid/Triethanolamin-Lösung extrahiert (Methode KAK-Ex). Im Filtrat werden die austauschbaren Kationen (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ und bei Bedarf Na^+) bestimmt.
KAK_{pot} ist die Summe der austauschbaren Ladungen von Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+, K^+ und evtl. Na^+ (T-Wert). Hierfür wird [H^+] nach der Methode KAK-H bestimmt. Aus dem Anteil an Alkali- und Erdalkali-Kationen (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ und Na^+ (S-Wert) , früher „Basen“ genannt, ergibt sich die **Basensättigung** (V-Wert = S-Wert / T-Wert), die 100 % beträgt, wenn keine austauschbaren H^+ vorhanden sind.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte:

(A) Atomabsorptionsspektrometer (AAS)
(B) Flammenphotometer oder Atomabsorptionsspektrometer im Emissions-Modus
(C) div. Messkolben (100, 500, 1000 ml)
(D) Vollpipetten 0.1 bis 20 ml
(E) Verdünnungsautomat (fakultativ)

Reagenzien:

(1) Demineralisiertes Wasser (H_2O, Leitfähigkeit <5 µS/cm)
(2) Salzsäure, HCl, 37%, rein.
(3) 0.2% Lanthanlösung in ca. 0.04 M HCl: 10 g $LaCl_3.7H_2O$ (Lanthanchlorid, puriss.) und 20 ml 37%-HCl (2) mit H_2O (1) auf 5 Liter auffüllen.
(4) 1 M $BaCl_2$ (244.3 g $BaCl_2.2H_2O$ mit H_2O (1) auf 5 Liter auffüllen)
(5) Austauschlösung: 0.1 M $BaCl_2$, 0.03 M Triethanolamin, 0.015 M HCl, pH 8.1 (siehe Methode KAK-Ex)
(6) Calcium-Standardlösung I (1 g Ca/L) 1000 ppm:
Inhalt einer Titrisol-Ampulle 1 g Ca/L in einen 1L-Messkolben (C) geben und mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.
(7) Calcium-Standardlösung II 100 ppm:
10 ml der Ca-Standardlösung I (6) in einem 100 ml Messkolben (C) mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.
(8) Ca-Kalibrierlösungen:

0 ppm Ca:	0 ml Ca-Standardlösung II (7)
1 ppm Ca:	1 ml Ca-Standardlösung II (7)
2 ppm Ca:	2 ml Ca-Standardlösung II (7)
4 ppm Ca:	4 ml Ca-Standardlösung II (7)
6 ppm Ca:	6 ml Ca-Standardlösung II (7)
8 ppm Ca:	8 ml Ca-Standardlösung II (7)
12 ppm Ca:	12 ml Ca-Standardlösung II (7)

Diese Volumina je in einem 100 ml Messkolben (C) mit Lanthanlösung (3) zur Marke auffüllen.

(9) Magnesium-Standardlösung I (1 g /L) 1000 ppm:
Inhalt einer Titrisol-Ampulle 1 g Mg/L in einen 1L-Messkolben (C) geben und mit H2O (1) zur Marke auffüllen.

(10) Magnesium-Standardlösung II 50 ppm:
5 ml der Mg-Standardlösung I (9) in einem 100 ml Messkolben (C) mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.

(11) Mg-Kalibrierlösungen:

0	ppm Mg:	0	ml Mg-Standardlösung II (10)
0.05	ppm Mg:	0.1	ml Mg-Standardlösung II (10)
0.125	ppm Mg:	0.25	ml Mg-Standardlösung II (10)
0.25	ppm Mg:	0.5	ml Mg-Standardlösung II (10)
0.5	ppm Mg:	1	ml Mg-Standardlösung II (10)
0.75	ppm Mg:	1.5	ml Mg-Standardlösung II (10)
1	ppm Mg:	2	ml Mg-Standardlösung II (10)

Diese Volumina je in einen 100 ml Messkolben (C) geben und mit Lanthanlösung (3) zur Marke auffüllen.

(12) Kalium-Standardlösung I (1 g K/L) 1000 ppm:
Inhalt einer Titrisol-Ampulle 1 g K/L in einen 1L-Messkolben (C) geben und mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.

(13) Kalium-Standardlösung II 100 ppm:
10 ml der Kalium-Standardlösung I (12) in einem 100 ml Messkolben (C) mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.

(14) K-Kalibrierlösungen:

0	ppm K: 0	ml K-Standardlösung II (13) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
2.5	ppm K: 2.5	ml K-Standardlösung II (13) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
5	ppm K: 5	ml K-Standardlösung II (13) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
7.5	ppm K: 7.5	ml K-Standardlösung II (13) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
10	ppm K: 10	ml K-Standardlösung II (13) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
20	ppm K: 20	ml K-Standardlösung II (13) + 9 ml 1 M $BaCl_2$

Diese Volumina je in einen 100 ml Messkolben (C) geben und mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.

(15) Natrium-Standardlösung I (1 g Na/L) 1000 ppm:
Inhalt einer Titrisol-Ampulle 1 g Na/L in einen 1L-Messkolben (C) geben und mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.

(16) Natrium-Standardlösung II 100 ppm:
10 ml der Na-Standardlösung I (15) in einem 100 ml Messkolben (C) mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.

(17) Na-Kalibrierlösungen:

0	ppm Na:	0	ml Na-Standardlösung II (16) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
0.25	ppm Na:	0.25	ml Na-Standardlösung II (16) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
0.5	ppm Na:	0.5	ml Na-Standardlösung II (16) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
1	ppm Na:	1	ml Na-Standardlösung II (16) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
2	ppm Na:	2	ml Na-Standardlösung II (16) + 9 ml 1 M $BaCl_2$
3	ppm Na:	3	ml Na-Standardlösung II (16) + 9 ml 1 M $BaCl_2$

Diese Volumina je in einem 100 ml Messkolben (C) mit H_2O (1) zur Marke auffüllen.

Arbeitsvorschrift:

Für die Bestimmung von Ca und Mg wird das Filtrat der Methode KAK-Ex 1:50 mit Lanthanlösung (3) verdünnt, 4 Stunden stehengelassen und dann atomspektrometrisch gemessen (A). Für die Bestimmung von K und Na wird das Filtrat unverdünnt gemessen (B).
Wird der Messbereich überschritten, muss stärker verdünnt werden, Ca und Mg mit Lanthanlösung (3), K und Na mit Austauschlösung (5).
Die Bestimmungen erfolgen mit einer mageren Flamme bei folgenden Geräteeinstellungen und Messbereichen:

Element	Gerät	Wellenlänge	Kalibrierlösungen	cmol+/kg Boden
Ca	Absorption (A)	422.7 nm	1- 12 ppm (8)	6- 75*
Mg	Absorption (A)	285.2 nm, Slit 0.2	0.05-1 ppm (11)	0.5- 10*
K	Emission (B)	769.9 nm, Brenner schief	2.5- 20 ppm (14)	0.1- 1.3
Na	Emission (B)	589.0 nm, Brenner schief	0.25- 3 ppm (17)	0.03- 0.3

**Verdünnung (1:50)*

Anmerkungen zur Arbeitsvorschrift:

- *Kann der AAS gekrümmte Kalibrationskurven nicht behandeln, müssen die Kalibrationsreihen verkürzt werden.*
- *Bei der Messung von Ca und Mg an frisch verdünnten Lösungen treten oft Ausreisser mit zu grossen Resultaten auf. Nach 4 Stunden Wartezeit wird diese Störung nicht mehr beobachtet.*
- *Bei der Bestimmung von K und Na erhöht das Barium der Austauschlösung die Empfindlichkeit des AAS um 80%. Deshalb muss Ba auch zu den Kalibrierlösungen gegeben werden. Die angegebene Menge entspricht 90% der Tauscherlösung, da ein Teil des Bariums durch den Austauschvorgang den Lösungen entzogen wird.*
- *Für die Bestimmung von K und Na verringert der schief gestellte Brenner die Krümmung der Kalibrationskurve durch die Reduktion der Empfindlichkeit. Aus demselben Grund wird K bei einer weniger empfindlichen Wellenlänge gemessen. (Vorsicht: Die Linearisierung der Kalibrationskurve durch Tieferstellen des Brenners bewirkt eine Vergrösserung von Matrixeffekten).*
- *Bei jeder Serie müssen auch die Blindwerte (siehe KAK-Ex) gemessen werden. Ausserdem ist - besonders bei Natrium - auf die Vermeidung von Kontaminationen zu achten.*
- *Mit einem automatischen Probengeber und einem Verdünnungsautomaten können Kontaminationen minimiert werden, indem die Verdünnungen direkt in die Probenröhrchen gemacht werden. Zur Durchmischung kann mit einem feinen Schlauch etwas Helium durch die Proben geblasen werden.*
- *Zur Reinigung werden die Probenröhrchen nur mit entmineralisertem Wasser gespült und umgekehrt auf ein Kleenex gestellt. (Die Konzentrationen der Messlösungen - besonders an Ca - sind viel kleiner als jene von Leitungswasser. Jegliches 'normales' Waschen bedeutet somit Kontamination.)*

3. Berechnung

Berechnung der Konzentration der Kationen in $cmol^+$ / kg Boden

Berechnungselemente

Einwaage	6 g, bzw. effektives Gewicht bei Böden mit >6% C_{org} oder >25 cmol H^+/kg,
Volumen	150 ml
Verdünnung	variabel
Messwert	ppm = mg/Liter Messwert = AAS-Messwert - Durchschnitt der Blindwerte.
Resultat [X]	Konzentration der Kationen in $cmol^+$ / kg Boden

Äquivalentgewichte

Ca^{2+}	20.04 $mg/mmol^+$
Mg^{2+}	12.15 $mg/mmol^+$
K^+	39.10 $mg/mmol^+$
Na+	22.99 $mg/mmol^+$

$$\frac{\text{mmol}+}{\text{g Boden}} = \text{Messwert (mg/L)} \cdot \text{Verdünnung} \cdot \frac{\text{Volumen (L)}}{\text{Einwaage (g)} \cdot \text{Äq-Gewicht (mg/mmol}+)}$$

$$[X]\,(\text{cmol}+/\text{kg Boden}) = \text{Messwert (mg/L)} \cdot \text{Verdünnung} \cdot \frac{\text{Volumen (L)} \cdot 1000\,(\text{g/kg}) \cdot 0.1\,(\text{cmol}+/\text{mmol}+)}{\text{Einwaage (g)} \cdot \text{Äq-Gewicht (mg/mmol}+)}$$

$$= \text{Messwert (mg/L)} \cdot \text{Verdünnung} \cdot 15 / (\text{Äq-Gewicht} \cdot \text{Einwaage})$$

3.2. Berechnung der potentiellen Kationenaustauschkapazität:

$KAK_{pot.}$ = T-Wert = $[Ca2^+]$ + $[Mg2^+]$ + $[K^+]$ + $[Na^+]$ + $[H^+]$ $cmol^+$ / kg Boden

Anmerkung: [H+] wird mit der Methode KAK-H bestimmt.

3.3. Berechnung der Basensättigung:

S-Wert = $[Ca^{2+}]$ + $[Mg^{2+}]$ + $[K^+]$ + $[Na^+]$ in $cmol^+$ / kg Boden
Basensättigung in % = V-Wert = 100 · S-Wert / T-Wert

4. Resultatangabe

% Basensättigung; keine Dezimalstelle.
KAK_{pot} und die einzelnen [X]: eine Dezimalstelle wenn <20 $cmol^+$/kg, sonst keine Dezimalstelle

Anmerkung
Die Angabe in cmol+ / kg Boden entspricht den SI-Normen und bedeutet "Hundertstel Mol positive Ladung pro kg Boden". Die Zahlenwerte sind gleich wie bei der Angabe in meq / 100 g Boden. Die Einheiten meq, mäq, mval, sowie Normalität und die Angabe "/100g" entsprechen nicht mehr den gültigen Normen.

5. Bemerkungen

Vergleich von KAK mit KUK2

Die Fällung von Barium (Methode KUK2) war für die frühere komplexometrische Bestimmung von Ca und Mg nötig. Bei der Atomabsorptionsspektroskopie stört Barium nicht, wodurch der Grund für diesen aufwändigen Arbeitsschritt hinfällig wurde.
Bei der Fällung von Barium gemäss Methode KUK2 werden signifikante Mengen an Ca und K mitgefällt, weshalb die KAK-Resultate nicht identisch mit jenen von KUK2 sind. Diese Kopräzipitation ist recht gut reproduzierbar, was eine chemisch-analytische Umrechnung von KAK auf KUK2 erlaubt:

$KUK2_{pot.}$ = T-Wert ≈ $[Ca^{2+}]_{KAK}$*0.8 + $[Mg^{2+}]_{KAK}$ + $[K^+]_{KAK}$*0.56 + $[Na^+]_{KAK}$ + $[H^+]_{KAK}$ $cmol^+$ / kg Boden
Die exaktere Umrechnung für [Ca] ist $[Ca]_{KUK2} = 0.47 * (Ca_{KAK})^{1.122}$

Bei KAK-H werden Sättigungsphänomene bei der Bestimmung von $[H^+]$ explizit behandelt, jedoch nicht mit der analogen Methode KUK2-H. Deshalb sind $[H^+]_{KAK}$-Werten >25 $cmol^+$ / kg Boden grösser als die $[H^+]_{KUK2}$-Werte.

Vergleich mit anderen Methoden zur Bestimmung von KAK und Basensättigung

KUK1-Werte unterhalb der Sättigung unterscheiden sich nicht signifikant von den KAK-Werten:

$KUK1_{pot.}$ = T-Wert ≈ $[Ca^{2+}]_{KAK}$ + $[Mg^{2+}]_{KAK}$*1.17 + $[K^+]_{KAK}$ + $[Na^+]_{KAK}$ + $[H^+]_{KAK}$ $cmol^+$ / kg Boden

Bei KUK1 sind Sättigungsphänomene schon ab 15 (!) $cmol^+$/kg signifikant, weshalb für diesen Vergleich eine KUK1-Einwaage von 2-5 g (statt 20 g) verwendet wurde. (Bei KUK1 beträgt die Austauschkapazität der Tauscherlösung nur 30 $cmol^+$/kg bei 20 g Einwaage. Siehe „Weitere Bemerkungen“.)

Approximativ können auch Basensättigungs-Resultate der verschiedenen Methoden miteinander verglichen werden, siehe folgende Tabelle, wobei je Werte unterhalb der Sättigungsphänomene (d.h. wo nötig mit reduzierter Einwaage) verwendet wurden:

Tabelle: Umrechnung der Basensättigungen aus verschiedenen Methoden

KUK2	Entsprechende Werte gemäss Methode		
	KAK	KUK1 (mod.)	ISO 13536
0 %	0 %	0 %	0 %
10 %	15 %	21 %	17 %
20 %	30 %	38 %	34 %
30 %	40 %	51 %	48 %
40 %	50 %	62 %	60 %
50 %	60 %	71 %	72 %
60 %	70 %	78 %	82 %
70 %	80 %	85 %	92 %
80 %	85 %	91 %	100 %
90 %	90 %	96 %	
100 %	100 %	100 %	

Kontrolle der Zuverlässigkeit der AAS-Messungen

Zur Kontrolle des AAS empfiehlt es sich, in jeder Serie einige Proben mit Zusätzen ("Spikes") zu messen:

Ca, Mg: 2 ml Probe + 4 ml 100 ppm Ca (7) + 0.5 ml 50 ppm Mg (10) mit Lanthanlösung (3) auf 100 ml bringen (=Verdünnung 1:50)
K: Zu 20 ml Probe werden 0.200 ml 1000 ppm K (12) gegeben.
Na: Zu 20 ml Probe werden 0.050 ml 1000 ppm Na (15) gegeben.

Diese Proben sollten 25.0 ± 2 $cmol^+/kg$ mehr Ca, 2.67 ± 0.4 $cmol^+/kg$ mehr Mg, 0.64 ± 0.06 $cmol^+/kg$ mehr K und 0.27 ± 0.05 $cmol^+/kg$ mehr Na aufweisen als dieselben Proben ohne Addition, sonst sind die AAS-Parameter zu überprüfen.

6. Validierung

Präzision

Für jedes Element wurden für tiefe, mittlere und hohe Gehalte die Standardabweichung (S) und/oder der Variationskoeffizient (VK) bei einer 10fachen Messung bestimmt:

Element	tiefer Gehalt		mittlerer Gehalt			hoher Gehalt	
	$cmol^+/kg$	S	$cmol^+/kg$	S	VK	$cmol^+/kg$	VK
Ca	4.80	0.17	26.9	0.2	0.9 %	55.1	2.2 %
Mg	0.73	0.02	3.13	0.04	1.1 %	7.91	2.4 %
K	0.103	0.002	0.574	0.004	0.6 %	0.897	0.5 %
Na	0.040	0.001	0.194	0.001	0.7 %	0.303	0.5 %

Bei Ca und Mg handelt es sich um 10 Verdünnungen aus derselben Probe

Reproduzierbarkeit

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

Element	Bereich (tief) cmol⁺/kg	Std. Abweichung cmol⁺/kg	N	Bereich (hoch) cmol⁺/kg	Variationskoeff.	N
Ca	< 15	0.22	9	> 5	3 %	10
Mg	< 2	0.03	11	> 1	3 %	7
K	< 1	0.01	14	> 0.3	4 %	6
Na	< 0.2	0.005	14	> 0.1	4 %	4
KAK	< 20	0.3	7	> 9	3 %	15

Für die Basensättigung betrug die durchschnittliche Standardabweichung 0.8 %, N = 15

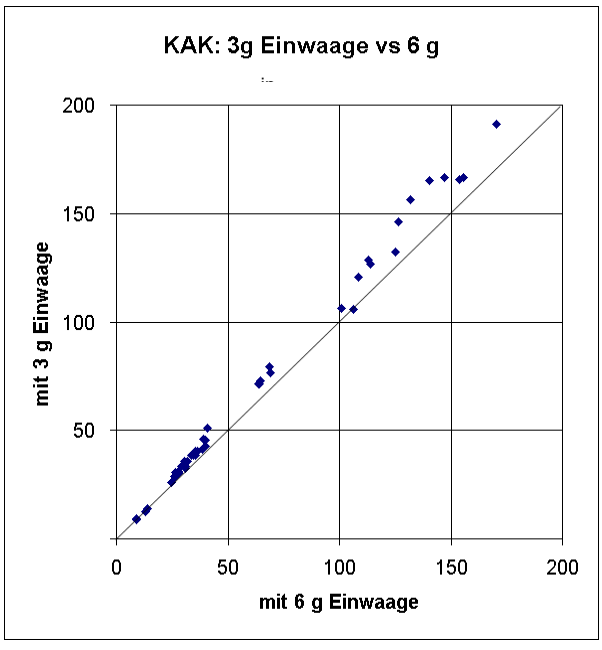
Wiederfindung von Spikes:

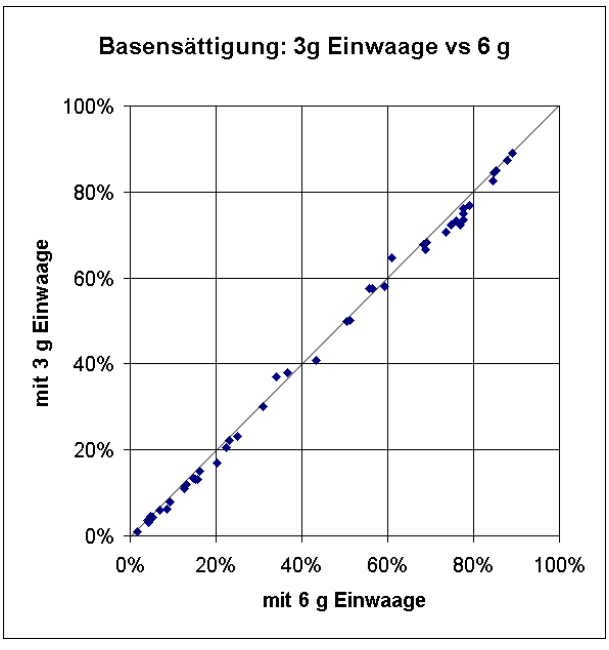
Ca: 98±3% (N=89), Mg: 100±3% (N=84), K: 98±4% (N=79), Na:100±7% (N=74)

Verkleinerung der Einwaage / Sättigungsphänomene

Die Halbierung der Einwaage gab durchschnittlich 9% höhere S-Werte, dank vollständigerem Ionenaustausch. Die Sättigung wird in der Praxis nicht erreicht, da die Barium-Konzentration einem KAK-Wert von 500 cmol⁺/kg entspricht. (Im Gegensatz dazu treten bei der Bestimmung von KAK-H schon ab 25 cmol⁺/kg deutliche chemische Sättigungsphänomene ein).

In der Praxis ergaben 47 Proben 10% höhere KAK-Werte bei Halbierung der Einwaage, was jedoch - überraschenderweise - kaum einen Einfluss auf die Basensättigungen hatte.





Zur Robustheit/Richtigkeit

Die ausführlichen Validierungsunterlagen geben Informationen zu Robustheit und Richtigkeit der Methode und Details zu den obigen Tabellen und Graphiken und zum Vergleich mit den Methoden KUK1, KUK2 und ISO 13536. Der Validierbericht kann der Redaktion angefordert werden.

Zu den Grenzen der Methode

Bei Böden mit > 30% Kalk und pH-Werten über 8.5 können wegen der Löslichkeit von Kalk und Magnesiumcarbonat keine sinnvolle Resultate mehr erhalten werden.

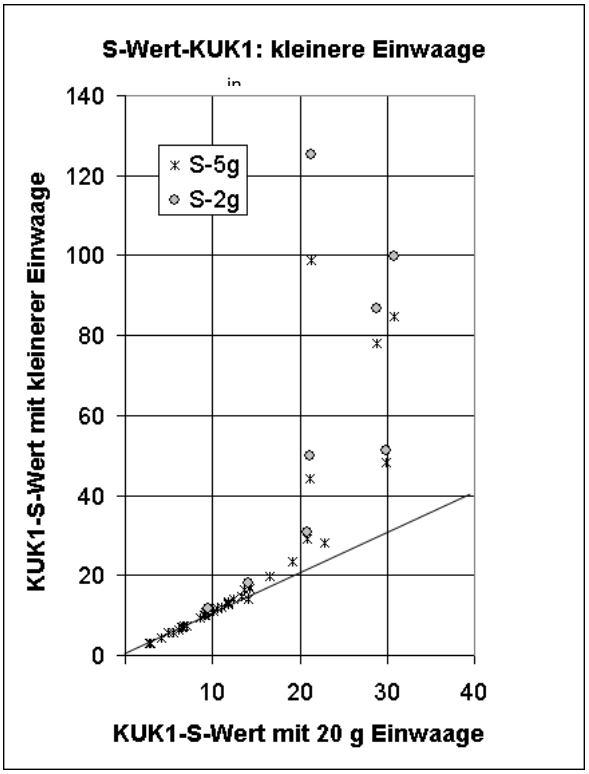
7. Weitere Bemerkungen

Na^+ wird in der Regel nur auf besondere Anordnung hin analysiert.

Sättigung bei KUK1
Zur Illustration von Sättigungsphänomenen zeigt die folgende Graphik die Wirkung der Verkleinerung der Einwaage auf den S-Wert von KUK1.

Bei 30 $cmol^+/kg$ ist die Kapazität der Tauscherlösung erschöpft, jedoch entsprechen die S-Werte mit 20 g Einwaage bereits ab 20 $cmol^+/kg$ nicht mehr einer Austauschkapazität.

Warnung: Barium ist ein sehr toxisches Element, wenn es eingenommen wird. Es ist ebenfalls schädlich für die Umwelt und muss adäquat entsorgt werden.



8. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1.0 (2005)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (2007)	editorisch	Anpassung Kapitel 3; Anpassungen zur besseren Verständlichkeit	
Version 2.0 (2020)	Status Methode Editorisch	Referenzmethode Elektronische Publikation mit geändertem Layout	Forschungsmethode

Impressum

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