

# Bestimmung des heisswasserlöslichen Bors mit ICP-OES / Photometrie

Version 2.1 (2020)

| Code der Referenzmethode               | HW-B                                                                                                                                     |                                                              | Mögliche Einsatzbereiche |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Einsatzbereich                         | Düngeberatung                                                                                                                            | Ackerkulturen und Grasland                                   | x                        |
|                                        |                                                                                                                                          | Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)                           |                          |
|                                        |                                                                                                                                          | Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen |                          |
|                                        | Standortcharakterisierung                                                                                                                |                                                              |                          |
|                                        | Schadstoffbeurteilung                                                                                                                    |                                                              |                          |
|                                        | Recyclingdünger                                                                                                                          | Kompost                                                      |                          |
|                                        |                                                                                                                                          | Gärgut fest                                                  |                          |
|                                        |                                                                                                                                          | Gärgut flüssig                                               |                          |
|                                        |                                                                                                                                          | Klärschlamm                                                  |                          |
|                                        | Hofdünger                                                                                                                                | Mist                                                         |                          |
|                                        |                                                                                                                                          | Gülle                                                        |                          |
|                                        | Mineraldünger                                                                                                                            |                                                              |                          |
|                                        | Pflanzenkohle                                                                                                                            |                                                              |                          |
|                                        | Forschung                                                                                                                                |                                                              |                          |
| 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                                                                                                                              | AF-PN                                                        |                          |
|                                        | Probenaufbereitung                                                                                                                       | AF-OW-PA                                                     |                          |
|                                        | Aufschluss                                                                                                                               | HWB-Ex                                                       |                          |
|                                        | Messung                                                                                                                                  | HW-B                                                         |                          |

|                               |                                                                                                                                                                                                |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Konzentrations- / Messbereich | GRUD: < 0.6 mg B/ kg Boden: Boden ist arm an B<br>GRUD: > 5 mg/kg B /kg Boden: Boden ist angereichert an B                                                                                     |
| Angabe der Ergebnisse         | mg B/kg trockene Feinerde; eine Dezimalstelle.                                                                                                                                                 |
| Äquivalente Methoden          | Photometrische Bestimmung mit der Azomethin-Methode und die Bestimmung mit ICP-OES können beide für die Boranalytik im Heisswasserextrakt benutzt werden und sind auch beide hier beschrieben. |
| Sicherheit / Umwelt           | Keine besonderen Massnahmen                                                                                                                                                                    |
| Verschiedenes                 | Um Kontaminationen zu vermeiden, darf kein Borsilikatglas verwendet werden bei Aufschluss und Analyse.                                                                                         |



# Bor-Bestimmung mit ICP-OES

## 1. Prinzip

Die Bor-Konzentration im Heisswasserextrakt (siehe HBW-Ex) wird mittels ICP-OES bei einer Wellenlänge von 249.773 nm bestimmt.

## 2. Durchführung

### Apparaturen und Geräte:

- (A) ICP-OES, Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma.
- (B) Diverse Messkolben und Pipetten aus Plastik für die Herstellung der Kalibrierungsstandards.
- (C) Plastikreagenzgläser für Proben auf Autosampler

### Reagenzien:

- (1) Demineralisiertes Wasser ( $H_2O$ , Leitfähigkeit  $< 5 \mu S/cm$ ).
- (2) Bor-Stammlösung (100 g B/L):  
0.5716 g Borsäure ( $H_3BO_3$ ,  $M = 61.83 \text{ g/mol}$ ) in  $H_2O$  (1) auflösen, dann auf 1000 ml verdünnen.
- (3) Bor-Standardlösung (2.5 g B/ L):  
5 ml Bor-Stammlösung (2) mit  $H_2O$  (1) auf 200 ml verdünnen.
- (4) Kalibrationslösungen  

|       |         |     |                                                          |
|-------|---------|-----|----------------------------------------------------------|
| 0     | mg B/L: | 0   | ml Standardlösung (3) mit $H_2O$ (1) auf 50 ml verdünnen |
| 0.125 | mg B/L: | 2.5 | ml Standardlösung (3) mit $H_2O$ (1) auf 50 ml verdünnen |
| 0.250 | mg B/L: | 5   | ml Standardlösung (3) mit $H_2O$ (1) auf 50 ml verdünnen |
| 0.500 | mg B/L: | 10  | ml Standardlösung (3) mit $H_2O$ (1) auf 50 ml verdünnen |
| 0.750 | mg B/L: | 15  | ml Standardlösung (3) mit $H_2O$ (1) auf 50 ml verdünnen |
| 1.000 | mg B/L: | 20  | ml Standardlösung (3) mit $H_2O$ (1) auf 50 ml verdünnen |

### Arbeitsvorschrift:

Die Bor-Konzentration in Heisswasserextrakten (siehe HBW-Ex) wird unverdünnt mittels ICP-OES (A) bei einer Wellenlänge von 249.773 nm bestimmt.

*Anmerkung: Die Kalibration und eine eventuelle Verdünnung ist gegebenenfalls an gerätespezifische Eigenschaften anzupassen.*

## 3. Berechnung

### Berechnungselemente:

a = Borkonzentration in mg/L  
V = Volumen (0.1 L)  
E = Einwaage (0.02 kg)  
F = Verdünnungsfaktor (1)

### Berechnung:

$$\text{mg B / kg} = a \text{ [mg/L]} \cdot V \text{ [L]} / E \text{ [kg]} \cdot F = a \cdot 5 \cdot F$$

## 4. Resultatangabe

mg B/kg trockene Feinerde; eine Dezimalstelle.

## 5. Bemerkungen

- Die heute im Labor üblichen „Glas“-Artikel bestehen meistens aus Borsilikat, das Spuren von Bor ans Wasser abgeben kann. Es wird empfohlen, bei der Borbestimmung auf die Verwendung von Glas-Artikeln zu verzichten.

## 6. Validierung

### Vorbemerkungen

Diese Methode wird eher wenig verwendet. Die Validierung hatte deshalb zum Ziel, mit vertretbarem Aufwand die Methode zu charakterisieren und alle kritischen Punkte eindeutig zu erkennen.

Anlässlich der beabsichtigten Validierung der kolorimetrischen Bestimmungsmethode mit Azomethin (Revision 01.02.96) zeigte sich, dass auch nach dem Entfärben der Extrakte mit Aktivkohle eine von Auge kaum bemerkbare Restfärbung zu gravierenden Fehlern führen kann. Eine entsprechende Korrekturmöglichkeit wird im Anhang gezeigt, erhöht aber den Arbeitsaufwand. Deshalb wird die Bestimmung der Bor-Konzentration mit der inzwischen gut etablierten und auf Färbung unempfindlichen ICP-OES empfohlen.

Für die Validierung wurde ein ICP-OES Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma Typ Arcos SOP von Spectro mit Autosampler (ASX-520 von Cetac) verwendet. Das Probeneinfuhrsystem besteht aus Crossflow-Zerstäuber mit Scott-Sprühkammer und radialem Plasma. Plasmaleistung: 1.400 W; Gasflüsse: Kühlgas 13 L/min, Hilfsgas 0.8 L/min und Zerstäubergas 0.73 L/min, Beobachtungshöhe: 0.0 mm; Probenzufuhr: 2 mL/min; Kalibration: Linear.

### Nachweisgrenze:

Mit dem verwendeten ICP-OES betrug die instrumentelle Nachweisgrenze 0.002 mg/L, entsprechend 0.01 mg/kg. Sieben Blindwerte (Durchschnitte pro Serie) lagen im Bereich von 0.02 ± 0.03 mg/kg, ein weiterer betrug 0.21 mg/kg.

### Reproduzierbarkeit

16 unabhängige Mehrfachbestimmungen (durchschnittlich 4.4fach) im Gehaltsbereich von 0.2-1.7 mg/kg zeigten eine durchschnittliche Standardabweichung von 0.03 mg/kg. Dies ist deutlich besser als von der Resultatangabe mit einer Dezimalstelle gefordert. Bei den Proben mit >0.5 mg/kg betrug der durchschnittliche Variationskoeffizient 3%.

### Arbeitsbereich:

Die Bestimmung des heisswasserlöslichen Bors wird zur Abschätzung der Borversorgung/Bordüngung verwendet. Gemäss dem Interpretationsschema der GRUD werden Böden mit <0.6 mg B/kg als arm bezeichnet, jene >5 mg/kg als angereichert.

Die gute Reproduzierbarkeit zeigt, dass die Methode den Anforderungen gerecht wird. Angereicherten Böden (>5 mg/kg) standen für die Validierung nicht zur Verfügung; deren Extrakte müssten verdünnt gemessen werden.

### Vergleich mit der Azomethin-Methode:

Die Azomethin-Methode ohne Aktivkohlenbehandlung aber mit Berücksichtigung der Eigenfarbe (Extinktion ohne Azomethin) ergab bei acht Proben gute Resultate (Differenz 0.03 ± 0.03 mg/kg), 5 weiteren Proben waren um 0.1 bis 0.3 mg/kg zu hoch und bei einer Probe betrug der Fehler reproduzierbar 1.4 mg/kg.

Nach Aktivkohlebehandlung lieferte die Azomethin-Methode unter Berücksichtigung der Eigenfarbe bei allen Proben (N=15) dasselbe Resultat wie die Messung mit ICP ohne Aktivkohlebehandlung (Differenz +0.03 ± 0.07 mg/kg). Die nach Aktivkohlebehandlung verbleibende Eigenfarbe der meisten Proben variierte zwischen 0.003 und 0.010 Extinktionseinheiten, entsprechend einem

Fehler von 0.06-0.19 mg/kg. Jedoch verblieb bei der oben erwähnten Probe reproduzierbar eine Eigenfarbe von 0.05 Extinktionseinheiten. Diese von Auge kaum wahrnehmbare Restfärbung hätte ohne Korrektur einen nicht tolerierbaren Fehler von 1 mg/kg bewirkt!

### **Richtigkeit**

Da die ICP-OES für die Bestimmung von Bor in Bodenextrakten schon seit 1981 verwendet wird, darf diese Methode als etabliert betrachtet werden. Bei Extrakten mit wenig Eigenfarbe ist zudem die Übereinstimmung mit der ebenfalls etablierten Azomethin-Methode sehr gut. Bei zwei Proben, die 2009 von einem Dienstleistungslabor analysiert wurden, differierten die anlässlich der Validierung erhaltenen Gehalte um weniger als 0.01 mg/kg.

# Kolorimetrische Borbestimmung mit der Azomethin-Methode

- Sollte kein ICP-OES zur Verfügung stehen, wird zur Borbestimmung die Azomethinmethode mit Berücksichtigung der eventuell verbleibenden Eigenfarbe empfohlen.
- Hierzu wird folgendes benötigt (alle Reagenzien p. a.):

- (11) Azomethin-H ( $C_{17}H_{13}NO_8S_2$ ,  $M = 423.42$  g/mol).
- (12) Ammoniumacetatpuffer pH 5.8: 250 g Ammoniumacetat ( $CH_3COONH_4$ ,  $M = 77.08$  g/mol) in 500 ml  $H_2O$  (1) auflösen, dann pH-Wert mittels Essigsäure ( $CH_3COOH$ ,  $M = 60.05$  g/mol) auf 5.8 bringen.
- (13) EDTA-Lösung: 4.563 g Titriplex III (Ethylendinitrilotetraessigsäure Dinatriumsalz-Dihydrat,  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ ,  $M = 372.24$  g/mol) in  $H_2O$  (1) auflösen und auf 500 ml verdünnen.
- (14) Ascorbinsäure ( $C_6H_8O_6$ ,  $M = 176.1$  g/mol)
- (15) Azomethin-Lösung: 0.9 g Azomethin-H (11) und 2 g Ascorbinsäure (14) mit 50 ml  $H_2O$  (1) versetzen. Unter Rühren auf 30°C erwärmen. Erneut 50 ml  $H_2O$  (1) zusetzen und auf 30°C erwärmen. Im Dunkeln durch Faltenfilter (z.B. Schleicher & Schuell 602eh $\frac{1}{2}$ ) filtrieren. Die Lösung ist im Dunkeln maximal 1 Tag haltbar.
- (16) Kombiniertes Farbreagens: 40 ml Ammoniumacetat (12), 20 ml EDTA-Lösung (13) und 40 ml Azomethin-H-Lösung (15) mischen.
- (17) Anpassungs-Reagens für die Bestimmung der Eigenfarbe: 40 ml Ammoniumacetat (12), 20 ml EDTA-Lösung (13), 0.8 g Ascorbinsäure (14) und 40 ml Wasser mischen.
- (18) Spektrofotometer, Küvettenlänge 1 cm.

## Arbeitsvorschrift:

Messlösung: 5 ml der mit Aktivkohle behandelten (siehe RM HWB-Ex, Anhang) Kalibrierlösungen / Extrakte in ein Messvial (C) pipettieren, 2.5 ml Farbreagens (16) zugeben, mischen und 3 Stunden im Dunkeln stehen lassen.

Referenzlösung: 5 ml der mit Aktivkohle behandelten (siehe RM HWB-Ex, Anhang)

Kalibrierlösungen / Extrakte in ein Messvial (C) pipettieren, 2.5 ml Anpassungs-Reagens (17) zugeben und mischen.

Die Absorption der Messlösungen je gegen die Referenzlösungen bei 412 nm messen (18) und auswerten.

### Anmerkungen:

- Bei der Validierung lag die Extinktion der Kalibrationsstandards zwischen 0.1 (0 mg/L) und 0.5 (1 mg/L). Die Kalibrationskurve war deutlich gekrümmt und wurde quadratisch ausgewertet, wobei der quadratische Term positiv war.
- Mit einem Einstrahlgerät müssen die Mess- und Referenzlösungen einzeln gemessen werden, gefolgt von einer getrennten Auswertung der Differenzen.

## 7. Bibliographie

S. Gupta und H. Häni, Schriftenreihe der FAC, Liebefeld 1981, 126-130.

## 8. Historie

| Version            | Art der Änderung   | neu                                                                                                         | bisher |
|--------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Version 1 (1995)   | Erstellung Methode |                                                                                                             |        |
| Version 1.1 (1996) |                    | Überarbeitete<br>Photometermethode                                                                          |        |
| Version 2.0        | Überarbeitung      | Methode mit ICP-OES neu<br>eingeführt<br><br>Validierung ICP-OES und<br>Vergleich mit<br>Photometriemethode |        |
| Version 2.1 (2020) | editorisch         | Elektronische<br>Veröffentlichung mit<br>geändertem Layout                                                  |        |

### Impressum

|             |                                                                                                                                               |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Herausgeber | Agroscope<br>Reckenholzstrasse 191<br>8046 Zürich<br><a href="http://www.agroscope.ch/referenzmethoden">www.agroscope.ch/referenzmethoden</a> |
| Auskünfte   | Diane Bürge                                                                                                                                   |
| Copyright   | © Agroscope 2020                                                                                                                              |