

Bestimmung der löslichen Manganformen im Ammoniumacetat-Hydrochinon-Extrakt (1:10)

Version 1.4 (2020)

Code der Referenzmethode	Mn	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			
Pflanzkohle			
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	Mn-Ex	
	Messung	Mn	

Konzentrations- / Messbereich	Kalibrationslösungen: 0 – 4.0 mg Mn /L Untere Grenze: die im Interpretationsschema der GRUD angegebenen Grenzen: - „arm“: Mn-austauschbar <2 mg/kg - „mässig“: Mn-leicht reduzierbar <50 mg/kg
Angabe der Ergebnisse	mg austauschbares Mn/kg trockene Feinerde; eine Dezimalstelle. mg leicht reduzierbares Mn/kg trockene Feinerde; keine Dezimalstelle. leicht reduzierbares Mn = Mn-aktiv - Mn-austauschbar
Äquivalente Methoden	
Sicherheit / Umwelt	Keine besonderen Massnahmen



1. Prinzip

Im Ammoniumacetat-Extrakt (austauschbares Mangan) bzw. Ammoniumacetat-Hydrochinon-Extrakt (aktives Mangan) wird das Mangan mittels Atomabsorption bei einer Wellenlänge von 279.5 nm bestimmt.

Das leicht reduzierbare Mn ergibt sich aus der Differenz zwischen dem aktiven und austauschbaren Mangan.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte:

- (A) Atomabsorptionsspektrometer (AAS) mit spezifischer Lampe.
- (B) Diverse Pipetten, Messkolben, Reagenzgläser.

Reagenzien:

- (1) Demineralisiertes Wasser (H₂O, Leitfähigkeit < 5 µS/cm).
- (2) Ammoniumacetat (CH₃COONH₄, M = 77.08 g/mol).
- (3) 1 M Ammoniumacetat, pH 7 (Extraktionslösung):
77 g Ammoniumacetat (CH₃COONH₄, M=77.08 g/mol) in ca. 950 ml H₂O (1) lösen. Wenn nötig, pH-Wert der Lösung mit verdünnter Ammoniaklösung bzw. verdünnter Essigsäure auf 7 bringen. Dann mit H₂O (1) auf 1000 ml verdünnen.
- (4) Standardlösungen:
(4a) Standardlösung A (10'000 mg Mn/l), gebrauchsfertig
(4b) Standardlösung B (40 mg Mn/l):
4 ml Standardlösung A (4a) und 0.1 ml 6 M HCl in 1000 ml Messkolben pipettieren und mit H₂O (1) bis zur Marke auffüllen.
- (5) Kalibrierlösungen für die Ammoniumacetat-Extraktion:
(5a) Extraktionslösung (3) = 0.0 mg Mn/l
(5b) 0.50 ml Lösung (4b) mit Extraktionslösung (3) auf 100 ml auffüllen = 0.2 mg Mn/l
(5c) 1.25 ml Lösung (4b) mit Extraktionslösung (3) auf 100 ml auffüllen = 0.5 mg Mn/l
(5d) 2.50 ml Lösung (4b) mit Extraktionslösung (3) auf 100 ml auffüllen = 1.0 mg Mn/l
(5e) 5.00 ml Lösung (4b) mit Extraktionslösung (3) auf 100 ml auffüllen = 2.0 mg Mn/l
(5d) 10.00 ml Lösung (4b) mit Extraktionslösung (3) auf 100 ml auffüllen = 4.0 mg Mn/l

Arbeitsvorschrift:

In den Extrakten (Methode Mn-Ex) wird das leicht austauschbare Mangan (Ammoniumacetat-Extraktion) und das aktive Mangan (Ammoniumacetat/Hydrochinon-Extraktion) mittels Atomabsorption bei einer Wellenlänge von 279.5 nm mit Spalt 0.2 gemessen.

Für Mn-austauschbar werden die Extrakte unverdünnt gemessen, für Mn-aktiv 1:10 mit Extraktionslösung (3) verdünnt.

3. Berechnung

Extraktion: 10 g Feinerde in 100 ml Extraktionslösung

Berechnung: Gehalt in mg/kg trockene Feinerde

a = Mn-Konzentration des Extrakts in mg/L

F= Verdünnungsfaktor. F=1 für Mn-austauschbar, F=10 für Mn-aktiv

$$\begin{aligned} \text{mg Mn/kg trockene Feinerde} &= a \text{ [mg/L]} \times F \times \text{Extraktionsvolumen [L]} / \text{Einwaage [kg]} \\ &= a \times F \times 0.1 / 0.01 \\ &= a \times F \times 10 \end{aligned}$$

leicht reduzierbares Mn = Mn-aktiv - Mn-austauschbar

4. Resultatangabe

mg austauschbares Mn/kg trockene Feinerde; eine Dezimalstelle.
mg leicht reduzierbares Mn/kg trockene Feinerde; keine Dezimalstelle.

Anmerkung: „Trockene Feinerde“ bezieht sich auf die gemäss Referenzmethode AF-OW-PA aufbereitete, bei 40° getrocknete Bodenprobe.

5. Bemerkungen:

Änderungen in der Version 1.2.2011 von Mn gegenüber der Version 1.2.1997

- Da die Extrakte mit Mn-aktiv mit Extraktionslösung ohne Hydrochinon verdünnt werden, können dieselben Kalibrationslösungen für Mn-austauschbar und Mn-aktiv verwendet werden.
- Mangan wird am AAS bei der Standardwellenlänge, 279.5 nm, mit Spalt 0.2 nm gemessen. Möglicherweise wurde früher die Wellenlänge 279.8 nm mit grösserem Spalt verwendet, da die historischen Instrumente das Mn-Triplett (279.5, 279.8, 280.1 nm) nicht genügend auflösen konnten.
- Die Methode und deren Validierung beziehen sich auf das Extraktionsverhältnis 1:10 gemäss Version 1.2.2011 der RM Mn-Ex.

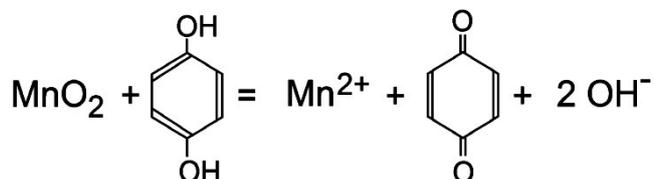
6. Validierung:

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. Die Konzentrationen vom aktiven Mangan (= austauschbares und leicht reduzierbares) sind über 5mal grösser als jene des austauschbaren. Demzufolge sind die Befunde für das aktive Mn approximativ auch für das leicht reduzierbare Mn (Differenz aktives minus leicht reduzierbares Mn) gültig.

Prinzipielles

Bei der Bestimmung vom austauschbaren Mangan wird Mn^{2+} von Ammonium-Ionen durch Kationenaustausch freigesetzt. Bei steigendem pH-Wert bildet sich neben Mn^{2+} auch Manganhydroxid $[Mn(OH)_2]$, das schon von Luftsauerstoff zu MnO_2 oxidiert wird. Das leicht reduzierbare Mangan dürfte vor allem Braunstein (MnO_2) sein, der durch Hydrochinon gemäss folgender Gleichung reduziert wird:



Das Gleichgewicht dieser Reaktion wird durch OH^- nach links verschoben, d.h. die reduzierende Wirkung von Hydrochinon wird mit steigendem pH-Wert kleiner.

Die Bodensuspensionen enthalten je nach Kalkgehalt der Böden bis zu 700 mg/L $Ca^{2+} = 0.02$ M. Da schon 0.01 M $CaCl_2$ durchschnittlich halb so viel Mn^{2+} austauscht wie 1 M Ammoniumacetat (Berndt, 1988), ist Ca^{2+} ein wesentlicher Reaktionspartner bei der Bestimmung der löslichen Manganformen.

Einfluss des pH-Werts

Die Extraktionslösung, Ammoniumacetat, ist bei pH = 7 ungepuffert. Deshalb variieren die pH-Werte der Extrakte (mit und ohne Hydrochinon) je nach Probe zwischen 6.8 und 7.2 (je N = 16), was die Löslichkeit vom austauschbaren und leicht reduzierbaren Mn beeinflusst.

Der Einfluss des pH-Werts ist signifikant: Wird der pH der Extraktionslösung mit NH_3 auf 7.3 erhöht, findet man bis zu 30% weniger austauschbares Mn und 10% weniger aktives Mn. Umgekehrt findet

man ungefähr gleichviel mehr Mangan, wenn der pH-Wert der Extraktionslösung mit Essigsäure auf 6.7 reduziert wird. Die Änderungen sind bei kalkhaltigen Böden grösser als bei kalkfreien.

Einfluss des Extraktionsverhältnisses

Werden Böden im Extraktionsverhältnis 1:5 statt 1:10 extrahiert, findet man - umgerechnet auf mg/kg - bis zu 32% weniger austauschbares Mn und 13% weniger aktives Mangan. Wiederum ist der Einfluss bei kalkhaltigen Böden grösser als bei kalkfreien, weil hier Ca^{2+} einen grösseren Einfluss hat und dessen Konzentration auch weniger zunimmt als aus der grösseren Einwaage bei 1:5 erwartet. Einfluss der Extraktionszeit

Die Verlängerung der Reaktionszeit auf 1 Stunde hatte nur bei einer Probe (10% Humus, 11% Kalk) eine signifikante Erhöhung (14%) der Konzentration an austauschbarem Mangan zur Folge. Bei dieser Probe wies der erste, schnell durchlaufende Teil des Filtrats weniger Mangan (entsprechend 0.5 mg/kg) auf als der Rest, möglicherweise weil der Kalk in einer langsam löslichen Form vorliegt und der Austausch von Mn^{2+} durch Ca^{2+} während der Verweilzeit im Filter noch weiter ging. Bei fünf weiteren Proben änderte sich die Mn-Konzentration während der Filtration nicht signifikant.

Einfluss des Extraktions-Vorgehens

Werden die Extrakte durch einen Spritzenaufsatz-Membranfilter gepresst, so ändern sich die Konzentrationen nicht signifikant (N=4). (Dies ist nur bei Böden möglich, die den Filter nicht komplett verstopfen.)

Abnutschen durch Membranfilter (N=5) oder Zentrifugieren (N=6) gab für das austauschbare Mn um $7\% \pm 7\%$ resp. $5\% \pm 3\%$ kleinere Werte, möglicherweise weil damit die Extraktion schneller abgebrochen wird als bei der langsameren Papierfiltration.

Das leicht reduzierbare Mangan kann auch nach der Extraktion des austauschbaren Mangans direkt erfasst werden, indem der Filterkuchen (Witt'scher Topf) oder der Rückstand des Zentrifugierens mit Ammoniumacetat plus Hydrochinon extrahiert werden. Dies gibt um durchschnittlich 22% kleinere Werte als die Bestimmung des leicht reduzierbaren Mangans als Differenz Mn-aktiv minus Mn-austauschbar. Der Minderbefund dürfte zum Teil auf der Verdünnung beruhen, weil das totale Volumen an Extraktionsmittel durch das an der Probe haftende Extraktionsmittel vergrössert wird. Auch sind Verluste an Probematerial beim Abkratzen des Filterkuchens oder beim Dekantieren nach dem Zentrifugieren unvermeidbar. Zudem beträgt die Calcium-Konzentration in den Extrakten des Filterkuchens oder des Zentrifugier-Rückstands nur noch etwa die Hälfte, da das lösliche Calcium bei der ersten Extraktion entfernt wird. Dies verschiebt das Gleichgewicht zuungunsten des gelösten Mn^{2+} , was durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Calciumacetat verhindert werden müsste. All diese Probleme werden durch die Bestimmung von Mn-reduzierbar = Mn-aktiv minus Mn-austauschbar vermieden.

Einfluss der Hydrochinon-Konzentration

Die verwendete Menge Hydrochinon (4 mMol pro 10 g Boden) liegt in grossem Überschuss gegenüber Mn-reduzierbar vor (ein typischer Gehalt von 200 mg/kg entspricht 0.04 mMol bei 10 g Einwaage). Deshalb ist die Extraktion wenig abhängig von der Hydrochinon-Konzentration. Deren Halbierung verminderte das Resultat nur um 7%, mit 50% mehr Hydrochinon betrug die Änderung - 1% bis 6% (je N=3).

Es wurden keine Unterschiede beobachtet, wenn Hydrochinon getrennt vom Ammoniumacetat als Festsubstanz zu den Proben gegeben wird oder Hydrochinon gelöst in Ammoniumacetat verwendet wird.

Messtechnik (Untergrund-Kompensation)

Die AAS-Messung bei 279.5 und 279.8 nm, je mit Spalt 0.2, gab keine Unterschiede. Die Messung durch Erfassung des Mangan-Triplets (279.8 nm, Spalt 1.0) gab dieselben Werte bei 30% kleinerer Empfindlichkeit. Die Verwendung von Untergrundkompensation (Deuteriumlampe) verkleinerte das austauschbare Mangan um $1\% \pm 1\%$, hatte aber keine Wirkung bei der Messung vom aktiven Mangan (je Vergleich der Mittelwerte von Mehrfachbestimmungen von 7 Proben). Da dieser Einfluss klein ist, wird keine Untergrundkompensation verlangt.

Reproduzierbarkeit

Die durchschnittliche relative Standardabweichung von unabhängigen Mehrfachbestimmungen (mindestens 5fach) an 7 Proben betrug je 3% \pm 2% bei Mn-austauschbar (Gehalte von 5 bis 60 mg/kg) und Mn-aktiv (Gehalte von 80 bis 320 mg/kg).

Die Proben mit den tiefsten Gehalten zeigten Standardabweichungen von 0.4 mg/kg für Mn-austauschbar (Gehalt 5 mg/kg) und 1.3 mg/kg für Mn-aktiv (Gehalt 84 mg/kg). Proben, die gemäss GRUD als „arm“ oder „mässig“ beurteilt werden, standen nicht zur Verfügung.

Arbeitsbereich

Da die Blindwerte vernachlässigbar waren (Mn-austauschbar <0.05 mg/kg), sollten auch Proben deutlich unter dem tiefsten Standard (2 mg/kg) noch präzise gemessen werden können, d.h. ab etwa 0.5 mg/kg für das austauschbare Mn und 5 mg/kg für das leicht reduzierbare. D.h., die im Interpretationsschema der GRUD angegebenen Grenzen: „arm“ = Mn-austauschbar <2 und „mässig“ = Mn-leichtreduzierbar <50, können erfasst werden.

Bei Gehalten über dem Kalibrationsbereich muss entsprechend mit Extraktionslösung verdünnt werden.

Richtigkeit

Die Extraktionen der löslichen Manganformen sind Konventionsmethoden, deren Richtigkeit nicht absolut validiert werden kann. Jedoch konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede zu alternativen Extraktionsmethoden, Zentrifugieren oder Filtration durch Wittschen Topf (s.o.), tendenzmässig erklärbar sind. Die Bestimmung von Mn in Lösung mittels Atomabsorptionsspektrometrie ist eine etablierte Standardmethode.

7. Literatur

Berndt G.F., 1988, J. Sci. Food Agric. 45, 119-130

GRUDAF: Agroscope ACW & ART 2009: „GRUDAF 2009, Grundlagen für die Düngung im Acker- und Futterbau“, AgrarForschung 16 (2), Tabelle 33, Seite 49

8. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1 (1995)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (1996)			
Version 1.2 (1997)			
Version 1.3 (2011)	Überarbeitung	Validierung	
Version 1.4 (2020)	editorisch	Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	

Impressum

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