

P-Bestimmung im salzsauren Ascheauszug von Böden (so genanntes P-total)

Version 2.0 (2020)

Code der Referenzmethode	P-tot		Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland	
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)	
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen	
	Standortcharakterisierung		x
	Schadstoffbeurteilung		
	Recyclingdünger	Kompost	
		Gärgut fest	
		Gärgut flüssig	
		Klärschlamm	
	Hofdünger	Mist	
		Gülle	
	Mineraldünger		
	Pflanzenkohle		
	Forschungsmethoden		
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen	-		
Zulassungskriterien für Labors	-		
Analysenprogramm	Probennahme	AF-PN	
	Probenaufbereitung	AF-PA	
	Aufschluss	P-tot-Ex	
	Messung	P-tot	

Konzentrations- / Messbereich	0 – 100 mg P / L Extrakt 0 – 1980 mg P / kg getrocknete Feinerde
Angabe der Ergebnisse	mg P / kg getrocknete Feinerde; keine Dezimalstelle
Äquivalente Methoden	Da der totale P Gehalt im Extrakt bestimmt wird, kann P auch mit ICP-OES bestimmt werden.
Sicherheit / Umwelt	Keine besonderen Massnahmen



P-Bestimmung im salzsauren Ascheauszug von Böden (so genanntes P-total)

1. Prinzip

Der „totale“ P-Gehalt wird bestimmt, indem man die Feinerde verascht, die Asche in Salzsäure aufnimmt und in der Lösung P bestimmt.

Da insbesondere die silikatischen Bestandteile des Bodens nicht erfasst werden, wird diese P-Fraktion auch „Säure-extrahierbares so genanntes P-total“ genannt.

2. Durchführung

Apparaturen und Geräte:

- (A) Fotometer, Küvette 1 cm, Wellenlänge 750 nm.
- (B) Diverse Pipetten, Messkolben, Reagenzgläser.
- (C) Waage (0.01 g Teilung)
- (D) Vortex-Mischer
- (E) Wasserbad ($> 95^{\circ}\text{C}$)

Reagenzien:

- (1) Demineralisiertes Wasser (H_2O , Leitfähigkeit $< 5 \mu\text{S/cm}$).
- (2) Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4 p.a., $M = 136.08 \text{ g/mol}$).
- (3) Ammoniumheptamolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M=1235.9 \text{ g/mol}$)
- (4) Schwefelsäure p.a. ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$, $M=98.1 \text{ g/mol}$; $d=1.84$)
- (5) Ammoniummolybdat-Schwefelsäure Lösung:
40.0 g Ammoniummolybdat (3,C) in einem 1000 ml Messkolben (B) in etwa 425 ml H_2O (1) lösen. Messkolben in kaltes Wasser oder auf Eis stellen und vorsichtig, um eine starke Erwärmung zu vermeiden, 555 ml Schwefelsäure (4) in kleinen Portionen dazugeben. Nach dem Einstellen der Lösung auf Zimmertemperatur mit H_2O (1) bis zur Marke auffüllen und gut mischen.

Anmerkungen:

- Zu dieser Arbeit muss eine Schutzbrille getragen werden.
- Sollte die Lösung deutlich blau gefärbt sein, ist das Reagens nur dann brauchbar, wenn die Extinktion eines nach der Arbeitsvorschrift gefärbten Blindwerts verglichen mit Wasser <0.01 ist.
- Das Reagens wird in einer braunen Flasche aufbewahrt (Haltbarkeit bei Zimmertemperatur mind. 3 Monate).

- (6) Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, $M = 176.1 \text{ g/mol}$) 1%
1.5 g Ascorbinsäure (C) in 150 ml Wasser (1) lösen

Anmerkung: Lösung stets frisch herstellen.

- (7) Amidoschwefelsäure ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ p.a., $M = 97.1 \text{ g/mol}$):
- (8) Kombiniertes Farbreagens

- (8a) Unmittelbar vor dem Gebrauch 4.5 g Amidoschwefelsäure (7,C) in einem 150 ml Messkolben (B) in ca. 65 ml H_2O (1) lösen. 75 ml Ammoniummolybdat-Schwefelsäure-Lösung (5,B) zugeben, die Lösung in einem kalten Wasserbad auf etwa 25° abkühlen, mischen und auf 150 ml auffüllen.

Anmerkung: Lösung (7a) zügig abkühlen und sofort weiter verarbeiten, sonst bildet sich ein Niederschlag.

- (8b) Die Lösung (6a) sofort nach der Herstellung mit der Ascorbinsäurelösung (6) zu gleichen Teilen mischen (B).

(9) Standard-Stammlösung:

2.177 g KH_2PO_4 (2,C) in 1000 ml H_2O (1,B) lösen = 16.00 mMol P / L

(10) Kalibrierlösungen:

(10a)	H_2O (1)	=	0 $\mu\text{Mol P / L}$	=	0 mg P/L	
(10b)	100 ml Lösung (10e) + 900 ml H_2O (1)	=	16 $\mu\text{Mol P / L}$	=	0.496 mg P/L	
(10c)	200 ml Lösung (10e) + 800 ml H_2O (1)	=	32 $\mu\text{Mol P / L}$	=	0.991 mg P/L	
(10d)	5.0 ml Lösung (9) + 995 ml H_2O (1)	=	80 $\mu\text{Mol P / L}$	=	2.478 mg P/L	
(10e)	10.0 ml Lösung (9) + 990 ml H_2O (1)	=	160 $\mu\text{Mol P / L}$	=	4.956 mg P/L	

Anmerkungen:

- Die Kalibrationsfunktion wird am besten mit einer quadratischen Regression berechnet; der quadratische Term sollte beim höchsten Standard <3% des linearen Term betragen.
- Die Kalibrationspunkte sind gegebenenfalls an gerätespezifische Eigenschaften anzupassen.

Arbeitsvorschrift:

Das Extrakt, aufbereitet nach Methode P-tot-Ex, wird über Nacht stehen gelassen. Aus dem oberen, klaren Teil der Lösung werden 0.5 ml abpipettiert (B) und mit 9.5 ml Wasser ins Reagenzglas (B) zur P-Bestimmung transferiert (Verdünnung 1:20).

Zur verdünnten Aschelösung im Reagenzglas resp. 10 ml der unverdünnten Kalibrierlösungen (10a-e) werden 2 ml Farbreagens (8) zugegeben. Während 15 Min in das Wasserbad (E) mit $>95^\circ\text{C}$ stellen. Proben auf $20\text{--}25^\circ$ abkühlen lassen und gut mischen (D).

Die Absorption mit einem Fotometer (A) bei einer Wellenlänge von 750 nm messen.

Liegen die Messwerte über der Kalibrationsreihe, sind die gefärbten Lösungen mit Wasser zu verdünnen und nochmals zu messen. Der Verdünnungsfaktor ist bei der Berechnung zu berücksichtigen.

3. Berechnung

a = Messresultat in mg P pro L

Verdünnung: dimensionslos, üblicherweise 20

$$\text{mg P / kg Boden} = a [\text{mg P / L Extrakt}] * 20 [\text{Verdünnung}] * 0.1 [\text{L}] / 0.005 [\text{kg}] = a * 400$$

4. Resultatangabe

mg P / kg getrocknete Feinerde; keine Dezimalstelle

5. Validierung**Vorbemerkung:**

Die Methode entspricht jener von S. Gupta und H. Häni, Schriftenreihe der FAL 27, S. 99, 1998, wobei hier die Validierung dokumentiert wird und die P-Messung an jene der Referenzmethoden $\text{CO}_2\text{-P}$, $\text{H}_2\text{O}_{10}\text{-P}$ und $\text{AAE}_{10}\text{-P}$ angepasst wurde. Die Kalibrierlösungen (9) sind dieselben, wie für die Messung von $\text{CO}_2\text{-P}$.

Präzision:

Zur Farbreaktion und der messtechnischen Präzision siehe RM $\text{CO}_2\text{-P}$.

Arbeitsbereich:

Von 200 Proben, die an der ART seit 2003 analysiert wurden, weisen 199 P-total-Gehalte zwischen 300 und 2100 mg P/kg auf und konnten ohne zusätzliche Verdünnung analysiert werden. Die einzige Probe, die mehr verdünnt werden musste, enthielt 5500 mg P/kg.

Reproduzierbarkeit:

Über den Gehaltsbereich von 80 - 2500 mg P/kg zeigen 46 Mehrfachbestimmungen einen durchschnittlichen Varianzkoeffizienten von $2\% \pm 1\%$. Die mittlere Standardabweichung beträgt 16 ± 15 mg P/kg und reduziert sich auf 8 ± 6 mg/kg, wenn nur die 22 Proben mit <800 mg P/kg berücksichtigt werden. Vier Proben mit >10 unabhängigen Bestimmungen geben dasselbe Bild.

Robustheit:

Die messtechnische Robustheit, insbesondere die Abwesenheit einer Störung durch die HCl, zeigt sich daran, dass Verdünnungen von 1:10 (10 Proben) und 1:50 (59 Lösungen von 32 Proben) innerhalb $\pm 1\%$ dieselben Resultate lieferten.

Zusätze von Phosphat zu 13 Messlösungen wurden zu $100\% \pm 3\%$ wiedergefunden.

Die Veraschung bei 600° statt 500° gab zwar teilweise hellere Lösungen, aber dasselbe Resultat: $100\% \pm 2\%$, $N=6$.

Richtigkeit:

Vier Proben der internationalen Ringanalyse ISE wurden je mindestens in 2 unabhängigen Serien analysiert. Die Resultate stimmten gut mit dem ISE-Parameter "Acid extractable (so-called) Totals" überein: 3 Resultate im "normalen" Konzentrationsbereich von 500-2500 mg/kg lagen weit innerhalb der Standardabweichung von ISE, eine Probe mit sehr kleinem P-total gab 83 mg/kg statt 91 ± 5 mg/kg.

Weitere Indizien für die Richtigkeit sind: 1.) Halbe Einwaage gibt dasselbe Resultat ($99\% \pm 2\%$, $N=7$)
2.) Die Wiederfindung von Phosphat-Zusätzen vor der Veraschung ist gut: $98\% \pm 7\%$ (16 matching Pairs aus 8 Proben).

Hinweise:

Dieses P-total ist - analog zu den Schwermetallgehalten gemäss VBBO - ein „sogenannter“ Totalgehalt, da P in Silikaten nicht erfasst wird. Bei den 4 erwähnten ISE-Proben sind die „Real total P“-Gehalte um 2% bis 20% höher.

Die analoge Extraktion ohne Veraschung gibt um 6 bis 70 % kleinere Gehalte ($N=26$). Diese werden als „anorganisches P-total“ bezeichnet.

Agonomisches:

Es gibt kein Interpretationsschema für P-total.

Die Düngungsnormen resp. Jahres-Entzüge liegen bei 25 kg P/ha, was bei Bodenproben aus 0-20 cm Tiefe und einem Trockenraumgewicht von 1.25 kg/L einem P-Gehalt von 10 mg/kg entspricht. Da dieser Wert sehr viel kleiner ist als die üblichen P-total-Gehalte von 300-2000 mg/kg reicht die Genauigkeit der routinemässigen P-total-Bestimmung nicht aus, um Düngung oder Entzug über einzelne Jahre zu verfolgen. Jedoch dürfte die Genauigkeit ausreichen, um langfristige Änderungen von P-total Aussagen zur anthropogenen An- oder Abreicherung von P in Böden zu liefern.

Es gibt keine Korrelation zwischen P-total und AAE10-P: Bei den hier erwähnten 200 Proben variiert AAE10-P zwischen 0.3% und 24% vom P-total bei einem Median von 4%. Die auf mg P / kg Boden umgerechneten P-Testzahlen (Methode CO₂-P) sind verglichen mit P-total noch viel kleiner (0.01-1.9%, Median 0.1%).

6. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1 (2003)	Erstellung Methode P-tot (Aufschluss und Messung in einer Methode)		
Version 1.1 (2010)	Freigabe Methode P-tot (Aufschluss und Messung in einer Methode)		
Version 2.0 (2020)	Überarbeitung Methode Editorisch	Aufschluss in Methode P- tot-Ex Messung in Methode P-tot Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout	Aufschluss und Messung in einer Methode P-tot

Impressum

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