

# Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs (C<sub>org</sub>)

Version 1.2 (2020)

Code der Referenzmethode	C <sub>org</sub>		Mögliche Einsatzbereiche
Einsatzbereich	Düngeberatung	Ackerkulturen und Grasland	x
		Gemüsebau (Freiland / Gewächshaus)	x
		Weinbau, Obstbau, Beerenanbau, Gewürz- und Medizinalpflanzen	x
	Standortcharakterisierung		x
	Schadstoffbeurteilung		x
	Recyclingdünger	Kompost	
		Gärgut fest	
		Gärgut flüssig	
		Klärschlamm	
	Hofdünger	Mist	
Gülle			
Mineraldünger			
Pflanzkohle			
Forschungsmethoden			
Rechtliche Grundlagen / Vollzugshilfen	Messung von Nährstoffgehalten für den ökologischen Leistungsnachweis (ÖLN) laut der Direktzahlungsverordnung (DZV, Anhang 1, Ziffer 2) und für Düngeberatung laut den Grundlagen für die Düngung landwirtschaftlicher Kulturen in der Schweiz (GRUD).		
Zulassungskriterien für Labors	Die Grenzen des Ringversuches PEP (WEPAL) werden eingehalten. Jährlich wird eine aktuelle Liste der für den ökologischen Leistungsnachweis zugelassenen und für Bodenuntersuchungen zur Düngeberatung empfohlenen Labors auf den Internetseiten von Agroscope und BLW publiziert.		
Analysenprogramm	Probennahme	AF-PN	
	Probenaufbereitung	AF-OW-PA	
	Aufschluss		
	Messung	C <sub>org</sub>	

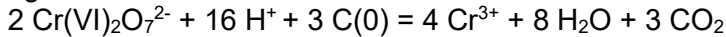
Konzentrations- / Messbereich	Humusgehalt: 2 – 30%
Angabe der Ergebnisse	% C <sub>org</sub> ; 2 Dezimalstellen % Humus; eine Dezimalstelle
Äquivalente Methoden	Diese Referenzmethode wird mittelfristig durch die Referenzmethode TOC ersetzt werden. Beide Methoden liefern für die meisten Bodenproben vergleichbare Resultate. Im Bericht ist jeweils klar anzugeben mit welcher Methode gemessen wurde.
Sicherheit / Umwelt	- Diphenylamin ist giftig beim Einatmen, Verschlucken oder Berührung mit der Haut. Es besteht die Gefahr kumulativer Wirkungen. Bei Kontakt treten lokale Reizungen von Haut, Augen und Atmung auf - Arbeiten mit starken Säuren.  -Dichromat ist stark giftig und muss gesondert gesammelt und entsorgt werden



# Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs ( $C_{\text{org}}$ )

## 1. Prinzip

Der organisch gebundene Kohlenstoff im Boden ( $C_{\text{org}}$ ) wird durch ein Kaliumdichromat-Schwefelsäuregemisch nach der Formel



zu Kohlensäure und Wasser oxidiert. Dabei wird angenommen, dass der Kohlenstoff von  $C_{\text{org}}$  in der Oxidationsstufe Null vorliegt.

Zur Quantifizierung wird das nicht umgesetzte Kaliumdichromat mit  $\text{Fe}^{2+}$  zurücktitriert; die Differenz zum eingesetzten Kaliumdichromat ist proportional zum  $C_{\text{org}}$ -Gehalt des Bodens.

Humus ist die Gesamtheit der toten organischen Substanz eines Bodens. Als Standard-Umrechnungsfaktor von  $C_{\text{org}}$  zu Humus wird 1.725 verwendet.

## 2. Durchführung

### Apparaturen und Geräte

- (A) Mühle oder Mörser
- (B) Analytische Waage (0.001 g Teilung)
- (C) Messkolben, 1000 ml
- (D) Bechergläser, 250 ml, hohe Form, dickwandig
- (E) Pipetten oder Dispenser
- (F) Kleine Trichter,  $\varnothing$  ca. 7 cm, mit abgeschnittenem Auslauf (als Rückflussierhilfe)
- (G) Heizbad (Ölbad bis 150° oder Sandbad bis 200 °C)
- (H) Kühlbad (Becken mit Wasser bei Raumtemperatur)
- (I) Messzylinder 100 ml
- (J) Bürette oder automatische Titrationseinheit
- (K) Magnetrührer
- (L) Exsikkator

### Reagenzien

- (1) Demineralisiertes Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ , Leitfähigkeit < 5  $\mu\text{S/cm}$ ).
- (2) Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $M = 294.18 \text{ g/mol}$ , zur Analyse)
- (3) Kaliumdichromat-Lösung 8 %:  
80 g Kaliumdichromat (2) werden in 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$  (1) unter leichtem Erwärmen gelöst.
- (4) Kaliumdichromat-Urtiterlösung 0.0667 M:  
Etwa 21 g Kaliumdichromat (2) während 3 Std. bei 105°C trocknen, danach im Exsikkator (L) abkühlen lassen. 19.612 g des so getrockneten Kaliumdichromats in einen 1000 ml-Messkolben (C) einwiegen und mit  $\text{H}_2\text{O}$  (1) bis zur Marke auffüllen. Eine Urtiterlösung kann etwa 6 Monate verwendet werden.  
*Anmerkung: Da  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei der Reaktion 6 Elektronen aufnimmt, entspricht diese Lösung einer Konzentration von 0.400 mol(e<sup>-</sup>)/L.*
- (5) Schwefelsäure ( $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96 \%$ ,  $M=98.1 \text{ g/mol}$ ;  $d=1.84$ , zur Analyse).
- (6) Natriumfluorid ( $\text{NaF}$ ,  $M = 41.99 \text{ g/mol}$ , zur Analyse).

- (7) Diphenylamin-Lösung 0.4 %:  
0.5 g Diphenylamin ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, M = 169.23 g/mol, zur Analyse) werden in 100 ml Schwefelsäure (5) gelöst. Diese Lösung wird auf 20 ml H<sub>2</sub>O (1) gegossen und nach dem Abkühlen in einer braunen Tropfflasche aufbewahrt. (Haltbarkeit mehrere Monate)  
*Anmerkung: Vorsicht, die Lösung wird beim Mischen etwa 80° heiss.*
- (8) Fe(II)-Titrationslösung: 0.4 M Ammoniumeisen(II)-sulfat:  
In einem 1000 ml Messkolben (C) werden 157 g Ammoniumeisen(II)-sulfat-Hexahydrat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, M = 392.14 g/mol, zur Analyse) in 500 ml H<sub>2</sub>O (1) gelöst; anschliessend 40 ml Schwefelsäure (5) zugeben und nach dem Abkühlen bis zur Marke auffüllen.  
*Anmerkung: Fe(II) wird durch den Luftsauerstoff langsam zu Fe(III) oxidiert. Deshalb muss die exakte Fe(II)-Konzentration jedes Mal neu bestimmt werden. Die Haltbarkeit der Fe(II)-Titrationslösung beträgt maximal 3 Tage.*
- (9) Quarzsand gegläht, frei von organischer Substanz

## Arbeitsvorschrift

### Bestimmung des Konzentrationsfaktors der Fe(II)-Titrationslösung (8)

5 ml 0.0667 M Kaliumdichromat-Urtiterlösung (4) in ein 250 ml Becherglas geben, danach 2 ml Schwefelsäure (5), 100 ml H<sub>2</sub>O (1), 1.5 g Natriumfluorid (6) sowie 4 Tropfen Diphenylaminlösung (7) hinzufügen; anschliessend mit Fe(II)-Titrationslösung (8) titrieren bis zum Farbumschlag auf hellgrün. Zugegebenes Volumen = V<sub>Fe</sub>.

### Oxidation der organischen Substanz

Je nach geschätztem Humusgehalt 0.1 bis 0.5 g gemahlener Boden (A) in ein 250 ml Becherglas (D) einwiegen (B). Nach der Zugabe von 2 ml K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung (3) und 3 ml Schwefelsäure (5) (E) wird durch Schwenken gemischt. Verfärbt sich die Lösung innert 5 Minuten grünlich, so war die K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Vorlage zu klein; in diesem Fall werden portionenweise je 2 ml K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (3) und 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. (5) zugegeben, bis die Lösung eine schmutzig-braune Farbe behält. Nun setzt man die kleinen Trichter (F) auf die Bechergläser und stellt die Proben 7 Minuten in ein 150°C heisses Heizbad (D). Anschliessend lässt man die Bechergläser im Kühlbad (H) auf Zimmertemperatur abkühlen, entfernt die Trichter und gibt 100 ml H<sub>2</sub>O (1) mit dem Messzylinder (I) zu.

Als Referenz werden in jeder Analysenserie zusätzlich 2 Blindansätze untersucht, die anstelle von Boden eine Prise reinen Quarzsand (9) enthalten.

#### Anmerkungen

*Vorsicht beim Umgang mit Schwefelsäure. Schutzbrille, Handschuhe und Labormantel tragen.*

*Die Probe muss auf Korngrösse 0.4 mm (d<sub>95</sub>) gemahlen werden, damit die kleinen Einwaagen repräsentativ sind.*

*Die Einwaage wird dem grob geschätzten Humusgehalt angepasst: Bei hellen, wenig humosen Böden sind 300-400 mg empfohlen, bei humosen Böden 100-150 mg. Die Wägung ist sorgfältig durchzuführen und auf 1 mg genau zu notieren. (1 mg Einwägefehler bei 100 mg Einwaage bedeutet bereits 1 % Fehler im Resultat.)*

*Die Blindansätze geben die effektiv eingesetzte Menge von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> an, d.h. Konzentration und Volumen von Reagens (3). Zusätzlich erfassen sie den Grad der Selbstzersetzung von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, der je nach Reaktionsbedingungen leicht variieren kann.*

*Bei Proben, die mit 100 mg Einwaage mehr als vier K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Zugaben benötigen, muss die Einwaage auf bis zu 50 mg reduziert werden. Wenn weniger als 100 mg Boden eingesetzt wird, wird eine Prise Quarzsand (9) zugegeben.*

*Bei Verwendung eines Sandbads werden die Probengläser 2.5-3.0 cm tief in den Sand gesteckt.*

*Die Temperatur des Sandbads variiert stark mit der Eintauchtiefe. Das Sandbad wird so eingestellt, dass 15 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Probenbecher (D) mit aufgesetztem Trichter (F) nach 10 Min eine Temperatur von 140-150 °C erreichen.*

## Rücktitration

Zu den oben erhaltenen Lösungen werden ein Löffel Natriumfluorid (6) (1.5 g NaF) sowie 4 Tropfen Diphenylaminlösung (7) zugegeben. Anschliessend erfolgt die Titration (J, K) mit Fe(II)-Titrationslösung (8): Die schmutziggelbe Lösung wird grau, dann blau. Endpunkt der Titration ist der Farbumschlag zu hellem Grün.

## 3. Berechnung

### Berechnungselemente und Berechnungsformeln für den Konzentrationsfaktor der Fe(II)-Titrationslösung

$K_{UT}$  = Elektronenkonzentration der Urtiter-Lösung (4) [= 0.400 mol(e<sup>-</sup>)/L]  
 $V_{UT}$  = Vorlage „Urtiterlösung“ (4) [= 5 ml]  
 $V_{Fe}$  = Verbrauchte Menge Fe(II)-Titrationslösung (8) für die Titration der „Urtiterlösung“ [ml]

$f$  = Konzentrationsfaktor =  $V_{UT}/V_{Fe}$

$K_{Fe}$  = Elektronenkonzentration der Fe(II)-Titrationslösung (8) [mol(e<sup>-</sup>)/L]  
 $= V_{UT} * K_{UT} / V_{Fe} = f * K_{UT}$

*Anmerkung: Da  $K_2Cr_2O_7$  bei der Oxidation 6 Elektronen aufnimmt, Fe(II) aber nur ein Elektron abgibt, haben die Urtiterlösung (4) und die Fe(II)-Titrationslösung (8) je eine nominelle Konzentration von 0.400 mol(e<sup>-</sup>)/L. Damit liegt der Faktor  $f$  in der Nähe von 1.*

### Berechnungselemente und Berechnungsformeln für $C_{org}$

$V_{BW}$  = Verbrauchtes Volumen an Fe(II)-Titrationslösung (8) für den Blindansatz [ml]  
 $N$  = Anzahl Zugaben an Reagens (3) mit gleichem Volumen wie beim Blindansatz  
 $V$  = Verbrauchtes Volumen der Fe(II)-Titrationslösung (8) für die Bodenprobe [ml]  
 $K_{Fe}$  = Elektronenkonzentration der Fe(II)-Titrationslösung (8) [mol(e<sup>-</sup>)/L]  
 $= f * \text{Elektronenkonzentration der Urtiter-Lösung (4) [mol(e<sup>-</sup>)/L]}$   
 $f$  = Konzentrationsfaktor der Fe(II)-Titrationslösung  
 $E_B$  = Einwaage Boden [g]  
 $C_{org}$  = Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff [Gew. %, resp. cg/g]  
 $H$  = Humusgehalt [Gew. %, resp. cg/g]  
 cg = Centigramm = hundertstel Gramm

$$C_{org} [\%] = \frac{((N * V_{BW}) - V) [ml] * K_{Fe} [mol(e^-)/L] / 4 [mol(e^-)/mol(C)] * 12 [g/mol(C)] / E_B [g] * 100 [cg/g] / 1000 [ml/L]}{((N * V_{BW}) - V) * f * 0.12 / E_B}$$

### Berechnungsformel für Humus

$$H [\%] = 1.725 * C_{org} [\%]$$

*Anmerkungen:*

*Die Formeln setzen voraus, dass die Volumina an Reagens (3) für die anfängliche und die folgenden Zugaben immer gleich sind.*

*Die allgemeine Formel gilt für beliebige Konzentrationen für die Urtiter- und Fe(II)-Titrationslösungen (4) und (8), jedoch gilt der Faktor 0.12 in der Kurzformel nur für die hier verwendete Konzentration der Urtiterlösung (4): 0.400 mol(e<sup>-</sup>)/L.*

## 4. Resultatangabe

%  $C_{org}$ ; 2 Dezimalstellen.

% Humus; eine Dezimalstelle

## 5. Bemerkungen

- Zu Kontrollzwecken wird empfohlen, in jeder Messserie eine Probe mit bekanntem Humusgehalt zu analysieren.
- Oxidierbare Verunreinigungen, z.B. Chlorid, Metallteilchen oder Papier, verfälschen das Resultat. Potentiell störendes  $\text{Fe}^{2+}$  in den Böden wird beim Trocknen der Probe weitgehend zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert.
- Lösungen, die Chrom enthalten, sind als Chemikalienabfälle gesondert zu sammeln und zu entsorgen. Dichromat ist stark giftig.
- Die Konzentrationsangabe in  $\text{mol(e}^-)/\text{L}$  entspricht der veralteten Einheit „Normalität“.
- Änderung der Revision 01.02.2012 gegenüber den früheren Revisionen:
  - Die Totalrevision 1.2.12 bedingt keine Änderung der Arbeitsweise! Ziele waren: (1) Erklärung aller chemischen Reaktionen, (2) ein chemisch-logischer Aufbau, (3) die Verwendung von SI-Einheiten und (4) die Validierung.
  - Für die Rücktitration wird eine konstante Menge an Natriumfluorid verwendet (wirkt ohne Abhängigkeit von der zugegebenen Menge Schwefelsäure).
  - Die Verwendung eines Sandbades statt eines Ölbades vereinfacht die Arbeitsweise, verhindert potentiell schädliche Öldämpfe und -abfälle und verändert die Resultate nicht.
  - Auf die anfänglich grössere Zugabe von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wird verzichtet. Damit vermeidet man bei Proben mit wenig Humus (Wiesen und Äcker) eine inhärent ungenauere Differenz von grossen Zahlen bei der Rücktitration und verkleinert den Reagenzienverbrauch. Ausserdem bot die bisherige Revision der Methode keine Anleitung zur Berechnung, wenn die anfängliche Zugabe nicht ausreichte.
  - Die alternative Titration eines Aliquots wird nicht mehr aufgeführt, da das Totalvolumen nicht genau bekannt ist.

## 6. Validierung

### Prinzipielles zur nasschemischen $\text{C}_{\text{org}}$ -Bestimmung

Die  $\text{C}_{\text{org}}$ -Bestimmung mittels Oxidation durch Kaliumdichromat beruht auf der Annahme, dass der Kohlenstoff in der Oxidationsstufe Null vorliegt und vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird, was dem Verlust von vier Elektronen pro C entspricht. Die Analyse beruht auf der Quantifizierung der übertragenen Elektronen, sei es durch die Bestimmung des Verbrauchs an Dichromat (Referenzmethode) oder der Bildung von  $\text{Cr(III)}$  (ISO 14'235).

Diese Konvention ignoriert folgende mögliche Fehlerquellen:

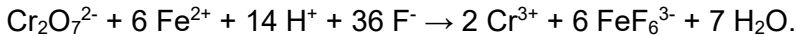
- 1.) Von den organischen C-Verbindungen erfüllen fast nur die Kohlehydrate  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_y$  die Grundbedingung, dass C exakt in der Oxidationsstufe Null vorliegt. Für Huminsäuren gilt dies approximativ (Oxidationsstufe -0.1 bis +0.1, aus Literaturwerten für deren Zusammensetzung). Aber für die Oxidation der Fulvosäuren, C(+0.6), braucht es nur 3.4 Elektronen statt 4.0, somit gibt die Berechnung um 17 % zu grosse  $\text{C}_{\text{org}}$ -Werte.
- 2.) Huminsäuren enthalten ca. 4 % Stickstoff, der auch an den Redoxreaktionen teilnehmen kann.
- 3.) Die nasschemische Oxidation vermag nicht sämtliches  $\text{C}_{\text{org}}$  vollständig zu  $\text{CO}_2$  oxidieren.
- 4.) Kohle wird teilweise auch erfasst (Aktivkohle: 75 %, Biochar: 30 %), obschon nicht organisch gebunden.

### Prinzipielles zur Umrechnung $\text{C}_{\text{org}}$ -> Humus:

Der Faktor 1.725 für die Umrechnung von  $\text{C}_{\text{org}}$  in Humus ist eine nicht-beweisbare, Jahrzehnte alte Konvention, die weltweit verwendet wird (oft 1.724). Dieser Faktor gilt für Verbindungen mit 58 % C, was ungefähr der Zusammensetzung von Huminsäuren ( $\approx 56\%$  C) entspricht. Bei Fulvosäuren ( $\approx 51\%$  C) gibt die Umrechnung von  $\text{C}_{\text{org}}$  auf Humus mit 1.725 statt 1.96 um 14 % zu kleine Werte, was den Minderbefund der  $\text{C}_{\text{org}}$ -Bestimmung (s.o.) für die Humusgehalte weitgehend ausgleicht.

### Prinzipielles zur Rücktitration:

Die Rücktitration erfolgt nach der Gleichung



Diphenylamin ist ein Redoxindikator und wird von Dichromat zu einer blauen Verbindung oxidiert. Bei der Titration wird zuerst Dichromat durch  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert und dann wird der Indikator wieder farblos. Da auch die Eisen(III)-Fluorokomplexe  $\text{FeF}_n(\text{H}_2\text{O})_{m-3-n}^{3-n}$  – im Gegensatz zu  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$  – farblos sind, zeigt die grüne Farbe von  $\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}$  den Endpunkt der Titration an.

Fluorid bewirkt, dass die Reduktion  $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} = \text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} + \text{e}^-$  quantitativ abläuft, indem es  $\text{Fe}^{3+}$  durch Komplexierung dem Gleichgewicht entzieht. ( $\text{Fe}^{2+}$  bildet keine stabilen Fluorokomplexe.) Ohne Fluorid findet kein Farbumschlag statt.

*In der Literatur findet man Methoden bei denen  $\text{Fe}^{3+}$  mit Phosphorsäure statt  $\text{F}^-$  maskiert wird.*

### Zur Heizquelle

Ein Ölbad weist eine konstante, gut messbare Temperatur auf, verursacht aber schädliche, oft übel riechende Öldämpfe. Die Ölreste an den Bechern erschweren das Arbeiten und das Öl muss regelmässig ersetzt werden.

Im Gegensatz dazu ist ein Sandbad sauberer, hat aber keine homogene Temperatur und die Wärmeübertragung ist schlechter. Trotzdem lieferte das Sandbad an der ART-Reckenholz für eine interne Standardprobe bessere Reproduzierbarkeit: Ölbad  $3.87 \pm 0.17$  % Humus (N=166, 1999-2001), Sandbad  $3.80 \pm 0.12$  % Humus (N=346, 2006-2011). Der Ersatz des Öl-Heizbades durch ein Sandbad wurde im Labor von ART-Reckenholz im Jahr 2001 vollzogen. Die so erhaltenen Humus-%-Werte der damaligen Ringanalyse-Proben differierten nur um  $0.04 \pm 0.19$  von den Referenzwerten.

Die Validierung der Methode wurde mit dem Sandbad durchgeführt. Die Sandtemperatur in mittlerer Tiefe beträgt 190-195 °C. Blindansätze erreichen nach der üblichen Reaktionsdauer von 7 Min. eine Temperatur von 138-146°, reine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwa 130-138 °C. In dieser kurzen Zeit dürfte die Temperatur von 150° auch im Ölbad nicht erreicht werden. (Nach 15 Min. im Sandbad beträgt die Temperatur des Becherinhalts 152-161 °C, nach 30 Min. 160-170°.)

### Präzision

Drei 10fach-Bestimmungen je in einer Serie gaben einen Variationskoeffizienten von 2.4 % (bei 4 % und 10 % Humusgehalt) und 3.0 % (bei 29 % Humus). Die grössere Streuung im letzten Fall ist erklärbar durch die kleine Einwaage von 80 mg mit der Waage (B), deren Anzeige auf  $\pm 1$  mg bereits  $\pm 1.25$  % (relativ) zur Messunsicherheit beiträgt.

### Reproduzierbarkeit

#### Kurzfristig:

194 Mehrfachbestimmungen (vor allem Doppelbestimmungen) aus der Routineanalytik wiesen Variationskoeffizienten von  $2.7 \pm 1.8$  % auf (Böden mit 1.0-40 % Humus). Aus diesem Set streuten die Proben mit 11-21 % Humus weniger (Variationskoeffizient =  $2.0 \pm 1.4$  %, N=38). Auch hier dürfte die grössere Streuung bei den Proben mit >20 % Humus zum Teil von der verminderten Präzision der kleinen Einwaage herrühren. Mehrfachbestimmungen an 85 Proben mit <2 % Humus zeigten eine durchschnittliche Standardabweichung von 0.03 Humus-%.

#### Langfristig:

11 Mehrfachbestimmungen (durchschnittlich 9fach, je an mindestens 5 Tagen) hatten Variationskoeffizienten von  $4.0 \pm 0.7$  % (Humusgehalte von 0.8-39 %.) Diese Mehrfachbestimmungen wurden im Verlauf von mehreren Monaten gemacht.

### Arbeitsbereich

Die durchschnittliche Standardabweichung von 0.03 % gibt eine Erfassungsgrenze von 0.1 %, Bestimmungsgrenze von 0.2 % Humus.

Bei Proben mit >50 % Humus muss die Einwaage auf <50 mg verkleinert werden, was mit einer mg-Waage (B) nicht genügend genau möglich ist.

### Robustheit: Allgemein

Die nasschemische Bestimmung von  $C_{org}$  ist sehr robust: Bei den Schweizerischen ÖLN-Ringanalysen 2007-11 mit je 12-14 Teilnehmern betrug der durchschnittliche Variationskoeffizient 7.0 % (N=73, Böden mit 1.5-14 % Humus). Die Standardabweichungen der Proben mit <2 % Humus waren  $0.12 \pm 0.02$  Humus-% (N=8).

### Robustheit: Zugabe von Natriumfluorid

Die Menge Natriumfluorid, die zur Titration gegeben wird, muss bezüglich Fe im Überschuss vorhanden sein. Mit 1.5 g NaF (37 mmol) kann das Eisen in bis zu 15 ml Titrationslösung (6 mmol) vollständig zu  $FeF_6^{3-}$  komplexiert werden (Üblicherweise braucht es <10 ml Titrationslösung). Erwartungsgemäss hatte die Zugabe der doppelten Menge NaF bei drei Proben keinen signifikanten Einfluss, jedoch konnte der Farbumschlag mit weniger als 0.07 g NaF pro ml Fe(II)-Titrationslösung nicht mehr erkannt werden.

### Robustheit: verschiedene Faktoren

Folgende Punkte zeigten bei der qualitativen Beurteilung keinen Einfluss auf die Resultate und Streuung: Einwaage und Anzahl Zugaben, Sand-Zugabe bei kleinen Einwaagen. Diphenylamin: schon mit einem (statt 4) Tropfen kann der Farbumschlag noch gesehen werden. Die Lösungen der Oxidationsreaktion sind mindestens ein Tag stabil. Erwähnenswert ist die generell tiefe Ausreisserquote dieser Methode.

### Robustheit: Heiztemperatur und -zeit

Die oben erwähnte gute Reproduzierbarkeit bei Verwendung eines Sandbads zeigt, dass die Temperaturunterschiede von 10 °C keinen Einfluss auf das Analysenresultat haben. Auch verschiedene tiefe Platzierung im Sandbad gab dasselbe Resultat ausser, wenn die Becher nur knapp (etwa 1 cm tief) in das Sandbad gesteckt wurden. In diesem Fall führte die um etwa 40° tiefere Temperatur zu einem kleinen Minderbefund um  $6\% \pm 2\%$  (N=9). Auch nach Verlängerung des Erhitzens auf 15 Minuten bei einer 15-20° höheren Endtemperatur waren die  $C_{org}$ -Resultate nur knapp signifikant (3 %) höher (N=7). Bei noch längerem Erhitzen (30 Min / 165°) wird die Selbstzersetzung von Dichromat signifikant und probenabhängig: Das  $V_{BW}$  vom Blindansatz wird deutlich kleiner und für  $C_{org}$  wurden sowohl grössere als auch kleinere Werte gefunden.

### Alternative Quantifizierungsmöglichkeit nach der nasschemischen Oxidation

Anstelle des Verbrauchs von  $K_2Cr_2O_7$  kann auch mit der Bildung von Cr(III) photometrisch detektiert werden (ISO 14235). Ein Vorversuch zeigte, dass die Absorption von Cr(III) bei 585 nm mit dem Humus-Gehalt gemäss dieser Referenzmethode korreliert ist,  $R^2=0.999$ . Schwebeteilchen stören jedoch und müssen gemäss der ISO-Methode mittels Zentrifugieren entfernt werden.

### Verbrennungsanalyse, TOC (Total Organic Carbon)

Die instrumentelle Verbrennungsanalyse erfasst den gesamten Kohlenstoffanteil. Um bei kalkhaltigen Proben das anorganische Karbonat-C nicht zu erfassen, braucht es zu spezielle Massnahmen, z.B. eine Vorbehandlung mit Salzsäure-Gas, oder man berücksichtigt den C-Anteil (12 %) des Kalkgehalts.

## Richtigkeit

Die vorliegende Methode lieferte mit Galactose (0.05-0.4 ml 10-%ige Lösung) anstelle einer Bodenprobe  $40.5 \pm 0.6$  % C, in guter Übereinstimmung mit dem Sollwert, 40.0%. Galactose ist eine leicht oxidierbare Substanz, bei der C in der Oxidationsstufe Null vorliegt.

Für reale Bodenproben ist diese Methode eine Konventionsmethode, da der Anteil an oxidationsresistenten C-Verbindungen und die durchschnittliche C-Oxidationsstufe proben- und standortspezifisch sind. (Beispielsweise wurden bei Proben Alp Flix aus 0-10 cm Tiefe  $96 \pm 5$  % verglichen mit der Verbrennungsanalyse erfasst, jedoch bei Proben aus 10-20 cm Tiefe nur  $87 \pm 4$  %, je N=178).

Bei 207 Proben aus 103 NABO-Standorten der Schweiz erfasste diese Methode  $88 \pm 6$  % verglichen mit der Verbrennungsanalyse ( $C_{org}$ -Gehalte 1 bis 42 %).

Die Wiederfindungsrate von 88 % gilt für diese Referenzmethode mit der 7-minütigen Oxidation bei 150°C! Mit der Originalmethode von Walkley und Black (1934), welche nur die Verdünnungswärme der Schwefelsäure ausnützt, werden nur 60-86 % erfasst. Für ISO 14235 (30 Minuten bei 135 °C) wird 95 % Wiederfindung angegeben.

Auch die Umrechnung auf Humusgehalte ist eine Konventionsgrösse, da der „wahre“ Umrechnungsfaktor eher 2 statt 1.72 beträgt. Der zu kleine Umrechnungsfaktor wird teilweise dadurch kompensiert, dass bei Probenahme und Analyse auch lebendes Material erfasst (z.B. aktive Wurzeln) wird, also etwa 10 % mehr als nur die Gesamtheit der toten organischen Substanz eines Bodens (Schachtschabel, 1982).

## 7. Literatur

- S. M. Combs and M. V. Nathan in „Recommended Chemical Soil Test Procedures“, North Central Regional Research Publication No. 221, Missouri Agricultural Experiment Station SB 1001, s. 53-58 (1998), [https://www.canr.msu.edu/uploads/234/68557/rec\\_chem\\_soil\\_test\\_proce55c.pdf](https://www.canr.msu.edu/uploads/234/68557/rec_chem_soil_test_proce55c.pdf) (gute Übersicht über die C<sub>org</sub>-Analytik)
- P. Schachtschabel et al, „Scheffer/Schachtschabel, Lehrbuch der Bodenkunde“ 11. Auflage, 1982, Kapitel VII
- ISO 14'235:1998 Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- Walkley A and Black I A 1934 An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Sci. 37, 29–38.



## 8. Historie

Version	Art der Änderung	neu	bisher
Version 1.0 (1995)	Erstellung Methode		
Version 1.1 (2012)	Überarbeitung Methode	Einführung SI Einheiten Aufführen der chemischen Reaktionen Validierung  Verwendung eines Sandbads	Ölbad
Version 1.2 (2020)	Redaktionell  Editorisch	Elektronische Veröffentlichung mit geändertem Layout  Neuer Link in Literatur <a href="https://www.canr.msu.edu/">https://www.canr.msu.edu/...</a>	<a href="http://www.p2pays.org/ref/17/16690.pdf">http://www.p2pays.org/ref/17/16690.pdf</a>

### Impressum

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