

GÖTTINGER
BODENKUNDLICHE
BERICHTE

47

1977

JSSN 0 340 - 4 153

Im Selbstverlag der Anstalten für
Bodenkunde der Universität Göttingen

Herausgeber: B. Meyer und B. Ulrich

Schriftleitung: P. Hugenroth

Bestellungen über:

Institut für Bodenkunde, Göttingen, von Siebold-Str. 4

Institut für Bodenkunde und Waldernährung
Göttingen, Büsgenweg 2

oder den Buchhandel (Gewährung von Wiederverkäufer-Rabatt)

Selbstkostenpreis

DM

GÖTTINGER
BODENKUNDLICHE
BERICHTE

47

1977

JSSN 0 340 - 4 153

Fassbender, H.W. und
E. Ahrens

Laborvorschriften und Praktikumsanleitung

Zur chemischen Untersuchung von Vegetations-, Boden- und
Wasserproben im Institut für Bodenkunde und Waldernährung
der Universität Göttingen

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 47, (1 - 88)
(1977)**

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. CHEMISCHE ANALYSE VON VEGETATIONSPROBEN	1
1.1. Die Entnahme von Blatt- und Nadelproben	1
1.2. Vorbereitung der Proben für die Analyse	2
1.3. Trockene Veraschung	2
1.4. Nasse Veraschung	3
1.4.1. Veraschung mit $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$	3
1.4.2. Veraschung mit $\text{Se-H}_2\text{SO}_4$	4
1.4.3. Veraschung bei niedrigen Temperaturen	5
1.5. Veraschung für die F-Bestimmung	7
2. CHEMISCHE ANALYSE VON BODENPROBEN	8
2.1. Die Entnahme von Bodenproben	8
2.1.1. Entnahme von Profilproben	8
2.1.2. Entnahme von Flächenproben	9
2.1.3. Entnahme von Volumenproben	9
2.2. Vorbereitung der Bodenprobe zur Analyse	10
2.3. Bestimmung des pH-Wertes	11
2.3.1. Theoretische Grundlagen	11
2.3.2. Reagenzien	11
2.3.3. Durchführung	12
2.4. Bestimmung der organischen Substanz	12
2.4.1. Glühverlust	12
2.4.2. Bestimmung des C-Gehaltes durch nasse Veraschung	12
2.4.3. Bestimmung des C-Gehaltes nach trok- kener Veraschung mit Wösthoff-Gerät	14
2.5. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes mit der Scheibler-Apparatur	15
2.5.1. Theoretische Grundlagen	15
2.5.2. Reagenzien	15
2.5.3. Durchführung	15
2.6. Bestimmung von P-Gesamt und P-Fraktionen im Boden	16

	Seite
2.6.1. Bestimmung von P_t nach Säure- aufschluß	16
2.6.2. Bestimmung von P_t nach Kjeldahl- Aufschluß	18
2.6.3. Bestimmung der P-Fractionen	20
2.6.4. Bestimmung von P in karbonathaltigen Böden	23
2.7. Bestimmung von N-Gesamt und N-Formen im Boden	24
2.7.1. Bestimmung von N-Gesamt in Bodenproben	24
2.7.2. Bestimmung der N-Formen in Boden- bzw. Humusproben	30
2.8. Untersuchung der Austauschgleichgewichte im Boden	33
2.8.1. Gewinnung der Gleichgewichtsboden- lösung (GBL)	34
2.8.2. Extraktion der austauschbaren (1 n NH_4Cl) Kationen	35
2.8.3. Extraktion der "austauschbaren" (0,01 n NH_4Cl) Schwermetalle	37
2.8.4. Extraktion des austauschbaren Ammoniums	38
2.9. Bestimmung der Austauschkapazität	39
2.9.1. Methode nach Mehlich ($BaCl_2$ + TÄA)	39
2.9.2. Methode nach Riehm-Ulrich (NH_4 -Oxalat)	41
3. CHEMISCHE ANALYSE VON WASSERPROBEN	43
3.1. Die Entnahme von Wasserproben	43
3.2. Vorbereitung der Probe für die Analyse	43
3.3. Aufschluß für die N-Bestimmung ohne Nitrat	44
3.4. C-Bestimmung	45
3.5. Bestimmung weiterer Elemente	45
4. BESTIMMUNG DER EINZELNEN ELEMENTE IN DER GBL-, AK _e - UND ASCHENLÖSUNG	47
4.1. Bestimmung des pH-Wertes	47
4.2. Kationenbestimmungen mittels Flammen- Atomabsorptions-Spektrometrie	47

	Seite
4.2.1. Natrium.	47
4.2.2. Kalium	48
4.2.3. Calcium	48
4.2.4. Magnesium	49
4.2.5. Mangan	50
4.2.6. Kupfer	50
4.2.7. Barium	51
4.2.8. Aluminium	52
4.2.9. Eisen	52
4.3. Kationenbestimmungen mittels kolorimetrischer Verfahren	53
4.3.1. Aluminium	53
4.3.2. Eisen	54
4.4. Anionenbestimmungen mittels kolorimetrischer Verfahren	56
4.4.1. Gesamtstickstoff und Ammonium	56
4.4.2. Nitrat	58
4.4.3. Phosphor	59
4.4.3.1. Molybdänblau	59
4.4.3.2. Vanadatgelb	61
4.4.3.3. Vanadatgelb mit dem Auto- Analyser	61
4.4.4. Sulfat	62
4.4.5. Arsenat	64
4.5. Schwermetallbestimmungen mittels flammenloser AAS	65
4.5.1. Theoretische Grundlagen	65
4.5.2. Bestimmung der einzelnen Elemente Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Be	66
4.6. Bestimmungen mittels titrimetrischer Ver- fahren	68
4.6.1. Sulfat	68
4.6.2. Chlor	69
4.7. Bestimmungen mittels Ionenspezifischer Elektroden	70
4.7.1. Fluorbestimmung	70

	Seite
5. COMPUTERAUSDRUCKE FÜR AUSWERTUNG DER ANALYSEN	72
5.1. BODA-Programm (Bodenproben)	72
5.2. NADEL-Programm (Humus- und Vegetationsproben)	77
5.3. ALIQ-Programm (Wasserproben)	81

1. CHEMISCHE ANALYSE VON VEGETATIONSPROBEN

1.1 Die Entnahme von Blatt- und Nadelproben

Die Konzentration der Nährstoffe in den verschiedenen Pflanzenorganen hängt weitgehend von deren Stoffwechselfunktionen ab und wird durch eine ganze Reihe von Faktoren wie z.B. Jahreszeit, Strahlung, Position, Alter, Wasser-, Luft- und Nährstoffzustand im Boden beeinflusst. Bei der Entnahme von Blatt- und Nadelproben muß daher versucht werden, alle Abhängigkeiten durch eine Standardisierung der Probeentnahme auszuschalten, um über die Unterschiede der Nährstoffwerte im Bestand den Bodenzustand zu erfassen. Die Bäume, von denen die Proben entnommen werden, sollen im Bestand herrschend, auf gleicher Exposition gewachsen und übereinstimmend im Alter sein.

Bei Laubbäumen werden Lichtblätter aus dem Gipfelbereich 2 - 3 Wochen vor Beginn des herbstlichen Vergilbens entnommen. Bei Nadelbäumen sind die jüngsten, halbjährigen Seitentriebe vom ersten Astquirl unterhalb des Spitzentriebes in der Zeit von Ende Oktober bis Ende Dezember zu entnehmen. Bei Lärchen muß dies wie bei den Laubbäumen 2 - 3 Wochen vor dem Vergilben geschehen. Um eine Analyse mit annähernd sicheren Werten zu erhalten, sollten von jedem zu überprüfenden Bestand die Blätter oder Nadeln von etwa 15 Bäumen untersucht werden.

Vor der Probeentnahme ist in jedem Falle das varianzanalytische Schema der Auswertung der Ergebnisse festzulegen, um eine Absicherung der Unterschiede in den Nährstoffwerten zu erreichen. Nach Bedarf ist hier eine Beratung einzuholen.

Die Proben werden in luftdurchlässigen Säcken oder in Plastikbeuteln verpackt. Jeder Probensendung ist eine Zusammenstellung aller Proben mit Angaben über Standort, Entnahmeart, -termin, Baumart und -teil sowie Anzahl der Proben zur Herstellung der Mischproben beizufügen.

Weitere Besonderheiten der Probeentnahme von Vegetationsproben sind bei Gussone (1964) und Ulrich (1975) zu entnehmen.

Die Schälchen werden in einen möglichst kalten Muffelofen gestellt und die Temperaturen langsam auf 500 - 600° C gebracht. Nach der Veraschung (ca. 2 Std.) und Abkühlung im Exikator werden die Quarzschälchen + Asche gewogen und der prozentuale Aschengehalt berechnet.

1.3.3. Untersuchung der einzelnen Elemente

Nach dem Befeuchten der Asche mit destilliertem Wasser wird 3 Mal auf dem Sandbad mit je 3 ml konz. Salzsäure bis zur Trocknung abgeraucht. Dabei scheidet sich Kieselsäure (SiO_2) in filtrierbarer Form ab und die Kationen werden in lösliche Chloride überführt. Dann wird mit heißer 0,5 N HCl aufgenommen und nach ca. 3 min. Stehen auf dem Sand- bzw. Wasserbad durch Schwarzbandfilter in 50-ml-Kölbchen filtriert. Man wäscht mit heißer 0,5 N HCl nach und bringt mit Hilfe eines Gummiwischers die Kieselsäure quantitativ aufs Filter. Das Kölbchen wird nach dem Abkühlen mit 0,5 N HCl aufgefüllt und umgeschüttelt. Der Inhalt wird als Filtrat bzw. Analysenlösung in der weiteren Vorschrift bezeichnet. Als Blindwert wird ein Quarzschälchen ohne Probe behandelt und in die Meßserie aufgenommen.

1.4. Nasse Veraschung von Pflanzen-, Streu- und Humusproben

1.4.1. Veraschung mit HNO_3 und NH_4NO_3

1.4.1.1. Theoretische Grundlage

Bei der Erhitzung eines Gemisches von Salpetersäure und Ammonitrat treten durch Zersetzung Stickoxide und O_2 auf ($\text{NH}_4\text{NO}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) wodurch die organischen Verbindungen zerstört bzw. oxidiert werden und die Kationen in Nitrate, der Schwefel in SO_4 überführt werden. Das Verfahren wird vor allem zur Bestimmung von Schwefel angewandt, eignet sich aber auch zur Bestimmung von bei der trockenen Veraschung eventuell flüchtigen Metallen, z.B. Schwermetallen. Die Originalmethode ist bei KOCH und KOCH-DEDIC (1974) beschrieben.

1.4.1.2. Reagenzien

- Konz. HNO_3 , 1.42
- Oxidationsgemisch: 50 g NH_4NO_3 + 18 ml HNO_3 werden mit H_2O auf 100 ml aufgefüllt
- Konz. NCl , 1.12

1.4.1.3. Durchführung

2 g Probenmaterial versetzt man in einem 250 ml Kjeldahlkolben mit 10 ml HNO_3 , erhitzt leicht bis die Probe gelöst ist und fügt 10 ml Oxidationsgemisch hinzu. Man erhitzt langsam auf dem Sandbad, um Schäumen beim Oxidationsvorgang zu vermeiden; wenn nötig fügt man nach dem Einengen mehr Reagenz hinzu, bis kein Bräunen der Lösung mehr beobachtet wird und erhitzt vorsichtig, um Deflagration (Verpufferung) zu vermeiden weiter bis eine klare Schmelze vorliegt. Diese wird kurz mit 2 ml konz. HCl erhitzt und mit heißer 0,5 N HCl in Quarzschalen übergespült. Die Lösungen werden auf dem Sandbad bis zur Trocknung eingedampft. Durch Erhitzen der Schmelze über einer freien Flamme (Bunsenbrenner) verjagt man den Überschuß an freier Säure bzw. Ammonsalzen. Dann wird einmal auf dem Sandbad mit konz. Salzsäure bis zur Trocknung abgeraucht. Zuletzt wird mit heißer 0,5 N HCl aufgenommen und nach ca. 3 min. Stehen auf dem Sandbad durch Schwarzbandfilter in 50-ml-Kölbchen filtriert und mit heißem H_2O ausgespült.

1.4.1.4. Bestimmungen

In der Lösung wird S (siehe 4.4.5.) untersucht. Außerdem können darin Schwermetalle bestimmt werden.

1.4.2. Veraschung mit H_2SO_4 -Se-Gemisch

1.4.2.1. Theoretische Grundlage

Beim Aufschluß von Pflanzenmaterial mit H_2SO_4 -Se-Gemisch wird

die organische Substanz durch Oxidationswirkung der Schwefelsäure zerstört, der Stickstoff der Untersuchungssubstanz in Ammoniak verwandelt und als Ammonsulfat gebunden. Der Aufschluß wird durch die Zugabe von Selen als Katalysator wesentlich beschleunigt.

1.4.2.2. Reagenzien

- Aufschlußsäure: 2,5 g Selenpulver (elementares Selen) werden in 1 l konz. H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst. Die dunkelgrüne Lösung wird durch Erwärmen farblos.

1.4.2.3. Durchführung

0,2 g fein gemahlene Pflanzensubstanz werden in ein Aufschlußreagenzglas eingewogen und 10 ml Aufschlußsäure zugegeben. Im Aluminiumblock wird bei $350 - 370^{\circ} C$ bis zur klaren Lösung, anschließend noch eine weitere Stunde (insgesamt 4-5 Stunden) aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird vorsichtig mit H_2O bis zur Marke (50 ml) aufgefüllt, und über ein Rotbandfilter filtriert.

1.4.2.4. Bestimmung

Die N-Bestimmung erfolgt mit dem Auto-Analyser (siehe unter 4.4.1.), weiterhin kann in dem Aufschluß P als Phosphorvanadat (siehe 4.4.3.) bestimmt werden.

1.4.3. Trockene Veraschung bei niedrigen Temperaturen

1.4.3.1. Theoretische Grundlagen

Für die Bestimmung von Schwermetallen, z.B. Cd, Co, Cr, Pb, sind die Aufschlußmethoden, die unter 1.3., 1.4.1. und 1.4.2. beschrieben werden, wegen der Flüchtigkeit der Schwermetalle

bei höherer Temperatur oder aber Störung der spektrometrischen Messung durch Matrixeffekte der Aufschlußlösung nicht geeignet. Hier ist der Tieftemperatur-Verascher der Fa. Tracerlab anzuwenden. Dabei wird Sauerstoff unter einem Druck von 1 Torr durch ein hochfrequentes, elektromagnetisches Feld in Atome aufgespalten und in diesem angeregten Zustand für die Oxidation von Pflanzenmaterial benutzt. Die Veraschungstemperatur schwankt zwischen 100 und 150° C. Einzelheiten der Methode wurden von der Fa. Tracerlab übernommen.

1.4.3.2. Reagenzien

- 0,1 N HCl: 8,4 ml konz. HCl (1.25) in dest. H₂O im 1 l Meßkolben pipettieren und auf 1 l auffüllen

1.4.3.3. Durchführung

0,2 bis 2 g feingemahlene und getrocknete (mind. 4 Std. bei 105° C, am besten über Nacht) Substanz werden in Veraschungschälchen eingewogen. Die Schälchen werden in die fünf Aufschlußkammern des Veraschers gestellt und so lange (normalerweise über Nacht) aufgeschlossen, bis rot-violettes Licht in den Kammern erreicht wird. Das rot-violette Leuchten zeigt an, daß die Oxidation des Materials abgeschlossen ist oder eine dicke Aschenschicht über dem unveraschten Material liegt. Die Schälchen werden aus dem Gerät entnommen, die Asche mit etwas (1-2 ml) bidestilliertem Wasser aufgenommen und auf Vollständigkeit der Veraschung (keine Pflanzenreste sichtbar) geprüft. Die Proben werden für 4 Std. bei 105° C getrocknet und der Veraschungsvorgang wird so lange wiederholt (normalerweise 2-3 mal), bis die Veraschung vollständig abgelaufen ist. Die Asche wird zuletzt mit 2 bis 10 ml heißer, 0,1 N HCl aufgenommen und durch ein Rotbandfilter filtriert. In der Aschenlösung werden Schwermetalle mit der flammenlosen Atomabsorptions-Spektrometrie (siehe 4.5.) gemessen.

1.5 Veraschung für die F-Bestimmung

1.5.1. Theoretische Grundlage

Für die F-Bestimmung in Vegetationsproben mittels der ionenspezifischen Elektrode muß die Substanz mit NaOH geschmolzen bzw. aufgeschlossen werden, um schwerlösliche Fluoride in lösliches Natriumfluorid zu überführen. Der Aschenlösung wird außerdem 1,6 N Natriumzitratlösung zugefügt um eine konstante Ionenstärke einzustellen (siehe 4.7.1.1.; BUCK und REUSMANN 1971).

1.5.2. Reagenzien

- NaOH: Pulverform, p.a.
- HCl 1:1: Konz. HCl im Verhältnis 1:1 mit Wasser verdünnt
- Na-Citrat 1,6 N: $47,05 \text{ g Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser auflösen

1.5.3. Durchführung

1 g feingemahlene Pflanzensubstanz wird in einen tarierten Tiegel eingewogen und bei 105°C für 4 Stunden in einem Trockenschrank getrocknet. Nach Abkühlung im Exikator wird das Trockengewicht der Probe gravimetrisch ermittelt. Die Tiegel mit der Probe werden in einen kalten Muffelofen gestellt und bei 500°C für 4 Stunden verascht. Danach wird 1,0 g NaOH zugegeben und bei niedriger Flamme eines Bunsenbrenners bis zum Schmelzen langsam erhitzt, anschließend wird die Temperatur für 4 bis 5 Minuten erhöht (Spitze der Flamme). Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in 5 ml 1:1 verdünnter HCl aufgenommen. Zuletzt werden in den Becher 12,5 ml einer 1,6 N Na-Citrat-Lösung zugegeben und in 50 ml Meßkolben über Rotbandfilter filtriert und mehrmals nachgespült mit dest. Wasser und bis zur Marke aufgefüllt. Die F-Bestimmung erfolgt mit ionenspezifischen Elektroden (siehe 4.7.2.).

2. DIE CHEMISCHE UNTERSUCHUNG VON BODENPROBEN

2.1 Die Entnahme der Bodenproben

Die Entnahme der Bodenproben erfolgt, je nach Zielsetzung der Untersuchung, in verschiedener Weise. In jedem Falle ist dieser Aufgabe größte Bedeutung beizumessen, denn Fehler bei der Probeentnahme können die nachfolgenden Untersuchungen, und vor allem die Interpretation der Ergebnisse, völlig wertlos machen.

2.1.1. Entnahme von Profilproben

Bei Arbeiten, deren Zielsetzung mit der Bodenkartierung zusammenhängt, werden normalerweise Bodenproben nach der Anlage einer oder mehrerer Profilgruben und der Profilbeschreibung entnommen. Hierzu sei auf die ARBEITSGEMEINSCHAFT BODENKUNDE (1971), SCHLICHTING und BLUME (1966) hingewiesen. Für die chemischen Untersuchungen ist die Probeentnahme relativ einfach durchzuführen, da keine ungestörten Bodenproben benötigt werden. Zunächst wird der zur Aufnahme der Probe bestimmte Kunststoffbeutel beschriftet, außerdem mit Bleistift oder Kugelschreiber einen beschrifteten Zettel gefaltet eingelegt: Nummer des Meßtischblattes, Nummer des Bodenprofils, Horizont und Tiefenlage. Aus den einzelnen Bodenhorizonten werden die Proben mit Handschuppe oder Messer entnommen und in den mit Beschriftungszettel versehenen Beutel gefüllt. Je nach dem Umfang der Untersuchungen und nach Steingehalt soll das Gewicht der Proben etwa 1 kg betragen. Bei sehr steinigen Böden ist die Entnahme eines Feinboden-Aliquot zu empfehlen. Die zu einem Profil gehörigen Bodenproben werden zusammengebunden, um das spätere Ordnen der Proben im Labor zu erleichtern. Eine Zusammenstellung aller Proben mit Profilbeschreibungen ist jeder Sendung beizufügen.

2.1.2. Entnahme von Flächenproben

Bei Arbeiten, deren Zielsetzung mehr mit Nährstofffragen bzw. ökologischen Zusammenhängen zu tun hat, ist normalerweise die Bodenprobe nach der Differenzierung des Humus- und Mineralbodens (je nach Durchwurzelung) zu entnehmen. Von den Auflage-schichten (L, F, H) und der Intensiv- und Extensivwurzelschicht sind jeweils Durchschnittsproben herzustellen. In vielen Fällen ist die Entnahme der Proben aus dem Mineralboden in konstanten Tiefenabständen (z.B. 0-10, 10-20 ... 50-60 cm Tiefe) zu empfehlen. Für die Entnahme der Flächenproben werden verschiedene Stockbohrer (Pürckhauer-, Linnemann-, Sandbohrer) je nach Beschaffenheit der Böden (Stein- und Skelettanteile, Korngröße, Tiefe der Wurzelzone) angewandt. Die Anzahl der Bohrungen für eine Mischprobe hängt weitgehend von der Homogenität des Bodens ab. Es empfiehlt sich, mindestens 6 bis 10 Einstiche pro Mischprobe in saubere Leinsäckchen, Papier- oder Plastikbeutel zu verpacken und die Bezeichnung (Zettel) ist innen beizulegen und außen anzuheften.

Eine Zusammenstellung aller Proben mit Angaben von Standort, Entnahmeart, -termin, Anzahl der Proben zur Herstellung einer Mischprobe und Angaben über den Bestand ist jeder Sendung beizufügen.

2.1.3. Entnahme von Volumenproben

Für die Bestimmung von Porenvolumen und Porengrößenverteilung sowie für Trockenraumgewichtsbestimmungen ist die Entnahme von volumetrischen Proben erforderlich. Hierzu werden Stechzylinder verwendet. Stechzylinderproben werden mit Hilfe starkwandiger, mit geschärfter Unterkante versehener, numerierter Stahlzylinder bekannten Inhalts (100, 250 ccm) entnommen. Die Stechzylinder werden unter Benutzung eines Aufsatzzeisens mit kurzen Hammerschlägen so tief in den Boden eingetrieben, daß sich die Zylinderoberkante etwas unter der jeweiligen Bodenoberfläche befindet. Dann werden die Stechzylinder mit einem Messer vorsichtig freigelegt und der überstehende Boden an

beiden Seiten glatt abgeschnitten und die Zylinder in einem luftdichten Transportkasten aufbewahrt. Bei der Entnahme von volumetrischen Flächenproben wird die Humusaufgabe (ggf. nach Trennung der L-, F- und H-Lage) mit einem Holzrahmen bekannter Größe (z.B. 20 oder 25 cm Kantenlänge) in mehreren Stellen der Parzelle aufgenommen und in größere Plastikbeutel oder Müllbeutel eingefüllt. Volumetrische Proben des Mineralbodens können dann mit Hilfe eines Atanasiubohrers in Tiefenabständen von 10 cm entnommen werden. Es empfiehlt sich, mindestens 6 bis 10 Bohrungen pro Mischprobe vorzunehmen.

2.2. Vorbereitung der Proben für die Analysen

Die Bodenproben werden zuletzt feingemahlen; für die üblichen Untersuchungen wird ein Teil der Probe von ca. 500 g auf 2 mm gebracht (mittels Sieb und Mörser bzw. Stein- oder Backenbecher der Fa. Retsch), für die C- und N-Untersuchungen eine Subprobe von ca. 50 g mit einer Achat-Kugelmühle bis zur Pulverform gemahlen. Alle Proben sind in geschlossenen Gefäßen gut gekennzeichnet aufzubewahren.

2.3. Bestimmung des pH-Wertes

2.3.1. Theoretische Grundlage

Zur Bestimmung des pH-Wertes gibt es eine Reihe von Verfahren, z.B. elektrometrische Messung mit der Wasserstoffelektrode, Chinhydronelektrode, Glaselektrode sowie sog. kolorimetrische Verfahren. Meist erfolgt die Bestimmung mit der Glaselektrode, mit der der gesamte pH-Bereich gemessen werden kann. Verwendet wird eine Einstab-Meßelektrode. Sie besteht aus einer Bezugselektrode und einer Normal-Wasserstoffelektrode, stellt also eine galvanische Kette dar. Zwischen den Potentialen beider Elektroden besteht eine Potentialdifferenz, deren Höhe bestimmt wird durch die Abhängigkeit des Potentials der Glaselektrode von der Wasserstoffionenkonzentration der Untersuchungslösung. Sie wird gemessen mit einem pH-Meter dessen Skala direkt den pH-Wert angibt. Die Bestimmung kann durchgeführt werden in wässriger Aufschlämmung, wobei eine Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis besteht; wegen der geringen Ionenstärke treten Diffusionspotentiale auf, häufig auch ein Suspensionseffekt. Man mißt daher in 1 N KCl bzw. in 0,01 M CaCl_2 . Beide Verfahren sind unabhängig vom Mischungsverhältnis. Im sauren Bereich tritt ein mit sinkendem pH stärker werdender Austausch von H- und Al-Ionen durch die K- bzw. Ca-Ionen der Lösung auf (Schlichting und Blume, 1966 und Scheffer, Schachtschabel 1976).

2.3.2. Reagenzien

- 0,01 M CaCl_2 -Lösung: 1,47 g $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ in 1 l dest. Wasser auflösen.

2.3.3. Durchführung

Luftgetrockneter oder auf 2 mm gesiebter Boden wird im Gewichts- oder Volumenverhältnis 1:2,5 mit der 0,01 M CaCl_2 -Lösung in einem 50 ml Becherglas versetzt. Nach mehrmaligem Umrühren mit einem Glas- oder Gummiwischer wird das pH 1 bis 2 Stunden nach dem Aufsetzen der Suspension gemessen. Dabei wird ein pH-Meter mit einer Glaselektrode benutzt, das vorher mit Pufferlösungen (pH 7 und 4,62) geeicht und auf die Meßtemperatur eingestellt wurde.

2.4. Bestimmung der organischen Substanz

Die Bestimmung der organischen Substanz kann sowohl auf trockenem Wege, indem die organische Substanz verbrannt und das entweichende CO_2 entweder gasvolumetrisch, gravimetrisch oder konduktometrisch erfaßt wird, als auch auf nassem Wege durch Oxidation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erfolgen.

2.4.1. Bestimmung des Glühverlustes

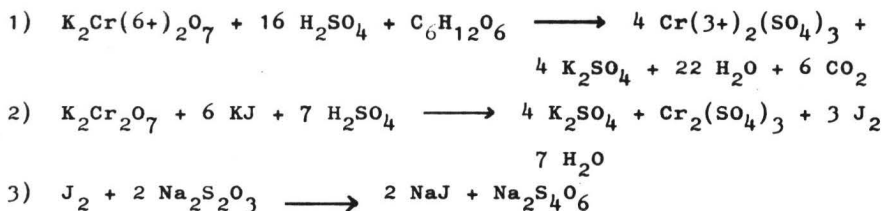
Etwa 5 g luftgetrockneter Boden wird in eine gewichtskonstante, geglühte und gewogene Porzellanschale gefüllt, bei 105°C im Trockenschrank über Nacht getrocknet und nach dem Abkühlen im Exikkator gewogen. Dann glüht man die Probe bei 800°C im Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz. Der Glühverlust ist die Gewichts Differenz der Probe vor und nach dem Glühen im Muffelofen und wird in Prozenten ausgedrückt. Bei carbonathaltigen Böden ist eine der CO_2 -Abgabe bei höheren Temperaturen entsprechende Korrektur vorzunehmen.

2.4.2. Bestimmung des C-Gehaltes durch Nasse Veraschung

2.4.2.1. Theoretische Grundlagen

Bei der Methode von WALKLEY und BLACK (1934, siehe ALLINSON, 1965)

wird Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung (verstärkte Oxidationswirkung) zur C-Bestimmung benutzt. Sie beruht darauf, daß Kaliumdichromat in saurer Lösung organische Substanzen durch Oxidation zerstört und dabei zu Chromsulfat reduziert wird. Einerseits kann der Verbrauch an Dichromat durch Rücktitration eines gegebenen Überschusses mit Kaliumjodid und anschließender Titration des gebildeten J_2 mit Natrium-Thiosulfat bestimmt werden, wobei folgende Reaktionen ablaufen:



Aus dem indirekt ermittelten Dichromatverbrauch wird der C-Gehalt berechnet.

Die zweite Möglichkeit der Bestimmung besteht darin, die Farbintensität der beim Umsatz mit dem Dichromat in äquivalenter Menge entstandenen grünefärbten $Cr(3+)$ Ionen kolorimetrisch zu messen. Auf einer Eichkurve wird der C-Gehalt dann abgelesen.

2.4.2.2. Reagenzien

- Konz. H_2SO_4 , 96 %ig, Dichte 1,84
- Schwefelsaures-2 N $K_2Cr_2O_7$: 98,07 g $K_2Cr_2O_7$ in 500 ml H_2O lösen, 100 ml konz. H_2SO_4 vorsichtig zugeben, nach Abkühlen auf 1 l auffüllen
- Natriumoxalat für die Eichkurve: 6,7 mg $Na_2C_2O_4$ entsprechen 0,3 mg C

2.4.2.3. Durchführung

1 bis 2 g Boden (je nach Humusgehalt) bzw. nicht mehr als 60 mg C werden in einen 100 ml Kolben eingewogen und mit dem

Meßzylinder 16 ml konz. H_2SO_4 zugegeben, nach 10 Minuten Unterkühlung mit 10 ml schwefelsaurem-2 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ versetzt; nach Umschwenken werden die Kolben 90 Minuten bei $115 - 120^\circ \text{C}$ im Trockenschrank erhitzt (nach 30 und 60 Minuten erneut umschwenken). Die Kolben werden dann zu dreiviertel des Volumens aufgefüllt und nach Abkühlen zu 100 ml aufgefüllt. Nach 2 Stunden werden ca. 10 ml in ein Zentrifugenglas gegeben und 10 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert. In der nun klaren Lösung wird kolorimetrisch die Extinktion der Cr (3+)-Ionen ermittelt, und aus einer Eichkurve der bereits in mg C umgerechnete Gehalt entnommen.

Die Extinktion wird bei 578 mm gegen den Blindwert mit einem Photometer gemessen. Für die Herstellung der Eichkurve wird Na-Oxalat benutzt (6,7 mg $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entsprechen 1 ml 0,2 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bzw. 0,3 mg C).

Die ermittelten Werte können als C-Gehalte oder nach Multiplikation mit einem konventionellen Faktor (1,724 unter Annahme eines C-Gehaltes der Humusstoffe von 58 %) als organische Substanz angegeben werden.

2.4.3. C-Bestimmung nach Wösthoff

2.4.3.1. Theoretische Grundlage

Das durch die Verbrennung der organischen Substanz äquivalent entstehende CO_2 wird in eine 0,1 N Natronlauge eingeleitet, die durch die Reaktion mit der Kohlensäure ihre elektrische Leitfähigkeit ändert. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Meßzellen mit 0,1 N Natronlauge bzw. der Reaktionslösung wird gemessen (WÖSTHOFF, 1969).

2.4.3.2. Durchführung

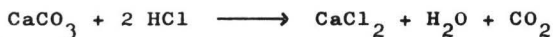
Im Verbrennungsofen, dem 1. Teil der Apparatur wird die im Porzellanschiffchen eingewogene Boden- bzw. Vegetationsprobe auf 1000°C im Sauerstoffstrom erhitzt. Das entwickelte Kohlenoxid wird im mittleren Teil mit 20 ml 0,1 N NaOH (Messzelle 1)

zur Reaktion gebracht und gegen die Bezugselektrode (Messzelle 2) gemessen. Im Teil 3 der Apparatur befindet sich ein Verstärker und ein Kompensationslinienschreiber der die gemessene Potentialdifferenz aufzeichnet. Aus der Höhe der aufgezeichneten Kurve wird unter Berücksichtigung der Einwaage der C-Gehalt berechnet.

2.5. Bestimmung des Karbonatgehaltes im Boden mit der Scheibler-Apparatur

2.5.1. Theoretische Grundlage

Läßt man auf Calciumkarbonat HCl einwirken, entwickelt sich eine dem CaCO_3 -Gehalt äquivalente Menge CO_2



Aus 100,08 g CaCO_3 entwickelt sich 44 g CO_2 . Ein Mol = 44 g. CO_2 nimmt bei 0° C und 760 mm Atmosphärendruck einen Raum von 22400 ccm ein. Ein ccm Gas zeigt demnach das Vorhandensein von $\frac{100,08}{22400} = 0,004468$ g CaCO_3 an. Aus den Gasgesetzen folgt, daß das bei Versuchsbedingungen (Druck, Temperatur, Höhe über NN) gemessene Gasvolumen auf Normalbedingungen umgerechnet werden muß. Die Originalmethode wurde von THUN et al (1955), FIEDLER et al (1965) sowie SCHLICHTING und BLUME (1966) dargelegt.

3.5.2. Reagenzien

- 10 %ige HCl: 100 g HCl (279 ml konz. HCl, 25 Gewichtsprozent, 1,25) werden im 1 l Kolben mit Wasser verdünnt.

3.5.3. Durchführung

Der Apparat nach Scheibler besteht aus einem Reaktionsgefäß, das mit zwei kommunizierenden Röhren und mit einem Niveaugefäß (gefüllt mit Wasser) verbunden ist. Zwischen dem Reaktionsgefäß und der ersten, graduierten Röhre befindet sich ein Ausgleichshahn.

5 g Boden (1 g Düngekalk) werden in das Reaktionsgefäß eingewogen. In das Gefäß wird ein mit 10 %iger HCl gefülltes Reagenzglas vorsichtig eingesetzt (ohne daß HCl ausläuft); das Gefäß wird mit dem Stopfen verschlossen und bei geöffnetem Ausgleichshahn das Niveau des Wassers auf die Höhe 0 der Meßröhre mit dem Niveaugefäß eingestellt; dann schließt man den Ausgleichshahn, bringt die HCl mit dem Boden in Kontakt und schüttelt solange, bis sich das Niveau des Wassers in der Meßröhre nicht mehr ändert.

Nach Abschluß der Reaktion stellt man auf Niveaugleichheit in allen drei Gefäßen (bei geschlossenem Ausgleichshahn) ein und liest die ccm des entwickelten Gases ab.

Dem Apparat ist eine Tabelle beigegeben, der man die mg CaCO_3 entnehmen kann, die bei gegebenen Versuchsbedingungen (Atmosphärendruck und Raumtemperatur) einem ccm CO_2 -Gas entsprechen. Unter Berücksichtigung der Umrechnung von mg CaCO_3 auf g CaCO_3 gilt für die Berechnung:

$$\frac{\text{ccm Gas} \times \text{Tabellenwert} \times 100}{\text{verwendete Bodenmenge} \times 1000} = \% \text{CaCO}_3$$

2.6. Bestimmung von P-Gesamt und -formen im Boden

2.6.1. Bestimmung des Gesamtphosphors nach Säureaufschluß

2.6.1.1. Methode

Eine Bodenprobe wird einem Säureaufschluß (HCl , HNO_3 und H_2SO_4 -Mischung) unterworfen und die freigesetzte Phosphorsäure des Ammoniumphosphormolybdat kolorimetrisch bestimmt (ULRICH et.al, 1960).

2.6.1.2. Reagenzien

- konz. HCl , 25 %ig
- konz. HNO_3 , 65 %ig
- konz. H_2SO_4 , 96 - 97 %ig
- 0,25 %ig Dinitrophenol, 0,25 g Dinitrophenol auf 100 ml mit Wasser auffüllen

- 4 N Na_2CO_3 : 424 g Na_2CO_3 in dest. Wasser auflösen, auf 1 l auffüllen

- 2 N H_2SO_4 : 59,2 ml konz. H_2SO_4 /l

- Reagenz A: 1) 12 g Ammonmolybdat in 250 ml Wasser lösen
2) 0,2908 g Kaliumantimon (III)oxidtartrat in 100 ml Wasser lösen.

Beide Lösungen im 2 l Kolben zu 1000 ml 5 N H_2SO_4 (148 ml konz. H_2SO_4 im Liter) geben, gut mischen und mit Wasser zur Marke auffüllen, die Lösung kühl und dunkel aufbewahren.

Zum Gebrauch täglich frisch bereiten:

- Reagenz B: 1,056 g Ascorbinsäure in 200 ml Reagenz A lösen (Lösung ist nur einen Tag haltbar).

- P-Standard-Lösung A: 0,562 g K_2HPO_4 oder 0,4396 g KH_2PO_4 in 1 l Wasser lösen. Die Lösung enthält in 1 ml = 0,1 mg P.

Lösung B: 50 ml Lösung A werden auf 500 ml verdünnt. 1 ml = 0,01 mg P.

Von der Lösung B werden 4 Testlösungen angesetzt.

a) 10 ml Lösung B auf 200 ml verdünnen. 10 ml = 5 ug P

b) 20 ml Lösung B auf 200 ml verdünnen. 10 ml = 10 ug P

c) 40 ml Lösung B auf 200 ml verdünnen. 10 ml = 20 ug P

d) 60 ml Lösung B auf 200 ml verdünnen. 10 ml = 30 ug P

Von diesen Lösungen a) bis d) werden je 10 ml in einen 25 ml Meßkolben pipettiert und angefärbt wie unter Gesamt-P-Bestimmung beschrieben.

2.6.1.3. Durchführung

0,5 g Feinboden wird in ein 50 ml Erlenmeyerkolben eingewogen (humushaltige Böden werden bei 500° verascht), mit 2,5 ml konz. H_2SO_4 (60 %ig) und 5 ml konz. HCl (25 %ig) versetzt. Die Zugabe der Salzsäure erfolgt tropfenweise, da bei höherem Gehalt an organischer Substanz die Reaktion unter starkem Schäumen einsetzt. Zum Schluß werden 1,5 ml konz. HNO_3 zugefügt. Man läßt die Kolben stehen, bis der Schaum zerfallen ist und schließt dann auf dem Sandbad unter vorsichtigem Erwärmen und häufigem Schütteln, um Übersäumen zu vermeiden, auf. Dann wird stark erhitzt. Der Aufschluß ist beendet, wenn die Proben farblos geworden sind und SO_2 -Dämpfe entweichen.

Nach Erkalten des Aufschlusses wird mit Wasser aufgenommen und über ein Schwarzbandfilter in ein 100 ml Meßkölbchen filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit kaltem Wasser gründlich nachgewaschen, der Kolben zur Hydrolisierung der Phosphorsäure 30 Minuten im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

5 ml Probenlösung (= 0,05 g Boden) werden in ein 25 ml Kölbchen einpipettiert; 2-3 Tropfen Dinitrophenol zugegeben, mit 4 N Na_2CO_3 -Lösung bis gelb, anschließend mit 2 N H_2SO_4 wieder auf farblos titriert (pH 3), mit Wasser bis unter den Kolbenhals aufgefüllt, 4 ml Reagenz B zugegeben, genau zur Marke mit Wasser aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach 30 Minuten und innerhalb 12 Stunden wird bei der Wellenlänge 820 nm mit einem Spektralphotometer gemessen.

2.6.2. Bestimmung des Gesamtphosphors nach Kjeldahlaufschluß

2.6.2.1. Methode

Die Bestimmung des P_t in Bodenproben erfolgt nach einem Kjeldahlaufschluß (Se-haltige H_2SO_4) kolorimetrisch als Phosphorvanadat (Gelbmethode), wobei die Messung mit dem Autoanalyser simultan zur N-Bestimmung große labortechnische Vorteile bringt und gegenüber anderen Methoden vergleichbare Ergebnisse und Genauigkeit zeigt (FASSBENDER 1973).

2.6.2.2. Reagenzien

Kjeldahlaufschluß

Reagenzien:

- Salicylschwefelsäure: 50 g Salicylsäure werden in 1 l konz. Schwefelsäure gelöst
- Se-Schwefelsäure: 1,0 g Selenpulver werden in 1 l konz. Schwefelsäure gelöst.
- Natriumthiosulfat p.a.

P-Bestimmung

- AmmoniumvanadatLösung: 0,5 g Ammoniumvanadat werden in ca.

800 ml Wasser bei 50° C gelöst, mit 200 ml konz. HNO_3 versetzt und auf 1 l aufgefüllt. Es werden 0,5 ml Levor IV hinzugegeben, geschüttelt und filtriert.

- Ammoniummolybdatlösung: 30 g Ammoniumheptamolybdat werden in ca. 800 ml Wasser bei 50° C gelöst und auf 1 l aufgefüllt.

2.6.2.3. Durchführung

2.6.2.3.1. Aufschluß

0,5 - 2,0 g (je nach C-Gehalt) Feinboden (Kugelmühle) werden in einem Kjeldahlkolben eingewogen, 5 ml Salicylsäure und 1 g Na-Thiosulfat zugegeben, mit 5 ml Aufschlußsäure versetzt. Der Aufschluß bis zum Klarwerden der Lösung erfolgt bei 350 - 370° C auf einem Sandbad. Nach Erkalten des Aufschlusses wird dieser mit Wasser aufgenommen und in 50 ml Meßkolben überspült, aufgefüllt und durch ein Rotbandfilter filtriert. Die Anwendung eines Aluminiumblocks mit genormten Aufschlußreagenzgläsern erbrachte keine guten Ergebnisse.

2.6.2.3.2. Bestimmung

In Abb. 1 ist das Schlauchsystem zur automatischen P-Bestimmung dargestellt. Daraus geht hervor, daß der dem Probenwechsler entnommenen Probe (Probeschlauch schwarz 50/h) zuerst die Vanadatlösung und danach die Molybdatlösung in Glasspiralen zugegeben wird. Die Bildung des Phosphormolybdatvanadatkomplexes erfolgt im Heizbad bei 85° C und die Gelbfärbung wird nach Abkühlen bei 440 nm mit einer Durchlaufküvette bei Blende 6 gemessen und auf einem Schreiber registriert. Als Spüllösung wird bidestilliertes Wasser benutzt. Die Eichkurve wurde aus KH_2PO_4 mit den Standardwerten 0, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 3000 und 6000 $\mu\text{g P}/50 \text{ ml Aufschlußlösung}$ (entspricht 0 - 300 $\mu\text{g P}/100 \text{ g Boden}$ bzw. 0 - 3 mg P/g TS bei Aschenlösungen, S. 1.3.3.) erstellt.

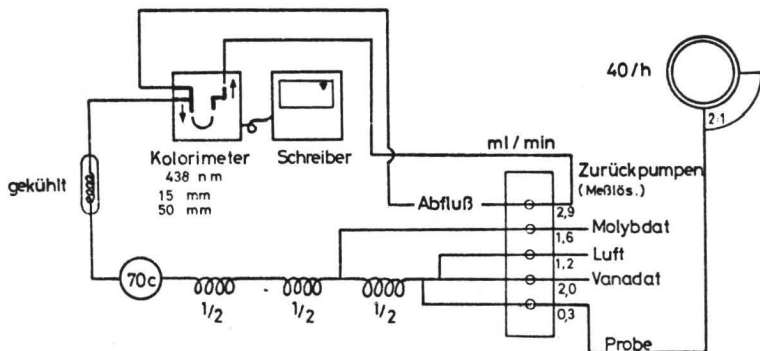


Abb. : 1 Flußdiagramm der automatischen P-Bestimmung.

2.6.3. Fraktionierung der Phosphatformen im Boden

2.6.3.1. Methode

Bei der Phosphatfraktionierung nach CHANG und JACKSON (1957) werden die anorganischen Phosphate mit spezifischen Lösungsmitteln sukzessiv extrahiert:

- leichtlösliche und -gebundene Phosphate mit 1 N NH_4Cl
- Aluminiumphosphate mit 0,5 N NH_4F , pH 7,0
- Eisenphosphate mit 1 N NaOH
- Calciumphosphate mit 0,5 N H_2SO_4
- okkludierte Phosphate werden in dem Bodenrest mit einem Säurengemisch (siehe 2.6.1.) aufgeschlossen.

Diese Methode erlaubt ebenfalls die organischen Phosphate als Differenz aus dem Gesamtphosphatgehalt (siehe 7.1.) und der Summe des P aus den vier Fraktionen zu berechnen.

Die Phosphorbestimmung in den einzelnen Extrakten erfolgt als Phosphormolybdat Komplex (s. ULRICH et.al 1960 und WATANABE und OLSEN, 1965).

2.6.3.2. Reagenzien

- konz. H_2SO_4 , 95 - 97 %ig
- konz. HCl , 25 %ig
- konz. HNO_3 , 65 %ig
- 1 N NH_4Cl -Lösung: 53,50 g NH_4Cl in 1 l Wasser lösen
- 0,5 N NH_4F -Lösung: 18,52 g NH_4F in 1 l Wasser lösen, mit NH_3 auf pH 8,2 einstellen
- 1 N NaCl -Lösung: 58,44 g NaCl in 1 l Wasser lösen
- 0,1 N NaOH -Lösung: 4 g NaOH in 1 l Wasser lösen
- 0,5 N H_2SO_4 : 1 l N H_2SO_4 auf 2 l verdünnen
- Reagenz A (siehe 2.6.1.2.)
- Reagenz B (siehe 2.6.1.2.)
- 5 %ige Borsäure: 50 g Borsäure in 1 l Wasser lösen
- 0,25 %ig Dinitrophenol (siehe 2.6.1.2.)

2.6.2.3. Durchführung

2.6.2.3.1. Extraktion der P-Formen

1 g Boden werden in einen Zentrifugenbecher (mit passendem Gummistopfen) eingewogen, mit 25 ml 1 N NH_4Cl -Lösung 30 Minuten geschüttelt, dann 30 Minuten zentrifugiert, das Dekantat wird verworfen. Der Boden verbleibt bei der Fraktionierung bis zum Schluß im Zentrifugenbecher, die Gummistopfen dürfen wegen eventuell anhaftender Bodenteilchen nicht vertauscht werden.

1) Al-Phosphat: Der mit NH_4Cl -Lösung vorbehandelte Boden wird mit 25 ml 0,5 N NH_4F -Lösung 1 Stunde geschüttelt, zentrifugiert, anschließend dekantiert. Bei dieser Behandlung geht Al-Phosphat in Lösung, es bildet sich komplexes Al-Fluorid. Die dem Al äquivalente Phosphorsäure wird kolorimetrisch bestimmt.

2) Fe-Phosphat: Nach der Extraktion mit NH_4F -Lösung wird der Bodenrückstand zweimal mit je 25 ml 1 N NaCl -Lösung geschüttelt, zentrifugiert und dekantiert. Beide Dekantate werden verworfen. Anschließend wird der Boden mit 25 ml 0,1 N NaOH

versetzt und 17 Stunden geschüttelt, dabei geht Fe-Phosphat in Lösung. Zum Schluß wird zentrifugiert und dakantiert, anschließend in der Lösung die Phosphorsäure kolorimetrisch bestimmt.

3) Ca-Phosphat: Der Bodentrückstand der Fe-Phosphatextraktion wird mit 25 ml 0,5 N H_2SO_4 1 Stunde geschüttelt, anschließend zentrifugiert und dakantiert. In der Lösung wird die Phosphorsäure kolorimetrisch bestimmt.

4) Okkludierte Phosphate: Der Bodentrückstand der Ca-Phosphatextraktion enthält noch schwerlösliche Phosphate, bestehend aus Fe- und Mn-Konkretionen, die in den bisher verwendeten Extraktionslösungen unlöslich sind. Der Bodentrückstand wird im Zentrifugenbecher getrocknet und anschließend quantitativ in einen 50 ml Erlenmeyerkolben überführt. Dann erfolgt ein Aufschluß unter Zufügen der gleichen Reagenzien und in der gleichen Weise, wie bei der Gesamt-P-Bestimmung beschrieben wurde. Im Aufschlußfiltrat (100 ml) werden die okkludierten Phosphate kolorimetrisch bestimmt. Auch hier humushaltige Böden vor dem Aufschluß vorveraschen bei $500^{\circ}C$.

5) Organisch gebundener Phosphor: Die Differenz aus dem Gesamt-P und der Summe des in den Fraktionen gebundenen P (Al-, Fe-, Ca- und okkl. P) entspricht dem organisch gebundenen Phosphor.

2.6.3.3.2. Anfärbung der Fraktionslösungen

1) 5 ml der Al-Phosphatlösung = 0,2 g Boden in 25 ml Meßkolben pipettieren, 7,5 ml 5 % Borsäure und 2 - 3 Tropfen Dinitrophenol zugeben, neutralisieren und anfärben wie unter Gesamt-P (7.3.) beschrieben.

Stark braun gefärbte Extrakte werden vorher mit 1 - 2 Tropfen H_2SO_4 (bis zur Flockung der Huminsäuren) versetzt und zentrifugiert.

2) 5 oder 10 ml = 0,2 bzw. 0,4 g Boden Fe-Phosphatlösung (je nach Gehalt) werden in einen 25 ml Meßkolben pipettiert, mit

2 - 3 Tropfen Dinitrophenol versetzt, anschließend neutralisiert und angefärbt.

Stark braun gefärbte Extrakte werden mit H_2SO_4 bis zur Flockung versetzt und zentrifugiert, dekantiert, anschließend zur Anfärbung pipettiert.

3) 10 ml Ca-Phosphatlösung = 0,4 g Boden werden im 25 ml Meßkölbchen neutralisiert und angefärbt.

4) 10 ml Lösung der okkludierten Phosphate = 0,1 g Boden werden im 25 ml Meßkolben mit Dinitrophenol versetzt, neutralisiert und angefärbt.

Enthalten die Bodenproben geringere P-Konzentration, macht man Standardlösungen mit geringeren Mengen. Bei Bereichen bis zu 30 μg P wird in 1 cm Küvetten gemessen, bis zu 20 μg in 2 cm Küvetten und bis zu 5 μg P in 5 cm Küvetten.

In carbonathaltigem Boden wird die unter 2.6.4. beschriebene Methode mit getrennter Zugabe der Reagenzien benutzt.

2.6.4. P-Bestimmung bei kalkhaltigen Böden

2.6.4.1. Methode

Bei der Untersuchung von kalkhaltigen und alkalischen Böden hat sich die P-Bestimmung nach der Molybdatblaumethode mit getrennter Zugabe des Reduktionsmittels (Ascorbinsäure) besser als die Methode 2.6.1. und 2.6.2. bewährt.

2.6.4.2. Reagenzien

- 1,44 %ige Ammoniummolybdatlösung/ 14,44 g Ammoniummolybdat in ca. 200 ml Wasser bei 60° C lösen, nach Abkühlen auf 1 l auffüllen.
- 8 N H_2SO_4 : 222 ml konz. H_2SO_4 auf 1 l H_2O ergänzen. (Erst H_2O , dann H_2SO_4 !!)
- 2,5 %ige Ascorbinsäurelösung: 2,5 g Ascorbinsäure in 100 ml H_2O lösen; diese Lösung muß täglich frisch zubereitet werden.

2.6.4.3. Durchführung

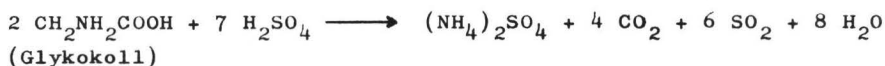
Bei der Bestimmung von Gesamtphosphor (siehe 7.3.1.) werden 5 ml aus dem Aufschluß (100 ml), bei der P-Fraktionierung 5 ml der Ca-, Fe- oder Al-Phosphatextrakte (siehe 8.3.) in einen 50 (25) ml Kolben pipettiert. Hinzu kommen 5 (2,5) ml der 1,44 %igen Ammoniummolybdatlösung, 4,5 (2,25) ml 8 N Schwefelsäure und 1 (0,5) ml 2,5 %ige Ascorbinsäure-Lösung. Der Kolben wird mit H₂O auf ca. 40 ml aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln wird der Kolben 30 Minuten auf ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach dem Abkühlen wird zur Makre aufgefüllt und mit dem Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 820 nm gemessen.

2.7. Bestimmung von N-Gesamt und N-Formen im Boden

2.7.1. Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach Kjeldahl

2.7.1.1. Theoretische Grundlage

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs geht von der Tatsache aus, daß heiße konz. Schwefelsäure viele organische Substanzen völlig zersetzt, wobei C zu CO₂ und H zu H₂O oxydiert sowie der Stickstoff mit überschüssiger Schwefelsäure in (NH₄)₂SO₄ übergeführt wird. Der als NO₃ gebundene Stickstoff wird durch Schwefelsäure in Stickstoffoxide zerlegt, die flüchtig sind. Zur Erfassung des Gesamtstickstoffs müssen daher die Nitrate zunächst reduziert werden, was durch Zusatz von Salicylsäure C₆H₄ x OH x COOH erfolgt. Dabei entsteht Nitrosalicylsäure C₆H₃ x OH x COOH x NO₂, die durch ein Reduktionsmittel (Natriumthiosulfat) wiederum in Aminosalicylsäure C₆H₃ x OH x COOH x NH₂ umgewandelt wird. Danach kann der Aufschluß der Substanz nach dem Verfahren von KJELDAHL erfolgen, der sich etwa nach folgender Gleichung vollzieht (s. FIEDLER et.al 1965):



Bestimmte Katalysatoren wie z. B. Quecksilber, Selen und Kupfersalze sowie Zusatz von K_2SO_4 zur Erhöhung der Siedetemperatur beschleunigen die Zersetzungsvorgänge (BLEMNER, 1965; HOLZ, 1971; SCHLICHTING und BLUME, 1965; THUN et.al, 1955). Die Bestimmung des N als $(NH_4)_2SO_4$ kann durch eine Destillation und anschließende Titration mit der Parnas- oder Büchiapparatur oder auch auf kolorimetrischem Wege durchgeführt werden.

2.7.1.2. Kjeldahlaufschluß von Bodenproben

2.7.1.2.1. Reagenzien

- Salicylsäure: 50 g Salicylsäure werden in 1 l konzentrierter Schwefelsäure gelöst
- Se-Schwefelsäure: 1,0 g Selenpulver werden in 1 l konzentrierter Schwefelsäure gelöst
- Natriumthiosulfat p.a.

2.7.1.2.2. Aufschluß

0,5 - 2,0 g (je nach C-Gehalt) Feinboden (Kugelmühle werden in einem Kjeldahlkolben eingewogen, 5 ml Salicylsäure und 1 g Na-Thiosulfat zugegeben, mit 5 ml Aufschlußsäure versetzt. Der Aufschluß bis zum Klarwerden der Lösung erfolgt bei 350 - 370° C auf einem Sandbad. Nach Erkalten des Aufschlusses wird dieser mit Wasser aufgenommen und in 50 ml Meßkolben übergespült, bis zur Marke aufgefüllt und durch ein Rotbandfilter filtriert.

Der Aufschluß erfolgt im Kjeldahlkolben auf Sandbad. Die Anwendung eines Aluminiumblocks mit genormten Aufschlußreagenzgläsern bringt ebenfalls gute Ergebnisse.

2.7.1.3. Kolorimetrische N-Bestimmung mit dem Auto-Analyser

2.7.1.3.1. Theoretische Grundlage

Nach dem oben angegebenen Aufschluß kann die N-Bestimmung mit Hilfe der Salicylat-Nitroprussit-NaDTT-Methode (Na-Dichlor-Triazin-Trion) für Pflanzen-, Humus- und Bodenproben angewandt werden. Als Reaktionsschema wird angenommen, daß sich Ammoniak mit NaDTT zu Chloramin und zu einem Triazintrion-Derivat umsetzt. Chloramin und Salicylat werden durch die oxidierende Wirkung zu einem N-Chlor-Chinonmonimin umgesetzt, das mit einem weiteren Molekül Salicylat unter HCl Abspaltung zu einer Indophenoldicarbonsäure kuppelt, woraus im alkalischen Milieu ein intensiv grün gefärbter Resonanzhybrid gebildet wird (HOLZ, 1971).

2.7.1.3.2. Reagenzien

- A) Dest. Wasser + Brij 35: 2 Liter dest. Wasser werden mit 0,2 ml einer 30 %igen wässrigen Brij-35-Lösung versetzt und gut umgeschüttelt
- B) Alkalische Natrium-Kalium-Tartrat-Lösung, 5 %ig: 50 g Kalium-Natrium-Tartrat werden in 1000 ml 7,5 %iger NaOH gelöst.
- C) Natrium-Salicylat-Nitroprussid-Natrium-Lösung (1,0 % Salicylat, 0,5 % Nitroprussidnatrium): 10 g Natrium-Salicylat und 5 g Nitroprussid-Natrium werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Man erhält eine orange gefärbte Lösung
- D) Natrium-DTT-Lösung, 1,5 %ig: 15 g Dichlor-s-triazin-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-trion, Natriumsalz werden in etwa 500 ml dest. Wasser gelöst. Man versetzt mit 200 ml 30 %iger NaOH und füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf. Die Lösung ist in einer dunklen Flasche im Kühlschrank aufzubewahren
- E) 1 %ige EDTA-Lösung als Spüllösung: 10 g Titriplex III Äthylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz werden in 1 l dest. Wasser gelöst

Die angegebenen Reagenzmengen entsprechen etwa einem Tagesbedarf. Alle Reagentien mit Ausnahme der Salicylat-Lösung haben die gleiche Zusammensetzung wie bei der Stickstoffbestimmung in Pflanzensubstanz.

Durch einfaches zusätzliches Lösen von Nitroprussidnatrium in der zu Stickstoffbestimmung in Pflanzen verwendeten Salicylat-Lösung und Verwendung dieses abgeänderten Reagenzes wird die Stickstoffbestimmung katalytisch gespreizt und dem geringeren Gesamt-Stickstoffgehalt im Boden angepaßt.

2.7.1.3.3. Eichkurve

- 0,944 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ werden in dest. Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt. Diese Lösung hat eine Stickstoffkonzentration von 200 mg/l.

Aus dieser Lösung werden Eichwerte von 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 und 3,0 mg N/50 ml Kolben in Aufschlußkolben einpipettiert und mit Se-Schwefelsäure versetzt und nach dem Abkühlen mit destilliertem H_2O aufgenommen, filtriert und auf 50 ml bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

2.7.1.3.4. Fließdiagramm und Schlauchsystem der automatischen Gesamt-Stickstoffbestimmung in Böden

In Abb. 2 ist das zur automatischen Gesamt-Stickstoffbestimmung in Böden aus Kjeldahl-Aufschlußlösungen verwandte Schlauchsystem abgebildet. Die Empfindlichkeit der Bestimmung beruht lediglich auf der katalytischen Wirkung des Nitroprussidnatriums und der Erhöhung der Reaktionstemperatur. Es werden 2 ummantelte Spiralen mit auf 40°C thermostatisiertem Wasser beheizt; die letzte Spirale wird mit Leitungswasser gekühlt. Die Messung erfolgt bei 650 nm in 50 mm Küvetten bei Blende 9 des Kolorimeters und eine 2 x Spreizung des Schreibers.

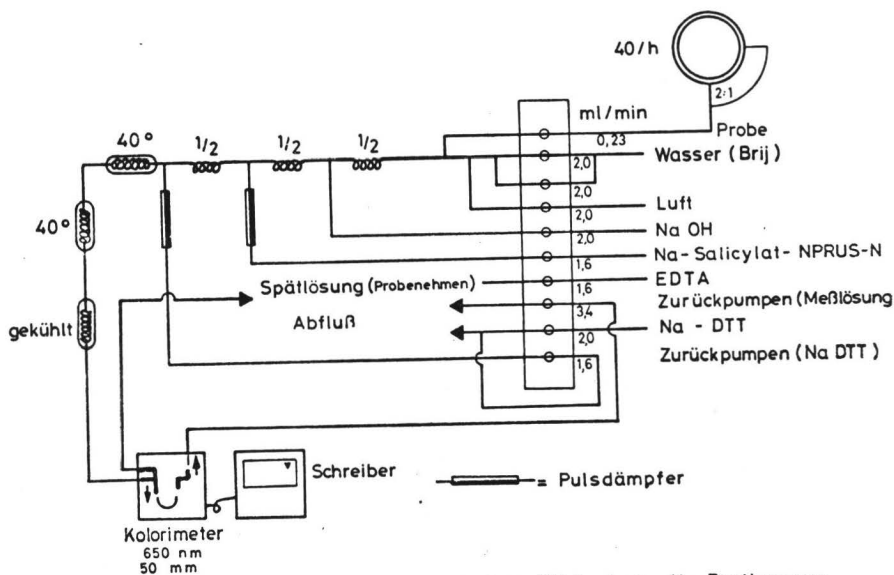
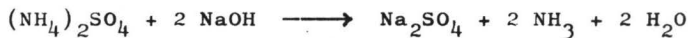


Abb.: 2 Fließdiagramm der automatischen NH_4^+ bzw. N - Bestimmung

2.7.1.4. Titrimetrische N-Bestimmung mit der Parnas- oder Büchiapparatur

2.7.1.4.1. Theoretische Grundlage

Ist der gesamte Stickstoff in Ammoniumsulfat übergeführt worden, dann wird er durch Zusatz von Natronlauge wieder als NH_3 in Freiheit gesetzt:



Das entstehende Ammoniak wird durch Destillation quantitativ in vorgelegte Schwefelsäure oder Borsäure von bekanntem Titer übergeleitet, wo es wiederum als Sulfat bzw. Borat gebunden wird



Durch Titration der in der Vorlage nicht gebundenen Schwefelsäure oder Borsäure mit Lauge wird die Stickstoffmenge indirekt bestimmt. Das überdestillierende Ammoniak kann auch in Wasser aufgefangen und direkt mit Schwefelsäure oder Salzsäure titriert werden.

2.7.1.4.2. Reagenzien

- 0,2 N Salzsäure: 10 ml konz. HCl (Dichte 1,16) in 1 l Kolben mit dest. Wasser auffüllen
- 30 %ige Natronlauge: 300 mg NaOH in 1 l Wasser auflösen
- 4 %ige Borsäure: 4 g Borsäure auf 100 ml mit Wasser auflösen
- Tashiro-Indikator: Gleiche Volumina alkoholischer Lösung von 0,2 %igem Methylrot und 0,1 %igem Methylen blau mischen

2.7.1.4.3. Durchführung

Man pipettiert 25 ml der Aufschlußlösung ab, säuert zuvor an mit 10 ml 0,2 N HCl und destilliert unter Zusatz von etwa 15 ml 30 %iger Natronlauge. Die Vorlage (20 ml 4 %ige Borsäure und 1,0 ml Mischindikator nach Tashiro, Methylrot-Methylenblau) befindet sich in einer Reagenzröhre oder einem Erlenmeyerkolben. Es wird in 4 - 5 Minuten auf ein Volumen von 80 ml destilliert. Das Ammoniak wird in der Vorlage mit 0,1 N Salzsäure bis zum Indikatorumschlag von blau nach rosa zurück titriert. In gleicher Weise wird ein destillierter Blindwert titriert. Die Differenz zwischen den zwei Titrationen ergibt den realen 0,1 N HCl-Verbrauch, welcher dann nach Multiplikation mit 1,4 (0,1 Äquivalentgewicht) und mit 2 (Aliquotmenge 25 ml von 50 ml Aufschlußlösung) die N-Mengen in der Einwaage in mg ergibt. Der N-Gehalt ist in Prozent anzugeben.

2.7.2. Fraktionierung der N-Formen im Boden bzw. Humusproben

2.7.2.1. Theoretische Grundlage

Der Stickstoff liegt im Boden in verschiedenen Formen vor. In der Humusaufgabe sind ausschließlich organische N-Bindungen vorzufinden, in A_h -Horizonten beträgt $N_{org.}$ über 95 % von N_t , in humusfreien Horizonten sinkt der $N_{org.}$ -Gehalt stark ab. Nach BREMNER (1965) können in einer N-Fraktionierung folgende Fraktionen unterschieden werden:

a) Anorganische Bindungsformen

- NO_3 in der Bodenlösung (siehe 2.8.1.)
- NH_4 in der Bodenlösung (siehe 2.8.1.)
- NH_4 - austauschbar, gebunden am Austauscherkomplex (s. 2.)
- NH_4 - fixiert an Tonmineralen

b) Organische Bindungsformen

- Hydrolysierbare Bindungsformen
- Hydrolysierbarer Gesamt-N
- Amid-N
- Aminosucker-N
- -Amino-N
- Rest-N (nicht identifizierbarer N) des Hydrolysats
- Nicht hydrolysierbarer N

Diese Fraktionen können nach einer differenzierten Behandlung gewonnen und durch eine Dampfdestillation nach Kjeldahl bestimmt werden (BREMNER, 1965, s. auch BAUM, 1975). Die anorganischen Formen können z. T. mit dem Autoanalyser untersucht werden (siehe 4.4.1. und 4.4.2.). Nachstehende Methode wurde bisher nur in Humusproben ausprobiert (BAUM, 197

2.7.2.2. Reagenzien

- 6 N HCl: 484 ml rauch. HCl (Dichte 1,19, 38 %ig) in 300 ml Wasser auflösen, nach Abkühlen auf 1 l auffüllen.

- konz. H_2SO_4 , Dichte 1.84; 95-97 Gewichtsprozentig
- Se-Reaktionsgemisch
- 30 %ige NaOH: 300 g NaOH auf 1 l mit dest. Wasser auflösen
- 2 %ige Borsäure: 2 g Borsäure auf 100 ml mit dest. Wasser auflösen
- 10 N KOH: 561 g KOH auf 1 l mit dest. Wasser auflösen
- 5 N NaOH: 200,5 g NaOH auf 1 l mit dest. Wasser auflösen
- 0,5 N NaOH: 20,05 g NaOH auf 1 l mit dest. Wasser auflösen
- Citronensäure: p.a., Pulverform oder mit Mortar feingemahlen
- Nynhydrin: p.a., feingemahlen
- Phosphat-Bor-Puffer, pH 1,12: In 1 l Kolben werden 100 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, 25 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und ca. 900 ml dest. Wasser zugegeben. Nach dem Auflösen unter kräftigem Schütteln wird auf 1 l aufgefüllt.
- K_2SO_4 : p.a.
- CuSO_4 : p.a.

2.7.2.3. Durchführung

2.7.2.3.1. Hydrolyse der N-Bindungen mit HCl

Ca. 20 mg N-Boden oder Humuseinwaage werden mit 50 ml 6 N HCl versetzt und 12 Stunden unter Rückflußkühlung vorsichtig am Kochen gehalten. Die hydrolisierte Probe wird in einen 250 ml Kolben durch ein Blaubandfilter filtriert. Filter und Rückstand werden in einen 250 ml Kjeldahlkolben überführt, im Trockenschrank bei 60°C getrocknet und nach der Methode "heterocyclisches N" weiterverarbeitet. Das Filtrat wird auf 250 ml aufgefüllt.

2.7.2.3.2. Bestimmung der einzelnen Fraktionen

Gesamt-N des Hydrolysats

25 ml des Hydrolysats werden im 50 ml Kjeldahl-Kolben mit 7 ml konz. H_2SO_4 und 0,5 g Se-Reaktionsgemisch vorsichtig erhitzt, nach Klarwerden eine weitere Stunde gekocht. Nach

Überspülen in 100 ml-Kolben und auffüllen zur Marke werden davon 25 ml im Seithalskolben mit 10 ml NaOH (30 %) destilliert. Als Vorlage werden 10 ml Borsäure (2 %ig) genommen, es wird auf Vol. 40 ml destilliert.

Amid-N + Hexosamin-N

25 ml Hydrolysat werden in einen Seithalskolben gegeben, über einen Einfülltrichter mit 10 ml 10 N KOH versetzt und destilliert. Für die Berechnung von Hexosamin-N wird durch Abzug die Amid-N-Menge berücksichtigt. In Bodenproben ist außerdem noch die gleichzeitige Extraktion von fixiertem und austauschbarem NH_4 zu beachten.

Amid-N

60 ml Hydrolysat werden in einem Becherglas mit NaOH 5 N und 1/100 N neutralisiert ($\text{pH } 6,5 \pm 0,1$), in einen 100 ml Kolben quantitativ übergespült und zur Marke aufgefüllt. Nach dem Neutralisieren werden davon 25 ml in einem Seithalskolben, in den vorher 0,8 g MgO eingewogen wurde (Zugabe des neutral. Hydr. durch den Seithals), destilliert. Vorlage: 20 ml Borsäure 2 %; auf 40 ml destillieren, auf den veränderten Sollwert achten. Bei Bodenproben werden in dieser Fraktion das austauschbare und fixierte Ammonium erfaßt; bei der Berechnung ist daher eine Korrektur vorzunehmen.

α -Amino-N

5 ml neutralisiertes Hydrolysat werden im Seithalskolben mit 1 ml 0,5 N NaOH im Wasserbad für 20 Min. auf ca. 2-3 ml eingedampft. Nach Abkühlen werden 500 mg Citronensäure + 100 mg Ninhydrin zugegeben und im kochenden Wasserbad bei verschlossenem Seithals, nach 1 Min. schütteln, 9 weitere Min. gekocht. Nach Abkühlen wird nach Zugabe von 10 ml Phos.Bor. Puffer + 1 ml 5 N NaOH destilliert. Vorlage: 10 ml Borsäure, auf 40 ml destillieren.

Heterocyclisches N

Der Hydrolysenrückstand mit Filter wird nach Zugabe von 20 ml konz. H_2SO_4 , 0,5 g Se-Reaktionsgemisch, 0,5 g K_2SO_4 und einer

Spatelspitze Cu(II)SO_4 aufgeschlossen. Nach Klarwerden wird der Rückstand für 1 weitere Std. gekocht, dann abgekühlt und quantitativ in 250 ml Meßkolben übergespült, bis zur Marke bei gutem Umschütteln aufgefüllt. Davon werden 25 ml im Seithalskolben mit 10 ml 30 %iger NaOH destilliert. Vorlage: 10 ml Borsäure auf 40 ml destillieren.

2.8. Beschreibung der Austauschgleichgewichte im Boden

Die Austauschgleichgewichte im Boden werden mittels Gapon-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\gamma^+}{\gamma^{++}} = K \frac{(a_o^+)}{(a_o^{++})^{1/2}}$$

wobei γ^+ und γ^{++} die mono- und divalenten austauschbaren Kationen,

a^+ und a^{++} die Ionenaktivitäten derselben Kationen in der Gleichgewichtsbodenlösung und

K den Gaponkoeffizienten darstellen.

Für ein Ionenpaar, z. B. Ca und K, trifft Gleichung (1) zu:

$$\frac{\text{Aust. K}}{\text{Aust. Ca}} = K_{K/\text{Ca}} \frac{a_K}{(a_{\text{Ca}})^{1/2}}$$

Demnach sind zu gewinnen und zu bestimmen:

- die austauschbaren Kationen, welche mit NH_4Cl 1 n extrahiert werden und deren Summe als AK_e ausgedrückt wird,
- die in der Gleichgewichtsbodenlösung vorhandenen Kationen, welche in ihren Ionenaktivitäten ausgedrückt und zur Bildung der Schofield'schen Potentiale (z.B. $\text{pK}-0,5\text{pCa}$) benutzt werden.

Weitere Aspekte der Nährstoffpotentiale sind bei ULRICH (1960, 1966, 1975) dargelegt.

2.8.1. Gewinnung der Gleichgewichtsbodenlösung (GBL)

2.8.1.1. Methode

Eine frische Bodenprobe wird mit dest. Wasser verrührt. Es findet ein Ionenaustausch statt der nach hinreichend langer Reaktionszeit (24 Std.) zu einem stationären Kationengleichgewicht zwischen Boden und Bodenlösung führt. Diese Gleichgewichtsbodenlösung (GBL) wird durch Absaugen gewonnen.

2.8.1.2. Reagenzien

keine

2.8.1.3. Durchführung

Bis 700 g Frischboden (Bodenproben in Plastiktüten aufbewahren) werden in einem 1 l Plastikbecher mit soviel Wasser angefeuchtet, daß durch Absaugen ungefähr 100 ml Bodenlösung gewonnen werden können. Die Wassermenge beträgt je nach Bodenart und Feuchtigkeit etwa 75 - 200 ml Wasser. (Endgewicht Boden + Wasser wird notiert). Die Aufschlammung wird gut mit einem Mixer verrührt und 24 Std. stehengelassen, wobei mehrmals mit einem Edelstahlspatel umgerührt werden muß. Abschließend wird die Bodenlösung über eine Plastiknutsche - vorher mit einem Schwarzbandfilter versehen - in ein 100 ml Erlenmeyerkölbchen vom Boden abgezogen, wobei das zuerst durchlaufende Filtrat nochmal auf den Boden zurückgegeben wird. Für diesen Arbeitsgang wird eine Einrichtung des Institutes mit 24 Plastiknutschen benutzt, die an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist. Bei tonhaltigen Böden wird die Lösung abzentrifugiert. In der gewonnenen Bodenlösung werden pH, Anionen und Kationen untersucht. Wenn die GBL nicht sofort untersucht werden kann, wird sie eingefroren. In dem Bodenrückstand werden später die austauschbaren Kationen mit NH_4Cl extrahiert. Da der Bodenrückstand für diese Weiterverwendung nicht austrocknen darf, wird er sofort in eine Plastikdose umgefüllt.

An der GBL werden folgende Messungen vorgenommen:

pH mit Glaselektrode	(siehe 4.1.)
Na mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.1.)
K mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.2.)
Ca mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.3.)
Mg mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.4.)
Mn mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.5.)
Al kolorimetrisch mit Aluminon	(siehe 4.3.1.)
Fe kolorimetrisch als Phenanthrolinkomplex	(siehe 4.3.2.)
P kolorimetrisch als Phosphormolybdänblaukompl.	(siehe 4.4.3.)
S kolorimetrisch nach SPADNS-Komplexbildung	(siehe 4.4.5.)
Cl titrimetrisch	(siehe 4.4.4.)
N-Gesamt und NH_4 -N kolorimetrisch als Nitroprussit-NaDTT-Komplex	(siehe 4.4.1.)
NO_3 -N kolorimetrisch als Perrhenatkomplex	(siehe 4.4.2.)
ggf. Schwermetalle (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb) mit flammenloser Atomabsorptions-Spektrometrie	(siehe 4.5.)
ggf. Arsen als Molybdänblaukomplex	(siehe 4.4.5.)

2.8.2. Extraktion der austauschbaren Kationen

2.8.2.1. Theoretische Grundlage

Bei der Bestimmung der austauschbaren Kationen werden ungesättigte Lösungen (z. B. NH_4Cl) benutzt, um die Extraktion bei dem gegebenen pH-Wert des Bodens, d. h. unter natürlichen Bedingungen durchzuführen. Die Perkolation mit NH_4Cl 1 n hat sich als vorteilhaft erwiesen, insbesondere wegen des vollständigen Austausches der Alkali- und Erdalkalitionen und vor allem des Aluminiums und Wasserstoffs (s. ULRICH, 1966).

2.8.2.2. Reagenzien

- NH_4Cl , 1 n 53,509 g NH_4Cl in 1 l Wasser

2.8.2.3. Durchführung

2.8.2.3.1. Extraktion

In ein Austauscherröhrchen bringt man etwas Filterwatte, welche mit Quarzsand abgedeckt wird (zur Säuberung vorher mit HCl behandelt, anschließend mit Wasser HCL-frei gewaschen); darüber füllt man 2,5 g Boden ein. Bei hohem Tonanteil vermischt man den Boden vor dem Einfüllen mit etwa 1 g Quarz p.A. Merck Nr. 7530, um ein Verstopfen zu vermeiden. Anschließend gibt man 1 n NH_4Cl -Lösung hinzu bis der Boden voll benetzt ist und über Nacht stehengelassen. Dann läßt man knapp 100 ml 1 n NH_4Cl -Lösung mit Hilfe einer Dosierpumpe (Dessaga) durchtropfen in 100 ml Kolben, was je nach Bodenart ca. 10 Std. dauert. Zum Schluß wird genau zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt.

Wird der feuchte Bodenrückstand der GBL verwendet, werden 5 g im 25 ml Becherglas mit 1 n NH_4Cl verrührt und danach quantitativ in das vorbereitete Austauscherröhrchen überführt, anschließend 100 ml NH_4Cl -Lösung, wie vorher dargestellt, durchtropfen lassen. In dem feuchten Bodenrückstand der GBL wird eine Bestimmung des H_2O -Gehaltes vorgenommen (10 g werden auf 105°C , 24 Std. getrocknet und ausgewogen), um die spätere Berechnung der austauschbaren Kationen und $\text{AK}_e/\text{gtrck. Boden}$ zu ermöglichen.

2.8.2.3.2. Abrauchen des NH_4Cl im AK_e -Eluat

Man gibt 50 ml des Eluates in eine Platinschale und dampft unter Infrarotlampen (150 W, Entfernung zur Schale ca. 15 cm) langsam ein. Das restliche NH_4Cl wird auf einem Heizthermoblock abgeraucht, um zu vermeiden, daß die feine Asche fortfliegt, wird sie mit Quarzmehl (Merck 7536) abgedeckt. Mit den Proben wird gleichzeitig ein Blindwert hergestellt, dazu dampft man 50 ml der 1 n NH_4Cl -Lösung ein und behandelt diese Probe in der Folge genauso wie die Eluate. Die nach dem Ein-

dampfen zurückbleibende Asche ist sehr leicht, man vermeide also Luftzug. Der Rückstand der Blind- und Probenlösungen wird mit je 5 ml 10 %iger Salzsäure zweimal (auf Sandbad) vollständig abgeraucht, dann mit 2,5 ml 1 n HCl und etwas Wasser vorsichtig erhitzt, bis alles gelöst ist. Es wird in ein 25 ml Meßkölbchen übergespült, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt und durch ein Blaufilter in kleine (25 oder 50 ml) PVC-Flaschen filtriert. Die Eichreihen der zu messenden Kationen (Na, K, Ca, Mg) werden nach 4.2.1. bis 4.2.4. hergestellt und wie oben aufgeführt abgeraucht.

In dem 1 n NH_4Cl -Eluat werden folgende Bestimmungen durchgeführt:

pH mit einer Glaselektrode (vor dem Abrauchen)	(siehe 4.1.)
Na mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.1.)
K mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.2.)
Ca mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.3.)
Mg mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.4.)
Mn mit Spektrometer für atomare Absorption	(siehe 4.2.5.)
Al kolorimetrisch als Aluminon-Komplex	(siehe 4.3.1.)
Fe kolorimetrisch als Phenanthrolinkomplex	(siehe 4.3.2.)

2.8.3. Extraktion der "austauschbaren" Schwermetalle

2.8.3.1. Theoretische Grundlagen

Eine direkte Messung der gegen 1 n NH_4Cl ausgetauschten Schwermetalle (z. B. Cd, Pb) mit dem Spektrometer für Atomabsorption ist infolge der Matrixstörungen (hohe NH_4 -Konzentrationen) nicht möglich. Beim Abrauchen von NH_4Cl ist jedoch eine teilweise Verflüchtigung von Cd und Pb festzustellen. Um einheitliche Bestimmungsbedingungen zu erzielen, werden die Schwermetalle mit 0,01 n NH_4Cl eluiert; diese Extraktion erfasst durch Gleichgewichtseinstellung nur einen bestimmten Anteil der austauschbaren Schwermetalle (FASSBENDER und SEEKAMP, 1976).

2.8.3.2. Reagenzien

siehe 2.8.2.2.

2.8.3.3. Durchführung

Siehe 2.8.2.3. In dem 0,01 n NH_4Cl -Eluat können mit der flammenlosen Atomabsorptions-Spektrometrie direkt u. a. Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb gemessen werden (siehe 4.5.).

2.8.4. Bestimmung des austauschbaren NH_4

2.8.4.1. Theoretische Grundlagen

Zur Bestimmung des austauschbaren Ammoniums wird nach der Methode von BREMNER (1965) eine Bodenprobe mit KCl behandelt und die ausgetauschten NH_4 -Mengen mit der Parnaß- oder Büchi-apparatur (s. SCHLICHTING und BLUME, 1966) destilliert oder kolorimetrisch mit dem Auto-Analyser (HOLZ, 1971) untersucht.

2.8.4.2. Reagenzien

- 1 n KCl: 74,55 g KCl werden auf 1 l mit dest. Wasser gelöst.

2.8.4.3. Durchführung

2 g Bodenproben werden in einen Zentrifugenbecher (50 ml) eingewogen und mit 20 ml 1 n KCl-Lösung versetzt und 1 Stunde geschüttelt. Nach Zentrifugieren und Filtrieren kann NH_4 nach einer Destillation (siehe 2.9.2.3.) oder kolorimetrisch (siehe 4.4.2.) bestimmt werden.

2.9. Bestimmung der Austauschkapazität

2.9.1. Methode nach Mehlich (BaCl_2 + Triäthanolamin)

2.9.1.1. Theoretische Grundlagen

Durch Behandlung des Bodens mit einer gepufferten BaCl_2 -Lösung unter Zusatz von Triäthanolamin (pH 8,1) werden alle im Boden austauschbar gebundenen Kationen gegen Ba ausgetauscht, wobei wiederholtes Durchwaschen einen vollständigen Umtausch gewährleistet (s. SCHLICHTING und BLUME, 1966, FIEDLER et al. 1965, PEECH, 1965). Nach Auswaschen der in den Poren des Bodens zurückgebliebenen Bariumlösung wird das sorbierte Barium mit 5 %iger CaCl_2 -Lösung rückgetauscht und im Filtrat gravimetrisch oder mit dem Spektrometer für atomare Absorption bestimmt.

2.9.1.2. Reagenzien

- Bariumchlorid-Triäthanolamin-Lösung: Die im folgenden beschriebenen Lösungen a) und b) werden im Verhältnis 1:1 gemischt, wobei CO_2 -Zutritt aus der Luft vermieden werden soll.
- a) Triäthanolamin-Lösung: 90 ml Triäthanolamin werden mit 1 l Wasser versetzt und mit 1 n HCl auf pH 8,1 eingestellt (im großen Becherglas mit 1 n HCl titrieren, rühren bis das pH-Meter den Wert 8,1 zeigt, erforderlich sind etwa 300 ml). Danach füllt man auf 2 l mit Wasser auf.
- b) Bariumchloridlösung: 100 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden mit 2 l Wasser gelöst.
- 5 %ige CaCl_2 -Lösung: 50 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden im 1 l Kolben mit Wasser gelöst.
- 0,1 n Bariumchloridlösung: 24,43 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden im 1 l Kolben mit Wasser gelöst.
- 10 %ige H_2SO_4 : 100 g H_2SO_4 (54,5 ml konz. H_2SO_4 , 184) werden im 1 l Kolben mit Wasser gelöst.
- Methylalkohol

2.9.1.3. Durchführung

Austausch

10 g Boden (bei Humus 2 g) werden in ein Filterrohr eingewogen, das auf einen Erlenmeyerkolben aufgesetzt wird. Zuerst wird der Boden mit 50 ml Bariumtriäthanolaminlösung, danach mit 50 ml 0,1 n Bariumchloridlösung durchgewaschen, wobei beide Lösungen immer nur in 5 ml Portionen auf den Boden gegeben werden. Anschließend wird die überschüssige Bariumchloridlösung mit Methylalkohol verdrängt, der ebenfalls in 5 ml Portionen verwendet wird. Es wird solange mit Methanol nachgewaschen, bis die Lösung Cl-frei ist, im allgemeinen genügen 5 Portionen Methanol, man prüfe mit AgNO_3 -Lösung auf Cl-Freiheit. Das Filtrat wird verworfen. Im Boden sind durch diese Behandlung alle vorher sorbiert gebundenen Kationen durch Ba-Ionen ersetzt.

Das Austauschrohr kommt auf einen sauberen 200 ml Kolben. Das vom Boden sorbierte Barium wird mit 200 ml 0,1 n HCl, ebenfalls in kleinen Portionen verwendet, wieder ausgewaschen.

Ba-Bestimmung

a) Gravimetrische Bestimmung

Das Filtrat wird quantitativ in ein Becherglas überführt, auf etwa 100 ml eingedampft, anschließend das Ba mit 20 ml 10 %iger H_2SO_4 bei Hitze gefällt. Nach mindestens 3-stündigem Stehen des Niederschlages wird das Bariumsulfat über Blaubandfilter filtriert, mit HCl-haltigem Wasser nachgewaschen, im gewogenen Porzellantiegel bei 800° verascht, zum Schluß genau gewogen. Wurden 10 g Boden zum Durchwaschen verwendet, ergibt sich für die Umrechnung auf 100 g in mval:

$$\text{AK}_t = \frac{\text{gewogene mg BaSO}_4 \cdot 10}{116,715 \text{ (Äquivalentgewicht BaSO}_4\text{)}}$$

b) mit Spektrometer für Atomabsorption

Standardlösung A: 1 g Ba/l: Fixanallösung der Fa. Merck

Standardlösung B: 100 mg Ba/l: Lösung A 1:10 verdünnen

Testwerte: 0,5, 10, 25, 50 $\mu\text{g/ml}$

Einstellung des Gerätes: Bereich VIS

Wellenlänge 277

Spalt 3

N₂O-Fluß 30

Azetylenfluß 50

Filter out

Lampenstrom 10 mA

Beseitigung von Interferenzen: durch großen Zusatz von Alkali (1000 ug Na/ml) zu den Proben und Eichlösungen.

Optimaler Arbeitsbereich 5 - 100 ug Ba/ml

2.9.2. Methode von RIEHM-ULRICH mit NH₄-Oxalat

2.9.2.1. Theoretische Grundlagen

Für die austauschbaren Kationen werden NH₄⁺ im Gleichgewichtsverfahren bei pH 8,2 eingetauscht und die restlichen NH₄⁺ der Lösung mit der Büchi-Apparatur bestimmt. Es wird 0,1 n NH₄-Oxalat als Austauschlösung verwandt, weil einerseits NH₄⁺ nur in Spuren am Austauscher vorhanden und leicht bestimmbar ist und andererseits durch Fällung von Ca-Oxalat ein vollkommener Austausch des Ca erfolgt. CaCO₃ wird zugesetzt, um als Puffer einen Austausch bei pH 8,2 zu gewährleisten (s. RIEHM und ULRICH, 1954).

2.9.2.2. Reagenzien

- 0,1 n Ammoniumoxalatlösung: 14,12 g Ammoniumoxalat (NH₄)₂C₂O₄ · H₂O in 1 l Wasser auflösen, pH auf 8,2 einstellen.
- 0,1 n Salzsäure 10 ml konz. HCl (1,16) in 1 l Kolben mit Wasser auflösen
- Bariumsulfat, p.a. der Fa. Merck
- Calciumcarbonat, p.a. der Fa. Merck
- 30 %ige Natronlauge: 300 g NaOH in 1 l H₂O auflösen
- 4 %ige Borsäure: 4 g Borsäure auf 100 ml mit H₂O auflösen
- Tashiro-Indikator: Gleiche Volumina alkoholischer Lösung von Methylrot, 0,2 %ig + Methylenblau, 0,1 %ig, mischen.

2.9.2.3. Durchführung

Austausch:

Man schüttelt 10 g, bei Böden mit mittlerem AK-Wert 20 g Boden, unter Zusatz von 500 mg Calciumcarbonat und 10 g Bariumsulfat 1 Stunde mit 200 ml 0,1 n Ammoniumoxalatlösung (Kohlendioxidentwicklung bei längerem Stehen beachten) und läßt die Suspension 1-2 Tage unter Verschuß absetzen. In der Zeit werden die Kationen des Austauschers gegen NH_4^+ ausgetauscht. Der für den Umtausch erforderliche pH-Wert sowie die notwendige Pufferung werden durch Zusatz von Calciumcarbonat mittels Schütteln erreicht. Bei sauren, neutralen und schwach kalkhaltigen Böden setzt man deswegen 500 mg Calciumcarbonat hinzu, bei kalkreichen Böden kann dieser Kalkzusatz weggelassen werden. In einer Probe der überstehenden Lösung werden die Ammoniumionen bestimmt und aus der Differenz zwischen 0,1 n NH_4 -Oxalat und Probenlösung wird die Austauschkapazität des Bodens berechnet.

NH_4 -Bestimmung:

a) Man pipettiert 25 ml der überstehenden Lösung in eine Vorlage von 10 ml 0,2 n HCl und anschließend destilliert man, unter Zusatz von etwa 15 ml 30 %iger Natronlauge, in eine Reagenzröhre oder einen Erlenmeyerkolben mit 20 ml 4 %iger Borsäure und 1,0 ml Mischindikator nach Tashiro (Methylrot-Methylenblau). Es wird in 4 - 5 Minuten auf ein Volumen von 80 ml destilliert. Das Ammonium wird in der Vorlage mit 0,1 n Salzsäure titriert; unter Titration auf eine Vergleichspufferlösung von pH 5,1 im Komparator ist eine Titriergenauigkeit von 0,01 ml Salzsäure, also 0,1 uval erreichbar. In gleicher Weise wird ein Blindwert, die Ausgangs- NH_4 -Oxalat-Lösung, behandelt. Die Differenz des Verbrauchs (Bodenverbrauch - Blindwert) wird für die Berechnung der Austauschkapazität zugrunde gelegt.

b) Die NH_4 -Bestimmung kann auch mit der Büchi-Apparatur vorgenommen werden.

3. CHEMISCHE UNTERSUCHUNG VON WASSERPROBEN

3.1. Die Entnahme der Wasserproben

Je nach Herkunft (Regen-, Kronentraufe-, Stammblauf-, Lysimeter-, Fluß-, Abwasserproben) und den Entnahmemöglichkeiten (Unterdruck, Abfluß, Wasserläufe) sind die Geräte und die Regeln der Entnahme der Wasserproben unterschiedlich. Die Entnahme muß dem jeweiligen Zweck der Untersuchung und den örtlichen Verhältnissen angepaßt werden. Einzelheiten über die Ausführung der Probeentnahme sind u. a. der FACHGRUPPE CHEMIE (1971) zu entnehmen.

Die Wasserproben sollen so schnell wie möglich ins Labor gebracht werden, um chemische Umsetzungsprozesse zu vermeiden. Jeder Probensendung ist eine Zusammenstellung über Standort, Entnahmeart, -termin usw. beizufügen.

3.2. Vorbereitung der Probe für die Analysen

Die im Labor angekommenen Wasserproben werden chronologisch nummeriert und in das WA-Buch aufgenommen (siehe 5.3.). Dabei werden im Format einer Computerkarte folgende Merkmale der Probe in einer Lochliste festgehalten:

[illegible]

Die Proben werden gekennzeichnet, ggf. die Menge gemessen und normalerweise eingefroren, bis sie untersucht werden.

Bei Abwasserproben müssen vor den Untersuchungen die gelöste und feste Phase getrennt werden, hierzu werden aus einer bekannten Probenmenge (z. B. 500 ml) per Zentrifugation die festen Rückstände abgetrennt und gravimetrisch ermittelt. Die Rückstände werden mittels einer NH_4NO_3 - HNO_3 -Mischung (s. 1.4.1.) für die Untersuchungen aufgeschlossen.

3.3. Aufschluß für die N-Bestimmung ohne Nitrat

3.3.1. Methode

Wasser- und GBL-Proben werden für die Bestimmung aller N-Verbindungen außer dem Nitrat nach Kjeldahl aufgeschlossen (siehe HOLZ, 1972).

3.3.2. Reagenzien

- Se-Schwefelsäure: 2,5 g Selenpulver in 1 l konz. H_2SO_4 erwärmen, bis die Lösung farblos ist.

3.3.3. Durchführung

10 bis 25 ml der Wasserprobe werden in ein Aufschlußreagenzglas einpipettiert und mit 5 ml Se- H_2SO_4 versetzt und über Nacht auf einem Sandbad bei ca. 120°C erwärmt. Anschließend wird in einem Aluminiumblock bei $350^\circ - 370^\circ\text{C}$ eine Stunde über das Klarwerden der Lösung aufgeschlossen. Die Aufschlußlösung wird anschließend in einen 25 ml Meßkolben übergespült und durch ein Rotbandfilter filtriert.

Da der Aufschluß ohne Sulfosalicylsäure und Na-Thiosulfat erfolgt, (s. 2.7.1.), werden die Nitrate nicht erfaßt. Diese werden unter Zusatz von Perrhenat (s. 4.4.) bestimmt.

3.4. C-Bestimmung in Wasserproben

3.4.1. Methode

Die C-Bestimmung in Wasserproben erfolgt, wie bei Bodenproben (s. 2.4.2.), nach einer Oxidation mit Kaliumdichromat. Allerdings müssen die anzuwendenden Reagenzien und das Verfahren dem niedrigen C-Gehalt der Wasserproben angepaßt werden (FACHGRUPPE WASSERCHEMIE, 1971).

3.4.2. Reagenzien

- Konz. H_2SO_4 , 95 - 97 %, Dichte 1,84
- 0,25 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 12,26 g Kaliumdichromat werden in dest. H_2O auf 1 l aufgefüllt. Das Kaliumdichromat wird vor der Wägung 2 St. bei 105°C getrocknet.
- 0,05 n $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- Standardlösung 0,1 n $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 13,40 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ in dest. H_2O gelöst und auf 1 l aufgefüllt
- Testwerte: 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 3,0 ml der $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung entsprechen 0, 1,5, 3,0, 4,5, 6,0, 9,0 mg C/l.

3.4.3. Durchführung

25 - 50 ml der Wasserprobe werden in einen 125 ml Erlenmeyerkolben pipettiert, mit 5 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung und 10 ml konz. H_2SO_4 versetzt und 90 Min. bei 120°C im Trockenschrank erwärmt. Die Aufschlußlösung wird in einen 100 ml Meßkolben überführt und bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt. Nach dem Umschütteln werden 25 ml in ein Becherglas pipettiert und nach Zugabe von 10 ml H_2O mit der 0,5 n $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung mit dem Potentiograph E 436 der Fa. Metrohm titriert.

3.5. Bestimmung weiterer Elemente

In den Wasserproben werden normalerweise folgende Elemente untersucht:

ph potentiometrisch mit der Glaselektrode (s. 4.1.)

Na, K, Ca, Mg, Mn mit Atomabsorptions-Spektrometrie (s. 4.2.)

Fe, Al (s. 4.3.), P, S, NH_4 -N, NO_3 -N und N-Gesamt (s. 4.4.)
kolorimetrisch mit dem Autoanalyser

Cl titrimetrisch (s. 4.6.1.)

Für bestimmte Fragestellungen können in den Wasserproben auch folgende Elemente untersucht werden:

Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb mit flammenloser Atomabsorptions-Spektrometrie (s. 4.5.)

F mit ionenspezifischen Elektroden (s. 4.7.)

As kolorimetrisch (s. 4.4.5.)

4. BESTIMMUNG DER EINZELNEN ELEMENTE IN DER GBL, AK_e UND DEN VEGETATIONSPROBEN

4.1. Bestimmung des pH-Wertes (GBL, AK_e)

Man füllt ein 50 ml Becherglas zur Hälfte mit der GBL bzw. dem Eluat und mißt den pH-Wert am pH-Meter (die Stabelektrode, die in KCl-Lösung aufbewahrt wird, muß vor Gebrauch gründlich mit Wasser abgespritzt werden, um eine Einschleppung von K zu vermeiden). Anschließend wird die gemessene Probelösung in das Kölbchen zurückgegeben. Der PH-Wert der 1 n NH_4Cl -Lösung wird ebenfalls gemessen und als Blindwert für die Serie notiert.

4.2. Bestimmung mittels Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie

4.2.1. Natrium

Wird mit Spektrometer für atomare Absorption (PERKIN ELMER, 1968) gemessen, kann auch flammenfotometrisch (z. B. kleinen Zeiss) gemessen werden.

Standardlösung A: 5,42 g NaCl/1 l Wasser = 10 g Na/l

B: Lösung A 1:100 verdünnen = 0,1 g Na/l

Testwerte: 0, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 $\mu\text{g Na/ml}$
entsprechend aus Lösung B verdünnen

Einstellung des Perkin-Elmer Mod. 403:

Bereich	Vis
Wellenlänge	295
Spalt	4
Azetylenfluß	32
Luftfluß	62
Filter	out
Lampenstrom	10 mA

Optimaler Arbeitsbereich: 0,3 - 3 $\mu\text{g/ml}$

Bereich der GBL: 0,0 - 10 $\mu\text{g/ml}$ (ggf. verd.)

Bereich der AK_{Na} :	0,3 - 3,0 $\mu\text{g/ml}$
Bereich der Aschenanalysen:	1 - 10 $\mu\text{g/ml}$ (ggf. verdünnen)
Bereich des Regenwassers:	0 - 10 $\mu\text{g/ml}$ (ggf. verdünnen)

4.2.2. Kalium

Wird ebenfalls mit dem Spektrometer für atomare Absorption (PERKIN ELMER, 1968) gemessen.

Standardlösung A: 1 g K/l (= 1 mg/ml): 1,907KCl/l Wasser

Standardlösung B: Lösung A verdünnen 1:10 = 0,1 g K/l

Testwerte: 0, 1, 2, 5, 8, 10 $\mu\text{g/ml}$

Einstellung des Perkin-Elmer Mod. 403

Bereich	Vis
Wellenlänge	383
Spalt	4
Azetylenfluß	32
Luftfluß	62
Filter	in
Lampenstrom	12 mA

Optimaler Arbeitsbereich: 1 - 10 $\mu\text{g/ml}$

- Bereich der GBL: 0 - 20 $\mu\text{g/ml}$

- Bereich der AK_K : 1 - 10 $\mu\text{g/ml}$

- Bereich der Aschenanalysen: 0 - 50 $\mu\text{g/ml}$, Verdünnung 1:20

- Bereich des Regenwassers: 0 - 10 $\mu\text{g/ml}$

4.2.3. Calcium

Für die Ca- und Mg-Bestimmung am Perkin-Elmer 403 ist ein Zusatz von Lanthanoxid erforderlich, um Störungen anderer Elemente, z. B. P, Al, auszuschalten (PERKIN ELMER, 1968).

Auf 5 ml der GBL, AK -Lösung und des Regenwassers wird 1 ml Lanthanlösung zugegeben, bzw. 1,0 ml Aschenlösung wird mit

2 ml Lanthanlösung und 8 ml H_2O versetzt. Lanthanlösung: 58,65 g

La_2O_3 mit H_2O befeuchten und mit 250 ml konz. HCl lösen, mit H_2O auf 1 l auffüllen. Wegen Ca- und Mg-Verunreinigungen des La_2O_3 werden alle Ca- und Mg-Testlösungen auch mit La_2O_3 -Zusatz hergestellt.

Standardlösung A: 1 g Ca/l: 2,497 g CaCO_3 + 6,4 ml konz. HCl (1,125) im 1 l Kolben mit dest. Wasser lösen.

Standardlösung B: Lösung A 1:10 verdünnen = 0,1 g Ca/l

Testwerte: 0, 1, 2, 5, 8, und 10 $\mu\text{g/ml}$

Einstellung des Gerätes (Perkin-Elmer, Mod. 403)

Bereich	Vis
Wellenlänge	211
Spalt	4
Azetylenfluß	32
Luftfluß	5
Filter	out
Lampenstrom	15 (max. 20) mA

Optimaler Arbeitsbereich: 1 - 10 $\mu\text{g/ml}$

- Bereich der GBL: 0 - 10 $\mu\text{g/ml}$
- Bereich der AK_{Ca} : 0,5- 10 $\mu\text{g/ml}$
- Bereich der Aschenanalysen: 2,5- 50 $\mu\text{g/ml}$
- Bereich des Regenwassers: 0 - 10 $\mu\text{g/ml}$

4.2.4. Magnesium

Wird ebenfalls unter La_2O_3 -Zusatz mit dem Spektralphotometer für atomare Absorption (PERKIN ELMER, 1968) bestimmt.

Standardlösung A: 1 g Mg/l blankgeriebenes Mg-Band in ca.

10 ml konz. HCl lösen und mit H_2O auffüllen

Standardlösung B: Lösung A 1:10 verdünnen = 0,1 Mg/l

Testwerte: 0, 0.2, 0.5, 1.0 und 2 $\mu\text{g/ml}$

Einstellung des Gerätes (Perkin-Elmer 403)

Bereich	UV
Wellenlänge	285
Spalt	5
Azetylenfluß	32

Luftfluß	55
Lampenstrom	20 (max. 25) mA
Optimaler Arbeitsbereich:	0,1 - 2 ug/ml
- Bereich der GBL:	0 - 3 ug/ml
- Bereich der AK_{Mg} :	0,1 - 2 ug/ml
- Bereich der Aschenanalysen:	0,5 - 10 ug/ml (ggf. verd.)
- Bereich des Regenwassers	0 - 2 ug/ml

4.2.5. Mangan

Wird mit dem Spektrometer für atomare Absorption (PERKIN ELMER, 1968) gemessen.

Standardlösung A: 1 g Mn/l Titrisol

Standardlösung B: Lösung A 1:10 verdünnen = 0,1 g Mn/l = 100 ug/ml

Testwerte: 0, 1, 5, 10, 15, 20 ug/ml, aus Standardlösung B herstellen

Einstellung des Spektrometers (Perkin-Elmer 403)

Bereich	UV
Wellenlänge	279
Spalt	4
Azetylenfluß	32
Luftfluß	62
Filter	out
Lampenstrom	25 mA
Optimaler Arbeitsbereich:	2 - 20 ug/ml
- Bereich der GBL:	0 - 5 ug/ml
- Bereich der AK_{Mn} :	2 - 20 ug/ml
- Bereich der Aschenanalysen:	1 - 50 ug/ml
- Bereich des Regenwassers:	0 - 5 ug/ml

4.2.6. Kupfer

Wird nach Einengung der Aschenlösung (Verhältnis 3:1) mit dem Spektrometer für Atomabsorption gemessen (s. PERKIN ELMER, 1968).

Standardlösung A: 1 g Cu/l, Titrisol

Standardlösung B: Lösung A 1:10 verdünnen = 0,1 g Cu/l
= 100 ug Cu/ml

Testwerte: 0, 1, 2, 3, 5 ug Cu/ml, aus Standardlösung B herstellen.

Einstellung des Spektrometers (Perkin-Elmer 403)

Bereich	UV
Wellenlänge	325
Spalt	3
Azetylenfluß	32
Luftfluß	62
Filter	out
Lampenstrom	25

Optimaler Arbeitsbereich 2 - 20 ug Cu/ml

Bereich der eingegengten Aschenlösung 0- 5 ug Cu/ml

Andere Proben (GBL, Austauschlösung, Regen) können wegen der niedrigen Konzentrationen mit diesem Verfahren nicht gemessen werden.

4.2.7. Barium

Barium kann für die Bestimmung der Austauschkapazität nach der Mehlichmethode (BaCl_2 . EDTA) mit dem Spektrometer für Atomabsorption unter Anwendung einer Lachgas-Azetylen-Flamme (PERKIN-ELMER, 1968) gemessen werden.

Standardlösung A: 1 g Ba/l: Fixanallösung der Fa. Merck

Standardlösung B: 100 mg Ba/l: Lösung A 1:10 verdünnen

Testwerte: 0, 5, 10, 25, 50 ug/ml

Einstellung des Gerätes

Bereich	VIS
Wellenlänge	277
Spalt	3
N_2O -Fluß	30
Azetylenfluß	50
Filter	out
Lampenstrom	10 mA

Beseitigung von Interferenzen durch großen Zusatz von Alkali (1000 ug Na/ml) zu den Proben und Eichlösungen.

Optimaler Arbeitsbereich 5 - 100 ug Ba/ml

4.2.8. Aluminium

Aluminium kann in Lösungen oder Eluaten mit relativ hohen Konzentrationen, über 10 mg/l (Dithionit- und NaOH-Extraktionen mit dem Spektrometer für Atomabsorption unter Benutzung einer Lachgas-Azetylen-Flamme bestimmt werden.

Einstellung des Gerätes (Perkin-Elmer 403):

Bereich	UV
Wellenlänge	396
Spalt	4
N ₂ O-Fluß	40
Azetylenfluß	50
Filter	out
Lampenstrom bis	20 mA

Interferenzenbeseitigung 1000 ppm Na Zusatz

Optimaler Arbeitsbereich 10 - 150 ug Al/ml

Für die Einzelheiten über Benutzung, Anzünden usw. der N₂O-Azetylen-Luft-Flamme sei auf die Perkin-Elmer-Methoden (analytische Methoden der Atom-Absorptions-Spektrometrie) hingewiesen.

4.2.9. Eisen

Eisen kann ebenfalls bei höheren Konzentrationen (über 2 mg Fe/l, z. B. Dithionit- und Oxalateextraktionen) mit dem Spektrometer für Atomabsorption bestimmt werden (PERKIN ELMER, 1968).

Standardlösung A: 1 g Fe/1 Titrisol

Standardlösung B: Lösung A 1:10 verdünnen = 0,1 g Fe/1

Testwerte: 0, 2, 5, 8, 10, 20 ug Fe/ml

Einstellung des Gerätes (Perkin Elmer 403)

Bereich	UV
Wellenlänge	248
Spalt	3
Azetylenfluß	32
Luftfluß	62
Filter	out
Lampenstrom	bis 25 mA

Optimaler Arbeitsbereich 2 - 20 ug/ml

- Bereich der GBL 0,2 - 2 ug/ml

- Bereich der AK_{Fe} 0,1 - 0,4 ug/ml

- Bereich der Aschenlösung 0,5 - 10 ug/ml

- Bereich des Regenwassers 0,2 - 2 ug/ml

4.3. Kationenbestimmung mittels kolorimetrischer Verfahren

4.3.1. Aluminium

Wird in Regen-, Wasser-, GBL-, AK-Proben kolorimetrisch als Aluminonkomplex (Aurintricarbonsäure) bestimmt. Die Originalmethode wurde von YUAN und FISKELL (1959) beschrieben.

Standardlösungen und Arbeitsbereiche:

Standardlösung A: 1 g Al/1 Titrisol

Standardlösung B: Lösung A 1:100 verdünnen = 0,01 g/l

Testwerte: 0, 5, 10, 20, 25 ug/25 ml (Kolbeninhalt)

- Bereich der GBL: 2,5 - 30 ug/25 ml

- Bereich der AK_{Al} : 2,5 - 30 ug/25 ml

- Bereich der Aschenanalysen: 3 - 30 ug/25 ml

- Bereich des Regenwassers: 2,5 - 30 ug/25 ml

Reagenzien:

- 0,5 n HCl

- Thioglycolsäure, 2,5 ml 80 %ige Thioglycolsäure, Merck, werden mit Wasser auf 250 ml verdünnt.

- Aluminonlösung 120 ml Eisessig auf ca. 700 ml verdünnen, 24 g NaOH zugeben, lösen, dann 0.35 g Aluminon darin lösen und zu 1 l auffüllen. pH auf 4,2 mit HCl bzw. NaOH einstellen.

Durchführung:

In 25 ml Meßkolben werden 0,5 - 2,5 ml GBL, 0,5 - 5 ml Regenwasser pipettiert, 2,5 ml 0,5 n HCl zugegeben und 30 Min. im Wasserbad erhitzt. Vom NH_4Cl -Eluat und den Aschenlösungen werden Proben 2,5 ml im 25 ml Kolben mit 0,5 n HCl ergänzt, so daß sie auf 2,5 ml 0,5 n HCl gebracht werden (nicht erhitzen). Danach wird 1 ml verd. Thioglycolsäure zugefügt, auf ca. 18 ml mit H_2O verdünnt und 5 ml Aluminonpufferlösung zugegeben, geschüttelt und mit H_2O zur Marke aufgefüllt. Nach 60 Min. wird in 2 cm Küvetten mit einem Spektrometer bei einer Wellenlänge von 530 nm gemessen.

4.3.2. Eisen

Kann in den verschiedenen Proben nach zwei Methoden, als Bipyridin- (s. BARON, 1953) oder Phenantrolin-Komplex (s. EICHEL-DORFER und ROSOPULO, 1957) gemessen werden.

4.3.2.1. Bipyridin-Methode

Reagenzien:

- Phenolphthalein 1 g gelöst in 100 ml 50 % Alkohol
- 1 n NaOH, 40 g NaOH in 1 l Wasser gelöst
- 0,1 n HCl
- schweflige Säure, Merck 5 - 6 % SO_2
- 1 %ige 2,2-Bipyridin, 1 g Bipyridin in 100 ml 0,1 n HCl lösen

Testwerte: 0, 30, 100, 200 μg /25 ml-Kolbeninhalt

Durchführung:

In 25 ml Meßkolben werden 5 ml GBL, 5 ml NH_4Cl -Eluat, 5 ml Regenwasser oder 0,5 - 5 ml Aschenlösung pipettiert, mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit 1 n NaOH bis zum roten Umschlag titriert. Dann spritzt man den Kolbenhals mit Wasser ab und titriert anschließend mit 0,1 n HCl auf eben farblos. Es werden 2 ml schweflige Säure und 1 ml 2,2 Bipyridin-Reagenz hinzupipettiert, anschließend wird aufgefüllt und umgeschüttelt. Nach 2 Stunden in 1, 2 oder 5 cm Küvetten bei 525 nm Wellenlänge mit einem Spektralphotometer gemessen.

Arbeitsbereich:

- Bereich der GBL: 5 - 50 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$
- Bereich der AK_{Fe} 2,5 - 10 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$
- Bereich der Aschenanalyse: 0,5 - 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (Perkin-Elmer 403)
- Bereich des Regenwassers: 5 - 50 $\mu\text{g}/25 \text{ ml}$

4.3.2.2. Phenanthrolin-Methode

Die Phenanthrolin-Methode ist für die Fe-Bestimmung in GBL- und Wasserproben dem Auto-Analyser angepaßt (EICHELSDORFER und ROSOPULO, 1957) und mit einer Probenfrequenz von 40 Proben/Stunde sehr vorteilhaft. Die Aschenlösungen bzw. AK_{e} -Elate zeigen, wegen der hohen Cl-Konzentrationen Interferenzen, die die Fe-Bestimmung beeinträchtigen.

Reagenzien:

- A) Thioglycolsäure: 40 ml 99 %ige Thioglycolsäure mit H_2O zu 1 l verdünnen
- B) Pufferlösung: 40 g Ammoniumacetat in H_2O lösen, 50 ml 96 % Essigsäure zugeben, mit H_2O zu 1 l auffüllen
- C) Hydroxylammoniumchlorid: 20 g in H_2O lösen, zu 1 l auffüllen. Die Lösung ist 1 Woche haltbar.
- D) Phenanthrolinlösung: 1 g Phenanthrolinchlorid in 1 l H_2O lösen. Diese Lösung ist 1 Woche haltbar.
- Testwerte: Probenschlauch violett: 0 - 2 mg Fe/l
rot: 0 - 5 mg Fe/l

Durchführung:

Das Fließdiagramm der Abb. 3 zeigt die Anordnung der Reagenzienzugabe, die Proben laufen anschließend bei 90° C des Öl-bads. Die Fe-Messung als solche wird mit der 5 cm -Küvette bei Blende 8 und 490 nm Wellenlänge durchgeführt. Der Schreiber registriert mit 2 x Spreizung die Peaks der Messung. Bei gefärbten Proben ist die Messung eines Blindwertes (ohne Phenanthrolin), welcher den Peakwerten abgezogen wird, erforderlich.

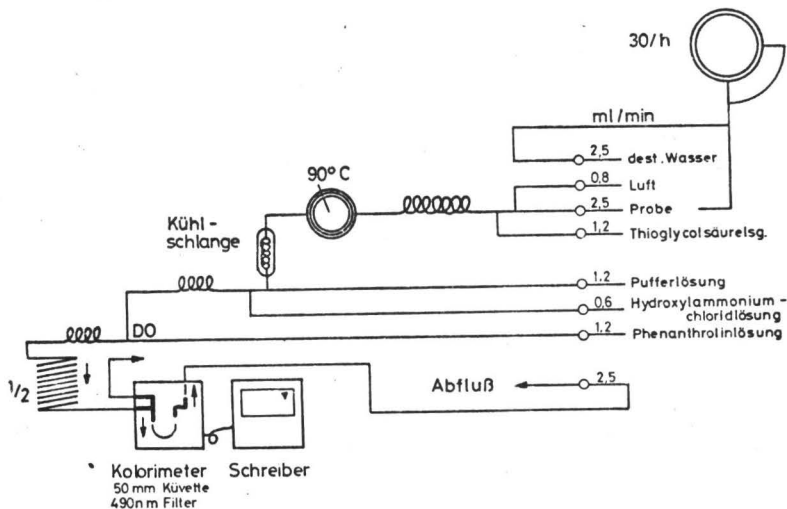


Abb. 3 Fließdiagramm der automatischen Fe - Bestimmung

4.4. Anionenbestimmung mittels kolorimetrischer Verfahren

4.4.1. Gesamtstickstoff und Ammonium in Wasser- und Vegetationsproben

4.4.1.1. Gesamtstickstoff

Methode:

Die N-Bestimmung in Boden-, Nadel- und Wasserproben wird kolorimetrisch als N-Salicylat-DTT-Komplex (HOLZ, 1971, 1972) durchgeführt. Die Bestimmung für Böden ist bereits unter 2.7.1., der Aufschluß der Vegetationsproben unter 1.4.2. beschrieben. Für den Aufschluß von Regen- und Wasserproben siehe 3.3..

Reagenzien:

- A) Dest. H_2O + Brij 35: In 2 l H_2O 2 ml 3 %ige Brij-Lösung zugeben.
- B) Alkalische K-Na-Tartrat-Lösung 5 %ig: 50 g K-Na-Tartrat in 1 l 7,5 %iger NaOH lösen
- C) Natrium-Salicylat-Lösung 1 %ig: 10 g Na-Salicylat in 1 l lösen
- D) Natrium-DTT-Lösung, 1,5 %ig: 15 g Dichlor-s-triazin-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-trion, Natriumsalz (NaDTT) in ca 500 ml H_2O lösen. Mit 200 ml 30 %iger NaOH versetzen, mit H_2O zu 1 l auffüllen. (Dunkle Flasche, Kühlschrank)
- E) 1 %ige EDTA-Lösung als Spüllösung für den Probennehmer: 10 g Äthylendiamintetraessigsäure, Dinatriumsalz (= Titriplex III) in 1 l H_2O lösen
- F) Na-Salicylat-Nitroprussid-Natrium-Lösung (1 % Salicylat 0,5 % Nitroprussidnatrium): 10 g Na-Salicylat und 5 g Nitroprussid-Natrium in 1 l H_2O lösen (orangefarb. Lösung)

Durchführung:

Bestimmung in Pflanzenproben: Die Lösungen A, B, C, D und E werden nach den Angaben des Fließdiagrammes zur Reaktion mit der Aschenlösung gebracht. Für die Eichreihe werden Werte zwischen 0 und 100 mg N/l (0-5 mg N/50 ml Meßkolben) aufgeschlossen und gemessen. Die Bestimmung erfolgt in Küvetten von 50 mm, mit Blende 9 bei einer Wellenlänge von 650 nm. Die Temperatur des Ölbadts beträgt 45° C. Unter Anwendung eines orange-weißen Probenschlauches können 50 Proben pro Stunde gemessen werden.

Bestimmung in Wasserproben: Durch die Anwendung der F-Lösung (Salicylat-Nitroprussid-Lösung) wird eine höhere Empfindlichkeit des Verfahrens erreicht. So werden die Aufschlußlösungen nach Reaktion mit den Reagenzien A, B, D, E, F in 50 mm Küvetten bei Blende 9 und 650 nm Wellenlänge gemessen. Der Schreiber wird durch eine doppelte Spreizung (2 x) für eine Eichreihe von 0 bis 10 mg N/l (0 - 0,5 mg N/50 ml Meßkolben) optimal eingestellt.

4.4.1.2. NH_3 -Bestimmung in Wasser- und GBL-Proben

Methode

Die direkte NH_3 -Bestimmung wird in Wasserproben direkt (ohne Aufschluß) mit Na^3 -Salicylat Nitroprussid durchgeführt.

Reagenzien:

Lösungen B, D, E, F, siehe 4.4.1.1.

Lösung G: Schwefelsäurehaltige Brij-Lösung: 20 ml konz.

Schwefelsäure werden in ca. 1 l dest. Wasser gelöst, danach werden 2 ml 3 %ige Brij-Lösung zugegeben und mit dest. Wasser auf 2 l aufgefüllt.

Durchführung:

Die Wasserproben werden mit den Lösungen B, D, E, F und G nach dem Fließdiagramm der Abb. 4 versetzt. Die Anwendung eines roten Probeschlauches bewirkt eine größere Vorlage der Probe als bei den Bestimmungen des Gesamtstickstoffs (s. 4.4.1.1.); die Analysengeschwindigkeit liegt bei 50 Proben pro Stunde. Für die Eichreihe werden Lösungen zwischen 0 und 10 mg N/l hergestellt. Die Bestimmung wird bei Blende 9 des Kolorimeters, unter Anwendung einer 50 mm Küvette und bei 650 nm Wellenlänge durchgeführt. Der Recorder läuft ohne Spreizung.

4.4.2. Nitratbestimmung in der GBL

Methode

Die Nitratbestimmung der GBL erfolgt kolorimetrisch im Technicon-Auto-Analyser.

Reagenzien:

- 0,005 %iges Kalimperrhenat: 120 mg KReO_4 werden in dest. Wasser auf 2 l gelöst. Zugabe von 10 ml 3,0 %iger Brij 35-Lösung als Netzmittel.

- 20 %iges Zinn-II-Chlorid: 200 g SnCl_2 werden in 390 ml konz. HCl gelöst und mit dest. Wasser auf 1 l aufgefüllt.
- 4 %iges Diacetylmonoxim: 40 g Diacetylmonoxim (DAMO) werden in 250 ml Methanol gelöst. Man gibt 250 ml Dioxan hinzu und füllt mit dest. Wasser auf 1 l auf. Zugabe von 5 ml 3 %iger Brij-35-Lösung als Netzmittel.

Alle Reagenzien sind einen Tag vor Gebrauch anzusetzen.

Durchführung:

Das Fließdiagramm und Schlauchsystem für die automatische Bestimmung des Nitrats in GBL und Wasserproben ist in Abb. 4 zu sehen. Die kolorimetrische Messung erfolgt bei 490 oder 510 nm bei Blende 0,6 in Küvetten von 1,5 cm.

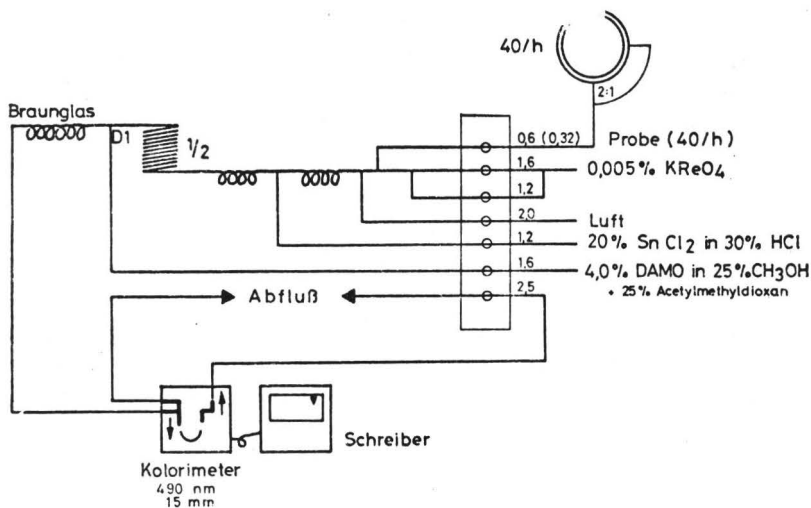


Abb.: 4 Fließdiagramm der automatischen Nitratbestimmung

4.4.3. Phosphorsäure

4.4.3.1. Molybdänblaumethode

Die Phosphorsäure der GBL-, Regenwasser- und Aschenlösungen wird als P kolorimetrisch nach der Molybdänblaumethode bestimmt (s. ULRICH et al., 1960; WATANABE und OLSEN, 1965).

Standardlösung A: $4,393 \text{ g KH}_2\text{PO}_4/1 = 1 \text{ mg P/ml}$

Standardlösung B: Lösung A 1:100 verdünnen = 10 ug P/ml

Testwerte: $0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 \text{ ug P/ml}$ bzw. $0, 2,5, 5,0, 12,5, 25 \text{ ug P/25 ml}$

- Bereich der GBL: $1 - 10 \text{ ug/25 ml}$

- Bereich des Regenwassers: $1 - 10 \text{ ug/25 ml}$

Reagenzien:

- Lösung A:

1) $12 \text{ g Ammoniummolybdat}$ wird im Becherglas mit 250 ml Wasser gelöst.

2) $0,2908 \text{ g Kaliumantimon-III-Oxidtartrat}$ wird im Becherglas mit etwa 100 ml Wasser gelöst. In einem 2 l Meßkolben wird $1 \text{ l } 5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ gegeben ($= 148 \text{ ml konz. H}_2\text{SO}_4/1 \text{ l}$), dazu werden die Lösungen 1 und 2 hinzugegeben, es wird gut gemischt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und nochmals umgeschüttelt. Diese Lösung wird dunkel und kühl aufbewahrt.

- Lösung B:

Diese Lösung muß täglich neu bereitet werden. In 100 ml Lösung A werden $0,528 \text{ g Ascorbinsäure}$ gelöst. Man stellt soviel ml davon her, wie man für eine Tagesserie benötigt ($= 4 \times \text{Anzahl Lösungssproben} + \text{Testlösungen}$).

- $2,4 \text{ Dinitrophenol}$: $2,5 \% \text{ ige Lösung}$, $2,5 \text{ g/100 ml H}_2\text{O}$

- $4 \text{ n Na}_2\text{CO}_3$, $21,1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ in $100 \text{ ml H}_2\text{O}$

- $2 \text{ n H}_2\text{SO}_4$, $59,2 \text{ ml konz. H}_2\text{SO}_4$ auf $1 \text{ l H}_2\text{O}$

Durchführung:

In 25 ml Kolben werden 10 ml GBL bzw. $10 \text{ ml Regenwasser}$ pipettiert. Der pH wird auf 3 eingestellt, dafür wird ein Tropfen Dinitrophenol zugesetzt, danach tropfenweise $4 \text{ n Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bis zur Gelbfärbung, anschließend mit $2 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ auf farblos titriert und die Lösung auf ca. 20 ml mit H_2O ergänzt. Zum Schluß werden 4 ml Lösung B zugegeben, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Die Messung erfolgt innerhalb von $1 - 24 \text{ Stunden}$ nach der Anfärbung mit einem Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 820 nm .

4.4.3.2. Vanadatgelbmethode

Methode

Diese Methode hat sich für die Untersuchung von Vegetationsproben (siehe 2.1.) gut bewährt. Sie kann außerdem für eine simultane Bestimmung von Stickstoff und Phosphor in dem Kjeldahlaufschluß (siehe 3.2.) benutzt werden. Diese Methode hat im Vergleich mit der Molybdänblaumethode (siehe 4.9.1.) eine geringere Empfindlichkeit, als 10 bis 20 mg P/l, daher wird eine Eichkurve in einem Bereich zwischen 0 und 50 mg P/l erstellt.

Reagenzien:

- konz. HNO_3 , 140
- 0,25 %ige AmmoniumvanadatLösung: 2,5 g NH_4VO_3 werden in ca. 500 ml kochendem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten wird mit 20 ml konz. HNO_3 versetzt und mit H_2O zum Liter aufgefüllt
- 5 %ige AmmoniummolybdatLösung: 50 g Ammoniumheptamolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in ca. 800 ml H_2O bei 50 - 60° C gelöst, nach dem Abkühlen wird auf 1 l aufgefüllt.

Durchführung:

Je nach P-Gehalt werden 5 - 20 ml Aschenlösung bzw. Boden-Kjeldahlaufschluß in einen 50 ml Meßkolben einpipettiert, danach werden zuerst 10 ml AmmoniumvanadatLösung zugegeben, umgeschüttelt und 10 ml AmmoniummolybdatLösung hinzugefügt. Die Lösung färbt sich nun gelb. Die Eichreihe wird mit Werten zwischen 0 und 50 ug P/ml angesetzt. Es wird auf 50 ml aufgefüllt, umgeschüttelt und mit dem Spektrometer bei einer Wellenlänge von 430 - 440 nm gemessen.

4.4.3.3. Automatische Vanadat-Bestimmung (Gelbmethode) mit dem Auto-Analyser

Die Bestimmung von P in Vegetationsproben nach der Vanadatmethode mit dem Auto-Analyser ist bereits unter 2.6.2. (P_t in Bodenproben) beschrieben. Das Fließdiagramm, Eichwerte und Einstellung des Gerätes ist dort zu entnehmen.

4.4.4. Sulfatbestimmung

Theoretische Grundlage:

Sulfat kann man in indirektem Verfahren über die Bildung von Thorium- oder Zirkoniumkomplexen bestimmen, aus denen die Komplexbildner durch Sulfat wieder freigesetzt werden. Der Azofarbstoff 4,5 Dihydroxy-3-(p-sulfophonyl)-azo-naphtalin-2,7-disulfonsäure, Trinatriumsalz, abgekürzt SPADNS, erwies sich als bester Komplexbildner für die Sulfatbestimmung.

Die Bestimmung wird durch hohe Konzentrationen an Phosphat- (Ausfällung mit Berylliumionen bzw. Fe-Ionen), Fluorid- und Eisen-III-Ionen (Ausfällung mit Piperazin-Dihydrochlorid-Puffer) beeinträchtigt. Bei Trübung bzw. Färbung der Probe (z. B. höhere Gehalte an Huminsäuren) wurden z. T. trotz Behandlung der Probe mit Aktivkohle keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt. Diese Methode ist nur bei klaren, P-, org. Substanz armen Proben anzuwenden. Alle weiteren Proben sind mit dem titrimetrischen Verfahren (s. 4.6.1.) zu untersuchen.

Reagenzien:

- A) Beryllium-Piperazin-Puffer, 0,5 n; pH 5,3: 20,0 g Piperazindihydrochlorid werden unter Rühren in etwa 50 ml dest. Wasser gelöst. 0,5 g Berylliumcarbonat werden in einem geringen Volumen dest. Wasser aufgeschlämmt und mit einigen Tropfen verdünnter HClO_4 unter Rühren gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und unter einer Glaselektrode der pH-Wert durch Zugabe von 5 %iger NaOH auf pH 5,3 eingestellt. Die Lösung wird in einen 250 ml Kolben überführt und mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.
- B) Thoriumnitrat: 137,5 mg $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ werden in 10 ml dest. Wasser gelöst.
- C) SPADNS, 0,1 %ig: 27,5 mg SPADNS werden unter Rühren in 10 ml dest. Wasser gelöst.

- D) Sulfanilatpuffer, 0,1 n; pH 3,1: 21,8 g Sulfanilsäure, Natriumsalz (Dihydrat) werden in etwa 800 ml dest. Wasser gelöst.
- E) Thorium-SPADNS-Chelat-Pufferlösung: Die Sulfanilpufferlösung wird durch Zugabe von NaOH oder HCl auf pH 3,1 eingestellt (Kontrolle mittels Glaselektrode und PH-Meter), dann gibt man die Lösung B (Thoriumnitrat) und die Lösung C (SPADNS) hinzu und füllt zu 1 l mit Wasser auf. Der Sulfanilatpuffer ist einen Tag vor Gebrauch anzusetzen und der pH-Wert am nächsten Tag evtl. nachzustellen.
- Waschlösung: 100 ml Beryllium-Piperazin-Puffer (Reagenzien A) zu 1 l mit dest. Wasser auffüllen.
- Aktivkohle der Fa. Merck Nr. 3186 (S-frei!)

Durchführung:

5 bis 20 ml der durch Filtrieren über ein sulfat- und nitrat-freies Faltenfilter von Trübstoffen befreiten Probe werden in einen 25 ml Meßkolben pipettiert, mit 2,5 ml Beryllium-Piperazinpuffer versetzt, hinzu 50 mg Aktivkohle und 0,5 ml Fe-Lösung (2 mg Fe) gegeben. Die Kolben werden mit H_2O aufgefüllt und in kochendem Wasserbad für ca. 45 min. erwärmt. Man läßt abkühlen, füllt bis zur Marke mit dest. Wasser auf und filtriert über ein sulfat- und nitratfreies Faltenfilter (Rotband). Die Eichlösungen sind wie die Wasserproben zu behandeln.

Ein Teil der Probe (25 ml) wird im Verhältnis 1:2 mit Thorium-SPADNS-Chelat-Pufferlösung gemischt; dieses bewirkt eine Schwächung der Violettfärbung der Lösung und wird mit dem Spektralphotometer bei 590 nm gemessen.

Die automatische Bestimmung mit dem Auto-Analyser erfolgt nach dem Fließdiagramm der Abb. 5 mit einer 1,5 cm Küvette bei Blende 0,2 des Spektrometers bei einer Wellenlänge von 590 nm. Der Umsatz kann 40 Proben/Stunde erreichen.

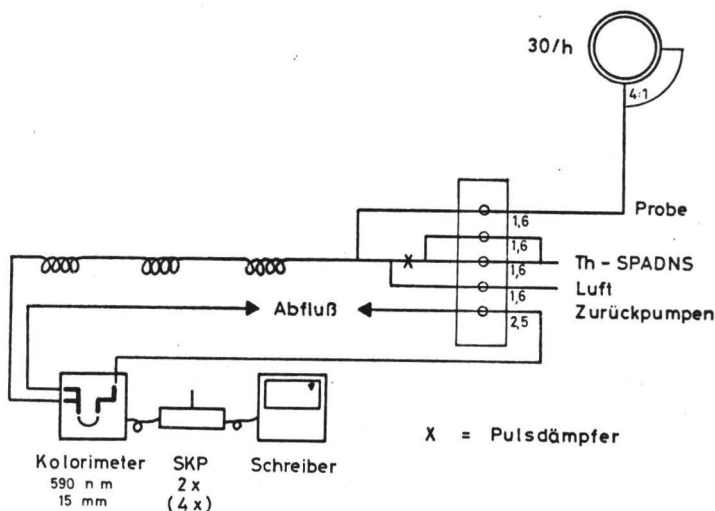


Abb. 5 Fließdiagramm der automatischen Sulfatbestimmung.

4.4.5. Arsenat

Methode

Für die Bestimmung der löslichen (GBL) und an Ca-, Al-, Fe-gebundenen As-Fractionen (Methode in Anlehnung an die P-Fraktionierung, s. 2.6.3.) sowie des Gesamtarsens im Boden nach Säuregemischauflösung, (s. 2.6.1.) wird As nach einer Destillation des gebildeten AsH_3 als Molybdänkomplex im Destillat gemessen (s. FASSBENDER, 1974).

Arsendestillation

Für die Destillation wird die in Abb. 6 dargestellte Apparatur benutzt. In die Vorlage werden 50 ml GBL, 20 ml der As-Fraktionierungseluate bzw. 10 ml des Säureaufschlusses (As_t) einpipettiert und mit 10 ml konz. HCl, 2 ml einer 15 %igen KJ-Lösung und 0,5 ml einer 40 %igen SnCl_2 -Lösung und 5 g Zn-Granulat versetzt. Der gebildete Arsenwasserstoff wird zur Ausfilterung des gleichzeitig entstehenden H_2S über mit Pb-Acetat getränkte Glaswolle in die für die Färbung vorbereiteten Reagenzien eingeleitet.

As-Bestimmung

Entsprechend Abb. 6 wird der AsH_3 in eine Vorlage von 30 ml 0,001 n KJ, 2 ml 1 %iger NH_4 -Molybdatlösung und 0,8 ml 0,15 %iger Hydrazinsulfatlösung unter Benutzung eines Eisbades eingeleitet und bei 840 nm gemessen.

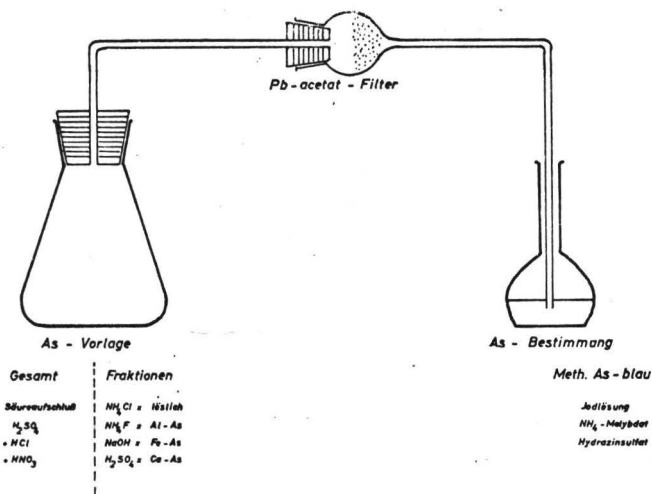


Abb. 6 Anlage für As - Destillation und - Bestimmung

4.5. Schwermetallbestimmungen mittels flammenloser Atom-Absorptions-Spektrometrie (FAAS)

4.5.1. Theoretische Grundlagen

Bei der FAAS hat man den Brenner des Flammenspektrometers durch eine elektrisch beheizbare Graphit-Rohr-Küvette ersetzt; in der eine genau abgemessene Menge der zu untersuchenden Lösung getrocknet, verascht und atomisiert wird. Beim Durchtritt der Atome durch den Strahleingang einer elementspezifischen Hohlkatodenlampe wird ein Absorptionssignal gemessen und aufgezeichnet, das zur Ermittlung der Konzentrationen führt. Die Trocknungs- und Veraschungstemperaturen können nach folgenden, im Gerät (Fa. Perkin-Elmer, HANSEN, 1971) festgelegten Arbeitsprogrammen gewählt werden:

Programm	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) beim	
	Trocknen	Veraschen
I	60	-
II	100	-
III	100	230
IV	100	330
V	100	490
VI	100	750
VII	100	1100

Die Trocknungs- und Veraschungszeit ist elementspezifisch und kann am Steuergerät eingestellt werden. Die Atomisierung wird elektrothermisch gesteuert, sie kann nachstehende Temperaturen bei folgenden Spannungen (Volt) des Reglers erreichen:

gewählte Spannung (V)	Temperatur $^{\circ}\text{C}$
3	840
4	1280
5	1580
6	1830
7	2030
8	2230
9	2410
10	2570

Die Atomisierungstemperatur und -zeit sind stufenlos regelbar und elementspezifisch. Die HGA-Einheit ist mit einem AAS-Spektrometer Modell 290 gekoppelt; die Absorptionssignale werden mit einem Recorder der Fa. Hitachi-Perkin-Elmer 159 registriert. Die Einstellung beider Geräte ist elementspezifisch und wird im folgenden dargelegt.

4.5.2. Bestimmung der einzelnen Elemente - Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb, Be -

Die Arbeitsprogramme des Steuergerätes und die Einstellung des Spektrometers sind nachstehender Tabelle zu entnehmen (SEEKAMP, 1976).

Ele- ment	Wellen- länge nm	Wellen- länge Einstel- lung Spektrom.	Spalt Spektr.	Arbeits- prog. Steuer.	Atom Span.nung (V)	Trock- Temp., °C	Ver- asch. Zeit, sec.	Atomi- sierung sec.
Be		116,8	20	VII	10	100/60	1100/120	2570/10
Cd	228,8	106,0	7	IV	8	100/40	330/60	2230/12
Co	240,7	127,3	2	VI	10	100/40	750/40	2570/8
Cr	357,4	336,6	7	VII	10	100/40	1100/30	2570/8
Cu	324,7	277,2	7	VI	9	100/40	750/40	2410/8
Fe	248,3	141,2	2	VII	10	100/15	1100/30	2570/6
-30								
Ni	232,0	111,6	2	VII	10	100/40	1100/30	2570/8
Pb	283,3	202,1	7	V	8,5	100/40	490/50	2320/8
Zn	213,8	80,4	7	V	8,5	100/40	490/50	2320/8

Die Durchführung einer Bestimmung ist am Gerät zu demonstrieren. Die Probenmenge, welche in die Graphit-Küvette eingespritzt wird, hängt von der Konzentration der Lösung ab; die in nachstehender Tabelle eingegebenen Mengen sind Richtmengen bei Wasser- (GBL-, Rege-, Kronentraufe-)-Proben. Die Nachweisgrenzen und Konzentrationsbereiche der einzelnen Elemente sind in nachfolgender Tabelle angegeben (SEEKAMP, 1976).

Ele- ment	Proben- menge ul	Nachweis- grenze ug/l	Konzentrationsbereiche ug/l		
			GBL	Regen- wasser	Kronen- traufe
Be	50	0,5	-	-	-
Cd	50	0,05	2 - 38	0,5 - 7	0,6 - 14
Co	50	1,0	7 - 522	1 - 3	1 - 3
Cr	50	1,0	2 - 136	1 - 4	1 - 5
Cu	50	0,5	20 - 940	8 - 71	10 - 60
Fe	50/10	0,1	5 - 500	0,2 - 2	0,2 - 2
Ni	50	1,0	40 - 2800	1 - 13	1 - 17
Pb	50/10	1,0	1 - 380	19 - 100	2 - 90

Die Nachweisgrenzen können mit dem "Gas-stop" verbessert werden; während des Atomisierungsvorganges kann die Schutzgasströmung kurzzeitig unterbrochen werden, wobei eine längere Verweilzeit der Atome im Strahlengang und eine höhere Ausbeute der Lichtabsorption erreicht wird.

Die Standardlösungen für die einzelnen Elemente werden aus Titrisolen (1 g/l) der Fa. Merck vorbereitet und für die einzelnen Messungen entsprechend verdünnt. Um richtige Analysenergebnisse zu erhalten, muß man bei den niedrigeren Konzentrationen mit größter Sorgfalt arbeiten und auf Einschleppung von Verunreinigungen (Kontakt mit Umgebung, Arbeitsmittel, Chemikalien) achten. Bei diesem Verfahren führen auch Matrixeffekte zu Analysenproblemen; so sind z. B. Extraktion oder Aufschlußverfahren mit Säuren oder Laugen nicht anwendbar. Die Bestimmung von Schwermetallen in Wasserproben ist problemlos; die Vegetationsproben werden nach der Veraschung in niedrigen Temperaturen (s. 1.5.) untersucht; für die Bestimmung der austauschbaren Schwermetalle wird ein Austausch gegen 0,01 n NH_4Cl empfohlen.

4.6. Bestimmungen mittels titrimetrischer Verfahren

4.6.1. Sulfat

4.6.1.1. Methode

Die Sulfatbestimmung kann bei Konzentrationen bis zu 10 mg $\text{SO}_4/1$ durch potentiometrische Titration erfolgen, indem in der wässrigen, mit einem Kationenaustauscher vorbehandelten Probe nach Zugabe eines Überschusses an Bariumchlorid das nicht an Sulfat gebundene Barium mit Komplexon III titriert wird.

4.6.1.2. Reagenzien

- 0,005 m BaCl_2
- 0,005 m Komplexon III-Lösung: die 0,1 n Titriplex-Lösung der Fa. Merck wird 1 : 20 verdünnt

- konz. NH_4OH , Ammoniaklösung der Fa. Merck
 - 0,1 n HCl Servolit-Rot (Kationenaustauscher der Fa. Serva)
- Standardlösung 1 n H_2SO_4 , Fixanal
- Testwerte: 0, 2.5, 5.0, 7.5, und 10 ml 0,005 m H_2SO_4
- Bereiche:
- Regenwasser 1 - 100 mg S/l, 20-20000 u Mol S/l
- GBL 1 - 50 mg S/l
- Nadelaufschluß (siehe 3.1.1.)

4.6.1.3. Durchführung:

Ca. 75 ml GBL bzw. Regenwasser werden mit 10 g Austauscher (Servolit-Rot) 3 Stunden geschüttelt und dann mit 9 cm Schwarzbandsfilter filtriert. 30 - 50 ml des Filtrats werden in ein 100 ml Becherglas mit 3 ml 1 n HCl und 10 ml 0,005 m BaCl_2 versetzt, auf ca. 20 ml eingedampft und über Nacht stehengelassen. Es wird mit konz. Ammoniak auf pH 11 titriert, mit H_2O bis auf 50 ml aufgefüllt und anschließend mit 0,005 m Titriplex-Lösung mit dem Potentiograph (E 336 der Fa. Metrohm) titriert.

Einstellung des Gerätes: Gegenspannung - 250 mV

Empfindlichkeit 500 mV, Titriergeschwindigkeit 1,5

Auswertung: 0, 2.5, 5.0, 7.5 ml 0,005 m H_2SO_4 werden als Testwerte ausgefällt; 1 ml 0,005 m BaCl_2 entspricht 160,3 ug S.

4.6.2. Chlor

4.6.2.1. Methode

Chlor wird durch eine potentiometrische Titration bestimmt.

Standardlösung: 1,92 KCl in 1 l H_2O entspricht einer 0,002 n Cl-Lösung

Testwerte: 0, 2, 5, 7 ml 0,002 n Cl-Lösung

Bereich der GBL: 0 - 7 ug Cl/ml

Bereich des Regenwassers: 0,2 ug Cl/ml

4.6.2.2. Reagenzien:

- 2 m HNO_3
- 0,002 n AgNO_3 ; A. 0,1 n 6,8 g AgNO_3 in 1 l H_2O ; Fixanal-ampulle
- B. 0,002 n : A-Lösung 1:50 verdünnen

4.6.2.3. Durchführung:

In ein Becherglas werden 50 ml GBL oder Regenwasser pipettiert; und nach Zugabe von 0,2 ml 1 n HNO_3 mit 0,002 n AgNO_3 titriert. 1 ml 0,002 n AgNO_3 -Lösung entspricht 70,914 $\mu\text{g Cl}$.

4.7. Bestimmung mittels ionenspezifischer Elektroden

4.7.1. Fluorbestimmung

4.7.1.1. Aufbau der Elektrode, Störionen und Meßbereich

Die ionenspezifische Fluorelektrode, EA 306 F von Metrohm besteht aus einem Schaft, Schliffkonus, Kabel und Stecker, der O-Ring Dichtung und dem Kristallsensor EA 308-F. Mit der Ag/AgCl Elektrode EA 436 als Bezugs elektrode gekoppelt ergibt sich die Fluoridmeßkette. Als Messgerät wird das Digital pH-Meter E 500 benutzt.

Der Lanthanfluoridsensor ist gegen Anionen nicht störempfindlich außer gegen OH^- , daher soll die OH^- -Ionenkonzentration 1/10 der aktuellen F^- -Ionenkonzentration nicht überschreiten. Kationen beeinflussen das Potentialverhalten des Sensors nicht, können aber das Fluoridion der Lösung komplexieren und dadurch der Messung entziehen, was durch Zugabe von Komplexon IV verhindert werden kann. Dabei wird aus Fluoridkomplexen mehrwertiger Kationen durch Umkomplexierung das F wieder freigesetzt (s. BUCK und REUSMANN, 1971). Die untere Messbereichsgrenze ist durch das Löslichkeitsprodukt des Kristallsensors gegeben, sie liegt in neutralen Lösungen bei 10^{-6} mol F^-/l .

4.7.1.2. Reagenzien

- TISAB-Lösung: In 500 ml bidest. Wasser werden 58 g NaCl, 57 ml Eisessig, 5 g CDTA (Tras-1,-2-Diaminocyclohexan-N, N, N', N-tetra-Essigsäure = Komplexon IV) zugegeben, gerührt und anschließend auf pH 5.0 bis 5.5 mit 8 n NaOH neutralisiert (im Wasserbad) und auf 1 l aufgefüllt.
- 8 n NaOH: 320,08 g NaOH in 1 l Wasser auflösen
- Standardlösung A: 0,1 n KF: 5,81 g KF in 1 l Wasser auflösen (entspricht 1,9 g F/l)
- Standardwerte: Nach entsprechender Verdünnung werden F-Werte zwischen 0,95 und 95 mg F/l für die Messung vorbereitet.

4.7.1.3. Durchführung

10 - 20 ml Wasser oder Aschenlösung werden im Becherglas mit 10 ml TISAB-Lösung versetzt, mit einem Magnetrührer ständig gerührt und potentiometrisch mit einem pH-Meter gemessen. Bei der angegebenen Eichreihe sind Werte zwischen -100 und -300 mV zu erwarten.

5. COMPUTERPROGRAMME FÜR DIE AUSWERTUNG DER ANALYSE

5.1. Boda-Programm (Bodenproben)

5.1.1. Allgemeines

Das BODA-Programm wurde am Institut für Bodenkunde und Waldernährung entwickelt, um die Ergebnisse der chemischen Analyse des Bodens, der Gleichgewichtsbodenlösung (GBL) und des NH_4Cl -Auszuges (austauschbarer Kationen) darzustellen und weitere Parameter zu berechnen. Für die Definition und Anwendung derartiger Parameter sei hingewiesen auf ULRICH (1960, 1966, 1976), ULRICH und KHANNA (1969) und FASSBENDER et al. (1969).

Der Computerausdruck besteht in der Regel aus vier Teilen:

1. (Zeile 1 - 13): Kennzeichnung der Bodenprobe und interne Angaben zum Computerprogramm
2. (Zeile 14- 21): Analysenergebnisse betreffend pH, C, N, P und Kalkgehalt
3. (Zeile 22- 27): Austauschbare Kationen
4. (Zeile 28- 67): Gleichgewichtsbodenlösung

Wenn eine Bestimmung nicht durchgeführt wurde bzw. die Angabe fehlt oder der Parameter nicht berechnet werden konnte, wird --- gedruckt.

5.1.2. Angaben des Computerausdruckes

- Zeile 1: Projekt oder Bearbeiter. Lochkartenkennung: laufende Nummer der Bodenprobe, interne Angabe für das Institut.
- Zeile 2: Standort: Herkunft der Bodenprobe
- Zeile 3: Angaben zur Entnahmeart, -termin, Anzahl der Proben innerhalb einer Mischprobe
- Zeile 4: Angaben in Kurzform zur Vegetation, Bodenart, Horizontbezeichnung und Entnahmetiefe der Bodenprobe

- Zeile 5: Untergruppen des Versuchs, das ist die Stellung der Probe innerhalb der Versuchsanordnung (z. B. Block, Parzelle); Anzahl der Wiederholungen: nur bei Laborwiederholungen.
- Zeile 6 bis 10: Interne Angaben für das Institut
- Zeile 11 bis 13: Angaben zum Feinbodenanteil (in cm^3 Feinboden pro cm^3 Gesamtbodenvolumen) und Bodengewicht in t/ha und m^3/ha , bezogen auf die in Zeile 4 definierte Bodenschicht.
- Zeile 14 bis 17: Gehalte bzw. Vorräte in der betreffenden Bodenschicht an C, N und Kalk CaCO_3 (in g/100 g Feinboden bzw. t/ha); C/N-Verhältnis; pH-Wert, gemessen in CaCl_2 -Suspension; Trockenraumgewicht TRG in g/cm^3).
- Zeile 18 - 21: Gehalte bzw. Vorräte an Gesamt-Phosphor (PT), Aluminiumphosphaten (PAL), Eisenphosphaten (PEE), Calciumphosphaten (PCA), occludierten Phosphaten (POCCL) und organischen Phosphaten (PORG), jeweils in mg P/100 g Feinboden bzw. kg P/ha .
- Zeile 20: Anteile XP der einzelnen Phosphatformen am Gesamt-P (Summe ergibt 1).
- Zeile 22: Austauschbare Kationen.
- Zeile 23 bis 27: Gehalte bzw. Vorräte innerhalb der betreffenden Bodenschicht an austauschbaren Kationen gemessen in NH_4Cl -Auszug sowie effektive Austauschkapazität (AKE, d. i. Summe aller austauschbaren Kationen) und totale Austauschkapazität (AKT, bestimmt nach MEHLICH ($\text{BaCl}_2 + \text{TAA}$) oder nach RIEHM-ULRICH (NH_4 -Oxalat); Dimension: uval/g Feinboden bzw. kval/ha und Kg/ha .
- Zeile 28: Gleichgewichtsbodenlösung.
- Zeile 29 bis 33: Konzentrationen der Kationen in der Gleichgewichtsbodenlösung GBL in mg/l und ugion/l ; negativer Logarithmus der Ionenaktivitäten; Äquivalentanteile XL der einzelnen Elemente (Summe der Anteile ist 1). H wird aus PH berechnet, Al^{3+} und AlOH^{2+} werden aus Dissoziations-Gleichgewichten berechnet.
- Zeile 34: Summe der Kationen in uval/l
- Zeile 35: Anordnung der Elemente für die Schofield'schen Potentiale der Zeile 36 - 45.

- Zeile 36 bis 45: Matrix der Schofield'schen Potentiale
z. B. Zeile 38: $\text{pNH}_4\text{-pNa}$, pH-pNa ... $1/3 \text{ pAl-pNa}$
- Zeile 46 und 47: RT in Spaltensumme (in kcal/g-ion) ergibt sich für die einzelnen Elemente aus der Spaltensumme multipliziert mit $-RT = 1,364$.
- Zeile 48 bis 56: Matrix der Gaponkoeffizienten, z. B. Zeile 50: H/Na , $.0$, K/Na , ...
- Zeile 57 bis 61: Konzentrationen der Anionen in der Gleichgewichtsbodenlösung GBL in mg/l bzw. $\mu\text{gion/l}$; negativer Logarithmus der Ionenaktivitäten; Äquivalentanteile XL der einzelnen Elemente (Summe ergibt 1). Gesamt-Stickstoff (Ges.N) minus $\text{NO}_3\text{-N}$ minus $\text{NH}_4\text{-N}$ ergibt organisch gebundenen Stickstoff $\text{org.N.H}_2\text{PO}_4^-$ und HPO_4^{2-} werden aus Dissoziationsgleichgewichten berechnet.
- Zeile 62: Summe der Anionen (in $\mu\text{val/l}$).
- Zeile 63: Aktivitätskoeffizienten für ein- (F1), zwei- (F2) und dreiwertige (F3) Ionen in der GBL.
- Zeile 64: Ionenstärke der GBL (in $\mu\text{g-ion/l}$).
- Zeile 65: $\text{pH} + \text{pH}_2\text{PO}_4$: Phosphorsäurepotential
- Zeile 66: Löslichkeitsprodukt des $\text{Al}(\text{PO}_4)$.
- Zeile 67: Löslichkeitsprodukt des Al-Sulfats.

MUSTER		MUSTER		MUSTER		MUSTER					
BODA -- PROGRAMM											
Zeile											
1	PROJEKT GUER BEARBEITET: LUTICH			LOCHKARTENKLEINUNG		10A=1075/1900					
2	STANDORTTESTGÜ										
3	ENTNAHME-ART: LUTICH			ANZAHL PROBEN/MISCHPR.: 60							
4	VEGETATION: FI		HORIZONT: LL		HORIZONT: AH		TIEFEN (MIVON) U.BIS 10.				
5	UNTERGRUPPEN DES VERSUCHS: C/ O/ U/ D			ANZAHL PROBEN/MISCHPROBE: 60		ANZAHL WIEDERHOLUNGEN: 0					
6	FOLGENDE KARTENTYPEN SIND VORHANDEN: BA=BO, BC, BU, BE										
7	FOLGENDE WERTE SIND BESTIMMT WORDEN (IN REIHENFOLGE DER EINGABEDATEN) I=WERTVORHANDEN, C=WERT NICHT VORHANDEN										
8	BA-KARTE	BC-KARTE	BU-KARTE	BE-KARTE							
9	1111111111	1111111111	1111111111	1111							
10	STANZOPTION: 5										
11	FEINBUCHENANTEIL KUB=CM/KUB=CM :			*65							
12	FEINBUCHENRENGE T/HA :			790.500							
13	FEINBUCHENRENGE KUB=K/HA :			650.000							
14	C.N.CAC03.PH.P-FRAKTIONEN										

15		C	N	CAC03	C/N	PH CAC12	TAG				
16	G/100G	1.9400	*0663	*0100	29.2409	3.4500	*9300				
17	TUNNEN /HEATAN	15.3357	*5241	*0790							
18		PT	FAL	PFE	PCA	POCCL	PORG				
19	KG/100G	15.540	*160	2.090	*480	5.920	6.090				
20	ANTEILE AN PT (XP)		*01030	*13449	*04370	*36095	*43050				
21	KG/HEATAN	122.844	1.285	16.521	5.375	46.798	52.084				

22	AUSTAUSCHBARE KATIONEN										

23		H	NA	K	CA	MG	FE	MN	AL	AKK	AKT
24	AUSTAUSCHB. MYVAL/G	7.307	1.057	1.463	3.333	*876	*414	1.929	58.005	74.484	84.480
25	AEQUIVAL. BNUECHE AS	*0981	*0147	*0196	*0446	*0116	*0056	*0254	*7796	*8817AKE1	
26	VORRAT KVAL/HA	5.78	*87	1.10	2.63	*69	*33	1.53	45.90	55.88	66.78
27	VORRAT IN KG/HA	5.70	19.44	45.22	52.81	8.72	9.13	41.40	412.64		

BODA--PROGRAMM MIT GBL--UNTERSUCHUNGEN

GATEN IEN GELICHRECHTSUNGENLOESUNG

28

29	LOESUNGSGELEN.	LEN	P	HA	A	CA	MG	FE	NN	ALUM	AL3	AL-101
30	KONZ-NG/L	38.55	3.772	11.150	3.41	12.442	3.40	1.64	4.53	---	---	6.34
31	KONZ-NT-GIUN/L	30.55	20.44	50.647	10.0.01	30.444	13.0.48	15.44	62.47	1.172	223.45	23.4.97
32	-LOG AKTIVITÄT	4.4403	3.7200	3.3273	4.0263	3.6141	3.9598	4.9030	4.1090	5.0365	3.8882	---
33	ÄQUIV-BEWEICHE XL	0.14655	0.78562	0.13107	0.38020	0.235611	0.106296	0.12116	0.062703	0.008909	0.254620	0.263529

34 SUMME KATIONEN IN HY-VAL/L 2630.441

35	SCHOFIELD POTENTIAL	LEN	PH	HA	PA	1/2 PCA	1/2 PHG	1/2 PFE	1/2 PHN	1/2 PALOH	1/3 PAL3	---
36	PHN4	0.000	-7.20	-1.113	-4.14	-2.433	-2.460	-1.969	-2.346	-1.922	-3.144	---
37	PH	0.000	0.00	-0.333	0.06	-1.913	-1.740	-1.469	-1.648	-1.402	-2.444	---
38	PHA	1.113	0.593	0.000	0.699	-1.820	-1.347	-0.676	-1.233	-0.609	-0.031	---
39	PK	0.414	0.206	-0.699	0.000	-2.219	-2.046	-1.575	-1.932	-1.508	-2.730	---
40	1/2 PCA	2.433	1.413	1.520	2.219	0.000	0.173	0.844	0.287	0.711	0.511	---
41	1/2 PHG	2.460	1.740	1.347	2.044	-0.173	0.000	0.472	0.115	0.538	0.684	---
42	1/2 PFE	1.969	1.269	0.676	1.575	-0.844	-0.472	0.000	-0.357	0.067	-1.155	---
43	1/2 PHN	2.346	1.648	1.233	1.932	-0.287	-0.115	0.538	0.000	0.424	-0.798	---
44	1/2 PALOH	1.922	1.402	0.609	1.508	-0.711	-0.538	-0.067	-0.424	0.000	-1.222	---
45	1/3 PAL3	3.144	2.444	2.031	2.730	0.511	0.684	1.155	0.798	1.222	0.000	---
46	RT LN SPALTENSURME IN KCAL/GION	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
47	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

48 GAPONKOEFFIZIENTEN

48	HA	PH	HA	PA	K	CA	MG	FE	NN	AL3	---
49	NA	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	---
50	KA	1.44775	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	---
51	K	0.46762	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	---
52	CA	17.41385	10.490811	72.70716	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---
53	MG	45.64673	27.68508	185.66586	2.55436	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---
54	FE	327.94874	19.93882	132.90071	1.82789	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---
55	NN	153.90535	9.72202	64.00139	0.8127	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---
56	AL3	33.44669	2.03106	13.53801	0.18620	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	---

57

58 KONZ-NG/L

57	CL	N03-N	H2PO4	MP04	SO4-S	P	GES-N	ORG-N	---
58	34.4000	0.5000	---	---	2.5600	0.310	2.1400	1.0300	---
59	KONZ-NT-GIUN/L	970.2997	40.6610	0.235	79.8503	1.0006	152.7698	73.8294	---
60	-LOG AKTIVITÄT	3.0394	0.4168	0.0364	7.7338	0.0000	0.0000	0.0000	---
61	ÄQUIV-BEWEICHE XL	0.29102	0.34728	0.000034	0.000040	0.000000	0.000000	0.000000	---

62

63 SUMME ANIUNEN IN HY-VAL/L

62	CL	N03-N	H2PO4	MP04	SO4-S	P	GES-N	ORG-N	---
63	1171.714	---	---	---	---	---	---	---	---
64	AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN F1	0.94117	0.2	0.78466	0.3	0.57947	---	---	---
65	IONENSTÄRKE IN HY-GION/L	3210.618	---	---	---	---	---	---	---
66	PH-PMZ-PH	9.7564	---	---	---	---	---	---	---
67	LOESLICHKEITSPRODUKT AL-PHOSPHAT	2.4845	---	---	---	---	---	---	---
68	LOESLICHKEITSPRODUKT AL-SULFAT	17.4445	---	---	---	---	---	---	---

5.2. NADEL-Programm (Humus- und Vegetationsproben)

5.2.1. Allgemeines

Das Nadel (Humus)-Programm wurde am Institut für Bodenkunde und Waldernährung entwickelt, um die Ergebnisse der Chemischen Analyse von Nadel- und Humusproben darzustellen und daraus weitere Parameter zu berechnen. Normalerweise besteht der Ausdruck aus vier Teilen:

1. (Zeile 1 - 4): Beschreibung der Probe
2. (Zeile 5 - 19): Makroelemente
3. (Zeile 20 - 31): Spurenelemente
4. (Zeile 32 - 63): Elementverhältnisse

Wenn eine Bestimmung nicht durchgeführt wurde bzw. die Angabe fehlt oder der Parameter nicht berechnet werden konnte, wird --- gedruckt.

5.2.2. Angaben des Computerausdruckes

Zeile 1: Projekt oder Name

Zeile 2 bis 4: Herkunft der Probe, Entnahmeart und -termin. Baumart, -teil und -nummer (bei Vegetationsuntersuchungen). Gruppe (Stellung der Probe innerhalb der Versuchsanordnung). Höhe in Metern, Brusthöhendurchmesser, Trockengewicht, Trockengewicht/ha. Gewicht von 1000 Nadeln. pH bei Humusproben, gemessen in 0,01 m CaCl_2 -Suspension der Probe im Labor.

Zeile 7 und 8: Elementgehalte in g/100 g für C und mg/g Trockensubstanz für weitere Elemente.

Zeile 9 und 10: Gehalte in Oxidform (z. B. P_2O_5 , K_2O) in Trockensubstanz (mg/g) und in der Asche (g/100 g).

Zeile 11: Elementgehalte in der organischen Substanz.

Zeile 12: Elementgehalte in $\mu\text{g-atom/g}$ Trockensubstanz

Zeile 13: Äquivalentanteile der einzelnen Elemente an der Äquivalentsumme. Die Summe der anionischen (Zeile 18) und kationischen (Zeile 19) Äquivalentbrüche ergibt jeweils 1.

Zeile 14: Elementgehalte in mg pro 1000 Nadeln

Zeile 15: C/N-Verhältnis

Zeile 16: Summe der untersuchten Oxide

Zeile 17: Summe der Oxide in Prozent der Asche

Zeile 18 und 19: Äquivalentsumme der Anionen und Kationen

Zeile 20 bis 31: Entsprechende Angaben für Asche, organische
Substanz und Spurenelemente

Zeile 32 bis 63: Matrix der Elementverhältnisse in mg/g Trok-
kensubstanz bzw. in mg-atom/g Trockensubstanz

MUSTER

MUSTER

MUSTER

NAME (HUMUS) ANALYSE -- PROGRAMM

32 VERMALLTISSE DIFFERENTE IN 0.03 LBS.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	L	N	P	SI	S	NA	K	CA	NO	MN	FE	AL	ASCR	ORG.S
33	C	100+01	254+01	307+02	130+02	520+04	867+02	773+02	1124+02	1180+02	549+03	903+04	489+01	217+01
34	C	194+02	1100+01	121+00	583+01	205+01	370+00	305+00	507+01	730+01	216+01	350+02	193+01	856+02
35	P	226+03	826+01	1100+01	947+00	1700+00	281+01	252+01	740+00	603+00	179+00	290+01	159+02	709+03
37	P	226+03	1154+02	223+01	100+01	377+00	826+01	800+01	744+00	135+01	358+00	240+01	355+02	158+04
38	S	000+00	000+00	000+01	000+00	000+00	000+00	000+00	000+00	000+00	000+00	000+00	000+00	000+00
39	NA	114+04	000+02	596+01	285+01	100+01	186+02	099+02	227+01	359+01	116+01	175+00	940+02	418+04
40	NA	114+04	000+02	596+01	285+01	100+01	186+02	099+02	227+01	359+01	116+01	175+00	940+02	418+04
41	K	111+03	244+01	355+00	190+00	000+00	100+01	897+00	117+00	216+00	77+01	110+01	547+01	254+03
42	CA	177+03	326+01	397+00	160+00	000+00	872+01	111+01	100+01	241+00	710+01	110+01	340+01	128+03
43	MG	777+03	177+02	238+01	107+01	000+00	704+00	067+01	100+01	115+01	274+00	709+01	360+02	169+04
44	MN	550+03	1126+02	168+01	739+00	000+00	279+00	762+01	100+01	100+01	274+00	709+01	360+02	169+04
45	FE	102+04	402+02	353+01	251+01	000+00	797+00	157+02	237+01	340+01	100+01	180+00	861+02	384+04
46	AL	311+05	227+03	333+02	152+02	000+00	872+01	894+02	112+02	205+02	404+01	100+01	838+03	123+05
47	ASCR	205+02	519+00	627+01	282+01	000+00	106+01	158+00	253+01	381+01	112+01	180+02	100+01	445+02
48	ORG.	700+00	117+01	1151+02	634+03	000+00	239+03	337+02	592+03	658+03	253+03	418+04	225+01	100+01

49 VERMALLTISSE DIFFERENTE IN MG-ATCM

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	L	N	P	SI	S	NA	K	CA	NO	MN	FE	AL	ASCR	ORG.S
50	C	100+01	217+01	237+05	015+05	546+05	806+05	193+05	653+05	503+04	376+05	240+05	489+01	217+01
51	C	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
52	N	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
53	P	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
54	P	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
55	SI	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
56	S	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
57	NA	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
58	K	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
59	CA	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
60	MG	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
61	MN	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
62	FE	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02
63	AL	100+01	100+01	100+01	227+03	263+03	273+03	688+04	300+03	231+02	173+03	114+03	193+01	856+02

5.3. ALIQ-Programm (Wasserproben)

5.3.1. Allgemeines

Das ALIQ-Programm wurde am Institut für Bodenkunde und Waldernährung entwickelt, um die Ergebnisse der chemischen Analyse von Wasserproben darzustellen und weitere Parameter daraus zu errechnen. Der Computerausdruck besteht in der Regel aus folgenden Teilen:

1. (Zeile 1 - 9): Kennzeichnung der Wasserprobe und interne Angaben zum Computerprogramm
2. (Zeile 11 - 34): Kationen
3. (Zeile 35 - 49): Anionen und Löslichkeitsprodukte sofern entsprechende Analysen durchgeführt wurden.
4. (Zeile 50 - 65): Spurenelemente

Wenn eine Bestimmung nicht durchgeführt wurde bzw. die Angabe fehlt oder der Parameter nicht berechnet werden konnte, wird --- gedruckt.

5.3.2. Angaben des Computerausdruckes

- Zeile 1: Projektname/Bearbeiter, Herkunft der Probe, Entnahmetermine, -art.
- Zeile 2: Angaben zur Baumart und Altersklasse und weitere Einzelheiten der Probenahme (bei Niederschlagsproben aus Wäldern).
- Zeile 3: Anzahl der Proben innerhalb einer Mischprobe. Untergruppe des Versuchs (Stellung der Probe innerhalb der Versuchsanordnung). Anzahl der Wiederholungen.
- Zeile 4: Labornummer: laufende Nummerierung der Probe, interne Angaben für das Institut. Wassermenge in ml und flächenbezogene Wassermenge in l/m^2 und
- Zeile 5: zur Berechnung der Elementmengen pro Flächeneinheit (z. B. kg/ha).
- Zeile 6 bis 9: Interne Angaben für das Institut.
- Zeile 11 bis 21: Kationen in der Wasserprobe

- Zeile 12 und 13: Konzentrationen in mg/l und ug-ion/l. H wird aus pH errechnet; Al^{3+} und AlOH^{2+} werden aus den Al-Gleichgewichten berechnet.
- Zeile 14: negativer Logarithmus der Ionenaktivität der verschiedenen Elemente.
- Zeile 15: Äquivalentbrüche; das sind Anteile der untersuchten Elemente an der Kationenäquivalentsumme. Die Summe der Äquivalentbrüche ergibt 1.
- Zeile 16 und 17: Mengenangabe in g oder g-ion in der Zeile 4 angegebenen Wassermenge.
- Zeile 18 und 19: Mengenangabe in kg/ha oder g-ion/ha berechnet mittels der flächenbezogenen Wassermenge (Zeile 5).
- Zeile 20: Summe der Kationen in mval/l
- Zeile 21: pH-Wert
- Zeile 22 bis 34: Siehe BODA-Programm
- Zeile 36 und 37: Konzentration in der Probe in mg/l oder ug-ion/l.
- Zeile 38: negativer Logarithmus der Ionenaktivitäten, H_2PO_4 und HPO_4 werden mittels der Dissoziations-Konstanten der Phosphorsäure berechnet.
- Zeile 39: Äquivalentbrüche (XL), das sind die Anteile der untersuchten bzw. berechneten Anionen an der Äquivalentsumme. Die Summe ergibt 1.
- Zeile 40 und 41: Mengenangabe in g und g-ion.
- Zeile 42 und 43: Mengenangabe pro Fläche in kg/ha, g-ion/ha.
- Zeile 44: Summe der Anionen in uval/l
- Zeile 45: Aktivitätskoeffizienten für ein- (F1), zwei- (F2) und dreiwertige (F3) Ionen in der GBL
- Zeile 46: Ionenstärke der GBL in ug-ion/l.
- Zeile 47: pH + pH_2PO_4 : Phosphorsäurepotential
- Zeile 48: Löslichkeitsprodukt des $\text{Al}(\text{PO}_4)$.
- Zeile 49: Löslichkeitsprodukt des Al-Sulfats.
- Zeile 50 bis 65: Konzentrationen, Aktivitäten und Mengen der untersuchten Spurenelemente.

1	PROJEKTNAME/BEARBEITER: TESTAL	UNIT/FLÄCHE: 1010MA	ENTF. TERMIN: 16.09.1973	ENTF. ART: BÜDELN
2	BRUNNTIEFEN/STÄRKE: 70	BRUNNTIEFEN/STÄRKE: 70	BRUNNTIEFEN/STÄRKE: 70	BRUNNTIEFEN/STÄRKE: 70
3	JEDER PROBE BESTIMT AUS	MILCHMACHSTUFEN DES VERFÜHRSPANS: 1 11 111 1V	ANZ. D. WIEDERH. 112	
4	LABOR-NR.: 1675/66	WASSERMENGE (ANSOLUT): 150000,000 ML		
5	WASSERMENGE (PRO FLÄCHE): 120,000 LITER/UM			
6	FOLGENDE KARTENTYPEN SIND VORHANDEN: WAND, K, W, W, W			
7	FOLGENDE RENTE SIND BESTIMMT: GEMEINLICH REINHEIT DER EILIGKEITEN. LEWERTVORHANDEN, OBERKEIT NICHT VORHANDEN			
8	W-KARTE			
9	1111111111			

WASSER-PROBEN

11	LOESUNGSGUTEN:	NH4	H	NA	K	CA	Mg	FL	MN	ALOM	AL3+	AL-T
12	KONZ. MY-1010/L	36,55	202,44	500,07	100,01	309,88	13,80	15,94	82,47	11,72	223,25	234,97
13	LOG. AKTIVITÄT	4,4403	3,7200	3,4273	4,0263	3,6141	3,9598	4,9030	4,0189	5,0809	3,9882	---
14	REAG. BROSCH. AL	0,14655	0,76962	1,90107	0,38020	0,73511	1,08266	0,12116	0,04703	0,04909	0,45620	0,263529
16	MENGE G IN WASSER	8100-01	3081-01	1745-01	5865-01	1468-01	5100-01	1335-01	6795-01	---	---	9510-01
17	GION IN WASSER	8782-02	3037-01	7501-01	1500-01	6648-01	4097-01	2340-02	1237-01	1758-02	3349-01	3525-01
18	MENGE IN AG/MA	6480-02	2449-02	1380-02	5692-01	1490-02	4080-01	1068-01	5438-01	---	---	7608-01
19	MENGE IN GION/MA	4626-02	2449-03	4001-03	1400-03	3719-03	1678-03	1912-03	9896-02	1404-02	2679-03	2820-03

SUMME KATIONEN IN MY-VAL/L 2630,441

PH-PROBEN 3,72

22	SCHOFIELD POTENTIAL	PH	FA	1/2 PCA	1/2 PPG	1/2 PFE	1/2 PHN	1/2 PALOH	1/3 PAL3
23	PH	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
24	PH	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
25	PH	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
26	PH	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20
27	1/2 PCA	2,433	1,913	2,219	0,000	1,73	6,94	2,87	7,11
28	1/2 PPG	2,440	1,347	2,044	1,173	0,000	4,72	1,15	5,38
29	1/2 PFE	1,989	1,269	1,575	6,644	7,472	0,000	3,57	0,67
30	1/2 PHN	2,346	1,233	1,932	1,287	1,115	3,57	0,00	4,24
31	1/2 PALOH	1,922	1,202	1,508	7,711	1,538	3,067	7,424	0,00
32	1/3 PAL3	3,144	2,031	2,730	5,51	0,84	1,155	7,94	1,222
33	NT LN SPALTENSUMME IN KAL/OLION	-8,407	-5,193	-10,913	7,249	5,634			11,431

		/	CL	NUZ-II	P2-P4	MRU	504-S	P	ORGN	/
35	KONZ.M/L		34-0010	5700			2-5600		6LS-N	
36	KONZ.M/L		970-2967	40-6410		9771	0-234	0-310		2-1400
37	LOG AKTIVITÄT		3-0394	4-4108	6-0304	7-7334	79-8500	1-0000		73-6294
38	REAG.BROSCH. AL		0-26102	0-34724	0-00084	0-00010	4-2000			
39	MENGE G IN WASSER		0-56101	0-55500			1-36246	0-000874		
40	GION IN WASSER		1-610-01	0-550-01			3-640-00	4-8500-02		1545-00
41	MENGE IN WASSER		1-610-02	0-670-02			1-110-01	1-1501-03		1-1103-01
42	MENGE IN GION		1-176-02	0-670-00			3-072-01	3-7200-01		1-1238-01
43	MENGE IN GION/MA		1-114-04	4-683-02		2-623-01	4-2500-02	1-101-01		1-1893-03
										0-824702

44	SUMME KATIONEN IN MY-VAL/L	1171,714																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															</
----	----------------------------	----------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

MUSTER MUSTER MUSTER
 ALIO--PROGRAMM MIT SPURENELEMENTEN
 SPURENELEMENTE IN MASSENELEMENTEN

	CU	CO	CR	CU	NI	PR	GM	BL	TE	TL	C	AS
50	KONZ.NG/L											
51	KONZ.NY-GIUN/L	*100-01	*110-01	*120-01	*130-01	*140-01	*150-01	*160-01	*170-01	*180-01	*190-01	*200-01
52	-LOG-AKTIVITÄT	*190-01	*187-01	*231+00	*205+00	*238+00	*724-01	*245+00	*189+01	*191+00	*930-01	*187+01
53	MENGE G IN MASSENK.	*7156+01	*683+01	*667+01	*6715+01	*6728+01	*7246+01	*5830+01	*6677+01	*7058+01	*0000	*6658+01
54	GION IN MASSENK.	*1800-02	*1840-02	*1950-02	*2100-02	*2250-02	*2400-02	*2550-02	*2700-02	*2850-02	*3000-02	*3150-02
55	MENGE IN KG/HA	*1335-04	*2800-04	*3049-04	*3677-04	*1086-04	*3671-04	*2829-04	*2116-04	*1395-04	*2498-03	*4204-04
56	MENGE IN KG/HA	*1200-01	*1320-01	*1440-01	*1560-01	*1680-01	*1800-01	*1920-01	*2040-01	*2160-01	*2280-01	*2400-01
57	MENGE IN GIUN/HA	*1068+00	*2240+00	*2784+00	*2435+00	*2882+00	*6666-01	*4537+00	*2264+01	*1693+00	*1116+00	*1998+01

	F	BI	BU
58	KONZ.NG/L		
59	KONZ.NY-GIUN/L	*220-01	*230-01
60	-LOG-AKTIVITÄT	*116+01	*110+00
61	MENGE G IN MASSENK.	*5963+01	*704+01
62	GION IN MASSENK.	*3300-02	*3450-02
63	MENGE IN KG/HA	*1237-03	*1651-03
64	MENGE IN KG/HA	*2840-01	*2760-01
65	MENGE IN GIUN/HA	*1390+01	*1321+00

LITERATUR

ALLISON, L.E.: Organic carbon. In BLACK, C.A. Methods of soil analysis. ASA, Agronomy series 9, Madison, Wisconsin, USA 1965, 1367 - 1378

ARBEITSGEMEINSCHAFT BODENKUNDE: Kartieranleitung
2te Auflage Hannover 1971, 169\$.

BARON, H.: Die Kolorimetrische Bestimmung der Mikronährstoffe Kobalt, Molybdän, Eisen, Zink, Mangan und Kupfer nebeneinander im Rauhfutter.
Land. Forschung VI, 13 - 20, 1954

BAUM, U.: Stickstoffmineralisation und Stickstoff-Fraktionen von Humusformen unterschiedlicher Waldökosysteme
Gött. Boden. Berichte 38, 1-96, 1975

BLACK, C.A.: Methods of soil analysis.
ASA. Agronomy series Madison, Wisconsin, USA
1965, 1572 S.

BREMNER, J.M.: Total nitrogen. Inorganic forms of nitrogen
In BLACK C.A. Methods of soil analysis.
ASA, Agronomy series 9, Madison, Wisconsin, USA,
1965, 11-49 -1237.

BUCK, M. und REUSMANN, G.: A new semi-automatic method for fluoride determination in plant and air samples.
Fluoride 4(1), 5-15, 1971

CHANG, S. und JACKSON, M.L.: Fractionation of soil phosphorus.
Soil Sci. 84, 134-144, 1957

EICHELSDÖRFER, D. und ROSOPUCO, A.: Methoden der Eisenbestimmung in Trink- und Betriebswasser.
Jahrbuch "Vom Wasser" 24, 82-96, 1957

FACHGRUPPE WASSERCHEMIE: Deutsche Einheitsverfahren zur
Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
Verlag Chemie, 1970, Blattlose Sammlung

FASSBENDER, H.W.: Simultane P-Bestimmung im N-Kjeldahlauf-
schluß von Bodenproben.
Die Phosphorsäure 30, 44-53, 1973

FASSBENDER, H.W.: Gehalt, Formen und Fixierung von Arsenat
im Vergleich zu Phosphat.
Z. Pflanzenernährung Bodenkunde 137, 188-203, 1974

FASSBENDER, H.W. und SEEKAMP, G.: Fraktionen und Löslichkeit
der Schwermetalle Cd, Co, Cr, Cu, Ni und Pb
im Boden
Geoderma 16, 55-69, 1976

FASSBENDER, H.W. et al.: Physikalisch-chemische Interpretation
der Phosphatformen und ihre Beziehungen zur
Pflanze in Böden Zentralamerikas.
Geoderma 3, 147-155, 1969

FIEDLER, H.J. et al.: Die Untersuchung der Böden
Verlag Theodor Steinkopff Dresden, 1965, Band 1
und 2, ²³⁴und 255 S.

GUSSONE, H.A.: Faustzahlen für Düngung im Walde.
BLV Bayerischer Landwirtschaftsverlag 1964, 98 S.

HANSEN, P.: Allgemeine und methodische Hinweise zur Anwendung
der HGA-70.
Bodenseewerk Perkin-Elmer Co. GmbH Überlingen,
1971, 27 S.

HOLZ, F.: Die automatische Bestimmung des Stickstoffs als
Indophenolgrün in Böden und Pflanzen.
Landw. Forschung xx, 177-191, 1971

- HOLZ, F.: Automatische photometrische Simultanbestimmung
von Sulfat- und Nitrat in Trink-, Fluß- und
Dränwasser.
1972
- JACKSON, M.L.: Soil chemical analysis. Preutice Hall Inc.
Englewood cliffs. N.J. 1958, 498 S.
- KOCH, O.G. und KOCH-DEDIC, G.A.: Handbuch der Spurenanalyse.
Springer Verlag Berlin, 1974, 1563 S.
- PEECH, M.: Exchange acidity. In BLACK, G.A.: Methods of soil
analysis.
ASA, Agronomy series 9, Madison, Wisconsin, USA
1965, 905-913
- PERKIN-ELMER: Analytische Methoden der Atom-Absorption-Spektro-
photometrie. 1968, Blattlose Sammlung
- SCHEFFER, F. und SCHACHTSCHABEL, P.: Lehrbuch der Bodenkunde.
F. Enke Verlag Stuttgart 9, Auflage, 394 S., 1976
- SCHLICHTING, E. und BLUME, H.P.: Bodenkundliches Praktikum
Paray Verlag Berlin, 1966, 209 S.
- SEEKAMP, G.: Umsatz von Schwermetallen in Wald-Ökosystemen
Dissertation Univ. Göttingen, 1976, 129 S.
- RIEHM, H. und ULRICH, B.: Quantitative Kolorimetrische Bestim-
mung der organischen Substanz im Boden
Land. Forschung 6, 173-176, 1954
- THUN, R.: Die Untersuchung von Böden.
Methodenbuch, Neumann Verlag, 1955, 271 S.
- TRACERLAB: Low temperature Asher. Models 302 und 505
Waltham, Mass. USA. o. D., o. S.

ULRICH, B.; HEMPLER, K. und BENZLER, H.J.: Zur analytischen Bestimmung von Gesamthosphorsäure und leichtlöslicher Phosphorsäure in Bodenproben
Die Phosphorsäure 20, 344-347, 1960

ULRICH, B.: Boden und Pflanze. Ihre Wechselbeziehungen in physikalisch-chemischer Betrachtung.
F. Enke Verlag Stuttgart, 1961, 108 S.

ULRICH, B.: Kationenaustauschgleichgewichte
Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde 113, 141-159, 1966

ULRICH, B.: Stoffhaushalt von Wald-Ökosystemen
Göttinger Bodenk. Berichte 38, 1-361, 1975

ULRICH, B. und KHANNA, P.K.: Schoffield'sche Potentiale und Phosphatformen im Boden.
Geoderma 2, 65-77, 1969

WACKLEY, A. und BLACK, I.A.: An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chronic acid titration method
Soil Sci. 37, 29-38, 1934

WATANABE, F.S. und OLSEN, S.R.: Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO_3 extracts from soil
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29, 677-678, 1965

WÖSTHOFF OHG, Apparatebau: Gasanalysen-Meßanlage, 1959, 6 S.

YUAN, T.L. und FISKELL, J.G.A.: Aluminium studies. I. Soil and plant analysis of aluminium by modification of the aluminium method.
J. Agric. Food Chem. 7, 115-117, 1959

