

**Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Band 79,  
2012**

**Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementbestimmungs- und  
Qualitätskontrollmethoden des Umweltanalytik-Labors der  
Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt**

**3. Ergänzung: 1999 - 2011**

**Teil 1: Probenvorbereitungsmethoden und Untersuchungsmethoden**

**von**

**Nils König und Heike Fortmann**

**Göttingen 2012**



## **Inhaltsübersicht Band 79 - 81:**

### **Band 79:**

Probenvorbereitungsmethoden und Untersuchungsmethoden

### **Band 80:**

Elementbestimmungsmethoden und Qualitätskontrollmethoden

### **Band 81:**

Gerätekurzanleitungen

### **Inhalt Band 79:**

Inhaltsübersicht Band 79 – 81	3
Inhalt Band 79	3
Vorwort	5
Danksagung	6
Allgemeiner Aufbau der Probenvorbereitungsmethoden	7
Allgemeiner Aufbau der Untersuchungsmethoden	7
Allgemeiner Aufbau der Qualitätskontrollmethoden	9
Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden	9
Liste der Probenvorbereitungsmethoden	15
Liste der Untersuchungsmethoden	16
Liste der Qualitätskontrollmethoden	19
Liste der Elementbestimmungsmethoden	20
Probenvorbereitungsmethoden Boden	31
Probenvorbereitungsmethoden Humus	39
Probenvorbereitungsmethoden Pflanze	49
Untersuchungsmethoden Boden	135
Untersuchungsmethoden Humus	239
Untersuchungsmethoden Pflanze	335
Untersuchungsmethoden Wasser	343



## Vorwort

Bei Inbetriebnahme des Labors der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt im Jahre 1989 wurde von der Laborleitung entschieden, alle verwendeten Methoden gut zu dokumentieren und auch eventuell nötige Änderungen oder Verbesserungen stets festzuhalten. Dass dieser gute Vorsatz in der Praxis eines Routinelabors nicht immer leicht zu erfüllen ist, können die Kolleginnen und Kollegen anderer Labors sicher gut nachvollziehen. Fragt man nämlich bei anderen Labors einmal nach Details einer verwendeten Methode, so liegen oft nur veraltete Methodenbeschreibungen und Handaufzeichnungen beim Laborpersonal vor. Detaillierte Methoden-Veröffentlichungen sind relativ selten.

Mit Einführung des Laborproben-Informationssystems LAPIS wurde entschieden, zu jedem Einzelanalysen-Wert ein Methoden-Code abzuspeichern, um auch nach vielen Jahren noch nachvollziehen zu können, mit welcher Methode, welchem Analysegerät und nach welcher Probenvorbereitung und -Behandlung der Analysenwert ermittelt wurde. Mit Hilfe des Methoden-Codes konnten auch kleinere Änderungen an einer Methode dokumentiert werden, was sich sehr bald als sinnvoll und nötig erwies. So sind zum Beispiel innerhalb von 6 Jahren allein 9 verschiedene oder geänderte Nitrat-Bestimmungsmethoden verwendet worden, mit denen zum Teil nicht voll vergleichbare Daten gemessen wurden, wie sich später herausstellte.

1994 haben wir begonnen, zu jedem Methoden-Code eine vollständige Beschreibung der Probenbehandlungs-, Untersuchungs-, oder Analysenmethode, der Geräteparameter, der Gerätebedienung und der Datenauswertung sowie Datendokumentation anzufertigen bzw. die vorhandenen Beschreibungen in eine einheitliche Form zu übertragen. Der Umfang von ca. 1.400 Seiten hat uns selbst überrascht und zu der späten Veröffentlichung 1996 (Band 46-48) bzw. 1999 (Band 49) geführt. 1999 erschienen die ersten Ergänzungsbände (Band 58-60) mit den Methodenbeschreibungen aus den Jahren 1996 bis 1998. Leider ist es uns nicht wie geplant gelungen, alle 2 Jahre weitere Ergänzungsbände zu erstellen. Die Einführung unseres neuen Labordaten-Informations- und Managementsystems (LIMS) LABBASE, hohe Arbeitsbelastung, Strukturreformdiskussionen und schließlich die Umwandlung der Niedersächsischen in die neue Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt haben immer wieder zu Verzögerungen bei der Veröffentlichung unserer Labormethoden geführt.

In den vergangenen 10 Jahren sind allein weit über 200 neue Elementbestimmungsmethoden und zahlreiche Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Qualitätskontrollmethoden hinzugekommen. In 2009 wurden in 4 Ergänzungsbänden (Band 75-78) alle neuen Elementbestimmungsmethoden mit Anhängen und Sammelanhängen bis Ende 2008 abgedruckt. Nun liegen die Ergänzungsbände mit den Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Qualitätskontrollmethoden sowie den Gerätekurzanleitungen vor. Wir hoffen, dass in Zukunft alle neuen Methoden zeitnah veröffentlicht werden.

Wir sind uns bewusst, dass wir mit dieser sehr detaillierten Dokumentation einen sehr weitgehenden Einblick in unsere Laborarbeit geben, die sicherlich nicht fehlerfrei ist. Wir möchten damit auch zur Diskussion über Methoden-Auswahl und -Durchführung, über Qualitätskontrolle und Datendokumentation und nicht zuletzt

über Methoden- und damit Datenvergleichbarkeit anregen. Verbesserungs- und Korrektur-Vorschläge nehmen wir dankbar entgegen.

Nils König

Heike Fortmann

Abteilung Umweltkontrolle, Sachgebiet Umweltanalytik  
Nordwestdeutsche Forstliche Versuchsanstalt

## Danksagung

Diese Veröffentlichung wäre nicht möglich gewesen ohne die vielfältige Arbeit aller Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Labors, die bei der Einarbeitung, Durchführung und Verbesserung sowie bei der Fort- und Neuentwicklung der Methoden mitgewirkt haben.

Folgende Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter haben sich um die Weiterentwicklung, Verbesserung und Dokumentation von Methoden sowie deren Tests und Einführung in die Routine verdient gemacht: Frau **Claudia Günther**, Frau **Sandra Gries**, Frau **Silke König**, Frau **Heike Koopmann**, Herr **Karl-Ludwig Lüter**, Frau **Loan Mai**, Frau **Barbara Seewald**, Frau **Susanne Weinrich** und Frau **Ellen Wolff**. Für die Entwicklung und den Bau von verschiedenen Labor-Anlagen, Labor-Geräten und Arbeitshilfen gebührt unser Dank Herrn **Rolf Würriehausen** und Herrn **Frank Heun**.

In allen Fragen der Daten-Kontrolle, -Verarbeitung, -Sicherung und -Dokumentationen wurden wir von Herrn **Eberhart Bockhorst** und Herrn **Andreas Schulze** stets beraten und durch Programmierungsarbeiten unterstützt, wofür wir herzlich danken.

## Allgemeiner Aufbau der Probenvorbereitungsmethoden

Der Text aller Lagerungs- und Probenvorbereitungsmethoden ist gleich aufgebaut. Er wurde im Vergleich zum Aufbau der Methoden im Band 49, Reihe B, des Forschungszentrums Waldökosysteme um einige Informationen ergänzt.

Jede Seite hat eine **Kopfzeile**, in der die Matrix (Probenart), die Methodenbezeichnung, das Methodenkürzel und die Seitenzahl eingetragen sind.

Auf der Titelseite ist direkt unter der Kopfzeile das **Einführungsdatum der Methode** angegeben. Es folgt die genaue **Bezeichnung** der Methode.

Es folgt eine Tabelle, in der **Methodenverweise** gegeben werden. Wenn die Probenvorbereitungsmethode normgerecht ist oder in Anlehnung an eine **Norm** (DIN, EN, ISO) entwickelt wurde, so ist die entsprechende Norm in der 1. Zeile der Tabelle angegeben. In der 2. Zeile ist angegeben, welcher Methode des **Handbuchs Forstliche Analytik (HFA)** die Elementbestimmungsmethode entspricht. In Zeile 3 ist der aus dem HFA, Teil E ableitbare **Methoden-Code** angegeben.

Danach sind unter der Überschrift **Geräte und Zubehör** alle benötigten Geräte und Materialien aufgelistet. Die gegebenenfalls zu verwendenden **Chemikalien** bzw. **Lösungen** sind unter gleich lautenden Überschriften im Anschluss zusammengestellt. Es folgen bei manchen Methoden in einem Kasten **wichtige Hinweise** zur Methodendurchführung.

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung. Eventuell genannte **Gerätekurzanleitungen** finden sich im Band 81, Reihe B.

Auf der 2. und den folgenden Seiten der Methodenbeschreibung ist die **Durchführung** der Methode ausführlich beschrieben. Bei einigen Methoden wird hier auf die jeweilige Gerätekurzanleitung verwiesen. Gibt es keine eigene Gerätekurzanleitung für das zu benutzende Gerät, so findet man die Angaben zur Gerätebedienung im Abschnitt Durchführung. Besonders wichtige Durchführungshinweise sind mit "**Achtung**" hervorgehoben. Zum Schluss finden sich manchmal **Hinweise** zur **Gerätewartung**.

In den Anhängen am Ende der Methode sind unterschiedliche Detailinformationen zur Methode angegeben. Auf die Anhänge ist im Methodentext an der jeweiligen Stelle verwiesen.

## Allgemeiner Aufbau der Untersuchungsmethoden

Der Text aller Untersuchungsmethoden ist gleich aufgebaut. Er wurde im Vergleich zum Aufbau der Methoden im Band 49, Reihe B, des Forschungszentrums Waldökosysteme um einige Informationen ergänzt.

Jede Seite hat eine **Kopfzeile**, in der die Matrix, die Methodenbezeichnung, der Methoden-Code, der Chemie-Archiv-Code (Lapis alt) und die Seitenzahl eingetragen sind.

Auf der **Titelseite** ist direkt unter der Kopfzeile das **Einführungsdatum der Methode** angegeben. Es folgt die genaue Bezeichnung der Methode.

Da für jede Untersuchungsmethode die Proben auf eine ganz bestimmte Weise vorbereitet und gelagert werden müssen, werden in einer **Tabelle** diejenigen **Lagerungs- und Probenvorbereitungsmethoden** aufgelistet, mit denen die Proben vorbehandelt sein dürfen, um die beschriebene Untersuchungsmethode anwenden zu können. (So müssen z.B. Pflanzenproben, an denen Schwermetall-Gehalte bestimmt werden sollen, mit metallabriebfreien Mühlen gemahlen worden sein.)

Es folgt eine Tabelle, in der **Methodenverweise** gegeben werden. Wenn die Probenvorbereitungsmethode normgerecht ist oder in Anlehnung an eine **Norm** (DIN, EN, ISO) entwickelt wurde, so ist die entsprechende Norm in der 1. Zeile der Tabelle angegeben. In der 2. Zeile ist angegeben, welcher Methode des **Handbuchs Forstliche Analytik (HFA)** die Elementbestimmungsmethode entspricht. In Zeile 3 ist der aus dem HFA, Teil E ableitbare **Methoden-Code** angegeben.

Weiterhin ist auf der Titelseite eine kurze **Beschreibung des Prinzips bzw. der chemischen Reaktionen** der Methode und eine Zusammenstellung möglicher **Störungen** bei der Methode dargestellt.

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** zur Methode angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung. Eventuell genannte **Gerätekurzanleitungen** finden sich im Band 81, Reihe B.

Auf den folgenden Seiten der Methodenbeschreibung sind in stets gleicher Reihenfolge die nachfolgenden Unterabschnitte zu finden:

- **Analysengeräte und Zubehör**
- **Chemikalien**
- **Lösungen**
- **Durchführung**
- **Qualitätskontrolle**
- **Auswertung/Datendokumentation**

Im Abschnitt **Analysengeräte und Zubehör** sind alle für die Durchführung der Methode benötigten Geräte und das Zubehör aufgelistet.

Im Abschnitt **Chemikalien** sind alle für die Durchführung der Methode wie auch für Spül- oder Reinigungsarbeiten benötigte Chemikalien in der handelsüblichen Form aufgelistet.

Die daraus anzusetzenden Lösungen und Gemische sind im Abschnitt **Lösungen** mit genauen Herstellungsvorschriften aufgeführt.

Die genaue Durchführung der Untersuchungsmethode ist im Abschnitt **Durchführung** beschrieben. Bei einigen Methoden wird hier auf die jeweilige Gerätekurzanleitung verwiesen. Besonders wichtige Durchführungshinweise sind mit "**Achtung**" hervorgehoben.

In dem Abschnitt **Qualitätskontrolle** sind in einer Tabelle alle durchzuführenden Qualitätskontrollen mit Verweis auf die Methodenvorschriften aufgelistet. Über die Methodenvorschrift hinausgehende Detailfestlegungen wie verwendete Kontrollstandards, erlaubt prozentuale Abweichungen u.s.w. sind in der Spalte "Durchführung" zusammengestellt.

Der letzte Abschnitt **Auswertung/Datendokumentation** beschreibt, welche Daten oder Messergebnisse wo und wie festzuhalten sind. Werden die Daten mit Hilfe



irgendwelcher Formeln verrechnet, so ist auch der genaue Berechnungsweg beschrieben.

In den **Anhängen** am Ende der Methode sind unterschiedliche Detailinformationen zur Methode angegeben. Auf die Anhänge ist im Methodentext an der jeweiligen Stelle verwiesen.

## **Allgemeiner Aufbau der Qualitätskontrollmethoden**

Um die Qualität der Analytik sicherzustellen, gibt es zahlreiche Kontrollmöglichkeiten, die Fehlerquellen aufdecken oder methodische Fehler erkennen lassen.

Die **Qualitätskontrollmethoden** haben einen einheitlichen Aufbau. In der **Kopfzeile** sind die Probenart, der Methodename, das Methoden-Kürzel und die Seitenzahl eingetragen. Auf der **Titelseite** ist direkt unter der Kopfzeile das **Einführungsdatum der Methode** angegeben. Es folgt die genaue Bezeichnung der Methode. Danach ist jeweils das **Prinzip der Qualitätskontrolle** beschrieben gefolgt von der **Durchführung**.

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** zur Methode angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung.

## **Allgemeiner Aufbau der Elementbestimmungsmethoden**

Der Text aller Elementbestimmungsmethoden ist gleich aufgebaut. Er wurde im Vergleich zum Aufbau der Methoden im Band 58 und 59, Reihe B, der Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme um eine Reihe von Informationen ergänzt.

Jede Seite hat eine **Kopfzeile**, in der das zu bestimmende Element, die chemische Form des Elementes, die bestimmt wird, das Gerät, der Methoden-Code und die Seitenzahl eingetragen sind.

Auf der **Titelseite** ist direkt unter der Kopfzeile das **Einführungsdatum der Methode** angegeben. Es folgt die zu bestimmende Elementform und der **Messbereich** der Methode. Dieser wird dargestellt durch die **Nachweisgrenze**, die **Bestimmungsgrenze** und die **obere Messgrenze**.

Da für verschiedene Probenmatrices (z.B. Wasser, Aufschlusslösung, Salzextrakt) oft unterschiedliche Elementbestimmungsmethoden nötig sind, werden in einer nach **Boden, Humus, Pflanze und Wasser** unterteilten Tabelle diejenigen **Untersuchungsmethoden** aufgelistet, für die die beschriebene Elementbestimmungsmethode geeignet ist. (So müssen z.B. Pflanzenproben, an denen Schwermetall-Gehalte bestimmt werden sollen, mit metallabriebfreien Mühlen gemahlen und mit einem für Schwermetalle geeigneten Aufschlussverfahren in Lösung gebracht worden sein.)

Es folgt eine Tabelle, in der **Methodenverweise** gegeben werden. Wenn die Elementbestimmungsmethode normgerecht ist oder in Anlehnung an eine **Norm** (DIN, EN, ISO) entwickelt wurde, so ist die entsprechende Norm in der 1. Zeile der Tabelle angegeben. In der 2. Zeile ist angegeben, welcher Methode des **Handbuchs Forstliche Analytik (HFA)** die Elementbestimmungsmethode

entspricht. In Zeile 3 ist der aus dem HFA, Teil E ableitbare **Methoden-Code** angegeben.

Weiterhin ist auf der Titelseite eine kurze **Beschreibung des physikalischen Prinzips bzw. der chemischen Reaktionen** der Methode und eine Darstellung möglicher **Störungen** bei der Methode dargestellt.

In einem Kasten am unteren Ende der Seite sind die zur Methode gehörigen **Anhänge** und **Literaturangaben** zur Methode angegeben. Die durchnummerierten **Anhänge** findet man direkt im Anschluss an die Methodenbeschreibung und die **Sammelanhänge** im Band 80 hinter den Methodenbeschreibungen. Die **Kurzanleitungen** werden im Band 81 veröffentlicht.

Auf den folgenden Seiten der Methodenbeschreibung sind in stets gleicher Reihenfolge die nachfolgenden Unterabschnitte zu finden:

- **Analysengeräte und Zubehör**
- **Chemikalien**
- **Lösungen**
- **Eichung/Standards**
- **Durchführung**
- **Qualitätskontrolle**
- **Auswertung/Datendokumentation**

Im Abschnitt **Analysengeräte und Zubehör** ist jeweils der genaue Gerätetyp mit allen Zusatzgeräten wie Probenehmer oder Dilutoren sowie die zugehörige Geräte-Software

beschrieben. Des Weiteren sind hier wichtige, methodenspezifische Detail-Angaben wie Art des Brenners, Graphitrohrtyp, Zerstäubertyp usw. zu finden.

Im Abschnitt **Chemikalien** sind alle für die Durchführung der Methode wie auch für Spül- oder Reinigungsarbeiten benötigte Chemikalien in der handelsüblichen Form aufgelistet.

Die daraus anzusetzenden Lösungen und Gemische sind im Abschnitt **Lösungen** mit genauen Herstellungsvorschriften aufgeführt.

Im Abschnitt **Eichung/Standards** sind im Unterabschnitt **Stammlösungen** die Herstellungsvorschriften für die Lösungen angegeben, aus denen die Standards hergestellt werden. Bei manchen Methoden (z.B. ICP-Methoden) gibt es den Abschnitt **Standardlösungen**, in dem die genaue Herstellung der Standards beschrieben ist. Es folgen Tabellen für die zu verwendende **Standardreihe** und die **Kontrollstandards**, mit denen die Eichung und die Messungen im Laufe des Arbeitstages überprüft werden. Werden an einem Gerät mehrere Elemente gleichzeitig oder direkt nacheinander bestimmt, so ist die Verwendung von Mehrelement-Standards sinnvoll. In diesem Fall sind in einer eigenen Tabelle die Standardzusammensetzungen für die **Mehrelementbestimmung** aufgelistet. Nach den Tabellen folgen Angaben zum Extinktions-Sollwert eines ausgewählten Standards. Hiermit kann die Geräteeinstellung überprüft werden. Schließlich sind noch Hinweise zur Matrix-Anpassung von Standards und Proben sowie Lagerungshinweise aufgeführt.

Die genaue Durchführung der Analysen ist im Abschnitt **Durchführung** beschrieben. Bei vielen Methoden wird hier auf die jeweilige Gerätekurzanleitung verwiesen. Da diese jedoch meist für mehrere Methoden gilt, sind die methodenspezifischen Angaben als Ergänzung der Gerätekurzanleitung in diesem

Abschnitt dargestellt. Gibt es keine eigene Gerätekurzanleitung für das zu benutzende Gerät, so findet man die Angaben zur Gerätebedienung im Abschnitt Durchführung. Besonders wichtige Durchführungshinweise sind mit "**Achtung**" hervorgehoben.

Im Abschnitt **Qualitätskontrolle** sind in einer Tabelle alle durchzuführenden Qualitätskontrollen mit Verweis auf die Methodenvorschriften aufgelistet. Über die Methodenvorschrift hinausgehende Detailfestlegungen wie verwendete Kontrollstandards, erlaubt prozentuale Abweichungen u.s.w. sind in der Spalte "Durchführung" zusammengestellt.

Der letzte Abschnitt **Auswertung/Datendokumentation** beschreibt, welche Messergebnisse wo und wie festzuhalten sind bzw. welches Datenverarbeitungsprogramm für die Datenkontrolle, -Übertragung und -Sicherung verwendet werden muss. Bei Verwendung solcher Programme wird auf die jeweilige Gerätekurzanleitung Datenverarbeitung verwiesen. Diese Anleitungen werden im gleichen Band wie die Gerätekurzanleitungen veröffentlicht.

In den Anhängen am Ende der Methode sind unterschiedliche Detailinformationen zur Methode angegeben. Dies können Chromatogramme, Geräteparameter, Spektren, Fließschemata bei Cont.-Flow-Methoden u. ä. sein. Auf die Anhänge ist im Methodentext an der jeweiligen Stelle verwiesen.

In den folgenden Tabellen sind die **verwendeten Abkürzungen** für Analysengeräte (Tabelle 1), für die Untersuchungsverfahren (Tabelle 2), für die Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren (Tabelle 3) und die Qualitätskontrollen (Tabelle 4) aufgelistet.

Tabelle 1: verwendete Abkürzungen für Analysengeräte

<b>Abkürzung</b>	<b>Gerät</b>
AAS	Atomabsorptionsspektrophotometer AAS(G): mit Graphitrohrföfen-Atomisierung AAS(FI): mit Flammen-Atomisierung
CFC	Continuous-Flow-Colorimeter
CFE	Continuous-Flow-Elektrochemie
CNS	Elementaranalysator für C, N und S
GC	Gaschromatograph
IC	Ionenchromatograph
ICP	Induktiv-gekoppeltes Plasma-Spektrophotometer
LFM	Leitfähigkeitsmessgerät
PHM	pH-Meter
SCH	Scheibler-Apparatur zur CO <sub>2</sub> -Bestimmung
TIT	Titратор für pH- und Leitfähigkeitstirationen
TOC	Total-Organic-Carbon-Analysator
TN	Total-Nitrogen-Analysator
WG	Waage

Tabelle 2: Abkürzungen für Untersuchungsmethoden

<b>Abkürzung</b>	<b>Untersuchungsverfahren</b>
ANULL	ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Flüssige Proben)
ATNULL	ohne Anwendung eines Untersuchungsverfahrens (Festproben)
AKE	effektive Austauschkapazitäts-Bestimmung
AKEG	Europäische Methode zur Austauschkapazitätsbestimmung
AKH	Austauschkapazitätsbestimmung an Humusproben
AKT	totale (potentielle) Austauschkapazitäts-Bestimmung
BGW	Blattgewicht
BNK	Basen-Neutralisierungs-Kapazitäts-Bestimmung
Clges	Gesamt-Chlor-Bestimmung
CNMIK(F)	C- und N-Bestimmung der mikrobiellen Biomasse
CO2ATM	CO <sub>2</sub> -Atmung
CO3ges	Carbonat-Bestimmung
DAN	Druckaufschluss mit Salpetersäure
DANF	Druckaufschluss mit Salpeter- und Flusssäure
EXT1:2H2O	wässriger 1:2-Extrakt
EXT1:2ALKP	Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion im wässrigen 1:2-Extrakt
EXTEDTA	EDTA-Extrakt
EXTOX	Oxalat-Extrakt
FBA	Feinbodenanteil-Bestimmung
GBL	Gleichgewichts-Bodenlösung
GBLALKP	Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion in der GBL
Nmin	Bestimmung der mineralischen Stickstoff-Fraktion
NGW	Nadelgewicht
KOMPAL	Bestimmung der komplexierten Al-Fraktion
OAKW	offener Aufschluss mit Königswasser
OAKWEG	Europäische Variante des offenen Aufschlusses mit Königswasser
PHH2O	pH-Bestimmung in wässriger Suspension
PHKCl	pH-Bestimmung in KCl-Suspension
PHCaCl2	pH-Bestimmung in CaCl <sub>2</sub> -Suspension
TRD	Trockenraumdichte-Bestimmung
TRDF	Trockenrohdichte des Feinbodens
TRDFBA	Trockenrohdichte und Feinbodenanteil (BDF-Flächen)
WGH	Wassergehalts-Bestimmung

Tabelle 3: Abkürzungen für Probenvorbereitungs- und Lagerungsverfahren

<b>Abkürzung</b>	<b>Probenvorbereitungs- oder Lagerungsverfahren</b>
F	Filtration
L	Lagerung
M	Mahlen mit verschiedenen Mühlen
S	Sieben
SM	Probenvorbehandlung von Wasserproben, in denen Schwermetalle (SM) gemessen werden
T	Trocknung/Homogenisieren/Sortieren
M/SB	Mühle/Sieb für Bodenproben geeignet
M/SP	Mühle/Sieb für Pflanzen(Humus)proben geeignet
M/SBP	Mühle/Sieb für Boden-und Pflanzenproben geeignet

Tabelle 4: Abkürzungen für Qualitätskontrollen

<b>Abkürzungen</b>	<b>Qualitätskontrolle</b>
BL	Basislinienkontrolle
BW	Blindwerte
CB	Kohlenstoff-Bilanz
DK	Driftkontrolle
EK	Eichkurvenkontrolle
EK	Eichkurvenkontrolle
IB	Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz
IBEU	Ionenbilanz/Leitfähigkeitsbilanz, Europäische Variante
KSt	Kontroll-Standard
KstNit	Kontroll-Standard Nitrit
LFEU	Leitfähigkeitsbilanz, Europäische Variante
MA	Mehrfachaufschluss
MM	Mehrfachmessung
NaClV	NaCl-Verhältnis-Prüfung
NB	Stickstoff-Bilanz
NPK	Nullpunktkontrolle
PH	pH-Prüfung
StM	Standard-Material
VK	Verschleppungskontrolle
WG	Wassergehalt-Prüfung
WM	Wiederholungsmessungen
WP	Wiederholungsproben

**Hinweis:**

Die Methoden-Bände sind so gedruckt, dass jede neue Methode mit einer ungeraden Seitenzahl beginnt. Bei Entfernung der Verleimung kann die Methodensammlung auch als Loseblatt-Sammlung verwendet werden. Daher sind bei neuen Methoden-Versionen nicht nur die Änderungen, sondern der vollständige Methodentext abgedruckt. Die neuen Methoden bzw. –Methodenversionen der Ergänzungsbände können in die Loseblatt-Sammlung eingeordnet werden.

**Liste der alten und der zwischen dem 1.1.99 und dem 31.12.11 neu hinzugekommenen Probenvorbereitungsmethoden**  
**(neue Methoden im Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden; korrigierte Methoden in Kursivdruck)**

Kürzel	Probenart	Von	Bis
F1.1		01.01.1989	
F2.1		01.01.1989	
F3.1		01.01.1989	
F4.1		01.01.1990	
L0		01.01.1989	
L1.1		01.01.1989	
L1.1L2.1		01.01.1989	
L2.1		01.01.1989	
L3.1		01.01.1989	
MB1.1		01.01.1989	
MBP1.1		01.01.1989	
MBP2.1		01.01.1995	
MBP3.1		01.10.1994	30.09.2004
<b>MBP4.1</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.06.2004</b>	
<b>MBP5.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.10.2004</b>	
<b>MBP6.1</b>	<b>Boden Humus Pflanze</b>	<b>01.11.2010</b>	
MP1.1		01.01.1994	31.12.2004
<b>MP1.2</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.01.2005</b>	
MP2.1		01.01.1989	31.12.2010
MP2.2		01.07.1997	
<b>MP2.3</b>	<b>Pflanze</b>	<b>15.01.2011</b>	
MP3.1		01.07.1991	31.12.2010
MP3.2		01.07.1997	
<b>MP3.3</b>	<b>Pflanze</b>	<b>15.01.2011</b>	
MP4.1		01.01.1992	31.12.2010
MP4.2		01.07.1997	
<b>MP5.1</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.11.2010</b>	
SB1.1		01.04.1991	
SBP1.1		01.01.1989	
SBP2.1		01.01.1989	
<b>SBP2.2</b>	<b>Humus</b>	<b>01.04.2004</b>	
SBP3.1		01.01.1989	
<b>SHBZE1.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.08.2006</b>	
SM1.1		01.01.1989	01.02.1994
SM1.2		01.02.1994	01.11.1994
SM1.3		01.11.1991	
SM2.1		01.01.1989	01.11.1994
SM2.2		01.11.1994	
T1.1		01.01.1989	
T2.1		01.01.1989	

T3.1		01.01.1989	
T3.1T1.1		01.01.1989	
T4.1		01.01.1989	
T4.1T1.1		01.01.1989	
T5.1		01.01.1989	
T6.1		01.12.1992	31.11.2000
<b>T6.2</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.12.2000</b>	<b>31.11.2002</b>
<b>T6.3</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.12.2002</b>	<b>31.11.2004</b>
<b>T6.4</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.03.2004</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>T6.5</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>28.02.2007</b>
<b>T6.6</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.03.2007</b>	
T7.1		01.12.1992	31.11.2000
<b>T7.2</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.12.2000</b>	<b>31.11.2002</b>
<b>T7.3</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.12.2002</b>	<b>31.11.2004</b>
<b>T7.4</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.12.2004</b>	<b>28.02.2006</b>
<b>T7.5</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.03.2006</b>	<b>28.02.2007</b>
<b>T7.6</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.03.2007</b>	<b>28.02.2008</b>
<b>T7.7</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.03.2008</b>	<b>28.02.2009</b>
<b>T7.8</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.03.2009</b>	<b>28.02.2010</b>
<b>T7.9</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.03.2010</b>	
T8.1		01.01.1992	

**Liste der alten und der zwischen dem 1.1.96 und dem 31.12.11 neu hinzugekommenen Untersuchungsmethoden**  
**(neue Methoden im Fettdruck, korrigierte Methoden im kursiven Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden)**

**Boden:**

<b>Kürzel</b>	<b>Probenart</b>	<b>Gültig von</b>	<b>Gültig bis</b>
AKE1.1	Boden	01.03.1990	
AKEG1.1	Boden	01.01.1996	
<b>AKEG2.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.06.2002</b>	
AKT1.1	Boden	01.01.1989	31.12.1999
AKT2.1	Boden	01.01.1991	
ATNULL	Boden	01.01.1989	
CNMIK1.1	Boden	01.01.1996	
CNMIKF1.1	Boden	01.01.1996	
CO2ATM1.1	Boden	01.06.1996	
<b>CO3ges1.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.1997</b>	
<b>CO3ges2.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2004</b>	
DAN1.1	Boden	01.01.1989	
DANF1.1	Boden	01.11.1998	
EXT12ALKP1.1	Boden	01.01.1989	
EXT12H2O1.1	Boden	01.01.1989	
EXTEDTA1.1	Boden	01.01.1993	
<b>EXTOX1.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.07.2002</b>	
FBA1.1	Boden	01.01.1989	
GBL1.1	Boden	01.01.1989	
GBLALKP1.1	Boden	01.01.1992	



<b>Nmin1.1</b>	Boden	01.01.1992	
OAKW1.1	Boden	01.06.1995	
OAKWEG1.1	Boden	01.12.1996	31.12.1999
<b>OAKWEG2.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2007</b>	
pHCaCl2/1.1	Boden	01.01.1989	31.03.1991
pHCaCl2/1.2	Boden	01.04.1991	31.01.1995
pHCaCl2/1.3	Boden	01.02.1995	09.12.2000
<b>pHCaCl2/3.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>09.12.2000</b>
<b>pHCaCl2_5.1</b>	<b>Boden</b>	<b>10.12.2000</b>	
<b>pHCaCl2_6.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.12.2004</b>	
pHH2O1.1	Boden	01.01.1989	31.03.1991
pHH2O1.2	Boden	01.04.1991	31.01.1995
pHH2O1.3	Boden	01.02.1995	09.12.2000
<b>pHH2O3.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>09.12.2000</b>
<b>pHH2O5.1</b>	<b>Boden</b>	<b>10.12.2000</b>	
<b>pHH2O6.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.12.2004</b>	
pHKCl1.1	Boden	01.01.1989	31.03.1991
pHKCl1.2	Boden	01.04.1991	31.01.1995
pHKCl1.3	Boden	01.02.1995	09.12.2000
<b>pHKCl3.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>09.12.2000</b>
<b>pHKCl4.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>09.12.2000</b>
<b>pHKCl5.1</b>	<b>Boden</b>	<b>10.12.2000</b>	
<b>pHKCl6.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.12.2004</b>	
TRD1.1	Boden	01.01.1989	
<b>TRDF2.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.06.2009</b>	
<b>TRDFBA1.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.06.2006</b>	
<b>WGH1.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.1989</b>	
<b>WGH2.1</b>	<b>Boden</b>	<b>01.01.1989</b>	

#### Humus:

Kürzel	Probenart	Gültig von	Gültig bis
<b>AKEG1.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.2006</b>	
<b>AKEG2.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.2006</b>	
AKH1.1	Humus	01.03.1990	31.05.1997
AKH1.2	Humus	01.06.1997	30.11.1997
AKH1.3	Humus	01.12.1997	28.02.1998
AKH1.4	Humus	01.03.1998	
AKH2.1	Humus	01.03.1990	31.05.1997
AKH2.2	Humus	01.06.1997	30.11.1997
AKH2.3	Humus	01.12.1997	28.02.1998
AKH2.4	Humus	01.03.1998	
<b>AKH3.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.2006</b>	
ATNULL	Humus	01.01.1989	
CNMIK1.1	Humus	01.01.1996	
CNMIKF1.1	Humus	01.01.1996	
CO2ATM1.1	Humus	01.06.1996	
<b>CO3ges1.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.1989</b>	
<b>CO3ges2.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.2004</b>	
DAN1.1	Humus	01.01.1989	

DAN2.1	Humus	01.01.1989	30.06.1996
DAN2.2	Humus	01.07.1996	
DANF1.1	Humus	01.11.1998	
<b>HV1.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.1989</b>	
HV2.1	Humus	01.01.2003	
HV3.1	Humus	29.11.2005	
HV4.1	Humus	01.06.2006	
<b>Nmin1.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.1992</b>	
OAKW1.1	Humus	01.06.1995	
OAKWEG1.1	Humus	01.12.1996	31.12.1999
pHCaCl2/2.1	Humus	01.01.1989	31.01.1995
pHCaCl2/2.2	Humus	01.02.1995	09.12.2000
<b>pHCaCl2/3.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>09.12.2000</b>
<b>pHCaCl2_5.1</b>	<b>Humus</b>	<b>10.12.2000</b>	
<b>pHCaCl2_6.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.12.2004</b>	
pHH2O2.1	Humus	01.01.1989	31.01.1995
pHH2O2.2	Humus	01.02.1995	09.12.2000
<b>pHH2O3.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>09.12.2000</b>
<b>pHH2O5.1</b>	<b>Humus</b>	<b>10.12.2000</b>	
<b>pHH2O6.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.12.2004</b>	
pHKCl2.1	Humus	01.01.1989	31.01.1995
pHKCl2.2	Humus	01.02.1995	09.12.2000
<b>pHKCl3.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>09.12.2000</b>
<b>pHKCl4.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.2000</b>	<b>09.12.2000</b>
<b>pHKCl5.1</b>	<b>Humus</b>	<b>10.12.2000</b>	
<b>pHKCl6.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.12.2004</b>	
<b>WGH1.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.1989</b>	
<b>WGH2.1</b>	<b>Humus</b>	<b>01.01.1989</b>	

#### Pflanze:

Kürzel	Probenart	Gültig von	Gültig bis
ATNULL	Pflanze	01.01.1989	
BGW1.1	Pflanze	01.01.1989	
Clges1.1	Pflanze	15.07.1991	
Clges1.2	Pflanze	01.01.1997	
DAN1.1	Pflanze	01.01.1989	
DAN2.1	Pflanze	01.01.1989	30.06.1996
DAN2.2	Pflanze	01.07.1996	
NGW1.1	Pflanze	01.01.1989	31.03.2000
<b>NGW1.2</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.04.2000</b>	
<b>WGH1.1</b>	<b>Pflanze</b>	<b>01.01.1989</b>	

#### Wasser:

Kürzel	Probenart	Gültig von	Gültig bis
<b>ALK1.1</b>	<b>Wasser</b>	<b>02.02.2000</b>	
ANULL	Wasser	01.01.1989	
KOMPAl.1	Wasser	01.01.1989	

**Liste der alten und der zwischen dem 1.1.99 und dem 31.12.11 neu hinzugekommenen Qualitätskontrollmethoden**  
**(neue Methoden im Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden)**

**Matrix Festproben:**

Qualitätskontrolle	Probenart	Eingeführt Datum	Beendet Datum
<b>QBC1.1</b>	<b>Festproben</b>	<b>01.02.2000</b>	
QBW1.1	Festproben	01.01.1989	01.01.2001
<b>QBW1.2</b>	<b>Festproben</b>	<b>01.01.2001</b>	
QMA1.1	Festproben	01.01.1989	
QEK1.1	Festproben	01.01.1989	01.01.2005
<b>QEK1.2</b>	<b>Festproben</b>	<b>01.01.2005</b>	
<b>QPH1.1</b>	<b>Festproben</b>	<b>01.01.2000</b>	
QStM1.1	Festproben	01.01.1989	01.01.2001
<b>QStM1.2</b>	<b>Festproben</b>	<b>01.01.2001</b>	
QWG1.1	Festproben	01.10.1990	
QWP1.1	Festproben	01.01.1989	01.02.1996
QWP1.2	Festproben	01.02.1996	

**Matrix Lösungen:**

Qualitätskontrolle	Probenart	Eingeführt Datum	Beendet Datum
<b>QALK1.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.01.2000</b>	
QBL1.1	Lösungen	01.01.1989	
<b>QBL2.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.01.2000</b>	
<b>QCB1.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.02.2000</b>	
QDK1.1	Lösungen	01.01.1989	
<b>QDK2.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.01.2000</b>	
QMM1.1	Lösungen	01.01.1989	
QEK1.1	Lösungen	01.01.1989	01.01.1999
QEK1.2	Lösungen	01.01.1999	
QIB1.1	Lösungen	01.10.1990	01.06.2004
<b>QIB1.2</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.06.2004</b>	
<b>QIB2.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.01.2005</b>	
<b>QIB3.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.07.2007</b>	
<b>QIBEU1.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.01.2004</b>	
QKSt1.1	Lösungen	01.01.1989	
QKStNit1.1	Lösungen	01.01.1989	
<b>QLFEU1.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.01.2004</b>	
<b>QNaCIV1.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.01.2005</b>	
QNB1.1	Lösungen	01.03.1995	01.02.2000
<b>QNB1.2</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.02.2000</b>	
QNPk1.1	Lösungen	01.01.1989	
<b>QStM1.1</b>	<b>Lösungen</b>	<b>01.01.2001</b>	
QVK1.1	Lösungen	01.01.1989	
QWM1.1	Lösungen	01.01.1989	01.02.1996
QWM1.2	Lösungen	01.06.1996	

**Liste der alten und der zwischen dem 1.1.99 und dem 31.12.11 neu hinzugekommenen Elementbestimmungsmethoden**  
**(neue Methoden im Fettdruck; mit Angaben zum Verwendungszeitraum der jeweiligen Methoden)**

Element	Prüfmethodenname	gültig von	gültig bis
Al	AlAlgesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Al	AlAlgesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
Al	AlAlgesAAS6.1	01.11.2001	
Al	AlAlgesAAS7.1	15.11.2001	
Al	AlAlgesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Al	AlAlgesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Al	AlAlgesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Al	AlAlgesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Al	AlAlgesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
Al	AlAlgesICP3.1	01.08.1997	01.11.1998
Al	AlAlgesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
Al	AlAlgesICP4.1	01.04.1998	15.09.1998
Al	AlAlgesICP4.2	01.11.1998	01.10.2006
Al	AlAlgesICP5.1	01.11.1998	01.10.2006
Al	AlAlgesICP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Al	AlAlgesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Al	AlAlgesICP7.3	01.03.2008	
Al	AlAlgesICP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Al	AlAlgesICP8.2	01.05.2005	
Al	AlAlgesICP10.1	01.01.2004	
Al	AlAlgesICP15.1	01.10.2006	
Al	AlAlgesICP16.1	01.02.2007	
Al	AlAlgesICP18.1	01.10.2006	
<b>Al</b>	<b>AlAlgesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
Alk	ALK37TIT1.1	01.01.2000	
<b>Alk</b>	<b>ALK37TIT2.1</b>	<b>29.10.2009</b>	
Alk	ALK40TIT1.1	01.01.2000	
<b>Alk</b>	<b>ALK40TIT2.1</b>	<b>29.10.2009</b>	
Alk	ALK43TIT1.1	01.01.2000	
<b>Alk</b>	<b>ALK43TIT2.1</b>	<b>29.10.2009</b>	
Alk	ALK45TIT1.1	01.01.2000	
<b>Alk</b>	<b>ALK45TIT2.1</b>	<b>29.10.2009</b>	
As	AsAsgesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
As	AsAsgesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
As	AsAsgesICP3.1	01.11.1998	31.12.2005
Ba	BaBagesICP1.1	01.04.1992	01.11.1998
Ba	BaBagesICP1.2	01.11.1998	31.12.2002
Ba	BaBagesICP2.1	01.11.1998	01.10.2006
Ba	BaBagesICP8.1	01.01.2004	01.06.2005
Ba	BaBagesICP8.2	01.05.2005	
Ba	BaBagesICP10.1	01.01.2004	
Ba	BaBagesICP16.1	01.02.2007	
<b>Ba</b>	<b>BaBagesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	

C	CCanorgTOC1.1	01.01.1989	
C	CCanorgTOC2.1	01.10.1991	01.04.1994
C	CCanorgTOC2.2	01.04.1994	01.06.1997
C	CCanorgTOC2.3	01.06.1997	31.12.1999
C	CCanorgTOC3.1	01.01.1999	14.12.2007
C	CCanorgTOC3.2	15.12.2007	
C	CCO2GC1.1	01.06.1996	
<b>C</b>	<b>CCO3C1.1</b>	<b>01.12.2006</b>	
C	CCO3CNS1.1	20.08.2004	
C	CCO3DRU1.1	01.01.2004	
C	CCO3SCH1.1	01.01.1993	01.01.1997
C	CCO3SCH1.2	01.01.1997	
C	CCgesCNS1.1	01.01.1989	01.10.1995
C	CCgesCNS1.2	01.10.1995	31.12.1997
C	CCgesCNS2.1	01.02.1996	01.10.1997
C	CCgesCNS2.2	01.10.1997	30.11.2004
C	CCgesCNS3.1	01.10.1997	30.11.2004
C	CCgesCNS4.1	01.11.2001	
C	CCgesCNS5.1	20.08.2004	25.10.2010
<b>C</b>	<b>CCgesCNS5.2</b>	<b>25.10.2010</b>	
C	CCgesTOC1.1	01.01.1989	
C	CCgesTOC2.1	01.10.1991	01.04.1994
C	CCgesTOC2.2	01.04.1994	01.06.1997
C	CCgesTOC2.3	01.06.1997	31.12.1999
C	CCgesTOC3.1	01.01.1999	31.10.1999
C	CCgesTOC3.2	01.11.1999	14.12.2007
C	CCgesTOC3.3	15.12.2007	
C	CCgesTOC4.1	28.08.2008	
C	CCorgC1.1	01.12.2006	
C	CCorgCNS1.1	01.01.2000	30.11.2003
C	CCorgCNS2.1	20.08.2004	01.11.2007
C	CCorgTOC2.1	01.01.1999	14.12.2007
C	CCorgTOC2.2	15.12.2007	
Ca	CaCagesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Ca	CaCagesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
Ca	CaCagesAAS6.1	01.11.2001	
Ca	CaCagesAAS7.1	15.11.2001	
Ca	CaCagesIC2.1	15.12.2007	
Ca	CaCagesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Ca	CaCagesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Ca	CaCagesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Ca	CaCagesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Ca	CaCagesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
Ca	CaCagesICP3.1	01.08.1997	01.11.1998
Ca	CaCagesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
Ca	CaCagesICP4.1	01.04.1998	01.11.1998
Ca	CaCagesICP4.2	15.06.1998	01.10.2006
Ca	CaCagesICP5.1	01.11.1998	01.10.2006
Ca	CaCagesICP6.1	01.07.2000	30.06.2006

Ca	CaCagesICP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Ca	CaCagesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Ca	CaCagesICP7.3	01.03.2008	
Ca	CaCagesICP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Ca	CaCagesICP8.2	01.05.2005	
Ca	CaCagesICP10.1	01.01.2004	
Ca	CaCagesICP13.1	01.03.2004	
Ca	CaCagesICP15.1	01.10.2006	
Ca	CaCagesICP16.1	01.02.2007	
<b>Ca</b>	<b>CaCagesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
Cd	CdCdgesAAS1.1	01.01.1989	01.11.1996
Cd	CdCdgesAAS1.2	01.11.1996	01.06.2002
Cd	CdCdgesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1996
Cd	CdCdgesAAS2.2	01.11.1996	01.06.2002
Cd	CdCdgesAAS3.1	01.01.1989	01.11.1993
Cd	CdCdgesAAS3.2	01.01.1993	01.07.1994
Cd	CdCdgesAAS4.1	01.07.1994	01.11.1996
Cd	CdCdgesAAS4.2	01.11.1996	31.12.2002
Cd	CdCdgesAAS5.1	01.01.1997	31.12.2002
Cd	CdCdgesAAS8.1	01.02.2005	
Cd	CdCdgesICP1.1	01.05.1994	01.01.1997
Cd	CdCdgesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Cd	CdCdgesICP2.2	01.11.1998	30.06.2000
Cd	CdCdgesICP2.3	01.07.2000	01.10.2006
Cd	CdCdgesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
Cd	CdCdgesICP3.2	01.07.2000	01.10.2006
Cd	CdCdgesICP4.1	01.01.2001	30.06.2006
Cd	CdCdgesICP8.1	10.03.2003	
Cd	CdCdgesICP14.1	01.09.2006	
Cd	CdCdgesICP15.1	01.10.2006	
Cd	CdCdgesICP16.1	01.02.2007	
Cd	CdCdgesICP17.1	01.10.2006	
<b>Cd</b>	<b>CdCdgesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
Cl	ClCICFC1.1	01.01.1989	01.03.1991
Cl	ClCICFC1.2	01.03.1991	01.03.1994
Cl	ClCICFC1.3	01.03.1994	01.02.1995
Cl	ClCICFC1.4	01.02.1995	01.01.1996
Cl	ClCICFC1.5	15.05.1996	31.12.2003
Cl	ClCICFE1.1	15.05.1996	31.12.2000
Cl	ClCICFE2.1	01.07.1997	30.11.1999
Cl	ClCICFE2.2	01.12.1999	31.12.2003
Cl	ClCICFE3.1	01.06.1999	30.11.1999
Cl	ClCICFE3.2	01.12.1999	
Cl	ClCIIC1.1	01.08.1992	31.12.1998
Cl	ClCIIC2.1	15.12.2007	30.09.2009
<b>Cl</b>	<b>ClCIIC2.2</b>	<b>01.08.2009</b>	
Co	CoCogesAAS1.1	01.11.1996	31.12.2002
Co	CoCogesAAS2.1	01.01.1993	01.01.1996
Co	CoCogesAAS2.2	01.01.1996	01.06.2002

Co	CoCogesAAS3.1	01.01.1989	01.07.1994
Co	CoCogesAAS4.1	01.07.1994	31.12.2002
Co	CoCogesAAS4.2	01.11.1996	31.12.2002
Co	CoCogesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Co	CoCogesICP2.2	01.11.1998	30.06.2000
Co	CoCogesICP2.3	01.07.2000	01.10.2006
Co	CoCogesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
Co	CoCogesICP3.2	01.07.2000	30.06.2006
Co	CoCogesICP4.1	01.01.2001	01.10.2006
Co	CoCogesICP8.1	10.03.2003	
Co	CoCogesICP14.1	01.09.2006	
Co	CoCogesICP15.1	01.10.2006	
Co	CoCogesICP16.1	01.02.2007	
Co	CoCogesICP17.1	01.10.2006	
<b>Co</b>	<b>CoCogesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
Cr	CrCrgesAAS1.1	01.11.1996	31.12.2002
Cr	CrCrgesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1996
Cr	CrCrgesAAS2.2	01.11.1996	01.06.2002
Cr	CrCrgesAAS3.1	01.01.1989	01.07.1994
Cr	CrCrgesAAS4.1	01.07.1994	31.12.2002
Cr	CrCrgesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Cr	CrCrgesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
Cr	CrCrgesICP3.1	01.11.1998	30.06.2006
Cr	CrCrgesICP4.1	01.01.2001	01.10.2006
Cr	CrCrgesICP8.1	10.03.2003	
Cr	CrCrgesICP14.1	01.09.2006	
Cr	CrCrgesICP15.1	01.10.2006	
Cr	CrCrgesICP16.1	01.02.2007	
Cr	CrCrgesICP17.1	01.10.2006	
<b>Cr</b>	<b>CrCrgesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
Cu	CuCugesAAS1.1	01.01.1989	01.11.1996
Cu	CuCugesAAS1.2	01.11.1996	01.06.2002
Cu	CuCugesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1996
Cu	CuCugesAAS2.2	01.11.1996	01.06.2002
Cu	CuCugesAAS3.1	01.01.1989	01.11.1992
Cu	CuCugesAAS4.1	01.11.1992	01.07.1994
Cu	CuCugesAAS5.1	01.07.1994	01.11.1996
Cu	CuCugesAAS5.2	01.11.1996	31.12.2002
Cu	CuCugesAAS8.1	01.02.2005	
Cu	CuCugesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Cu	CuCugesICP1.2	01.05.1994	01.01.1997
Cu	CuCugesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Cu	CuCugesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
Cu	CuCugesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
Cu	CuCugesICP3.2	01.07.2000	30.06.2006
Cu	CuCugesICP4.1	01.01.2001	01.10.2006
Cu	CuCugesICP8.1	10.03.2003	
Cu	CuCugesICP14.1	01.09.2006	
Cu	CuCugesICP15.1	01.10.2006	

Cu	CuCugesICP16.1	01.02.2007	
Cu	CuCugesICP17.1	01.10.2006	
<b>Cu</b>	<b>CuCugesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
F	FFIC2.1	15.12.2007	30.09.2009
<b>F</b>	<b>FFIC2.2</b>	<b>01.08.2009</b>	
Fe	FeFegesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Fe	FeFegesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
Fe	FeFegesAAS6.1	01.11.2001	
Fe	FeFegesAAS7.1	15.11.2001	
Fe	FeFegesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Fe	FeFegesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Fe	FeFegesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Fe	FeFegesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Fe	FeFegesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
Fe	FeFegesICP3.1	01.08.1997	01.11.1998
Fe	FeFegesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
Fe	FeFegesICP4.1	01.04.1998	01.11.1998
Fe	FeFegesICP4.2	01.11.1998	30.06.2006
Fe	FeFegesICP5.1	01.11.1998	01.10.2006
Fe	FeFegesICP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Fe	FeFegesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Fe	FeFegesICP7.3	01.03.2008	
Fe	FeFegesICP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Fe	FeFegesICP8.2	01.05.2005	
Fe	FeFegesICP10.1	01.01.2004	
Fe	FeFegesICP15.1	01.10.2006	
Fe	FeFegesICP16.1	01.02.2007	
Fe	FeFegesICP18.1	01.10.2006	
<b>Fe</b>	<b>FeFegesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
H	HH+1PHM1.1	01.01.1989	
H	HH+1PHM4.1	01.01.2001	
H	HH+1PHM6.1	01.03.2009	
H	HH+2PHM1.1	01.01.1989	
H	HH+2PHM4.1	01.01.2001	01.09.2009
H	HH+2PHM6.1	01.03.2009	
H	HH+PHM1.1	01.01.1989	01.03.1996
H	HH+PHM1.2	01.03.1996	01.03.1997
H	HH+PHM1.3	01.03.1997	31.01.2000
H	HH+PHM1.4	01.02.2000	
H	HH+PHM2.1	01.11.1995	01.03.1996
H	HH+PHM3.1	01.03.1996	31.12.1996
H	HH+PHM4.1	01.01.2000	31.12.2010
H	HH+PHM5.1	01.01.2000	01.09.2009
H	HH+PHM6.1	01.06.2006	
H	HH+PHM7.1	01.06.2006	
H	HH+TIT1.1	01.05.1989	31.12.1993
<b>HA</b>	<b>HAHKTIT2.1</b>	<b>01.04.2011</b>	
K	KKgesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
K	KKgesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002



K	KKgesAAS6.1	01.11.2001	
K	KKgesAAS7.1	15.11.2001	01.03.2003
K	KKgesAAS7.2	01.03.2003	
K	KKgesIC2.1	15.12.2007	
K	KKgesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
K	KKgesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
K	KKgesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
K	KKgesICP2.1	01.01.1997	01.08.1998
K	KKgesICP3.1	01.08.1997	01.11.1998
K	KKgesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
K	KKgesICP4.1	01.04.1998	01.11.1998
K	KKgesICP4.2	01.11.1998	30.06.2006
K	KKgesICP5.1	01.07.2000	01.10.2006
K	KKgesICP7.1	15.02.2003	28.02.2006
K	KKgesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
K	KKgesICP7.3	01.03.2008	
K	KKgesICP8.1	10.03.2003	01.06.2005
K	KKgesICP8.2	01.05.2005	
K	KKgesICP10.1	01.01.2004	
K	KKgesICP13.1	01.03.2004	
K	KKgesICP15.1	01.10.2006	
K	KKgesICP16.1	01.02.2007	
<b>K</b>	<b>KKgesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
LF	LFLFCFC1.1	01.03.2000	31.12.2003
LF	LFLFLFM1.1	01.01.1989	31.05.1997
LF	LFLFLFM1.2	01.06.1997	
LF	LFLFLFM2.1	01.06.2006	
Mg	MgMggesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Mg	MgMggesAAS2.1	01.01.1989	01.08.1993
Mg	MgMggesAAS2.2	01.08.1993	01.06.2002
Mg	MgMggesAAS6.1	01.11.2001	
Mg	MgMggesAAS7.1	15.11.2001	
Mg	MgMggesIC2.1	15.12.2007	
Mg	MgMggesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Mg	MgMggesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Mg	MgMggesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Mg	MgMggesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Mg	MgMggesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
Mg	MgMggesICP3.1	01.08.1997	01.11.1998
Mg	MgMggesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
Mg	MgMggesICP4.1	01.04.1998	01.11.1998
Mg	MgMggesICP4.2	01.11.1998	30.06.2006
Mg	MgMggesICP5.1	01.11.1998	01.10.2006
Mg	MgMggesICP6.1	01.07.2000	30.06.2006
Mg	MgMggesICP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Mg	MgMggesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Mg	MgMggesICP7.3	01.03.2008	
Mg	MgMggesICP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Mg	MgMggesICP8.2	01.05.2005	

Mg	MgMggesICP10.1	01.01.2004	
Mg	MgMggesICP13.1	01.03.2004	
Mg	MgMggesICP15.1	01.10.2006	
Mg	MgMggesICP16.1	01.02.2007	
<b>Mg</b>	<b>MgMggesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
Mn	MnMngesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Mn	MnMngesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
Mn	MnMngesAAS6.1	01.11.2001	
Mn	MnMngesAAS7.1	15.11.2001	
Mn	MnMngesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Mn	MnMngesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Mn	MnMngesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Mn	MnMngesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Mn	MnMngesICP2.2	01.11.1998	30.06.2000
Mn	MnMngesICP2.3	01.07.2000	01.10.2006
Mn	MnMngesICP3.1	01.08.1997	01.11.1998
Mn	MnMngesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
Mn	MnMngesICP4.1	01.04.1998	01.11.1998
Mn	MnMngesICP4.2	01.11.1998	30.06.2006
Mn	MnMngesICP5.1	01.11.1998	30.06.2000
Mn	MnMngesICP5.2	01.07.2000	01.10.2006
Mn	MnMngesICP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Mn	MnMngesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Mn	MnMngesICP7.3	01.03.2008	
Mn	MnMngesICP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Mn	MnMngesICP8.2	01.05.2005	
Mn	MnMngesICP10.1	01.01.2004	
Mn	MnMngesICP15.1	01.10.2006	
Mn	MnMngesICP16.1	01.02.2007	
<b>Mn</b>	<b>MnMngesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
N	NNH4CFC1.1	01.01.1989	01.03.1991
N	NNH4CFC1.2	01.03.1991	01.12.1993
N	NNH4CFC1.3	01.12.1993	01.11.1994
N	NNH4CFC1.4	01.11.1994	31.01.1997
N	NNH4CFC2.1	01.02.1995	31.08.1996
N	NNH4CFC3.1	01.07.1997	31.12.2003
N	NNH4CFC3.2	01.12.1999	31.12.2003
N	NNH4CFC4.1	01.06.1999	30.11.1999
N	NNH4CFC4.2	01.12.1999	15.02.2006
N	NNH4CFC4.3	15.01.2006	28.02.2007
N	NNH4CFC5.1	01.11.2004	28.02.2007
N	NNH4CFC6.1	01.03.2007	
N	NNH4CFC7.1	01.03.2007	
N	NNH4IC1.1	01.08.1992	31.12.1998
N	NNH4IC2.1	15.12.2007	
N	NNO2+3CFC1.1	01.01.1989	01.10.1989
N	NNO2+3CFC2.1	01.10.1989	01.03.1991
N	NNO2+3CFC2.2	01.03.1991	01.11.1994
N	NNO2+3CFC2.3	01.11.1994	01.09.1995

N	NNO2+3CFC2.4	01.09.1995	31.12.2008
N	NNO2+3CFC3.1	01.02.1995	01.09.1995
N	NNO2+3CFC3.2	01.09.1995	31.08.1996
N	NNO2+3CFC4.1	01.07.1997	30.11.1999
N	NNO2+3CFC4.2	01.12.1999	31.12.2003
N	NNO2+3CFC5.1	01.06.1999	30.11.1999
N	NNO2+3CFC5.2	01.12.1999	28.02.2006
N	NNO2+3CFC5.3	15.01.2006	28.02.2007
N	NNO2+3CFC5.4	01.03.2007	
N	NNO2+3CFC6.1	01.11.2004	28.02.2007
N	NNO2+3CFC6.2	01.03.2007	
N	NNO2+3CFC7.1	01.03.2010	
N	NNO2IC2.1	01.01.2008	30.09.2009
<b>N</b>	<b>NNO2IC2.2</b>	<b>01.08.2009</b>	
N	NNO3IC1.1	01.08.1992	31.12.1998
N	NNO3IC2.1	15.12.2007	30.09.2009
<b>N</b>	<b>NNO3IC2.2</b>	<b>01.08.2009</b>	
N	NNgesCFC1.1	01.01.1989	01.12.1994
N	NNgesCFC1.2	01.12.1994	31.01.1995
N	NNgesCFC2.1	01.02.1995	31.12.1997
N	NNgesCFC3.1	01.04.1996	01.09.1996
N	NNgesCFC4.1	01.07.1997	30.11.1999
N	NNgesCFC4.2	01.12.1999	31.12.2003
N	NNgesCFC5.1	01.06.1999	30.11.1999
N	NNgesCNS1.1	01.01.1989	01.10.1995
N	NNgesCNS1.2	01.10.1995	31.12.1997
N	NNgesCNS2.1	01.02.1996	01.10.1997
N	NNgesCNS2.2	01.10.1997	30.11.2004
N	NNgesCNS3.1	01.09.1997	30.11.2004
N	NNgesCNS4.1	01.11.2001	
N	NNgesCNS5.1	20.08.2004	25.10.2010
<b>N</b>	<b>NNgesCNS5.2</b>	<b>25.10.2010</b>	
N	NNgesTOC1.1	01.11.1999	01.12.1999
N	NNgesTOC2.1	01.12.1999	14.12.2007
N	NNgesTOC2.2	15.12.2007	
N	NNgesTOC3.1	28.08.2008	
Na	NaNagesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Na	NaNagesAAS2.1	01.01.1989	01.06.2002
Na	NaNagesAAS6.1	01.11.2001	
Na	NaNagesAAS7.1	15.11.2001	01.03.2003
Na	NaNagesAAS7.2	01.03.2003	
Na	NaNagesIC2.1	15.12.2007	
Na	NaNagesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Na	NaNagesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Na	NaNagesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Na	NaNagesICP2.1	01.01.1997	01.08.1998
Na	NaNagesICP3.1	01.08.1997	01.11.1998
Na	NaNagesICP3.2P	01.11.1998	31.12.2002
Na	NaNagesICP4.2	01.11.1998	30.06.2006

Na	NaNagesICP5.1	01.07.2000	01.10.2006
Na	NaNagesICP7.1	15.02.2003	28.02.2006
Na	NaNagesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
Na	NaNagesICP7.3	01.03.2008	
Na	NaNagesICP8.1	10.03.2003	01.06.2005
Na	NaNagesICP8.2	01.05.2005	
Na	NaNagesICP10.1	01.01.2004	
Na	NaNagesICP13.1	01.03.2004	
Na	NaNagesICP15.1	01.10.2006	
Na	NaNagesICP16.1	01.02.2007	
<b>Na</b>	<b>NaNagesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
Ni	NiNigesAAS1.1	01.11.1996	31.12.2002
Ni	NiNigesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1996
Ni	NiNigesAAS2.2	01.11.1996	01.06.2002
Ni	NiNigesAAS3.1	01.01.1989	01.07.1994
Ni	NiNigesAAS4.1	01.07.1994	31.12.2002
Ni	NiNigesAAS4.2	01.11.1996	31.12.2002
Ni	NiNigesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Ni	NiNigesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
Ni	NiNigesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
Ni	NiNigesICP3.2	01.07.2000	30.06.2006
Ni	NiNigesICP4.1	01.01.2001	01.10.2006
Ni	NiNigesICP8.1	10.03.2003	
Ni	NiNigesICP14.1	01.09.2006	
Ni	NiNigesICP15.1	01.10.2006	
Ni	NiNigesICP16.1	01.02.2007	
Ni	NiNigesICP17.1	01.10.2006	
<b>Ni</b>	<b>NiNigesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
P	PPgesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
P	PPgesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
P	PPgesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
P	PPgesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
P	PPgesICP2.2	01.11.1998	01.10.2006
P	PPgesICP3.1	01.11.1998	01.10.2006
P	PPgesICP7.1	15.02.2003	01.04.2006
P	PPgesICP7.2	01.03.2006	01.03.2008
P	PPgesICP7.3	01.03.2008	
P	PPgesICP8.1	10.03.2003	01.05.2005
P	PPgesICP8.2	01.05.2005	
P	PPgesICP9.1	01.09.2003	
P	PPgesICP15.1	01.10.2006	
P	PPgesICP16.1	01.02.2007	
<b>P</b>	<b>PPgesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
P	PPO4CFC1.1	01.01.1989	01.03.1991
P	PPO4CFC1.2	01.03.1991	01.02.1995
P	PPO4CFC2.1	01.01.1989	01.10.1990
P	PPO4CFC2.2	01.10.1990	01.02.1995
P	PPO4IC2.1	15.12.2007	30.09.2009
<b>P</b>	<b>PPO4IC2.2</b>	<b>01.08.2009</b>	

Pb	PbPbgesAAS1.1	01.01.1989	01.11.1996
Pb	PbPbgesAAS1.2	01.11.1996	01.06.2002
Pb	PbPbgesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1996
Pb	PbPbgesAAS2.2	01.11.1996	01.06.2002
Pb	PbPbgesAAS3.1	01.01.1989	01.11.1993
Pb	PbPbgesAAS3.2	01.11.1993	01.07.1994
Pb	PbPbgesAAS4.1	01.07.1994	01.11.1996
Pb	PbPbgesAAS4.2	01.11.1996	31.12.2002
Pb	PbPbgesAAS8.1	01.02.2005	
Pb	PbPbgeslCP1.2	01.05.1994	15.03.1995
Pb	PbPbgeslCP1.3	15.03.1995	01.01.1997
Pb	PbPbgeslCP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Pb	PbPbgeslCP2.2	01.11.1998	30.06.2000
Pb	PbPbgeslCP2.3	01.07.2000	30.06.2006
Pb	PbPbgeslCP3.1	01.11.1998	30.06.2000
Pb	PbPbgeslCP3.2	01.07.2000	01.10.2006
Pb	PbPbgeslCP4.1	01.01.2001	30.06.2006
Pb	PbPbgeslCP8.1	10.03.2004	
Pb	PbPbgeslCP14.1	01.09.2006	
Pb	PbPbgeslCP15.1	01.10.2006	
Pb	PbPbgeslCP16.1	01.02.2007	
Pb	PbPbgeslCP17.1	01.10.2006	
<b>Pb</b>	<b>PbPbgeslCP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
S	SSgesCNS1.1	01.01.1989	31.12.1997
S	SSgeslCP1.1	01.10.1990	01.05.1994
S	SSgeslCP1.2	01.05.1994	01.08.1998
S	SSgeslCP1.3	01.08.1998	31.12.2002
S	SSgeslCP2.1	01.01.1997	01.11.1998
S	SSgeslCP2.2	01.11.1998	01.10.2006
S	SSgeslCP3.1	01.11.1998	30.06.2006
S	SSgeslCP7.1	15.02.2003	31.08.2003
S	SSgeslCP7.2	01.09.2003	31.12.2003
S	SSgeslCP8.1	10.03.2003	31.08.2003
S	SSgeslCP8.2	01.09.2003	31.12.2003
S	SSgeslCP9.1	01.09.2003	31.12.2003
S	SSgeslCP10.1	01.01.2004	01.04.2006
S	SSgeslCP10.2	01.03.2006	01.03.2008
S	SSgeslCP10.3	01.03.2008	
S	SSgeslCP11.1	01.01.2004	01.06.2005
S	SSgeslCP11.2	01.05.2005	
S	SSgeslCP12.1	01.01.2004	
S	SSgeslCP15.1	01.10.2006	
S	SSgeslCP16.1	01.02.2007	
<b>S</b>	<b>SSgeslCP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
S	SSO4CFC1.1	01.01.1989	01.03.1991
S	SSO4CFC1.2	01.03.1991	01.06.1993
S	SSO4IC1.1	01.08.1992	31.12.1998
S	SSO4IC2.1	15.12.2007	30.09.2009
<b>S</b>	<b>SSO4IC2.2</b>	<b>01.08.2009</b>	

<b>SA</b>	<b>SASKTIT2.1</b>	<b>01.04.2011</b>	
Si	SiSiO2WG1.1	01.01.1989	
Si	SiSigesAAS1.1	01.01.1989	31.12.2002
Si	SiSigesICP1.1	01.01.1990	01.05.1994
Si	SiSigesICP1.2	01.05.1994	01.08.1998
Si	SiSigesICP1.3	01.08.1998	31.12.2002
Ti	TiTigesICP1.1	01.11.1998	01.11.1999
Ti	TiTigesICP2.1	01.11.1998	30.06.2000
Ti	TiTigesICP2.2	01.07.2000	01.10.2006
Ti	TiTigesICP8.1	01.05.2005	
Ti	TiTigesICP15.1	01.10.2006	
Ti	TiTigesICP16.1	01.02.2007	
<b>Ti</b>	<b>TiTigesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	
Zn	ZnZngesAAS1.1	01.01.1989	01.11.1996
Zn	ZnZngesAAS1.2	01.11.1996	01.06.2002
Zn	ZnZngesAAS2.1	01.01.1993	01.11.1996
Zn	ZnZngesAAS2.2	01.11.1996	01.06.2002
Zn	ZnZngesICP1.1	01.10.1990	01.05.1994
Zn	ZnZngesICP1.2	01.05.1994	01.01.1997
Zn	ZnZngesICP2.1	01.01.1997	01.11.1998
Zn	ZnZngesICP2.2	01.11.1998	30.06.2000
Zn	ZnZngesICP2.3	01.07.2000	01.10.2006
Zn	ZnZngesICP3.1	01.11.1998	30.06.2000
Zn	ZnZngesICP3.2	01.07.2000	30.06.2006
Zn	ZnZngesICP4.1	01.01.2001	01.10.2006
Zn	ZnZngesICP8.1	10.03.2003	
Zn	ZnZngesICP14.1	01.09.2006	
Zn	ZnZngesICP15.1	01.10.2006	
Zn	ZnZngesICP16.1	01.02.2007	
Zn	ZnZngesICP17.1	01.10.2006	
<b>Zn</b>	<b>ZnZngesICP19.1</b>	<b>01.10.2009</b>	

**PROBENVORBEREITUNGSMETHODEN  
BODEN**





Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Mahlen in der Mikromühle	MBP5.1	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 01.10.2004

## MAHLEN MIT DER MIKROMÜHLE PULVERISETTE 23

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	A1.4.1
HFA-Code	B1;-3;-3;-3;-3;-3;-3;4;3;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**







Mikromühle Pulverisette 23, Fa. Fritsch  
 Zirkonoxidbecher 10 ml für Pulverisette 23, Fa. Fritsch  
 Zirkonoxidkugel 15 mm Ø  
 Pinsel (ohne Metallteile), Plastiktrichter  
 50 ml PE-Weithalsflaschen  
 Staubabsaugung  
 Pressluftversorgung

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

M  
B  
P

### **Wichtiger Hinweis:**

	Die Mühle ist nur für das Mahlen kleiner Probenmengen (<5ml) geeignet.
	Mühle nur in den Staubabsaugungskabinen betreiben!
	Mahlbecher nur bei völligem Stillstand der Mühle entnehmen!
	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Zirkonoxid-Mahlbecher und Mahlkugeln sind für die Vermahlung von Proben, an denen Schwermetalle gemessen werden sollen, geeignet
	Sollte die Mühle nicht starten, kontrollieren ob der Kontaktschalter blockiert ist.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Mahlen in der Mikromühle	MBP5.1	2

### Durchführung:

- Die Mühle am Hauptschalter einschalten. Nach dem Einschalten leuchtet das Display.
- Die Mahlkugel in das Unterteil des Bechers geben. Maximal soviel Probematerial einfüllen, dass der Becher durch Kugel und Probe höchstens zur Hälfte gefüllt ist.
- Den Dichtungsring einsetzen und Becher mit dem oberen Teil des Bechers verschließen.
- Den Becher in die Halterung einsetzen. Den Haltebügel über den Becher bewegen. Den Becher so zentrieren, dass der Dorn der Rändelschraube in der Vertiefung des Bechers sitzt. Den Becher mit der Rändelschraube fest einspannen und mit der Kontermutter zusätzlich sichern (nur mit der Hand und nicht mit Werkzeugen fest ziehen)
- Durch Betätigung der +/- Taste (time) ca. 5 Minuten Mahlzeit einstellen.
- Mit der +/- Taste der Funktion frequency die Stärke der oszillierenden Bewegungen einstellen. Zunächst mit einer niedrigen Geschwindigkeit (15) beginnen.
- Die Mühle durch Betätigen des grünen Start-Knopfs in Bewegung setzen. Durch Betätigen der roten Stopp-Taste kann sie jederzeit gestoppt werden. Ansonsten schaltet sie sich nach Ablauf der gewählten Laufzeit selbsttätig ab.
- Anschließend die Geschwindigkeit so weit wie möglich (50) hoch regeln. Da die Geschwindigkeit der Mühle im laufenden Betrieb geändert wird, warten bis die Endgeschwindigkeit erreicht ist, und sichergestellt ist, dass die Mühle ruhig läuft.
- Nach Beendigung der Mahlzeit, den Becher erst nach vollständigem Stillstand der Mühle der Halterung entnehmen, und kontrollieren ob die Probe vollständig zerkleinert wurde, d.h. ausschließlich ein feines Pulver vorliegt.
- Das Pulver mittels des Plastiktrichters und des Pinsels in eine 50 ml PE-Weithalsflasche füllen.
- Den Becher und die Kugel durch Ausblasen mit Pressluft in der Staubabsaugungskabine reinigen. Gegebenen Falls anhaftende Bestandteile von Proben durch Waschen mit warmem Wasser und Ausspülen mit demineralisiertem Wasser, oder mit Hilfe eines Ultraschallbades entfernen. Den Becher und die Kugel mit Zellstoff oder Druckluft vollständig trocknen.
- Nach Beendigung der Arbeit alle Arbeitsmaterialien gut reinigen.

**M  
B  
P**

### Gerätewartung/Hinweise:

- Insbesondere bei unbekanntem Mahlgut kontrollieren, dass die Mahlgarnitur nicht heißer als 40 °C wird.
- Die Mühle nur nach dem Ausschalten des Hauptschalters mit einem feuchten Tuch abwischen.
- Den Dichtungsring bei jedem Mahlvorgang auf Beschädigung kontrollieren, und gegebenenfalls erneuern.
- Die Einspannvorrichtung von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen Öl versehen. Sollte dies nicht ausreichen, kann die Halterung auch komplett erneuert werden.
- Die Mühle hat keine zusätzliche Schutzhaube, damit Wärme optimal abgeführt werden kann. Deshalb Vorsicht mit Allem was sich in den beweglichen Teilen der Mühle verfangen kann.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 01.11.2010

## MAHLEN MIT DER PLANETEN-MIKROMÜHLE PULVERISETTE 7

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	A1.4.1
HFA-Code	B1;-3;-3;-3;-3;-3;-3;3;3;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**




Planeten-Mikromühle Pulverisette 7, Fa. Fritsch  
 Zirkonoxidbecher 80 ml für Pulverisette 7, Fa. Fritsch  
 Zirkonoxidkugeln 20 mm Ø  
 Pinsel (ohne Metallteile), Plastiktrichter  
 50 ml PE-Weithalsflaschen  
 Staubabsaugung  
 Pressluftversorgung

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

M  
B  
P

### **Wichtiger Hinweis:**

	Mühle nur in den Staubabsaugungskabinen betreiben!
	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Zirkonoxid-Mahlbecher und Mahlkugeln sind für die Vermahlung von Proben, an denen Schwermetalle gemessen werden sollen, geeignet

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	2

### Durchführung:

- Die Mühle am Hauptschalter einschalten. Nach dem Einschalten sollte das Display kurz aufleuchten, die Mahlstation 1 in die Ladestation gefahren werden und sich der Deckel der Mühle öffnen.
- Anschließend die Mahlposition 2 anwählen. Prüfen, ob beide Mahlpositionen leer sind.
- Durch Drücken der <-Taste gelangt man in die Bedienebene, auf der man die Möglichkeit hat, das Gerät zu Starten oder zu Stoppen, den Deckel zu Öffnen oder zu Schließen, oder im *Menue* die Einstellungen zu ändern.
- Menü: unter Parameter kann die Mahldauer (Zeit = 2 min für Bodenproben) und die Mahlgeschwindigkeit (Drehzahl = 700 für Bodenproben) eingestellt werden. Durch Drücken der <-Taste gelangt man ins Hauptmenü zurück.
- Die 5 Mahlkugeln mit 20 cm Ø in den Becher geben. Auf die Kugeln möglichst soviel Probematerial geben, das die Kugeln gut bedeckt sind. Es können zwischen 10 und 30 ml Probe gemahlen werden.
- Die Becher mit den Deckeln verschließen, dabei darauf achten, dass sich die Kerbe des Dichtungsringes in der Nähe eines Verschlusszahns befindet. Zunächst die zwei Verschlusszähne nach innen drücken, den Deckel auf den Becher aufsetzen, und die Zähne loslassen. Den Deckel solange drehen bis die Nasen der Zähne in die Vertiefung des Becherrands einrasten. Der Becher ist korrekt verschlossen, wenn die Zähne senkrecht stehen und sich mittig in den Vertiefungen befinden.
- Dann den Griff (mittiger Knopf) und die Anpresshülse (Messing) fest drehen. Darauf achten, dass sich in den Gewinden keine Partikel befinden
- Anschließend Position 1 bzw. 2 anwählen, die Klemmspanne nach oben stellen, die Becher in die Halterungen stellen und durch Drehen einrasten lassen. Der Becher sinkt dadurch einige Millimeter ab. Dann den Verriegelungsknopf drücken, wodurch der Mahlbecher weiter absinkt. Durch senkrechten Druck auf den Mahlbechergriff diesen verriegeln. Der Mahlbecher ist richtig verriegelt, wenn sich der Verriegelungsknopf wieder in seiner Ausgangsposition befindet. Die Klemmspanne nach unten umlegen.
- Nach Drücken der *Start*-Taste muss die Kugelgröße eingegeben werden. Je nach Kugelgröße wird die Drehzahl begrenzt, um eine Zerstörung der Mahlgarnitur oder Mühle zu vermeiden (z.B. 20 mm Ø, max. 700 U/min)
- Danach wird der Deckel geschlossen, und der Sicherheitscheck gestartet. Es wird geprüft, ob die Deckel richtig geschlossen sind, welche Becher sich in der Mühle befinden, und ob diese korrekt eingesetzt sind. Erst wenn diese drei Prüfungen erfolgreich waren setzt sich die Mühle in Bewegung.
- Durch Betätigen der *Stopp*-Taste kann die Mühle jederzeit gestoppt werden. Ansonsten schaltet sie sich nach Ablauf der gewählten Laufzeit selbsttätig ab.
- Erst nach Beendigung der Mahlzeit, und nach vollständigem Stillstand der Mahlbecher, fährt die Mühle in Position 1, und der Deckel öffnet sich automatisch.
- Die Klemmspanne nach oben drücken. Durch anschließendes Drücken des Verriegelungsknopfes springt der Becher einige Millimeter nach oben, und kann entnommen werden. Danach Position 2 anwählen und den zweiten Becher entnehmen.
- Den Deckel öffnen und kontrollieren ob die Probe vollständig zerkleinert wurde, d.h. ausschließlich ein feines Pulver vorliegt.
- Das Pulver mittels des Plastiktrichters und des Pinsels in eine 50 ml PE-Weithalsflasche füllen.
- Den Becher und die Kugel durch Ausblasen mit Pressluft in der Staubabsaugungskabine reinigen. Gegebenen Falls anhaftende Bestandteile von Proben durch Waschen mit warmem Wasser und Ausspülen mit demineralisiertem Wasser entfernen. Den Becher und die Kugel mit

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	3

Zellstoff oder Druckluft vollständig trocknen. Die Becher dürfen gegebenen Falls im Ultraschallbad gereinigt werden.

- Nach Beendigung der Arbeit alle Arbeitsmaterialien gut reinigen.

### Gerätewartung/Hinweise:

- Die Zerkleinerung der Proben erfolgt durch gleich- und gegengerichtete Zentrifugalkräfte, die durch die entgegen gesetzte Drehrichtung der Mahlbecher um ihre eigene Achse, und die des Drehtellers auf dem sich die Mahlbecher befinden, entstehen.
- Insbesondere bei unbekanntem Mahlgut kontrollieren, dass die Mahlgarnitur nicht heißer als 40 °C wird. Gegebenen Falls längere Betriebspausen einlegen.
- Das Gerät im Betrieb nie unbeaufsichtigt lassen, da es bei bestimmten Betriebszuständen an zu wandern fangen kann.
- Bei Unwucht, starker Erwärmung und blockiertem Antrieb schaltet das Gerät automatisch ab. Es erscheint: *Bitte Unwucht prüfen.*
- Bei Überlastung oder leichten Unwuchten wird die Drehzahl automatisch herunter geregelt.
- Die Mahlbecher deshalb möglichst gleichmäßig befüllen um Unwuchten zu vermeiden
- Darauf achten, dass die Lüftungsschlitze nicht abgedeckt sind.
- Die Mahlraumabdeckung kann nur elektrisch und nicht mechanisch geöffnet werden.
- Die Mühle nur nach dem Ausschalten des Hauptschalters mit einem feuchten Tuch abwischen.
- Den Dichtungsring bei jedem Mahlvorgang auf Beschädigung kontrollieren, und gegebenen Falls erneuern.
- Die Dichtungen im Deckel des Bechers öffnen bei einem bestimmten Überdruck und lassen diesen definiert ab. Deshalb dürfen nur Originaldichtungen verwendet werden.
- Die Mahlbecher nie gewaltsam öffnen.
- Bei Unterschreiten der minimalen Probenmenge muss mit einem hohem Abrieb gerechnet werden.
- Die Mahlbecher mit Kugeln nie ohne Probenmaterial betreiben, weil dadurch Mahlbecher und Kugeln beschädigt werden können.
- Insbesondere durch mineralische Bestandteile der Proben kann es zu einer Beschädigung der Gewinde des Deckels kommen. Deshalb sollten die Gewinde täglich, nach Beendigung der Arbeit, durch Herausdrehen der Schrauben mit einer Messingbürste gereinigt werden.
- Die Schraube nach ca. 10 Durchgängen (spätestens jedoch nach einer Stunde) heraus drehen und das Gewinde der Schraube und des Deckels mit der Messingbürste reinigen. Sollte sich die Schraube nach dieser Reinigung nicht leicht drehen lassen, so muss das Gewinde der Schraube und das Gewinde im Deckel des Mahlbechers mit einem Gewindeschneider nach geschnitten werden.
- Die sich in der Mitte des Deckels befindende Schraube, in der sich ein Mikrochip befindet, auf keinen Fall im Ultraschallbad reinigen.
- Einmal jährlich den Mahlraumdeckel abschrauben, und die Mühle von innen reinigen (s. Originalbedienungsanleitung).

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Boden</b>	<b>Mahlen in der Planeten-Mikromühle</b>	<b>MBP6.1</b>	<b>4</b>

**PROBENVORBEREITUNGSMETHODEN  
HUMUS**





Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Humus	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 01.11.2010

## MAHLEN MIT DER PLANETEN-MIKROMÜHLE PULVERISETTE 7

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	A1.4.1
HFA-Code	B1;-3;-3;-3;-3;-3;-3;3;3;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**




Planeten-Mikromühle Pulverisette 7, Fa. Fritsch  
 Zirkonoxidbecher 80 ml für Pulverisette 7, Fa. Fritsch  
 Zirkonoxidkugeln 20 mm Ø  
 Pinsel (ohne Metallteile), Plastiktrichter  
 50 ml PE-Weithalsflaschen  
 Staubabsaugung  
 Pressluftversorgung

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

M  
B  
P

### **Wichtiger Hinweis:**

	Mühle nur in den Staubabsaugungskabinen betreiben!
	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Zirkonoxid-Mahlbecher und Mahlkugeln sind für die Vermahlung von Proben, an denen Schwermetalle gemessen werden sollen, geeignet

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Humus	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	2

### Durchführung:

- Die Mühle am Hauptschalter einschalten. Nach dem Einschalten sollte das Display kurz aufleuchten, die Mahlstation 1 in die Ladestation gefahren werden und sich der Deckel der Mühle öffnen.
- Anschließend die Mahlposition 2 anwählen. Prüfen, ob beide Mahlpositionen leer sind.
- Durch Drücken der <-Taste gelangt man in die Bedienebene, auf der man die Möglichkeit hat, das Gerät zu Starten oder zu Stoppen, den Deckel zu Öffnen oder zu Schließen, oder im *Menue* die Einstellungen zu ändern.
- Menü: unter Parameter kann die Mahldauer (Zeit = 2 min für Humusproben) und die Mahlgeschwindigkeit (Drehzahl = 700 für Humusproben) eingestellt werden. Durch Drücken der <-Taste gelangt man ins Hauptmenü zurück. Ist das Mahlergebnis nicht zufrieden stellend, so kann die Mahlzeit verlängert werden.
- Die 5 Mahlkugeln mit 20 cm Ø in den Becher geben. Auf die Kugeln möglichst soviel Probematerial geben, das die Kugeln gut bedeckt sind. Es können zwischen 10 und 30 ml Probe gemahlen werden.
- Die Becher mit den Deckeln verschließen, dabei darauf achten, dass sich die Kerbe des Dichtungsringes in der Nähe eines Verschlusszahns befindet. Zunächst die zwei Verschlusszähne nach innen drücken, den Deckel auf den Becher aufsetzen, und die Haken loslassen. Den Deckel solange drehen bis die Nasen der Haken in die Vertiefung des Becherrands einrasten. Der Becher ist korrekt verschlossen, wenn die Haken senkrecht stehen und sich mittig in den Vertiefungen befinden.
- Dann den Griff (mittiger Knopf) und die Anpresshülse (Messing) fest drehen. Darauf achten, dass sich in den Gewinden keine Partikel befinden
- Anschließend Position 1 bzw. 2 anwählen, die Klemmspanne nach oben stellen, die Becher in die Halterungen stellen und durch Drehen einrasten lassen. Der Becher sinkt dadurch einige Millimeter ab. Dann den Verriegelungsknopf drücken, wodurch der Mahlbecher weiter absinkt. Durch senkrechten Druck auf den Mahlbechergriff diesen verriegeln. Der Mahlbecher ist richtig verriegelt, wenn sich der Verriegelungsknopf wieder in seiner Ausgangsposition befindet. Die Klemmspanne nach unten umlegen.
- Nach Drücken der *Start*-Taste muss die Kugelgröße eingegeben werden. Je nach Kugelgröße wird die Drehzahl begrenzt, um eine Zerstörung der Mahlgarnitur oder Mühle zu vermeiden (z.B. 20 mm Ø, max. 700 U/min)
- Danach wird der Deckel geschlossen, und der Sicherheitscheck gestartet. Es wird geprüft, ob die Deckel richtig geschlossen sind, welche Becher sich in der Mühle befinden, und ob diese korrekt eingesetzt sind. Erst wenn diese drei Prüfungen erfolgreich waren setzt sich die Mühle in Bewegung.
- Durch Betätigen der *Stopp*-Taste kann die Mühle jederzeit gestoppt werden. Ansonsten schaltet sie sich nach Ablauf der gewählten Laufzeit selbsttätig ab.
- Erst nach Beendigung der Mahlzeit, und nach vollständigem Stillstand der Mahlbecher, fährt die Mühle in Position 1, und der Deckel öffnet sich automatisch.
- Die Klemmspanne nach oben drücken. Durch anschließendes Drücken des Verriegelungsknopfes springt der Becher einige Millimeter nach oben, und kann entnommen werden. Danach Position 2 anwählen und den zweiten Becher entnehmen.
- Den Deckel öffnen und kontrollieren ob die Probe vollständig zerkleinert wurde, d.h. ausschließlich ein feines Pulver vorliegt.
- Das Pulver mittels des Plastiktrichters und des Pinsels in eine 50 ml PE-Weithalsflasche füllen.
- Den Becher und die Kugel durch Ausblasen mit Pressluft in der Staubabsaugungskabine reinigen. Gegebenen Falls anhaftende Bestandteile von Proben durch Waschen mit warmem Wasser und Ausspülen mit demineralisiertem Wasser entfernen. Den Becher und die Kugel mit

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Humus	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	3

Zellstoff oder Druckluft vollständig trocknen. Die Becher dürfen gegebenen Falls im Ultraschallbad gereinigt werden.

- Nach Beendigung der Arbeit alle Arbeitsmaterialien gut reinigen.

### Gerätewartung/Hinweise:

- Die Zerkleinerung der Proben erfolgt durch gleich- und gegengerichtete Zentrifugalkräfte, die durch die entgegen gesetzte Drehrichtung der Mahlbecher um ihre eigene Achse, und die des Drehtellers auf dem sich die Mahlbecher befinden, entstehen.
- Insbesondere bei unbekanntem Mahlgut kontrollieren, dass die Mahlgarnitur nicht heißer als 40 °C wird. Gegebenen Falls längere Betriebspausen einlegen.
- Das Gerät im Betrieb nie unbeaufsichtigt lassen, da es bei bestimmten Betriebszuständen an zu wandern fangen kann.
- Bei Unwucht, starker Erwärmung und blockiertem Antrieb schaltet das Gerät automatisch ab. Es erscheint: *Bitte Unwucht prüfen.*
- Bei Überlastung oder leichten Unwuchten wird die Drehzahl automatisch herunter geregelt.
- Die Mahlbecher deshalb möglichst gleichmäßig befüllen um Unwuchten zu vermeiden
- Darauf achten, dass die Lüftungsschlitze nicht abgedeckt sind.
- Die Mahlraumabdeckung kann nur elektrisch und nicht mechanisch geöffnet werden.
- Die Mühle nur nach dem Ausschalten des Hauptschalters mit einem feuchten Tuch abwischen.
- Den Dichtungsring bei jedem Mahlvorgang auf Beschädigung kontrollieren, und gegebenen Falls erneuern.
- Die Dichtungen im Deckel des Bechers öffnen bei einem bestimmten Überdruck und lassen diesen definiert ab. Deshalb dürfen nur Originaldichtungen verwendet werden.
- Die Mahlbecher nie gewaltsam öffnen.
- Bei Unterschreiten der minimalen Probenmenge muss mit einem hohem Abrieb gerechnet werden.
- Die Mahlbecher mit Kugeln nie ohne Probenmaterial betreiben, weil dadurch Mahlbecher und Kugeln beschädigt werden können.
- Insbesondere durch mineralische Bestandteile der Proben kann es zu einer Beschädigung der Gewinde des Deckels kommen. Deshalb sollten die Gewinde täglich, nach Beendigung der Arbeit, durch Herausdrehen der Schrauben mit einer Messingbürste gereinigt werden.
- Die Schraube nach ca. 10 Durchgängen (spätestens jedoch nach einer Stunde) heraus drehen und das Gewinde der Schraube und des Deckels mit der Messingbürste reinigen. Sollte sich die Schraube nach dieser Reinigung nicht leicht drehen lassen, so muss das Gewinde der Schraube und das Gewinde im Deckel des Mahlbechers mit einem Gewindeschneider nach geschnitten werden.
- Die sich in der Mitte des Deckels befindende Schraube, in der sich ein Mikrochip befindet, auf keinen Fall im Ultraschallbad reinigen.
- Einmal jährlich den Mahlraumdeckel abschrauben, und die Mühle von innen reinigen (s. Originalbedienungsanleitung).

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Humus</b>	<b>Mahlen in der Planeten-Mikromühle</b>	<b>MBP6.1</b>	<b>4</b>

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Humus	2 mm Sieben, Kunststoffsieb	SBP2.2	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.04.2004

## **SIEBEN MIT DEM 2 mm-KUNSTSTOFFSIEB (Analyse des Siebrückstands)**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	A1.3.2
HFA-Code	B1;-3;-3;-3;-3;6;2;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

Kunststoffsieb (Polyethylen) 2 mm quadratische Löcher  
 Auffangschale (Edelstahl)  
 Pressluftversorgung  
 Staubabsaugung

Chemikalien: ---

Lösungen: ---

**S  
B  
P**

### **Wichtiger Hinweis:**



Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!



Humusproben für die Schwermetallanalyse dürfen nur mit dem Kunststoffsieb vorbereitet werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Humus	2 mm Sieben, Kunststoffsieb	SBP2.2	2

**Durchführung:**

- Die Humusprobe auf das Sieb geben, und soviel wie möglich durch das Sieb reiben. Beim Sieben in der Staubabsaugkabine arbeiten, und das Sieb und die Auffangschale in der Kabine mit Pressluft ausblasen. Beim Sieben keine Lederhandschuhe tragen.
- Den Siebrückstand in einer Gefrierdose aufbewahren, und mit gesonderter Hauptbuchnummer beschriften. Der Siebrückstand wird später gemahlen (z.B. MBP1.1), und gesondert analysiert (gleiches Analysenprogramm wie der Siebdurchgang).
- Die gesiebte Probe je nach Projekt in 500 ml oder 1000 ml Gefrierdosen füllen.

Schwer zu siebende Humusproben können an Stelle des Handsiebens mit der Zentrifugalmühle mit dem 4 mm Sieb (MP4.1) bearbeitet werden, oder zunächst mit dem 4 mm Kunststoffsieb und dann mit dem 2 mm Sieb gesiebt werden. In jedem Fall wird der Siebrückstand gemahlen, und gesondert analysiert.

**Gerätewartung: ---**

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Humus	2 mm Sieben, Kunststoffsieb	SHBZE1.1	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.08.2006

**SIEBEN MIT DEM 20 mm- und DEM 2 mm-KUNSTSTOFFSIEB, ZERKLEINERN DER 2-20 mm-FRAKTION MIT DER SCHNEIDMÜHLE**

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	A1.3.2
HFA-Code	B1;-3;-3;1;2;6;2;-3;-3;-3;-3;

**Geräte und Zubehör:**

Edelstahlsieb 20 mm quadratische Löcher

Kunststoffsieb (Polyethylen) 2 mm quadratische Löcher

Auffangschale (Edelstahl)

Schneidmühle Typ SM 2000 mit Scheiben-Rotor aus schwermetallfreiem Stahl (St 52), Wendeschneidplatten aus Wolframcarbid und Schneidleisten aus schwermetallfreiem Stahl (1.1740), Version 695/835 min<sup>-1</sup>, Fa. Retsch

Bodensiebe aus St1303 für schwermetallfreie Zerkleinerung, Quadratlochung 4 mm

Industriestaubsauger

Pressluftversorgung





Staubabsaugung

Gefrierdosen 500 ml und/oder 1000 ml

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

**Wichtiger Hinweis:**

	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Humusproben für die Schwermetallanalyse dürfen nur mit dem Kunststoffsieb vorbereitet werden.
	Die Schneidmühle niemals ohne Einfülltrichter betreiben!
	Mahlgut nur bei laufender Schneidmühle einfüllen!

S  
H  
B

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Humus	2 mm Sieben, Kunststoffsieb	SHBZE1.1	2

### Durchführung:

- Die Humusprobe in eine große Schüssel schütten, und alles was nicht zur Probe gehört heraus nehmen und verwerfen (z.B. Moos, Steine, lebende Wurzeln, Graswurzelfilz).
- Verbackenes totes Material mit der Hand auseinander zupfen.
- Bei größeren Teilen, bei denen es sich um totes Material handelt, mit dem 20 mm Sieb messen, ob sie größer oder kleiner 20 mm sind. Alle Bestandteile >20 mm wiegen, und das Gewicht unter organischer Restvorrat (ORV, HV4.1) im LIMS eingeben. Die Fraktion >20 mm verwerfen.
- Den Siebdurchgang auf das 2 mm-Sieb mit der Auffangschale aus Edelstahl geben, und soviel Probe wie möglich durch das Sieb reiben. Den Siebdurchgang in eine mit der Probennummer beschriftete Gefrierdose füllen.
- Beim Sieben in der Staubabsaugkabine arbeiten, und das Sieb und die Auffangschale in der Kabine mit Pressluft ausblasen. Beim Sieben keine Lederhandschuhe tragen.
- Den Siebrückstand (Fraktion 2-20 mm) mit der Schneidmühle mit 4 mm Bodensieb zerkleinern:
- Zunächst den Hauptschalter rechts am Gerät anschalten. Das Gerät kann erst geöffnet werden, wenn es mit Strom versorgt wird.
- Anschließend das Gerät durch Drücken der Türtaste öffnen. Der Einfüllschacht kann durch Herausziehen und Drehen des Zentralverschlusses im Gegenuhrzeigersinn (rechts) und Kippen des Schachts nach links geöffnet werden. Den Rotorraum säubern, und das 4 mm Bodensieb einlegen.
- Den Auffangbehälter unter das Gerät spannen, den Einfüllschacht zurückkippen die Tür des Rotorraumes mit Nachdruck schließen. Den Zentralverschluss durch Drehen im Uhrzeigersinn verriegeln.
- Gerät durch Drücken der Starttaste in Betrieb setzen.
- Wenn der Rotor seine Endgeschwindigkeit erreicht hat das Mahlgut einfüllen.
- Nach Beendigung des Mahlvorgangs die Verriegelung durch Herausziehen und Drehen des Knopfes im Gegenuhrzeigersinn öffnen, den Rotorraum durch Drücken der Türtaste öffnen, den Schacht nach links kippen und die Probe aus dem Auffangbehälter entnehmen.
- Die geschredderte Probe mit dem Siebdurchgang der 2 mm Siebung gut mischen und in die mit der Probennummer beschriftete Gefrierdose füllen (je nach Projekt 500 ml oder 1000 ml).
- Das Sieb entnehmen und die ganze Mühle, den Behälter und den Einfüllschacht mit dem Staubsauger aussaugen. Erst dann die Mühle mit Pressluft ausblasen). Dabei darauf achten, dass am Rotor festhängende Teile entfernt werden.

### Gerätewartung:

- Hin und wieder den Spalt zwischen Schneidleisten und Wendeschneidplatten prüfen. Dieser sollte nicht kleiner als 0,2 mm sein, jedoch auch nicht wesentlich größer. Die Schneidleisten sind verschiebbar angebracht.
- Sollten die Wendeschneidplatten abgenutzt sein, so können sie einmal gedreht werden. Die Schneidleisten müssen bei Abnutzung ersetzt werden.
- Von Zeit zu Zeit jedoch, immer wenn sich Mahlgut hinter dem Rotor festgeklemmt hat, sollte dieser zur Reinigung ausgebaut werden (s. Betriebsanleitung).



**PROBENVORBEREITUNGSMETHODEN  
PFLANZEN**



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen mit dem Achatmörser	MBP4.1	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 01.06.2004

## MAHLEN MIT DEM ACHATMÖRSER

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	B1.3.1
HFA-Code	B2;-3;-3;-3;-3;-3;-3;6;3;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**

Mörser (Reibschale) mit Pistill aus Achat

Pinsel (ohne Metallteile), Plastiktrichter

50 ml PE-Weithalsflaschen

Staubabsaugung




Pressluftversorgung

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

M  
B  
P

### **Wichtiger Hinweis:**

	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Achatmörser nur in den Staubabsaugungskabinen durch Ausblasen reinigen!
	Achatmörser sind für die Vermahlung von Proben, an denen Schwermetalle gemessen werden sollen, geeignet

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen mit dem Achatmörser	MBP4.1	2

**Durchführung:**

- Pflanzenproben bei denen sehr wenig Material vorhanden ist in die Reibschale geben, und mit dem Pistill aus Achat zerkleinern bis ein feines Pulver entstanden ist.
- Das Pulver mittels des Plastiktrichters und des Pinsels in eine 50 ml PE-Weithalsflasche füllen.
- Reibschale und Pistill durch Ausblasen mit Pressluft in der Staubabsaugungskabine reinigen. Gegebenen Falls anhaftende Bestandteile von Proben durch Waschen mit warmem Wasser und Ausspülen mit demineralisiertem Wasser entfernen. Die Reibschale und den Pistill mit Zellstoff vollständig trocken reiben.
- Nach Beendigung der Arbeit alle Arbeitsmaterialien gut reinigen und unter Verschluss lagern.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 01.11.2010

## MAHLEN MIT DER PLANETEN-MIKROMÜHLE PULVERISETTE 7

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	B1.3.1
HFA-Code	B2;-3;-3;-3;-3;-3;-3;3;3;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**




Planeten-Mikromühle Pulverisette 7, Fa. Fritsch  
 Zirkonoxidbecher 80 ml für Pulverisette 7, Fa. Fritsch  
 Zirkonoxidkugeln 20 mm Ø  
 Pinsel (ohne Metallteile), Plastiktrichter  
 50 ml PE-Weithalsflaschen  
 Staubabsaugung  
 Pressluftversorgung

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

M  
B  
P

### **Wichtiger Hinweis:**

	Mühle nur in den Staubabsaugungskabinen betreiben!
	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Zirkonoxid-Mahlbecher und Mahlkugeln sind für die Vermahlung von Proben, an denen Schwermetalle gemessen werden sollen, geeignet

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	2

### Durchführung:

- Die Mühle am Hauptschalter einschalten. Nach dem Einschalten sollte das Display kurz aufleuchten, die Mahlstation 1 in die Ladestation gefahren werden und sich der Deckel der Mühle öffnen.
- Anschließend die Mahlposition 2 anwählen. Prüfen, ob beide Mahlpositionen leer sind.
- Durch Drücken der <-Taste gelangt man in die Bedienebene, auf der man die Möglichkeit hat, das Gerät zu Starten oder zu Stoppen, den Deckel zu Öffnen oder zu Schließen, oder im *Menue* die Einstellungen zu ändern.
- Menü: unter Parameter kann die Mahldauer (Zeit = 2 min für Pflanzenproben) und die Mahlgeschwindigkeit (Drehzahl = 700 für Pflanzenproben) eingestellt werden. Durch Drücken der <-Taste gelangt man ins Hauptmenü zurück. Sollte die gemahlene Probe noch Fasern enthalten, d.h. es liegt kein homogenes feines Pulver vor, so muß die Mahlzeit verlängert werden.
- Für Holzproben (Späne) ist die Mühle nicht geeignet.
- Die 5 Mahlkugeln mit 20 cm Ø in den Becher geben. Auf die Kugeln möglichst soviel Probematerial geben, das die Kugeln gut bedeckt sind. Es können zwischen 10 und 30 ml Probe gemahlen werden.
- Die Becher mit den Deckeln verschließen, dabei darauf achten, dass sich die Kerbe des Dichtungsringes in der Nähe eines Verschlussakens befindet. Zunächst die zwei Verschlussaken nach innen drücken, den Deckel auf den Becher aufsetzen, und die Haken loslassen. Den Deckel solange Drehen bis die Nasen der Haken in die Vertiefung des Becherrands einrasten. Der Becher ist korrekt verschlossen, wenn die Haken senkrecht stehen und sich mittig in den Vertiefungen befinden.
- Dann den Griff (mittiger Knopf) und die Anpresshülse (Messing) fest drehen. Darauf achten, dass sich in den Gewinden keine Partikel befinden
- Anschließend Position 1 bzw. 2 anwählen, die Klemmspanne nach oben stellen, die Becher in die Halterungen stellen und durch Drehen einrasten lassen. Der Becher sinkt dadurch einige Millimeter ab. Dann den Verriegelungsknopf drücken, wodurch der Mahlbecher weiter absinkt. Durch senkrechten Druck auf den Mahlbechergriff diesen verriegeln. Der Mahlbecher ist richtig verriegelt, wenn sich der Verriegelungsknopf wieder in seiner Ausgangsposition befindet. Die Klemmspanne nach unten umlegen.
- Nach Drücken der *Start*-Taste muss die Kugelgröße eingegeben werden. Je nach Kugelgröße wird die Drehzahl begrenzt, um eine Zerstörung der Mahlgarnitur oder Mühle zu vermeiden (z.B. 20 mm Ø, max. 700 U/min)
- Danach wird der Deckel geschlossen, und der Sicherheitscheck gestartet. Es wird geprüft, ob die Deckel richtig geschlossen sind, welche Becher sich in der Mühle befinden, und ob diese korrekt eingesetzt sind. Erst wenn diese drei Prüfungen erfolgreich waren setzt sich die Mühle in Bewegung.
- Durch Betätigen der *Stopp*-Taste kann die Mühle jederzeit gestoppt werden. Ansonsten schaltet sie sich nach Ablauf der gewählten Laufzeit selbsttätig ab.
- Erst nach Beendigung der Mahlzeit, und nach vollständigem Stillstand der Mahlbecher, fährt die Mühle in Position 1, und der Deckel öffnet sich automatisch.
- Die Klemmspanne nach oben drücken. Durch anschließendes Drücken des Verriegelungsknopfes springt der Becher einige Millimeter nach oben, und kann entnommen werden. Danach Position 2 anwählen und den zweiten Becher entnehmen.
- Den Deckel öffnen und kontrollieren ob die Probe vollständig zerkleinert wurde, d.h. ausschließlich ein feines Pulver vorliegt.
- Das Pulver mittels des Plastiktrichters und des Pinsels in eine 50 ml PE-Weithalsflasche füllen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen in der Planeten-Mikromühle	MBP6.1	3

- Den Becher und die Kugel durch Ausblasen mit Pressluft in der Staubabsaugungskabine reinigen. Gegebenen Falls anhaftende Bestandteile von Proben durch Waschen mit warmem Wasser und Ausspülen mit demineralisiertem Wasser entfernen. Den Becher und die Kugel mit Zellstoff oder Druckluft vollständig trocknen. Die Becher dürfen gegebenen Falls im Ultraschallbad gereinigt werden.
- Nach Beendigung der Arbeit alle Arbeitsmaterialien gut reinigen.

### Gerätewartung/Hinweise:

- Die Zerkleinerung der Proben erfolgt durch gleich- und gegengerichtete Zentrifugalkräfte, die durch die entgegengesetzte Drehrichtung der Mahlbecher um ihre eigene Achse, und die des Drehtellers auf dem sich die Mahlbecher befinden, entstehen.
- Insbesondere bei unbekanntem Mahlgut kontrollieren, dass die Mahlgarnitur nicht heißer als 40 °C wird. Gegebenen Falls längere Betriebspausen einlegen.
- Das Gerät im Betrieb nie unbeaufsichtigt lassen, da es bei bestimmten Betriebszuständen an zu wandern fangen kann.
- Bei Unwucht, starker Erwärmung und blockiertem Antrieb schaltet das Gerät automatisch ab. Es erscheint: *Bitte Unwucht prüfen.*
- Bei Überlastung oder leichten Unwuchten wird die Drehzahl automatisch herunter geregelt.
- Die Mahlbecher deshalb möglichst gleichmäßig befüllen um Unwuchten zu vermeiden
- Darauf achten, dass die Lüftungsschlitze nicht abgedeckt sind.
- Die Mahlraumabdeckung kann nur elektrisch und nicht mechanisch geöffnet werden.
- Die Mühle nur nach dem Ausschalten des Hauptschalters mit einem feuchten Tuch abwischen.
- Den Dichtungsring bei jedem Mahlvorgang auf Beschädigung kontrollieren, und gegebenen Falls erneuern.
- Die Dichtungen im Deckel des Bechers öffnen bei einem bestimmten Überdruck und lassen diesen definiert ab. Deshalb dürfen nur Originaldichtungen verwendet werden.
- Die Mahlbecher nie gewaltsam öffnen.
- Bei Unterschreiten der minimalen Probenmenge muss mit einem hohem Abrieb gerechnet werden.
- Die Mahlbecher mit Kugeln nie ohne Probenmaterial betreiben, weil dadurch Mahlbecher und Kugeln beschädigt werden können.
- Insbesondere durch mineralische Bestandteile der Proben kann es zu einer Beschädigung der Gewinde des Deckels kommen. Deshalb sollten die Gewinde täglich, nach Beendigung der Arbeit, durch Herausdrehen der Schrauben mit einer Messingbürste gereinigt werden.
- Die Schraube nach ca. 10 Durchgängen (spätestens jedoch nach einer Stunde) heraus drehen und das Gewinde der Schraube und des Deckels mit der Messingbürste reinigen. Sollte sich die Schraube nach dieser Reinigung nicht leicht drehen lassen, so muss das Gewinde der Schraube und das Gewinde im Deckel des Mahlbechers mit einem Gewindeschneider nach geschnitten werden.
- Die sich in der Mitte des Deckels befindende Schraube, in der sich ein Mikrochip befindet, auf keinen Fall im Ultraschallbad reinigen.
- Einmal jährlich den Mahlraumdeckel abschrauben, und die Mühle von innen reinigen (s. Originalbedienungsanleitung).

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze</b>	<b>Mahlen in der Planeten-Mikromühle</b>	<b>MBP6.1</b>	<b>4</b>



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze(SM)	Vorzerkleinern/ Schneidmühle	MP1.2	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 01.01.2005

## VORZERKLEINERN/SCHNEIDMÜHLE

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	B1.3.1
HFA-Code	B2;-3;-3;1;2;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**

Schneidmühle Typ SM 2000 mit Scheiben-Rotor aus schwermetallfreiem Stahl (St 52), Wendeschneidplatten aus Wolframcarbid und Schneidleisten aus schwermetallfreiem Stahl (1.1740), Version 695/835 min<sup>-1</sup>, Fa. Retsch

Bodensiebe aus St1303 für schwermetallfreie Zerkleinerung, Quadratlochung 4 mm




Industriestaubsauger

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

M  
P

### **Wichtiger Hinweis:**

	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Die Mühle niemals ohne Einfülltrichter betreiben!
	Mahlgut nur bei laufender Mühle einfüllen!

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze(SM)	Vorzerkleinern/ Schneidmühle	MP1.2	2

### **Durchführung:**

- Zunächst den Hauptschalter rechts am Gerät anschalten. Das Gerät kann erst geöffnet werden, wenn es mit Strom versorgt wird.
- Anschließend das Gerät durch Drücken der Türtaste und durch Herausziehen und Drehen des Knopfes im Gegenuhrzeigersinn öffnen. Der Einfüllschacht kann dann durch Kippen nach links geöffnet werden. Den Rotorraum säubern und das 4 mm Sieb einlegen.
- Den Auffangbehälter unter das Gerät spannen und den Einfüllschacht zurückkippen. Die Tür des Rotorraumes mit Nachdruck schließen und den Zentralverschluss durch Drehen im Uhrzeigersinn verriegeln.
- Gerät durch Drücken der Starttaste in Betrieb nehmen.
- Wenn der Rotor seine Endgeschwindigkeit erreicht hat das Mahlgut einfüllen.
- Nach Beendigung des Mahlvorgangs die Verriegelung durch Herausziehen und Drehen des Knopfes im Gegenuhrzeigersinn öffnen und den Schacht nach links kippen. Die Probe aus dem Auffangbehälter entnehmen. Das Sieb entnehmen und die ganze Mühle, den Behälter und den Einfüllschacht mit dem Staubsauger aussaugen. Erst dann die Mühle mit Pressluft ausblasen. Dabei darauf achten, dass am Rotor festhängende Teile entfernt werden.

### **Gerätewartung:**

Hin und wieder den Spalt zwischen Schneidleisten und Wendeschneidplatten prüfen. Dieser sollte nicht kleiner als 0,2 mm sein, jedoch auch nicht wesentlich größer. Die Schneidleisten sind verschiebbar angebracht. Sollten die Wendeschneidplatten abgenutzt sein, so können sie einmal gedreht werden. Die Schneidleisten müssen bei Abnutzung ersetzt werden.

Von Zeit zu Zeit jedoch, immer wenn sich Mahlgut hinter dem Rotor festgeklemmt hat, sollte dieser zur Reinigung ausgebaut werden (s. Betriebsanweisung).

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen mit der Rotor-Schnellmühle	MP2.3	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 15.01.2011

## MAHLEN MIT DER ROTOR-SCHNELLMÜHLE (ZENTRIFUGALMÜHLE) PULVERISETTE 14

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	B1.3.1
HFA-Code	B2;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;5;1;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**

Rotor-Schnellmühle Pulverisette 14, Fa. Fritsch  
Rundsieb aus rostfreiem Stahl, 0,2 mm Trapezlochung  
Schlagrotor mit 12 Rippen aus rostfreiem Stahl  
Pinsel, Plastiktrichter  
50 ml PE-Weithalsflaschen  
Staubabsaugung  
Staubsauger  
Pressluftversorgung

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

M  
B  
P

### **Wichtiger Hinweis:**



Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!



Mühle nur in den Staubabsaugungskabinen betreiben!



Mahlgut nur bei laufender Mühle einfüllen, dabei darauf achten, dass die Mühle nicht überhitzt (Zeiger nie im roten Bereich)!

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen mit der Rotor-Schnellmühle	MP2.3	2

### Durchführung:

- Die Mühle am Hauptschalter an der Rückseite des Gerätes einschalten. Nach dem Einschalten sollten die Anzeigen leuchten. Die Verriegelung öffnet sich erst nach kurzer zeitlicher Verzögerung.
- Die Haube durch Ziehen der vorderen Verschlusslasche nach vorne öffnen.
- Den Deckel des Mahlgefäßes abnehmen und den Rotor, das Sieb, die Auffangschale und die Labyrinthscheibe entnehmen, falls nicht sichergestellt ist, das die Mühle sauber ist.
- Die Mühle und die Mahlgarnitur mit Pressluft in der Absaugkabine gut ausblasen.
- Danach die Mühle in umgekehrter Richtung wieder zusammenbauen:  
Die Labyrinthscheibe, die durch einen O-Ring gehalten wird, so fest andrücken, bis sie plan auf dem Motorflansch aufliegt. Dann den Rotor einsetzen, bis er einrastet. Dabei darauf achten, dass er nicht verkanntet wird. Der Rotor muss sich leicht einsetzen lassen, und nach dem Einsetzen leicht drehen lassen. Dann die Auffangschale und den Siebring einsetzen. Dabei darauf achten, dass der Pfeil auf dem Siebring nach oben zeigt. Zeigt der Pfeil nach unten, erhält man einen höheren Feinanteil. Die Mühle erhitzt sich dann jedoch stärker und kann u.U. sehr heiß, d.h. heißer als 60 °C werden
- Die Kassette mit dem Deckel verschließen. Darauf achten das die Deckeldichtung korrekt eingesetzt ist.
- Dann den Deckel des Geräts schließen und mit der Spannvorrichtung spannen, bis diese hörbar einrastet. Ist das Gerät nicht richtig zusammen gebaut und verschlossen, so kann es nicht in Betrieb gesetzt werden.
- Anschließend die gewünschte Drehzahl (18 x 1000) mit den + und – Tasten wählen und die Mühle durch Drücken der Start-Taste in Bewegung setzen.
- Nach Erreichen der Endgeschwindigkeit, das Probenmaterial vorsichtig in den Einfülltrichter geben. Auf keinen Fall soviel Mahlgut aufgeben, dass die load- oder temperature-Lampe leuchtet. Im ersteren Fall ist der Motor überlastet, im zweiten Fall ist die Mühle stark überhitzt.  
Achtung! Das Mahlgut darf auf keinen Fall heißer als 60 °C werden.
- Nach und nach maximal 150 ml Mahlgut aufgeben (es sollten maximal 50 ml gemahlene Material entstehen). Nachdem die Betriebsgeräusche der Mühle, das Ende des Mahlvorgangs anzeigen, die Mühle durch Betätigen der *Stop*-Taste anhalten.
- Die Mühle nach vollständigem Stillstand öffnen.
- Das Pulver von Sieb und Deckel in die Auffangschale pinseln und mittels des Plastiktrichters und des Pinsels in eine 50 ml PE-Weithalsflasche füllen.
- Das Sieb, den Rotor und die Auffangschale durch Ausblasen mit Pressluft in der Staubabsaugungskabine reinigen. Gegebenen Falls anhaftende Bestandteile von Proben durch Waschen mit warmem Wasser und Ausspülen mit demineralisiertem Wasser entfernen, oder Rotor und Siebe im Ultraschallbad reinigen. Alle Bestandteile der Mühle mit Pressluft vollständig trocken blasen. Der Rotor muss nur dann entnommen werden, wenn die Labyrinthscheibe mit Probenmaterial verschmutzt ist.
- Nach Beendigung der Arbeit alle Arbeitsmaterialien gut reinigen, d.h. dass die Labyrinthscheibe und der Rotor entnommen werden müssen, um sie gründlich zu reinigen. Die Mühle mit dem Staubsauger unter der Labyrinthscheibe etc. absaugen.

### Gerätewartung/Hinweise:

- Die Mühle dient zur Zerkleinerung von Blättern, Nadeln, sowie allen anderen Pflanzenteilen vergleichbarer Größe (<10mm). Größere Pflanzenteile müssen mit der Schneidmühle (Schredder, MP1.2) vorzerkleinert werden.
- Sehr harte Pflanzenteile wie z.B. die Kapseln der Bucheckern oder fetthaltige Früchte lassen sich besser mit einer Planetenmühle (Kugelmühle, MBP1.1+2.1) zerkleinern.
- Aufgabegröße maximal 1 cm, Aufgabemenge maximal 200 ml

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze</b>	<b>Mahlen mit der Rotor-Schnellmühle</b>	<b>MP2.3</b>	<b>3</b>

- Insbesondere bei unbekanntem Mahlgut kontrollieren, dass die Mahlgarnitur nicht heißer als 60 °C wird. Gegebenen Falls längere Betriebspausen einlegen.
- Bei Überlastung schaltet sich die Mühle automatisch ab, und kann erst 10 s nach Beseitigung der Störung wieder eingeschaltet werden.
- Sollte die Mühle heißer als gewöhnlich werden, oder die Probe nicht zu einem feinen Pulver vermahlen werden, d.h. es befinden sich faserige Bestandteile in der Probe, so muss geprüft werden, ob das Sieb u.U. abgenutzt ist. Ist dies der Fall, das Ringsieb austauschen.
- Darauf achten, dass die Lüftungsschlitze nicht abgedeckt sind.
- Die Mahlraumabdeckung kann nur elektrisch, und nicht mechanisch, geöffnet werden. Nach einem Stromausfall läuft die Mühle nicht wieder automatisch an, sondern muss erneut gestartet werden.
- Ist das Mahlgut <8 mm, so können die Betriebsgeräusche, durch das Einsetzen eines zusätzlichen Innentrichters in den Einfüllstutzen, reduziert werden.
- Die Mühle nie ohne Rotor, Siebring und Auffanggefäß betreiben.
- Die Mühle nur nach dem Ausschalten des Hauptschalters mit einem feuchten Tuch abwischen.
- An der Rückseite des Gerätes befindet sich eine Filtermatte deren Reinigung für das Gerät lebenswichtig ist. Diese hierzu entnehmen, waschen, trocknen und wieder einsetzen, oder durch eine neue Matte ersetzen.
- Von Zeit zu Zeit einen Anlauftest bei geöffneter Haube durchführen. Das Gerät darf auf keinen Fall anlaufen!

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze</b>	<b>Mahlen mit der Rotor-Schnellmühle</b>	<b>MP2.3</b>	<b>4</b>

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze(SM)	Mahlen mit der Rotor-Schnellmühle	MP3.3	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 15.01.2011

## MAHLEN MIT DER ROTOR-SCHNELLMÜHLE (ZENTRIFUGALMÜHLE) PULVERISETTE 14

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	B1.3.1
HFA-Code	B2;-3;-3;-3;-3;-3;-3;5;6;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:





Rotor-Schnellmühle Pulverisette 14, Fa. Fritsch  
Rundsieb aus Reintitan, 0,2 mm Trapezlochung, mit Verstärkungsringen  
Schlagrotor mit 12 Rippen aus Reintitan  
Pinsel (ohne Metallteile), Plastiktrichter  
50 ml PE-Weithalsflaschen  
Staubabsaugung  
Staubsauger  
Pressluftversorgung

Chemikalien: ---

Lösungen: ---

M  
B  
P

### Wichtiger Hinweis:

	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Mühle nur in den Staubabsaugungskabinen betreiben!
	Titanrotoren und -siebe nur für das Mahlen von Proben an denen Schwermetalle gemessen werden sollen verwenden, da Titan weicher als Stahl ist, und sich deshalb sehr schnell abnutzt!
	Mahlgut nur bei laufender Mühle einfüllen, dabei darauf achten, dass die Mühle nicht überhitzt (Zeiger nie im roten Bereich)!

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze(SM)	Mahlen mit der Rotor-Schnellmühle	MP3.3	2

### Durchführung:

- Die Mühle am Hauptschalter an der Rückseite des Gerätes einschalten. Nach dem Einschalten sollten die Anzeigen leuchten. Die Verriegelung öffnet sich erst nach kurzer zeitlicher Verzögerung.
- Die Haube durch Ziehen der vorderen Verschlusslasche nach vorne öffnen.
- Den Deckel des Mahlgefäßes abnehmen und den Reintitanrotor, das Titansieb, die Auffangschale und die Labyrinthscheibe entnehmen, falls nicht sichergestellt ist, das die Mühle sauber ist.
- Die Mühle und die Mahlgarnitur mit Pressluft in der Absaugkabine gut ausblasen.
- Danach die Mühle in umgekehrter Richtung wieder zusammenbauen:  
Die Labyrinthscheibe, die durch einen O-Ring gehalten wird, so fest andrücken, bis sie plan auf dem Motorflansch aufliegt. Dann den Rotor einsetzen, bis er einrastet. Dabei darauf achten, dass er nicht verkanntet wird. Der Rotor muss sich leicht einsetzen lassen, und nach dem Einsetzen leicht drehen lassen. Dann die Auffangschale und den Siebring einsetzen. Dabei darauf achten, dass der Pfeil auf dem Siebring nach oben zeigt. Zeigt der Pfeil nach unten, erhält man einen höheren Feinanteil. Die Mühle erhitzt sich dann jedoch stärker und kann u.U. heißer als 60 °C werden.
- Die Kassette mit dem Deckel verschließen.
- Dann den Deckel des Geräts schließen und mit der Spannvorrichtung spannen, bis diese hörbar einrastet. Ist das Gerät nicht richtig zusammen gebaut und verschlossen, so kann es nicht in Betrieb gesetzt werden.
- Anschließend die gewünschte Drehzahl (18 x 10000) mit den + und – Tasten wählen und die Mühle durch Drücken der Start-Taste in Bewegung setzen.
- Nach Erreichen der Endgeschwindigkeit, das Probenmaterial vorsichtig in den Einfülltrichter geben. Auf keinen Fall soviel Mahlgut aufgeben, dass die load- oder temperature-Lampe leuchtet. Im ersten Fall ist der Motor überlastet, im zweiten Fall ist die Mühle stark überhitzt.
- Achtung! Das Mahlgut darf auf keinen Fall heißer als 60 °C werden.
- Nach und nach maximal 150 ml Mahlgut aufgeben. Nachdem die Betriebsgeräusche der Mühle, das Ende des Mahlvorgangs anzeigen, die Mühle durch Betätigen der *Stop*-Taste anhalten.
- Die Mühle nach vollständigem Stillstand öffnen.
- Das Pulver von Sieb und Deckel in die Auffangschale pinseln und mittels des Plastiktrichters und des Pinsels in eine 50 ml PE-Weithalsflasche füllen.
- Das Sieb, den Rotor und die Auffangschale durch Ausblasen mit Pressluft in der Staubabsaugungskabine reinigen. Gegebenen Falls anhaftende Bestandteile von Proben durch Waschen mit warmem Wasser und Ausspülen mit demineralisiertem Wasser entfernen, oder Rotor und Siebe im Ultraschallbad reinigen. Alle Bestandteile der Mühle mit Pressluft vollständig trocken blasen. Der Rotor muss nur dann entnommen werden, wenn die Labyrinthscheibe mit Probenmaterial verschmutzt ist.
- Nach Beendigung der Arbeit alle Arbeitsmaterialien gut reinigen, d.h. dass die Labyrinthscheibe und der Rotor entnommen werden müssen, um sie gründlich zu reinigen. Die Mühle mit dem Staubsauger unter der Labyrinthscheibe etc. absaugen.

M  
B  
P

### Gerätewartung/Hinweise:

- Die Mühle dient zur Zerkleinerung von Blättern, Nadeln, sowie allen anderen Pflanzenteilen vergleichbarer Größe (<10mm). Größere Pflanzenteile müssen mit der Schneidmühle (Schredder, MP1.2) vorzerkleinert werden.
- Sehr harte Pflanzenteile wie z.B. die Kapseln der Bucheckern oder fetthaltige Früchte lassen sich besser mit einer Planetenmühle (Kugelmühle, MBP1.1+2.1) zerkleinern.
- Aufgabegröße maximal 1 cm, Aufgabemenge maximal 200 ml
- Insbesondere bei unbekanntem Mahlgut kontrollieren, dass die Mahlgarnitur nicht heißer als 60 °C wird. Gegebenen Falls längere Betriebspausen einlegen.



<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze(SM)</b>	<b>Mahlen mit der Rotor-Schnellmühle</b>	<b>MP3.3</b>	<b>3</b>

- Bei Überlastung schaltet sich die Mühle automatisch ab, und kann erst 10 s nach Beseitigung der Störung wieder eingeschaltet werden.
- Sollte die Mühle heißer als gewöhnlich werden, oder die Probe nicht zu einem feinen Pulver vermahlen werden, d.h. es befinden sich faserige Bestandteile in der Probe, so muss geprüft werden, ob das Sieb u.U. abgenutzt ist. Ist dies der Fall, das Ringsieb austauschen.
- Darauf achten, dass die Lüftungsschlitze nicht abgedeckt sind.
- Die Mahlraumabdeckung kann nur elektrisch, und nicht mechanisch, geöffnet werden. Nach einem Stromausfall läuft die Mühle nicht wieder automatisch an, sondern muss erneut gestartet werden.
- Beim Mahlen von Proben an denen Schwermetalle analysiert werden sollen, nie den zusätzlichen Innentrichter in den Einfüllstutzen einsetzen.
- Die Mühle nie ohne Rotor, Siebring und Auffanggefäß betreiben.
- Die Mühle nur nach dem Ausschalten des Hauptschalters mit einem feuchten Tuch abwischen.
- An der Rückseite des Gerätes befindet sich eine Filtermatte deren Reinigung für das Gerät lebenswichtig ist. Diese hierzu entnehmen, waschen, trocknen und wieder einsetzen, oder durch eine neue Matte ersetzen.
- Von Zeit zu Zeit einen Anlauftest bei geöffneter Haube durchführen. Das Gerät darf auf keinen Fall anlaufen!

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze(SM)</b>	<b>Mahlen mit der Rotor-Schnellmühle</b>	<b>MP3.3</b>	<b>4</b>

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen in der Zentrifugalmühle	MP5.1	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 01.11.2010

## MAHLEN IN DER ZENTRIFUGALMÜHLE

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11464
HFA	B1.3.1
HFA-Code	B2;-3;-3;-3;-3;-3;-3;5;1;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**







Ultra-Zentrifugalmühle, Typ ZM100 Fa. Retsch  
Rundsiebe aus Stahl 0,2 mm Lochung, Abstandssieb!  
Rotor aus Stahl  
Pinsel  
Plastiktrichter  
Ultraschallbad  
Staubabsaugung  
Pressluftversorgung

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

M  
P

### **Wichtiger Hinweis:**

	Gehörschutz, Atemschutz und Schutzkleidung tragen!
	Mühle nur in den Staubabsaugungskabinen betreiben!
	Große oder harte Probenteile mit 4 mm Sieb (MP4.1) oder Kugelmühle (ZrO <sub>2</sub> , MBP2.1) vorzerkleinern!
	Das 0,2 mm Abstandssieb sollte nur bei Proben verwendet werden, bei denen das normale 0,2 mm Sieb zu heiß (>60 °C) wird, da das Mahlergebnis nicht so gut ist!
	Mahlgut nur bei laufender Mühle einfüllen, dabei darauf achten, dass die Mühle nicht überhitzt (load-control-Anzeige maximal im gelben, nie im roten Bereich)!
	Mühle kann nur bei völligem Stillstand geöffnet werden!

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze	Mahlen in der Zentrifugalmühle	MP5.1	2

### Durchführung:

- Den Hauptschalter vorne links einschalten und die Selbstprüfung des Gerätes abwarten. Nach Beendigung der Prüfung leuchtet die functions-Anzeige grün.
- Anschließend kann der Deckel der Mühle geöffnet werden. Das Öffnen der Mühle ist nur möglich, wenn die Mühle vollkommen still steht und eingeschaltet ist. Nach dem Öffnen des Deckels können die Mahlwerkzeuge eingesetzt werden:
  1. Zuerst den Stahlrotor in die Mühle einsetzen. Der Rotor wird mit den zwei Nuten unten auf die Stifte in der Mühle aufgesteckt. Er braucht nicht festgeschraubt zu werden.
  2. Anschließend wird die Edelstahlauffangwanne (Kassette) eingesetzt.
  3. Das Abstandssieb aus Stahl (0,2 mm) wird danach auf den Rotor aufgesteckt und die Kassette mit dem Edelstahldeckel verschlossen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Pfeilrichtung auf dem Sieb mit der Pfeilrichtung auf der Mühle übereinstimmt.
  4. Zum Schluss den Deckel der Mühle schließen und verriegeln.
- Die Drehzahl auf 14000 U/Min. einstellen.
- Die Mühle dann durch Drücken der START-Taste in Betrieb setzen
- Nach Erreichen der Endgeschwindigkeit des Rotors pendelt sich die load-control-Anzeige auf die Position 2 ein. Erst dann kann die Probe langsam in den Einfülltrichter gegeben werden. Beim Einfüllen der Probe ständig die load-control-Anzeige beobachten. Diese darf maximal im gelben Bereich, nie im roten Bereich sein, da die Mühle und damit das Mahlgut sonst überhitzt. Durch Überhitzung des Mahlgutes kann es zu Stickstoffverlusten in der Probe kommen. Große Probenteile vor der Vermahlung vorzerkleinern (s. Hinweise).
- Nach Beendigung des Mahlvorganges (leiseres, gleichmäßiges Laufgeräusch der Mühle) die Mühle durch Drücken der STOP-Taste zum Stillstand bringen. Beim Ausschalten der Mühle am Hauptschalter wird die Mühle nicht gebremst und kommt wesentlich langsamer zum Stillstand. Der Deckel der Mühle kann außerdem nicht geöffnet werden, wenn die Mühle am Hauptschalter ausgeschaltet wurde.
- Nach völligem Stillstand der Mühle den Deckel öffnen, und die Probe mit einem Pinsel vom Sieb und Deckel in die Auffangschale bürsten. Die Probe in 50 ml Weithals-polyethylenflaschen abfüllen.
- Deckel, Auffangschale, Sieb, Rotor und gegebenen Falls die Labyrinthscheibe mit Pressluft ausblasen. Sollten Probenreste wie z.B. Harz am Sieb oder Rotor kleben, diese mit heißem Wasser, Aceton oder im Ultraschallbad reinigen.
- Nach Beendigung der Arbeit die Mühle vollständig auseinanderbauen und die Rotorwelle bei Bedarf mit Aceton reinigen. Probenteile, die sich unter dem Rotor befinden, können die Welle der Mühle beschädigen. Nach der Reinigung die Rotorwelle hin und wieder mit Maschinenfett leicht einfetten.

**M  
P**

### Gerätewartung:

- Unter der Mühle befindet sich ein runder Filter aus weißem Fließ. Dieser muss hin und wieder kontrolliert werden, und falls er sich mit Staub zugesetzt hat ausgewechselt werden.
- Halbjährlich sollte wie folgt geprüft werden, ob die Mühle richtig bremst: Die Geschwindigkeit auf 18000 U/Min. stellen. Die Mühle durch Drücken der START-Taste starten. Nach Erreichen der Maximalgeschwindigkeit die Mühle durch Drücken der STOP-Taste stoppen. Die Zeit zwischen Drücken der STOP-Taste und völligem Stillstand der Mühle mit einer Stoppuhr messen. Sie sollte 7 s nicht überschreiten

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.2	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.12.2000

## TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Grob-sortierung)

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.2	2

### Durchführung:

#### **I. Trocknen der Streuproben:**

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### **II. Sortieren der Proben**

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse. Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile die nicht zum Streufall gehören werden aussortiert und verworfen. Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden in 2 Fraktionen sortiert:

##### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 5-12:

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10N (MengeFein): alles außer Grobstreu (9N)

##### 2. Laubbaumstandorte Sammler 5-12:

Feinfraktion 9L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10L (MengeFein): alles außer Grobstreu (9L)

Die Einzelfraktionen werden wie die Originalprobe beschriftet und in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

#### **III. Mischen der Proben für die Analyse**

1. Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (5-12) ermittelt.
2. Die Fraktionen 9N, 10N einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.
3. Die Fraktionen 9L, 10L einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
5-8, 9-12	9 N, 10 N	X	
5-8, 9-12	9 L, 10 L	X	

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.2	3

Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
Dezember – November	Dezember – November

#### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Niedersachsen-Flächen stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt einmal monatlich (in den Laubbaumbeständen von September bis November 14- tägig).

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt.

In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenahme „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Ende Februar (März) – Juni – September - November gereinigt.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.3	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.12.2002

## TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Grob-sortierung)

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.3	2

### Durchführung:

#### **I. Trocknen der Streuproben:**

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### **II. Sortieren der Proben**

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse. Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile die nicht zum Streufall gehören werden aussortiert und verworfen. Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden in 2 Fraktionen sortiert:

##### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 5-12:

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10N (MengeFein): alles außer Grobstreu (9N)

##### 2. Laubbaumstandorte Sammler 5-12

Feinfraktion 9L (MengeGrob) : Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10L (MengeFein): alles außer Grobstreu (9L)

Die Einzelfraktionen werden wie die Originalprobe beschriftet und in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

#### **III. Mischen der Proben für die Analyse**

4. Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (5-12) ermittelt.
5. Die Fraktionen 9 N, 10 N einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.
6. Die Fraktionen 9 L, 10 L einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.

Die Jahresmischproben für das Streujahr 2003 beinhalten die Grob- bzw. Feinstreu des Zeitraums Dezember 2002 bis Februar 2004, da das Streujahr ab diesem Zeitpunkt nicht mehr Ende November, sondern erst im darauf folgenden Jahr Ende Februar endet. Neuer Zeitraum ab 2004, 1.3. des Streujahres bis 28.2. des folgenden Jahres.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.3	3

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
5-8, 9-12	9 N, 10 N	X	
5-8, 9-12	9 L, 10 L	X	

Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
Dezember – Februar	Dezember – Februar

#### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Niedersachsen-Flächen stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt einmal monatlich (in den Laubbaumbeständen von September bis November 14- tällig).

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt.

In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenahme „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Ende Februar( März) –Juni- September- November gereinigt

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.4	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.03.2004

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Grob-sortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.4	2

### Durchführung:

#### **I. Trocknen der Streuproben:**

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### **II. Sortieren der Proben**

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse. Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile die nicht zum Streufall gehören werden aussortiert und verworfen. Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden in 2 Fraktionen sortiert:

##### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 5-12:

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinunfraktion 10N (MengeFein): alles außer Grobstreu (9N)

##### 2. Laubbaumstandorte Sammler 5-12:

Feinfraktion 9L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10L (MengeFein): alles außer Grobstreu (9L)

Die Einzelfraktionen werden wie die Originalprobe beschriftet und in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

#### **III. Mischen der Proben für die Analyse**

3. Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (5-12) ermittelt.
4. Die Fraktionen 9N, 10N einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.
5. Die Fraktionen 9L, 10L einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.

Die Jahresmischproben ab dem Streujahr 2004 beinhalten die Grob- bzw. Feinstreu des Zeitraums März des Streujahres bis Februar des folgenden Jahres, da das Streujahr ab diesem Zeitpunkt nicht mehr Ende November, sondern erst im darauf folgenden Jahr Ende Februar endet. Neuer Zeitraum 1.3. des Streujahres bis 28.2. des folgenden Jahres.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.4	3

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
5-8, 9-12	9 N, 10 N	X	
5-8, 9-12	9 L, 10 L	X	

Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
März – Februar	März – Februar

#### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Niedersachsen-Flächen stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt einmal monatlich (in den Laubbaumbeständen von September bis November 14- tägig).

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt.

In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenahme „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Ende Februar (März) – Juni – September - November gereinigt



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.5	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.03.2006

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Grob-sortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.5	2

### Durchführung:

#### **I. Trocknen der Streuproben:**

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### **II. Sortieren der Proben**

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse. Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile die nicht zum Streufall gehören werden aussortiert und verworfen. Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden in 2 Fraktionen sortiert:

#### **Niedersachsen:**

1. Nadelbaumstandorte Sammler 5-12 :

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10N (MengeFein): alles außer Grobstreu (9N)

2. Laubbaumstandorte Sammler 5-12

Feinfraktion 9L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10L (MengeFein): alles außer Grobstreu (9L)

#### **Sachsen- Anhalt:**

Keine Einzeldaten der Feinfraktionen pro Sammler (1 – 9 als Gesamtprobe)

1. Nadelbaumstandorte Sammler 1-9:

Feinfraktion 9 N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10 N (MengeFein): alles außer Grobstreu (9N)

Die Einzelfraktionen werden wie die Originalprobe beschriftet, und in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

#### **III. Mischen der Proben für die Analyse**

1. Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (5-12 NI sowie 1-9 ST) ermittelt.
2. Die Fraktionen 9N, 10N einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.
3. Die Fraktionen 9L, 10L einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
<b>Pflanze (Streu)</b>	<b>Trocknen/Sortieren v. Streuproben</b>	<b>T6.5</b>	<b>3</b>

4. Sachsen-Anhalt: Die Fraktionen 9N, 10N der Sammler 1-9 werden zu 2 Jahresproben gemischt.

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
5-8, 9-12	9 N, 10 N	X	
5-8, 9-12	9 L, 10 L	X	
1-9	9 N, 10 N	X	

Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
März – Februar	März – Februar

#### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.5	4

## Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen

### 1. Probenahme

Auf den Intensivmonitoring-Flächen in Niedersachsen stehen 12 Streusammler, auf Sachsen-Anhalt Flächen stehen 9 Sammler.

Die Beprobung erfolgt in der Blütezeit und von September bis einschließlich November auf Laubbaumflächen 14tägig. In der restlichen Zeit und auf Nadelbaumflächen mindestens alle 4 Wochen.

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt. In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenname „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

### 2. Reinigung der Sammler

Die Sammler werden jeweils Anfang März, Anfang Dezember und bei starker Verunreinigung gereinigt.

Dies erfolgt mit einer metallfreien Bürste sowie anschließendem Nachspülen mit demin. Wasser.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.6	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.03.2007

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Grob-sortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.6	2

### Durchführung:

#### I. Trocknen der Streuproben:

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### II. Sortieren der Proben

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse. Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile die nicht zum Streufall gehören werden aussortiert und verworfen. Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Ab Streujahr 2007 befinden sich auf allen Flächen (Niedersachsen, Sachsen-Anhalt) 12 Sammler. Die Proben der Sammler 5-12 auf Flächen mit **Nadelbäumen** als Hauptbaumart werden in 2 Fraktionen sortiert:

##### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 5-12:

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10N (MengeFein): alles außer Grobstreu (9N)

Die Einzelfraktionen werden wie die Originalprobe beschriftet, und in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

#### III. Mischen der Proben für die Analyse

3. Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (5-12) ermittelt.

4. Die Fraktionen 9N, 10N einer Fläche der Sammler 5-8 und 9-12 ergeben 4 Jahresproben.

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
5-8, 9-12	9 N, 10 N	X	

Nadel Hauptbaumbestände
März – Februar

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T6.6	3

#### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

## Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen

### 1. Probenahme

Auf den Intensivmonitoring-Flächen in Niedersachsen und Sachsen-Anhalt stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt auf Nadelbaumflächen mindestens alle 4 Wochen.

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt. In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenname „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

### 2. Reinigung der Sammler

Die Sammler werden jeweils Anfang März, Anfang Dezember und bei starker Verunreinigung gereinigt.

Dies erfolgt mit einer metallfreien Bürste sowie anschließendem Nachspülen mit demin. Wasser.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.2	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.12.2000

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Feinsortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.2	2

### Durchführung:

#### **I. Trocknen der Streuproben:**

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### **II. Sortieren der Proben**

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe) und bei kleinen Teilen mit einer Kunststoff-Pinzette (keine Metall-Pinzetten verwenden, da Schwermetalle analysiert werden sollen!). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse.

Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile die nicht zum Streufall gehören werden aussortiert und verworfen.

Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden je nach vorherrschender Baumart in 4, 5 bzw. 7 Fraktionen (Lüss, 2 Hauptbaumarten) sortiert:

##### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 1- 4:

Feinfraktion 1 N ( MengeFolFichte oder Kiefer): Nadeln Hauptbaumart

Feinfraktion 6 N (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Blüten, Rest, Zweige sowie Zapfen unter 10 g)

Feinfraktion 9 N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinfraktion 11 N(MengeFolNN) : Blätter und Nebenbaumarten

##### 2. Laubbaumstandorte Sammler 1- 4:

Feinfraktion 1 L ( MengeFolBuche oder Eiche): Blätter Hauptbaumart

Feinfraktion 4 L (MengeFrucBucheckern oder Eicheln): Früchte ohne Schalen Hauptbaumarten

Feinfraktion 8 L (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Fruchtschalen, Zweige unter 10 g)

Feinfraktion 9 L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinfraktion 11 L (MengeFolNN): Blätter und Nadeln Nebenbaumarten

(Im Falle von Lüss gibt es mehrere bestandprägende Baumarten, so dass die Feinfraktionen 1 L und 4 L zweimal auftreten.)

Die Einzelfraktionen werden wie die Originalprobe beschriftet und in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.2	3

### III. Mischen der Proben für die Analyse

- Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (1-4) ermittelt.
- Die Fraktionen Blätter Hauptbaumart (1 L) einer Fläche (1-4) und Nadeln Hauptbaumart (1 N) einer Fläche (1-4) werden jeweils zu 4 Quartalsproben gemischt, so dass für die zeitlichen Mischintervalle jeweils 4 Proben (Löss 8 Proben) für die Fraktion Hauptbaumart vorhanden sind.
- Die Fraktionen 6 N , 9 N, 11N einer Fläche der Sammler 1-4 ergeben 3 Jahresproben.
- Die Fraktionen 4 L, 8 L, 9 L, 11L einer Fläche der Sammler 1-4 ergeben 4 Jahresproben (Löss 6 Proben).

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
1-4	1 N		X
1-4	6 N, 9 N, 11 N	X	
1-4	1 L		X
1-4	4 L, 8 L, 9 L, 11 L	X	

Die Quartale für Laub- und Nadelbaumstandorte sind dabei unterschiedlich:

Quartal	Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
I	Dezember – Februar	Dezember – Juni
II	März – Juni	Juli – September
III	Juli – September	Oktober
IV	Oktober – November	November

### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

Mindestmengen zur Analyse:

Fraktion (Blätter/Nadeln) Hauptbaumarten: Proben mit einem Gewicht von weniger als 0,49 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Alle anderen Proben: Proben mit einem Gewicht von weniger als 1 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze (Streu)</b>	<b>Trocknen/Sortieren v. Streuproben</b>	<b>T7.2</b>	<b>4</b>

Sollten bei der Installationsübersicht nicht alle Kompartimente erscheinen, so gibt es diese auf den entsprechenden Flächen nicht. (z.B. im Harz gibt es keine Nebenbaumarten.)

**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Niedersachsen-Flächen stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt einmal monatlich (in den Laubbaumbeständen von September bis November 14- tägig).

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt.

In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenahme „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Ende Februar( März) –Juni- September- November gereinigt

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Pflanze (Streu)	T7.2

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.3	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.12.2002

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Feinsortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.3	2

### Durchführung:

#### **I. Trocknen der Streuproben:**

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### **II. Sortieren der Proben**

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe) und bei kleinen Teilen mit einer Kunststoff-Pinzette (keine Metall-Pinzetten verwenden, da Schwermetalle analysiert werden sollen!). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse.

Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile, die nicht zum Streufall gehören, werden aussortiert und verworfen.

Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden je nach vorherrschender Baumart in 4, 5 bzw. 7 Fraktionen (Lüss, 2 Hauptbaumarten) sortiert:

##### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 1- 4:

Feinfraktion 1 N ( MengeFolFichte oder Kiefer): Nadeln Hauptbaumart

Feinfraktion 6 N (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Blüten, Rest, Zweige sowie Zapfen unter 10 g)

Feinfraktion 9 N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinfraktion 11 N(MengeFolNN) : Blätter und Nadeln Nebenbaumarten

##### 2. Laubbaumstandorte Sammler 1- 4:

Feinfraktion 1 L ( MengeFolBuche oder Eiche): Blätter Hauptbaumart

Feinfraktion 4 L (MengeFrucBucheckern oder Eicheln): Früchte ohne Schalen Hauptbaumarten

Feinfraktion 8 L (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Fruchtschalen, Zweige unter 10 g)

Feinfraktion 9 L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinfraktion 11 L (MengeFolNN): Blätter und Nadeln Nebenbaumarten

(Im Falle von Lüss gibt es mehrere bestandprägende Baumarten, so dass die Feinfraktionen 1 L und 4 L zweimal auftreten.)

Die Einzelfraktionen werden, wie die Originalprobe beschriftet und in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.3	3

### III. Mischen der Proben für die Analyse

- Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (1-4) ermittelt.
- Die Fraktionen (1 N und 1 L) Blätter und Nadeln Hauptbaumart einer Fläche (1-4) werden jeweils zu 5 Quartalsproben gemischt (neu zeitliche Mischung da nicht nach Kalenderjahr sondern nach Vegetationsperiode gemischt wird), so dass für die zeitlichen Mischintervalle jeweils 5 Proben (Löss 10 Proben) für die Fraktion Hauptbaumart vorhanden sind.
- Die Fraktionen 6 N , 9 N, 11N einer Fläche der Sammler 1-4 ergeben 3 Jahresproben.
- Die Fraktionen 4 L, 8 L, 9 L, 11L einer Fläche der Sammler 1-4 ergeben 4 Jahresproben (Löss 6 Proben).

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
1-4	1 N		X
1-4	6 N, 9 N, 11 N	X	
1-4	1 L		X
1-4	4 L, 8 L, 9 L, 11 L	X	

Die Quartale für die Mischung der Fraktionen für Laub (1L)- und Nadelbaumstandorte (1N) sind ab 2003 wie folgt:

Quartal	Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
I	Dezember – Februar	Dezember – Juni
II	März – Juni	Juli – September
III	Juli – September	Oktober
IV	Oktober – November	November
V	Dezember – Februar	Dezember – Februar

Durch die Umstellung auf die in der obigen Tabelle aufgeführten Quartale ergeben sich für 2003 fünf Quartale.

Die Jahresmischproben für das Streujahr 2003 beinhalten die entsprechenden Streufraktionen (6N, 9N, 11N, 4L, 8L, 9L, 11L) des Zeitraums Dezember 2002 bis Februar 2004, da das Streujahr ab diesem Zeitpunkt nicht mehr Ende November, sondern erst im darauf folgenden Jahr Ende Februar endet. Neuer Zeitraum 1.3. des Streujahres bis 28.2. des folgenden Jahres.

### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze (Streu)</b>	<b>Trocknen/Sortieren v. Streuproben</b>	<b>T7.3</b>	<b>4</b>

Mindestmengen zur Analyse:

Fraktion (Blätter/Nadeln) Hauptbaumarten: Proben mit einem Gewicht von weniger als 0,49 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Alle anderen Proben: Proben mit einem Gewicht von weniger als 1 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Sollten bei der Installationsübersicht nicht alle Kompartimente erscheinen, so gibt es diese auf den entsprechenden Flächen nicht. (z.B. im Harz gibt es keine Nebenbaumarten.)

**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Niedersachsen-Flächen stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt einmal monatlich (in den Laubbaumbeständen von September bis November 14- tägig).

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt.

In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenahme „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Ende Februar( März) –Juni- September- November gereinigt

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Pflanze (Streu)	T7.3

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.4	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.03.2004

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Feinsortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.4	2

### Durchführung:

#### **I. Trocknen der Streuproben:**

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### **II. Sortieren der Proben**

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe) und bei kleinen Teilen mit einer Kunststoff-Pinzette (keine Metall-Pinzetten verwenden, da Schwermetalle analysiert werden sollen!). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse.

Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile, die nicht zum Streufall gehören, werden aussortiert und verworfen.

Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, die in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden je nach vorherrschender Baumart in 4, 5 bzw. 7 Fraktionen (Lüss, 2 Hauptbaumarten) sortiert:

##### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 1- 4:

Feinfraktion 1 N ( MengeFolFichte oder Kiefer): Nadeln Hauptbaumart

Feinfraktion 6 N (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Blüten, Rest, Zweige sowie Zapfen unter 10 g)

Feinfraktion 9 N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinfraktion 11 N(MengeFolNN) : Blätter und Nadel Nebenbaumarten

##### 2. Laubbaumstandorte Sammler 1- 4:

Feinfraktion 1 L ( MengeFolBuche oder Eiche): Blätter Hauptbaumart

Feinfraktion 4 L (MengeFrucBucheckern oder Eicheln): Früchte ohne Schalen Hauptbaumarten

Feinfraktion 8 L (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Fruchtschalen, Zweige unter 10 g)

Feinfraktion 9 L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinfraktion 11 L (MengeFolNN): Blätter und Nadeln Nebenbaumarten

(Im Falle von Lüss gibt es mehrere bestandprägende Baumarten, so dass die Feinfraktionen 1 L und 4 L zweimal auftreten.)

Die Einzelfraktionen werden, wie die Originalprobe beschriftet und in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.4	3

### III. Mischen der Proben für die Analyse

- Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (1-4) ermittelt.
- Die Fraktion (1N) Nadeln der Hauptbaumart einer Fläche der Sammler 1-4 werden zu 4 Quartalsproben gemischt. Die Fraktion (1L) Blätter der Hauptbaumart einer Fläche der Sammler 1-4 werden zu 5 Quartalsproben gemischt (neu: zeitliche Mischung nicht nach Kalenderjahr sondern nach Vegetationsperiode). Ausnahme Lüss 10 Proben, da es auf dieser Fläche 2 Hauptbaumarten gibt.
- Die Fraktionen 6 N , 9 N, 11N einer Fläche der Sammler 1-4 ergeben 3 Jahresproben.
- Die Fraktionen 4 L, 8 L, 9 L, 11L einer Fläche der Sammler 1-4 ergeben 4 Jahresproben (Lüss 5 Proben).

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
1-4	1 N		X
1-4	6 N, 9 N, 11 N	X	
1-4	1 L		X
1-4	4 L, 8 L, 9 L, 11 L	X	

Die Quartale für die Mischung der Fraktionen für Laub (1L)- und Nadelbaumstandorte (1N) sind ab 2004 wie folgt:

Quartal	Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
I	März – Juni	März – Juni
II	Juli – September	Juli – September
III	Oktober – November	Oktober
IV	Dezember - Februar	November
V		Dezember - Februar

### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

Mindestmengen zur Analyse:

Fraktion (Blätter/Nadeln) Hauptbaumarten: Proben mit einem Gewicht von weniger als 0,49 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze (Streu)</b>	<b>Trocknen/Sortieren v. Streuproben</b>	<b>T7.4</b>	<b>4</b>

Alle anderen Proben: Proben mit einem Gewicht von weniger als 1 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Sollten bei der Installationsübersicht nicht alle Kompartimente erscheinen, so gibt es diese auf den entsprechenden Flächen nicht. (z.B. im Harz gibt es keine Nebenbaumarten.)



**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Niedersachsen-Flächen stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt einmal monatlich (in den Laubbaumbeständen von September bis November 14- tägig).

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt.

In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenahme „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Ende Februar( März) –Juni- September- November gereinigt

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Pflanze (Streu)	T7.4

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.5	1

**Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:**

Datum: 01.03.2006

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Feinsortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### **Geräte und Zubehör:**

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

**Chemikalien:** ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.5	2

### Durchführung:

#### **I. Trocknen der Streuproben:**

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### **II. Sortieren der Proben**

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe) und bei kleinen Teilen mit einer Kunststoff-Pinzette (keine Metall-Pinzetten verwenden, da Schwermetalle analysiert werden sollen!). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse.

Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile, die nicht zum Streufall gehören, werden aussortiert und verworfen.

Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Streuproben werden je nach Herkunft (Bundesland) wie folgt sortiert:

#### **Hessen (nur Buchenflächen) Sammler 1-10:**

Keine Einzeldaten der Feinfraktionen pro Sammler (Streu aus den Sammlern 1-10 als Gesamtprobe sortiert)!

Feinfraktion 1L (MengeFolBuche): Blätter der Hauptbaumart (Buche)

Feinfraktion 4L (MengeFrucBucheckern): Bucheckern ohne Schalen

Feinfraktion 9L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinfraktion 12L (MengeRestNN): Reststreu **nicht** Buche (alle Nebenbaumarten z.B.

Nadeln, Zweige, Blätter, Früchte aber auch „Verschmutzungen“) Diese zweite Restfraktion wurde bisher verworfen und wird in den Streujahren 2006 und 2007 getrennt analysiert um Informationen über die Menge und den Gehalt dieser bisher verworfenen Anteile zu

erhalten.

Feinfraktion 13L (MengeRestHaupt): Reststreu Buche (Knospenschuppen, Blüten, Zweige unter 10 g, Fruchtschalen)

#### Ausnahme Kellerwald und Hünfeld:

Feinfraktion 8L (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Fruchtschalen und Zweige unter 10 g)

#### **Niedersachsen:**

1. Nadelbaumstandorte Sammler 1-4:

Feinfraktion 1N ( MengeFolFichte oder Kiefer): Nadeln Hauptbaumart

Feinfraktion 6N (Menge Rest): Reststreu (Knospenschuppen, Blüten, Rest, Zweige

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.5	3

sowie Zapfen unter 10 g)

Feinfraktion 9 N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinfraktion 11N(MengeFolNN): Blätter und Nadeln Nebenbaumarten

2. Laubbaumstandorte Sammler 1- 4:

Feinfraktion 1L (MengeFolBuche oder Eiche): Blätter Hauptbaumart

Feinfraktion 4L (MengeFrucBucheckern oder Eicheln): Früchte ohne Schalen  
Hauptbaumarten

Feinfraktion 8L (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Fruchtschalen,  
Zweige unter 10 g)

Feinfraktion 9L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

Feinfraktion 11L (MengeFolNN): Blätter und Nadeln Nebenbaumarten

(Im Falle von Lüss gibt es zwei bestandprägende Baumarten, so dass die Feinfraktionen 1 L und 4 L zweimal auftreten.)

### Sachsen- Anhalt:

Keine Einzeldaten der Feinfraktionen pro Sammler (Streu aus den Sammlern 1-9 als Gesamtprobe sortiert)!

1. Nadelbaumstandorte Sammler 1-9:

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

Feinunfraktioniert 10N (MengeFein): alles außer Grobstreu (9N)

Die Einzelfraktionen werden wie die Original Probe beschriftet, in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

### III. Mischen der Proben für die Analyse

3. Niedersachsen: die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (1-4) ermittelt.
4. Hessen und Sachsen-Anhalt: die Gewichte der Fraktionen werden für die Gesamtproben (alle Sammler) ermittelt.
5. Niedersachsen: Die Fraktionen (1N oder 1L) Nadeln bzw. Blätter der Hauptbaumart einer Fläche werden zu 4 Quartalsproben gemischt, (Lüss 8 Proben, 2 Hauptbaumarten).  
Die Fraktionen 6N , 9N , 11N der Sammler 1-4 werden zu 3 Jahresproben gemischt.  
Die Fraktionen 4L, 8L, 9L, 11L der Sammler 1-4 werden zu 4 Jahresproben gemischt (Lüss 6 Proben)
6. Sachsen-Anhalt: Die Fraktionen 9N, 10N der Sammler 1-9 werden zu 2 Jahresproben gemischt.
7. Hessen: Die Fraktion 1L Blätter der Hauptbaumart einer Fläche wird zu 5 Quartalsproben gemischt. Die Fraktionen 4L, 8 L, 9L, 12L, 13L der Sammler 1-10 werden zu 4 Jahresproben gemischt.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.5	4

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
1-4 NI	6N, 9N, 11N	X	
1-9 ST	9N, 10N	X	
1-4 NI	1L, 1N		X
1-10 HE	1L		X
1-4 NI	4L, 8L, 9L, 11L	X	
1-10 HE	4L, 8L, 9L, 12L, 13L	X	

Die Quartale für Laub- und Nadelbaumstandorte sind je nach Bundesland verschieden:

#### Niedersachsen, Sachsen- Anhalt

Quartal	Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
I	März – Juni	März – September
II	Juli – September	Oktober
III	Oktober – November	November
IV	Dezember - Februar	Dezember- Februar

#### Hessen Übergangsregelung 2006 Streujahr 2 Monate länger

Quartal	Laub Hauptbaumbestände
I	Dezember- Februar
II	März – September
III	Oktober
IV	November
V	Dezember- Februar

#### IV. Dateneingabe in ECO:

Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:

##### Keine Beprobung:

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

##### Beprobung:

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

Mindestmengen für die Analyse:

Fraktion (Blätter/Nadeln) Hauptbaumarten: Proben mit einem Gewicht von weniger als 0,49 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Alle anderen Proben: Proben mit einem Gewicht von weniger als 1 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Intensivmonitoring-Flächen stehen bis zu 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt in der Blütezeit und von September bis einschließlich November auf Laubbaumflächen 14tägig. In der restlichen Zeit und auf Nadelbaumflächen mindestens alle 4 Wochen.

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt. In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenname „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Anfang März, Anfang Dezember und bei starker Verunreinigung gereinigt.

Dies erfolgt mit einer metallfreien Bürste sowie anschließendem Nachspülen mit demin. Wasser.

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Pflanze (Streu)	T7.5



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.6	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.03.2007

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Feinsortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.6	2

### Durchführung:

#### I. Trocknen der Streuproben:

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

#### II. Sortieren der Proben

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe) und bei kleinen Teilen mit einer Kunststoff-Pinzette (keine Metall-Pinzetten verwenden, da Schwermetalle analysiert werden sollen!). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse.

Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile, die nicht zum Streufall gehören, werden aussortiert und verworfen.

Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Ab Streujahr 2007 befinden sich auf allen Flächen (Hessen, Niedersachsen, Sachsen-Anhalt) 12 Sammler.

Die Proben werden je nach vorherrschender Baumart in 3, 4, 5 oder 6 Fraktionen sortiert:

##### 1. Nadelstandorte Sammler 1-4:

Feinfraktion 1N (MengeFolFichte oder Kiefer): Nadeln Hauptbaumart

Feinfraktion 6N (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Blüten, Rest, Zweige, Nebenbaumblätter, sowie Zapfen unter 10 g)

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

##### 2. Laubbaumstandorte Sammler 1-12:

Feinfraktion 1L ( MengeFolBuche oder Eiche): Blätter Hauptbaumart

Feinfraktion 4L (MengeFrucBucheckern oder Eicheln): Früchte Hauptbaumarten

Feinfraktion 8L (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Nebenbaumblätter, Zweige unter 10 g)

Feinfraktion 9L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

**Flächen in Hessen (außer Kellerwald) sind nach RestHaupt und RestNN sortiert worden, um Menge und Gehalte dieser bisher verworfenen Anteile zu erhalten (2006 und 2007).**

Feinfraktion 12L (MengeRestNN): Reststreu **nicht** Buche (alle Nebenbaumarten z.B. Nadeln, Zweige, Blätter, Früchte aber auch „Verschmutzungen“)

Feinfraktion 13L (MengeRestHaupt): Reststreu Buche (Knospenschuppen, Rest, Zweige unter 10g)

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.6	3

Im Falle mehrerer bestandprägender Baumarten können die Feinfraktionen 1N, 1L, 4L mehrmals auftreten.

Die Einzelfraktionen werden, wie die Original Probe beschriftet, in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

### III. Mischen der Proben für die Analyse

- Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (1-12 Laubbaumflächen, bzw. 1-4 Nadelbaumflächen) ermittelt.
- Die Fraktionen Blätter Hauptbaumart (1L) der Sammler 1-4, 5-8 und 9-12 werden zu je 4 Quartalsproben gemischt (=12 Proben je Fraktion Blätter Hauptbaumart). Die Fraktionen Nadeln Hauptbaumart (1N) einer Fläche der Sammler 1-4 werden ebenfalls zu 4 Quartalsproben gemischt (=4 Proben je Fraktion Nadeln Hauptbaumart).
- Die Fraktionen 6N und 9N einer Fläche der Sammler 1-4 ergeben 2 Jahresproben.
- Die Fraktionen 4L, 8L, 9L, 12L, 13L der Sammler 1-12 ergeben 5 Jahresproben.

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben:

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
1-4	1 N		X
1-4	6 N, 9 N	X	
1-4, 5-8, 9-12	1 L		X
1-12	4 L, 8 L, 9 L, 12 L, 13 L	X	

Die Quartale sind für Laub- und Nadelbaumstandorte verschieden:

Quartal	Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
I	März – Juni	März – September
II	Juli – September	Oktober
III	Oktober – November	November
IV	Dezember – Februar	Dezember – Februar

### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze (Streu)</b>	<b>Trocknen/Sortieren v. Streuproben</b>	<b>T7.6</b>	<b>4</b>

Mindestmengen für die Analyse:

Fraktion (Blätter/Nadeln) Hauptbaumarten: Proben mit einem Gewicht von weniger als 0,49 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Alle anderen Proben: Proben mit einem Gewicht von weniger als 1 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Intensivmonitoring-Flächen in Niedersachsen, Hessen und Sachsen-Anhalt stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt in der Blütezeit und von September bis einschließlich November auf Laubbaumflächen 14tägig. In der restlichen Zeit und auf Nadelbaumflächen mindestens alle 4 Wochen.

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt. In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenname „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Anfang März, Anfang Dezember und bei starker Verunreinigung gereinigt.

Dies erfolgt mit einer metallfreien Bürste sowie anschließendem Nachspülen mit demin. Wasser.

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Pflanze (Streu)	T7.6

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.7	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.03.2008

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Feinsortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.7	2

## Durchführung:

### I. Trocknen der Streuproben:

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

### II. Sortieren der Proben

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe) und bei kleinen Teilen mit einer Kunststoff-Pinzette (keine Metall-Pinzetten verwenden, da Schwermetalle analysiert werden sollen!). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse.

Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile, die nicht zum Streufall gehören, werden aussortiert und verworfen.

Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden je nach vorherrschender Baumart in 5, 8 bzw. 12 Fraktionen sortiert:

#### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 1-4:

Feinfraktion 1N (MengeFolFichte oder Kiefer): Nadeln Hauptbaumart

Feinfraktion 2N (MengeBlattNN): Blätter Nebenbaumarten

Feinfraktion 3N (MengeNadelNN) : Nadeln Nebenbaumarten

Feinfraktion 6N (Menge Rest): Reststreu (Knospenschuppen, Blüten, Rest, Zweige sowie Zapfen unter 10 g)

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

#### 2. Laubbaumstandorte Sammler 1-12:

Feinfraktion 1 L (MengeFolBuche oder Eiche): Blätter Hauptbaumart

Feinfraktion 2 L (MengeBlattNN): Blätter Nebenbaumarten

Feinfraktion 3 L (MengeNadelNN): Nadeln Nebenbaumarten

Feinfraktion 4 L (MengeFrucBucheckern oder Eicheln): Früchte Hauptbaumarten

Feinfraktion 5 L (MengeFruchtschalenBuche oder Eicheln): Fruchtschalen Hauptbaumarten

Feinfraktion 6 L (MengeBlütenBuche oder Eiche): Blüten Hauptbaumarten

Feinfraktion 8 L (MengeRest) : Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Zweige unter 10 g)

Feinfraktion 9 L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

(Im Falle mehrerer bestandprägender Baumarten (Löss) können die Feinfraktionen 1L, 4L, 5L und 6L mehrmals auftreten.)

Die Einzelfraktionen werden wie die Original Probe beschriftet, in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.7	3

### III. Mischen der Proben für die Analyse

- Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (1-12 Laubbaumflächen, bzw. 1-4 Nadelbaumflächen) ermittelt.
- Die Fraktionen Blätter Hauptbaumart (1L) der Sammler 1-4, 5-8 und 9-12 werden zu je 4 Quartalsproben gemischt (=12 Proben je Fraktion Blätter Hauptbaumart). Die Fraktionen Nadeln Hauptbaumart (1N) einer Fläche der Sammler 1-4 werden ebenfalls zu 4 Quartalsproben gemischt (=4 Proben je Fraktion Nadeln Hauptbaumart).
- Die Fraktionen 2N, 3N, 6N, 9N der Sammler 1-4 einer Fläche werden zu einer Jahresprobe vereint, so dass für die zeitlichen Mischintervalle jeweils 4 Jahresproben ergeben.
- Die Fraktionen 2L, 3L, 4L, 5L, 6L, 8L der Sammler 1-12 einer Fläche werden zu einer Jahresprobe vereint, so dass sich jeweils 6 Jahresproben ergeben.
- Die Fraktion 9L der Sammler 1-4, 5-8 und 9-12 einer Fläche werden zu einer Jahresprobe vereint, so dass sich jeweils 3 Jahresproben ergeben.

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben:

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
1-4	1 N		X
1-4	2 N, 3 N, 6 N, 9 N	X	
1-4, 5-8, 9-12	1 L		X
1-12	2 L, 3 L, 4 L, 5 L, 6 L, 8 L,	X	
1-4, 5-8, 9-12	9 L	X	

Die Quartale sind für Laub- und Nadelbaumstandorte verschieden:

Quartal	Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
I	März – Juni	März – September
II	Juli – September	Oktober
III	Oktober – November	November
IV	Dezember – Februar	Dezember – Februar

### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze (Streu)</b>	<b>Trocknen/Sortieren v. Streuproben</b>	<b>T7.7</b>	<b>4</b>

Mindestmengen für die Analyse:

Fraktion (Blätter/Nadeln) Hauptbaumarten: Proben mit einem Gewicht von weniger als 0,49 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Alle anderen Proben: Proben mit einem Gewicht von weniger als 1 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

**Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen****1. Probenahme**

Auf den Intensivmonitoring-Flächen in Niedersachsen, Hessen und Sachsen-Anhalt stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt in der Blütezeit und von September bis einschließlich November auf Laubbaumflächen 14tägig. In der restlichen Zeit und auf Nadelbaumflächen mindestens alle 4 Wochen.

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt. In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenname „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

**2. Reinigung der Sammler**

Die Sammler werden jeweils Anfang März, Anfang Dezember und bei starker Verunreinigung gereinigt.

Dies erfolgt mit einer metallfreien Bürste sowie anschließendem Nachspülen mit demin. Wasser.

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Pflanze (Streu)	T7.7

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.8	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.03.2009

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Feinsortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.8	2

## Durchführung:

### I. Trocknen der Streuproben:

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

### II. Sortieren der Proben

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe) und bei kleinen Teilen mit einer Kunststoff-Pinzette (keine Metall-Pinzetten verwenden, da Schwermetalle analysiert werden sollen!). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse.

Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile, die nicht zum Streufall gehören, werden aussortiert und verworfen.

Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden je nach vorherrschender Baumart in 5, 8 bzw. 12 Fraktionen sortiert:

#### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 1-12:

Feinfraktion 1N (MengeFolFichte oder Kiefer): Nadeln Hauptbaumart

Feinfraktion 2N (MengeBlattNN): Blätter Nebenbaumarten

Feinfraktion 3N (MengeNadelNN): Nadeln Nebenbaumarten

Feinfraktion 6N (Menge Rest): Reststreu (Knospenschuppen, Blüten, Rest, Zweige sowie Zapfen unter 10 g)

Feinfraktion 9N (MengeGrob): Grobstreu (Zapfen und Zweige über 10 g)

#### 2. Laubbaumstandorte Sammler 1-12:

Feinfraktion 1 L (MengeFolBuche oder Eiche): Blätter Hauptbaumart

Feinfraktion 2 L (MengeBlattNN): Blätter Nebenbaumarten

Feinfraktion 3 L (MengeNadelNN): Nadeln Nebenbaumarten

Feinfraktion 4 L (MengeFrucBucheckern oder Eicheln): Früchte Hauptbaumarten

Feinfraktion 5 L (MengeFruchtschalenBuche oder Eicheln): Fruchtschalen Hauptbaumarten

Feinfraktion 6 L (MengeBlütenBuche oder Eiche): Blüten Hauptbaumarten

Feinfraktion 8 L (MengeRest): Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Zweige unter 10 g)

Feinfraktion 9 L (MengeGrob): Grobstreu (Zweige über 10 g)

(Im Falle mehrerer bestandprägender Baumarten (Löss) können die Feinfraktionen 1L, 4L, 5L und 6L mehrmals auftreten.)

Die Einzelfraktionen werden wie die Original Probe beschriftet, in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.8	3

### III. Mischen der Proben für die Analyse

- Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (1-12) ermittelt.
- Die Fraktionen (1N und 1L) Nadeln Hauptbaumart und Blätter Hauptbaumart einer Fläche (1-4, 5-8, 9-12) werden zu je 4 Quartalsproben gemischt, so dass für die zeitlichen Mischintervalle jeweils zwölf Proben (bei zwei bestandprägende Baumarten 24 Proben) für die Fraktion Hauptbaumart vorhanden sind.
- Die Fraktionen 2N, 3N, 6N, 9N, 2L, 3L, 4L, 5L, 6L, 8L, 9L der Sammler 1-4, 5-8 und 9-12 werden zu einer Jahresprobe vereint, so dass für die zeitlichen Mischintervalle jeweils drei Proben für jede Fraktion vorhanden sind.

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben:

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
1-4, 5-8, 9-12	1 N		X
1-4, 5-8, 9-12	2 N, 3 N, 6 N, 9 N	X	
1-4, 5-8, 9-12	1 L		X
1-4, 5-8, 9-12	2 L, 3 L, 4 L, 5 L, 6 L, 8 L, 9 L	X	

Die Quartale sind für Laub- und Nadelbaumstandorte verschieden:

Quartal	Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
I	März – Juni	März – September
II	Juli – September	Oktober
III	Oktober – November	November
IV	Dezember – Februar	Dezember – Februar

### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

Mindestmengen für die Analyse:

Fraktion (Blätter/Nadeln) Hauptbaumarten: Proben mit einem Gewicht von weniger als 0,49 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Alle anderen Proben: Proben mit einem Gewicht von weniger als 1 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

## Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen

### 1. Probenahme

Auf den Intensivmonitoring-Flächen in Niedersachsen, Hessen und Sachsen-Anhalt stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt in der Blütezeit und von September bis einschließlich November auf Laubbaumflächen 14tägig. In der restlichen Zeit und auf Nadelbaumflächen mindestens alle 4 Wochen.

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt. In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenname „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...).

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

### 2. Reinigung der Sammler

Die Sammler werden jeweils Anfang März, Anfang Dezember und bei starker Verunreinigung gereinigt.

Dies erfolgt mit einer metallfreien Bürste sowie anschließendem Nachspülen mit demin. Wasser.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.9	1

Probenvorbereitungs-/Lagerungsmethode:

Datum: 01.03.2010

## **TROCKNEN, SORTIEREN UND MISCHEN VON STREUPROBEN (Feinsortierung)**

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	B2;-3;3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;-3;

### Geräte und Zubehör:

- Waage
- Kunststoffpinzette
- Verschiedene Größen von Polyethylen Beutel, sowie Polypropylen Flachbeutel
- Trockenschrank

Chemikalien: ---

T

<u>Anhang:</u>	<u>Lit.:</u>
Anhang 1: Probenahme- und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Pflanze (Streu)	Trocknen/Sortieren v. Streuproben	T7.9	2

## Durchführung:

### I. Trocknen der Streuproben:

Die Polyethylenbeutel werden geöffnet in den auf 60°C eingestellten Trockenschrank gelegt. Bei sehr feuchten Proben sollten diese täglich gewendet werden. Nach 3-6 Tagen werden die Proben aus dem Trockenschrank genommen und kontrolliert, ob die Proben trocken sind.

### II. Sortieren der Proben

Die getrockneten Streuproben werden auf einer sauberen, glatten Oberfläche ausgebreitet. Das Sortieren erfolgt bei großen Fraktionen von Hand (ohne Handschuhe) und bei kleinen Teilen mit einer Kunststoff-Pinzette (keine Metall-Pinzetten verwenden, da Schwermetalle analysiert werden sollen!). Proben, die offensichtlich durch Vogelkot oder auf andere Weise (z.B. Raupenbefall) kontaminiert sind, werden ohne zu Wiegen vollständig verworfen und gelangen nicht in die Analyse.

Alle Tiere (Käfer, Mäuse etc.), Steine und andere Bestandteile (Zweige größer als 2cm Durchmesser), die nicht zum Streufall gehören, werden aussortiert und verworfen.

Jeder Probe wird nach der unten aufgeführten Tabelle ein Status zugeordnet, der in der entsprechende Datenliste notiert wird.

Status	Beschreibung
0	Unveränderte Probe
3	Tiere in der Probe
7	Ausfall wegen Verunreinigung

Die Proben werden je nach vorherrschender Baumart in 6, 8 bzw. 12 Fraktionen sortiert:

#### 1. Nadelbaumstandorte Sammler 1-12:

Feinfraktion 1N (MengeFolFichte oder Kiefer): Nadeln Hauptbaumart

Feinfraktion 2N (MengeBlattNN): Blätter Nebenbaumarten

Feinfraktion 3N (MengeNadelNN): Nadeln Nebenbaumarten

Feinfraktion 4N (MengeFruchtFichte oder Kiefer): Zapfen und Samen Hauptbaumarten

Feinfraktion 5N (MengeFruchtGesamtNN): Früchte Nebenbaumarten

Feinfraktion 6N (Menge Rest): Reststreu (Knospenschuppen, Blüten, Rest, Zweige kleiner als 2 cm Durchmesser)

#### 2. Laubbaumstandorte Sammler 1-12:

Feinfraktion 1L (MengeFolBuche oder Eiche): Blätter Hauptbaumart

Feinfraktion 2L (MengeBlattNN): Blätter Nebenbaumarten

Feinfraktion 3L (MengeNadelNN): Nadeln Nebenbaumarten

Feinfraktion 4L (MengeFrucBucheckern oder Eicheln): Früchte Hauptbaumarten

Feinfraktion 5L (MengeFruchtschalenBuche oder Eicheln): Fruchtschalen Hauptbaumarten

Feinfraktion 6L (MengeBlütenBuche oder Eiche): Blüten Hauptbaumarten

Feinfraktion 7L (MengeFruchtGesamtNN): Früchte Nebenbaumarten

Feinfraktion 8L (Menge Rest): Reststreu (Knospenschuppen, Rest, Zweige kleiner als 2 cm Durchmesser)

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
<b>Pflanze (Streu)</b>	<b>Trocknen/Sortieren v. Streuproben</b>	<b>T7.9</b>	<b>3</b>

(Im Falle mehrerer bestandprägender Baumarten können die Feinfraktionen 1N, 4N, 1L, 4L, 5L und 6L mehrmals auftreten.)

Die Einzelfraktionen werden wie die Original Probe beschriftet, in Polyethylen- oder Polypropylen-Beutel gefüllt.

### III. Mischen der Proben für die Analyse

- Die Gewichte der getrockneten Fraktionen werden für jeden Sammler (1-12) ermittelt.
- Die Fraktionen (1N und 1L) Nadeln Hauptbaumart und Blätter Hauptbaumart einer Fläche (1-4, 5-8, 9-12) werden zu je 4 Quartalsproben gemischt, so dass für die zeitlichen Mischintervalle jeweils zwölf Proben (bei zwei bestandprägende Baumarten 24 Proben) für die Fraktion Hauptbaumart vorhanden sind.
- Die Fraktionen 2N, 3N, 4N, 5N, 6N, 2L, 3L, 4L, 5L, 6L, 7L, 8L der Sammler 1-4, 5-8 und 9-12 werden zu einer Jahresprobe vereint, so dass für die zeitlichen Mischintervalle jeweils drei Proben für jede Fraktion vorhanden sind.

Mischplan für getrocknete und sortierte Streuproben

Sammler	Sortierfraktionen (siehe Methodenbeschreibung)	Jahresmischprobe	Quartalsmischprobe
1-4, 5-8, 9-12	1 N		X
1-4, 5-8, 9-12	2 N, 3 N, 4 N, 5 N, 6 N,	X	
1-4, 5-8, 9-12	1 L		X
1-4, 5-8, 9-12	2 L, 3 L, 4 L, 5 L, 6 L, 7 L, 8 L	X	

Die Quartale sind für Laub- und Nadelbaumstandorte verschieden:

Quartal	Nadel Hauptbaumbestände	Laub Hauptbaumbestände
I	März – Juni	März – September
II	Juli – September	Oktober
III	Oktober – November	November
IV	Dezember – Februar	Dezember – Februar

### IV. Dateneingabe in ECO:

**Zeiträume der Probenahmeterminale eintragen:**

**Keine Beprobung:**

Datum, Menge = 0 und Status = 3 eingeben

**Beprobung:**

Gewicht mit Status (Tiere = 3, Probe unverändert = 0) lt. Liste eintragen

Probe verworfen: Menge = 0 und Status = 7 eingeben.

Wenn Schnee oder Frost die Probenahme verhindert haben, das nächst folgende Datum eintragen an dem die Probenahme stattfand!

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze (Streu)</b>	<b>Trocknen/Sortieren v. Streuproben</b>	<b>T7.9</b>	<b>4</b>

Mindestmengen für die Analyse:

Fraktion (Blätter/Nadeln) Hauptbaumarten: Proben mit einem Gewicht von weniger als 0,49 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

Alle anderen Proben: Proben mit einem Gewicht von weniger als 1 g werden nur gewogen, da die Menge für die Analyse nicht ausreicht.

### Probennahme und Reinigung der Streusammler auf IM-Flächen

#### 3. Probenahme

Auf den Intensivmonitoring-Flächen in Niedersachsen, Hessen und Sachsen-Anhalt stehen 12 Streusammler.

Die Beprobung erfolgt in der Blütezeit und von September bis einschließlich November auf Laubbaumflächen 14tägig. In der restlichen Zeit und auf Nadelbaumflächen mindestens alle 4 Wochen.

Der Inhalt des jeweiligen Sammlers wird per Hand mit Polyethylen-Handschuhen (keine Latexhandschuhe) in einen mit Ort, Sammlernummer und Datum beschrifteten PE-Beutel verpackt. In das Feldbuch/Aufnahmezettel wird das Datum, Probenname „ja/nein“ und der dazugehörige Status eingetragen. Kann keine Probenahme erfolgen, wird im Feldbuch/Aufnahmezettel „keine Probe“ und der Grund vermerkt (z. B. zu geringe Menge, Schnee, Frost...)

Status 0: Probe unverändert

Status 9: Abfluss des Sammlers verstopft

Status 7: Bereits bei der Probenahme verworfen

#### 4. Reinigung der Sammler

Die Sammler werden jeweils Anfang März, Anfang Dezember und bei starker Verunreinigung gereinigt.

Dies erfolgt mit einer metallfreien Bürste sowie anschließendem Nachspülen mit demin. Wasser.

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Pflanze (Streu)	T7.9

**UNTERSUCHUNGSMETHODEN  
BODEN**





Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2002

## KATIONEN - AUSTAUSCHKAPAZITÄT, EG-METHODE 2

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP2.1, SBP1.1

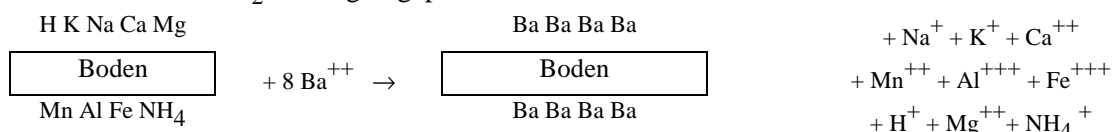
Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11260
HFA	A3.2.1.4
HFA-Code	C1;14;-3;-3;-3;

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Feste Boden-(oder Humus-)teilchen (vorwiegend Tonminerale und organische Substanz) besitzen die Fähigkeit, an ihrer Oberfläche Ionen aus der Bodenlösung gegen gebundene Ionen auszutauschen. Der Boden verhält sich bei diesem Vorgang wie ein Ionenaustauscher. Die Summe aller an der Bodenoberfläche bei pH 7-7,5 austauschbar gebundener Kationen wird potentielle Austauschkapazität (AKt) genannt. Die Austauschkapazität beim jeweiligen pH des Bodens wird dagegen als effektive Austauschkapazität (AKe) bezeichnet. Sie liegt insbesondere in sauren Böden deutlich unter der AKt.

Die Bestimmung der AK(EG) erfolgt durch Austausch der Kationen mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung. Der Boden wird dazu mit der BaCl<sub>2</sub>-Lösung 3 mal geschüttelt. Die Kationen werden bei annähernd bodeneigenem pH-Wert ausgetauscht, da die BaCl<sub>2</sub>-Lösung ungepuffert ist.



Die Kationenkonzentrationen im Extrakt werden gemessen und in Ionenäquivalente umgerechnet. Die Summe der Ionenäquivalente bezogen auf die Bodenmenge ist die Austauschkapazität.

Die Protonenkonzentration, die in diese Summe eingeht, kann aus der Differenz der pH-Werte vor und nach der Extraktion berechnet werden. Da die Protonenkonzentrationen jedoch durch Hydrolyse-Reaktionen des Aluminiums verändert wird, muß die Protonenkonzentration in Abhängigkeit von der Al-Konzentration korrigiert werden.



Auch austauschbares NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kann mit dieser Methode erfaßt werden. Der Fehler durch die Vernachlässigung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> liegt jedoch in der Regel bei 1 % oder darunter.

Die Ergebnisse der AK(EG)-Methode sind nicht mit der Methode AKE1.1 (NH<sub>4</sub>Cl-Perkolation) vergleichbar, da der Austausch bei der AK(EG)-Methode offenbar nicht vollständig ist.

### Störungen:

Organische Substanzen, die bei der Perkolation in Lösung gehen, können stören, da sie Komplexbildungsreaktionen eingehen und somit sowohl nicht austauschbare Metalle in Lösung bringen als auch die

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Faktoren F für verschiedene pH(p)-Werte	DIN ISO 11260, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag
Anhang 2: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Ulrich, B.: Z. Pflanzenern. Bodenk. 113,1966, Seite 141 ff International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests: Manual on Methods, Hamburg, 1994

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	2

Protonenkonzentrationen durch Dissoziations- und Komplexbildungsreaktionen beeinflussen können.

### Analysengeräte und Zubehör:

Zentrifuge Centrikon T-124 (Fa. Kontron) mit Rotor A6.9 und 6 Einsätzen für je 3 Zentrifugengläser  
Zentrifugengläser Polycarbonat, 40 ml, Durchmesser 2,9 cm  
Schüttelmaschine  
Kunststoff-Trichter  
Schwarzband-Filter  
Szintillationsgefäße (25 ml)

### Chemikalien:

Bariumchlorid:  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  p.a.

### Lösungen:

0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung: 122,14 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  p.a. werden in eine 5 l-Vorratsflasche gegeben und auf 5 l mit  $\text{H}_2\text{O}$  demin. aufgefüllt.

### Standards:

#### Harste 30-50

### Durchführung:

#### II. Gewinnung der $\text{BaCl}_2$ -Extrakte der Bodenproben:

- Je 2,5 g der Bodenproben werden in Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 30 ml 0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt.
- Anschließend werden die verschlossenen Röhrchen auf eine Schüttelmaschine gelegt und 2 Std. geschüttelt.
- Danach werden jeweils 18 Röhrchen in der Zentrifuge mit 9000 U/min ca. 15 min. zentrifugiert.
- Die überstehende Lösung in den Röhrchen wird in einen 100 ml Messkolben überführt.
- 2 weitere Male werden 30 ml 0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zugegeben, geschüttelt, zentrifugiert und die überstehende Lösung in den 100 ml Messkolben überführt.
- Der Messkolben wird auf 100 ml mit 0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung aufgefüllt und dann der gesamte Extrakt über einen Kunststofftrichter mit Schwarzbandfilter in eine 100 ml PE-Flasche filtriert.

#### *Hinweis:*

1. Die Zentrifugenröhrchen werden nach Fertigstellung einer Analysenserie mit 2,6 % Salpetersäure durch 30 minütiges Schütteln auf einer Schüttelmaschine gespült. Anschließend müssen sie mit  $\text{H}_2\text{O}$  demin. säurefrei gespült werden.
2. Die Schwarzbandfilter werden vor der Benutzung mit Hilfe einer Nutsche mit gut  $\text{H}_2\text{O}$  demin. gespült.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	3

### III. Bestimmung der Kationengehalte in den Extrakten:

#### A. Messung der Metallkationen-Konzentrationen

- 1.) Die Bestimmung der Kationengehalte in den Extrakten erfolgt durch die Messung mittels AAS (siehe Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 2).
- 2.) Die Eichlösungen für die AAS-Standards müssen unbedingt mit der gleichen BaCl<sub>2</sub>-Lösung angesetzt werden, die auch für die Extraktion verwendet worden ist. Dafür müssen bei jeder AK-Serie 1 l der 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung der gleichen Charge abgefüllt werden.

#### B. Messung der H<sup>+</sup>-Konzentrationen

- 1.) Zur Bestimmung und Berechnung der austauschbaren Protonen (H<sup>+</sup>) und möglicher Al-Hydrolysereaktionen wird der pH-Wert der für die Extraktion verwendeten 0,1 M-BaCl<sub>2</sub>-Lösung (pH<sub>0</sub>) und der pH-Wert der Extrakte (pH<sub>1</sub>) gemessen. (pH-Messung s. Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 2).
- 2.) Die pH-Messung kann nach der Extraktion der Bodenproben einer ganzen Serie durchgeführt werden. Der pH-Wert verändert sich in diesem Zeitraum (ca. 1 Woche) nur unwesentlich.

#### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Blindwerte	QBW1.1	Alle 40 Proben 2 Blindextrakte
Standard-Material	QSTM1.1	Harste 30-50; Extrakt alle 30 Proben (mind. 2 pro Serie); Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 10 %
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

#### Auswertung / Datendokumentation

##### I. Datendokumentation:

Die Bodeneinwaage, das Extraktionsvolumen, die pH-Werte und die Kationenkonzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten (LIMS) zur weiteren Verrechnung einzutragen.

##### II. Berechnung der Austauschkapazität (AK)

###### A. Auswertung im Routinefall per Rechenprogramm

Das Datenspeicherungs- und Verarbeitungsprogramm errechnet aus den gemessenen Kationenkonzentrationen sowie den pH-Werten selbständig die Austauschkapazität sowie die %-Anteile der Kationen an der AK. Dabei werden auch die Hydrolyse-Reaktionen des Al berücksichtigt.

Das Rechenprogramm basiert auf der Programmentwicklung von PRENZEL (1983)

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	4

B. Auswertung der Daten von Hand

a) Berechnung der Kationenäquivalente pro Gramm Boden

Die ausgetauschten Kationen werden in Ionenäquivalente (IÄ) umgerechnet:

$$(1) I\ddot{A}[\mu\text{mol}_c / \text{gBoden}] = \frac{c * 100}{2,5 * \text{Äquivalentgewicht}}, \text{ mit}$$

c = Konzentration in mg/l, 100 = 100 ml Extrakt, 2,5 = 2,5 g Einwaage.

Äquivalentgewichte:

Na <sup>+</sup> = 22,99	Ca <sup>2+</sup> = 20,04	Fe <sup>3+</sup> = 18,62	Al <sup>3+</sup> = 8,99
K <sup>+</sup> = 39,10	Mg <sup>2+</sup> = 12,16	Mn <sup>2+</sup> = 27,47	H <sup>+</sup> = 1,01.

b) Berechnung der Protonenäquivalente pro Gramm Boden

Der Gehalt an austauschbaren Protonen kann durch pH-Messungen in der 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung vor und nach der Extraktion berechnet werden. Da der pH-Wert als negativer Logarithmus der H<sup>+</sup>-Konzentration definiert ist, gilt:

$$(2) c(H^+) [\mu\text{mol}_c / \text{gBoden}] = \frac{10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}}{2,5} * 10^5, \text{ mit}$$

pH(p) = pH-Wert des Extrakts, pH(0) = pH-Wert der BaCl<sub>2</sub>-Lösung.

An dieser Gleichung (2) müssen noch zwei Korrekturen angebracht werden:

**Korrektur 1** (Aktivitäten statt Konzentrationen):

Bei der pH-Messung wird strenggenommen nicht der Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration sondern der der H<sup>+</sup>-Ionen-Aktivität erfaßt. Dieser Fehler kann bei elektrolytarmen Lösungen vernachlässigt werden. In einer 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung treten aber bereits meßbare Unterschiede auf.

Grundsätzlich gilt:

$$(3) a_i = f * c_i, \text{ mit}$$

c<sub>i</sub> = Konzentration (Mol/l), a<sub>i</sub> = Aktivität (Mol/l), π = Aktivitätskoeffizient.

Der Aktivitätskoeffizient von H<sup>+</sup> in 0,1 M BaCl<sub>2</sub> beträgt 0,9. Gleichung (2) muß also folgendermaßen berichtigt werden:

$$(4) c(H^+) [(\mu\text{mol}_c) / \text{gBoden}] = \frac{a(H_p^+) - a(H_0^+)}{0,9 * 2,5} * 10^5$$

$$= (a(H_p^+) - a(H_0^+)) * 5,545 * 10^4 = (10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}) * 4,545 * 10^4, \text{ mit}$$

a(H<sub>p</sub><sup>+</sup>) = H<sup>+</sup>-Aktivität des Perkolats, a(H<sub>0</sub><sup>+</sup>) = H<sup>+</sup>-Aktivität der BaCl<sub>2</sub>-Lösung..

Im Perkolat treten jedoch auch H<sup>+</sup>-Ionen auf, die durch Hydrolysereaktionen des Aluminiums entstehen. Diese Protonenmenge muß von dem in Gleichung (4) errechneten Ergebnis abgezogen werden:

$$(5) c(H^+) [\mu\text{mol}_c / \text{gBoden}] = (10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}) * 4,545 * 10^4 - R$$

Die Protonenmenge R hängt vom pH-Wert und von der Al-Konzentration im Extrakt ab. Diese 2. Korrekturgröße kann wie folgt berechnet werden:

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	5

**Korrektur 2** (Protonenmenge R aus Al-Hydrolyse):

Treten in wäßriger Lösung Al<sup>-</sup>-Ionen auf, besteht folgendes Gleichgewicht:



Der Al-Hydroxokomplex ist eine Kationensäure und deprotoniert unter Verlust einer Ladung. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann diese Gleichgewicht folgendermaßen formuliert werden:

$$(7) k = \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{c([Al(OH_2)_6]^{3+})}, \text{ mit}$$

c = molare Konzentrationen.

Nach ULRICH (1966) beträgt die Massenwirkungskonstante dieses Gleichgewichtes in 1 M BaCl<sub>2</sub> 10<sup>-5,85</sup>, d. h. der pK-Wert der Gleichung (7) ist 5,85.

Nach Umformung kann man folgende Beziehung aufstellen:

$$(8) c([Al(OH_2)_6]^{3+}) = \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{10^{-5,85}}$$

Es gilt außerdem:

$$(9) c(Al_{ges.}) = c([Al(OH_2)_6]^{3+}) + c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}), \text{ mit}$$

c(Al<sub>ges.</sub>) = gesamte molare Al-Konz..

Durch Einsetzen von (8) in (9) erhält man:

$$(10) c(Al_{ges.}) = c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}) + \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{10^{-5,58}}$$

Löst man Gleichung (10) nach c(Al(OH)(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup>) auf, so ergibt sich:

$$(11) c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}) = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{c(H^+)}{10^{-5,85}}}$$

Aus Gleichung (6) geht hervor, daß die Hydrolyseprodukt äquimolar sind, d. h. ihr molares Verhältnis ist eins. Die molare Konzentration an H<sup>+</sup>, die durch Deprotonisierung des Al-Hydroxokomplexes nach Gleichung (6) entstanden ist.

$$(12) R = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{c(H^+)}{10^{-5,85}}} = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}} \quad (\text{zu } 10^{-pH(p)} \text{ siehe Anmerkung 1), mit}$$

R = die gesamte Protonenmenge aus Gleichung (5).

Gleichung (5) kann also vervollständigt werden und enthält jetzt nur noch bekannte Größen auf der rechten Seite:

$$(13) c(H^+) [\mu mol_c / g Boden] = (10^{-pH(p)} - 10^{-pH(0)}) * 4,545 * 10^4 - \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}}$$

Mit  $F = 1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}$  gilt:

$$(14) c(H^+) [\mu mol_c / g Boden] = (10^{-pH(p)} - 10^{-pH(0)}) * 4,545 * 10^4 - \frac{c(Al_{ges.})}{F}$$

In Tabelle 1 (Seite 6) ist der Faktor F für verschiedene pH(p)-Werte berechnet.

*Anmerkung 1:*

Eigentlich müßte auch hier beim Übergang von c(H<sup>+</sup>) zu 10<sup>-pH</sup> durch den Aktivitätskoeffizienten f = 0,88 dividiert werden. Da von ULRICH (1966) bei der Bestimmung des pK-Wertes der Gleichung

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	6

(7) die  $H^+$ -Konzentrationen durch pH-Bestimmungen erfaßt wurden, ist diese Korrektur bereits im pK-Wert von 5,85 enthalten und wird daher nicht mehr berücksichtigt.

c) Berechnung der AK

Die AK ist die Summe der Kationenäquivalente und der Protonenäquivalente pro Gramm Boden:

$$AK [\mu\text{mol}_c / \text{g Boden}] = I\ddot{A}_{\text{Na}} + I\ddot{A}_{\text{K}} + I\ddot{A}_{\text{Ca}} + I\ddot{A}_{\text{Mg}} + I\ddot{A}_{\text{Mn}} + I\ddot{A}_{\text{Al}} + I\ddot{A}_{\text{Fe}} + I\ddot{A}_{\text{H}}$$

**Tabelle 1:**  
**Faktoren F für verschiedene pH(p)-Werte**

pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor
		4,6	18,8	4,1	57,2	3,6	179	3,1	563	2,6	1774
		4,59	19,2	4,09	58,5	3,59	183	3,09	576	2,59	1816
		4,58	19,6	4,08	59,9	3,58	187	3,08	590	2,58	1858
		4,57	20,1	4,07	61,3	3,57	192	3,07	604	2,57	1900
		4,56	20,5	4,06	62,7	3,56	196	3,06	618	2,56	1943
		4,55	21	4,05	64,1	3,55	201	3,05	632	2,55	1993
		4,54	21,4	4,04	65,6	3,54	205	3,04	647	2,54	2035
		4,53	21,9	4,03	67,1	3,53	210	3,03	662	2,53	2084
		4,52	22,4	4,02	68,6	3,52	215	3,02	677	2,52	2134
		4,51	22,9	4,01	70,2	3,51	220	3,01	693	2,51	2183
		4,50	23,4	4	71,8	3,5	225	3	709	2,5	2233
		4,49	23,9	3,99	73,5	3,49	230	2,99	721	2,49	2289
		4,48	24,4	3,98	75,1	3,48	235	2,98	743	2,48	2341
		4,47	25	3,97	76,9	3,47	241	2,97	757	2,47	2401
		4,46	25,5	3,96	78,6	3,46	246	2,96	778	2,46	2451
		4,45	26,1	3,95	80,4	3,45	252	2,95	792	2,45	2511
		4,44	26,7	3,94	82,3	3,44	258	2,94	813	2,44	2571
		4,43	27,3	3,93	84,2	3,43	264	2,93	827	2,43	2631
		4,42	27,9	3,92	86,2	3,42	270	2,92	848	2,42	2691
		4,41	28,5	3,91	88,1	3,41	276	2,91	870	2,41	2751
		4,4	29,2	3,9	90,1	3,4	283	2,9	891	2,4	2821
		4,39	29,8	3,89	92,2	3,39	289	2,89	912	2,39	2881
		4,38	30,5	3,88	94,3	3,38	296	2,88	933	2,38	2961
		4,37	31,2	3,87	96,5	3,37	303	2,87	954	2,37	3021
		4,36	31,9	3,86	98,7	3,36	310	2,86	976	2,36	3091
		4,35	32,6	3,85	101	3,35	317	2,85	997	2,35	3161
		4,34	33,4	3,84	103	3,34	325	2,84	1024	2,34	3241
		4,33	34,1	3,83	106	3,33	332	2,83	1046	2,33	3311
		4,32	34,9	3,82	108	3,32	340	2,82	1067	2,32	3391
		4,31	35,7	3,81	111	3,31	348	2,81	1095	2,31	3471
		4,3	36,5	3,8	113	3,3	356	2,8	1117	2,30	3551
4,8	12,2	4,29	37,3	3,79	116	3,29	364	2,79	1145	2,29	3631
4,79		4,28	38,2	3,78	118	3,28	373	2,78	1173	2,28	3721
4,78		4,27	39	3,77	121	3,27	381	2,77	1202	2,27	3801
4,77	13	4,26	39,9	3,76	124	3,26	390	2,76	1230	2,26	3891
4,76	13,3	4,25	40,8	3,75	127	3,25	399	2,75	1258	2,25	3981
4,75	13,6	4,24	41,7	3,74	130	3,24	408	2,74	1286	2,24	4071
4,74	13,9	4,23	42,7	3,73	133	3,23	418	2,73	1315	2,23	4171
4,73	14,2	4,22	43,9	3,72	136	3,22	430	2,72	1350	2,22	4271
4,72	14,5	4,21	44,7	3,71	139	3,21	438	2,71	1378	2,21	4371
4,71	14,8	4,20	45,1	3,70	142	3,20	448	2,70	1413	2,20	4471
4,7	15,1	4,19	46,7	3,69	146	3,19	458	2,69	1442	2,19	4571
4,69	15,5	4,18	47,3	3,68	149	3,18	469	2,68	1477	2,18	4681
4,68	15,8	4,17	48,9	3,67	152	3,17	480	2,67	1512	2,17	4791
4,67	16,1	4,16	50	3,66	156	3,16	491	2,66	1548	2,16	4901
4,66	16,5	4,15	51,1	3,65	159	3,15	502	2,65	1583	2,15	5001
4,65	16,8	4,14	52,3	3,64	163	3,14	514	2,64	1618	2,14	5131
4,64	17,2	4,13	53,5	3,63	167	3,13	526	2,63	1654	2,13	5251
4,63	17,6	4,12	54,7	3,62	170	3,12	538	2,62	1695	2,12	5371
4,62	18	4,11	56	3,61	175	3,11	551	2,61	1731	2,11	5501
4,61	18,4	4,10	57,2	3,60	179	3,10	563	2,60	1774	2,10	5621

Anhang Nr. 

2
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	AKEG2.1

A  
K  
E  
G

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für AK(EG)-Extrakte:**

---

- AlAlgesAAS7.1
- CaCagesAAS7.1
- FeFegesAAS7.1
- KKgesAAS7.1
- MgMggesAAS7.1
- MnMngesAAS7.1
- NaNagesAAS7.1
- HH+1PHM1.1
- HH+1PHM4.1
- HH+2PHM1.1
- HH+2PHM4.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Carbonat-Bestimmung (Scheibler)	CO3ges1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1989

**CARBONAT-BESTIMMUNG (NACH SCHEIBLER)**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, L3.1, T3.1
Probenvorbereitung:	SB 1.1, SBP1.1, SBP2.1, MBP1.1, MBP2.1, MBP6.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10693
HFA	D31.3.1.1
HFA-Code	C1;-1;-1;-1;-1 (direkte Elementbestimmung)

**Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Siehe Methodenbeschreibung der Elementbestimmungsmethoden CCO3SCH1.1 und CCO3SCH1.2.

Die vor geschaltete Untersuchungsmethode zur Carbonatbestimmung ist nur für die Angaben zum Luftdruck, der Temperatur, der Bodenproben-Einwaage und des Gasvolumens notwendig.

**Durchführung:**

Siehe Methodenbeschreibung in der Elementbestimmungsmethoden CCO3SCH1.1 und CCO3SCH1.2.

**Auswertung / Datendokumentation**

Die Temperatur und der Luftdruck sind ebenso wie die Probeneinwaage (in der Regel 5-20 g, je nach Ergebnis des Vortests mit HCl) und die Angaben zum entstandenen CO<sub>2</sub>-Gasvolumen: Vol1=Volumenanzeige vor Beginn der Säurezugabe, Vol2=Volumenanzeige nach Reaktionsende, Positionsfaktor PF = Nummer der Messvorrichtung zur Durchführung der Volumenkorrektur, in die entsprechenden Datenlisten bzw. das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	CO3ges1.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für die Carbonat-Bestimmung**

---

CCO3SCH1.1  
CCO3SCH1.2  
bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode

C  
O  
3

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Carbonat-Bestimmung (Druckverfahren)	CO3ges2.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2004

**CARBONAT-BESTIMMUNG (DRUCKVERFAHREN)**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, L3.1, T3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MBP1.1, MBP2.1, MBP6.1

Methodenverweise:

Norm	VDLUFA A5.3.2
HFA	D31.3.1.6
HFA-Code	C1;-1;-1;-1;-1 (direkte Elementbestimmung)

**Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Siehe Methodenbeschreibung der Elementbestimmungsmethode CCO3DRU1.1

Die vor geschaltete Untersuchungsmethode zur Carbonatbestimmung ist nur für die Angaben des Luftdrucks, der Umgebungstemperatur, und der Bodenproben-Einwaage notwendig.

**Durchführung:**

Siehe Methodenbeschreibung in der Elementbestimmungsmethode CCO3DRU1.1

**Auswertung / Datendokumentation**

Die Umgebungstemperatur, der Luftdruck und die Probeneinwaage (in der Regel 5-20 g) in die entsprechenden Datenlisten bzw. das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen. Der gemessene Enddruck wird wie in der Elementbestimmungsmethode CCO3DRU1.1 beschrieben in mg CaCO<sub>3</sub> umgerechnet. Dieser Wert wird ins LIMS an der Station Messung eingegeben.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	CO3ges2.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für die Carbonat-Bestimmung**

---

CCO3DRU1.1  
bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode

C  
O  
3

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Oxalat-Extrakt	EXTOX1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.07.2002

## **O X A L A T - E X T R A K T**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP2.1, SB1.1

Methodenverweise:

Norm	in Anlehnung an DIN 19684-6
HFA	A3.2.3.1
HFA-Code	C40;-3;-3;-3

**E  
X  
T**

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Die Bodenprobe wird mit Ammoniumoxalat-Lösung geschüttelt. Dabei werden die leicht löslichen, amorphen oxidischen und hydroxidischen Verbindungen des Eisens und Aluminiums durch Komplexbildung aufgelöst und in Lösung gebracht. Im Extrakt wird dann Fe und Al bestimmt.

### **Störungen:**

Bei humusreichen Böden kann organische Substanz in Lösung gehen, an der Fe und Al komplexiert gebunden sind. Dies führt zur Überschätzung des oxidischen Fe und Al.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	ISRIC, FAO (1995): Procedures for soil analysis, Fifth ed. ISRIC Technical Paper 9, Wageningen DIN 19684-6, Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im Dt. Inst. für Normung e.V. (1997): Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Teil 6: Bestimmung des Gehaltes an oxalat-löslichem Eisen Utermann, J. u.a. (2000): Geologisches Jahrbuch, Reihe G, Heft 8: Labormethoden-Dokumentation; Hrsg. BGR

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Oxalat-Extrakt	EXTOX1.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Schüttelmaschine  
 100 ml PE-Flaschen  
 Zentrifuge Centrikon T-124 (Fa. Kontron) mit Rotor A6.9 und 6 Einsätzen für je 3 Zentrifugengläser  
 Zentrifugengläser Polycarbonat, 40 ml, Durchmesser 2,9 cm  
 Filtrationsapparatur für Membranfiltration  
 Szintillationsgefäße  
 0,45 µm Mischestermembranfilter (Celluloseacetat, Cellulosenitrat)

### Chemikalien:

Ammoniumoxalat:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 Oxalsäure:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 ev. Superfloc (Fällungsmittel)

### Lösungen:

0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung: 81 g Ammoniumoxalat und 54 g Oxalsäure werden in einem 5 l-Messkolben in 4,5 l  $\text{H}_2\text{O}_{\text{demin}}$  gelöst und anschließend auf 5 l aufgefüllt. Anschließend wird der pH-Wert der Lösung durch Zugabe einiger ml einer 0,2 M Oxalsäure-Lösung (25 g/l) auf pH 3 eingestellt.

### *Anmerkungen:*

1. Die Ammoniumoxalat-Lösung muss im Dunkeln aufbewahrt werden. Sie ist nur begrenzt haltbar! Dazu kann die Flasche in Alu-Folie eingewickelt werden.

### Standards:

**BZE-RLP**  
**BioSoil**

### Durchführung:

#### **Gewinnung der Oxalat-Extrakte der Bodenproben**

1 g getrockneter und gesiebter Boden werden in eine 100 ml-PE-Flasche eingewogen und mit 50 ml 0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung versetzt. Das Gemisch wird 4 Std. unter Schutz vor UV-Strahlung geschüttelt. 30-40 ml der überstehenden Lösung werden in einen Zentrifugenbecher überführt und 10-15 min. mit 3.000 g zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird vorsichtig mit einer Pipette abpipettiert und mit der Membranfiltrationsanlage in ein Szintillationsgefäß membranfiltriert.

### *Anmerkungen:*

1. Je nach Gehalt an Fe und Al kann die Boden-Einwaage auf 2 g erhöht oder der Zusatz der Ammoniumoxalat-Lösung auf 100 ml erhöht werden.
2. Bei relativ klaren Extrakten kann auf die Zentrifugation verzichtet werden und die überstehende Lösung direkt membranfiltriert werden.
3. Zur besseren Sedimentation beim Zentrifugieren kann der Lösung Fällungsmittel wie z.B.: Superfloc zugesetzt werden.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Oxalat-Extrakt	EXTOX1.1	-	3

4. Da die Reaktion temperaturabhängig ist, sollte die Arbeitstemperatur nicht über 25°C liegen.
5. Die filtrierte Proben müssen bis zur Messung kühl und dunkel gelagert werden (Kühlraum).

### **Bestimmung der Fe- und Al-Gehalte in den Perkolaten**

Die Bestimmung der Metallgehalte in den Perkolaten erfolgt durch Messung mittels ICP (siehe Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 1).

#### *Anmerkungen:*

1. Es ist darauf zu achten, dass für das Ansetzen der Standards unbedingt 0,2 M Ammoniumoxalat-Lösung verwendet wird.
2. Bei Bestimmung mittels Flammen-AAS sollte ein Brennerkopf für große Salzfrachten oder ein Mikroprobengeber mit automatischer Spülung verwendet werden.

**E  
X  
T**

### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QSTM1.1	BZE-RLP; Extrakt alle 20-30 Proben (mind. 2 pro Serie); Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 10 %
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### **Auswertung / Datendokumentation**

Die Bodeneinwaage, das Extraktionsvolumen und die Metallkonzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten bzw. Das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	EXTOX1.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für Oxalat-Extrakte**

---

FeFegesICP4.2

AlAlgesICP4.2

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode

**E  
X  
T**



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Nmin-Bestimmung	NMIN1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1992

## BESTIMMUNG DES MINERALISCH GEBUNDENEN STICKSTOFFS (Nmin)

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, T1.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

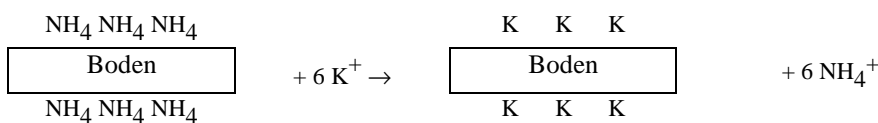
	---
HFA	---
HFA-Code	C1;303;28;14;1

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Die Nmin-Bestimmung stellt eine Ergänzung zur Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität (AKE) dar, bei der austauschbares Ammonium nicht erfasst werden kann. Sie dient der Abschätzung des austauschbar gebundenen Ammoniums, sowie des im Boden sorbierten Nitrats und Ammoniums.

Der Boden (d.h. vor allem die Tonminerale und die organische Substanz) besitzt die Eigenschaft, an seiner Oberfläche Ionen aus der wässrigen Bodenlösung zu adsorbieren. Der Boden verhält sich bei diesem Vorgang wie ein Ionenaustauscher, d.h. je nach Konzentrationsverhältnissen in der Bodenlösung und an den Bodenteilchen ändert sich die Belegung der Bodenteilchen mit Kationen. Bei der Bestimmung der mineralisch gebundenen Stickstoffs (Nmin) wird der Boden mit stark konzentrierter KCl-Lösung (1 N) versetzt, wodurch am Austauscher gebundenes Ammonium und andere Kationen gegen Kalium ausgetauscht werden und in Lösung gehen.

Da das Kaliumion einen ähnlichen Ionenradius und eine ähnliche Ladungsdichte wie das austauschbar gebundene Ammonium hat, findet neben dem Austausch anderer Kationen bevorzugt folgender Austauschprozess statt:



Neben dem austauschbar gebundenen Ammonium wird das im Boden sorbierte Nitrat extrahiert. In der Extraktionslösung wird Nitrat und Ammonium photometrisch gemessen.

**Störungen:** ---

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Methods of Soil Analysis, 1982: Part 2, Chemical and Microbial Properties

N  
M  
I  
N

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Nmin-Bestimmung	NMIN1.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

250 ml Polyethylenweithalsflaschen

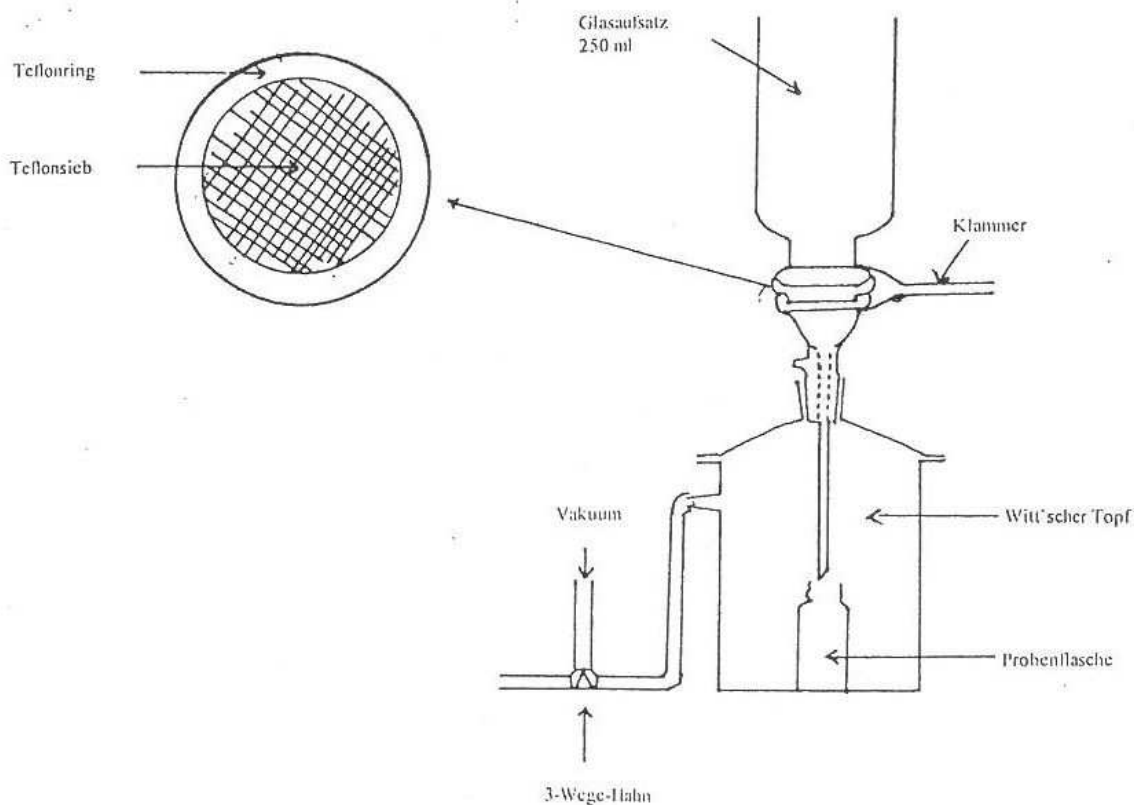
Waage 0,1g

Horizontalschüttler VKS75, Fa. Bühler

Membranfiltrationsanlage s. Abb.1

Membranfilter 50 mm  $\varnothing$  0,45 $\mu$ m Mischester (Cellulosenitrat, -acetat) Schleicher&Schuell/Sartorius

100 ml Polyethylenweithalsflaschen



**Abb. 1**

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen:

1 N KCl-Lösung: 74,56 g KCl mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Nmin-Bestimmung	NMIN1.1	-	3

### Durchführung:

#### **I. Durchführung der Extraktion**

- 100 g feldfrischer Humus, aus dem Steine und Wurzeln entfernt wurden, in eine 250 ml Polyethylenflasche einwiegen und mit 100 ml 1 N KCl-Lösung versetzen.
- Anschließend die gut verschlossene Flasche mindestens 1 Stunde liegend auf dem Horizontalschüttler schütteln.
- In die Filtrationsanlage eine 100 ml Polyethylenflasche unter den Auslauf stellen, Membranfilter mit der matten Seite nach oben auf das Teflonsieb legen, Glasaufsatz mit der Klammer auf dem Aufsatz befestigen und die Suspension in den Glasaufsatz der Filtrationsanlage schütten. Dabei nach Möglichkeit dekantieren. Anschließend den Hahn zur Vakuumanlage öffnen.
- Nachdem mindestens 20 ml der Extraktionslösung durchgelaufen sind, den Hahn zur Vakuumanlage so stellen, daß der Filtrationsaufsatz belüftet wird.
- Den Glasaufsatz, Filter, Teflonsieb und das Unterteil des Filtrationsaufsatzes abnehmen. Boden und Filter verwerfen, Aufsatz etc. mit H<sub>2</sub>O demin. spülen und vollständig trocknen. Den Teflonaufsatz nicht über 80 °C trocknen.
- Die Probenflasche zudrehen und sobald wie möglich bei 4 °C lagern.

#### **Achtung:**

- Vor der Bestimmung muß eine Wassergehaltsbestimmung (WGH1.1) durchgeführt werden, um die Gehalte auf die Trockensubstanz beziehen zu können.
- Der Boden sollte so schnell wie möglich (max. 3 Tage) nach der Probenahme extrahiert werden und stets kühl gelagert werden.
- Steine und Wurzeln müssen vor der Extraktion so gut wie möglich entfernt werden.

#### **II. Messung des Nitrat- und Ammoniumgehaltes**

Die Messung des Nitrat- und Ammoniumgehaltes erfolgt photometrisch am Continuous-Flow-Gerät (s. Anhang 1) Die Proben werden 1:2 mit H<sub>2</sub>O demin. vorverdünnt. Die Standards für die Messung werden mit 0.5 N KCl-Lösung angesetzt.

Die Messung der Lösungen sollte innerhalb einer Woche nach der Extraktion durchgeführt werden.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Nmin-Bestimmung	NMIN1.1	-	4

### Auswertung / Datendokumentation

Die Daten werden in das Formblatt für die NMin-Bestimmung eingetragen.  
Die Verrechnung der Daten erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{NO3Nmin [mg/g TS]} = \frac{\text{Elementkonz. [mg/l NO}_3\text{-N]} * (\text{Menge zuges. KCl-Lösg. [ml]} + \text{Einw. B feucht [g]} - \frac{\text{Einw. Boden feucht [g]}}{1 + \frac{\text{Wassergehalt [\%]}}{100}})}{1000 * \frac{\text{Einw. Boden feucht [g]}}{1 + \frac{\text{Wassergehalt [\%]}}{100}}}$$

$$\text{NH4Nmin [mg/g TS]} = \frac{\text{Elementkonz. [mg/l NH}_4\text{-N]} * (\text{Menge zuges. KCl-Lösg. [ml]} + \text{Einw. B feucht [g]} - \frac{\text{Einw. Boden feucht [g]}}{1 + \frac{\text{Wassergehalt [\%]}}{100}})}{1000 * \frac{\text{Einw. Boden feucht [g]}}{1 + \frac{\text{Wassergehalt [\%]}}{100}}}$$

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

NMIN1.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für KCl-Extrakte der Nmin-Bestimmung:**

---

NNgesCFC3.2

NNO3CFC3.2

NNH4CFC2.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

N  
M  
I  
N

Anhang

1

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	NMIN1.1

N  
M  
I  
N

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Königswasser-Aufschluss (EU)	OAKWEG2.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.05.2010

## KÖNIGSWASSER - AUFSCHLUSS (EU - METHODE)

Probenvorbehandlungen:

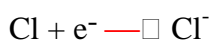
Lagerung/Trocknung:	T3.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP2.1

Methodenverweise:

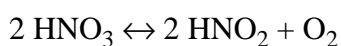
Norm	in Anlehnung an DIN ISO 11466
HFA	A.3.3.3
HFA-Code	C1;52;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

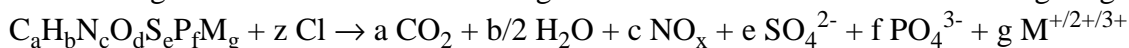
Der Königswasseraufschluss ist ein oxidierender Aufschluss, bei dem durch die Mischung von Salpetersäure und Salzsäure im Verhältnis 1:3 sehr reaktives (nascierendes) Chlor entsteht, welches eine starke oxidierende Wirkung hat:



Dazu kommt die oxidierende Wirkung der Salpetersäure, bei der Nitrat (mit N<sup>V</sup>) zu nitrosen Gasen (NO<sub>x</sub>, mit N<sup>II-IV</sup>) umgewandelt wird und der dabei abgespaltene Sauerstoff die Oxidation der aufzuschließenden Substanzen bewirkt:



Beim Königswasseraufschluss werden organische Substanzen nahezu vollständig aufgeschlossen:



Mineralische Substanzen werden je nach Art und Zusammensetzung teilweise ganz (z.B. leicht lösliche Oxide), teilweise jedoch unvollständig (z. B. Silikate) oder gar nicht (z.B. schwer lösliche Sulfide) aufgeschlossen. Elemente wie Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S oder Zn werden aus Böden zu 60-100 % mit Königswasser extrahiert, während Elemente wie Al, Cr, K, Na, oder Si nur zu 5 - 50 % in die Lösungsphase überführt werden.

Beim Königswasseraufschluss nach EU-Vorschrift werden die gesiebten Bodenproben aufgeschlossen; es sollen keine zusätzlichen Oberflächen durch Mahlung entstehen. Mit dieser Methode sollen die mittelfristig verfügbaren Nährstoffe und die Schwermetallgehalte erfasst werden.

### Störungen:

Karbonathaltige Proben schäumen beim Aufschluss stark, was zum Aufsteigen des Schaums und feiner Partikel bis in den Kühler führen kann und einen unvollständigen Aufschluss bewirkt. Durch Vorreaktion mit langsamer Säurezugabe kann dies weitestgehend verhindert werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
<b>Anhang 1: Temperaturprogramm der Aufschluß-apparatur</b> Anhang 2: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Sulcek, Z., Povondra, P.: Methods of Decomposition in Inorganic Analysis, Boca Raton, 1989 DIN ISO 11466, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag

OAKW

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Königswasser-Aufschluss (EU)	OAKWEG2.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Aufschlussapparatur SM 20 A der Fa. Gerhardt mit Temperatursteuereinheit Variostat  
 20 SMA-Gläsern 250 ml  
 20 SMK-Kühlern  
 20 SMF-Kühlfallen  
 sowie einer PVC-Absaugung für nitrose Gase mit 2 Waschflaschen und Pumpe  
 Kühlgerät K15/DC1 der Fa. Haake  
 Trockenschrank  
 Waage Fa. Sartorius  
 20 Messkolben Duran 100 ml  
 Szintillationsgefäße (25 ml  
 oder PFA-Flaschen 50 ml  
 20 Glastrichter 55 mm  
 Polyamidspatel  
 Eppendorf Varipette 4720 mit 25 ml-Pipettenspitzen

### Chemikalien:

Salpetersäure HNO<sub>3</sub>, 65 % p.a.  
 Salzsäure HCl, 37 % p.a.  
 H<sub>2</sub>O demin. reinst  
 Mukasol

### Lösungen:

verd. Säure (0,65 %): in eine säuregespülte 1 l-PE-Flasche werden 10 ml HNO<sub>3</sub> konz. gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l aufgefüllt  
 Spülsäure (2,6 %): in einen säuregespülten 5 l Messkolben werden 200 ml HNO<sub>3</sub> konz p.a. gegeben und mit H<sub>2</sub>O demin. auf 5 l aufgefüllt

### Standards:

ISE 974  
 BZE-SAC  
 BioSoil

### Durchführung:

#### **I. Reinigung der verwendeten Gefäße und Filter**

- Nach jedem Aufschluss innerhalb der Serie werden die SMA-Gläser (250 ml) mit heißem Wasser gründlich gespült und dann mindestens 4 Std. mit Wasser und Mukasol (2 ml) eingeweicht. Nach dem mechanischen Reinigen mit einer Bürste, um festgebackte Silikatrückstände möglichst zu entfernen, werden die Gefäße in der Spülmaschine mit heißem demin. Wasser gereinigt und anschließend mit Spülsäure bis zur Oberkante gefüllt und mind. 1 Std. stehengelassen. Zum Schluss wird die Spülsäure ausgekippt und die Gefäße gründlich mit demin. Wasser ausgespült. Im Trockenschrank werden die Gefäße bei 40 °C getrocknet.
- Die Rückflusskühler werden im Aufschlussgestell durch Untersetzen einer Spülwanne mit einer Spritzflasche (oder über einen Schlauch vom Wasserhahn der Reinstwasseranlage) von oben



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Königswasser-Aufschluss (EU)	OAKWEG2.1	-	3

zuerst mit demin. Wasser, dann mit Spülsäure und anschließend wieder mit demin. Wasser durchgespült (nach jeder Serie).

- Die Kühlfallen werden mit einer Spritzflasche zuerst mit Wasser, dann mit Spülsäure und anschließend mit demin. Wasser durchgespült (nach jeder Serie).
- Die 100 ml-Messkolben und die Glastrichter werden in der Spülmaschine mit H<sub>2</sub>O demin. vorgespült und anschließend mit Spülsäure gefüllt bzw. abgespült. Nach dem Abspülen mit demin. Wasser werden sie auf dem Abtropfgestell getrocknet.
- Die Varipette zum Dosieren der konz. HNO<sub>3</sub> und HCl muss sofort nach der täglichen Benutzung mit H<sub>2</sub>O demin. gründlich gespült werden, um Korrosion von Bauteilen zu verhindern. Die Pipettenspitzen dürfen nicht länger als 1 Serie verwendet werden.
- 25 Filter (Schwarzband) werden zuerst gefaltet und in eine Nutsche gelegt. Sie werden zuerst mit 2 l Spülsäure (2,6 %) durch Abnutschen gespült und anschließend mit 2 l H<sub>2</sub>O demin. säurefrei gespült.
- Die PFA-Flaschen bzw. die Szintillationsgefäße werden mit 2,6 %-Spülsäure vorgespült.

## II. Durchführung des Aufschlusses

- In die 20 Aufschluss-Gläser werden jeweils ca. 3 g der gesiebten Bodenprobe mit der Analysenwaage eingewogen und die Gefäße in das herausnehmbare Tragegestell gestellt.
- Pro Gläsersatz (20) werden jeweils 2 Bodenstandard- und 2 Blindaufschlüsse durchgeführt (vom Bodenstandard - Auswahl siehe Tabelle Qualitätskontrolle - möglichst genau 1 g einwiegen!).
- Unter dem Abzug werden nacheinander jeweils 21 ml HCl konz. p.a. und 7 ml HNO<sub>3</sub> konz. p.a. vorsichtig mit der Varipette den Bodenproben im Aufschluss-Gefäß zugesetzt.

### Achtung:

Karbonat-haltige Proben können dabei sehr schäumen! Säure dann in sehr kleinen Schritten zusetzen!

- Das Tragegestell mit den 20 Aufschlussgefäßen wird in die Aufschlussapparatur gestellt, die Kühler mit der automatischen Hebevorrichtung auf die Gefäße heruntergefahren und anschließend die mit etwas verd. Salpetersäure (0,65 %) gefüllten Kühlfallen auf die Kühler gesetzt. Die PVC-Absaugplatte wird aufgesetzt und die Pumpe hinter den Waschflaschen angestellt. Über Nacht bleiben die Proben zum Vor-Reagieren in der kalten Aufschlussapparatur unter dem Abzug stehen.
- Am nächsten Morgen wird das Kühlgerät für den Kühlkreislauf der Rückflusskühler (18 °C) angeschaltet und das Temperaturaufheizprogramm (Programm 01, siehe Anhang 1) am Variostat-Steuergerät gestartet. Dazu müssen folgende Eingabeschritte durchgeführt werden:
  - Einschalten des Variostat; grüne Lampe am Schalter leuchtet; im Display erscheint "Variostat"; nach einem kurzen Moment erscheint das aktuelle Datum, die Uhrzeit, die Temperatur sowie R=1 und P=2 im Display; grüne Lampe (SUC-AUTO) leuchtet.
  - Drücken der Taste "1"; im Display erscheint "Programm Nr. 00".
  - Ziffern 01 eingeben, Enter-Taste drücken; im Display erscheint die Abfrage zur Startzeit (Datum, Uhrzeit).
  - Datum und Uhrzeit mit den Zifferntasten eingeben und jeweils Enter-Taste drücken (Achtung: immer die erste Stelle des Datums überschreiben, auch wenn sich das Startdatum nicht ändert!); grüne Lampe (ON/OFF) leuchtet; Programm startet zur entsprechenden Zeit.
  - nach Ablauf des Programms wird der Heizblock automatisch abgeschaltet und die Hebevorrichtung fährt die Aufschlussgefäße hoch.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Königswasser-Aufschluss (EU)	OAKWEG2.1	-	4

- Während des Aufschlusses ist darauf zu achten, ob durch starkes Schäumen Schaum und Probenmaterial in den Rückflusskühler steigen. In diesem Fall ist es angebracht, nach Abnehmen der Kühlfalle mit etwas verd. Salpetersäure das Material aus dem Kühler zurückzuspülen und die Kühlfalle wieder aufzusetzen. Schäumen viele Proben, so können während der Aufheizphase für kurze Zeit die Aufschlussgefäße mit den Kühlern durch die Hebevorrichtung aus dem Aufschlussblock herausgefahren werden, um durch Abkühlung das Schäumen zu stoppen (eine Unterbrechung des Aufschlussprogramms ist über die Reset-Taste möglich).
- Nach Beendigung des Aufschlussprogramms und Abkühlen der Gefäße werden die Aufschlussgefäße in dem Tragegestell aus der Aufschlussapparatur genommen und die Aufschlusslösungen in die 100 ml Messkolben überführt. Dazu werden die Messkolben mit Glastrichter und gespülten, mit Pinzette eingelegtem, säuregespültem Filterpapier (Schwarzband) aufgestellt und die Lösungen der Reihe nach überführt. Die Aufschlusslösung und der Rückstand werden aus dem Gefäß vorsichtig in den Filtertrichter gegossen und anschließend mindestens 3 mal mit wenig verd. Salpetersäure nachgespült. Zum Schluss wird der Rückstand im Filter noch einmal mit etwas verd. Salpetersäure (0,65 %) gespült. Der Messkolben wird mit der verd. Salpetersäure (0,65 %) auf 100 ml aufgefüllt, verschlossen und geschüttelt. Die Aufschlusslösung wird danach in ein 25 ml Szintillationsgefäß umgefüllt. Für Wiederholungsmessung der 1.2-Proben wird ein 2. Szintillationsgefäß abgefüllt. Der Rest der Aufschlusslösung wird verworfen.
- Nach dem Reinigen und Trocknen der Gefäße werden die nächsten 20 Proben eingewogen, mit Aufschlussäuren versetzt und zur Vorreaktion über Nacht in die Aufschlussapparatur gestellt.

### III. Bestimmung der Elementgehalte in der Aufschlusslösung

Die Elementgehalte werden in der Regel durch Messung mittels ICP bestimmt. (Siehe Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 2)

Falls für die Blindwerte oder den Bodenstandard keine korrekten Ergebnisse gefunden werden, müssen die Aufschlüsse für alle Proben des entsprechenden Satzes wiederholt werden!

#### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QSTM1.2	ISE 974, BioSoil oder BZE-SAC; Extrakt alle 20 Proben; Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 10 %, für einige Elemente 15 %
Blindwerte Festproben	QBW1.2	BlindOAKW1.1
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

#### Auswertung/Datendokumentation:

Die Bodeneinwaage, das Endvolumen der Aufschlusslösung und die Elementgehalte werden in die entsprechenden Datenlisten zur weiteren Verrechnung eingetragen.

Die Ergebnisse des Bodenstandards und der Blindwerte werden zur laufenden Kontrolle in entsprechende Listen im LIMS eingetragen.

Anhang Nr. **1**

für

<b>Matrix</b>	<b>Methoden-Nr.</b>
<b>Boden</b>	<b>OAKWEG2.1</b>

**Aufheizprogramm für die Königswasser-Aufschlußapparatur (Programm 01):**

---

Schritt	Dauer (Std.)	Temperatur (°C)
1	0:10	40
2	0:10	60
3	0:10	70
4	0:10	80
5	0:10	100
6	0:10	120
7	0:10	140
8	2:00	170
9	0:10	200
10	0:00	0
Abkühl	0:20	

**O  
A  
K  
W**

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für Königswasser-Aufschlusslösungen**

---

- AlAlgesICP19.1
- BaBagesICP19.1
- CaCagesICP19.1
- CdCdgesICp19.1
- CoCogesICP19.1
- CrCrgesICP19.1
- CuCugesICP19.1
- FeFegesICP19.1
- KKgesICP19.1
- MgMggesICP19.1
- MnMnICP19.1
- NaNagesICP19.1
- NiNigesICP19.1
- PPgesICP19.1
- PbPbgesICP19.1
- SSgesICP19.1
- TiTigesICP19.1
- ZnZngesICP19.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 3.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

**pH - WERTBESTIMMUNG IN BODEN MIT 0,01 M CaCl<sub>2</sub>**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

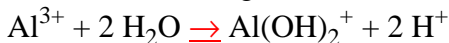
Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.5
HFA-Code	C1;5;-3;-3;-3

**Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Boden-CaCl<sub>2</sub>-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zur Bodenprobe werden die an die Bodenfestphase gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan teilweise gegen Calcium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Durch die Protonenfreisetzung sinkt der pH-Wert. Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird neben den wasserlöslichen Kationsäuren durch organische Verbindungen (Carboxyl-, Hydroxylgruppen), sowie durch Basen (z.B. Carbonate) bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration } [\text{mol/l}])$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung eine höhere Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

**Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	VDLUFA: Methodenbuch Band1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwees K.J. et al.: Ber. d. Forschungs-zentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Gelgefüllte Einstabmesskette von Ingold oder WTW aus Kunststoff mit Glasmembranschutz oder pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

Meßlöffel 9 ml

Dispensette 50 ml

### Chemikalien:

Calciumchloridlösung. (CaCl<sub>2</sub>) \* 2 H<sub>2</sub>O p.a.

### Lösungen:

0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung: 1,47 g CaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

Die gesiebte Bodenprobe wird mit 1 N KCl im Gewichtsverhältnis 1:2,5 verrührt.

- In das PE-Gefäß mit dem Meßlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe einfüllen (dies entspricht etwa 10 g Boden; siehe Methodenvergleich in Methode pHKCl3.1 und pHH<sub>2</sub>O3.1).
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

P  
H

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl23.1	-	3

### Auswertung / Datendokumentation

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei gespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden, in der Datei gespeichert.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

pH<sub>CaCl2</sub>3.1

Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-0,01-M-CaCl<sub>2</sub>-Suspensionen:

---

HH+PHM5.1

bzw die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 5.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 10.12.2000

## pH - WERTBESTIMMUNG IN BODEN MIT 0,01 M CaCl<sub>2</sub>

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

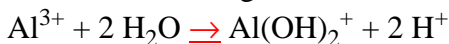
Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.5
HFA-Code	C1;5;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Boden-CaCl<sub>2</sub>-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zur Bodenprobe werden die an die Bodenfestphase gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan teilweise gegen Calcium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Durch die Protonenfreisetzung sinkt der pH-Wert. Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird neben den wasserlöslichen Kationsäuren durch organische Verbindungen (Carboxyl-, Hydroxylgruppen), sowie durch Basen (z.B. Carbonate) bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration } [\text{mol/l}])$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung eine höhere Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung.

### Störungen:

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden  Kurzanleitung PHM7.1	VDLUFA: Methodenbuch Band1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwe K.J. et al.: Ber. d. Forschungs-zentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 5.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Messlöffel 9 ml

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefässe 50 ml mit Deckel, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefässe 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

### Chemikalien:

Calciumchlorid (CaCl<sub>2</sub>) \* 2 H<sub>2</sub>O p.a.

### Lösungen:

0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung: 2,94 g CaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l auffüllen.

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

Die gesiebte Bodenprobe wird mit 0,01 M CaCl<sub>2</sub> im Gewichtsverhältnis 1:2,5 verrührt.

#### I. Messung mit dem Gilson-Probengeber:

- In das PE-Gefäss mit dem Meßlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe einfüllen (dies entspricht etwa 10 g Boden; siehe Anhang 2 von Untersuchungsmethode pHH<sub>2</sub>O3.1 und pHKCl3.1).
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben, das PE-Gefäss mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln und in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzten. Die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefässe mit Leitungswasser spülen und trocknen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl25.1	-	3

## II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel der 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

## III. Messung von Hand:

- In das Becherglas mit dem Meßlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe einfüllen.
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben und mit dem Glasstab gut verrühren.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:
- Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:
- Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Probe nochmals mit dem Glasstab umrühren und nach dem Absetzen der Feststoffe den pH-Wert im wäßrigen Überstand messen, dabei die Elektrode nicht bewegen. (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

### Achtung

- Der Glasstab braucht zwischen dem Umrühren verschiedener Proben nur mit Zellstoff abgewischt und nicht gespült zu werden.
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung / Datendokumentation

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3 Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

#### Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm Relaps bearbeitet werden. Aus dem Relaps werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Lapis alt</b>	<b>Seite</b>
<b>Boden</b>	<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>pHCaCl25.1</b>	<b>-</b>	<b>4</b>

Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

pH<sub>CaCl2</sub>5.1

Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-0,01-M-CaCl<sub>2</sub>-Suspensionen:

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

Anhang

1

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	pH <sub>CaCl2</sub> 5.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 6.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 20.06.2006

## pH - WERTBESTIMMUNG IN BODEN MIT 0,01 M CaCl<sub>2</sub>

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

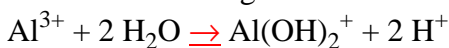
Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10390
HFA	A3.1.1.7
HFA-Code	C1;7;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Boden-CaCl<sub>2</sub>-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zur Bodenprobe werden die an die Bodenfestphase gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan teilweise gegen Calcium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Durch die Protonenfreisetzung sinkt der pH-Wert. Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird neben den wasserlöslichen Kationsäuren durch organische Verbindungen (Carboxyl-, Hydroxylgruppen), sowie durch Basen (z.B. Carbonate) bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration } [\text{mol/l}])$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung eine höhere Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+) , \text{ (mit } f = \text{Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung)}$$

### Störungen:

In Suspensionen kann es durch eine Verstopfung des Diaphragmas durch feste Bestandteile zu einer Störung von Bezugs- und Glaselektrode kommen, die zu fehlerhaften Messungen führen kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

Da die Messung temperaturabhängig ist, muss eine Temperaturkorrektur durchgeführt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	DIN ISO 10390, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag
Kurzanleitung PHM7.1	Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 6.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 5 ml

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

### Chemikalien:

Calciumchlorid (CaCl<sub>2</sub>) \* 2 H<sub>2</sub>O p.a.

### Lösungen:

0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung: 2,94 g CaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l auffüllen.

### Standards:

**BZE-NDS**

**BZE-BaWue**

**BioSoil**

**P  
H**

### Durchführung/Messung:

#### I. Messung mit dem Gilson-Probengeber:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber Probengeber setzten und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang).
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl26.1	-	3

## II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel, der 5 ml fasst, 5 ml der 2 mm der gesiebten Bodenprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

**Anmerkung:** Bei einem Test wurde ermittelt, dass das Vorgehen beim Messen des pH-Werts mit dem Skalar-Messplatz, bei dem gerührt statt geschüttelt wird, zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

## III. Manuelle Messung:

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel, 5 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben, das Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Die Suspension ca. 2 Std. stehen lassen
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, die Probe absetzen lassen und den pH-Wert im Überstand der Probe messen, dabei die Elektrode nicht bewegen (Meßmethode s. Anhang).
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

**Achtung:** Proben deren pH-Wert über 5 ist müssen über Nacht stehen gelassen werden und ein zweites Mal gemessen werden. Bei diesen Proben ist die Einstellung des Gleichgewichts nach 2 Stunden noch nicht abgeschlossen.

P  
H

## Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QSTM1.2	BZE-NDS, BioSoil oder BZE-BaWue; alle 30 Proben; Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 3 %
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

## Auswertung / Datendokumentation

### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3 Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert.

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Lapis alt</b>	<b>Seite</b>
<b>Boden</b>	<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>pHCaCl26.1</b>	<b>-</b>	<b>4</b>

Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm RelaqS bearbeitet werden. Aus dem RelaqS werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

pH<sub>CaCl2</sub>6.1

Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-0,01-M-CaCl<sub>2</sub>-Suspensionen:

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

Anhang

1

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	pHCaCl26.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O3.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

**pH - WERTBESTIMMUNG IN BODEN MIT H<sub>2</sub>O**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.1
HFA-Code	C1;1;-3;-3;-3

**Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Boden-Wassersuspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird durch wasserlösliche Kationensäuren (Mn, Al, Fe), organische Verbindungen mit Carboxyl- und Hydroxylgruppen, sowie durch Basen, wie z.B. Carbonate bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Bodensuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

**P  
H**

**Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 VDLUFA: Methodenbuch Band 1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Gelgefüllte Einstabmesskette von Ingold oder WTW aus Kunststoff mit Glasmembranschutz oder pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

PE-Gefässe mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

Meßlöffel 9 ml

Dispensette 50 ml

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

**Standards:** ---

### Durchführung/Messung:

Die gesiebte Bodenprobe wird mit 1 N KCl im Gewichtsverhältnis 1:2,5 verrührt.

- In das PE-Gefäß mit dem Meßlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe einfüllen (dies entspricht etwa 10 g Boden; siehe Anhang 2).
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefässe mit Leitungswasser spülen und trocknen.

P  
H

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung / Datendokumentation

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

Anhang

1

für

Matrix

Boden

Methoden-Nr.

pHH2O3.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-Wassersuspensionen:**

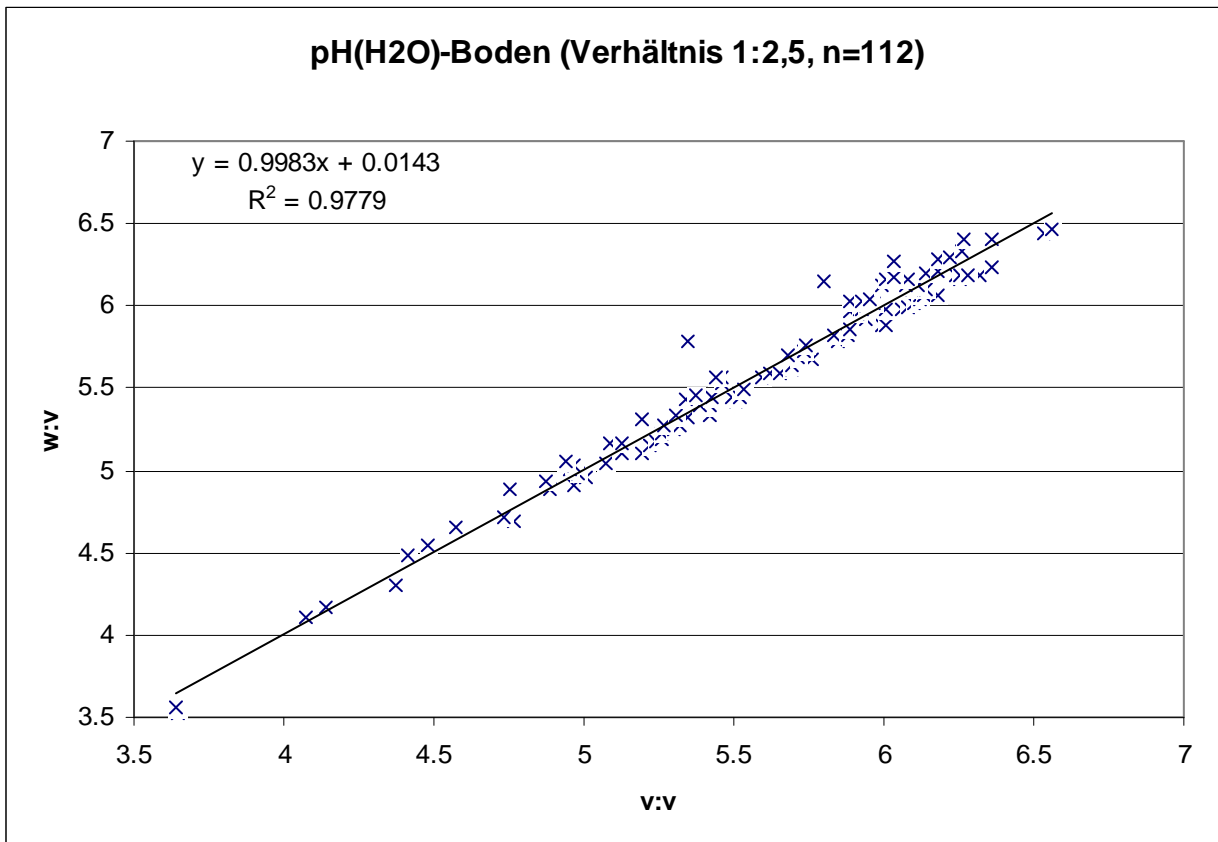
---

HH+PHM5.1

bzw die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode.

P  
H

**Methodenvergleich Gewichtsverhältnis Boden:Lösung 1:2,5 gegen Volumenverhältnis 0,9:2,5  
(entspricht etwa 1 g Boden)**





Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O5.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 10.12.2000

## **pH - WERTBESTIMMUNG IN BODEN MIT H<sub>2</sub>O**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.1
HFA-Code	C1;1;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Boden-Wassersuspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird durch wasserlösliche Kationensäuren (Mn, Al, Fe), organische Verbindungen mit Carboxyl- und Hydroxylgruppen, sowie durch Basen, wie z.B. Carbonate bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Bodensuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

**P  
H**

### **Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden  Kurzanleitung PHM7.1	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 VDLUFA: Methodenbuch Band 1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O5.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 9 ml

Dispensette 50 ml oder Dilutor

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-Messplatz:

PE-Gefässe mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

Ständer für die PE-Gefässe 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

#### Chemikalien: ---

#### Lösungen: ---

#### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

Die gesiebte Bodenprobe wird mit H<sub>2</sub>O im Gewichtsverhältnis 1:2,5 verrührt.

#### I. Messung mit dem Gilson-Probengeber:

- In das PE-Gefäß mit dem Meßlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe einfüllen (dies entspricht etwa 10 g Boden; siehe Anhang 2 von Untersuchungsmethode pHH2O3.1).
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzten und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefässe mit Leitungswasser spülen und trocknen.

#### II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Proben-tabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O5.1	-	3

Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).

- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

### III. Messung von Hand:

- In das Becherglas mit dem Meßlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe einfüllen.
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben und mit dem Glasstab gut verrühren.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Probe nochmals mit dem Glasstab umrühren und nach dem Absetzen der Feststoffe den pH-Wert im wäßrigen Überstand messen; dabei die Elektrode nicht bewegen. (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

### **Achtung**

- Der Glasstab braucht zwischen dem Umrühren verschiedener Proben nur mit Zellstoff abgewischt und nicht gespült zu werden.
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.

### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

P  
H

### **Auswertung / Datendokumentation**

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette* speichern in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

#### Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm Relaps bearbeitet werden. Aus dem Relaps werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

#### Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Boden

Methoden-Nr.

pHH2O5.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-Wassersuspensionen:**

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode.

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O6.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 20.06.2006

## **pH - WERTBESTIMMUNG IN BODEN MIT H<sub>2</sub>O**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10390
HFA	A3.1.1.2
HFA-Code	C1;2;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Boden-Wassersuspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird durch wasserlösliche Kationensäuren (Mn, Al, Fe), organische Verbindungen mit Carboxyl- und Hydroxylgruppen, sowie durch Basen, wie z.B. Carbonate bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Bodensuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

**P  
H**

### **Störungen:**

In Suspensionen kann es durch eine Verstopfung des Diaphragmas durch feste Bestandteile zu einer Störung von Bezugs- und Glaselektrode kommen, die zu fehlerhaften Messungen führen kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

Da die Messung temperaturabhängig ist, muss eine Temperaturkorrektur durchgeführt werden.

<i>Anhang:</i>	<i>Literatur:</i>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	DIN ISO 10390, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag
Kurzanleitung PHM7.1	Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O6.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 5 ml

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

#### Chemikalien: ---

#### Lösungen: ---

#### Standards:

BZE-NDS

BZE-BaWue

BioSoil

#### Durchführung/Messung:

##### I. Messung mit dem Gilson-Probengeber:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm der gesiebten Bodenprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber Probengeber setzten und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang).
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

##### II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes H<sub>2</sub>O demin. zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Proben-tabelle der Skalar-Software definiert

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O6.1	-	3

wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).

- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

**Anmerkung:** Bei einem Test wurde ermittelt, dass das Vorgehen beim Messen des pH-Werts mit dem Skalar-Messplatz, bei dem gerührt statt geschüttelt wird, zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

### III. Manuelle Messung:

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel, 5 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben, das Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Die Suspension ca. 2 Std. stehen lassen
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, die Probe absetzen lassen und den pH-Wert im Überstand der Probe messen, dabei die Elektrode nicht bewegen (Meßmethode s. Anhang).
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

**Achtung:** Proben deren pH-Wert über 5 ist müssen über Nacht stehen gelassen werden und ein zweites Mal gemessen werden. Bei diesen Proben ist die Einstellung des Gleichgewichts nach 2 Stunden noch nicht abgeschlossen.

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QSTM1.2	BZE-NDS, BioSoil oder BZE-BaWue; alle 30 Proben; Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 3 %
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung / Datendokumentation

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

#### Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm Relaps bearbeitet werden. Aus dem Relaps werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

#### Messung von Hand:

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Lapis alt</b>	<b>Seite</b>
<b>Boden</b>	<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	<b>pHH2O6.1</b>	<b>-</b>	<b>4</b>

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.



Anhang

1

für

Matrix

Boden

Methoden-Nr.

pHH2O6.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-Wassersuspensionen:**

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode.

P  
H

Anhang

1

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	pHH2O6.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	pHKCl3.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

## **pH - WERTBESTIMMUNG IM BODEN MIT 1 N KCl**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.3
HFA-Code	C1;3;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Boden-KCl-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Lösungsphase einstellende  $H^+$ -Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung zur Bodenprobe werden die an die Bodenfestphase gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan gegen Kalium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Die  $H^+$ -Ionenkonzentration wird außerdem wesentlich durch die organische Substanz (d.h. die Carboxyl-, und Hydroxylgruppen der Huminstoffe und Huminsäuren), sowie durch Basen und Salze, die z.B. im Rahmen einer Kalkung eingebracht wurden (z.B. Carbonate), bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Ionenkonzentration:

$$pH = -\log(H^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der  $H^+$ -Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung eine sehr hohe Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(H^+) = f * c(H^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung.

**P  
H**

### **Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	pHKCl3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Gelgefüllte Einstabmesskette von Ingold oder WTW aus Kunststoff mit Glasmembranschutz oder pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

Meßlöffel 9 ml

Dispensette 50 ml

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen:

1 N KCl-Lösung: 74,56 g KCl mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

Die gesiebte Bodenprobe wird mit 1 N KCl im Gewichtsverhältnis 1:2,5 verrührt.

- In das PE-Gefäß mit dem Meßlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe einfüllen (dies entspricht etwa 10 g Boden; siehe Anhang 2).
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

P  
H

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung / Datendokumentation

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert.

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Lapis alt</b>	<b>Seite</b>
<b>Boden</b>	<b>pH (KCl)</b>	<b>pHKCl3.1</b>	<b>-</b>	<b>3</b>

Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

pHKCl3.1

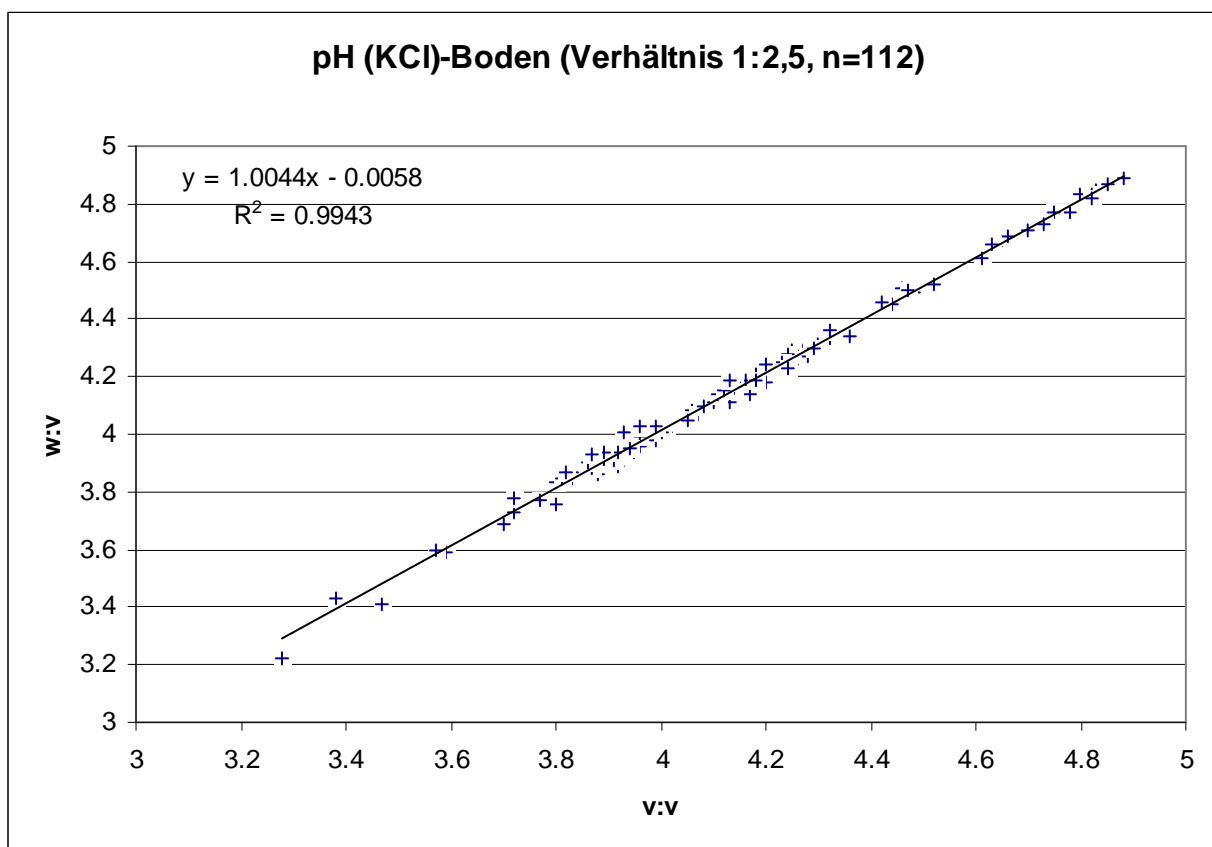
**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-KCl-Suspensionen:**

---

HH+PHM5.1

bzw die jeweils aktuelle Nachfolgemethode.

**Methodenvergleich Gewichtsverhältnis Boden:Lösung 1:2,5 gegen Volumenverhältnis 0,9:2,5  
(entspricht etwa 1 g Boden)**



Anhang

2

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	pHKCl3.1

P  
H



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl4.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.04.2000

## pH - WERTBESTIMMUNG IM BODEN MIT 1 N KCl

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.3
HFA-Code	C1;3;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Humus-KCl-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Humusfestphase und Lösungsphase einstellende  $H^+$ -Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 1,86g KCl, zu der in Wasser gemessenen Probe, wird eine Konzentration von ca. 1 N KCl eingestellt. Durch die hohe  $K^+$ -Konzentration werden die an die Huminstoffe, Huminsäuren und mineralischen Bestandteile gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan gegen Kalium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Die  $H^+$ -Ionenkonzentration wird außerdem wesentlich durch die organische Substanz (d.h. die Carboxyl-, und Hydroxylgruppen der Huminstoffe und Huminsäuren), sowie durch Basen und Salze, die z.B. im Rahmen einer Kalkung eingebracht wurden (z.B. Carbonate), bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Ionenkonzentration:

$pH = - \log (H^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$  Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der  $H^+$ -Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung eine sehr hohe Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(H^+) = f * c(H^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

### Störungen:

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Bundemimisterium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl4.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)  
Messlöffel für 1,86 g KCl

### Automatische Messung mit Gilson-Probenehmer:

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

### Manuelle Messung:

Glasstäbe

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen: ---

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

Die gesiebte Bodenprobe wird mit 1 N KCl-Lösung im Gewichtsverhältnis 1:2,5 verrührt.

#### I. Messung mit Gilson-Probenehmer:

- In das PE-Gefäß, in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH<sub>2</sub>O<sub>3.1</sub>) gemessen wurde, und in dem sich noch die Boden-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang).

#### II. Manuelle Messung:

- In das Becherglas in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH<sub>2</sub>O<sub>3.1</sub>) gemessen wurde und in dem sich noch die Boden-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Probe nochmals mit dem Glasstab umrühren und nach dem Absetzen der Feststoffe den pH-Wert im wässrigen Überstand messen; dabei die Elektrode nicht bewegen. (Meßmethode, s. Anhang 1)

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl4.1	-	3

- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### **Auswertung / Datendokumentation**

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

#### Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

PHKCl4.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-KCl-Suspensionen:**

---

HH+PHM1.4

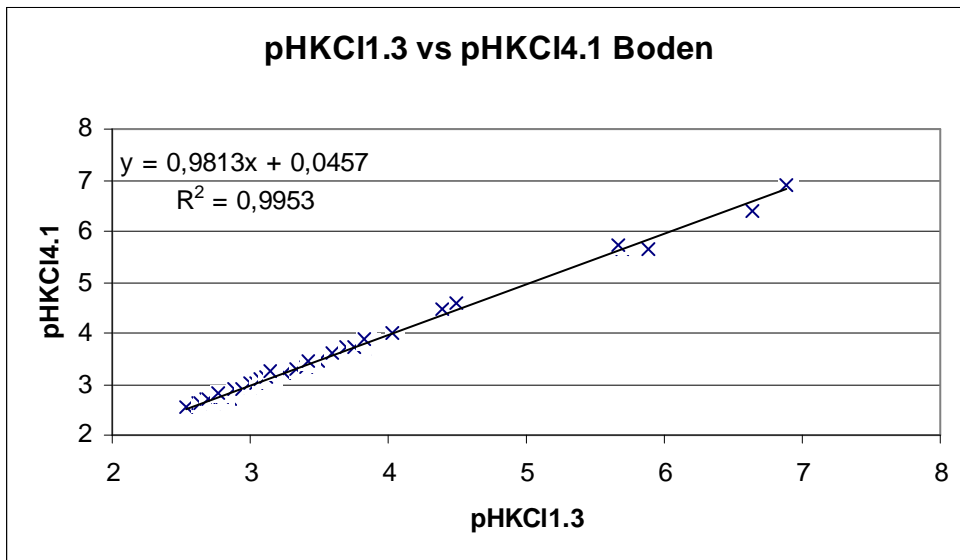
HH+PHM5.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode.

P  
H

**Methodenvergleich pHKCI1.3/pHKCI4.1:**

Darstellung der Ergebnisse bei herkömmlichem Ansatz der Boden-KCl-Suspension (pHKCI1.3) und Zugabe von festem KCl zur Boden-Wasser-Suspension (pHKCI4.1):



Anhang

2

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

PHK14.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl5.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 10.12.2000

## **pH - WERTBESTIMMUNG IM BODEN MIT 1 N KCl**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.3
HFA-Code	C1;3;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Humus-KCl-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung zur Humusprobe werden die an die Huminstoffe, Huminsäuren und mineralischen Bestandteile gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan gegen Kalium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird außerdem wesentlich durch die organische Substanz (d.h. die Carboxyl-, und Hydroxylgruppen der Huminstoffe und Huminsäuren), sowie durch Basen und Salze, die z.B. im Rahmen einer Kalkung eingebracht wurden (z.B. Carbonate), bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration } [\text{mol/l}])$  Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung eine sehr hohe Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

**P  
H**

### **Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden  Kurzanleitung PHM7.1	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl5.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3 M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 9 ml

Messlöffel für 1,86 g KCl

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen:

1 N KCl-Lösung: 149,1 g KCl p.a. werden im Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l aufgefüllt

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

Die gesiebte Bodenprobe wird mit H<sub>2</sub>O im Gewichtsverhältnis 1:2,5 verrührt.

#### I. Automatische Messung mit dem Gilson-Probenehmer:

##### a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel 9 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben (dies entspricht etwa 10 g Boden; siehe Anhang 2 von Untersuchungsmethode pHH2O3.1).
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.

##### b) wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht:

- In das PE-Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O5.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Boden-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl5.1	-	3

- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

## II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

### a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 9 ml der 2 mm Bodenprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

### b) wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht:

- In die PE-Gefäße in denen zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O5.1) gemessen wurde und in denen sich noch die Boden-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Die PE-Gefäße mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln werden die Proben mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln werden die Proben über Nacht stehen gelassen.
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung Skalar?) gestartet.

## III. Manuelle Messung:

### a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das Becherglas mit einem Messlöffel 9 ml der 2 mm Bodenprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben und mit dem Glasstab gut verrühren.

### b) wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht:

- In das Becherglas in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O5.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Boden-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe über Nacht stehen gelassen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl5.1	-	4

- Vor der Messung die Probe nochmals mit dem Glasstab umrühren, und nach dem Absetzen der Feststoffe den pH-Wert im wässrigen Überstand messen; dabei die Elektrode nicht bewegen. (Meßmethode, s. Anhang 1)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

#### **Achtung**

- Der Glasstab braucht zwischen dem Umrühren verschiedener Proben nur mit Zellstoff abgewischt und nicht gespült zu werden.
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.

#### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

#### **Auswertung / Datendokumentation**

##### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

##### Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

PHKC15.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-KCl-Suspensionen:**

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode.

P  
H

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

PHKC15.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 20.06.2006

## pH - WERTBESTIMMUNG IM BODEN MIT 1 N KCl

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MB1.1

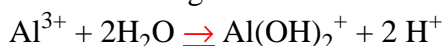
Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10390
HFA	A3.1.1.4
HFA-Code	C1;4;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Boden-KCl-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Bodenfestphase und Lösungsphase einstellende  $H^+$ -Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung zur Bodenprobe werden die an die Bodenfestphase gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan gegen Kalium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Die  $H^+$ -Ionenkonzentration wird außerdem wesentlich durch die organische Substanz (d.h. die Carboxyl-, und Hydroxylgruppen der Huminstoffe und Huminsäuren), sowie durch Basen und Salze, die z.B. im Rahmen einer Kalkung eingebracht wurden (z.B. Carbonate), bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Ionenkonzentration:

$pH = - \log (H^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$  Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der  $H^+$ -Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung eine sehr hohe Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(H^+) = f * c(H^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

P  
H

### Störungen:

In Suspensionen kann es durch eine Verstopfung des Diaphragmas durch feste Bestandteile zu einer Störung von Bezugs- und Glaselektrode kommen, die zu fehlerhaften Messungen führen kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

Da die Messung temperaturabhängig ist, muss eine Temperaturkorrektur durchgeführt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	DIN ISO 10390, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag
Kurzanleitung PHM7.1	Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 5 ml

Messlöffel für 1,86 g KCl

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen:

1 N KCl-Lösung: 149,1 g KCl p.a. werden im Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l aufgefüllt

### Standards:

**BZE-HUM**

**BZE-BaWue**

### Durchführung/Messung:

#### I. Automatische Messung mit dem Gilson-Probenehmer:

##### a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel 5 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	3

b) wenn wenig Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O6.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Boden-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm der gesiebten Bodenprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 1 N  $KC_2$ -Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

b) wenn wenig Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O6.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Boden-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 1 N  $KC_2$ -Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

**Anmerkung:** Bei einem Test wurde ermittelt, dass das Vorgehen beim Messen des pH-Werts mit dem Skalar-Messplatz, bei dem gerührt statt geschüttelt wird, zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

III. Manuelle Messung:

c) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel, 5 ml der 2 mm gesiebten Bodenprobe geben.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	4

- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben, das Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
  - Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
  - Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
  - Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
  - Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, die Probe absetzen lassen und den pH-Wert im Überstand der Probe messen, dabei die Elektrode nicht bewegen (Meßmethode s. Anhang).
  - Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.
- d) wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht:
- In das Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O6.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
  - Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
  - Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
  - Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
  - Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, die Probe absetzen lassen und den pH-Wert im Überstand der Probe messen, dabei die Elektrode nicht bewegen (Meßmethode s. Anhang).
  - Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.
  - Nach dem Messen die Bodensuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

P  
H

### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QSTM1.2	BZE-HUM oder BZE-BaWue; alle 30 Proben; Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 3 %
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### **Auswertung / Datendokumentation**

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert.



<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Lapis alt</b>	<b>Seite</b>
<b>Boden</b>	<b>pH (KCl)</b>	<b>PHKCl6.1</b>	<b>-</b>	<b>5</b>

Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm RelaqS bearbeitet werden. Aus dem RelaqS werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Boden

PHKCl6.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Boden-KCl-Suspensionen:**

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode.

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohddichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt	TRDF2.1	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2010

## TROCKENROHDICHTE FEINBODEN, FEINBODENVORRAT UND SKELETTANTEIL

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L3.1, T5.1
Probenvorbereitung:	Sieben mit div. Siebgrößen

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11272
HFA	A2.8
HFA-Code	Variante 1: C3;118;0;1;-3; Variante 2: C3;118;0;2;-3; Variante 3: C3;118;0;5;-3; Variante 4: C3;118;0;3;-3; Variante 5: C3;118;1;3;-3;

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Wenn der Boden grobbodenfrei ist oder der Grobboden-Anteil unter 5 % (und die Steine <20 mm sind) liegt, kann die Trockenrohddichte des Feinbodens ( $TRD_{FB}$ ) der Trockenrohddichte des Gesamtbodens ( $TRD_{ges}$ ) annähernd gleich gesetzt werden. Mit einem Stechzylinder wird im Feld eine volumengerechte Probe genommen. Durch Wiegen der Probe nach Trocknung bei 105 °C kann die Trockenrohddichte des Feinbodens bestimmt werden.

Bei Grobboden-Anteilen über 5 % muss der Feinboden-Anteil abgesiebt, gewogen und sein Volumen direkt oder indirekt über die Bestimmung des Grobboden-Volumens bestimmt werden. Des Weiteren muss die Dichte des Grobbodens (spezifisches Gewicht) bekannt sein oder ermittelt werden.

Bei Grobboden mit Anteilen der Fraktion > 20 mm ist eine repräsentative Probenahme mit Stechzylindern nicht mehr möglich. In diesen Fällen müssen die Grobboden-Fractionen und –Anteile durch zusätzliche Probenahme mit Spaten oder Schippe und/oder Schätzungen am Bodenprofil ermittelt werden.

### Störungen:

Die Bestimmung der Trockenrohddichte des Feinbodens ist fehlerhaft, wenn neben Grobboden-Anteilen nennenswerte Anteile von Wurzeln in der Probe vorhanden sind. In diesen Fällen ist eine Korrektur vorzunehmen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Bestimmung der Grobbodendichte mit Tauchwägung	<ol style="list-style-type: none"> <li>DIN ISO 11272, Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im Dt. Inst. für Normung e.V. [Hrsg.] (2001): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Trockenrohddichte</li> <li>Riek, W., Wolff, B. (2006): Evaluierung von Verfahren zur Erfassung des Grobboden-anteils von Waldböden – Erarbeitung von Empfehlungen für die Anwendung dieser Verfahren im Rahmen der Bodenzustandserhebung im Wald. Studie im Auftrag des BMVEL. 59 S.</li> </ol>

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohdichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt	TRDF2.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Trockenschrank (105°C)  
 Siebe Edelstahl: 2 mm, 20 mm, 63 mm  
 Bodenmühle mit 2 mm Sieb  
 Waage, +/- 0,1 g

### Chemikalien: ---

### Lösungen: ---

### Standards: ---

### Durchführung:

Das Vorgehen soll sich an DIN ISO 11 272 (**HBU 5.1.2.2a**, Trockenrohdichte) orientieren.

Bei der Probenahme muss der Probenehmer je nach Skelettgehalt zwischen 5 Varianten unterscheiden, bei denen teilweise neben den Stechzylinderproben auch noch Spaten/Schuppenproben und Stechkappenproben genommen und bestimmte Steinfraktionsanteile am Bodenprofil geschätzt werden müssen. Beim Probeneingang ist daher darauf zu achten, dass alle nötigen Informationen vom Probenehmer mitgeliefert werden.

Folgende Informationen sind für die spätere Bearbeitung und Berechnung nötig:

Va- riante	Proben	Feldinformationen
1	Stechzylinderprobe	Anzahl und Volumen der Stechzylinder Tiefenstufenmächtigkeit
2	Stechzylinderprobe ev. Grobboden- dichteprobe	Anzahl und Volumen der Stechzylinder Tiefenstufenmächtigkeit Grobbodendichte
3	Stechzylinderprobe ev. Grobboden- dichteprobe	Anzahl und Volumen der Stechzylinder Tiefenstufenmächtigkeit Schätzung des Skelettanteils > 20 mm am Profil Grobbodendichte
4	Stechzylinderprobe Spaten/Schuppen- Probe ev. Grobboden- dichteprobe	Anzahl und Volumen der Stechzylinder Tiefenstufenmächtigkeit Schätzung des Skelettanteils > 63 mm am Profil Grobbodendichte
5	Stechkappenprobe Spaten/Schuppen- Probe ev. Grobboden- dichteprobe	Anzahl, Volumen und Leergewicht der Stechkappen Tiefenstufenmächtigkeit Schätzung des Skelettanteils > 63 mm am Profil Grobbodendichte

Stechzylinder- oder Stechkappenproben sind nur mit der Proben-Nr. beschriftet. Spaten/Schuppenproben sind mit einem S hinter der Proben-Nr. versehen, reine Grobbodendichteproben mit einem D und Spaten/Schuppenproben, aus denen auch eine Grobbodendichtebestimmung erfolgen soll, mit einem SD.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohdichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt	TRDF2.1	3

Im Folgenden sind die Durchführungen der Trockenrohdichte-, Feinbodenvorrats- und Skelettanteil-Bestimmungen und Berechnungen für die 5 Varianten beschrieben.

**A. Variante 1: Mineralboden ohne Grobboden-Anteil oder mit einem Anteil < 5 % (Steine < 20):**

Für diesen Fall gilt:  $TRD_{ges} = TRD_{FB}$ .

Die im Feld mit Stechzylindern aus dem ungestörten, natürlich gelagerten Boden entnommene, im Labor bei 105 °C mindestens 16 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Mineralbodenprobe wird nach der Trocknung gewogen.

*Anmerkungen:*

1. Falls die Bodenprobe im Stechzylinder verbleibt, muss das Gewicht des Stechzylinders in Abzug gebracht werden.

**B. Variante 2: Mineralboden mit Grobboden-Anteilen, die repräsentativ mit Stechzylindern erfasst werden können (Steine < 20 mm):**

Die im Feld mit Stechzylindern aus dem ungestörten, natürlich gelagerten Boden entnommene, im Labor bei 105 °C mindestens 16 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Mineralbodenprobe wird nach der Trocknung gewogen.

Anschließend wird die Probe mit einem 2 mm Metallsieb gesiebt und der Siebrückstand gewaschen, um geklumptes Feinbodenmaterial aufzulösen und an den Steinen haftender Boden abzuspielen. Der gewaschene Siebrückstand (= Grobboden-Anteil) wird in ein Becherglas geschüttet, bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend gewogen.

*Anmerkungen:*

1. Falls die Dichte des Grobbodens nicht bekannt ist, muss sie durch Tauchwägung ermittelt werden (Durchführung siehe Anhang 1)
2. Wenn die Stechzylinderprobe durch das Trocknen stark zusammen backt, kann es sinnvoll sein, die Probe mit einem Backenbrecher vor dem Sieben zu zerkleinern. Dafür sollten die großen Steine vorher aussortiert sein.
3. Bei nicht bindigen Böden (Sand) kann das Waschen und Trocknen der Steine entfallen.
4. Die Siebung der Mineralbodenprobe kann auch mit einer Bodenmühle erfolgen. In diesem Fall ist wie folgt vorzugehen: Bei der Bodenmühle die Boden-Auffangschublade unter dem Gerät befestigen, die Staubabsaugung einschalten und die trockene Stechzylinderprobe in den Einfülltrichter füllen, bis dieser maximal bis zum Rand gefüllt ist (maximale Füllmenge ca. 500 g). Danach Deckel des Trichters schließen. Die Schaltuhren „high speed time“ und „low speed time“ einstellen (ca. 30 s und 15 s). Mühle durch Drücken der Starttaste in Betrieb setzen. Die Mühle läuft zunächst mit hoher Geschwindigkeit (high speed), um die Probe durch das Sieb zu bürsten und anschließend mit langsamer Geschwindigkeit (low speed), um Steine und nicht zerkleinertes Material in die Steinschublade auszukehren. Nach Stillstand der Mühle die Steine aus der Steinschublade entnehmen. (Die Bodenprobe aus der Boden-Auffangschublade in einen Plastikbeutel überführen und aufbewahren, bis alle Daten geprüft sind.) Die Steine und den Siebrückstand mit warmem Wasser solange waschen, bis der anhaftende Boden vollständig entfernt ist. Die Steine in Bechergläser füllen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Die Steine auf 0,1 g genau wiegen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohdichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt	TRDF2.1	4

**C. Variante 3: Mineralboden mit Grobboden-Anteilen, die nicht repräsentativ mit Stechzylindern erfasst werden können (Steine > 20 mm):**

Die im Feld mit Stechzylindern aus dem ungestörten, natürlich gelagerten Boden entnommene, im Labor bei 105 °C mindestens 16 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Mineralbodenprobe wird nach der Trocknung gewogen.

Anschließend wird die Probe mit einem 2 mm Metallsieb gesiebt und der Siebrückstand gewaschen, um geklumpertes Feinbodenmaterial aufzulösen und an den Steinen haftender Boden abzuspielen. Der gewaschene Siebrückstand (= Grobboden-Anteil) wird in ein Becherglas geschüttet, bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend gewogen. Danach wird der Siebrückstand mit einem 20 mm Sieb gesiebt und die Siebfraction 2 – 20 mm gewogen.

Für den Grobbodenanteil > 20 mm muss eine Schätzung von der Profilaufnahme vorliegen.

*Anmerkungen:*

Siehe Abschnitt B

**D. Variante 4: Beprobung mit Stechzylinder und Schippe/Spaten, Schätzung des Grobbodenanteils > 63 mm am Profil:**

Die im Feld mit Stechzylindern aus dem ungestörten, natürlich gelagerten Boden entnommene, im Labor bei 105 °C mindestens 16 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Mineralbodenprobe wird nach der Trocknung gewogen.

Ebenso wird die im Feld mit einer Schippe oder einem Spaten entnommene und im Labor bei 105 °C mindestens 16 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknete größere Probemenge, die repräsentativ für die Grobboden-Fraktion 2 – 63 mm sein muss, nach der Trocknung gewogen.

Anschließend wird die Stechzylinderprobe mit einem 2 mm Metallsieb gesiebt und der Siebrückstand gewaschen, um geklumpertes Feinbodenmaterial aufzulösen und an den Steinen haftenden Boden abzuspielen. Der gewaschene Siebrückstand (= Grobboden-Anteil) wird in ein Becherglas geschüttet, bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend gewogen.

Die Spatenprobe wird dann mit einem 2 mm Sieb gesiebt und der Siebrückstand anschließend mit einem 63 mm Sieb. Die so erhaltene Grobboden-Fraktion 2 – 63 mm wird ebenso gewogen wie die Fraktion > 63 mm.

Für den Grobbodenanteil > 63 mm muss zusätzlich eine Schätzung aus der Profilaufnahme vorliegen.

*Anmerkungen:*

Siehe Abschnitt B

**E. Variante 5: Beprobung mit Stechzylinder und Schippe/Spaten, Schätzung des Grobbodenanteils > 63 mm am Profil:**

Die im Feld mit mind. 5 bis 15 Stechkappen aus dem ungestörten, natürlich gelagerten Boden entnommene, im Labor bei 105 °C mindestens 16 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Mineralbodenprobe wird nach der Trocknung gewogen.

Ebenso wird die im Feld mit einer Schippe oder einem Spaten entnommene und im Labor bei 105 °C mindestens 16 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknete größere Probemenge, die repräsentativ für die Grobboden-Fraktion 2 – 63 mm sein muss, nach der Trocknung gewogen.

Anschließend wird die Spatenprobe mit einem 2 mm Sieb gesiebt und die Fraktion <2 mm gewogen. Der Siebrückstand wird anschließend mit einem 63 mm Sieb gesiebt und der

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohddichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt	TRDF2.1	5

Siebrückstand > 63 mm gewogen. Das aufgefangene Siebgut 2-63 mm wird ebenfalls gewogen und anschließend mit einem 6,3 mm Sieb gesiebt. Das Siebgut 2-6,3 mm wird gewogen.

Die erhaltenen Fraktionen < 2 mm, 2 – 6.3 mm, 2 – 63 mm und > 63 mm werden gewogen.

Für den Grobbodenanteil > 63 mm muss zusätzlich eine Schätzung aus der Profilaufnahme vorliegen.

*Anmerkungen:*

Siehe Abschnitt B

**Qualitätskontrolle: ---**

**Auswertung und Datendokumentation:**

**A. Variante 1: Mineralboden ohne Grobboden-Anteil oder mit einem Anteil < 5 %:**

Die Trockenrohddichte ( $TRD_{FB}$ ) wird auf 2 Dezimalstellen nach folgender Formel berechnet:

$$TRD_{FB} = \frac{M_{ges}SZ}{V_{ges}SZ}$$

Der Feinboden-Vorrat (FBV) wird nach folgender Formel berechnet:

$$FBV = TRD_{FB} \times d \times 100$$

wobei

FBV Feinbodenvorrat (t/ha)

$TRD_{FB}$  Trockenrohddichte des Feinbodens [g/cm<sup>3</sup>]

d Mächtigkeit der Tiefenstufe [cm]

$M_{ges}SZ$  Masse der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [g]

$V_{ges}SZ$  Volumen des Stechzylinders (bzw. Bohrkerns aus dem Wurzelbohrer etc.) [cm<sup>3</sup>]

Die Mächtigkeit der Tiefenstufe, die Masse der Stechzylinderprobe und das Volumen der Stechzylinder sind in die entsprechenden Datenlisten bzw. Das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

**B. Variante 2: Mineralboden mit Grobboden-Anteilen, die repräsentativ mit Stechzylindern erfasst werden können (Steine < 20 mm):**

Die Trockenrohddichte des Feinbodens ( $TRD_{FB}$ ) wird auf 2 Dezimalstellen nach folgender Formel berechnet:

$$TRD_{FB} = \frac{M_{FB}SZ}{V_{FB}SZ} = \frac{M_{ges}SZ - M_{GB}SZ}{V_{ges}SZ - V_{GB}SZ} = \frac{M_{ges}SZ - M_{GB}SZ}{V_{ges}SZ - \frac{M_{GB}SZ}{D_{GB}}}$$

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohdichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt	TRDF2.1	6

wobei

$M_{FB}SZ$	Masse des Feinbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [g]
$V_{FB}SZ$	Volumen des ungestörten Feinbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Bohrkern aus dem Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [cm <sup>3</sup> ]
$M_{ges}SZ$	Masse der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [g]
$V_{ges}SZ$	Volumen des Stechzylinders (bzw. Bohrkerns aus dem Wurzelbohrer etc.) [cm <sup>3</sup> ]
$M_{GB}SZ$	Masse des Grobbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [g]
$V_{GB}SZ$	Volumen des Grobbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [cm <sup>3</sup> ]
$D_{GB}$	Dichte des Grobbodens [g/cm <sup>3</sup> ]

Der Feinbodenvorrat errechnet sich wie folgt:

$$FBV = TRD_{FB} \times d \times 100 \times \left( 1 - \frac{M_{GB}SZ}{M_{ges}SZ} \right) = TRD_{FB} \times d \times 100 \times \left( 1 - \frac{M_{GB}SZ}{D_{GB} \times V_{ges}SZ} \right)$$

wobei

FBV	Feinbodenvorrat (t/ha)
$TRD_{FB}$	Trockenrohdichte des Feinbodens [g/cm <sup>3</sup> ]
d	Mächtigkeit der Tiefenstufe [cm]
$V_{GB}SZ$	Volumen des Grobbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [cm <sup>3</sup> ]
$M_{GB}SZ$	Masse des Grobbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [g]
$V_{ges}SZ$	Volumen des Stechzylinders (bzw. Bohrkerns aus dem Wurzelbohrer etc.) [cm <sup>3</sup> ]
$D_{GB}$	Dichte des Grobbodens [g/cm <sup>3</sup> ]

Die Mächtigkeit der Tiefenstufe, die Masse der Stechzylinderprobe, das Volumen der Stechzylinder, die Masse des Grobbodens aus der Stechzylinderprobe und die Grobbodendichte sind in die entsprechenden Datenlisten bzw. Das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

### **C. Variante 3: Mineralboden mit Grobboden-Anteilen, die nicht repräsentativ mit Stechzylindern erfasst werden können (Steine > 20 mm):**

Die Trockenrohdichte des Feinbodens ( $TRD_{FB}$ ) wird auf 2 Dezimalstellen nach folgender Formel berechnet:

$$TRD_{FB} = \frac{M_{FB}SZ}{V_{FB}SZ} = \frac{M_{ges}SZ - M_{GB}SZ}{V_{ges}SZ - V_{GB}SZ} = \frac{M_{ges}SZ - M_{GB}SZ}{V_{ges}SZ - \frac{M_{GB}SZ}{D_{GB}}}$$



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
<b>Boden</b>	<b>Trockenrohdichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt</b>	<b>TRDF2.1</b>	<b>7</b>

Der Feinboden-Vorrat (FBV) wird nach folgender Formel berechnet:

$$FBV = TRD_{FB} \times d \times 100 \times \left( 1 - \frac{0,66 \times F_{Ant_{GB>20}} \cdot PROF}{100} - \frac{M_{GB2-20} \cdot SZ}{D_{GB} \times V_{ges} \cdot SZ} \right)$$

wobei

FBV	Feinbodenvorrat [t/ha]
TRD <sub>FB</sub>	Trockenrohdichte des Feinbodens [g/cm <sup>3</sup> ]
d	Mächtigkeit der Tiefenstufe [cm]
V <sub>Ant<sub>GB&gt;20</sub></sub> PROF =	Volumenanteil des Grobbodens der Fraktion > 20 mm nach Schätzung am Bodenprofil [Flächen-%]
V <sub>ges</sub> SZ	Volumen des Stechzylinders (bzw. Bohrkerns aus dem Wurzelbohrer etc.) [cm <sup>3</sup> ]
M <sub>GB2-20</sub> SZ	Masse des Grobbodens der Fraktion 2 – 20 mm in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [cm <sup>3</sup> ]
D <sub>GB</sub>	Dichte des Grobbodens [g/cm <sup>3</sup> ]

Die Mächtigkeit der Tiefenstufe, die Masse der Stechzylinderprobe, das Volumen der Stechzylinder, die Masse des Grobbodens 2-20 mm aus der Stechzylinderprobe, die Grobbodendichte und die Schätzung des Grobbodenanteils > 20 mm am Profil sind in die entsprechenden Datenlisten bzw. Das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

#### **D. Variante 4: Beprobung mit Stechzylinder und Schippe/Spaten, Schätzung des Grobbodenanteils > 63 mm am Profil:**

Die Trockenrohdichte des Feinbodens (TRD<sub>FB</sub>) wird auf 2 Dezimalstellen nach folgender Formel berechnet:

$$TRD_{FB} = \frac{M_{FB} \cdot SZ}{V_{FB} \cdot SZ} = \frac{M_{ges} \cdot SZ - M_{GB} \cdot SZ}{V_{ges} \cdot SZ - V_{GB} \cdot SZ} = \frac{M_{ges} \cdot SZ - M_{GB} \cdot SZ}{V_{ges} \cdot SZ - \frac{M_{GB} \cdot SZ}{D_{GB}}}$$

wobei

M <sub>FB</sub> SZ	Masse des Feinbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [g]
V <sub>FB</sub> SZ	Volumen des ungestörten Feinbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Bohrkern aus dem Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [cm <sup>3</sup> ]
M <sub>ges</sub> SZ	Masse der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [g]
V <sub>ges</sub> SZ	Volumen des Stechzylinders (bzw. Bohrkerns aus dem Wurzelbohrer etc.) [cm <sup>3</sup> ]
M <sub>GB</sub> SZ	Masse des Grobbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [g]
V <sub>GB</sub> SZ	Volumen des Grobbodens in der mittels Stechzylinder (bzw. Wurzelbohrer etc.) entnommenen Bodenprobe [cm <sup>3</sup> ]
D <sub>GB</sub>	Dichte des Grobbodens [g/cm <sup>3</sup> ]

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
<b>Boden</b>	<b>Trockenrohdichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt</b>	<b>TRDF2.1</b>	<b>8</b>

Der Feinboden-Vorrat (FBV) auf der Basis der Schätzung des Grobbodens am Profil wird nach folgender Formel berechnet:

$$FBV = TRD_{FB} \times d \times 100 \times \dots$$

$$\dots \times \left( \frac{1 - \frac{0,66 \times F_{Ant_{GB>63}} \text{PROF}}{100} - \frac{M_{GB2-63} \text{SCH}}{D_{GB}}}{TRD_{FB}} \times \frac{M_{ges} \text{SCH} - M_{GB>63} \text{SCH} - M_{GB2-63} \text{SCH} + TRD_{FB} \times \frac{M_{GB2-63} \text{SCH}}{D_{GB}}}{D_{GB}} \right)$$

Der Feinboden-Vorrat (FBV<sub>Sch</sub>) auf der Basis der Schaufelproben-Daten wird nach folgender Formel berechnet:

$$FBV_{Sch} = TRD_{FB} \times d \times 100 \times$$

$$\dots \times \left( \frac{1 - \frac{\frac{M_{GB > 63} \text{SCH}}{D_{GB}} - \frac{M_{GB2-63} \text{SCH}}{D_{GB}}}{\frac{M_{GB > 63} \text{SCH} + M_{GB2-63} \text{SCH}}{D_{GB}} + \frac{FBMSCH}{TRD_{FB}}} \times \frac{M_{GB2-63} \text{SCH}}{D_{GB}}}{TRD_{FB}} \times \frac{M_{ges} \text{SCH} - M_{GB>63} \text{SCH} - M_{GB2-63} \text{SCH} + TRD_{FB} \times \frac{M_{GB2-63} \text{SCH}}{D_{GB}}}{D_{GB}} \right)$$

wobei

FBV Feinbodenvorrat [t/ha]

TRD<sub>FB</sub> Trockenrohdichte des Feinbodens [g/cm<sup>3</sup>]

d Mächtigkeit der Tiefenstufe [cm]

V<sub>Ant<sub>GB>63</sub>PROF</sub> = Volumenanteil des Grobbodens der Fraktion > 63 mm nach

0,66 x F<sub>Ant<sub>GB>63</sub>PROF</sub> Schätzung am Bodenprofil

[V<sub>Ant<sub>GB>63</sub>PROF</sub> = 0,66 x F<sub>Ant<sub>GB>63</sub>PROF</sub>; F<sub>Ant<sub>GB>63</sub>PROF</sub> = Flächenanteil %]

M<sub>GB2-63</sub>SCH Masse des Grobbodens der Fraktion 2 mm – 63 mm in der Schippen-/Spatenprobe [g]

D<sub>GB</sub> Dichte des Grobbodens [g/cm<sup>3</sup>]

M<sub>ges</sub>SCH Masse der Schippen-/Spatenprobe [g]

M<sub>GB>63</sub>SCH Masse des Grobbodens der Fraktion > 63 mm in der Schippen-/Spatenprobe [g]

FBMSCH Feinbodenmasse > 2mm der Schaufelprobe

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohdichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt	TRDF2.1	9

Der Skelettanteil (SKA [%]) auf der Basis der Schätzung des Grobbodens am Profil wird nach folgender Formel berechnet:

$$SKA = 0,66 \times F_{Ant_{GB > 63} PROF} + (100 - 0,66 \times F_{Ant_{GB > 63} PROF}) \times \left( \frac{\frac{M_{GB2-63}SCH}{D_{GB}}}{\frac{M_{GB2-63}SCH}{D_{GB}} + \frac{FBMSCH}{TRD_{FB}}} \right)$$

Der Skelettanteil (SKA<sub>SCH</sub> [%]) auf der Basis der Schaufelproben-Daten wird nach folgender Formel berechnet:

$$SKA_{SCH} = 100 \times \frac{\frac{M_{GB2-63}SCH + M_{GB > 63}SCH}{D_{GB}}}{\frac{M_{GB2-63}SCH + M_{GB > 63}SCH}{D_{GB}} + \frac{FBMSCH}{TRD_{FB}}}$$

Die Mächtigkeit der Tiefenstufe, die Masse der Stechzylinderprobe, das Volumen der Stechzylinder, die Masse des Grobbodens der Stechzylinderprobe, die Gesamtmasse der Schaufelprobe, die Masse der Grobbodenfraktion 2-63 mm aus der Spatenprobe, die Masse der Grobbodenfraktion > 63 mm aus der Spatenprobe, die Grobbodendichte und die Schätzung des Grobbodenanteils > 63 mm am Profil sind in die entsprechenden Datenlisten bzw. Das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

Sollten sich nach der Berechnung des Skelettanteils auf der Basis der Profilschätzung und des Skelettanteils auf der Basis der Schaufelproben-Daten Unterschiede > 10 % ergeben, so sollte anhand des Profil-Fotos geprüft werden, welcher Skelettanteil realistischer ist. Der geschätzte Skelettanteil aus der Fotoauswertung ist ebenfalls in die entsprechenden Datenlisten bzw. das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen. Er wird dann für die endgültige Berechnung des Feinbodenvorrats verwendet. Andernfalls ist der Mittelwert aus dem Skelettanteil auf der Basis der Profilschätzung und dem Skelettanteil auf der Basis der Schaufelproben-Daten zu verwenden.

Der Feinbodenvorrat wird berechnet nach der Formel:

$$FBV = TRD_{FB} * d * (100 - SKA_{Foto})$$

### **E. Variante 5: Beprobung mit Stechzylinder und Schippe/Spaten, Schätzung des Grobbodenanteils > 63 mm am Profil:**

Aus dem Gewicht der Grobbodenfraktion < 6.3 mm und dem Gewicht der Grobbodenfraktion 2 mm – 6.3 mm in der Spatenprobe kann Faktor f, welcher näherungsweise den Grobbodenanteil in der Stechkappe wiedergibt, wie folgt berechnet werden:

$$f = \frac{M_{GB2-6.3}SCH}{M_{GB<6.3}SCH}$$

wobei

$M_{GB2-6.3}SCH$  Masse der Fraktion 2 mm – 6.3 mm der Schippen-/Spatenprobe [g]

$M_{GB<6.3}SCH$  Masse der Fraktion < 6.3 mm der Schippen-/Spatenprobe [g]

Für den Grobbodenanteil > 63 mm muss zusätzlich eine Schätzung aus der Profilaufnahme vorliegen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohdichte Feinboden, Feinbodenanteil und Skelettgehalt	TRDF2.1	10

Die Trockenrohdichte des Feinbodens ( $TRD_{FB}$ ) wird auf 2 Dezimalstellen nach folgender Formel berechnet:

$$TRD_{FB} = \frac{M_{ges}SK \times (1 - f)}{V_{ges}SK - \frac{M_{ges}SK \times f}{D_{GB}}}$$

wobei

- $M_{ges}SK$  Masse der mittels Stechkappe entnommenen Bodenprobe [g]  
 $V_{ges}SK$  Volumen der Stechkappes [cm<sup>3</sup>]  
 $D_{GB}$  Dichte des Grobbodens [g/cm<sup>3</sup>]

Der Feinboden-Vorrat (FBV) auf der Basis der Schätzung des Grobbodens am Profil, der Feinboden-Vorrat ( $FBV_{Sch}$ ) auf der Basis der Schaufelproben-Daten, der Skelettanteil (SKA [%]) auf der Basis der Schätzung des Grobbodens am Profil und der Skelettanteil ( $SKA_{SCH}$  [%]) auf der Basis der Schaufelproben-Daten werden nach den gleichen Formeln wie in Variante 4 berechnet.

Die Mächtigkeit der Tiefenstufe, die Masse der Stechkappenprobe, das Volumen der Stechkappen, das Leergewicht der Stechkappen, die Gesamtmasse der Schaufelprobe, die Masse der Grobbodenfraktion 2-6,3 mm aus der Spatenprobe, die Masse der Grobbodenfraktion 2-63 mm aus der Spatenprobe, die Masse der Grobbodenfraktion > 63 mm aus der Spatenprobe, die Grobbodendichte und die Schätzung des Grobbodenanteils > 63 mm am Profil sind in die entsprechenden Datenlisten bzw. das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

Sollten sich nach der Berechnung des Skelettanteils auf der Basis der Profilschätzung und des Skelettanteils auf der Basis der Schaufelproben-Daten Unterschiede > 10 % ergeben, so sollte anhand des Profil-Fotos geprüft werden, welcher Skelettanteil realistischer ist. Der geschätzte Skelettanteil aus der Fotoauswertung ist ebenfalls in die entsprechenden Datenlisten bzw. das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen. Er wird dann für die endgültige Berechnung des Feinbodenvorrats verwendet. Andernfalls ist der Mittelwert aus dem Skelettanteil auf der Basis der Profilschätzung und dem Skelettanteil auf der Basis der Schaufelproben-Daten zu verwenden. Der Feinbodenvorrat wird berechnet nach der Formel:

$$FBV = TRD_{FB} * d * (100 - SKA_{Foto})$$

**Tauchwägemethode zur Bestimmung der Grobbodendichte von Steinen**

Auf eine Oberschalenwaage (Genauigkeit +/- 0,1 g) wird eine Auffangschale gestellt und die Waage auf Tara gestellt. Dann wird ein Kunststoff-Becherglas (5 l) in die Auffangschale gestellt und mit Wasser bis zum Rand gefüllt, so dass gerade noch kein Wasser überläuft.

Danach werden die getrockneten und gewogenen Steine vorsichtig in das Becherglas gegeben; das verdrängte Wasser läuft dadurch über in die Auffangschale.

Das Becherglas wird nun vorsichtig aus der Auffangschale genommen (Achtung: es darf kein Wasser dabei überlaufen!) und auf der Waagenanzeige die aufgefangene Wassermenge abgelesen.

Die Dichte der Steine errechnet sich dann wie folgt:

$$D_{GB} = \frac{M_{GB}[g]}{V_{GB}[ml]}$$

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	TRDF2.1

T  
R  
D

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohddichte und Feinbodenanteil (nur BDF-F)	TRDFBA1.1	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.06.2006

## TROCKROHDICHTE UND FEINBODENANTEIL

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, L3.1, T5.1
Probenvorbereitung:	SBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11272
HFA	A2.3, A2.7
HFA-Code	Trockenrohddichte: C3;117;-3;-3;-3 Feinbodenanteil: C3;113;2;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Die mit einem Bohrsäulenzylinder oder einer Rammkernsonde entnommene Bodenprobe wird im Feld in definierte Tiefenstufenabschnitte geteilt. Das Volumen der Probe wird aus dem Durchmesser des Probenahmegerätes multipliziert mit der Länge des Bohrkernabschnitts berechnet. Durch Wiegen der Probe nach Trocknung bei 105 °C kann die Trockenrohddichte des Gesamtbodens bestimmt werden.

Bei der Bestimmung des Feinbodenanteils werden die Steine vom Feinboden durch Sieben mit dem 2 mm Kunststoffsieb (SBP2.1) abgetrennt und durch Waschen von anhaftendem Boden befreit. Aus der Differenz zwischen dem Gewicht der Gesamtprobe und dem Steingewicht kann der Feinbodenanteil berechnet werden.

Da bei der BDF-F-Beprobung sehr große Mengen anfallen, wird eine repräsentative Teilprobe bearbeitet, um den Arbeitsaufwand in Grenzen zu halten.

T  
R  
D

### **Störungen:**

Bei sehr steinhaltigen Böden ist eine repräsentative Probenahme nur schwer oder gar nicht möglich. Eine Abschätzung im Gelände kann hier zu repräsentativeren Ergebnissen führen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesweite Bodenzustandserhebung im Wald (BZE) 1: Arbeitsanleitung, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohichte und Feinbodenanteil (nur BDF-F)	TRDFBA1.1	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Kunststoffsieb: 2 mm (Quadratlochung)

Waage, +/- 0,1 g

Trockenschrank (bis 105 °C)

Staubabsaugung

Metallsieb: 2 mm (Quadratlochung)

### Chemikalien: ---

### Lösungen: ---

### Standards: ---

### Durchführung:

- Die Gesamtprobe wird feucht auf 0,1 g genau gewogen. Das Gewicht unter Gesamtmasse Stechzylinderprobe in die LIMS-Liste eintragen.
- Anschließend die feuchte Probe gut homogenisieren, und eine repräsentative Teilprobe abnehmen. Die Menge der Teilprobe sollte so gewählt werden, dass nach dem Trocknen 1 l Material für die Rückstellprobe und 1 l gesiebt Material für die Analysenprobe übrig bleiben.
- Das Feuchtgewicht der Teilprobe auf 0,1 g genau wiegen und unter Teilgewicht feucht (TGF) in die LIMS-Liste eintragen.
- Die Probe mindestens 24 Stunden bis zur Gewichtskonstanz bei 40 °C trocknen.
- Nach dem Abkühlen der Probe diese auf 0,1 g genau wiegen, und das Gewicht unter Teilgewicht Trocken (TGT) in die LIMS-Liste eintragen.
- Zur Bestimmung des Feinbodenanteils (FBA) die gesamte trockene Teilprobe auf ein 2 mm Kunststoffsieb schütten, soviel Feinmaterial wie möglich absieben und in 1 l Gefrierdosen abfüllen.
- Die Steine auf einem 2 mm Metallsieb mit warmem Wasser solange waschen, bis der anhaftende Boden vollständig entfernt ist. Bei Sandsteinen nicht länger waschen als bis der anhaftende Boden abgewaschen ist. Da sich beim Waschen dieser Art Steine auch von diesen Material ablöst, ist das Waschwasser nie klar!
- Die Steine in Bechergläser (nicht in Plastikgefäße!) füllen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz trocknen.
- Bei nicht bindigen Böden (Sand) kann das Waschen und Trocknen der Steine u.U. entfallen.
- Die Steine auf 0,1 g genau wiegen. Hierzu ein Gefäß auf die Waage stellen, auf Null tarieren, Steine einfüllen, Gewicht unter Gewicht Steine (GewSteine) auf 0,1 g genau in die LIMS-Listen eintragen. Die Steine verwerfen.
- Das Volumen der Proben unter Volumen Stechzylinder (cm<sup>3</sup>) in die LIMS-Listen eintragen.

**Anmerkung:** An die Methode TRDFBA1.1 ist die Bestimmung des Wassergehalts bei 105 °C (WGH1.1) angebunden. Dadurch werden alle Gewichte auf diese Temperatur im LIMS umgerechnet.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Seite
Boden	Trockenrohddichte und Feinbodenanteil (nur BDF-F)	TRDFBA1.1	3

**Qualitätskontrolle: ---**

**Auswertung / Datendokumentation**

Die Daten (Gesamtmasse Stechzylinderprobe, Teilgewicht feucht, Teilgewicht trocken, Gewicht Steine, Volumen Stechzylinder s.o.) werden in das Formblatt für die TRDFBA1.1 eingetragen und ins LIMS eingegeben.

Die Größen Trockenrohddichte (TRD) in [g/ cm<sup>3</sup>] und Feinbodenanteil (FBA, dimensionslos) werden im LIMS berechnet.

Die Berechnung der Trockenrohddichte erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Trockenraumddichte [g/cm}^3] = \frac{\text{Gewicht Gesamtprobe trocken [g]}}{\text{Volumen des Stechzylinders [cm}^3]}$$

Die Formel zur Berechnung des Feinbodenanteils lautet:

$$\text{Feinbodenanteil [\%]} = \frac{\text{Gewicht Gesamtprobe trocken [g]} - \text{Gewicht Steine [g]}}{\text{Gewicht Gesamtprobe trocken [g]}} * 100$$

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Seite</b>
<b>Boden</b>	<b>Trockenrohichte und Feinbodenanteil (nur BDF-F)</b>	<b>TRDFBA1.1</b>	<b>4</b>

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Wassergehaltsbestimmung	WGH1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1989

## WASSERGEHALTSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T3.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11465
HFA	A2.1
HFA-Code	C3;111;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Für andere Analysen (C, N, DANF, OAKW) wird das Probenmaterial bei 40 °C getrocknet. Das Trocknen bei höheren Temperaturen ist nicht möglich, da z.B. Umsetzungen von Mn-haltigen Verbindungen bei höheren Temperaturen zu einer veränderten Austauschkapazität (AKe) führen können, oder flüchtige Verbindungen (z.B. N-haltige Verbindungen) entweichen können.

Da die Elementgehalte der Proben auf das Trockengewicht bei 105 °C bezogen werden müssen, wird eine Restwassergehaltsbestimmung des bei 40 °C getrockneten Probenmaterials bei 105 °C durchgeführt.

### **Störungen:**

Die organisch Substanz kann bei 105 °C zerstört werden und als CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O entweichen. Leichtflüchtige Substanzen können ebenfalls entweichen. Diese Verluste werden dann als Wassergehalt berechnet.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Schlichting, E. u. H.-P. Blume: Bodenkundl. Prakt., Verlag p. Parey, Berlin, 1966

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Wassergehaltsbestimmung	WGH1.1	-	2

**Analysengeräte und Zubehör:**

Trockenschrank bis 105 °C  
Wägedosen aus Kunststoff mit Deckel 50 ml  
Exsikkator mit Silicagel  
Analysenwaage 0,0001 g

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

**Standards:** ---

**Durchführung/Messung:**

- Die Waage auf Null tarieren. Die geschlossene Wägedose auf die Waage stellen und das Gewicht in der Liste für die Wassergehaltsbestimmung WGH1.1 unter *AQL* notieren.
- Den Deckel der Wägedose abnehmen und die Waage auf Null tarieren. In die Wägedose ca. 1 g der bei 40 °C getrockneten Probe auf 0,001 g genau einwiegen. Das Gewicht in der Spalte *AQP* eintragen. Anschließend die Wägedose verschließen. Bei Proben bei denen weniger als 3 g Material vorhanden ist wird nur 0,5 g der Probe für die Wassergehaltsbestimmung eingewogen. Bei Proben von denen weniger als 1 g Material das ist wird keine Wassergehaltsbestimmung durchgeführt.
- Die Proben in den geöffneten Wägedosen (Deckel schräg auf den Dosen, so dass Wasser entweichen kann) bei 105 °C mindestens 5 Stunden in den Trockenschrank stellen.
- Die heißen Wägedosen mit dem Deckel verschließen, verschlossen in den Exsikkator stellen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
- Die Waage auf Null tarieren und nach dem Abkühlen die verschlossenen Wägedosen auf 0,001 g genau auswiegen. Das Gewicht in der Spalte *AQT* notieren.

**Qualitätskontrolle:** ---

**Auswertung / Datendokumentation**

Die Daten in die Liste für den Wassergehalt WGH1.1 unter *AQP*, *AQL* und *AQT* eintragen. Die Verrechnung der Untersuchungsmethoden für die der Wassergehalt angefordert ist erfolgt im LIMS. Mit den Untersuchungsmethoden kann erst begonnen werden wenn die Daten für den Wassergehalt eingegeben wurden und die Methode WGH1.1 abgeschlossen ist (geprüft gemeldet).

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Wassergehaltsbestimmung	WGH2.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1989

## WASSERGEHALTSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11465
HFA	A2.1
HFA-Code	C3;111;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Durch Trocknen der feldfrischen Probe bei 105 °C und Wiegen der Probe vor und nach der Trocknung kann der Wassergehalt bestimmt werden.

Von feldfrischen Proben wird der Wassergehalt bestimmt, wenn bei der Analyse (z.B. GBL, Nmin, CNMIK) feldfrisches Material verwendet wird. Durch die Bestimmung des Wassergehalts können dann die Elementgehalte auf das Trockengewicht bei 105 °C bezogen werden.

### **Störungen:**

Die organisch Substanz kann bei 105 °C zerstört werden und als CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O entweichen. Leichtflüchtige Substanzen können ebenfalls entweichen. Diese Verluste werden dann als Wassergehalt berechnet.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Schlichting, E. u. H.-P. Blume: Bodenkundl. Prakt., Verlag p. Parey, Berlin, 1966

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Boden	Wassergehaltsbestimmung	WGH2.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Trockenschrank bis 105 °C  
 Bechergläser 50 ml  
 Exsikkator mit Silicagel  
 Oberschalige Waage 0,01 g

Chemikalien: ---

Lösungen: ---

Standards: ---

### Durchführung/Messung:

- Die Waage auf Null tarieren. Das Becherglas auf die Waage stellen und das Gewicht in der Liste unter Becher leer (AQL) notieren.
- Die Waage auf Null tarieren. In das Becherglas ca. 10 g feldfrischen Boden auf 0,01 g genau einwiegen. Das Gewicht in der Spalte Probe feucht (AQP) eintragen. Bei Proben, bei denen nur wenig Material da ist, mindestens 1 g einwiegen.
- Die Bechergläser bei 105 °C in den Trockenschrank stellen und 12-24 Stunden bis zur Gewichtskonstanz trocknen.
- Die heißen Proben in den Exsikkator stellen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
- Nach dem Abkühlen die Bechergläser mit der Probe auf 0,01 g genau auswiegen. Das Gewicht in der Spalte unter Probe trocken u. Becher (AQT) notieren.

Qualitätskontrolle: ---

### Auswertung / Datendokumentation

Die Daten in die Liste für den Wassergehalt WGH2.1 unter AQP, AQL und AQT eintragen. Die Verrechnung der Untersuchungsmethoden für die der Wassergehalt angefordert ist erfolgt im LIMS. Mit den Untersuchungsmethoden kann erst begonnen werden wenn die Daten für den Wassergehalt eingegeben wurden und die Methode WGH2.1 abgeschlossen ist (geprüft gemeldet). Es werden die Werte der Originalmessung (1 1), bei den Wiederholungsproben (1 2, 2 1) im Lims eingetragen

**UNTERSUCHUNGSMETHODEN  
HUMUS**





Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG)	AKEG1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2006

## KATIONEN - AUSTAUSCHKAPAZITÄT, EG-METHODE

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP2.1, SBP1.1

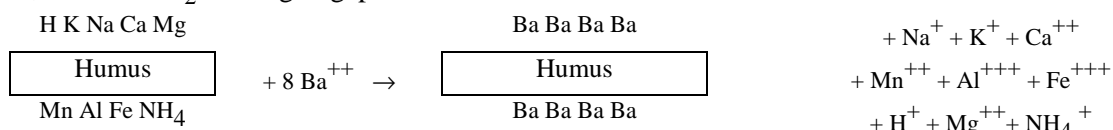
Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11260
HFA	A3.2.1.3
HFA-Code	C1;13;-3;-3;-3;

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Feste Boden-(oder Humus-)teilchen (vorwiegend Tonminerale und organische Substanz) besitzen die Fähigkeit, an ihrer Oberfläche Ionen aus der Bodenlösung gegen gebundene Ionen auszutauschen. Der Humus verhält sich bei diesem Vorgang wie ein Ionenaustauscher. Die Summe aller an der Humusoberfläche bei pH 7-7,5 austauschbar gebundener Kationen wird potentielle Austauschkapazität (AKt) genannt. Die Austauschkapazität beim jeweiligen pH des Bodens wird dagegen als effektive Austauschkapazität (AKe) bezeichnet. Sie liegt insbesondere in sauren Böden deutlich unter der AKt.

Die Bestimmung der AK(EG) erfolgt durch Austausch der Kationen mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung. Der Boden wird dazu mit der BaCl<sub>2</sub>-Lösung geschüttelt. Die Kationen werden bei annähernd bodeneigenem pH-Wert ausgetauscht, da die BaCl<sub>2</sub>-Lösung ungepuffert ist.



Die Kationenkonzentrationen im Extrakt werden gemessen und in Ionenäquivalente umgerechnet. Die Summe der Ionenäquivalente bezogen auf die Humusmenge ist die Austauschkapazität.

Die Protonenkonzentration, die in diese Summe eingeht, kann aus der Differenz der pH-Werte vor und nach der Extraktion berechnet werden. Da die Protonenkonzentrationen jedoch durch Hydrolyse-Reaktionen des Aluminiums verändert wird, muß die Protonenkonzentration in Abhängigkeit von der Al-Konzentration korrigiert werden.



Auch austauschbares NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kann mit dieser Methode erfaßt werden. Der Fehler durch die Vernachlässigung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> liegt jedoch in der Regel bei 1 % oder darunter.

Die Ergebnisse der AK(EG)-Methode sind nicht mit der Methode AKE1.1 (NH<sub>4</sub>Cl-Perkolation) vergleichbar, da der Austausch bei der AK(EG)-Methode offenbar nicht vollständig ist.

### Störungen:

Organische Substanzen, die bei der Perkolation in Lösung gehen, können stören, da sie Komplex-

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Faktoren F für verschiedene pH(p)-Werte	DIN ISO 11260, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag
Anhang 2: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Ulrich, B.: Z. Pflanzenern. Bodenk. 113,1966, Seite 141 ff International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests: Manual on Methods, Hamburg, 1994

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG)	AKEG1.1	-	2

bildungsreaktionen eingehen und somit sowohl nicht austauschbare Metalle in Lösung bringen als auch die Protonenkonzentrationen durch Dissoziations- und Komplexbildungsreaktionen beeinflussen können.

### Analysengeräte und Zubehör:

Zentrifuge Centrikon T-124 (Fa. Kontron) mit Rotor A6.9 und 6 Einsätzen für je 3 Zentrifugengläser  
Zentrifugengläser Polycarbonat, 40 ml, Durchmesser 2,9 cm  
Schüttelmaschine  
Kunststoff-Trichter  
Schwarzband-Filter  
Szintillationsgefäße (25 ml)

### Chemikalien:

Bariumchlorid:  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  p.a.

### Lösungen:

0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung: 122,14 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  p.a. werden in eine 5 l-Vorratsflasche gegeben und auf 5 l mit  $\text{H}_2\text{O}$  demin. aufgefüllt.

### Standards:

BZE-THUE  
BioSoil

### Durchführung:

#### I. Gewinnung der $\text{BaCl}_2$ -Extrakte der Humusproben:

- Je 2,5 g der Humusproben werden in Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 25 ml 0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt.
- Anschließend werden die verschlossenen Röhrchen auf eine Schüttelmaschine gelegt und 2 Std. geschüttelt.
- Danach werden jeweils 18 Röhrchen in der Zentrifuge mit 9000 U/min ca. 15 min. zentrifugiert.
- Die überstehende Lösung in den Röhrchen wird schließlich über einen Kunststofftrichter mit Schwarzbandfilter in ein Szintillationsgefäß überführt.

#### *Hinweis:*

3. Die Zentrifugenröhrchen werden nach Fertigstellung einer Analysenserie mit 2,6 % Salpetersäure durch 30 minütiges Schütteln auf einer Schüttelmaschine gespült. Anschließend müssen sie mit  $\text{H}_2\text{O}$  demin. säurefrei gespült werden.
4. Die Schwarzbandfilter werden vor der Benutzung mit Hilfe einer Nutsche mit gut  $\text{H}_2\text{O}$  demin. gespült.

#### II. Bestimmung der Kationengehalte in den Extrakten:

A. Messung der Metallkationen-Konzentrationen

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG)	AKEG1.1	-	3

- 3.) Die Bestimmung der Kationengehalte in den Extrakten erfolgt durch die Messung mittels AAS (siehe Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 2).
- 4.) Die Eichlösungen für die AAS-Standards müssen unbedingt mit der gleichen BaCl<sub>2</sub>-Lösung angesetzt werden, die auch für die Extraktion verwendet worden ist. Dafür müssen bei jeder AK-Serie 1 l der 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung der gleichen Charge abgefüllt werden.

#### B. Messung der H<sup>+</sup>-Konzentrationen

- 3.) Zur Bestimmung und Berechnung der austauschbaren Protonen (H<sup>+</sup>) und möglicher Al-Hydrolysereaktionen wird der pH-Wert der für die Extraktion verwendeten 0,1 M-BaCl<sub>2</sub>-Lösung (pH<sub>0</sub>) und der pH-Wert der Extrakte (pH<sub>1</sub>) gemessen. (pH-Messung s. Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 2).
- 4.) Die pH-Messung kann nach der Extraktion der Bodenproben einer ganzen Serie durchgeführt werden. Der pH-Wert verändert sich in diesem Zeitraum (ca. 1 Woche) nur unwesentlich.

#### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Blindwerte	QBW1.1	Alle 40 Proben 2 Blindextrakte
Standard-Material	QSTM1.1	BZE-THUE oder BioSoil; Extrakt alle 30 Proben (mind. 2 pro Serie); Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 10 %
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

#### Auswertung / Datendokumentation

##### I. Datendokumentation:

Die Bodeneinwaage, das Extraktionsvolumen, die pH-Werte und die Kationenkonzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten (LIMS) zur weiteren Verrechnung einzutragen.

##### II. Berechnung der Austauschkapazität (AK)

###### A. Auswertung im Routinefall per Rechenprogramm

Das Datenspeicherungs- und Verarbeitungsprogramm errechnet aus den gemessenen Kationenkonzentrationen sowie den pH-Werten selbständig die Austauschkapazität sowie die %-Anteile der Kationen an der AK. Dabei werden auch die Hydrolyse-Reaktionen des Al berücksichtigt. Das Rechenprogramm basiert auf der Programmentwicklung von PRENZEL (1983)

###### B. Auswertung der Daten von Hand

###### a) Berechnung der Kationenäquivalente pro Gramm Humus

Die ausgetauschten Kationen werden in Ionenäquivalente (IÄ) umgerechnet:

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG)	AKEG1.1	-	4

$$(1) I\ddot{A}[\mu\text{mol}_c / \text{gHumus}] = \frac{c * 20}{2,0 * \ddot{A}\text{quivalentgewicht}}, \text{ mit}$$

c = Konzentration in mg/l, 20 = 20 ml Extrakt, 2,0 = 2,0 g Einwaage.

Äquivalentgewichte:

Na <sup>+</sup> = 22,99	Ca <sup>2+</sup> = 20,04	Fe <sup>3+</sup> = 18,62	Al <sup>3+</sup> = 8,99
K <sup>+</sup> = 39,10	Mg <sup>2+</sup> = 12,16	Mn <sup>2+</sup> = 27,47	H <sup>+</sup> = 1,01.

b) Berechnung der Protonenäquivalente pro Gramm Humus

Der Gehalt an austauschbaren Protonen kann durch pH-Messungen in der 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung vor und nach der Extraktion berechnet werden. Da der pH-Wert als negativer Logarithmus der H<sup>+</sup>-Konzentration definiert ist, gilt:

$$(2) c(H^+) [\mu\text{mol}_c / \text{gHumus}] = \frac{10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}}{2,0} * 10^5, \text{ mit}$$

pH(p) = pH-Wert des Extrakts, pH(0) = pH-Wert der BaCl<sub>2</sub>-Lösung.

An dieser Gleichung (2) müssen noch zwei Korrekturen angebracht werden:

**Korrektur 1** (Aktivitäten statt Konzentrationen):

Bei der pH-Messung wird strenggenommen nicht der Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration sondern der der H<sup>+</sup>-Ionen-Aktivität erfaßt. Dieser Fehler kann bei elektrolytarmen Lösungen vernachlässigt werden. In einer 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung treten aber bereits meßbare Unterschiede auf.

Grundsätzlich gilt:

$$(3) a_i = f * c_i, \text{ mit}$$

c<sub>i</sub> = Konzentration (Mol/l), a<sub>i</sub> = Aktivität (Mol/l), π = Aktivitätskoeffizient.

Der Aktivitätskoeffizient von H<sup>+</sup> in 0,1 M BaCl<sub>2</sub> beträgt 0,9. Gleichung (2) muß also folgendermaßen berichtigt werden:

$$(4) c(H^+) [(\mu\text{mol}_c) / \text{gHumus}] = \frac{a(H_p^+) - a(H_0^+)}{0,9 * 2,0} * 10^5$$

$$= (a(H_p^+) - a(H_0^+)) * 5,545 * 10^4 = (10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}) * 4,545 * 10^4, \text{ mit}$$

a(H<sub>p</sub><sup>+</sup>) = H<sup>+</sup>-Aktivität des Perkolats, a(H<sub>0</sub><sup>+</sup>) = H<sup>+</sup>-Aktivität der BaCl<sub>2</sub>-Lösung.

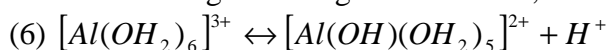
Im Perkolat treten jedoch auch H<sup>+</sup>-Ionen auf, die durch Hydrolysereaktionen des Aluminiums entstehen. Diese Protonenmenge muß von dem in Gleichung (4) errechneten Ergebnis abgezogen werden:

$$(5) c(H^+) [\mu\text{mol}_c / \text{gHumus}] = (10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}) * 4,545 * 10^4 - R$$

Die Protonenmenge R hängt vom pH-Wert und von der Al-Konzentration im Extrakt ab. Diese 2. Korrekturgröße kann wie folgt berechnet werden:

**Korrektur 2** (Protonenmenge R aus Al-Hydrolyse):

Treten in wäßriger Lösung Al<sup>3+</sup>-Ionen auf, besteht folgendes Gleichgewicht:



Der Al-Hydroxokomplex ist eine Kationensäure und deprotoniert unter Verlust einer Ladung. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann diese Gleichgewicht folgendermaßen formuliert werden:

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG)	AKEG1.1	-	5

$$(7) k = \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{c([Al(OH_2)_6]^{3+})}, \text{ mit}$$

c = molare Konzentrationen.

Nach ULRICH (1966) beträgt die Massenwirkungskonstante dieses Gleichgewichtes in 1 M BaCl<sub>2</sub> 10<sup>-5,85</sup>, d. h. der pK-Wert der Gleichung (7) ist 5,85.

Nach Umformung kann man folgende Beziehung aufstellen:

$$(8) c([Al(OH_2)_6]^{3+}) = \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{10^{-5,85}}$$

Es gilt außerdem:

$$(9) c(Al_{ges.}) = c([Al(OH_2)_6]^{3+}) + c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}), \text{ mit}$$

c(Al<sub>ges.</sub>) = gesamte molare Al-Konz..

Durch Einsetzen von (8) in (9) erhält man:

$$(10) c(Al_{ges.}) = c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}) + \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{10^{-5,58}}$$

Löst man Gleichung (10) nach c(Al(OH)(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup>) auf, so ergibt sich:

$$(11) c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}) = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{c(H^+)}{10^{-5,85}}}$$

Aus Gleichung (6) geht hervor, daß die Hydrolyseprodukt äquimolar sind, d. h. ihr molares Verhältnis ist eins. Die molare Konzentration an H<sup>+</sup>, die durch Deprotonisierung des Al-Hydrokomplexes nach Gleichung (6) entstanden ist.

$$(12) R = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{c(H^+)}{10^{-5,85}}} = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}} \quad (\text{zu } 10^{-pH(p)} \text{ siehe Anmerkung 1), mit}$$

R = die gesamte Protonenmenge aus Gleichung (5).

Gleichung (5) kann also vervollständigt werden und enthält jetzt nur noch bekannte Größen auf der rechten Seite:

$$(13) c(H^+) [\mu mol_c / g Humus] = (10^{-pH(p)} - 10^{-pH(0)}) * 4,545 * 10^4 - \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}}$$

Mit  $F = 1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}$  gilt:

$$(14) c(H^+) [\mu mol_c / g Humus] = (10^{-pH(p)} - 10^{-pH(0)}) * 4,545 * 10^4 - \frac{c(Al_{ges.})}{F}$$

In Tabelle 1 (Seite 6) ist der Faktor F für verschiedene pH(p)-Werte berechnet.

*Anmerkung 1:*

Eigentlich müßte auch hier beim Übergang von c(H<sup>+</sup>) zu 10<sup>-pH</sup> durch den Aktivitätskoeffizienten f = 0,88 dividiert werden. Da von ULRICH (1966) bei der Bestimmung des pK-Wertes der Gleichung (7) die H<sup>+</sup>-Konzentrationen durch pH-Bestimmungen erfaßt wurden, ist diese Korrektur bereits im pK-Wert von 5,85 enthalten und wird daher nicht mehr berücksichtigt.

c) Berechnung der AK

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG)	AKEG1.1	-	6

Die AK ist die Summe der Kationenäquivalente und der Protonenäquivalente pro Gramm Humus:

$$AK [\mu\text{mol}_c/\text{g Humus}] = I\ddot{A}_{\text{Na}} + I\ddot{A}_{\text{K}} + I\ddot{A}_{\text{Ca}} + I\ddot{A}_{\text{Mg}} + I\ddot{A}_{\text{Mn}} + I\ddot{A}_{\text{Al}} + I\ddot{A}_{\text{Fe}} + I\ddot{A}_{\text{H}}$$

**Tabelle 1:**  
**Faktoren F für verschiedene pH(p)-Werte**

pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor
		4,6	18,8	4,1	57,2	3,6	179	3,1	563	2,6	1774
		4,59	19,2	4,09	58,5	3,59	183	3,09	576	2,59	1816
		4,58	19,6	4,08	59,9	3,58	187	3,08	590	2,58	1858
		4,57	20,1	4,07	61,3	3,57	192	3,07	604	2,57	1900
		4,56	20,5	4,06	62,7	3,56	196	3,06	618	2,56	1943
		4,55	21	4,05	64,1	3,55	201	3,05	632	2,55	1993
		4,54	21,4	4,04	65,6	3,54	205	3,04	647	2,54	2035
		4,53	21,9	4,03	67,1	3,53	210	3,03	662	2,53	2084
		4,52	22,4	4,02	68,6	3,52	215	3,02	677	2,52	2134
		4,51	22,9	4,01	70,2	3,51	220	3,01	693	2,51	2183
		4,50	23,4	4	71,8	3,5	225	3	709	2,5	2233
		4,49	23,9	3,99	73,5	3,49	230	2,99	721	2,49	2289
		4,48	24,4	3,98	75,1	3,48	235	2,98	743	2,48	2341
		4,47	25	3,97	76,9	3,47	241	2,97	757	2,47	2401
		4,46	25,5	3,96	78,6	3,46	246	2,96	778	2,46	2451
		4,45	26,1	3,95	80,4	3,45	252	2,95	792	2,45	2511
		4,44	26,7	3,94	82,3	3,44	258	2,94	813	2,44	2571
		4,43	27,3	3,93	84,2	3,43	264	2,93	827	2,43	2631
		4,42	27,9	3,92	86,2	3,42	270	2,92	848	2,42	2691
		4,41	28,5	3,91	88,1	3,41	276	2,91	870	2,41	2751
		4,4	29,2	3,9	90,1	3,4	283	2,9	891	2,4	2821
		4,39	29,8	3,89	92,2	3,39	289	2,89	912	2,39	2881
		4,38	30,5	3,88	94,3	3,38	296	2,88	933	2,38	2961
		4,37	31,2	3,87	96,5	3,37	303	2,87	954	2,37	3021
		4,36	31,9	3,86	98,7	3,36	310	2,86	976	2,36	3091
		4,35	32,6	3,85	101	3,35	317	2,85	997	2,35	3161
		4,34	33,4	3,84	103	3,34	325	2,84	1024	2,34	3241
		4,33	34,1	3,83	106	3,33	332	2,83	1046	2,33	3311
		4,32	34,9	3,82	108	3,32	340	2,82	1067	2,32	3391
		4,31	35,7	3,81	111	3,31	348	2,81	1095	2,31	3471
		4,3	36,5	3,8	113	3,3	356	2,8	1117	2,30	3551
4,8	12,2	4,29	37,3	3,79	116	3,29	364	2,79	1145	2,29	3631
4,79		4,28	38,2	3,78	118	3,28	373	2,78	1173	2,28	3721
4,78		4,27	39	3,77	121	3,27	381	2,77	1202	2,27	3801
4,77	13	4,26	39,9	3,76	124	3,26	390	2,76	1230	2,26	3891
4,76	13,3	4,25	40,8	3,75	127	3,25	399	2,75	1258	2,25	3981
4,75	13,6	4,24	41,7	3,74	130	3,24	408	2,74	1286	2,24	4071
4,74	13,9	4,23	42,7	3,73	133	3,23	418	2,73	1315	2,23	4171
4,73	14,2	4,22	43,9	3,72	136	3,22	430	2,72	1350	2,22	4271
4,72	14,5	4,21	44,7	3,71	139	3,21	438	2,71	1378	2,21	4371
4,71	14,8	4,20	45,1	3,70	142	3,20	448	2,70	1413	2,20	4471
4,7	15,1	4,19	46,7	3,69	146	3,19	458	2,69	1442	2,19	4571
4,69	15,5	4,18	47,3	3,68	149	3,18	469	2,68	1477	2,18	4681
4,68	15,8	4,17	48,9	3,67	152	3,17	480	2,67	1512	2,17	4791
4,67	16,1	4,16	50	3,66	156	3,16	491	2,66	1548	2,16	4901
4,66	16,5	4,15	51,1	3,65	159	3,15	502	2,65	1583	2,15	5001
4,65	16,8	4,14	52,3	3,64	163	3,14	514	2,64	1618	2,14	5131
4,64	17,2	4,13	53,5	3,63	167	3,13	526	2,63	1654	2,13	5251
4,63	17,6	4,12	54,7	3,62	170	3,12	538	2,62	1695	2,12	5371
4,62	18	4,11	56	3,61	175	3,11	551	2,61	1731	2,11	5501
4,61	18,4	4,10	57,2	3,60	179	3,10	563	2,60	1774	2,10	5621

Anhang Nr. 

2
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	AKEG1.1

A  
K  
E  
G

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für AK(EG)-Extrakte:**

---

AlAlgesICP10.1  
CaCagesICP10.1  
FeFegesICP10.1  
KKgesICP10.1  
MgMggesICP10.1  
MnMngesICP10.1  
NaNagesICP10.1  
HH+1PHM1.1  
HH+1PHM4.1  
HH+2PHM1.1  
HH+2PHM4.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2006

## KATIONEN - AUSTAUSCHKAPAZITÄT, EG-METHODE 2

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP2.1, SBP1.1

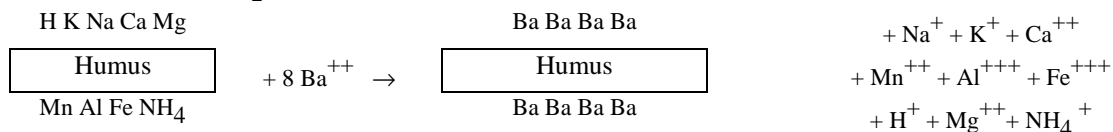
Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11260
HFA	A3.2.1.4
HFA-Code	C1;14;-3;-3;-3;

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Feste Boden-(oder Humus-)teilchen (vorwiegend Tonminerale und organische Substanz) besitzen die Fähigkeit, an ihrer Oberfläche Ionen aus der Bodenlösung gegen gebundene Ionen auszutauschen. Der Humus verhält sich bei diesem Vorgang wie ein Ionenaustauscher. Die Summe aller an der Humusoberfläche bei pH 7-7,5 austauschbar gebundener Kationen wird potentielle Austauschkapazität (AKt) genannt. Die Austauschkapazität beim jeweiligen pH des Bodens wird dagegen als effektive Austauschkapazität (AKe) bezeichnet. Sie liegt insbesondere in sauren Böden deutlich unter der AKt.

Die Bestimmung der AK(EG) erfolgt durch Austausch der Kationen mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung. Der Boden wird dazu mit der BaCl<sub>2</sub>-Lösung 3 mal geschüttelt. Die Kationen werden bei annähernd bodeneigenem pH-Wert ausgetauscht, da die BaCl<sub>2</sub>-Lösung ungepuffert ist.



Die Kationenkonzentrationen im Extrakt werden gemessen und in Ionenäquivalente umgerechnet. Die Summe der Ionenäquivalente bezogen auf die Humusmenge ist die Austauschkapazität.

Die Protonenkonzentration, die in diese Summe eingeht, kann aus der Differenz der pH-Werte vor und nach der Extraktion berechnet werden. Da die Protonenkonzentrationen jedoch durch Hydrolyse-Reaktionen des Aluminiums verändert wird, muß die Protonenkonzentration in Abhängigkeit von der Al-Konzentration korrigiert werden.



Auch austauschbares NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kann mit dieser Methode erfaßt werden. Der Fehler durch die Vernachlässigung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> liegt jedoch in der Regel bei 1 % oder darunter.

Die Ergebnisse der AK(EG)-Methode sind nicht mit der Methode AKE1.1 (NH<sub>4</sub>Cl-Perkolation) vergleichbar, da der Austausch bei der AK(EG)-Methode offenbar nicht vollständig ist.

### Störungen:

Organische Substanzen, die bei der Perkolation in Lösung gehen, können stören, da sie Komplex-

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Faktoren F für verschiedene pH(p)-Werte	DIN ISO 11260, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag
Anhang 2: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Ulrich, B.: Z. Pflanzenern. Bodenk. 113,1966, Seite 141 ff International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests: Manual on Methods, Hamburg, 1994

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	2

bildungsreaktionen eingehen und somit sowohl nicht austauschbare Metalle in Lösung bringen als auch die Protonenkonzentrationen durch Dissoziations- und Komplexbildungsreaktionen beeinflussen können.

### Analysengeräte und Zubehör:

Zentrifuge Centrikon T-124 (Fa. Kontron) mit Rotor A6.9 und 6 Einsätzen für je 3 Zentrifugengläser  
Zentrifugengläser Polycarbonat, 40 ml, Durchmesser 2,9 cm  
Schüttelmaschine  
Kunststoff-Trichter  
Schwarzband-Filter  
Szintillationsgefäße (25 ml)

### Chemikalien:

Bariumchlorid:  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  p.a.

### Lösungen:

0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung: 122,14 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  p.a. werden in eine 5 l-Vorratsflasche gegeben und auf 5 l mit  $\text{H}_2\text{O}$  demin. aufgefüllt.

### Standards:

Harste 30-50

### Durchführung:

#### III. Gewinnung der $\text{BaCl}_2$ -Extrakte der Humusproben:

- Je 2,5 g der Humusproben werden in Zentrifugenröhrchen eingewogen und mit 25 ml 0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung versetzt.
- Anschließend werden die verschlossenen Röhrchen auf eine Schüttelmaschine gelegt und 2 Std. geschüttelt.
- Danach werden jeweils 18 Röhrchen in der Zentrifuge mit 9000 U/min ca. 15 min. zentrifugiert.
- Die überstehende Lösung in den Röhrchen wird in einen 100 ml Messkolben überführt.
- 2 weitere Male werden 30 ml 0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zugegeben, geschüttelt, zentrifugiert und die überstehende Lösung in den 100 ml Messkolben überführt.
- Der Messkolben wird auf 100 ml mit 0,1 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung aufgefüllt und dann der gesamte Extrakt über einen Kunststofftrichter mit Schwarzbandfilter in eine 100 ml PE-Flasche filtriert.

#### *Hinweis:*

5. Die Zentrifugenröhrchen werden nach Fertigstellung einer Analysenserie mit 2,6 % Salpetersäure durch 30 minütiges Schütteln auf einer Schüttelmaschine gespült. Anschließend müssen sie mit  $\text{H}_2\text{O}$  demin. säurefrei gespült werden.
6. Die Schwarzbandfilter werden vor der Benutzung mit Hilfe einer Nutsche mit gut  $\text{H}_2\text{O}$  demin. gespült.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	3

#### IV. Bestimmung der Kationengehalte in den Extrakten:

##### A. Messung der Metallkationen-Konzentrationen

- 5.) Die Bestimmung der Kationengehalte in den Extrakten erfolgt durch die Messung mittels AAS (siehe Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 2).
- 6.) Die Eichlösungen für die AAS-Standards müssen unbedingt mit der gleichen BaCl<sub>2</sub>-Lösung angesetzt werden, die auch für die Extraktion verwendet worden ist. Dafür müssen bei jeder AK-Serie 1 l der 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung der gleichen Charge abgefüllt werden.

##### B. Messung der H<sup>+</sup>-Konzentrationen

- 5.) Zur Bestimmung und Berechnung der austauschbaren Protonen (H<sup>+</sup>) und möglicher Al-Hydrolysereaktionen wird der pH-Wert der für die Extraktion verwendeten 0,1 M-BaCl<sub>2</sub>-Lösung (pH<sub>0</sub>) und der pH-Wert der Extrakte (pH<sub>1</sub>) gemessen. (pH-Messung s. Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 2).
- 6.) Die pH-Messung kann nach der Extraktion der Bodenproben einer ganzen Serie durchgeführt werden. Der pH-Wert verändert sich in diesem Zeitraum (ca. 1 Woche) nur unwesentlich.

#### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Blindwerte	QBW1.1	Alle 40 Proben 2 Blindextrakte
Standard-Material	QSTM1.1	Harste 30-50; Extrakt alle 30 Proben (mind. 2 pro Serie); Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 10 %
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

#### Auswertung / Datendokumentation

##### I. Datendokumentation:

Die Bodeneinwaage, das Extraktionsvolumen, die pH-Werte und die Kationenkonzentrationen sind in die entsprechenden Datenlisten (LIMS) zur weiteren Verrechnung einzutragen.

##### II. Berechnung der Austauschkapazität (AK)

###### A. Auswertung im Routinefall per Rechenprogramm

Das Datenspeicherungs- und Verarbeitungsprogramm errechnet aus den gemessenen Kationenkonzentrationen sowie den pH-Werten selbständig die Austauschkapazität sowie die %-Anteile der Kationen an der AK. Dabei werden auch die Hydrolyse-Reaktionen des Al berücksichtigt. Das Rechenprogramm basiert auf der Programmentwicklung von PRENZEL (1983)

###### B. Auswertung der Daten von Hand

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	4

a) Berechnung der Kationenäquivalente pro Gramm Humus

Die ausgetauschten Kationen werden in Ionenäquivalente (IÄ) umgerechnet:

$$(1) IÄ[\mu\text{mol}_c / \text{gBoden}] = \frac{c * 100}{2,5 * \text{Äquivalentgewicht}}, \text{ mit}$$

c = Konzentration in mg/l, 100 = 100 ml Extrakt, 2,5 = 2,5 g Einwaage.

Äquivalentgewichte:

Na <sup>+</sup> = 22,99	Ca <sup>2+</sup> = 20,04	Fe <sup>3+</sup> = 18,62	Al <sup>3+</sup> = 8,99
K <sup>+</sup> = 39,10	Mg <sup>2+</sup> = 12,16	Mn <sup>2+</sup> = 27,47	H <sup>+</sup> = 1,01.

b) Berechnung der Protonenäquivalente pro Gramm Humus

Der Gehalt an austauschbaren Protonen kann durch pH-Messungen in der 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung vor und nach der Extraktion berechnet werden. Da der pH-Wert als negativer Logarithmus der H<sup>+</sup>-Konzentration definiert ist, gilt:

$$(2) c(H^+)[\mu\text{mol}_c / \text{gHumus}] = \frac{10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}}{2,5} * 10^5, \text{ mit}$$

pH(p) = pH-Wert des Extrakts, pH(0) = pH-Wert der BaCl<sub>2</sub>-Lösung.

An dieser Gleichung (2) müssen noch zwei Korrekturen angebracht werden:

**Korrektur 1** (Aktivitäten statt Konzentrationen):

Bei der pH-Messung wird strenggenommen nicht der Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration sondern der der H<sup>+</sup>-Ionen-Aktivität erfaßt. Dieser Fehler kann bei elektrolytarmen Lösungen vernachlässigt werden. In einer 0,1 M BaCl<sub>2</sub>-Lösung treten aber bereits meßbare Unterschiede auf.

Grundsätzlich gilt:

$$(3) a_i = f * c_i, \text{ mit}$$

c<sub>i</sub> = Konzentration (Mol/l), a<sub>i</sub> = Aktivität (Mol/l), π = Aktivitätskoeffizient.

Der Aktivitätskoeffizient von H<sup>+</sup> in 0,1 M BaCl<sub>2</sub> beträgt 0,9. Gleichung (2) muß also folgendermaßen berichtigt werden:

$$(4) c(H^+)[(\mu\text{mol}_c) / \text{gHumus}] = \frac{a(H_p^+) - a(H_0^+)}{0,9 * 2,5} * 10^5$$

$$= (a(H_p^+) - a(H_0^+)) * 5,545 * 10^4 = (10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}) * 4,545 * 10^4, \text{ mit}$$

a(H<sub>p</sub><sup>+</sup>) = H<sup>+</sup>-Aktivität des Perkolats, a(H<sub>0</sub><sup>+</sup>) = H<sup>+</sup>-Aktivität der BaCl<sub>2</sub>-Lösung..

Im Perkolat treten jedoch auch H<sup>+</sup>-Ionen auf, die durch Hydrolysereaktionen des Aluminiums entstehen. Diese Protonenmenge muß von dem in Gleichung (4) errechneten Ergebnis abgezogen werden:

$$(5) c(H^+)[\mu\text{mol}_c / \text{gHumus}] = (10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}) * 4,545 * 10^4 - R$$

Die Protonenmenge R hängt vom pH-Wert und von der Al-Konzentration im Extrakt ab. Diese 2. Korrekturgröße kann wie folgt berechnet werden:

**Korrektur 2** (Protonenmenge R aus Al-Hydrolyse):

Treten in wäßriger Lösung Al<sup>3+</sup>-Ionen auf, besteht folgendes Gleichgewicht:

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	5



Der Al-Hydroxokomplex ist eine Kationensäure und deprotoniert unter Verlust einer Ladung. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann diese Gleichgewicht folgendermaßen formuliert werden:

$$(7) k = \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{c([Al(OH_2)_6]^{3+})}, \text{ mit}$$

c = molare Konzentrationen.

Nach ULRICH (1966) beträgt die Massenwirkungskonstante dieses Gleichgewichtes in 1 M BaCl<sub>2</sub> 10<sup>-5,85</sup>, d. h. der pK-Wert der Gleichung (7) ist 5,85.

Nach Umformung kann man folgende Beziehung aufstellen:

$$(8) c([Al(OH_2)_6]^{3+}) = \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{10^{-5,85}}$$

Es gilt außerdem:

$$(9) c(Al_{ges.}) = c([Al(OH_2)_6]^{3+}) + c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}), \text{ mit}$$

c(Al<sub>ges.</sub>) = gesamte molare Al-Konz..

Durch Einsetzen von (8) in (9) erhält man:

$$(10) c(Al_{ges.}) = c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}) + \frac{c(H^+) * c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+})}{10^{-5,58}}$$

Löst man Gleichung (10) nach c(Al(OH)(OH<sub>2</sub>)<sub>5</sub><sup>2+</sup>) auf, so ergibt sich:

$$(11) c([Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}) = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{c(H^+)}{10^{-5,85}}}$$

Aus Gleichung (6) geht hervor, daß die Hydrolyseprodukt äquimolar sind, d. h. ihr molares Verhältnis ist eins. Die molare Konzentration an H<sup>+</sup>, die durch Deprotonisierung des Al-Hydroxokomplexes nach Gleichung (6) entstanden ist.

$$(12) R = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{c(H^+)}{10^{-5,85}}} = \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}} \quad (\text{zu } 10^{-pH(p)} \text{ siehe Anmerkung 1), mit}$$

R = die gesamte Protonenmenge aus Gleichung (5).

Gleichung (5) kann also vervollständigt werden und enthält jetzt nur noch bekannte Größen auf der rechten Seite:

$$(13) c(H^+) [\mu mol_c / g Humus] = (10^{-pH(p)} - 10^{-pH(0)}) * 4,545 * 10^4 - \frac{c(Al_{ges.})}{1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}}$$

Mit  $F = 1 + \frac{10^{-pH(p)}}{10^{-5,85}}$  gilt:

$$(14) c(H^+) [\mu mol_c / g Humus] = (10^{-pH(p)} - 10^{-pH(0)}) * 4,545 * 10^4 - \frac{c(Al_{ges.})}{F}$$

In Tabelle 1 (Seite 6) ist der Faktor F für verschiedene pH(p)-Werte berechnet.

*Anmerkung 1:*

Eigentlich müßte auch hier beim Übergang von c(H<sup>+</sup>) zu 10<sup>-pH</sup> durch den Aktivitätskoeffizienten f = 0,88 dividiert werden. Da von ULRICH (1966) bei der Bestimmung des pK-Wertes der Gleichung (7) die H<sup>+</sup>-Konzentrationen durch pH-Bestimmungen erfaßt wurden, ist diese Korrektur bereits im pK-Wert von 5,85 enthalten und wird daher nicht mehr berücksichtigt.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AK(EG) 2	AKEG2.1	-	6

c) Berechnung der AK

Die AK ist die Summe der Kationenäquivalente und der Protonenäquivalente pro Gramm Humus:

$$\text{AK } [\mu\text{mol}_c/\text{g Humus}] = \text{I}\ddot{\text{A}}_{\text{Na}} + \text{I}\ddot{\text{A}}_{\text{K}} + \text{I}\ddot{\text{A}}_{\text{Ca}} + \text{I}\ddot{\text{A}}_{\text{Mg}} + \text{I}\ddot{\text{A}}_{\text{Mn}} + \text{I}\ddot{\text{A}}_{\text{Al}} + \text{I}\ddot{\text{A}}_{\text{Fe}} + \text{I}\ddot{\text{A}}_{\text{H}}$$

**Tabelle 1:**  
**Faktoren F für verschiedene pH(p)-Werte**

pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor	pH	Faktor
		4,6	18,8	4,1	57,2	3,6	179	3,1	563	2,6	1774
		4,59	19,2	4,09	58,5	3,59	183	3,09	576	2,59	1816
		4,58	19,6	4,08	59,9	3,58	187	3,08	590	2,58	1858
		4,57	20,1	4,07	61,3	3,57	192	3,07	604	2,57	1900
		4,56	20,5	4,06	62,7	3,56	196	3,06	618	2,56	1943
		4,55	21	4,05	64,1	3,55	201	3,05	632	2,55	1993
		4,54	21,4	4,04	65,6	3,54	205	3,04	647	2,54	2035
		4,53	21,9	4,03	67,1	3,53	210	3,03	662	2,53	2084
		4,52	22,4	4,02	68,6	3,52	215	3,02	677	2,52	2134
		4,51	22,9	4,01	70,2	3,51	220	3,01	693	2,51	2183
		4,50	23,4	4	71,8	3,5	225	3	709	2,5	2233
		4,49	23,9	3,99	73,5	3,49	230	2,99	721	2,49	2289
		4,48	24,4	3,98	75,1	3,48	235	2,98	743	2,48	2341
		4,47	25	3,97	76,9	3,47	241	2,97	757	2,47	2401
		4,46	25,5	3,96	78,6	3,46	246	2,96	778	2,46	2451
		4,45	26,1	3,95	80,4	3,45	252	2,95	792	2,45	2511
		4,44	26,7	3,94	82,3	3,44	258	2,94	813	2,44	2571
		4,43	27,3	3,93	84,2	3,43	264	2,93	827	2,43	2631
		4,42	27,9	3,92	86,2	3,42	270	2,92	848	2,42	2691
		4,41	28,5	3,91	88,1	3,41	276	2,91	870	2,41	2751
		4,4	29,2	3,9	90,1	3,4	283	2,9	891	2,4	2821
		4,39	29,8	3,89	92,2	3,39	289	2,89	912	2,39	2881
		4,38	30,5	3,88	94,3	3,38	296	2,88	933	2,38	2961
		4,37	31,2	3,87	96,5	3,37	303	2,87	954	2,37	3021
		4,36	31,9	3,86	98,7	3,36	310	2,86	976	2,36	3091
		4,35	32,6	3,85	101	3,35	317	2,85	997	2,35	3161
		4,34	33,4	3,84	103	3,34	325	2,84	1024	2,34	3241
		4,33	34,1	3,83	106	3,33	332	2,83	1046	2,33	3311
		4,32	34,9	3,82	108	3,32	340	2,82	1067	2,32	3391
		4,31	35,7	3,81	111	3,31	348	2,81	1095	2,31	3471
		4,3	36,5	3,8	113	3,3	356	2,8	1117	2,30	3551
4,8	12,2	4,29	37,3	3,79	116	3,29	364	2,79	1145	2,29	3631
4,79		4,28	38,2	3,78	118	3,28	373	2,78	1173	2,28	3721
4,78		4,27	39	3,77	121	3,27	381	2,77	1202	2,27	3801
4,77	13	4,26	39,9	3,76	124	3,26	390	2,76	1230	2,26	3891
4,76	13,3	4,25	40,8	3,75	127	3,25	399	2,75	1258	2,25	3981
4,75	13,6	4,24	41,7	3,74	130	3,24	408	2,74	1286	2,24	4071
4,74	13,9	4,23	42,7	3,73	133	3,23	418	2,73	1315	2,23	4171
4,73	14,2	4,22	43,9	3,72	136	3,22	430	2,72	1350	2,22	4271
4,72	14,5	4,21	44,7	3,71	139	3,21	438	2,71	1378	2,21	4371
4,71	14,8	4,20	45,1	3,70	142	3,20	448	2,70	1413	2,20	4471
4,7	15,1	4,19	46,7	3,69	146	3,19	458	2,69	1442	2,19	4571
4,69	15,5	4,18	47,3	3,68	149	3,18	469	2,68	1477	2,18	4681
4,68	15,8	4,17	48,9	3,67	152	3,17	480	2,67	1512	2,17	4791
4,67	16,1	4,16	50	3,66	156	3,16	491	2,66	1548	2,16	4901
4,66	16,5	4,15	51,1	3,65	159	3,15	502	2,65	1583	2,15	5001
4,65	16,8	4,14	52,3	3,64	163	3,14	514	2,64	1618	2,14	5131
4,64	17,2	4,13	53,5	3,63	167	3,13	526	2,63	1654	2,13	5251
4,63	17,6	4,12	54,7	3,62	170	3,12	538	2,62	1695	2,12	5371
4,62	18	4,11	56	3,61	175	3,11	551	2,61	1731	2,11	5501
4,61	18,4	4,10	57,2	3,60	179	3,10	563	2,60	1774	2,10	5621

Anhang Nr. 

2
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	AKEG2.1

A  
K  
E  
G

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für AK(EG)-Extrakte:**

---

AlAlgesICP10.1  
CaCagesICP10.1  
FeFegesICP10.1  
KKgesICP10.1  
MgMggesICP10.1  
MnMngesICP10.1  
NaNagesICP10.1  
HH+1PHM1.1  
HH+1PHM4.1  
HH+2PHM1.1  
HH+2PHM4.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AKH	AKH3.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2006

## EFFEKTIVE KATIONEN-AUSTAUSCHKAPAZITÄT HUMUS (AKH)

Probenvorbehandlungen:

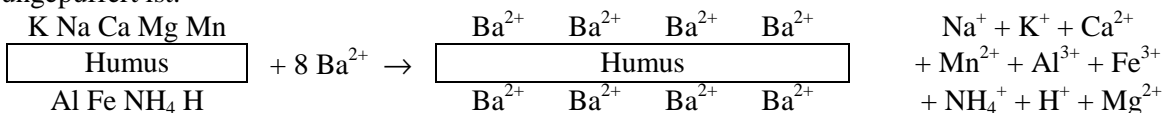
Lagerung/Trocknung:	T4.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP1.2, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1

Methodenverweise:

Norm	-
HFA	A3.2.1.9
HFA-Code	C1;19;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Die Bestimmung der effektiven Austauschkapazität (AKH) in Humusproben erfolgt durch Austausch der Kationen mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung. Um einen vollständigen Austausch und gute Probenbenetzung zu erreichen, wird eine mit gereinigtem Sand gemischte Humusprobe mit einem Überschuss an Ba<sup>2+</sup>-Ionen (0,1 mol/l BaCl<sub>2</sub>-Lösung) perkoliert. Der Austausch findet bei humuseigenem pH statt, da die BaCl<sub>2</sub>-Lösung ungepuffert ist.



Die Kationenkonzentrationen werden im Perkolat gemessen und in Ionenäquivalente umgerechnet. Die Summe der Ionenäquivalente bezogen auf die Humusmenge ist die effektive Austauschkapazität (AKH).

Die Protonen-Konzentration, die in diese Summe eingeht, kann in erster Näherung aus der Differenz der pH-Werte vor und nach der Perkolation berechnet werden. Eine Veränderung der Protonen-Konzentration durch Hydrolyse-Reaktionen des Aluminiums kann vernachlässigt werden, da das Al nahezu vollständig mit Huminstoffen komplexiert vorliegt (GÖTTLEIN 1988, GÖTTLEIN 1998).

### Störungen:

Bei carbonathaltigen Humusproben (z. B. natürlich bedingt aufgrund von Bioturbation auf Kalkböden oder auch auf frischen Kalkungsflächen) werden die Carbonate teilweise aufgelöst. In diesen Fällen können die austauschbaren Anteile von Ca und Mg und damit die Basensättigung überschätzt werden (BLUM 2004).

Anhang:	Literatur:
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungs-Methoden  Kurzanleitung AKE1.2	Blum, U.: Abschlussbericht zum Projekt „Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der austauschbaren Kationen in Humusaufgaben (AKE-Humus)“, Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft, Freising, 2004 Göttlein, A.: Einfluss von saurer Beregnung und Kalkung auf wasserlösliche organische Stoffe eines Waldbodens unter Fichte, Diss., Ludwig-Maximilians-Universität München, 1988 Göttlein, A.: Determination of free Al <sup>3+</sup> in soil solutions by capillary electrophoresis, European Journal of Soil Science 49, S.107 ff, 1998 Matschonat, G. und Matzner, E.: Quantification of ammonium sorption in acid forest soils by sorption isotherms; Plant and Soil 168, S.95 ff., 1995

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AKH	AKH3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

AKe-Anlage (Beschreibung siehe Gerätekurzanleitung).

### Chemikalien:

Bariumchlorid-Dihydrat p. a.

gereinigter Quarzsand feinkörnig p. a.

(Waschen des Sandes mit 5-10 % HCl: 1 kg Sand mit 2 l verd. HCl (400 ml HCl 25 % mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l auffüllen) im Glasgefäß spülen, danach mit 2 l H<sub>2</sub>O demin. säurefrei waschen; bei 105 °C trocknen)

### Lösungen:

BaCl<sub>2</sub>-Lösung, 0,1 mol/l: 122,14 g Bariumchlorid-Dihydrat werden in rund 4,5 l Reinstwasser gelöst und mit Reinstwasser auf 5 l aufgefüllt. (bei Herstellung von 50 l 1221,4 g in Kanister einwiegen und auf 50 l auffüllen)

### Standards:

BZE-HUM

### Durchführung:

#### **I. Gewinnung der BaCl<sub>2</sub>-Perkolate der Humusproben:**

s. Gerätekurzanleitung AKE 1.2

In Abwandlung zur AKe-Perkolation werden bei der AKH-Perkolation die Spritzen wie folgt befüllt:

Auf die obere Öffnung der Spritze wird mittig ein mit BaCl<sub>2</sub> gespülter Glasfaservorfilter gelegt und mit einem Plastikrohr bis zum Boden der Spritze geschoben. Dann legt man zunächst etwa 1 cm reinen Quarzsand in die Spritze vor. Danach werden 1 g der gesiebten Humusprobe eingewogen und mit 2 Spatel Quarzsand vermischt (Filter dabei nicht beschädigen). Bei voluminösen Proben wird das Einwiegen in zwei Portionen mit weiterem Quarzsandzusatz aufgeteilt. Die Füllung muss soviel Quarzsand enthalten, dass sie praktisch hohlraumfrei ist und sollte am Schluss einen Abstand zum oberen Rand der Spritze von 2,5 cm nicht unterschreiten. Dieser Freiraum ist für eine gleichmäßige Verteilung der Perkolutionslösung über der Säule notwendig. Abschließend wird auf die Humus-Quarzsandsäule noch eine Spatelspitze Quarzsand gegeben.

Anschließend wird einige ml BaCl<sub>2</sub>-Lösung in die Spritze gegeben und mit der Humus-Quarzsandmischung verrührt, bis keine Hohlräume mehr zu sehen sind.

Vor Beginn der Perkolation wird die Humus-Quarzsandsäule mit einem weiteren Glasfaservorfilter abgedeckt, das Aufschwimmen der Humuspartikel während der Perkolation zu verhindern. Es ist wichtig, dass dieses Filter waagrecht (nicht schräg!) in der Spritze platziert ist.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AKH	AKH3.1	-	3

*Anmerkungen:*

1. Aufgrund der geringen Einwaage von 1 g ist auf eine gute Homogenisierung der Humusprobe zu achten.
2. Alle Proben werden doppelt perkoliert! Nach der Messung der Lösungen werden die Daten beider Perkolationen verglichen und bei Abweichungen größer 20 % eine dritte Perkolation durchgeführt! (siehe auch Qualitätskontrolle)
3. Die Glasfaser-Vorfilter müssen mit der für die Perkolation verwendeten BaCl<sub>2</sub>-Lösung vorgespült werden, da sie oft Spuren von Na enthalten.
4. Bei Proben, die schlecht benetzen und daher kurz nach Perkulationsbeginn noch nicht vollständig feucht sind, ist es ggf. nötig, die Perkolation kurz zu unterbrechen und die Probe in der Säule mit einem Spatel mit etwas BaCl<sub>2</sub>-Lösung zu verrühren. Danach wird die Perkolation fortgesetzt.
5. Für die Elementbestimmungen (nicht für die pH-Messung!) kann zur Stabilisierung der Perkolate 1 ml Salpetersäure zugesetzt werden. Dadurch erhöht sich die Haltbarkeit auf mindestens 30 Tage bei Raumtemperatur.

**II. Bestimmung der Kationengehalte in den Perkolutionslösungen:**

C. Messung der Metallkationen-Konzentrationen

- 1.) Die Bestimmung der Kationengehalte in den Perkolaten erfolgt durch die Messung mittels ICP (siehe Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 1).
- 2.) Da die BaCl<sub>2</sub>-Lösung immer Spuren vor allem an Na und K enthält, ist bei der Kalibrierung sowohl als Blindlösung als auch für die Matrixanpassung der Standards immer ein und derselbe Ansatz an BaCl<sub>2</sub>-Lösung zu verwenden, der auch für die Perkolationen selbst eingesetzt wurde. Dafür müssen bei jeder AKH-Serie (120 Proben) 2 l BaCl<sub>2</sub>-Lösung der gleichen Charge abgefüllt werden.

D. Messung der H<sup>+</sup>-Konzentrationen

- 1.) Zur Bestimmung und Berechnung der austauschbaren Protonen (H<sup>+</sup>) wird der pH-Wert der für der pH-Wert der Perkolate gemessen. (pH-Messung s. Elementbestimmungsmethoden-Liste, Anhang 1).
- 2.) Die pH-Messung kann nach der Perkolation der Humusproben einer ganzen Serie durchgeführt werden. Der pH-Wert verändert sich in diesem Zeitraum (ca. 1 Woche) nur unwesentlich. Als pH-Wert der BaCl<sub>2</sub>-Lsg. Wird immer 5,5 eingeben.

**Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AKH	AKH3.1	-	4

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Blindwerte	QBW1.1	Alle 40 Proben 2 Blindextrakte
Standard-Material	QSTM1.1	BZEHUM; Extrakt alle 30 Proben (mind. 2 pro Serie); Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 15 %
Mehrfachaufschluss/ Extrakt	QMA1.1	Alle Proben doppelt! Bei Abweichungen größer 20 % 3. Wiederholung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie
Wiederholungsmessung	QWM1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

**Auswertung / Datendokumentation**

**I. Datendokumentation:**

Die Bodeneinwaage und das Perkulationsvolumen sind in die entsprechenden Formblätter zur weiteren Verrechnung einzutragen. Die gemessenen pH-Werte und die Kationenkonzentrationen werden gemittelt aus den Doppel- bzw. Dreifach-Perkulationen und dann die Mittelwerte in die entsprechenden Formblätter (LIMS) eingetragen.

**II. Berechnung der effektiven Austauschkapazität (AKH)**

Auswertung im Routinefall per Rechenprogramm

Das Datenspeicherungs- und Verarbeitungsprogramm LIMS errechnet aus den gemessenen Kationenkonzentrationen sowie den pH-Werten selbständig die effektive Austauschkapazität sowie die %-Anteile der Kationen an der AKH.

Auswertung von Hand:

Berechnung der Kationenäquivalente pro Gramm Boden

Die ausgetauschten Kationen werden in Ionenäquivalente (IÄ) umgerechnet:

$$(1) IÄ[\mu\text{mol}_c / \text{gBoden}] = \frac{c * 100}{2,5 * \ddot{\text{A}}\text{quivalentgewicht}}, \text{ mit}$$

c = Konzentration in mg/l, 100 = 100 ml Perkolat, 2,5 = 2,5 g Einwaage.

Äquivalentgewichte:

Na <sup>+</sup> = 22,99	Ca <sup>2+</sup> = 20,04	Fe <sup>3+</sup> = 18,62	Al <sup>3+</sup> = 8,99
K <sup>+</sup> = 39,10	Mg <sup>2+</sup> = 12,16	Mn <sup>2+</sup> = 27,47	H <sup>+</sup> = 1,01

Berechnung der Protonenäquivalente pro Gramm Boden

Der Gehalt an austauschbaren Protonen kann durch pH-Messung im Perkolat berechnet werden. Da der pH-Wert als negativer Logarithmus der H<sup>+</sup>-Konzentration definiert ist, gilt:

$$(2) c(H^+) [\mu\text{mol}_c / \text{gBoden}] = \frac{10^{-\text{pH}(p)} - 10^{-\text{pH}(0)}}{0,88} * 10^5,$$

mit pH(p) = pH-Wert des Perkolats, pH(0) = pH-Wert der BaCl<sub>2</sub>-Lösung (5,6 einsetzen)

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	AKH	AKH3.1	-	5

*Anmerkung:*

Eine Korrektur wegen der Hydrolyse der Al-Hydrat-Komplexe ist nicht nötig, da Untersuchungen gezeigt haben, dass Al und Fe im Humus nicht direkt austauschbar, sondern fast ausschließlich an organische Komplexbildner gebunden sind. Daher liegt besonders Al in wässrigen Humusextrakten praktisch vollständig organisch komplexiert vor (GÖTTLEIN 1988, GÖTTLEIN 1998). Somit findet auch keine Hydrolyse der (nicht vorhandenen) Al-Hydrat-Komplexe der freien Al-Ionen statt

Berechnung der AKe

Die AKe ist die Summe der Kationenäquivalente und der Protonenäquivalente pro Gramm Boden:

$$\text{AKe } [\mu\text{mol}_c/\text{g Boden}] = \text{I}^{\ddot{\text{A}}}_{\text{Na}} + \text{I}^{\ddot{\text{A}}}_{\text{K}} + \text{I}^{\ddot{\text{A}}}_{\text{Ca}} + \text{I}^{\ddot{\text{A}}}_{\text{Mg}} + \text{I}^{\ddot{\text{A}}}_{\text{Mn}} + \text{I}^{\ddot{\text{A}}}_{\text{Al}} + \text{I}^{\ddot{\text{A}}}_{\text{Fe}} + \text{I}^{\ddot{\text{A}}}_{\text{H}}$$

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Boden	AKH3.1

A  
K  
H

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für AKH-Perkolate**

---

- AlAlges ICP10.1
- CaCages ICP10.1
- FeFeges ICP10.1
- KKges ICP10.1
- MgMgges ICP10.1
- MnMnges ICP10.1
- NaNages ICP10.1
- HH + pHM4.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Carbonat-Bestimmung (Scheibler)	CO3ges1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1989

**CARBONAT-BESTIMMUNG (NACH SCHEIBLER)**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, L3.1, T4.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1, MBP6.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10693
HFA	D31.3.1.1
HFA-Code	C1;-1;-1;-1;-1 (direkte Elementbestimmung)

**Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Siehe Methodenbeschreibung der Elementbestimmungsmethoden CCO3SCH1.1 und CCO3SCH1.2.

Die vor geschaltete Untersuchungsmethode zur Carbonatbestimmung ist nur für die Angaben zum Luftdruck, der Temperatur, der Humusproben-Einwaage und des Gasvolumens notwendig.

**Durchführung:**

Siehe Methodenbeschreibung in der Elementbestimmungsmethoden CCO3SCH1.1 und CCO3SCH1.2

**Auswertung / Datendokumentation**

Die Temperatur und der Luftdruck sind ebenso wie die Probeneinwaage (in der Regel ca.5 g, je nach Ergebnis des Vortests mit HCl) und die Angaben zum entstandenen CO<sub>2</sub>-Gasvolumen: Vol1 = Volumenanzeige vor Beginn der Säurezugabe, Vol2 = Volumenanzeige nach Reaktionsende, Positionsfaktor PF = Nummer der Messvorrichtung zur Durchführung der Volumenkorrektur, in die entsprechenden Datenlisten bzw. das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	CO3ges1.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für die Carbonat-Bestimmung**

---

CCO3SCH1.1  
CCO3SCH1.2  
bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode

C  
O  
3



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Carbonat-Bestimmung (Druckverfahren)	CO3ges2.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2004

**CARBONAT-BESTIMMUNG (DRUCKVERFAHREN)**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, L3.1, T3.1
Probenvorbereitung:	SB1.1, SBP1.1, SBP2.1, MBP1.1, MBP2.1, MBP6.1

Methodenverweise:

Norm	VDLUFA A5.3.2
HFA	D31.3.1.6
HFA-Code	C1;-1;-1;-1;-1 (direkte Elementbestimmung)

**Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Siehe Methodenbeschreibung der Elementbestimmungsmethode CCO3DRU1.1

Die vor geschaltete Untersuchungsmethode zur Carbonatbestimmung ist nur für die Angaben des Luftdrucks, der Umgebungstemperatur, und der Humusproben-Einwaage notwendig.

**Durchführung:**

Siehe Methodenbeschreibung in der Elementbestimmungsmethode CCO3DRU1.1

**Auswertung / Datendokumentation**

Die Umgebungstemperatur, der Luftdruck und die Probeneinwaage (in der Regel 5-20 g) in die entsprechenden Datenlisten bzw. das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen. Der gemessene Enddruck wird wie in der Elementbestimmungsmethode CCO3DRU1.1 beschrieben in mg CaCO<sub>3</sub> umgerechnet. Dieser Wert wird ins LIMS an der Station Messung eingegeben.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	

Anhang Nr. 

1
---

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	CO3ges2.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für die Carbonat-Bestimmung**

---

CCO3DRU1.1  
bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode

C  
O  
3

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Best. des Humusvorrats	HV1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 1.01.1989

## HUMUSVORRATSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	A2.4
HFA-Code	C3;114;-3;-3;-3

H  
V

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Für die Bestimmung des Humusvorrats wird eine flächengerechte Probe genommen. Durch Wiegen der feldfrischen Probe und Verrechnung des Feuchtgewichtes mit dem bei 105 °C bestimmten Wassergehalt (WGH2.1), kann der Vorrat der Humusaufgabe bestimmt werden.

**Störungen:** ---

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 VDLUFA: Methodenbuch Band 1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Best. des Humusvorrats	HV1.1	-	2

**Analysengeräte und Zubehör:**

Humustopf, Stechrahmen, Stechzylinder, Wurzelbohrer  
 Plastikbeutel  
 Waage 0,1 g

**Chemikalien:** ---

**Durchführung/Messung:**

- Die feldfrische Probe wird in gut verschlossenen Plastikbeuteln ins Labor gebracht und auf 0,1 g genau gewogen.
- Anschließend wird von einer Teilprobe eine Wassergehaltsbestimmung durchgeführt (s. WGH2.1).

H  
V

**Qualitätskontrolle:** ---

**Auswertung / Datendokumentation**

Das Feuchtgewicht wird unter Einwaage [g], die Fläche auf die sich die Probe bezieht unter Stechrahmenfläche [cm<sup>2</sup>] ins LIMS unter HV1.1 eingegeben.

Die Berechnung des Humusvorrats erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Humusvorrat [t/ha]} = \frac{\text{Gewicht Gesamtprobe feucht [g]}}{\text{Fläche des Probenahmegerätes (Gesamtfläche auf d. sich die Probe bezieht) [cm}^2\text{]}} * \text{WGH - Faktor}$$

$$\text{WGH - Faktor} = \frac{\text{Gewicht Teilprobe trocken 105 °C [g]}}{\text{Gewicht Teilprobe feldfrisch [g]}}$$

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Best. des Humusvorrats	HV2.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 1.01.2003

## HUMUSVORRATSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, T5.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	A2.4
HFA-Code	C3;114;-3;-3;-3

H  
V

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Für die Bestimmung des Humusvorrats wird eine flächengerechte Probe genommen. Durch Wiegen der ganzen, bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe, kann der Humusvorrat berechnet werden.

**Störungen:** ---

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 VDLUFA: Methodenbuch Band 1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Best. des Humusvorrats	HV2.1	-	2

**Analysengeräte und Zubehör:**

Humustopf, Stechrahmen, Stechzylinder, Wurzelbohrer  
 Stoffbeutel, Plastikbeutel  
 Waage 0,1 g

**Chemikalien:** ---

**Standards:** ---

**Durchführung/Messung:**

- Die ganze Probe wird bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.
- Anschließend wird die Probe auf 0,1 g genau gewogen.

**Qualitätskontrolle:** ---

**Auswertung / Datendokumentation**

Das Trockengewicht der Probe wird unter Einwaage [g], die Fläche auf die sich die Probe bezieht unter Stechrahmenfläche [cm<sup>2</sup>] ins LIMS unter HV2.1 eingegeben.

Die Berechnung des Humusvorrats erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Humusvorrat [t/ha]} = \frac{\text{Gewicht Gesamtprobe trocken 105 °C [g]}}{\text{Fläche des Probenahmeegerätes (Gesamtfläche auf d. sich die Probe bezieht) [cm<sup>2</sup>]}}$$

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Best. des Humusvorrats	HV3.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 29.11.2005

## HUMUSVORRATSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, T4.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	A2.4
HFA-Code	C3;114;-3;-3;-3

H  
V

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Für die Bestimmung des Humusvorrats wird eine flächengerechte Probe genommen. Durch Wiegen der ganzen bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe und Verrechnung dieses Gewichts mit dem bei 105 °C bestimmten Wassergehalt (WGH1.1), kann der Vorrat der Humusaufgabe bestimmt werden.

**Störungen:** ---

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesmimisterium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 VDLUFA: Methodenbuch Band 1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Best. des Humusvorrats	HV3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Humustopf, Stechrahmen, Stechzylinder, Wurzelbohrer  
 Stoffbeutel, Plastikbeutel  
 Waage 0,1 g

Chemikalien: ---

Standards: ---

### Durchführung/Messung:

- Die ganze Probe wird bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf 0,1 g genau gewogen.
- Anschließend wird von einer Teilprobe der bei 60 °C getrockneten Probe eine Wassergehaltsbestimmung durchgeführt (s. WGH1.1).

Qualitätskontrolle: ---

### Auswertung / Datendokumentation

Das Trockengewicht der Probe wird unter Einwaage [g], die Fläche auf die sich die Probe bezieht unter Stechrahmenfläche [cm<sup>2</sup>] ins LIMS unter HV1.1 eingegeben.

Die Berechnung des Humusvorrats erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Humusvorrat [t/ha]} = \frac{\text{Gewicht Gesamtprobe trocken 60 °C [g]}}{\text{Fläche des Probenahmeegerätes (Gesamtfläche auf d. sich die Probe bezieht) [cm}^2\text{]}} * \text{WGH - Faktor}$$

$$\text{WGH - Faktor} = \frac{\text{Gewicht Teilprobe trocken 105 °C [g]}}{\text{Gewicht Teilprobe trocken 60 °C [g]}}$$



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Best. des Humusvorrats	HV4.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 1.06.2006

## HUMUSVORRATSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, T4.1
Probenvorbereitung:	SHBZE1.1

Methodenverweise:

Norm	
HFA	A2.6
HFA-Code	C3;116;-3;-3;-3

H  
V

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Für die Bestimmung des Humusvorrats wird eine flächengerechte Probe genommen. Durch Wiegen der ganzen, bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe wird der Gesamthumusvorrat bestimmt. Anschließend wird durch Sieben der Probe mit einem 2 cm Sieb der Grobhumusvorrat (> 2 cm) bestimmt. Die Differenz von Gesamthumusvorrat und Grobhumusvorrat ergibt den Vorrat an Feinhumus.

Alle Humusgewichte werden mit dem bei 105 °C bestimmten Wassergehalt (WGH1.1) verrechnet.

**Störungen:** ---

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Best. des Humusvorrats	HV4.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Humustopf, Stechrahmen, Stechzylinder, Wurzelbohrer  
 Stoffbeutel, Plastikbeutel  
 Waage 0,1 g  
 Sieb 2 cm Maschenweite

Chemikalien: ---

Standards: ---

### Durchführung/Messung:

- Die ganze Probe wird bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf 0,1 g genau gewogen.
- Anschliessend wird die Probe mit einem 2 cm Sieb gesiebt. Der Siebrückstand wird gewogen und verworfen.
- Anschließend wird von einer Teilprobe des gemahlene Siebdurchgangs eine Wassergehaltsbestimmung durchgeführt (s. WGH1.1).

Qualitätskontrolle: ---

### Auswertung / Datendokumentation

Das Trockengewicht der Probe wird unter Humusmasse [g], der Siebrückstand (Fraktion >2cm) unter organische Restmasse [g] und die Fläche auf die sich die Probe bezieht unter Stechrahmenfläche [cm<sup>2</sup>] ins LIMS unter HV4.1 eingegeben.

Die Berechnung des Humusvorrats erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Humusvorrat [t/ha]} = \frac{\text{Gewicht Gesamtprobe trocken 105 °C [g]}}{\text{Fläche des Probenahmeegerätes (Gesamtfläche auf d. sich die Probe bezieht) [cm}^2\text{]}} * \text{WGH - Faktor}$$

$$\text{WGH - Faktor} = \frac{\text{Gewicht Teilprobe trocken 105 °C [g]}}{\text{Gewicht Teilprobe trocken 60 °C [g]}}$$

Die Berechnung des organischen Restvorrats erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{org. Restvorrat [t/ha]} = \frac{\text{Gewicht org. Restmasse trocken 60 °C [g]}}{\text{Fläche des Probenahmeegerätes (Gesamtfläche auf d. sich die Probe bezieht) [cm}^2\text{]}} * \text{WGH - Faktor}$$

$$\text{WGH - Faktor} = \frac{\text{Gewicht Teilprobe trocken 105 °C [g]}}{\text{Gewicht Teilprobe trocken 60 °C [g]}}$$

Die Berechnung Feinhumusvorrats erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{Feinhumusvorat [t/ha]} = \text{Humusvorrat [t/ha]} - \text{organischer Restvorrat [t/ha]}$$

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Nmin-Bestimmung	NMIN1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1992

## BESTIMMUNG DES MINERALISCH GEBUNDENEN STICKSTOFFS (Nmin)

Probenvorbehandlungen:

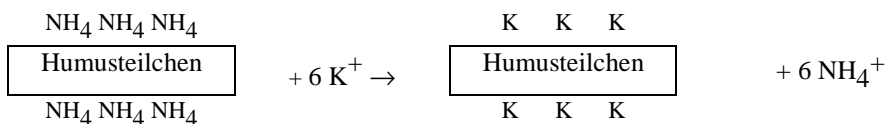
Lagerung/Trocknung:	L1.1, T1.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	---
HFA-Code	C1;303;28;14;1

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Die Bestimmung des mineralisch gebundenen Stickstoffs (Nmin) dient der Abschätzung des austauschbar gebundenen Ammoniums sowie des im Humus sorbierten Nitrats und Ammoniums. Der Humus (d.h. die Huminstoffe, sowie andere organische Verbindungen) besitzt die Eigenschaft, an seine Oberfläche Ionen aus der wässrigen Bodenlösung zu binden. Der Humus verhält sich bei diesem Vorgang wie ein Ionenaustauscher, d.h. je nach Konzentrationsverhältnissen in der Bodenlösung und an den Humusteilchen ändert sich die Belegung der organischen Substanz mit Kationen. Bei der Bestimmung des mineralisch gebundenen Stickstoffs (Nmin) wird der Humus mit stark konzentrierter KCl-Lösung (1N) versetzt, wodurch am Austauscher gebundenes Ammonium und andere Kationen gegen Kalium ausgetauscht werden und in Lösung gehen. Da das Kaliumion einen ähnlichen Ionenradius und eine ähnliche Ladungsdichte wie das austauschbar gebundene Ammonium hat, findet neben dem Austausch anderer Kationen bevorzugt folgender Austauschprozess statt:



Neben dem austauschbar gebundenen Ammonium wird das in der Bodenlösung vorkommende Nitrat extrahiert.

In der Extraktionslösung wird Nitrat und Ammonium photometrisch gemessen.

NMin steht für: "Bestimmung des mineralischen Stickstoffs im Humus".

**Störungen:** ---

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Methods of Soil Analysis: Part 2, Chemical and Microbial Properties, 1982

N  
M  
I  
N

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Nmin-Bestimmung	NMIN1.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

250 ml Polyethylenweithalsflaschen

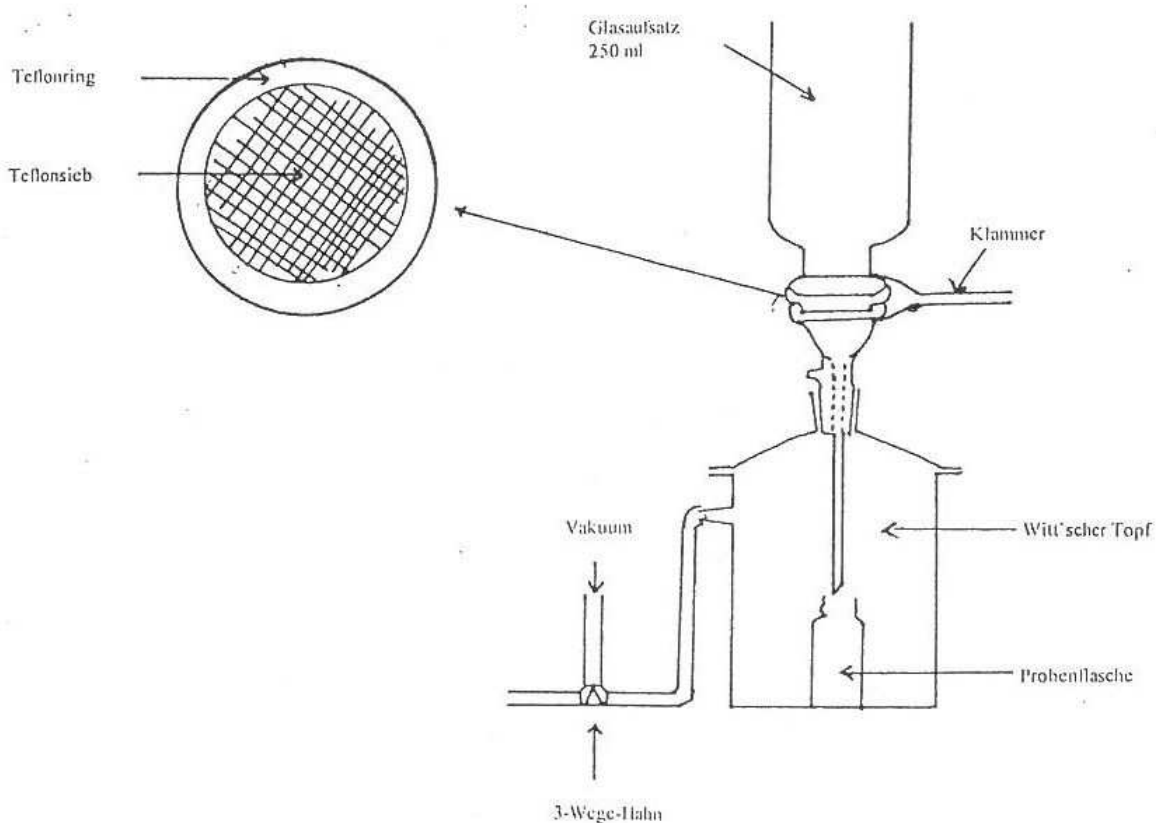
Waage 0,1g

Horizontalschüttler, Typ VKS75, Fa. Bühler

Membranfiltrationsanlage s. Abb.1

Membranfilter 50 mm  $\varnothing$  0,45 $\mu$ m Mischester (Cellulosenitrat, -acetat) Schleicher&Schuell/Sartorius

100 ml Polyethylenweithalsflaschen



**Abb. 1**

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen:

1 N KCl-Lösung: 74,56 g KCl mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Nmin-Bestimmung	NMIN1.1	-	3

### Durchführung:

#### **Durchführung der Extraktion**

- 100 g feldfrischer Humus, aus dem Steine und Wurzeln entfernt wurden, in eine 250 ml Polyethylenflasche einwiegen und mit 100 ml 1 N KCl-Lösung versetzen.
- Anschließend die gut verschlossene Flasche mindestens 1 Stunde liegend auf dem Horizontalschüttler schütteln.
- In die Filtrationsanlage eine 100 ml Polyethylenflasche unter den Auslauf stellen, Membranfilter mit der matten Seite nach oben auf das Teflonsieb legen, Glasaufsatz mit der Klammer auf dem Aufsatz befestigen und die Suspension in den Glasaufsatz der Filtrationsanlage schütten. Dabei nach Möglichkeit dekantieren. Anschließend den Hahn zur Vakuumanlage öffnen.
- Nachdem mindestens 20 ml der Extraktionslösung durchgelaufen sind, den Hahn zur Vakuumanlage so stellen, daß der Filtrationsaufsatz belüftet wird.
- Den Glasaufsatz, Filter, Teflonsieb und das Unterteil des Filtrationsaufsatzes abnehmen. Boden und Filter verwerfen, Aufsatz etc. mit H<sub>2</sub>O demin. spülen und vollständig trocknen. Den Teflonaufsatz nicht über 80 °C trocknen.
- Die Probenflasche zudrehen und sobald wie möglich bei 4 °C lagern.

#### **Achtung:**

- Vor der Bestimmung muß eine Wassergehaltsbestimmung (WGH1.1) durchgeführt werden, um die Gehalte auf die Trockensubstanz beziehen zu können.
- Der Boden sollte so schnell wie möglich (max. 3 Tage) nach der Probenahme extrahiert werden und stets kühl gelagert werden.
- Steine und Wurzeln müssen vor der Extraktion so gut wie möglich entfernt werden.

#### **Messung des Nitrat- und Ammoniumgehaltes**

Die Messung des Nitrat- und Ammoniumgehaltes erfolgt photometrisch am Continuous-Flow-Gerät (s. Anhang 1) Die Proben werden 1:2 mit H<sub>2</sub>O demin. vorverdünnt. Die Standards für die Messung werden mit 0.5 N KCl-Lösung angesetzt.

Die Messung der Lösungen sollte innerhalb einer Woche nach der Extraktion durchgeführt werden.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Nmin-Bestimmung	NMIN1.1	-	4

### Auswertung / Datendokumentation

Die Daten in das Formblatt für die NMin-Bestimmung eingetragen.  
Die Verrechnung der Daten erfolgt nach folgender Formel:

$$\text{NO}_3\text{Nmin} [\text{mg/g TS}] = \frac{\text{Elementkonz.} [\text{mg/l NO}_3\text{-N}] * (\text{Menge zuges. KCl - Lösg. [ml]} + \text{Einw. B feucht [g]} - \frac{\text{Einw. Boden feucht [g]}}{1 + \frac{\text{Wassergehalt [\%]}}{100}})}{1000 * \frac{\text{Einw. Boden feucht [g]}}{1 + \frac{\text{Wassergehalt [\%]}}{100}}}$$

$$\text{NH}_4\text{Nmin} [\text{mg/g TS}] = \frac{\text{Elementkonz.} [\text{mg/l NH}_4\text{-N}] * (\text{Menge zuges. KCl - Lösg. [ml]} + \text{Einw. B feucht [g]} - \frac{\text{Einw. Boden feucht [g]}}{1 + \frac{\text{Wassergehalt [\%]}}{100}})}{1000 * \frac{\text{Einw. Boden feucht [g]}}{1 + \frac{\text{Wassergehalt [\%]}}{100}}}$$

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

NMIN1.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für KCl-Extrakte der Nmin-Bestimmung:**

---

NNgesCFC3.2

NNO3CFC3.2

NNH4CFC2.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode.

N  
M  
I  
N

Anhang

1

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	NMIN1.1

N  
M  
I  
N



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 3.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

## pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT 0,01 M CaCl<sub>2</sub>

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.5
HFA-Code	C1;5;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Humus- CaCl<sub>2</sub>-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen der Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird im Wesentlichen durch die organische Substanz d.h. durch Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Huminsäuren und Huminstoffe bestimmt. Im Rahmen einer Kalkung eingebrachte Carbonate, Oxide (z.B. CaO) und Salze (z.B. Ammoniumsulfat) können ebenfalls einen Einfluß auf den pH-Wert der Humusaufgabe haben. Und schließlich haben mineralische Bestandteile der Humusaufgabe in Form von wasserlöslichen Kationensäuren (Mn, Al, Fe) einen Einfluß auf den pH-Wert.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Humussuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

### Störungen:

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann. Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	VDLUFA: Methodenbuch Band1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwe K.J. et al.: Ber. d. Forschungs-zentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Gelgefüllte Einstabmesskette von Ingold oder WTW aus Kunststoff mit Glasmembranschutz oder pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

Meßlöffel 10 ml

Dispensette 50 ml

### Chemikalien:

Calciumchlorid: (CaCl<sub>2</sub>) \* 2 H<sub>2</sub>O p.a.

### Lösungen:

0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung: 1,47 g CaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

- In das PE-Gefäß mit einem Meßlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

P  
H

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl23.1	-	3

### Auswertung / Datendokumentation

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

pH<sub>CaCl2</sub>3.1

Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-0,01-M-CaCl<sub>2</sub>-Suspensionen:

---

HH+PHM5.1

bzw die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl25.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 10.12.2000

## **pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT 0,01 M CaCl<sub>2</sub>**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.5
HFA-Code	C1;5;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Humus-CaCl<sub>2</sub>-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen der Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird im wesentlichen durch die organische Substanz d.h. durch Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Huminsäuren und Huminstoffe bestimmt. Im Rahmen einer Kalkung eingebrachte Carbonate, Oxide (z.B. CaO) und Salze (z.B. Ammoniumsulfat) können ebenfalls einen Einfluß auf den pH-Wert der Humusaufgabe haben. Und schließlich haben mineralische Bestandteile der Humusaufgabe in Form von wasserlöslichen Kationensäuren (Mn, Al, Fe) einen Einfluß auf den pH-Wert.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Humussuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

### **Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann. Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden  Kurzanleitung PHM7.1	VDLUFA: Methodenbuch Band1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwes K.J. et al.: Ber. d. Forschungs-zentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

**P  
H**

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 5.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 10 ml

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße 50 ml mit Deckel, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

### Chemikalien:

Calciumchlorid: (CaCl<sub>2</sub>) \* 2 H<sub>2</sub>O p.a.

### Lösungen:

0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung: 2,94 g CaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l auffüllen.

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

#### I. Messung mit dem Gilson-Probengeber:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang).
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

#### II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl25.1	-	3

gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).

- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

### III. Messung von Hand:

- In das Becherglas mit einem Messlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben und mit dem Glasstab gut verrühren.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Probe nochmals mit dem Glasstab umrühren und nach dem Absetzen der Feststoffe den pH-Wert im wässrigen Überstand messen; dabei die Elektrode nicht bewegen. (Meßmethode s. Anhang 1)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

### **Achtung**

- Der Glasstab braucht zwischen dem Umrühren verschiedener Proben nur mit Zellstoff abgewischt und nicht gespült zu werden.
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.

### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### **Auswertung / Datendokumentation**

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

#### Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm Relaps bearbeitet werden. Aus dem Relaps werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

#### Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

pH<sub>CaCl2</sub>5.1

Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-0,01-M-CaCl<sub>2</sub>-Suspensionen:

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 6.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 20.06.2006

## pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT 0,01 M CaCl<sub>2</sub>

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10390
HFA	A3.1.1.7
HFA-Code	C1;7;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Humus- CaCl<sub>2</sub>-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen der Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird im wesentlichen durch die organische Substanz d.h. durch Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Huminsäuren und Huminstoffe bestimmt. Im Rahmen einer Kalkung eingebrachte Carbonate, Oxide (z.B. CaO) und Salze (z.B. Ammoniumsulfat) können ebenfalls einen Einfluß auf den pH-Wert der Humusaufgabe haben. Und schließlich haben mineralische Bestandteile der Humusaufgabe in Form von wasserlöslichen Kationensäuren (Mn, Al, Fe) einen Einfluß auf den pH-Wert.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Humussuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

### Störungen:

In Suspensionen kann es durch eine Verstopfung des Diaphragmas durch feste Bestandteile zu einer Störung von Bezugs- und Glaselektrode kommen, die zu fehlerhaften Messungen führen kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

Da die Messung temperaturabhängig ist, muss eine Temperaturkorrektur durchgeführt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden  Kurzanleitung PHM7.1	DIN ISO 10390, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl <sub>2</sub> 6.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 5 ml

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

### Chemikalien:

Calciumchlorid: (CaCl<sub>2</sub>) \* 2 H<sub>2</sub>O p.a.

### Lösungen:

0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung: 2,94 g CaCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l auffüllen.

### Standards:

**BZE-HUM**

**BZE-BaWue**

### Durchführung/Messung:

#### I. Messung mit dem Gilson-Probengeber:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber Probengeber setzten und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang).
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (CaCl <sub>2</sub> )	pHCaCl26.1	-	3

## II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

**Anmerkung:** Bei einem Test wurde ermittelt, dass das Vorgehen beim Messen des pH-Werts mit dem Skalar-Messplatz, bei dem gerührt statt geschüttelt wird, zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

## III. Manuelle Messung:

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel, 5 ml der 2 mm gesiebten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 0,01 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung zugeben, das Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Die Suspension ca. 2 Std. stehen lassen
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, die Probe absetzen lassen und den pH-Wert im Überstand der Probe messen, dabei die Elektrode nicht bewegen (Meßmethode s. Anhang).
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

**Achtung:** Proben deren pH-Wert über 5 ist müssen über Nacht stehen gelassen werden und ein zweites Mal gemessen werden. Bei diesen Proben ist die Einstellung des Gleichgewichts nach 2 Stunden noch nicht abgeschlossen.

P  
H

## Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QSTM1.2	BZE-HUM oder BZE-BaWue; alle 30 Proben; Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 3 %
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

## Auswertung / Datendokumentation

### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert.

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Lapis alt</b>	<b>Seite</b>
<b>Humus</b>	<b>pH (CaCl<sub>2</sub>)</b>	<b>pHCaCl26.1</b>	<b>-</b>	<b>4</b>

Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm RelaqS bearbeitet werden. Aus dem RelaqS werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

pH<sub>CaCl2</sub>6.1

Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-0,01-M-CaCl<sub>2</sub>-Suspensionen:

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

pHCaCl26.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O3.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

## pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT H<sub>2</sub>O

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.1
HFA-Code	C1;1;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Humus-Wassersuspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen der Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird im wesentlichen durch die organische Substanz d.h. durch Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Huminsäuren und Huminstoffe bestimmt. Im Rahmen einer Kalkung eingebrachte Carbonate, Oxide (z.B. CaO) und Salze (z.B. Ammoniumsulfat) können ebenfalls einen Einfluß auf den pH-Wert der Humusaufgabe haben. Und schließlich haben mineralische Bestandteile der Humusaufgabe in Form von wasserlöslichen Kationensäuren (Mn, Al, Fe) einen Einfluß auf den pH-Wert.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Humussuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung.

### **Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung langsamer erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 VDLUFA: Methodenbuch Band 1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Gelgefüllte Einstabmesskette von Ingold oder WTW aus Kunststoff mit Glasmembranschutz oder pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

Meßlöffel 10 ml

Dispensette 50 ml

**Chemikalien:** ---

**Lösungen:** ---

**Standards:** ---

### Durchführung/Messung:

- In das PE-Gefäß mit einem Meßlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

P  
H

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung / Datendokumentation

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.



Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

pHH2O3.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-Wassersuspensionen:**

---

HH+PHM5.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

Anhang

1

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	pHH2O3.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O5.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 10.12.2000

## pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT H<sub>2</sub>O

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP3.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.1
HFA-Code	C1;1;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Humus-Wassersuspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen der Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird im wesentlichen durch die organische Substanz d.h. durch Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Huminsäuren und Huminstoffe bestimmt. Im Rahmen einer Kalkung eingebrachte Carbonate, Oxide (z.B. CaO) und Salze (z.B. Ammoniumsulfat) können ebenfalls einen Einfluß auf den pH-Wert der Humusaufgabe haben. Und schließlich haben mineralische Bestandteile der Humusaufgabe in Form von wasserlöslichen Kationensäuren (Mn, Al, Fe) einen Einfluß auf den pH-Wert.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Humussuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung.

### **Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung langsamer erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 VDLUFA: Methodenbuch Band 1: Die Untersuchung von Böden, VDLUFA Verlag, 1991 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O5.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 10 ml

Dispensette 50 ml oder Dilutor

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-Messplatz:

PE-Gefässe mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

Ständer für die PE-Gefässe 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

#### Chemikalien: ---

#### Lösungen: ---

#### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

#### I. Messung mit dem Gilson-Probengeber:

- In das PE-Gefäß mit einem Meßlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefässe mit Leitungswasser spülen und trocknen.

#### II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 0,01 M H<sub>2</sub>O demin. zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O5.1	-	3

- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

#### II. Messung von Hand:

- In das Becherglas mit einem Meßlöffel, 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben und mit dem Glasstab gut verrühren.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Probe nochmals mit dem Glasstab umrühren und nach dem Absetzen der Feststoffe den pH-Wert im wäßrigen Überstand messen; dabei die Elektrode nicht bewegen. (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

#### **Achtung:**

- Der Glasstab braucht zwischen dem Umrühren verschiedener Proben nur mit Zellstoff abgewischt und nicht gespült zu werden.
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.

#### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

P  
H

#### **Auswertung / Datendokumentation**

##### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

##### Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm RelaqS bearbeitet werden. Aus dem RelaqS werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

##### Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

pHH2O5.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-Wassersuspensionen:**

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O6.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 20.06.2006

## pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT H<sub>2</sub>O

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10390
HFA	A3.1.1.2
HFA-Code	C1;2;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Humus-Wassersuspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen der Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird im wesentlichen durch die organische Substanz d.h. durch Carboxyl- und Hydroxylgruppen der Huminsäuren und Huminstoffe bestimmt. Im Rahmen einer Kalkung eingebrachte Carbonate, Oxide (z.B. CaO) und Salze (z.B. Ammoniumsulfat) können ebenfalls einen Einfluß auf den pH-Wert der Humusaufgabe haben. Und schließlich haben mineralische Bestandteile der Humusaufgabe in Form von wasserlöslichen Kationensäuren (Mn, Al, Fe) einen Einfluß auf den pH-Wert.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$$

Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da Humussuspensionen eine eher hohe Ionenkonzentration haben, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich.

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung.

### Störungen:

In Suspensionen kann es durch eine Verstopfung des Diaphragmas durch feste Bestandteile zu einer Störung von Bezugs- und Glaselektrode kommen, die zu fehlerhaften Messungen führen kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

Da die Messung temperaturabhängig ist, muss eine Temperaturkorrektur durchgeführt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	DIN ISO 10390, Handbuch Bodenuntersuchung 2000, Beuth Verlag
Kurzanleitung PHM7.1	Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O6.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 5 ml

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

#### Chemikalien: ---

#### Lösungen: ---

#### Standards:

**BZE-HUM**

**BZE-BaWue**

### Durchführung/Messung:

#### I. Messung mit dem Gilson-Probengeber:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang).
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die PE-Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

#### II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (H <sub>2</sub> O)	pHH2O6.1	-	3

gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).

- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

**Anmerkung:** Bei einem Test wurde ermittelt, dass das Vorgehen beim Messen des pH-Werts mit dem Skalar-Messplatz, bei dem gerührt statt geschüttelt wird, zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

### III. Manuelle Messung:

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel, 5 ml der 2 mm gesiebten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml H<sub>2</sub>O demin. zugeben, das Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Die Suspension ca. 2 Std. stehen lassen
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, die Probe absetzen lassen und den pH-Wert im Überstand der Probe messen, dabei die Elektrode nicht bewegen (Meßmethode s. Anhang).
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

**Achtung:** Proben deren pH-Wert über 5 ist müssen über Nacht stehen gelassen werden und ein zweites Mal gemessen werden. Bei diesen Proben ist die Einstellung des Gleichgewichts nach 2 Stunden noch nicht abgeschlossen.

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

P  
H

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QSTM1.2	BZE-HUM oder BZE-BaWue; alle 30 Proben; Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 3 %
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung / Datendokumentation

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

#### Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm Relaps bearbeitet werden. Aus dem Relaps werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Lapis alt</b>	<b>Seite</b>
<b>Humus</b>	<b>pH (H<sub>2</sub>O)</b>	<b>pHH2O6.1</b>	<b>-</b>	<b>4</b>

Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

pHH2O6.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-Wassersuspensionen:**

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

Anhang

1

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	pHH2O6.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl3.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

## **pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT 1N KCl**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.3
HFA-Code	C1;3;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Humus-KCl-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung zur Humusprobe werden die an die Huminstoffe, Huminsäuren und mineralischen Bestandteile gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan gegen Kalium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird außerdem wesentlich durch die organische Substanz (d.h. die Carboxyl-, und Hydroxylgruppen der Huminstoffe und Huminsäuren), sowie durch Basen und Salze, die z.B. im Rahmen einer Kalkung eingebracht wurden (z.B. Carbonate), bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration } [\text{mol/l}])$  Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung eine sehr hohe Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung.

### **Störungen:**

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl3.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Gelgefüllte Einstabmesskette von Ingold oder WTW aus Kunststoff mit Glasmembranschutz oder pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

Meßlöffel 10 ml

Dispensette 50 ml

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen:

1 N KCl-Lösung: 74,56 g KCl mit H<sub>2</sub>O demin. auf 1 l auffüllen.

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

- In das PE-Gefäß mit einem Meßlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

P  
H

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung / Datendokumentation

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

PHKCl3.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-KCl-Suspensionen:**

---

HH+PHM5.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

Anhang

1

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	PHKC13.1

P  
H



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl4.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.04.2000

## pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT 1N KCl

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP3.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.3
HFA-Code	C1;3;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Humus-KCl-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Humusfestphase und Lösungsphase einstellende  $H^+$ -Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 1,86g KCl, zu der in Wasser gemessenen Probe, wird eine Konzentration von ca. 1 N KCl eingestellt. Durch die hohe  $K^+$ -Konzentration werden die an die Huminstoffe, Huminsäuren und mineralischen Bestandteile gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan gegen Kalium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Die  $H^+$ -Ionenkonzentration wird außerdem wesentlich durch die organische Substanz (d.h. die Carboxyl-, und Hydroxylgruppen der Huminstoffe und Huminsäuren), sowie durch Basen und Salze, die z.B. im Rahmen einer Kalkung eingebracht wurden (z.B. Carbonate), bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Ionenkonzentration:

$pH = - \log (H^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$  Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der  $H^+$ -Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung eine sehr hohe Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(H^+) = f * c(H^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung.

### Störungen:

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	Bundeministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Meiwe K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl4.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)  
Messlöffel für 1,86 g KCl

### Automatische Messung mit Gilson-Probenehmer:

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

### Manuelle Messung:

Glasstäbe

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen: -

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

#### I. Messung mit Gilson-Probenehmer:

- In das PE-Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH<sub>2</sub>O<sub>3.1</sub>) gemessen wurde und in dem sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Meßlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzten und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang).

#### II. Manuelle Messung:

- In das Becherglas in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH<sub>2</sub>O<sub>3.1</sub>) gemessen wurde und in dem sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Meßlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Probe nochmals mit dem Glasstab umrühren und nach dem Absetzen der Feststoffe den pH-Wert im wäßrigen Überstand messen; dabei die Elektrode nicht bewegen. (Meßmethode, s. Anhang 1)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl4.1	-	3

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

### Auswertung / Datendokumentation

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

#### Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

PHKCl4.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-KCl-Suspensionen:**

---

HH+PHM1.4

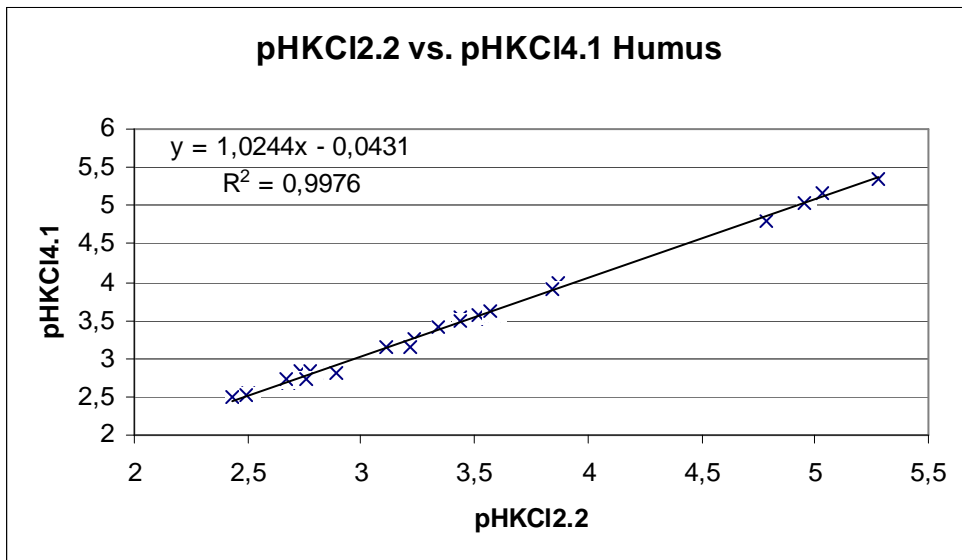
HH+PHM5.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

**Methodenvergleich pHKCl2.2/pHKCl4.1:**

Darstellung der Ergebnisse bei herkömmlichem Ansatz der Humus-KCl-Suspension (pHKCl2.2) und Zugabe von festem KCl zur Humus-Wasser-Suspension (pHKCl4.1):



Anhang

2

für

Matrix	Methoden-Nr.
Humus	PHK14.1

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl5.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 10.12.2000

## pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT 1N KCl

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN 19684-1
HFA	A3.1.1.3
HFA-Code	C1;3;-3;-3;-3

### Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:

Der in der Humus-KCl-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Humusfestphase und Lösungsphase einstellende  $H^+$ -Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung zur Humusprobe werden die an die Huminstoffe, Huminsäuren und mineralischen Bestandteile gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan gegen Kalium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Die  $H^+$ -Ionenkonzentration wird außerdem wesentlich durch die organische Substanz (d.h. die Carboxyl-, und Hydroxylgruppen der Huminstoffe und Huminsäuren), sowie durch Basen und Salze, die z.B. im Rahmen einer Kalkung eingebracht wurden (z.B. Carbonate), bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Ionenkonzentration:

$pH = -\log(H^+ \text{ - Ionenkonzentration [mol/l]})$  Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der  $H^+$ -Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung eine sehr hohe Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$$a(H^+) = f * c(H^+), \text{ mit}$$

f = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und -zusammensetzung.

### Störungen:

In Suspensionen kann eine Störung von Bezugs- und Glaselektrode auftreten, die eine Überschätzung des pH-Wertes bewirken kann. Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden  Kurzanleitung PHM7.1	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984 Galster H.: pH-Messung, Verlag Chemie, 1990

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl5.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3 M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Messlöffel 10 ml

Messlöffel für 1,86 g KCl

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen:

1 N KCl-Lösung: 149,1 g KCl p.a. werden im Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l aufgefüllt

### Standards: ---

### Durchführung/Messung:

#### I. Automatische Messung mit dem Gilson-Probenehmer:

##### a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit dem Meßlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.

##### b) wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht:

- In das PE-Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH<sub>2</sub>O5.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Meßlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschliessen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl5.1	-	3

- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

## II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

### a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

### b) wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht:

- In die PE-Gefäße in denen zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O5.1) gemessen wurde und in denen sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Die PE-Gefäße mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln werden die Proben mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln werden die Proben über Nacht stehen gelassen.
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

## III. Manuelle Messung:

### e) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das Becherglas mit einem Meßlöffel 10 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben und mit dem Glasstab gut verrühren.

### a) wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht:

- In das Becherglas in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O5.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Meßlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe mindestens eine Stunde stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Rühren wird die Probe über Nacht stehen gelassen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl5.1	-	4

- Vor der Messung die Probe nochmals mit dem Glasstab umrühren, und nach dem Absetzen der Feststoffe den pH-Wert im wäßrigen Überstand messen; dabei die Elektrode nicht bewegen. (Meßmethode, s. Anhang 1)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

#### **Achtung**

- Der Glasstab braucht zwischen dem Umrühren verschiedener Proben nur mit Zellstoff abgewischt und nicht gespült zu werden.
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.

#### **Qualitätskontrolle:**

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie

#### **Auswertung / Datendokumentation**

##### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

##### Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm RelaqS bearbeitet werden. Aus dem RelaqS werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

##### Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

PHKC15.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-KCl-Suspensionen:**

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

PHKC15.1

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 20.06.2006

## **pH - WERTBESTIMMUNG IM HUMUS MIT 1N KCl**

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	SBP1.1, SBP2.1, SBP2.2, SHBZE1.1, MBP1.1, MBP2.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 10390
HFA	A3.1.1.4
HFA-Code	C1;4;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Der in der Humus-KCl-Suspension gemessene pH-Wert ist ein Maß für die sich im Gleichgewicht zwischen Humusfestphase und Lösungsphase einstellende H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration.

Durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung zur Humusprobe werden die an die Huminstoffe, Huminsäuren und mineralischen Bestandteile gebundenen Kationsäuren Aluminium, Eisen und Mangan gegen Kalium ausgetauscht. Die Kationsäuren gehen unter Freisetzung von Protonen z.B. folgende Reaktionen ein:



Die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration wird außerdem wesentlich durch die organische Substanz (d.h. die Carboxyl-, und Hydroxylgruppen der Huminstoffe und Huminsäuren), sowie durch Basen und Salze, die z.B. im Rahmen einer Kalkung eingebracht wurden (z.B. Carbonate), bestimmt.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration:

$\text{pH} = -\log(\text{H}^+ \text{ - Ionenkonzentration } [\text{mol/l}])$  Diese Definition gilt für verdünnte Lösungen. Bei nicht ideal verdünnten Lösungen hängt der pH-Wert von der H<sup>+</sup>-Ionenaktivität ab. Da durch den Zusatz von 1 N KCl-Lösung eine sehr hohe Ionenkonzentration gegeben ist, treten Abweichungen vom realen Wert auf. Diese Abweichungen sind für die meisten Fragestellungen irrelevant. Eine Korrekturrechnung ist deshalb nicht erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität bzw. pH-Wert und Aktivität ist wie folgt:

$a(\text{H}^+) = f * c(\text{H}^+)$ , mit  $f$  = Aktivitätskoeffizient, abhängig von Ionenkonzentration und –zusammensetzung.

### **Störungen:**

In Suspensionen kann es durch eine Verstopfung des Diaphragmas durch feste Bestandteile zu einer Störung von Bezugs- und Glaselektrode kommen, die zu fehlerhaften Messungen führen kann.

Bei pH-Werten über 5,0 kann die Gleichgewichtseinstellung durch die Carbonatauflösung sehr langsam erfolgen.

Da die Messung temperaturabhängig ist, muss eine Temperaturkorrektur durchgeführt werden.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden  Kurzanleitung PHM7.1	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 DIN ISO 10390, Handbuch Bodenuntersuchungen, 2000, Beuth Verlag Meiwes K. J. et al.: Ber. d. Forschungszentrums Waldökosysteme Band 7, 1984

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

#### Allgemein:

pH-Einstabmesskette mit 3M KCl-Flüssigelektrolyt, Thermo Ross Kombinationselektrode mit Epoxidharzschaft für robuste Anwendungen (Bestellnr. 8155 SC)

Automatisches pH/LF-Messsystem SP10, Fa. Skalar

Messlöffel 5 ml

Dispensette 50 ml oder Dilutor

PE-Gefäße mit Deckel 50 ml, Nalgene, Nr. 6250-9050

#### Messung mit dem Gilson Probengeber oder dem Skalar-pH-Messplatz:

Ständer für die PE-Gefäße 6 x 10 Positionen

#### Messung von Hand:

Bechergläser 50 ml hohe Form

Ständer für die Bechergläser, aus PVC grau, 5 x 10 Positionen

Glasstäbe

### Chemikalien:

Kaliumchlorid (KCl) p.a.

### Lösungen:

1 N KCl-Lösung: 149,1 g KCl p.a. werden im Messkolben mit H<sub>2</sub>O demin. auf 2 l aufgefüllt

### Standards:

**BZE-HUM**

**BZE-BaWue**

### Durchführung/Messung:

#### I. Automatische Messung mit dem Gilson-Probenehmer:

##### a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel 5 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben, das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	3

b) wenn wenig Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH<sub>2</sub>O6.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, in das Rack für die automatische pH-Messung mit dem Gilson-Probengeber setzen und die Messung starten (Meßmethode s. Anhang)
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Bechergläser mit Leitungswasser spülen und trocknen.

II. Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

a) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit einem Messlöffel 5 ml der 2 mm der gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 1 N KC<sub>2</sub>-Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

b) wenn wenig Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH<sub>2</sub>O6.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben.
- Das Programm für die Probenvorbereitung starten s. Gerätekurzanleitung PHM7.1. Es wird mit dem Dilutor des Gerätes 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben und 30 s mit Geschwindigkeit 4 gerührt. Es werden die Proben des Racks vorbereitet, die in der Probentabelle der Skalar-Software definiert wurden. Danach werden die Proben während der anschließenden Standzeit von mindestens 12 Stunden i.d. Regel über Nacht zweimal automatisch gerührt (Einstellungen nach 5 und 10 Stunden).
- Anschließend wird die pH-Elektrode eingebaut und das Messprogramm (s. Gerätekurzanleitung PHM7.1) gestartet.

**Anmerkung:** Bei einem Test wurde ermittelt, dass das Vorgehen beim Messen des pH-Werts mit dem Skalar-Messplatz, bei dem gerührt statt geschüttelt wird, zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	4

### III. Manuelle Messung:

#### f) wenn ausreichend Probenmaterial vorhanden ist

- In das PE-Gefäß mit dem Messlöffel, 5 ml der 2 mm gesiebten oder gemahlten Humusprobe geben.
- Mit der Dispensette 25 ml 1 N KCl-Lösung zugeben, das Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, die Probe absetzen lassen und den pH-Wert im Überstand der Probe messen, dabei die Elektrode nicht bewegen (Meßmethode s. Anhang).
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

#### g) wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht:

- In das Gefäß in dem zuvor der pH-Wert in Wasser (pHH2O6.1) gemessen wurde und in dem sich noch die Humus-Wasser-Suspension befindet, mit einem Messlöffel der ca. 1,86 g KCl fasst, diese Menge KCl geben. Das PE-Gefäß mit dem Deckel fest verschließen und gut schütteln.
- Anschließend auf dem Schüttler ca. 10 Min. schütteln.
- Proben mit pH-Werten unter 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe mindestens zwei Stunden stehen gelassen.
- Proben mit pH-Werten über 5,0:  
Unter gelegentlichem Schütteln wird die Probe über Nacht stehen gelassen.
- Vor der Messung die Proben nochmals gut schütteln, die Probe absetzen lassen und den pH-Wert im Überstand der Probe messen, dabei die Elektrode nicht bewegen (Meßmethode s. Anhang).
- Die Elektrode zwischen den Messungen nur kurz mit H<sub>2</sub>O demin. abspülen, Wasser abschütteln, nicht mit Zellstoff trockenreiben.
- Nach dem Messen die Humussuspensionen in ein Waschbecken mit Schlammfang geben. Die Gefäße mit Leitungswasser spülen und trocknen.

P  
H

### Qualitätskontrolle:

Es werden die nachfolgend aufgelisteten Qualitätskontrollen (siehe Methodenbeschreibungen) durchgeführt (spezielle Hinweise unter "Durchführung"):

Qualitätskontrolle	Methode	Durchführung
Standard-Material	QSTM1.2	BZE-HUM oder BZE-BaWue; alle 30 Proben; Sollwerte: siehe Laborliste erlaubte Abweichungen: 3 %
pH-Prüfung Festproben	QPH1.1	Siehe Methodenbeschreibung
Wiederholungsproben	QWP1.2	Ca. 5 % aller Proben; mindestens 3 Proben pro Serie



Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	pH (KCl)	PHKCl6.1	-	5

### Auswertung / Datendokumentation

#### Messung mit dem Gilson-Probengeber:

Die gemessenen pH-Werte werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen bzw. durch Aufrufen des Punktes 3, Datenübergabe: *Daten auf Diskette speichern* in einer Datei abgespeichert. Nach dem Aufrufen dieses Punktes wird der Name der Datei abgefragt und die Messdaten aller Proben, die seit dem letzten Speichern gemessen wurden in der Datei gespeichert.

#### Messung mit dem Skalar-pH-Messplatz:

Die pH-Werte werden in Dateien abgespeichert, die mit dem Datenverarbeitungsprogramm RelaqS bearbeitet werden. Aus dem RelaqS werden die geprüften Daten ins LIMS übertragen.

#### Messung von Hand:

Die Daten werden in die entsprechenden Datenlisten eingetragen.

Anhang

1

für

Matrix

Methoden-Nr.

Humus

PHKCl6.1

**Liste der Elementbestimmungsmethoden für pH-Messungen in Humus-KCl-Suspensionen:**

---

HH+PHM1.4

HH+PHM5.1

HH+PHM7.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolge-Methode

P  
H

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Wassergehaltsbestimmung	WGH1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1989

## WASSERGEHALTSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11465
HFA	A2.1
HFA-Code	C3;111;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Für andere Analysen (C, N, OAKW) wird das Probenmaterial bei 60 °C getrocknet. Das Trocknen bei höheren Temperaturen ist nicht möglich, da flüchtige Verbindungen (z.B. N-haltige Verbindungen) entweichen können.

Da die Elementgehalte der Proben auf das Trockengewicht bei 105 °C bezogen werden müssen, wird eine Restwassergehaltsbestimmung des bei 60 °C getrockneten Probenmaterials bei 105 °C durchgeführt.

### **Störungen:**

Die organisch Substanz kann bei 105 °C zerstört werden und als CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O entweichen. Leichtflüchtige Substanzen können ebenfalls entweichen. Diese Verluste werden dann als Wassergehalt berechnet.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Schlichting, E. u. H.-P. Blume: Bodenkundl. Prakt., Verlag p. Parey, Berlin, 1966

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Wassergehaltsbestimmung	WGH1.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Trockenschrank bis 105 °C  
Wägedosen aus Kunststoff mit Deckel 50 ml  
Exsikkator mit Silicagel  
Analysenwaage 0,0001 g

Chemikalien: ---

Lösungen: ---

Standards: ---

### Durchführung/Messung:

- Die Waage auf Null tarieren. Die geschlossene Wägedose auf die Waage stellen und das Gewicht in der Liste für die Wassergehaltsbestimmung WGH1.1 unter *AQL* notieren.
- Den Deckel der Wägedose abnehmen und die Waage auf Null tarieren. In die Wägedose ca. 1 g der bei 60 °C getrockneten Probe auf 0,001 g genau einwiegen. Das Gewicht in der Spalte *AQP* eintragen. Anschließend die Wägedose verschließen. Bei Proben bei denen weniger als 3 g Material vorhanden ist wird nur 0,5 g der Probe für die Wassergehaltsbestimmung eingewogen. Bei Proben von denen weniger als 1 g Material das ist wird keine Wassergehaltsbestimmung durchgeführt.
- Die Proben in den geöffneten Wägedosen (Deckel schräg auf den Dosen, so dass Wasser entweichen kann) bei 105 °C mindestens 5 Stunden in den Trockenschrank stellen.
- Die heißen Wägedosen mit dem Deckel verschließen, verschlossen in den Exsikkator stellen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
- Die Waage auf Null tarieren und nach dem Abkühlen die verschlossenen Wägedosen auf 0,001 g genau auswiegen. Das Gewicht in der Spalte *AQT* notieren.

Qualitätskontrolle: ---

### Auswertung / Datendokumentation

Die Daten in die Liste für den Wassergehalt WGH1.1 unter *AQP*, *AQL* und *AQT* eintragen. Die Verrechnung der Untersuchungsmethoden für die der Wassergehalt angefordert ist erfolgt im LIMS. Mit den Untersuchungsmethoden kann erst begonnen werden wenn die Daten für den Wassergehalt eingegeben wurden und die Methode WGH1.1 abgeschlossen ist (geprüft gemeldet).

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Wassergehaltsbestimmung	WGH2.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1989

## WASSERGEHALTSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11465
HFA	A2.1
HFA-Code	C3;111;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Durch Trocknen der feldfrischen Probe bei 105 °C und Wiegen der Probe vor und nach der Trocknung kann der Wassergehalt bestimmt werden.

Von feldfrischen Proben wird der Wassergehalt bestimmt, wenn bei der Analyse (z.B. Nmin, CNMIK) feldfrisches Material verwendet wird. Durch die Bestimmung des Wassergehalts können dann die Elementgehalte auf das Trockengewicht bei 105 °C bezogen werden.

### **Störungen:**

Die organisch Substanz kann bei 105 °C zerstört werden und als CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O entweichen. Leichtflüchtige Substanzen können ebenfalls entweichen. Diese Verluste werden dann als Wassergehalt berechnet.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Schlichting, E. u. H.-P. Blume: Bodenkundl. Prakt., Verlag p. Parey, Berlin, 1966

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Humus	Wassergehaltsbestimmung	WGH2.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Trockenschrank bis 105 °C  
 Bechergläser 50 ml  
 Exsikkator mit Silicagel  
 Oberschalige Waage 0,01 g

Chemikalien: ---

Lösungen: ---

Standards: ---

### Durchführung/Messung:

- Die Waage auf Null tarieren. Das Becherglas auf die Waage stellen und das Gewicht in der Liste unter Becher leer (AQL) notieren.
- Die Waage auf Null tarieren. In das Becherglas ca. 10 g feldfrischen Boden auf 0,01 g genau einwiegen. Das Gewicht in der Spalte Probe feucht (AQP) eintragen. Bei Proben, bei denen nur wenig Material da ist, mindestens 1 g einwiegen.
- Die Bechergläser bei 105 °C in den Trockenschrank stellen und 12-24 Stunden bis zur Gewichtskonstanz trocknen.
- Die heißen Proben in den Exsikkator stellen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
- Nach dem Abkühlen die Bechergläser mit der Probe auf 0,01 g genau auswiegen. Das Gewicht in der Spalte unter Probe trocken u. Becher (AQT) notieren.

Qualitätskontrolle: ---

### Auswertung / Datendokumentation

Die Daten in die Liste für den Wassergehalt WGH2.1 unter AQP, AQL und AQT eintragen. Die Verrechnung der Untersuchungsmethoden für die der Wassergehalt angefordert ist erfolgt im LIMS. Mit den Untersuchungsmethoden kann erst begonnen werden wenn die Daten für den Wassergehalt eingegeben wurden und die Methode WGH2.1 abgeschlossen ist (geprüft gemeldet). Es werden die Werte der Originalmessung (1 1), bei den Wiederholungsproben (1 2, 2 1) im Lims eingetragen.

**UNTERSUCHUNGSMETHODEN  
PFLANZE**





Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Pflanze (Nadeln)	1000-Nadelgewicht	NGW1.2	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.04.2000

## 1000 - N A D E L G E W I C H T

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1, T4.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	---
HFA	B2.2
HFA-Code	C4;212;1;2;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Das 1000-Nadelgewicht ist ein Maß für das mittlere Trockengewicht der Nadel eines Baumes. Um dieses zu bestimmen, wird das Gewicht einer repräsentativen Anzahl (ca. 100 bei Fichte und Kiefer) von bei 105 °C getrockneten Nadeln bestimmt und auf das Gewicht von 1000 Nadeln hoch gerechnet.

N  
G  
W

### **Störungen:**

Die organisch Substanz kann bei 105 °C zerstört werden und als CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O entweichen. Leichtflüchtige Substanzen können ebenfalls entweichen. Diese Verluste werden dann als Wassergehalt berechnet.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	---

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Pflanze (Nadeln)	1000-Nadelgewicht	NGW1.2	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Trockenschrank bis 105 °C  
 Bechergläser 50 ml, hohe Form  
 Oberschalige Waage 0,01 g  
 Exsikkator mit Silicagel

Chemikalien: ---

Lösungen: ---

Standards: ---

### Durchführung

#### a) Fichtennadeln:

- Ein DIN a 4 Blatt Papier wird durch Linien so aufgeteilt, daß zwei Reihen a 5 Feldern entstehen. Das Blatt legt man quer vor sich auf den Tisch und zählt in jedes Feld 10 der bei 60 °C vorgetrockneten Fichtennadeln (=100).
- Ein Becherglas wird auf 0,01 g genau gewogen und das Gewicht in der Spalte *Becherglas leer* notiert.
- Die 100 Nadeln werden in das Becherglas gegeben.
- Die Zahl der Nadeln (in der Regel 100, bei Materialknappheit mindestens 50) wird in die Spalte *Anzahl Nadeln* eintragen.
- Das Becherglas mit den Nadeln bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz (ca. 12 Stunden) trocknen.
- Das Becherglas aus dem Trockenschrank sofort in einen mit blauem Silicagel gefüllten Exsikkator stellen und diesen mit dem Deckel verschließen.
- Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die Bechergläser auf 0,01 g genau auswiegen, dabei den Exsikkator so kurz wie möglich öffnen. Das Gewicht in der Spalte *Becherglas + Nadeln trocken 105 °C* eintragen.
- Die Nadeln nach dem Auswiegen verwerfen.

#### b) Kiefernadeln:

- Ein DIN a 4 Blatt Papier wird durch Linien so aufgeteilt, daß zwei Reihen a 5 Feldern entstehen. Das Blatt legt man quer vor sich auf den Tisch und zählt in jedes Feld 10 der bei 60 °C vorgetrockneten Kiefernadeln (=100). Dabei darauf achten das jeweil 10 Einzelnadeln gezählt werden, (ein Nadelpaar = 2 Nadeln) Die Zahl der Nadeln (in der Regel 100, bei Materialknappheit mindestens 30) wird in die Spalte *Anzahl Nadeln* eintragen.
- Ein Becherglas wird auf 0,01 g genau gewogen und das Gewicht in der Spalte *Becherglas leer* notiert.
- Die 100 Nadeln werden in das Becherglas gegeben.
- Das Becherglas mit den Nadeln bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz (ca. 12 Stunden) trocknen.
- Das Becherglas aus dem Trockenschrank sofort in einen mit blauem Silicagel gefüllten Exsikkator stellen und diesen mit dem Deckel verschließen.
- Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die Bechergläser auf 0,01 g genau auswiegen, dabei den Exsikkator so kurz wie möglich öffnen. Das Gewicht in der Spalte *Becherglas + Nadeln trocken 105 °C* eintragen.
- Die Nadeln nach dem Auswiegen verwerfen.

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Pflanze (Nadeln)	1000-Nadelgewicht	NGW1.2	-	3

Qualitätskontrolle: ---

**Auswertung / Datendokumentation**

Die Daten werden in das Formblatt für die Bestimmung des 1000-Nadelgewichts eingetragen.  
 Die Daten werden anschließend in das excel-Arbeitsblatt (1000n.xls) für die Berechnung des 1000-Nadelgewichts eingetragen und ausgedruckt.  
 Der Fehler beträgt für Fichtennadeln im Vergleich zur Methode NGW1.1 5 % (statt 300 Nadeln werden nur 100 Nadeln gezählt), für Kiefernnadeln 0 % (gleiche Anzahl Nadeln).

<b>Matrix</b>	<b>Methode</b>	<b>Methoden-Nr.</b>	<b>Lapis alt</b>	<b>Seite</b>
<b>Pflanze (Nadeln)</b>	<b>1000-Nadelgewicht</b>	<b>NGW1.2</b>	<b>-</b>	<b>4</b>

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Pflanze	Wassergehaltsbestimmung	WGH1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.1989

## WASSERGEHALTSBESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	T4.1, L1.1, L3.1
Probenvorbereitung:	---

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN ISO 11465
HFA	B2.1
HFA-Code	C4;111;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Für andere Analysen (C, N, OAKW) wird das Probenmaterial bei 60 °C getrocknet. Das Trocknen bei höheren Temperaturen ist nicht möglich, da flüchtige Verbindungen (z.B. N-haltige Verbindungen) entweichen können.

Da die Elementgehalte der Proben auf das Trockengewicht bei 105 °C bezogen werden müssen, wird eine Restwassergehaltsbestimmung des bei 60 °C getrockneten Probenmaterials bei 105 °C durchgeführt.

### **Störungen:**

Die organisch Substanz kann bei 105 °C zerstört werden und als CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O entweichen. Leichtflüchtige Substanzen können ebenfalls entweichen. Diese Verluste werden dann als Wassergehalt berechnet.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
---	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Arbeitsanleitung BZE, 1990 Schlichting, E. u. H.-P. Blume: Bodenkundl. Prakt., Verlag p. Parey, Berlin, 1966

Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Pflanze	Wassergehaltsbestimmung	WGH1.1	-	2

### Analysengeräte und Zubehör:

Trockenschrank bis 105 °C  
Wägedosen aus Kunststoff mit Deckel 50 ml  
Exsikkator mit Silicagel  
Analysenwaage 0,0001 g

Chemikalien: ---

Lösungen: ---

Standards: ---

### Durchführung/Messung:

- Die Waage auf Null tarieren. Die geschlossene Wägedose auf die Waage stellen und das Gewicht in der Liste für die Wassergehaltsbestimmung WGH1.1 unter *AQL* notieren.
- Den Deckel der Wägedose abnehmen und die Waage auf Null tarieren. In die Wägedose ca. 1 g der bei 60 °C getrockneten Probe auf 0,001 g genau einwiegen. Das Gewicht in der Spalte *AQP* eintragen. Anschließend die Wägedose verschließen. Bei Proben bei denen weniger als 3 g Material vorhanden ist wird nur 0,5 g der Probe für die Wassergehaltsbestimmung eingewogen. Bei Proben von denen weniger als 1 g Material das ist wird keine Wassergehaltsbestimmung durchgeführt.
- Die Proben in den geöffneten Wägedosen (Deckel schräg auf den Dosen, so dass Wasser entweichen kann) bei 105 °C mindestens 5 Stunden in den Trockenschrank stellen.
- Die heißen Wägedosen mit dem Deckel verschließen, verschlossen in den Exsikkator stellen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
- Die Waage auf Null tarieren und nach dem Abkühlen die verschlossenen Wägedosen auf 0,001 g genau auswiegen. Das Gewicht in der Spalte *AQT* notieren.

Qualitätskontrolle: ---

### Auswertung / Datendokumentation

Die Daten in die Liste für den Wassergehalt WGH1.1 unter *AQP*, *AQL* und *AQT* eintragen. Die Verrechnung der Untersuchungsmethoden für die der Wassergehalt angefordert ist erfolgt im LIMS. Mit den Untersuchungsmethoden kann erst begonnen werden wenn die Daten für den Wassergehalt eingegeben wurden und die Methode WGH1.1 abgeschlossen ist (geprüft gemeldet).

**UNTERSUCHUNGSMETHODEN  
WASSER**





Matrix	Methode	Methoden-Nr.	Lapis alt	Seite
Wasser	Alkalinitäts-Bestimmung	ALK1.1	-	1

**Untersuchungsmethode:**

Datum: 01.01.2000

## ALKALINITÄTS - BESTIMMUNG

Probenvorbehandlungen:

Lagerung/Trocknung:	L1.1
Probenvorbereitung:	F1.1

Methodenverweise:

Norm	In Anlehnung an DIN EN ISO 9963-1
HFA	C2.1.3
HFA-Code	C1;82;-3;-3;-3

### **Prinzip der Methode / chemische Reaktionen:**

Siehe Methodenbeschreibung in den Elementbestimmungsmethoden ALK37TIT1.1, ALK37TIT1.1, ALK37TIT1.1, ALK37TIT1.1 und ALKGRAN1.1

Die vorgeschaltete Untersuchungsmethode zur Alkalinitätsbestimmung ist nur für die Angaben zur Titer-Konzentration und zum Probenvolumen notwendig.

### **Durchführung:**

Siehe Methodenbeschreibung in den Elementbestimmungsmethoden ALK37TIT1.1, ALK37TIT1.1, ALK37TIT1.1, ALK37TIT1.1 und ALKGRAN1.1

### **Qualitätskontrolle: ---**

### **Auswertung / Datendokumentation**

Das Probenvolumen (in der Regel 20 ml) und die Titer-Konzentration der Salzsäure (in der Regel 0,01 mol/l) sind in die entsprechenden Datenlisten bzw. das LIMS zur weiteren Verrechnung einzutragen.

<u>Anhang:</u>	<u>Literatur:</u>
Anhang 1: Liste der Elementbestimmungsmethoden	

## Liste der Elementbestimmungsmethoden für die Alkalinitäts-Bestimmung

---

ALK37TIT1.1

ALK37TIT1.1

ALK37TIT1.1

ALK37TIT1.1

ALKGRAN1.1

bzw. die jeweils aktuelle Nachfolgemethode



