

DIN EN ISO 23470

ICS 13.080.20

Entwurf

Einsprüche bis 2017-12-13
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 23470:2011-09

**Bodenbeschaffenheit –
Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität (KAK) und der
austauschbaren Kationen mit Hexammincobalt-trichlorid-Lösung
(ISO/DIS 23470:2017);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 23470:2017**

Soil quality –

Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a
hexamminecobalt trichloride solution (ISO/DIS 23470:2017);
German and English version prEN ISO 23470:2017

Qualité du sol –

Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) effective et des cations échangeables
à l'aide d'une solution de trichlorure de cobaltihexammine (ISO/DIS 23470:2017);
Version allemande et anglaise prEN ISO 23470:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-10-13 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 66 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 23470:2017) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-03 AK „Nährstoffe, Anionen, Summenparameter“ im Unterausschuss NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Es wird empfohlen, bei den Arbeiten nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 11206	siehe	DIN EN ISO 11206
ISO 11464	siehe	DIN 19747
ISO 13536	siehe	DIN ISO 13536

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 23470:2011-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Anwendungsbereich wurde für Böden mit einem pH-Wert größer 6,5 erweitert;
- b) neue Anhänge C, D und E aufgenommen;
- c) redaktionelle Anpassungen.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN 19747, *Untersuchung von Feststoffen — Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen*

DIN EN ISO 11206, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelöstem Bromat — Verfahren mittels Ionenchromatographie (IC) und Nachsäulenreaktion (PCR)*

DIN ISO 13536, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der potentiellen Kationenaustauschkapazität und der austauschbaren Kationen unter Verwendung einer bei pH = 8,1 gepufferten Bariumchloridlösung*

— Leerseite —

**Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der effektiven
Kationenaustauschkapazität (KAK) und der austauschbaren Kationen mit
Hexammincobalt-trichlorid-Lösung (ISO/DIS 23470:2017)**

Qualité du sol — Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) effective et des cations échangeables à l'aide d'une solution de trichlorure de cobaltihexammine (ISO/DIS 23470:2017)

Soil quality — Determination of effective cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations using a hexamminecobalt trichloride solution (ISO/DIS 23470:2017)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.8l

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	7
4 Grundsätze	7
5 Reagenzien	7
6 Prüfeinrichtung	8
7 Durchführung	9
7.1 Prüfmenge	9
7.2 Austauschreaktion	9
7.3 Bestimmung der KAK	10
7.3.1 Allgemeines	10
7.3.2 Bestimmung von Ammoniumstickstoff durch Destillation	10
7.3.3 Spektralphotometrische Bestimmung	11
7.3.4 Spektrometrische Bestimmung von Cobalt	13
7.4 Bestimmung von Cobalt und austauschbaren Kationen	14
7.4.1 Allgemeines	14
7.4.2 Standardlösungen für austauschbare Kationen	14
7.4.3 Standardlösungen für Cobalt	15
7.4.4 Spektrometrische Bestimmung von austauschbaren Kationen	15
7.4.5 Spektrometrische Bestimmung von Cobalt	16
7.4.6 Berechnung austauschbarer Kationen	17
8 Prüfbericht	17
9 Validierung	17
Anhang A (informativ) Vergleich verschiedener Verfahren zur Bestimmung der effektiven KAK	18
Anhang B (informativ) Ergebnisse der Vergleichsprüfung zwischen Laboratorien für die Extraktion mit Hexammincobalt-trichlorid	24
Anhang C (informativ) Ergebnisse der Vergleichsprüfung zwischen Laboratorien für die Extraktion mit kalzitgesättigter Hexammincobalt-trichlorid-Lösung	27
Anhang D (informativ) Carbonat- und Sulfat-Feldmodell	28
Anhang E (informativ) Auswirkung der Minimierung von Ca-Fehlern bei Kalzitsättigung von Hexammincobalt	30
Literaturhinweise	32

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 23470:2017) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 23470:2011 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 23470:2017 wurde von CEN als prEN ISO 23470:2017 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 190, *Soil quality*, Unterkomitee SC 3, *Chemical methods and soil characteristics*.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 23470:2007), die technisch überarbeitet wurde.

Die Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- der Anwendungsbereich wurde ausgedehnt auf Böden mit einem pH-Wert > 6,5;
- neuer Anhang C (informativ), Ergebnisse der Vergleichsprüfung zwischen Laboratorien für die Extraktion mit kalzitgesättigter Hexammincobalt-trichlorid-Lösung;
- neuer Anhang D (informativ), Carbonat- und Sulfat-Feldmodell;
- neuer Anhang E (informativ), Auswirkung der Minimierung von Ca-Fehlern bei Kalzitsättigung von Hexammincobalt;
- das Dokument wurde redaktionell überarbeitet.

Einleitung

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) von Böden und Tonen sowie die austauschbare Kation-Grundgesamtheit sind wesentliche Eigenschaften der Bodenfruchtbarkeit. In der Literatur wurden verschiedenste Versuche unternommen, um diese Parameter genau und effizient zu messen. Die Vollständigkeit des Kationenaustauschs ist andererseits nicht absolut, sollte aber zwischen den verschiedenen Verfahren vergleichbar sein. Konventionelle Verfahren verwendeten Ammonium oder Barium als austauschbare Kationen, dies verlangt jedoch wiederholte Behandlungen, um den vollständigen Kationenaustausch zu gewährleisten. Das älteste Einschnitt-KAK-Verfahren basiert auf der Hexammincobalt-trichlorid-Lösung, die eine wesentlich stärkere Affinität zu Boden-Ton-Mineralien aufweist als die typischen Kationen der Bodenlösung (in der Regel Ca, Mg, Na und K). Das Prinzip dieses Verfahrens wurde von Morel (1958) veröffentlicht und später von Ciesielski und Sterckeman (1997) abgewandelt. Dieses Verfahren ist in dieser ISO-Norm beschrieben, ist äußerst effizient und mit etablierten KAK-Verfahren vergleichbar. Es bestimmt die effektive KAK beim Einsatz für Böden mit einem pH-Wert $< 6,5$.

Alle KAK-Verfahren, einschließlich Hexammincobalt-trichlorid, haben typische Einschränkungen, wie die Inflation austauschbarer Kationen, verursacht durch die Auflösung von Carbonaten, Sulfaten oder anderen löslichen Mineralien (vgl. auch ISO 13536). Die Carbonatlösung ist eine der am häufigsten auftretenden Fehlerquellen (z. B. im in ISO 13536 beschriebenen Verfahren), daher konzentrierten sich viele Studien auf die Reduzierung der Auflösung oder die Berichtigung des aufgelösten Bruchteils. Dohrmann & Kaufhold (2009) fassten die Diskussion zusammen und stellten Lösungen für dieses analytische Problem vor. Sie verwendeten Austauschlösungen, die mit Kalzit ausgeglichen wurden, bevor sie kalkhaltigen Böden oder Tonen unterzogen werden. Im Verlauf der Extraktion wurde die Auflösung von Carbonaten, die in den Proben vorhanden waren, weitestgehend minimiert und die daraus resultierenden austauschbaren Ca-Werte waren nahezu fehlerfrei, dies war im Vergleich zu den in der Vergangenheit verwendeten Verfahren ein großer Erfolg (Anhang E). Dieses Verfahren, das kalzitgesättigte Hexammincobalt-trichlorid-Austauschlösungen verwendet, wurde als VDLUFA-Verfahren publiziert [5]. Die daraus resultierenden Kationwerte passten gut zur gesamten KAK bei der Prüfung im Rundlaufverfahren (Anhang C), das einen guten Anhaltspunkt für die Plausibilität der Ergebnisse darstellt. Unter Verwendung verschiedener Lösungs-/Feststoff-Verhältnisse wurden identische austauschbare Kationenwerte gemessen, die die Abwesenheit von systematischen Messabweichungen angaben, die wiederum verursacht wurden durch minerale Auflösung (vergleiche das von Dohrmann, 2006, für die Bestimmung aufgepumpter austauschbarer Ca-Werte beschriebene Modell, wie in Anhang D erläutert). Diese kalzitgesättigte Hexammincobalt-trichlorid-Austauschlösungen sollte nur für kalkhaltige Böden und Tone verwendet werden, praktisch für Böden mit pH-Werten $\geq 6,5$, in denen nur Ca, Mg, Na und K als „austauschbare Basen“ vorhanden sind. Daher sind die Ergebnisse mit der Bestimmung potenzieller KAK vergleichbar (zum Beispiel nach ISO 13563).

Hexammincobalt-trichlorid ist als Extraktionsmittel für Böden mit einem pH-Wert $\leq 6,5$ empfohlen. Da der pH-Wert einer Bodensuspension in der Hexammincobalt-trichlorid-Lösung in der Nähe des pH-Wertes der Suspension in Wasser liegt, wird bei diesem Verfahren davon ausgegangen, dass es die effektive KAK, d. h. die KAK bei dem pH-Wert des Bodens, ergibt (z. B. nach ISO 11206).

WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Die Untersuchungen nach dieser Norm dürfen nur von geeignetem, qualifiziertem Fachpersonal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (KAK) und des Gehaltes an austauschbaren Kationen (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na) in Böden unter Verwendung einer Hexammincobalt-trichlorid-Lösung als Extraktionsmittel fest. Bei Böden, die Calciumcarbonat enthalten, ist eine kalzitgesättigte Hexammincobalt-trichlorid-Lösung besonders für die Bestimmung des austauschbaren Ca angegeben. Dieses Verfahren wurde eingeführt, um fehlerhafte (aufgepumpte) Ca-Werte zu vermeiden. Diese Internationale Norm gilt für alle Arten von lufttrockenen Bodenproben, die nach ISO 11464 vorbereitet wurden.

Hexammincobalt-trichlorid ist als Extraktionsmittel für nicht kalkhaltige Böden mit einem pH-Wert < 6,5 empfohlen. Da der pH-Wert einer Bodensuspension in der Hexammincobalt-trichlorid-Lösung in der Nähe des pH-Wertes der Suspension in Wasser liegt, wird bei diesem Verfahren davon ausgegangen, dass es die effektive KAK, d. h. die KAK bei dem pH-Wert des Bodens, ergibt (z. B. nach ISO 11206).

Eine kalzitgesättigte Hexammincobalt-trichlorid-Lösung ist für kalkhaltige Böden mit einem pH-Wert > 6,5 empfohlen. Hier werden nur die austauschbaren Kationen Ca, Mg, K und Na zuzüglich der gesamten KAK bestimmt. Der pH-Wert der kalzitgesättigten Hexammincobalt-trichlorid-Lösung beträgt etwa 9. Somit sind die Ergebnisse mit der Bestimmung der potenziellen KAK (z. B. nach ISO 13536) vergleichbar.

Verweisungen und Ergebnisse des Vergleichs mit anderen Verfahren (Bariumchlorid, Ammoniumacetat) sind in Anhang A angeführt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 11206, *Water quality — Determination of dissolved bromate — Method using ion chromatography (IC) and post column reaction (PCR)*

ISO 11464, *Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*

ISO 11465, *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method*

ISO 13536, *Soil quality — Determination of the potential cation exchange capacity and exchangeable cations using barium chloride solution buffered at pH = 8,1*

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

4 Grundsätze

Kationen, die von einer Bodenprobe absorbiert werden, werden unter Schütteln bei einer Temperatur von $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ für (60 ± 5) min mit den Hexammincobalt-Ionen in einer wässrigen Lösung ausgetauscht. Die KAK wird aus der Differenz zwischen der Anfangsmenge von Hexammincobalt in der Lösung und der nach der Austauschreaktion im Extrakt verbliebenen Menge ermittelt. Die Messung der Hexammincobalt-Konzentration im Extrakt kann durch Bestimmung des gesamten Ammonium-Stickstoffs (6.3.2), durch direkte spektralphotometrische Messung (6.3.3) oder durch Bestimmung der gesamten Cobalt-Konzentrationen (6.3.4) erfolgen.

Die Mengen der ausgetauschten Kationen werden unter Anwendung spektrometrischer Verfahren, wie z. B. Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES), an demselben Extrakt bestimmt. Falls die kalzitgesättigte Hexammincobalt-trichlorid-Lösung verwendet wird, muss die ursprüngliche Ca-Konzentration der reinen Austauschlösung bestimmt und von jeder Austauschlösung, die mit Boden oder Ton in Kontakt war, abgezogen werden.

ANMERKUNG 1 Im Hexammincobalt-Extrakt kann auch die austauschbare Acidität gemessen werden.

ANMERKUNG 2 Wenn austauschbare Kationen in Mikroporen zurückgehalten werden, in die Ammoniumionen, jedoch keine Hexammincobalt-Ionen eindringen können, sind die nach diesem Verfahren bestimmten Werte für KAK und austauschbare Kationen möglicherweise geringer als die nach dem Ammoniumacetatverfahren bestimmten Werte. Das wurde bei einigen Böden beobachtet, die Allophan und Imogolit enthielten, zum Beispiel Böden, die sich auf vulkanischem Gestein gebildet haben.

ANMERKUNG 3 Wenn gipshaltige Böden oder Tone untersucht werden, wird Gips gleichmäßig in der kalzitgesättigten Hexammincobalt-trichlorid-Lösung während des Austauschexperiments aufgelöst, was wiederum die messbaren Ca-Konzentrationen erhöht. Die Dolomitauflösung andererseits wird in der kalzitgesättigten Hexammincobalt-trichlorid-Lösung stark verringert und führt zu beinahe fehlerfreien Ca- und Mg-Konzentrationen.

ANMERKUNG 4 Von der Veränderung der Extraktionsintensität, insbesondere der Zeit, wurde belegt, dass dies für Bentonite, die in einer KAK-Vergleichsprüfung zwischen Laboratorien und in einer Studie zu austauschbaren Kationen geprüft wurden, unwesentlich war, wenn sich die Veränderung zwischen 15 min und 120 min bewegte und verschiedene Dispersionstechniken angewendet wurden, wie beispielsweise das Schütteln von Hand, Vibrationstisch, Rüttelplattform, Sonifikation und Überkopf-Schüttlung. Dies wurde für Cu-triethyleneteramin bestätigt, das Cobalthexammin-trichlorid ähnlich ist.

5 Reagenzien

Es sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit zu verwenden.

5.1 Destilliertes oder vollentsalztes Wasser, frei von den zu analysierenden Elementen und mit einer Leitfähigkeit von weniger als $0,5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5.2 Hexammincobalt-trichlorid-Lösung $\beta[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 = 0,016\,6\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Es ist darauf zu achten, dass das Hexammin-trichlorid vor der Verwendung frei von adsorbiertem Wasser ist. 4,458 g Hexammincobalt-trichlorid in einem Messkolben mit 700 ml Wasser (5.1) auflösen. Das Volumen ist aufzufüllen und der Kolbeninhalt zu mischen.

5.3 Siedesteinchen (z. B. körniger Bimsstein, Glaskügelchen).

5.4 Borsäure, $\beta(\text{H}_3\text{BO}_3) = 40\,\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.5 Tashiro-Indikator.

2,0 g Methylrot und 1,0 g Methylenblau sind in 1 000 ml von 95%igem Ethanol zu lösen.

5.6 Phenolphthalein.

1 g Phenolphthalein ist in 1 000 ml von 95%igem Ethanol zu lösen.

5.7 Natriumhydroxid-Lösung, 33%ig (m/V).

5.8 Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,025\,\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.9 Ammoniumsulfat, analysenrein.

5.10 Stammlösungen von Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, $\beta(\text{Me}) = 1,000\,\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Diese Lösungen werden in einer zertifizierten Zusammensetzung von einer zuverlässigen Quelle geliefert und regelmäßig überprüft.

5.11 Kalzitgesättigte Hexammincobalt-trichlorid-Lösung

Ein 2-Liter-Becherglas mit Hexammincobalt-trichlorid-Lösung (5.2) auffüllen. 2 g feinkörniges Kalzit zugeben. Dieses Gemisch wird 30 min in ein Ultraschallbad platziert. Um die Auswirkungen der Temperatur auf die Löslichkeit von Kalzit zu minimieren, wird die Lösung weitere 30 min mit einem Magnetrührer gerührt. Nachdem der Rührer abgeschaltet ist, kann sich der nicht gelöste Kalzit über Nacht absetzen. Das 2-Liter-Becherglas wird während der Kalzitsättigung durch eine Kunststoffolie oben geschützt. Die Lösung kann dekantiert oder gefiltert werden, allerdings ist die Zugabe von nichtgebundenem (abgesetzten) Kalzit in die Bodenprobe zu vermeiden.

6 Prüfeinrichtung

Übliche Laborausrüstung und Glasgeräte und insbesondere:

6.1 Analysenwaage, deren Unsicherheit des Wägebereichs $\pm 0,1\,\%$ der Masse der Prüfmenge nicht überschreitet.

6.2 Behälter zum Schütteln, dicht mit einem Stopfen verschlossen, mit starren oder nicht starren Wänden, mit einem Fassungsvermögen zwischen 75 ml und 100 ml.

6.3 50-ml-Verteiler, eingestellt auf $\pm 0,25\,\text{ml}$ des abgegebenen Volumens.

6.4 Überkopfschüttler, der eine gleichmäßige Aufschlämmung des Gemisches aus Boden/Extraktionslösung ermöglicht, angeordnet in Umgebungsluft bei $(20 \pm 2)\,^\circ\text{C}$.

6.5 Zentrifuge und zugehörige Zentrifugengläser, wobei die Zentrifugationsdauer und -geschwindigkeit von der Art der Zentrifuge abhängen und im Hinblick auf die Sicherstellung einer klaren überstehenden Flüssigkeit gewählt werden. Im Allgemeinen sind 4 000 U/min für 20 min hinreichend, aufgrund des hohen Gehaltes von an Kolloidteilchen gebundenen Hexammincobalt-Ionen ist jedoch besondere Sorgfalt erforderlich.

6.6 Destilliervorrichtung, deren verschiedene Teile so zusammenzubauen sind, dass die Dichtheit sichergestellt ist, um jeglichen Verlust an Ammoniak oder das Mitreißen von Natriumhydroxid zu vermeiden.

6.7 Mikrobürette.

6.8 Spektralphotometer, das die Durchführung von Messungen bei den Wellenlängen von 380 nm and 475 nm ermöglicht, ausgerüstet mit einer Messküvette mit einer Schichtdicke von 10 mm.

6.9 Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma.

6.10 Ultraschallbad.

6.11 Magnetrührer und Magnetrührstab.

7 Durchführung

7.1 Prüfmenge

Der Boden ist nach ISO 11464 vorzubehandeln.

Wenn Q die Anzahl von Zentimol positiver Ladungen ist, die in einem bestimmten Volumen Hexammincobalt-Lösung vorliegen, müssen die Zentimol positiver Ladungen, die von der Prüfmenge getragen werden, zwischen Q/10 und Q/3, beide Werte eingeschlossen, liegen.

Tabelle 1 gibt Beispiele geeigneter Prüfmengen für einen Bereich erwarteter KAK-Werte an.

Tabelle 1 — Prüfmengen (in 50 ml der Lösung 4.2)

Gemessene KAK, in $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$	< 2,5	2,5 bis 5	5 bis 10	10 bis 32	32 bis 64
Prüfmenge, g	10	10	5	2,5	1,25

Die gewählte Masse der Prüfmenge ist auf 0,1 % einzuwägen (siehe ISO 11464) und in einen Behälter zum Schütteln (6.2) zu überführen. Die Beurteilung plausibler KAK und austauschbarer Kationenwerte kann unter Verwendung des Diagrammtyps mit der Bezeichnung „Carbonate and Sulphate Field Model (CSF model)“ durchgeführt werden, das von Dohrmann veröffentlicht wurde (2006). Zwei verschiedene Probenmassen werden verwendet und die Plausibilität ist dann gegeben, wenn beide Ergebniswerte (jedes austauschbare Kationenpaar oder die KAK) auf der $y = x$ -Linie liegen, wie in Anhang D dargestellt.

7.2 Austauschreaktion

50 ml der Hexammincobalt-trichlorid-Lösung (5.2) oder der kalzitgesättigten Hexammincobalt-trichlorid-Lösung (5.11) sind hinzuzufügen und alles ist (60 ± 5) min mit einer Schüttelmaschine (6.4) zu schütteln. Zentrifuge mittels (6.5). Das klare Filtrat bzw. die klare überstehende Flüssigkeit ist zu sammeln. Die Bestimmungen sind innerhalb von höchstens 24 h nach der Extraktion durchzuführen, andernfalls ist sicherzustellen, dass die Aufbewahrungsbedingungen das Prüfergebnis nicht beeinflussen. Eine solche Aufbewahrung kann nach der Verdünnung der Proben in Säurelösungen erfolgen.

Unter denselben Bedingungen, jedoch ohne Prüfmenge, ist eine Extraktions-„Blindprobe“ herzustellen.

7.3 Bestimmung der KAK

7.3.1 Allgemeines

Die Messung der Hexammincobalt-Konzentration im Extrakt kann durch Bestimmung des gesamten Ammonium-Stickstoffs (7.3.2), durch direkte spektralphotometrische Messung (7.3.3) oder durch Bestimmung der gesamten Cobalt-Konzentrationen (7.3.4) erfolgen.

7.3.2 Bestimmung von Ammoniumstickstoff durch Destillation

7.3.2.1 Durchführung

10 ml des Extrakts (7.2) sind in den Kolben der Destilliervorrichtung zu pipettieren. Das Volumen ist mit Wasser (5.1) auf etwa 200 ml aufzufüllen. Siedesteinchen (5.3) sind hinzuzufügen.

In die Destilliervorlage sind 40 ml Borsäure-Lösung (5.4) und einige Tropfen Tashiro-Indikator (5.5) zu geben. Das Ende der Kühlvorrichtung ist auf eine Tiefe von mindestens 1 cm in die aufgefangene Flüssigkeit einzutauchen. In den Kolben der Destilliervorrichtung sind einige Tropfen Phenolphthalein (5.6) zu geben.

Die Vorrichtung ist zusammenzubauen, wobei darauf zu achten ist, dass deren Dichtheit sichergestellt ist.

Etwa 10 ml Natriumhydroxid-Lösung (5.7) sind hinzuzufügen und der Kolben ist stufenweise zu erwärmen, um etwa 150 ml Flüssigkeit in 30 min zu destillieren. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Neutralität des Destillats, das aus dem Ende der Kühlvorrichtung fließt, mit Phenolphthaleinpapier zu überprüfen. Ist die Reaktion alkalisch, ist die Destillation fortzusetzen.

Der Ammoniak ist mit einer Standardmaßlösung von Schwefelsäure (5.8) zu titrieren.

Unter Verwendung der gleichen Reagenzien ist ein Titrationsblindversuch mit Wasser durchzuführen. In diesem Fall beträgt das zugefügte Volumen an Säure nicht mehr als 0,1 ml.

In regelmäßigen Zeitabständen ist der Wirkungsgrad der Vorrichtung durch Destillation einer synthetischen Probe, die 5 mg Stickstoff in Form von Ammoniumsulfat (5.9) enthält, zu überprüfen. Das zugefügte Volumen, korrigiert um den Blindwert, muss zwischen 6,95 ml und einschließlich 7,35 ml liegen (bei einem theoretischen Wert von 7,15).

Anschließend sind 10 ml der Extraktionsblindprobe zu entnehmen und der Ammoniak ist auf dieselbe Weise zu bestimmen. Im Falle einer Adsorption, insbesondere wenn diese vom Filter verursacht wird, ist die in (5.2) beschriebene Lösung für diese Prüfung zu verwenden.

7.3.2.2 Berechnung der KAK

Die Kationenaustauschkapazität (KAK), angegeben in Zentimol positiver Ladungen je Kilogramm, wird nach folgender Gleichung (1) berechnet:

$$\text{KAK} = \frac{(V_1 - V_2) \times 2 \times C \times 50 \times 100}{2 \times v \times m} \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (1)$$

Dabei ist

- V_1 das bei der Prüfung verbrauchte Volumen an Schwefelsäure-Lösung, in Milliliter, ml;
- V_2 das bei der Blindprüfung verbrauchte Volumen an Schwefelsäure-Lösung, in Milliliter, ml;
- C die Konzentration der Schwefelsäure-Lösung, in Mol je Liter, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- v das destillierte Volumen von Extrakt und Blindversuch, in Milliliter, ml;
- m die Masse der Prüfmenge, in Gramm, g;
- w der prozentuale Anteil an Wassergehalt nach Masse auf Grundlage des ofengetrockneten Bodens, bestimmt nach ISO 11465.

In regelmäßigen Zeitabständen ist der Wirkungsgrad der Vorrichtung zu überprüfen, und zwar durch Destillation von:

- 10 ml Hexammincobalt-trichlorid-Lösung (5.2);
- 5 ml derselben Lösung.

Die Differenz zwischen den beiden im Titrationsschritt hinzugefügten Volumina an Schwefelsäure (5.8) muss zwischen 9,7 ml und 10,3 ml liegen, beide Werte eingeschlossen (bei einem theoretischen Wert von 10,0).

7.3.3 Spektralphotometrische Bestimmung

7.3.3.1 Kalibrierung und Messung

Die spektralphotometrische Bestimmung des gelösten Hexammincobalts erfolgt bei einer Wellenlänge von 475 nm ohne eine Vorbehandlung der analysierten Lösung. Die Kalibrierfunktion muss linear sein, besonders im Bereich der höchsten Konzentrationen. Sie ist in regelmäßigen Zeitabständen unter Verwendung folgender Lösungen zu überprüfen: Wasser, Lösung 5.2, Lösung 5.2 verdünnt mit Wasser im Verhältnis 1:5, 2:5, 3:5, 4:5.

In einem derartigen Fall ist für jede Messreihe der Koeffizient der Kalibriergeraden unter Verwendung von zwei Standardlösungen zu berechnen: Wasser (5.1) und Hexammincobalt-trichlorid-Lösung (5.2).

Die Prüflösung ist in das Spektralphotometer zu überführen und der Wert der optischen Absorption bei 475 nm ist aufzuzeichnen; die Menge an gelöstem Hexammincobalt ist abzuleiten. Diese Konzentration ist von der in Lösung 5.2 enthaltenen Konzentration abzuziehen, um die adsorbierte Menge (q) in Mol je Liter ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zu erhalten.

7.3.3.2 Korrektur hinsichtlich des Einflusses von löslichen organischen Substanzen

Durch Färben des Extrakts absorbieren die bei der Extraktion solubilisierten organischen Substanzen das Licht bei 475 nm. Wenn die Menge an solubilisierten Substanzen hoch ist, wird die Messung der KAK durch dieses Phänomen beeinträchtigt. Diese Störung kann korrigiert werden, indem eine Messung bei 475 nm und eine andere bei 380 nm durchgeführt wird. Das Verhältnis zwischen der optischen Absorption (DO) der reinen Hexammincobalt-Lösungen, gemessen an den beiden vorherigen Wellenlängen, beträgt $R_1 = [DO(475)/DO(380)] = 8,13$.

Das Verhältnis zwischen den optischen Absorptionen der Lösungen, die lösliche organische Substanzen enthalten, gemessen an den beiden vorherigen Wellenlängen, beträgt $R_2 = [DO(475)/DO(380)] = 0,2$. Dieser Wert wurde geschätzt, indem in Gegenwart einer Ammoniumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von $0,05 \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1})$ Extraktionen von Böden durchgeführt wurden, die unterschiedliche Gehalte an organischen Substanzen aufwiesen.

Wenn X_1 und X_2 die optischen Absorptionen der bei 475 nm bzw. 380 nm gemessenen Prüflösungen sind, wird die spezifische optische Dichte von Hexammincobalt bei 475 nm nach folgender Gleichung (2) berechnet:

$$DO = (X_1 - R_2 X_2) R_1 / (R_1 - R_2) \quad (2)$$

Dabei ist

DO die optische Absorption der Hexammincobalt-Lösung;

R_1 das Verhältnis zwischen der optischen Absorption (DO) der reinen Hexammincobalt-Lösungen, gemessen an den beiden Wellenlängen bei 475 nm und bei 380 nm;

R_2 das Verhältnis zwischen der optischen Absorption (DO) der Lösungen mit löslichen organischen Substanzen, gemessen an den beiden Wellenlängen bei 475 nm und bei 380 nm;

X_1 die optische Absorption der Prüflösung, jeweils gemessen bei 475 nm;

X_2 die optische Absorption der Prüflösung, jeweils gemessen bei 380 nm.

Nachdem dieser Wert erhalten wurde, ist die tatsächliche Menge von verbliebenem Hexammincobalt unter Bezugnahme auf den bei der Kalibrierung bestimmten Koeffizienten abzuleiten. Diese Konzentration ist von der in Lösung 4.2 enthaltenen Konzentration abzuziehen, um die ausgetauschte Menge (q') in Mol je Liter ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zu erhalten.

7.3.3.3 Berechnung der KAK

Wenn m die Masse der Prüfmenge, in Gramm, ist und V das verwendete Volumen an Hexammincobalt-Lösung, in ml, ergibt sich daraus (Gleichung (3)):

$$KAK = 300 q V / m, \text{ in } \text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (3)$$

Dabei ist

q die ausgetauschte Menge, in Mol je Liter, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

V ist das Volumen der verwendeten Hexammincobalt-Lösung, in Milliliter, ml;

m die Masse der Prüfmenge, in Gramm, g;

w der prozentuale Anteil an Wassergehalt nach Masse auf Grundlage des ofengetrockneten Bodens, bestimmt nach ISO 11465.

Wenn eine Korrektur hinsichtlich der löslichen organischen Substanzen notwendig ist (Gleichung (4)):

$$KAK = 300 q' V/m, \text{ in } \text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (4)$$

Dabei ist

q' die ausgetauschte Menge nach Berichtigung der löslichen organischen Substanzen, in Mol je Liter, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

7.3.4 Spektrometrische Bestimmung von Cobalt

7.3.4.1 Allgemeines

Es wird angenommen, dass die Cobaltkonzentrationen quantitativ mit den Konzentrationen von Hexammincobalt verbunden sind. Die KAK ist gegeben als die Differenz zwischen dem Gehalt der ursprünglichen Extraktionslösung an Hexammincobalt und dem nach der Austauschreaktion mit dem Boden im Extrakt verbliebenen Gehalt an Hexammincobalt.

7.3.4.2 Versuchsbedingungen

Siehe die in 7.2 angeführten Einzelheiten.

7.3.4.3 Berechnung der KAK

In einem ersten Schritt sind die Cobaltkonzentrationen c in Mol je Liter ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Hexammincobalt (c') umzurechnen, zum Beispiel wenn c in mg l^{-1} gegeben ist: $c' = c/58\,933$.

Wenn c'_0 die Konzentration von Hexammincobalt, in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, in der ursprünglichen Extraktionslösung ist, ergibt sich die Austauschmenge aus Gleichung (5):

$$q = (c'_0 - c') \quad (5)$$

Dabei ist

c'_0 die Konzentration der ursprünglichen Extraktionslösung, in Mol je Liter; $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

c' die Konzentration der Hexammincobalt der Prüflösung, in Mol je Liter; $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Wenn m die Masse der Prüfmenge, in Gramm, ist und V das verwendete Volumen an Hexammincobalt-Lösung, in ml, wird die KAK nach Gleichung (6) berechnet:

$$KAK = 300 q V/m, \text{ in } \text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{100 + w}{100} \quad (6)$$

Dabei ist

q die ausgetauschte Menge, in Mol je Liter ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$);

V ist das Volumen der verwendeten Hexammincobalt-Lösung, in ml;

m die Masse der Prüfmenge, in Gramm;

w der prozentuale Anteil an Wassergehalt nach Masse auf Grundlage des ofengetrockneten Bodens, bestimmt nach ISO 11465.

7.4 Bestimmung von Cobalt und austauschbaren Kationen

7.4.1 Allgemeines

Die folgenden Bedingungen für die Bestimmung von Al, Ca, Co, Fe, K, Mg, Mn und Na durch Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) in Hexammincobalt-Extrakten sind als Beispiel angeführt.

Aufgrund einer Vielzahl von verfügbaren Geräten und der Empfindlichkeit von Messsignalen gegenüber den Betriebsbedingungen sind bei jeder Anpassung dieses Beispiels die Anweisungen des Herstellers, der Bereich der Linearität und die Möglichkeit spektraler und nichtspektraler Störungen zu beachten. Von KAK-Werten, die auf Grundlage der VIS-Spektroskopie-Analyse berechnet wurden, wurde eine gute Übereinstimmung mit KAK-Werten, die aus der ICP/OES-Analyse von Co in denselben Lösungen berechnet wurden, festgestellt. Dies zeigt, dass eine vorsichtige Übernahme der Messungen zu mit den in dieser Norm aufgeführten vergleichbaren Ergebnissen führen kann. Zur Qualitätskontrolle wird ein Standardmaterial empfohlen, das in jedem Messzyklus verwendet wird.

7.4.2 Standardlösungen für austauschbare Kationen

Lösung (5.2) ist die Leerwertlösung (Standard 0) bei der Bestimmung austauschbarer Kationen. Es ist anzumerken, dass diese Lösung bei der Bestimmung der KAK durch Messung des Cobaltgehaltes den höchsten Kalibrierpunkt darstellt (siehe 7.4.3).

Für jedes Element ist das in Tabelle 2 angeführte Volumen der Stammlösung (5.10) in einen 500-ml-Messkolben zu überführen. 2,229 g Hexammincobalt-trichlorid hinzugeben und auflösen, das Volumen bis zur Markierung mit Wasser (5.1) auffüllen und homogenisieren. Diese Lösung stellt den höchsten Kalibrierpunkt bei der Bestimmung austauschbarer Kationen dar (Standard 3, Tabelle 2).

Tabelle 2 — Standardlösungen für austauschbare Kationen (Standard 3)

Element	Volumen der Stammlösung (4.10) ml	Endkonzentration $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	Endkonzentration $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$
Al^{3+}	20	40	8,895
Ca^{2+}	200	400	39,94
Fe^{2+}	10	20	1,432
K^+	20	40	2,046
Mg^{2+}	10	20	3,292
Mn^{2+}	10	20	1,456
Na^+	20	40	3,480

ANMERKUNG 1 Die Endkonzentrationen in $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ werden für ein Verhältnis Extraktionsmittel/Boden (V/m) von 20 berechnet.

ANMERKUNG 2 Ein großer Konzentrationsbereich für Calcium ist nützlich, wenn sowohl saure als auch kalkhaltige Böden analysiert werden. Wenn nur saure Böden vorgesehen sind, kann der höchste Konzentrationswert verringert werden.

50 ml von Standard 3 sind in einen 100-ml-Messkolben zu überführen, dieser ist bis zur Marke mit Standard 0 aufzufüllen und der Inhalt ist zu homogenisieren, um Standard 2 zu erhalten.

25 ml von Standard 3 sind in einen 100-ml-Messkolben zu überführen, dieser ist bis zur Marke mit Standard 0 aufzufüllen und der Inhalt ist zu homogenisieren, um Standard 1 zu erhalten.

7.4.3 Standardlösungen für Cobalt

Die Bestimmung der KAK beruht auf der Differenz der Cobaltkonzentrationen in Standard 0 und der Probenmesslösung. Der interessierende Konzentrationsbereich kann auf ausschließlich die obere Hälfte des gesamten Bereiches eingeschränkt werden.

Die in Tabelle 3 angeführten Mengen in einem Messkolben mit 1 000 ml Fassungsvermögen in Wasser auflösen (5.1).

Tabelle 3 — Standardlösungen für Cobalt

Standard	Hexammincobalt-trichlorid g	Endkonzentration $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$
0	4,458	100,00
1	3,789	85,00
2	2,898	65,00
3	2,229	50,00

ANMERKUNG Endgültige Konzentrationen in $\text{cmol}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$ sind hier im Hinblick auf die KAK für den theoretischen Fall einer vollständigen Adsorption durch den Boden angegeben, wobei von einem Verhältnis von 20 (2,5 g Boden in 50 ml Extraktionsmittel) ausgegangen wird.

7.4.4 Spektrometrische Bestimmung von austauschbaren Kationen

Die Kalibrierstandards (Standards 0 bis 3), die Extraktions-„Blindprobe“ und die Extrakte der Untersuchungsprobe können nach einem oder ohne vorherigen Verdünnungsschritt injiziert werden. Eine Verdünnung mindert das Risiko einer Nichtlinearität und von Störeffekten durch nichtspektrale Störungen, erhöht jedoch die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen; letztere Auswirkung ist möglicherweise bei der Bestimmung von Fe, K, Mn und Na von gewisser Bedeutung. Unabhängig von der vorgesehenen Option sind die Linearität und das Fehlen von spektralen und nichtspektralen Störungen zu prüfen und bei Bedarf sind Untergrundkorrekturen vorzunehmen.

In Tabelle 4 sind die Wellenlängen einiger geeigneter Spektrallinien angegeben.

Tabelle 4 — Spektrometrische Bestimmung austauschbarer Kationen

Element	Wellenlänge nm
Al	396,152
Ca	184,006 oder 422,673
Fe	259,940
K	766,490
Mg	285,213
Mn	259,373
Na	588,995

Nach der Einstellung des Gerätes nach den Anweisungen des Herstellers und dem Erreichen stabiler Betriebsbedingungen ist der Kalibrierschritt durchzuführen und die Standardlösungen 0 bis 3 sind zu injizieren.

Die Extraktionsblindprobe und die Extrakte der Untersuchungsprobe sind zu injizieren. Der Gerätedrift wird unter Verwendung eines Kalibrierstandards oder einer Qualitätskontrollprobe, der/die in regelmäßigen Zeitabständen injiziert wird, überprüft und bei Bedarf korrigiert.

7.4.5 Spektrometrische Bestimmung von Cobalt

Im vorliegenden Fall, im Gegensatz zu klassischen Bestimmungen, ist der Bezugspunkt keine Leerwertlösung, sondern die konzentrierteste Lösung. Da die Differenzen zwischen Konzentrationen gering sein können, sind einige Vorsichtsmaßnahmen notwendig.

- Der Arbeitsbereich kann auf die zweite Hälfte des vollständigen Konzentrationsbereiches (Standard 0 bis 3) reduziert werden; als eine Folge wird die Linearität hauptsächlich im oberen Teil des Bereiches überprüft.
- Der Gerätedrift und die Auswirkungen möglicher spektraler und nichtspektraler Störungen, die durch die Austauschreaktion hervorgerufen werden, sind sorgfältig zu kontrollieren oder zu korrigieren.

Die Kalibrierstandards (Standards 0 bis 3), die Extraktions-„Blindprobe“ und die Extrakte der Untersuchungsprobe können nach einem oder ohne vorherigen Verdünnungsschritt injiziert werden. Eine Verdünnung mindert das Risiko einer Nichtlinearität und von Störeffekten durch nichtspektrale Störungen. Unabhängig von der vorgesehenen Option sind die Linearität und das Fehlen von spektralen und nichtspektralen Störungen zu prüfen und bei Bedarf sind Untergrundkorrekturen vorzunehmen. Die Stabilität der Messungen kann durch Zugabe eines internen Standards verbessert werden. Die Spektrallinie von Cobalt bei 241,765 nm kann verwendet werden.