

32/uu6(139) 2^e ex.

De invloed van verschillende bepalingmethoden op de CEC van zandgronden

M.M.T. Heijnen

Rapport 139

DLO-Staring Centrum, Wageningen, 1991



18n 546 144 *

REFERAAT

Heijnen, M.M.T., 1991. *De invloed van verschillende bepalingmethoden op de CEC van zandgronden*. Wageningen, DLO-Staring Centrum. Rapport 139. 57 blz.; 12 fig.; 8 tab.; 11 aanh.

De relatief snelle zilverthioureum methode is vergeleken met de algemeen gebruikte bariumchloride methode en met de lanthaanchloride methode. Tevens is voor de bepaling van de kationenuitwisselingscapaciteit en de complexbezetting van gronden onderscheid gemaakt in molariteit van het extractiemiddel, tijdsduur van de extractie en het aantal extracties. De zilverthioureum 4 uren extractie is een geschikte methode om de CEC en uitwisselbare kationen te bepalen.

Trefwoorden: kationenuitwisselingscapaciteit (CEC), extractiemiddel, molariteit, schudtijd, bariumchloride, lanthaanchloride, zilverthioureum.

ISSN 0924-3070

©1991 DLO-Staring Centrum, Instituut voor Onderzoek van het Landelijk Gebied (SC-DLO)
Postbus 125, 6700 AC Wageningen
Tel.: 08370-74200; telefax: 08370-24812; telex: 75230 VISI-NL

Het DLO-Staring Centrum is een voortzetting van: het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), het Instituut voor Onderzoek van Bestrijdingsmiddelen, afd. Milieu (IOB), de Afd. Landschapsbouw van het Rijksinstituut voor Onderzoek in de Bos- en Landschapsbouw "De Dorschkamp" (LB), en de Stichting voor Bodemkartering (STBOKA).

Het DLO-Staring Centrum aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm en op welke andere wijze ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van het DLO-Staring Centrum.

Project 7160

[MH]

INHOUD

	blz.
WOORD VOORAF	7
SAMENVATTING	9
1 INLEIDING	11
2 MATERIALEN EN METHODEN	13
2.1 Gegevens van de onderzochte grondmonsters	13
2.2 Methoden	13
3 RESULTATEN EN DISCUSSIE	15
3.1 Extractiemiddelen	15
3.2 Molariteit van het extractiemiddel	19
3.3 Schudtijd van de extractie	21
3.4 Meervoudige extracties	23
3.4.1 Bariumchloride	23
3.4.2 Lanthaanchloride	25
4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	29
LITERATUUR	31
AANHANGSELS	33
1 Bariumchloride 0,1 M (methode 1)	35
2 Bariumchloride 0,1 M (methode 2)	37
3 Bariumchloride 0,5 M (methode 3)	39
4 Zilverthioureum 0,01 M (methode 4)	41
5 Zilverthioureum 0,01 M (methode 5)	45
6 Lanthaanchloride 0,33 M (methode 6)	47
7 Lanthaanchloride 0,33 M (methode 7)	49
8 Bepaling van uitwisselbaar H^+	51
9 Meting van uitwisselbaar H^+ met behulp van automatische titratie-apparatuur	53
10 Meting van Al, Fe, Ca, Mg met behulp van ICP/AES	55
11 Meting van Na en K met behulp van AAS	57
FIGUREN	
1 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de 0,1 M $BaCl_2$ methode (1) en de 0,33 M $LaCl_3$ methode (6)	16
2 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de 0,1 M $BaCl_2$ methode (1) en de 0,33 M $LaCl_3$ methode (6)	17

	blz.	
3	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de 0,1 M BaCl ₂ methode (1) en de 0,01 M AgTU methode (4)	17
4	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de 0,1 M BaCl ₂ methode (1) en de 0,01 M AgTU methode (4)	18
5	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de 0,1 M BaCl ₂ methode (1) en de 0,5 M BaCl ₂ methode (3)	20
6	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de 0,1 M BaCl ₂ methode (1) en de 0,5 M BaCl ₂ methode (3)	20
7	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de 2 uurs AgTU methode (4) en de 4 uurs AgTU methode (5)	22
8	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de 2 uurs AgTU methode (4) en de 4 uurs AgTU methode (5)	22
9	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de enkelvoudige 0,1 M BaCl ₂ extractie (methode 1) en de 5-voudige BaCl ₂ extractie (methode 2)	24
10	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de enkelvoudige 0,1 M BaCl ₂ extractie (methode 1) en de 5-voudige BaCl ₂ extractie (methode 2)	25
11	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de enkelvoudige 0,33 M LaCl ₃ extractie (methode 6) en de 5-voudige LaCl ₃ extractie (methode 7)	27
12	Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de enkelvoudige 0,33 M LaCl ₃ extractie (methode 6) en de 5-voudige LaCl ₃ extractie (methode 7)	27

TABELLEN

1	Kenmerken grondmonsters	13
2	Gebruikte methoden voor de CEC-bepaling	13
3	CEC en uitwisselbare kationen (meq·kg ⁻¹) bepaald volgens de methoden 0,1 M BaCl ₂ (methode 1), 0,01 M AgTU (methode 4) en 0,33 M LaCl ₃ (methode 6)	15
4	CEC en uitwisselbare kationen (meq·kg ⁻¹) bepaald volgens de BaCl ₂ methoden bij 0,1 M (1) en 0,5 M (3)	19
5	CEC en uitwisselbare kationen (meq·kg ⁻¹) bepaald volgens de AgTU methoden bij 2 uur (4) en bij 4 uur (5)	21
6	CEC en uitwisselbare kationen (meq·kg ⁻¹) bepaald volgens de BaCl ₂ methoden met één extractie (1) en 5 extracties (2)	23
7	CEC en uitwisselbare kationen (meq·kg ⁻¹) bepaald volgens de LaCl ₃ methoden met één extractie (6) en 5 extracties (7)	26
8	Standaarden voor analyse van CEC en uitwisselbare kationen	55

WOORD VOORAF

Voor de bepaling van de kationenuitwisselingscapaciteit (CEC) zijn veel verschillende methoden bekend. Derhalve is er zowel op nationaal als op internationaal niveau behoefte aan een standaardmethode voor de bepaling van de CEC, waarbij een extractie met BaCl_2 als methode is aanbevolen. Binnen het bodemverzuringsonderzoek, waarbij de CEC-bepaling een belangrijke rol speelt, is echter behoefte aan een efficiëntere en toch reproduceerbare methode om de CEC te kunnen bepalen, waarbij een extractie met zilverthioureum een optie lijkt.

Dit rapport geeft de resultaten weer van een vergelijkend onderzoek, waarbij verschillende extractiemiddelen voor de bepaling van de CEC en uitwisselbare kationen met elkaar zijn vergeleken. Tevens is LaCl_3 als extractiemiddel gebruikt om na te gaan of deze qua basenbezetting vergelijkbaar is met beide andere extractiemiddelen.

Het onderzoek is uitgevoerd in het kader van project 7160: Vaststellen en in kaart brengen van kritische zuurdepositieniveau's op terrestrische en ecosystemen in Nederland, dat is gefinancierd door het ministerie van VROM.

SAMENVATTING

In het kader van het bodemverzuringsonderzoek is onderzoek gedaan naar een efficiënte en reproduceerbare methode om de kationenuitwisselingscapaciteit (CEC) en de complexbezetting te bepalen. Hiervoor zijn 9 monsters van podzolgronden gebruikt (die gevoelig zijn voor verzuring), te weten 3A, 3B en 3C horizonten. Er zijn variaties aangebracht in de molariteit van het extractiemiddel, de schudtijd van de extractie en herhaling van de extractie met bariumchloride, zilverthioureum en lanthaanchloride als extractiemiddelen. Met deze monsters zijn 7 verschillende methoden voor de CEC-bepaling uitgevoerd. Per methode zijn de hoeveelheid uitwisselbare kationen en de CEC weergegeven. De methoden zijn onderling met elkaar vergeleken betreffende de CEC en de basen- en Al-voorraad, die absoluut en als fractie van de CEC tegen elkaar zijn uitgezet.

De eerste vergelijking die gemaakt is, betreft die van de 3 extractiemiddelen met eenzelfde extractietijd van 2 uur. De extracties met 0,1 M BaCl_2 en 0,01 M AgTU komen redelijk goed met elkaar overeen. LaCl_3 haalt beduidend meer Al en Fe van het adsorptiecomplex, waardoor ook de CEC hoger is.

Om het effect van de molariteit van het extractiemiddel te bepalen, zijn extracties uitgevoerd met 0,1 en 0,5 M BaCl_2 . Bij de extractie met 0,5 M BaCl_2 is de CEC hoger dan bij 0,1 M BaCl_2 , door een grotere hoeveelheid vrijgekomen Al.

Het effect van de schudtijd van de extractie is nagegaan door een 2 uurs en een 4 uurs extractie met 0,01 M AgTU uit te voeren. Na de extractie van 4 uur zijn de hoeveelheden Al, Fe en Ca iets hoger dan bij de 2 uurs extractie. Gemiddeld genomen is het verschil tussen beide extracties gering.

De invloed van meervoudige (sequentiële) extracties is bekeken door 5 maal (gedurende 15 minuten) een extractie uit te voeren. Dit is toegepast met 0,1 M BaCl_2 en 0,33 M LaCl_3 . Zowel voor LaCl_3 als BaCl_2 blijkt bij de meervoudige extracties meer Al, Fe, Ca en Mg van het adsorptiecomplex te komen dan bij de enkelvoudige extractie. Daardoor zijn ook de CEC waarden hoger dan bij de enkelvoudige extracties.

Uit vergelijkingen van de genoemde methoden blijkt de zilverthioureum 4 uurs extractie een goede methode voor de bepaling van de CEC en uitwisselbare kationen. Deze methode komt goed overeen met de bekende 0,1 M BaCl_2 methode, de concentratie van AgTU komt overeen met die van de bodemoplossing en is bovendien minder arbeidsintensief dan de overige methoden.

1 INLEIDING

Het doel van dit onderzoek is om na te gaan of de resultaten van de 0,01 M AgTU-methode vergelijkbaar zijn met de 0,1 M BaCl₂-methode. Tevens is voor LaCl₃ nagegaan in hoeverre dit een vergelijkbare hoeveelheid aan uitwisselbare basen oplevert. Als ingang voor dit onderzoek zijn variaties aangebracht in molariteit, herhaling van de extractie en de tijdsduur van schudden tijdens de extractie.

In het kader van het bodemverzuringsonderzoek, dat bij het Staring Centrum wordt uitgevoerd, zijn gegevens over de kationenuitwisselingscapaciteit (Cation-Exchange-Capacity; CEC) en de complexbezetting van groot belang. Om bijvoorbeeld de invloed van zure depositie op bodem en bodemvochtsamenstelling te voorspellen en de gevoeligheid van gronden voor verzuring aan te geven, is het nodig kennis te hebben van de uitwisselbare voorraad aan kationen. Essentieel is hierbij om inzicht te krijgen in de bezetting van de grond met basen (Ca, Mg, K, Na) enerzijds en met Al (en Fe) anderzijds.

Bij verzuring van de grond (afname van de pH) worden aan het adsorptie-complex ionen uitgewisseld tegen basische kationen en Al. Het vrijgekomen Al heeft een toxisch effect op de planten. In welke mate Al, dan wel basen vrijkomen bij omwisseling hangt af van de verhouding tussen deze kationen aan het complex. Dit geeft dan ook informatie over de gevoeligheid van de grond voor verzuring.

In het verleden zijn er veel methoden ontwikkeld om de CEC te bepalen. Daarbij is een grote variëteit gebruikt in (1) zoutoplossing, (2) concentratie van de zoutoplossing, (3) pH en (4) het aantal extracties/percolaties.

- (1) Wat de zoutoplossing betreft is vaak gebruik gemaakt van ongebufferde, op basen gebaseerde extractiemiddelen als NaCl (McLean et al, 1959), NH₄Cl (Gillman et al 1983), MgCl₂ (Skeen and Summer, 1967) en KCl (Black, 1965; Kamprath, 1970). Deze hebben echter het nadeel dat er minimaal 2 extractiemiddelen nodig zijn voor de meting van de volledige kationen-bezetting, omdat één van de componenten van de extractievloeistof een te meten uitwisselbaar kation is (NH₄, K, Mg, Na). Dit nadeel vervalt bij extractiemiddelen als BaCl₂ (Bascomb, 1964; Hendershot et al., 1986) en LaCl₃ (Oates and Kamprath, 1983). Laatstgenoemde methode wordt geacht ook de hoeveelheid organisch gebonden Al te extraheren. Voor de bepaling van de CEC is dit derhalve geen betrouwbare methode.
- (2) Qua ionsterkte wordt in de reeds genoemde methoden gewerkt met 0,1-1,0 N. Dit heeft het nadeel dat de extractievloeistof een hogere normaliteit heeft in vergelijking tot de bodemoplossing. Hierdoor kan er een te sterke uitwisseling van H⁺ met het uitwisselingsion plaatsvinden in gronden met een variabele lading.

- (3) Qua pH wordt zowel gewerkt met gebufferde als ongebufferde oplossingen. Bekende methoden waarin sprake is van buffering zijn 1 N ammoniumacetaat bij pH 7 (Black, 1965; Gillman et al, 1983) en 1,0 N BaCl₂ gebufferd met triethanolamine bij pH 8,2 (Bascomb, 1964). Beide methoden worden ook ongebufferd toegepast (McLean et al, 1959; Gillman, 1979). Gronden met een variabele lading (mede afhankelijk van het organisch stof gehalte) hebben echter bij verschillende pH's ook verschillende CEC-waarden; hoe hoger het organisch stof gehalte, hoe groter de pH afhankelijkheid van de CEC wordt. Het is daarom van belang de CEC-bepaling uit te voeren bij de pH van de grond, om een representatieve CEC-waarde te verkrijgen.
- (4) Verschillende methoden worden uitgevoerd met meervoudige extracties of percolaties om een voldoende effectieve uitwisseling te krijgen, wat als nadeel heeft dat het erg tijdrovend is. Voor BaCl₂ hoeft dit overigens niet. Hendershot et al. (1986) heeft de BaCl₂/MgSO₄ methode (Gillman, 1979) vergeleken met een enkelvoudige ongebufferde extractie met 0,1 M BaCl₂, waarbij door sommatie van de uitwisselbare kationen de CEC berekend wordt. Deze methoden blijken goede overeenkomsten te hebben zodat de bepaling van de CEC minder arbeidsintensief wordt.

Onderzoek heeft uitgewezen (Chhabra et al, 1975; Pleysier et al, 1973, 1975, 1980) dat het zilverthio-ureumcomplexion $\text{Ag}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n^+$ (AgTU) een veel grotere adsorptie-affiniteit voor het grondcomplex heeft dan de in de bodem aanwezige andere ionen. Dit heeft als belangrijk voordeel boven alle eerder genoemde methoden dat het extractie-middel niet in hoge concentratie gebruikt hoeft te worden, zodat de normaliteit ervan (0,01 N) overeenkomstig is met de normaliteit van de bodemoplossing. De oplossing wordt niet gebufferd zodat de extractie plaatsvindt bij een pH vergelijkbaar aan die van de bodemoplossing. De CEC wordt verkregen door een verschilberekening van de gemeten Ag-concentratie. Door het ongebufferde milieu is het ook mogelijk om de hoeveelheid uitwisselbaar H⁺ te berekenen door de som van de uitwisselbare kationen (basen, Al, Fe en NH₄) af te trekken van de CEC.

2 MATERIALEN EN METHODEN

2.1 Gegevens van de onderzochte grondmonsters

De grondmonsters die voor de methodenvergelijking zijn gebruikt, betreffen A, B, en C-horizonten van podzolgronden. Voor deze gronden is gekozen omdat het de meest voorkomende bosgronden zijn en ze geen kalk bevatten, waardoor ze erg gevoelig zijn voor verzuring. Gegevens van deze monsters zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1 Kenmerken grondmonsters

monster nr.	bodem-eenheid	horizont	plaats	grond-watertrap	dicht-heid (g.cm ⁻³)	laag-dikte (cm)	lutum (%)	humus (%)	pH-KCl
12249	Hd21	A1	Ugchelen	VII*	1,28	4,0	1,5	5,0	2,90
10250	Hn21	A1	Bathmen	V	1,23	4,0	2,8	6,6	2,80
10271	Y30	A1	Doorwerth	VII*	1,01	6,0	4,9	13,6	2,90
10210	Hd21	B2h2	Bathmen	VII	1,28	3,0	2,9	6,7	3,45
10253	Hn21	B21	Bathmen	V	1,32	7,0	4,1	4,2	3,35
10273	Y30	B21	Doorwerth	VII*	1,32	7,0	7,2	3,1	3,30
10215	Hd21	C12	Bathmen	VII	1,69	20,0	2,0	0,2	4,60
10260	Hn21	BC2	Bathmen	V	1,58	10,0	3,9	0,2	4,30
10277	Y30	C2	Doorwerth	VII*	1,60	25,0	4,5	0,1	4,50

2.2 Methoden

Er zijn 7 verschillende methoden toegepast op genoemde monsters, waarvan 3 methoden met BaCl₂, 2 methoden met AgTU en 2 methoden met LaCl₃ als extractievloeistof. Een overzicht van de methoden staat kort weergegeven in tabel 2.

Tabel 2 Gebruikte methoden voor de CEC-bepaling

methode	extractiemiddel	molariteit (M)	extractievloeistof (ml)	schudtijd (uur)
1	BaCl ₂	0,1	30	2
2	BaCl ₂	0,1	5*50	5*0,25
3	BaCl ₂	0,5	30	2
4	AgTU	0,01	25,40	2
5	AgTU	0,01	25,40	4
6	LaCl ₃	0,33	30	2
7	LaCl ₃	0,33	5*50	5*0,25

Er is bij de vergelijking van de methoden gekeken naar de invloed van het extractie-middel, de molariteit van het extractiemiddel, de tijdsduur van de extractie en het aantal extracties dat is uitgevoerd per methode. Wat betreft de verschillende extractiemiddelen zijn de methoden met 0,1 M BaCl₂ (methode 1), 0,01 M AgTU (methode 4) en 0,33 M LaCl₃ (methode 6) met elkaar vergeleken.

Voor het effect van het verschil in molariteit zijn de methoden 0,1 M BaCl₂ (methode 1) en 0,5 M BaCl₂ (methode 3) naast elkaar gezet.

De invloed van de tijdsduur van de extractie is vergeleken voor de beide methoden met AgTU, waarbij 2 en 4 uur is geschud (respectievelijk methode 4 en 5). Voor vergelijking van deze tijden is gekozen omdat ook BaCl₂ en LaCl₃ bij 2 uur zijn uitgevoerd en volgens Chhabra et al. (1975) de grondextractie van de AgTU methode na ongeveer 4 uur in de evenwichtssituatie is.

De methoden 0,1 M BaCl₂ (methode 2) en 0,33 M LaCl₃ (methode 7), waarbij voor beide methoden 5 maal is geëxtraheerd, zijn vergeleken met de overeenkomstige methoden waarbij 1 maal is geëxtraheerd (resp. methode 1 en 6), om vast te stellen wat het effect is als er met dezelfde grond meervoudige extracties zijn uitgevoerd.

Het principe van de toegepaste methoden is, dat er een meer (BaCl₂, LaCl₃) of mindere (AgTU) overmaat van de extractievloeistof is toegevoegd, waardoor het adsorptiecomplex volledig is bezet.

Voor de methoden 1, 2, 3, 6 en 7 is de CEC bepaald als som van de vrijgekomen kationen (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na). De hoeveelheid uitwisselbaar H⁺ is voor de methoden 1,3 en 6 bepaald door middel van een titratie (Begheyn, 1980). De CEC is bij de AgTU-methoden bepaald door een verschilberekening van de Ag concentratie, gemeten voor en na de extractie. Door vervolgens de CEC te verminderen met de som van de kationen is de hoeveelheid H⁺ berekend.

Voor een uitvoeriger beschrijving van de methoden en de gebruikte analysetechnieken wordt verwezen naar de aanhangsels 1 t/m 7. De methode voor de bepaling van de hoeveelheid uitwisselbaar H⁺ door middel van een titratie is uitvoerig beschreven in aanhangsel 8. Een beschrijving van de hiervoor benodigde titratie-apparatuur is weergegeven in aanhangsel 9.

De analyse van de uitwisselbare kationen Al, Fe, Ca en Mg, is uitgevoerd met de ICP/AES zoals beschreven in aanhangsel 10. De analyse van de hoeveelheid uitwisselbaar Na en K is uitgevoerd met behulp van de AAS zoals weergegeven in aanhangsel 11.

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Extractiemiddelen

Resultaten van de complexbezetting verkregen met de methoden 0,1 M BaCl₂ (methode 1), 0,01 M AgTU (methode 4) en 0,33 M LaCl₃ (methode 6) zijn weergegeven in tabel 3. De 3 methoden hebben allen dezelfde extractietijd van 2 uur, zodat ze goed vergelijkbaar zijn.

Tabel 3 CEC en uitwisselbare kationen (meq·kg⁻¹) bepaald volgens de methoden 0,1 M BaCl₂ (methode 1), 0,01 M AgTU (methode 4) en 0,33 M LaCl₃ (methode 6)

monster nr.	bodemeenheid	horizont	methode	CEC	H	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na
12249	Hd21	A1	1	40,5	14,20	21,80	1,02	1,58	0,64	0,70	0,59
			4	44,5	21,56	15,50	4,04	1,53	0,62	0,61	0,60
			6	63,3	22,35	35,51	2,35	1,35	0,52	0,68	0,50
10250	Hn21	A1	1	39,8	18,25	10,20	0,63	8,61	1,11	0,59	0,33
			4	39,4	23,76	4,68	1,51	7,26	1,01	0,59	0,46
			6	56,0	28,50	14,10	1,83	9,40	1,20	0,56	0,32
10271	Y30	A1	1	61,9	27,90	20,35	3,77	4,57	1,92	2,51	0,55
			4	62,9	19,17	22,02	6,62	5,23	2,49	2,02	0,55
			6	96,2	37,30	40,11	8,78	4,81	2,02	2,22	0,56
10210	Hd21	B2h2	1	59,8	11,50	43,94	0,62	2,65	0,33	0,30	0,48
			4	49,1	8,76	36,01	0,98	1,97	0,35	0,34	0,68
			6	116,4	0,00	112,01	1,22	2,10	0,27	0,28	0,52
10253	Hn21	B21	1	49,8	12,50	34,15	0,17	2,32	0,25	0,21	0,19
			4	44,5	11,41	29,31	0,36	2,40	0,29	0,39	0,34
			6	88,0	6,20	77,87	0,54	2,57	0,27	0,24	0,27
10273	Y30	B2	1	35,2	13,70	17,12	2,12	1,04	0,45	0,32	0,40
			4	21,9	4,46	11,70	3,12	1,16	0,50	0,46	0,44
			6	32,9	0,00	25,98	3,63	0,96	0,46	0,32	0,42
10215	Hd21	C1	1	5,1	2,00	2,65	0,02	0,15	0,02	0,17	0,13
			4	6,5	0,00	4,39	0,21	0,20	0,26	0,39	0,20
			6	9,0	2,70	5,91	0,00	0,07	0,06	0,13	0,16
10260	Hn21	BC2	1	9,9	3,05	5,64	0,01	0,39	0,06	0,32	0,47
			4	9,5	1,12	6,16	0,13	0,48	0,30	0,77	0,47
			6	18,8	2,90	14,83	0,00	0,32	0,02	0,25	0,46
10277	Y30	C1	1	3,7	0,45	2,71	0,00	0,10	0,03	0,17	0,21
			4	7,3	0,00	5,00	0,52	0,41	0,41	0,61	0,21
			6	10,2	3,30	6,21	0,00	0,23	0,06	0,15	0,15

De CEC, zoals bepaald met de LaCl_3 methode (6), valt zoals verwacht, hoger uit dan die bepaald met de BaCl_2 methode (1) en AgTu methode (4). Dit wordt veroorzaakt door de hogere Al en Fe concentraties, doordat naast het direct uitwisselbare deel, ook (een gedeelte van) het organisch gebonden Al en Fe wordt bepaald. Dit blijkt ook uit figuur 1 waarin de Al-voorraad, bepaald volgens de LaCl_3 methode is uitgezet tegen de BaCl_2 methode. Als Al-fractie van de CEC (fig. 1b) ligt de verhouding tussen beide methoden beter.

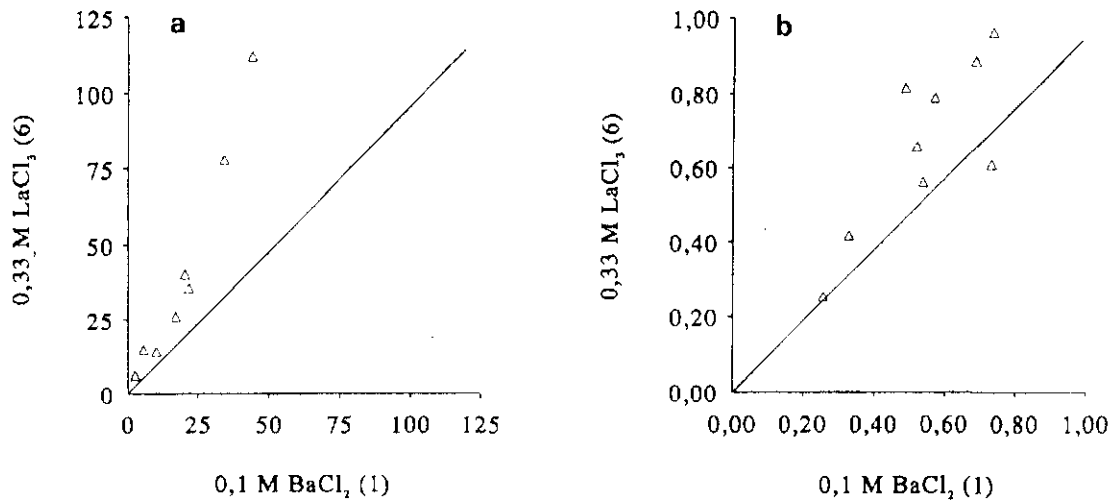


Fig. 1 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de 0,1 M BaCl_2 methode (1) en de 0,33 M LaCl_3 methode (6). a. absolute Al-bezetting ($\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$). b. Al-bezetting als fractie van de CEC

In figuur 2 zijn de hoeveelheden basen, zowel als absolute voorraad als een fractie van de CEC, voor de LaCl_3 en BaCl_2 methoden tegen elkaar uitgezet. Uit figuur 2 blijkt dat LaCl_3 niet meer basen van het adsorptiecomplex afhaalt dan BaCl_2 . Als basenfractie komt LaCl_3 echter te laag uit als gevolg van de hogere CEC.

De CEC van de AgTU en de BaCl_2 methode zijn ongeveer gelijk voor de 9 monsters, met uitzondering van een B2 horizont (monster 10273) en een C1 horizont (monster 10277). Voor de B2 horizont is geen aanwijsbare verklaring. De C1 horizont heeft een zodanig lage CEC waarde, dat een kleine afwijking daarin een grote onbetrouwbaarheid in de eindwaarde geeft. Waarschijnlijk is de BaCl_2 methode (1) voor monster 10277 niet goed verlopen, daar ook bij de andere monsters de CEC ongeveer $7 \text{ meq}\cdot\text{kg}^{-1}$ is en niet, zoals bij deze methode circa $4 \text{ meq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

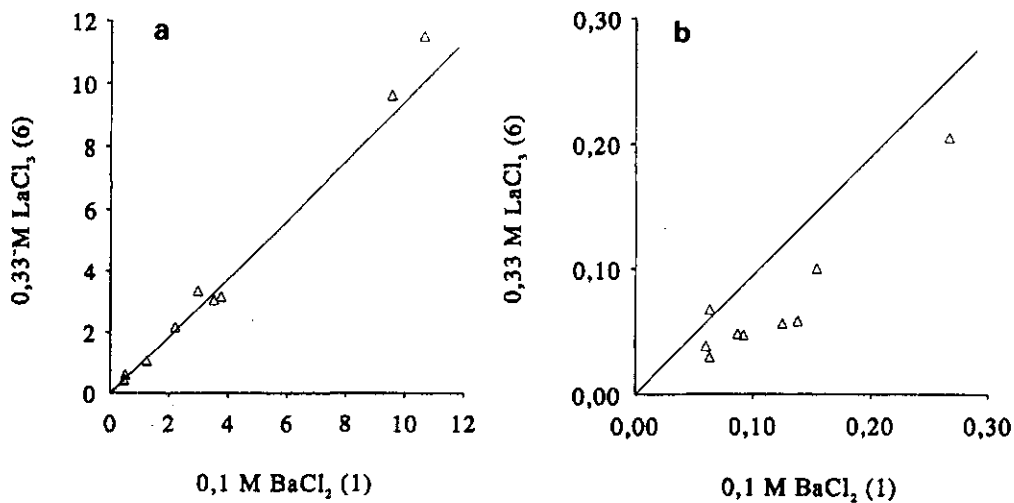


Fig. 2 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de 0,1 M BaCl₂ methode (1) en de 0,33 M LaCl₃ methode (6). a. absolute basenbezetting (meq·kg⁻¹). b. basenbezetting als fractie van de CEC

De Al voorraad, bepaald met de BaCl₂ methode is vergeleken met de AgTU methode, zoals weergegeven is in figuur 3. Als absolute waarden en als fractie van de CEC komen beide methoden goed met elkaar overeen. De Al concentratie van de AgTU methode ligt iets lager dan bij de BaCl₂ methode, met uitzondering van de C-horizonten.

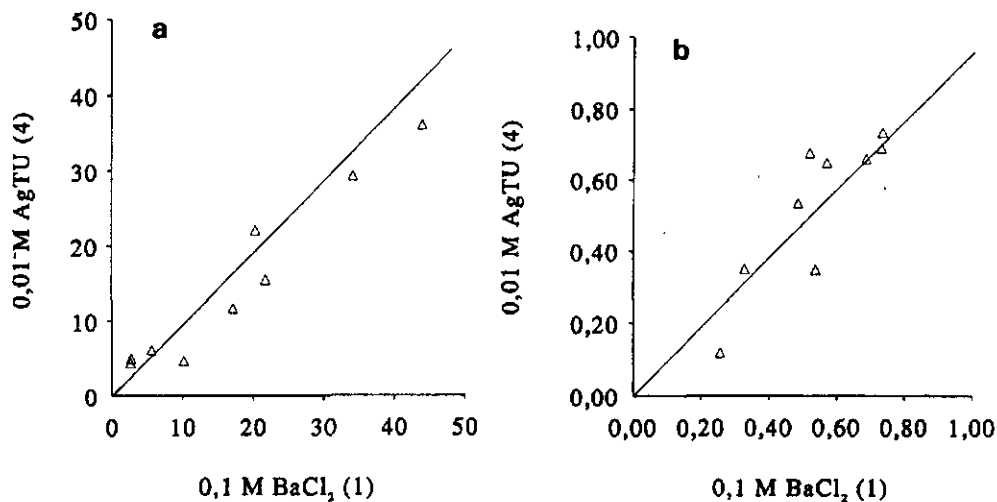


Fig. 3 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de 0,1 M BaCl₂ methode (1) en de 0,01 M AgTU methode (4). a. absolute Al-bezetting (meq·kg⁻¹) b. Al-bezetting als fractie van de CEC

Een zelfde vergelijking is gemaakt voor de basenvoorraad. De absolute basenbezetting, weergegeven in figuur 4a, is voor beide methoden ongeveer gelijk. De basenfractie (fig. 4b) van de AgTU methode (4) ligt iets hoger dan bij de BaCl₂ methode (1). Belangrijk is echter dat de verhouding zuur (H+Al+Fe) en basen (Ca+Mg+K+Na) bij beide methoden ongeveer gelijk is.

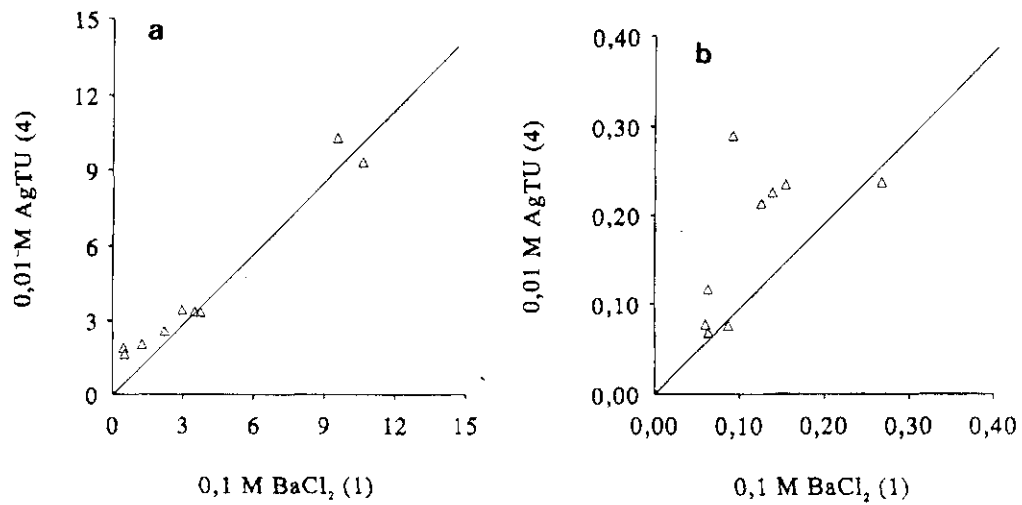


Fig. 4 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de 0,1 M BaCl₂ methode (1) en de 0,01 M AgTU methode (4). a. absolute basenbezetting (meq·kg⁻¹)
b. basenbezetting als fractie van de CEC

3.2 Molariteit van het extractiemiddel

De uitwisselbare kationen en de CEC bepaald met de BaCl₂ methode bij een concentratie van 0,1 M (methode 1) en 0,5 M (methode 3) zijn weergegeven in tabel 4.

Tabel 4 CEC en uitwisselbare kationen (meq·kg⁻¹) bepaald volgens de BaCl₂ methoden bij 0,1 M (1) en 0,5 M (3)

monster nr.	bodemeenheid	horizont	methode	CEC	H	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na
12249	Hd21	A1	1	40,5	14,20	21,80	1,02	1,58	0,64	0,70	0,59
12249			3	48,8	16,80	28,50	1,12	1,04	0,27	0,63	0,39
10250	Hn21	A1	1	39,8	18,25	10,20	0,63	8,61	1,11	0,59	0,33
10250			3	45,7	20,05	13,23	0,99	9,63	0,85	0,55	0,28
10271	Y30	A1	1	61,9	27,90	20,35	3,77	4,57	1,92	2,51	0,55
10271			3	70,8	27,70	29,65	4,75	4,02	1,55	2,17	0,54
10210	Hd21	B2h2	1	59,8	11,50	43,94	0,62	2,65	0,33	0,30	0,48
10210			3	85,2	6,35	75,10	0,92	2,03	0,06	0,29	0,44
10253	Hn21	B21	1	49,8	12,50	34,15	0,17	2,32	0,25	0,21	0,19
10253			3	68,2	12,65	53,41	0,22	1,52	0,00	0,23	0,18
10273	Y30	B2	1	35,2	13,70	17,12	2,12	1,04	0,45	0,32	0,40
10273			3	39,7	13,45	22,83	2,59	0,00	0,02	0,36	0,38
10215	Hd21	C1	1	5,1	2,00	2,65	0,02	0,15	0,02	0,17	0,13
10215			3	6,0	1,90	3,72	0,03	0,00	0,00	0,20	0,16
10260	Hn21	BC2	1	9,9	3,05	5,64	0,01	0,39	0,06	0,32	0,47
10260			3	12,8	4,05	8,01	0,00	0,00	0,00	0,29	0,45
10277	Y30	C1	1	3,7	0,45	2,71	0,00	0,10	0,03	0,17	0,21
10277			3	7,1	2,80	3,95	0,00	0,00	0,00	0,17	0,11

Uit tabel 4 blijkt dat de CEC, bepaald bij 0,5 M BaCl₂, hoger ligt dan bij de extractie met 0,1 M. Dit is voornamelijk te wijten aan een te grote Al uitwisseling zoals ook te zien is in figuur 5a en 5b. Ca en Mg daarentegen zijn lager dan bij de extractie met 0,1 M BaCl₂, waarbij voor de C-horizonten en een B2-horizont (10273) de verschillen vrij groot zijn. Hiervoor is echter geen verklaring. Bij vergelijking van de absolute basenbezetting (figuur 6a) komen beide methoden redelijk met elkaar overeen, ondanks de lage concentraties voor Ca en Mg bij de extractie met 0,5 M BaCl₂. Door het verschil in de CEC komt de basenfractie lager uit, wat zichtbaar is in figuur 6b.

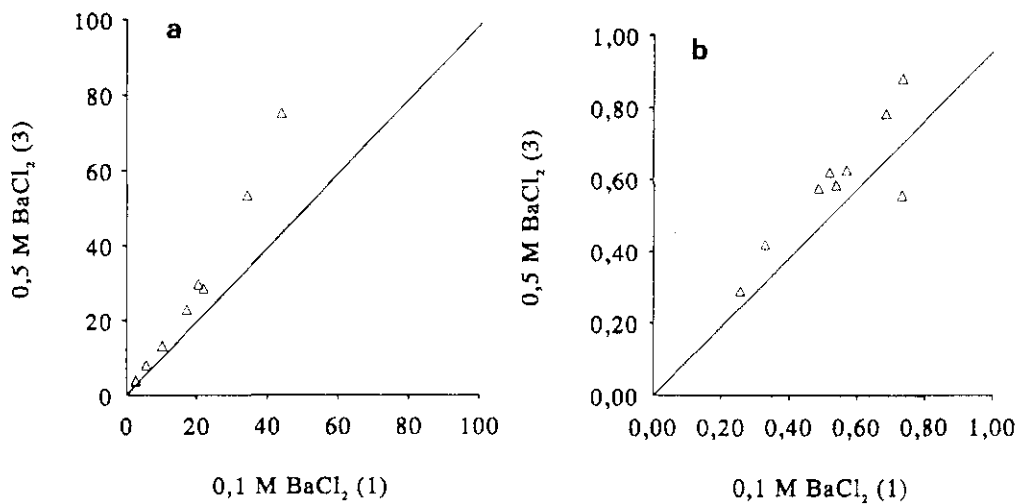


Fig. 5 *Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de 0,1 M BaCl₂ methode (1) en de 0,5 M BaCl₂ methode (3). a. absolute Al-bezetting ($\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$) b. Al-bezetting als fractie van de CEC*

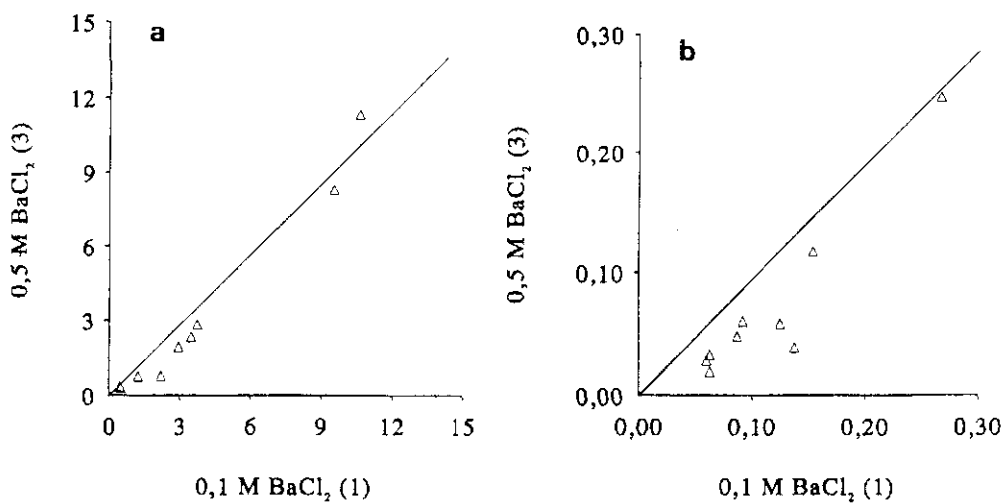


Fig. 6 *Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de 0,1 M BaCl₂ methode (1) en de 0,5 M BaCl₂ methode (3). a. absolute basenbezetting ($\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$). b. basenbezetting als fractie van de CEC*

3.3 Schudtijd van de extractie

Tabel 5 geeft een overzicht van de CEC en uitwisselbare kationen bepaald met de AgTU methode bij 2 verschillende extractietijden, te weten 2 uur (methode 4) en 4 uur (methode 5).

Tabel 5 CEC en uitwisselbare kationen (meq · kg⁻¹) bepaald volgens de AgTU methoden bij 2 uur (4) en bij 4 uur (5)

monster nr.	bodemeenheid	horizont	methode	CEC	H	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na
12249	Hd21	A1	4	44,5	21,56	15,50	4,04	1,53	0,62	0,61	0,60
12249			5	44,0	15,93	18,95	5,87	1,66	0,61	0,59	0,35
10250	Hn21	A1	4	39,4	23,76	4,68	1,51	7,26	1,01	0,59	0,46
10250			5	38,6	21,34	5,06	2,10	8,26	1,03	0,45	0,22
10271	Y30	A1	4	62,9	19,17	22,02	6,62	5,23	2,49	2,02	0,55
10271			5	63,1	17,03	25,31	10,08	5,45	2,20	2,05	0,53
10210	Hd21	B2h2	4	49,1	8,76	36,01	0,98	1,97	0,35	0,34	0,68
10210			5	56,8	5,75	45,93	1,55	2,51	0,36	0,32	0,32
10253	Hn21	B21	4	44,5	11,41	29,31	0,36	2,40	0,29	0,39	0,34
10253			5	54,8	15,51	35,34	0,49	2,54	0,31	0,36	0,18
10273	Y30	B2	4	21,9	4,46	11,70	3,12	1,16	0,50	0,46	0,44
10273			5	20,5	0,65	13,20	4,18	1,10	0,53	0,44	0,34
10215	Hd21	C1	4	6,5	0,00	4,39	3,95	0,20	0,26	0,39	1,03
10215			5	5,5	0,00	3,95	0,18	0,42	0,25	0,40	0,31
10260	Hn21	BC2	4	9,5	1,12	6,16	0,13	0,48	0,30	0,77	0,47
10260			5	9,5	0,00	6,77	0,18	0,45	0,33	0,77	1,01
10277	Y30	C1	4	7,3	0,00	5,00	0,52	0,41	0,41	0,61	0,21
10277			5	5,5	0,00	3,52	0,16	0,30	0,35	0,55	0,44

Uit tabel 5 blijkt dat de CEC waarden bepaald met beide methoden ongeveer gelijk zijn. De Al (en Fe) fractie van de CEC is voor de 4 uurs extractie iets hoger dan die van 2 uur, zoals dit voor Al ook te zien is in figuur 7. Waar echter de hoeveelheid Al hoger is, is de concentratie aan uitwisselbaar H⁺ lager, zodat de hoeveelheid "zuur" ongeveer gelijk blijft.

De basenvoorraad van beide methoden, weergegeven in figuur 8a laat een goed verband zien, hoewel Ca bij de extractie van 4 uur in het algemeen wat hoger ligt. Wat de basenfractie betreft is de spreiding iets groter (fig. 8b).

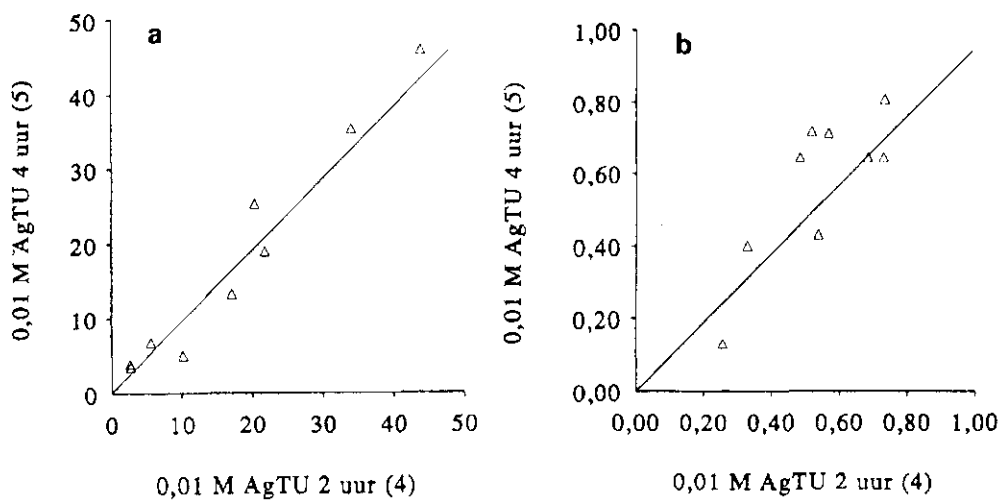


Fig. 7 *Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de 2 uurs AgTU methode (4) en de 4 uurs AgTU methode (5). a. absolute Al-bezetting (meq·kg⁻¹). b. Al-bezetting als fractie van de CEC*

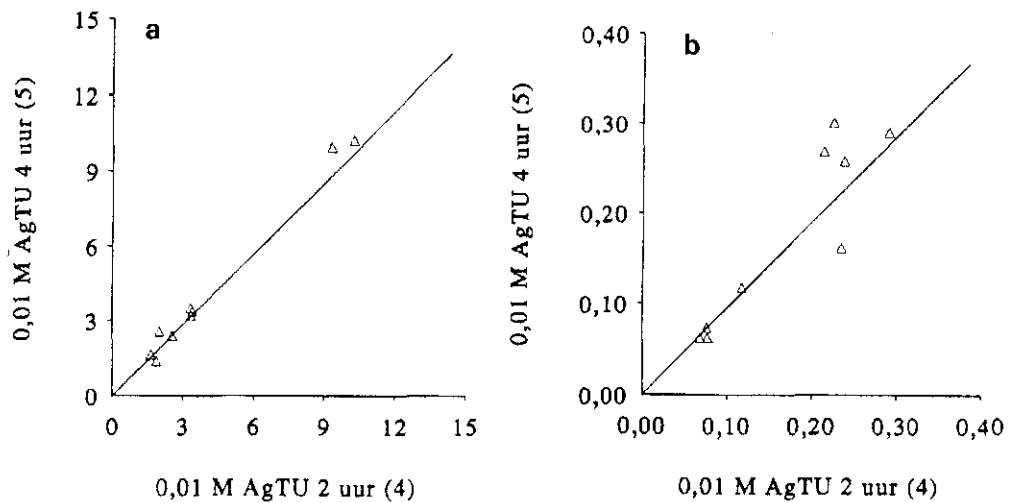


Fig. 8 *Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de 2 uurs AgTU methode (4) en de 4 uurs AgTU methode (5). a. absolute basenbezetting (meq·kg⁻¹). b. basenbezetting als fractie van de CEC*

3.4 Meervoudige extracties

Voor de extractiemiddelen 0,1 M BaCl₂ (methode 1) en 0,33 M LaCl₃ (methode 7) zijn per monster sequentieel 5 extracties uitgevoerd. Beide methoden zijn vergeleken met de overeenkomstige enkelvoudige extracties.

3.4.1 Bariumchloride

In tabel 6 zijn de gegevens betreffende de CEC en uitwisselbare kationen weergegeven, die bepaald zijn door de monsters respectievelijk 1x en 5x te extraheren met 0,1 M BaCl₂ (methode 1 en 2).

Tabel 6 CEC en uitwisselbare kationen (meq·kg⁻¹) bepaald volgens de BaCl₂ methode met één extractie (1) en 5 extracties (2).

monster nr.	bodemeenheid	horizont	methode	CEC	H*	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na
12249	Hd21	A1	1	40,5	14,20	21,80	1,02	1,58	0,64	0,70	0,59
12249			2	59,4	14,20	29,37	1,80	9,44	3,15	0,93	0,52
10250	Hn21	A1	1	39,8	18,25	10,20	0,63	8,61	1,11	0,59	0,33
10250			2	57,6	18,25	11,46	1,64	20,40	4,48	0,82	0,42
10271	Y30	A1	1	61,9	27,90	20,35	3,77	4,57	1,92	2,51	0,55
10271			2	93,2	27,90	33,37	7,12	16,02	5,51	1,95	0,92
10210	Hd21	B2h2	1	59,8	11,50	43,94	0,62	2,65	0,33	0,30	0,48
10210			2	124,8	11,50	97,33	1,68	10,15	3,00	0,70	0,41
10253	Hn21	B21	1	49,8	12,50	34,15	0,17	2,32	0,25	0,21	0,19
10253			2	100,4	12,50	71,41	0,54	11,63	3,29	0,68	0,35
10273	Y30	B2	1	35,2	13,70	17,12	2,12	1,04	0,45	0,32	0,40
10273			2	58,5	13,70	27,03	3,40	9,68	3,33	0,84	0,47
10215	Hd21	C1	1	5,1	2,00	2,65	0,02	0,15	0,02	0,17	0,13
10215			2	16,7	2,00	2,56	0,07	8,41	2,88	0,50	0,29
10260	Hn21	BC2	1	9,9	3,10	5,64	0,01	0,39	0,06	0,32	0,47
10260			2	25,2	3,10	7,79	0,03	8,08	2,59	0,65	0,35
10277	Y30	C1	1	3,7	0,50	2,71	0,00	0,10	0,03	0,17	0,21
10277			2	15,7	0,50	2,36	0,00	8,81	3,00	0,66	0,27

*: Bij de 5 voudige extractie met 0,1 M BaCl₂ (methode 2) is niet de hoeveelheid uitwisselbaar H⁺ bepaald. Om een juiste vergelijking tussen beide methoden te kunnen maken, is de hoeveelheid uitwisselbaar H⁺ van de enkelvoudige extractie (methode 1) ook gebruikt voor de 5 voudige extractie en vervolgens bij de CEC van methode 2 opgeteld, daar deze anders niet volledig is. Waarschijnlijk is de hoeveelheid uitwisselbaar H⁺ (en daarmee samenhangend ook de CEC) voor methode 2 een onderschatting, daar ook de andere kationen bij deze methode hogere concentraties hebben.

Uit de tabel blijkt dat de CEC bij meerdere extracties groter is dan bij een eenmalige extractie. Deze grotere CEC komt tot stand door veel hogere concentraties aan Al, Fe, Ca en Mg, waarbij grote verschillen zijn.

De Al-voorraad die bepaald is met zowel de enkelvoudige (methode 1) als de 5-voudige 0,1 M BaCl₂ extractie (methode 2) is weergegeven in figuur 9.

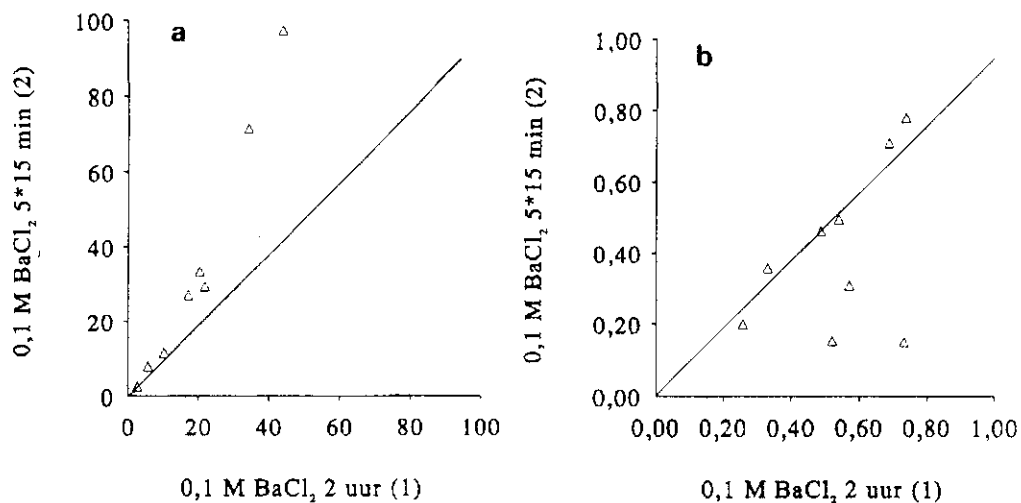


Fig. 9 *Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de enkelvoudige 0,1 M BaCl₂ extractie (methode 1) en de 5-voudige BaCl₂ extractie (methode 2).*
a. absolute Al-bezetting (meq·kg⁻¹). b. Al-bezetting als fractie van de CEC

In figuur 9a is duidelijk te zien dat de absolute Al-voorraad bij meerdere extracties hoger is. De Al-fractie (fig. 9b) is voor de A en B-horizonten ongeveer gelijk, maar voor de C-horizonten lager. De voor beide methoden gemeten basen-voorraden, die weergegeven zijn in figuur 10a en 10b laten zien dat door de hoge Ca en Mg concentraties bij de 5-voudige extractie er geen lineair verband is tussen beide methoden. De orde van grootte van de Ca en Mg cijfers van methode 2 zijn te hoog in vergelijking tot alle andere methoden.

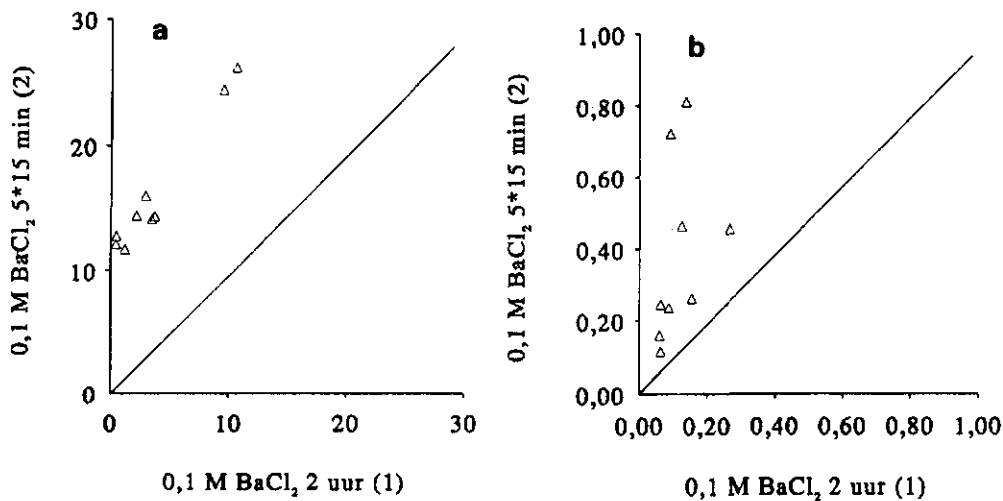


Fig. 10 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de enkelvoudige 0,1 M BaCl₂ extractie (methode 1) en de 5-voudige BaCl₂ extractie (methode 2).
 a. absolute waarden (meq·kg⁻¹). b. fractie ten opzichte van de CEC

3.4.2 Lanthaanchloride

Ook met LaCl₃ als extractiemiddel is de 5-voudige sequentiële extractie (methode 7) vergeleken met de enkelvoudige extractie (methode 6), waarvan de gegevens te zien zijn in tabel 7.

Uit tabel 7 blijkt dat de CEC waarden van de meervoudige extracties hoger zijn dan die van de enkelvoudige extracties. Vergeleken met 0,1 M BaCl₂ ligt de verhouding van de hoeveelheid uitwisselbaar Al bij de enkelvoudige en meervoudige extracties beter, zoals voor de absolute Al-bezetting ook te zien is in figuur 11a. Wat de Al-fractie betreft, weergegeven in figuur 11b, is de spreiding in de verhouding tussen beide methoden erg groot, waardoor de 5-voudige extractie geen reproduceerbare methode is. Dit mede door het feit dat de Fe concentraties voor alle horizonten lager liggen bij de meervoudige extracties, wat gezien de hogere CEC en Al-waarden enigszins vreemd is. Ook de basenbezetting is voor beide methoden vergeleken, zoals is weergegeven in figuur 12. Uit figuur 12a blijkt dat de hoeveelheid uitwisselbare basen voor herhaalde extracties veel hoger liggen dan bij de enkelvoudige bepalingen. Wat de basenfracties betreft (zie fig. 12b) kan wederom opgemerkt worden dat de Ca en Mg fracties te hoog zijn in vergelijking tot andere methoden.

Tabel 7 CEC en uitwisselbare kationen ($\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$) bepaald volgens de LaCl_3 methoden met één extractie (6) en 5 extracties (7)

monster nr.	bodemeenheid	horizont	methode	CEC	H*	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na
12249	Hd21	A1	6	63,3	22,35	35,51	2,35	1,35	0,52	0,68	0,50
12249			7	75,6	22,35	36,29	0,00	11,10	3,91	0,89	1,02
10250	Hn21	A1	6	56,0	28,50	14,10	1,83	9,40	1,20	0,56	0,32
10250			7	66,0	28,50	13,63	0,44	18,34	2,88	0,90	1,22
10271	Y30	A1	6	96,2	37,30	40,11	8,78	4,81	2,02	2,22	0,56
10271			7	143,0	37,30	75,08	4,43	16,72	4,32	2,25	2,37
10210	Hd21	B2h2	6	116,4	0,00	112,01	1,22	2,10	0,27	0,28	0,52
10210			7	185,5	0,00	168,10	0,00	12,60	3,29	0,56	0,92
10253	Hn21	B21	6	88,0	6,20	77,87	0,54	2,57	0,27	0,24	0,27
10253			7	100,4	6,20	76,75	0,00	11,98	3,91	0,65	0,93
10273	Y30	B2	6	32,9	0,00	25,98	3,63	0,96	0,46	0,32	0,42
10273			7	44,5	0,00	26,97	1,75	10,48	3,50	0,60	0,80
10215	Hd21	C1	6	9,0	2,70	5,91	0,00	0,07	0,06	0,13	0,16
10215			7	19,1	2,70	0,97	0,00	10,48	3,70	0,54	0,74
10260	Hn21	BC2	6	18,8	2,90	14,83	0,00	0,32	0,02	0,25	0,46
10260			7	35,7	2,90	17,80	0,00	10,23	3,29	0,59	0,85
10277	Y30	C1	6	10,2	3,30	6,21	0,00	0,23	0,06	0,15	0,15
10277			7	24,7	3,30	6,95	0,00	10,10	3,29	0,41	0,59

*: Bij de 5 voudige extractie met 0,33 M LaCl_3 (methode 7) is, evenals bij de BaCl_2 methode (2) niet de hoeveelheid uitwisselbaar H^+ bepaald. Om een juiste vergelijking tussen beide methoden te kunnen maken, is de hoeveelheid uitwisselbaar H^+ van de enkelvoudige extractie (methode 6) ook gebruikt voor de 5 voudige extractie en vervolgens bij de CEC van methode 7 opgeteld, daar deze anders niet volledig is. Waarschijnlijk is de hoeveelheid uitwisselbaar H^+ (en daarmee samenhangend ook de CEC) voor methode 7 een onderschatting, daar ook de andere kationen bij deze methode hogere concentraties hebben.

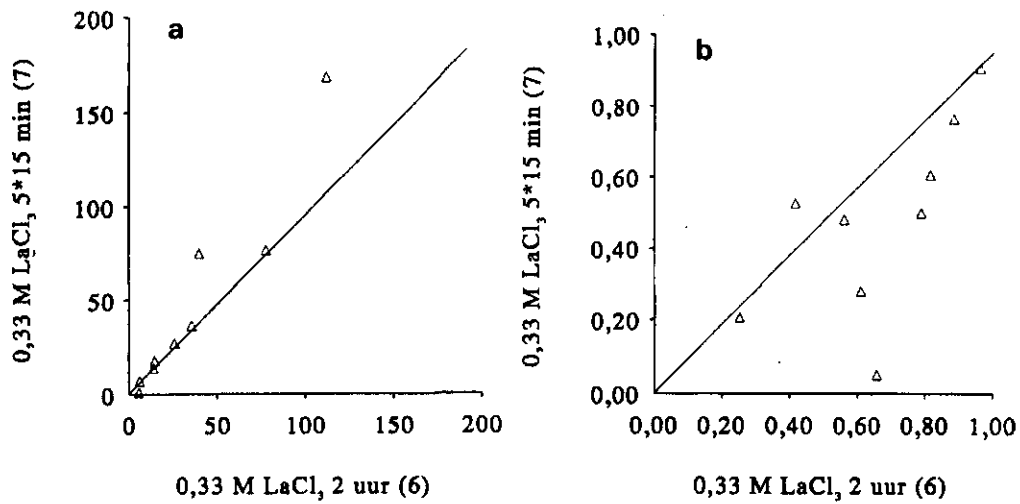


Fig. 11 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan Al bepaald volgens de enkelvoudige 0,33 M LaCl₃ extractie (methode 6) en de 5-voudige LaCl₃ extractie (methode 7). a. absolute Al-bezetting (meq·kg⁻¹). b. Al-bezetting als fractie van de CEC

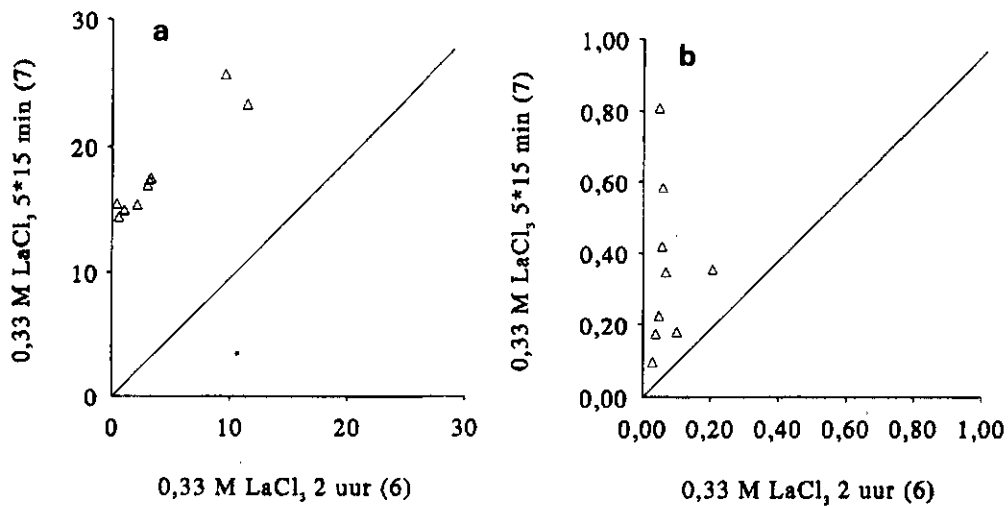


Fig. 12 Vergelijking tussen de uitwisselbare voorraad aan basen bepaald volgens de enkelvoudige 0,33 M LaCl₃ extractie (methode 6) en de 5-voudige LaCl₃ extractie (methode 7). a. absolute basenbezetting (meq·kg⁻¹). b. basenbezetting als fractie van de CEC

4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Voor de bepaling van de CEC is LaCl_3 als extractiemiddel niet goed geschikt omdat waarschijnlijk ook een deel van het organisch gebonden Al en Fe bij uitwisseling vrijkomt, zodat de CEC te hoge waarden heeft. De uitwisselbare basen geven, absoluut gezien, wel een zelfde orde van grootte als de andere methoden.

De CEC waarden van de AgTU en BaCl_2 methoden komen goed met elkaar overeen; de Al fractie geeft voor beide extractiemiddelen een rechtevenredig verband. De verhouding tussen de hoeveelheid uitwisselbaar zuur (H, Al, Fe) en de hoeveelheid uitwisselbare basen (Ca, Mg, K, Na) geeft voor beide methoden goede overeenkomsten.

Vergeleken met 0,1 M BaCl_2 haalt 0,5 M BaCl_2 te veel Al van het complex, waardoor de CEC waarden hoger zijn. De AgTU methoden hebben vergelijkbare waarden met 0,1 M BaCl_2 zodat aangenomen kan worden dat de concentratie van 0,5 M BaCl_2 te hoog is.

De beide AgTU methoden met verschil in schudtijd (2 en 4 uur) komen redelijk met elkaar overeen, al liggen de concentraties van de 4 uren extractie iets hoger. Daaruit kan worden geconcludeerd dat na ca. 4 uur de evenwichtssituatie in de grondsuspensie is bereikt, zoals ook Chhabra et al (1975) onderzocht hebben.

Meervoudige extracties geven zowel bij BaCl_2 als bij LaCl_3 hogere waarden voor de CEC en uitwisselbare kationen, met name voor Al bij BaCl_2 en Ca en Mg bij beide methoden. Bij vergelijking van enkelvoudige en meervoudige extracties, geldt voor beide extractiemiddelen dat zowel voor de Al-voorraad als de basenvoorraad er geen goede relatie is. Hierbij dient tevens opgemerkt te worden dat bij de meervoudige extracties van zowel BaCl_2 als LaCl_3 er een grote spreiding tussen de duplobepalingen aanwezig is. De methoden met meervoudige extracties kunnen daardoor niet als representatief worden beschouwd.

De zilverthioureum 4 uren extractie, is een goede methode voor de bepaling van de CEC en uitwisselbare kationen. Buiten het feit dat de methode goede overeenkomsten vertoont met de meer bekende 0,1 M BaCl_2 methode, moet er ook op gewezen worden dat de concentratie van het extractiemiddel overeenkomt met die van de bodemoplossing, zodat de extractie ook bij de pH ervan wordt uitgevoerd. Bovendien kan uit dezelfde extractie de hoeveelheid uitwisselbaar H^+ worden bepaald. Bij andere methoden moet daar een aparte extractie of titratie voor worden uitgevoerd, zodat de AgTU methode hierdoor ook nog veel minder arbeidsintensief is.

Aanbeveling

De AgTU methode dient geoptimaliseerd te worden om een zo betrouwbaar mogelijke analyse uit te voeren. De optimalisatie betreft dan vooral de hoeveelheid grond die ingewogen moet worden voor de extractie (Mehrian Isfahany, 1987) en de grenswaarden waarbinnen de Ag- concentratie (maat voor de CEC) na de extractie moet liggen. De inweeg moet afhankelijk worden gesteld van de bodemhorizonten en de verschillende grondsoorten als zand, klei, veen en humeuze gronden, om op die manier een universele CEC methode te ontwikkelen voor de meest voorkomende bodemtypen. Met het onderzoek om de AgTU-methode te optimaliseren is reeds een begin gemaakt.

LITERATUUR

- BASCOMB, C.L., 1964. "Rapid method for the determination of cation exchange capacity of calcareous and non-calcareous soils". *Journal of Science Food Agric.*, 15: 821-823.
- BEGHEYN, L.Th., 1980. "Exchangeable acidity". *Methods of chemical analysis for soils & water*. Wageningen, Landbouwniversiteit, Vakgroep Bodemkunde en Geologie. p.53-54.
- BLACK, C.A., 1965. *Methods of soil analysis, vol.2*. American Society of Agronomy, Madison, Wisc.
- CHHABRA, R., PLEYSIER, J., CREMERS, A., 1975. "The measurement of the cation exchange capacity and exchangeable cations in soils: a new method". *Proceedings of the International Clay Conference, Mexico City*. p.439-449.
- GILLMAN, G.P., 1979. "A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils". *Australian Journal of Soil Res.* 17: 129-139.
- GILLMAN, G.P., BRUCE, R.C., DAVEY, B.G., KIMBLE, J.M., SEARLE, P.L., KJEMSTAD, J.O., 1983. "A comparison of methods used for determination of cation exchange capacity". *Commun. In: Soil Science Plant Analysis* 14, 11: 1005-1014.
- HENDERSHOT, W.H., DUQUETTE, M., 1986. "A simple bariumchloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations". *Soil Science* 50: 605-608.
- KAMPRATH, E.J., 1970. "Exchangeable aluminium as a criterion for liming leached mineral soils". *Soil Science* 34: 252-254.
- MCLEAN, E.O., HEDDLESON, M.R., POST, G.J., 1959. "Aluminium in soils: III A comparison of extraction methods in soils and clays". *Soil Science* 23: 289-293.
- MEHRIAN ISFAHANY, T., 1987. "Applicability of silver thiourea for cation exchange capacity determination of soils". *Msc. course in soil science and water management*. Wageningen, Landbouwniversiteit.
- OATES, K.M., KAMPRATH, E.J., 1983. "Soil acidity and liming: I. Effect of the extracting solution cation and pH on the removal of aluminium from acid soils". *Soil Science* 47: 686-689.
- PLEYSIER, J., CREMERS, A., 1973. "Adsorption of the silver-thiourea complex in montmorillonite". *Nature Physical Science* 243: 86-87.
- PLEYSIER, J., CREMERS, A., 1975. "Stability of silver-thiourea complexes in montmorillonite clay". *Journal of chemical society. Faraday transactions I*: 256-264.

PLEYSIER, J., JUO, A.S.R., 1980. "A single extraction method using silver-thiourea for measuring exchangeable cations and effective CEC in soils with variable charges". *Soil Science* 129: 205-211.

SKEEN, J.B., SUMMER, M.E., 1967. "Exchangeable aluminium. I. The efficiency of various electrolytes for extracting aluminium from acid soils". *South African Journal of Agricultural Science*, 10: 3-10.

NIET-GEPUBLICIEERDE BRONNEN

HAMMINGA, W., 1985. "Het inductief gekoppeld plasma/atomaire emissie spectrofotometer (ICP/AES)". Wageningen, ICW Nota 1621.

AANHANGSEL 1

Bariumchloride 0,1 M (methode 1)

Principe

Deze methode volgens Hendershot et al. (1986) bestaat uit een enkelvoudige extractie met 0,1 M BaCl₂. Na extractie zijn de monsters gefiltreerd en in het filtraat zijn vervolgens de kationen Al, Fe, Ca, Mg, K en Na gemeten. De CEC wordt berekend als de som van de kationen, inclusief H⁺. De hoeveelheid uitwisselbaar H⁺ is bepaald door middel van een titratie volgens aanhangsel 8 en 9.

Reagentia

- Bariumchloride-oplossing, 0,1 M : los 24,44 g BaCl₂ · 2H₂O op in demiwater en vul aan tot 1 liter.

Werkwijze

- Weeg, afhankelijk van horizont en bodemtype, in duplo 0,5 - 5,0 g grond in een 50 ml polyethyleen flesje.
- Neem ook enkele blancobepalingen mee.
- Voeg 30 ml 0,1 M BaCl₂ toe en schud gedurende 2 uur in een schudmachine.
- Laat de grond bezinken en filtreer de monsters over een BaSO₄ filter (S&S 589³ blauwband)
- Analyseer het filtraat op Al, Fe, Ca, Mg met de ICP/AES zoals beschreven is in aanhangsel 10.
- Analyseer het filtraat op K en Na met behulp van de AAS zoals beschreven is in aanhangsel 11.

Berekening

Voor de berekening van de CEC worden de gemeten concentraties (ppm) als volgt omgerekend naar meq·kg⁻¹:

$$mEL = \frac{\text{ppm EL} \cdot V}{m \cdot eEl} \quad (\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1})$$

waarbij:

mEl = concentratie element in meq·kg⁻¹

ppm EL = gemeten ppm van het element, gecorrigeerd met blanco

V = totaal aantal ml extractievloeistof

m = inweeg monster (g)

eEl = equivalentgewichtgewicht van het element

De CEC wordt berekend door de som te nemen van de gemeten elementen (omgerekend naar meq·kg⁻¹), inclusief H⁺.

Opmerkingen:

- Als vooraf bekend is dat in de bodemoplossing van de grond veel zouten aanwezig zijn, moeten de grondmonsters eerst uitgewassen worden met 60% alcohol totdat ze chloride-vrij zijn. Anders worden zouten, aanwezig in het bodemvocht, geanalyseerd als zijnde uitwisselbare basen.

AANHANGSEL 2

Bariumchloride 0,1 M (methode 2)

Principe

Deze methode bestaat uit een extractie, conform methode 1, die 4 maal wordt herhaald. Na filtratie van het extract zijn in het filtraat de kationen Al, Fe, Ca, Mg, K en Na gemeten. De CEC is bepaald als som van de kationen, hoewel er geen uitwisselbaar H^+ bepaald is, zodat de verkregen CEC-waarden een onderschatting zijn.

Reagentia

- Bariumchloride-oplossing, 0,1 M : los 24,44 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ op in demiwater en vul aan tot 1 liter.

Werkwijze

- Weeg in duplo 5 g grond in een 100 ml polyethyleen flesje.
- Neem ook enkele blancobepalingen mee.
- Voeg 50 ml 0,1 M $BaCl_2$ toe en schud gedurende 15 minuten in een schudmachine.
- Centrifugeer en decanteer de heldere vloeistof in een 250 ml maatkolf.
- Herhaal dit 4 maal vanaf punt 3.
- Vul de maatkolf aan met 0,1 M $BaCl_2$ en meng.
- Analyseer het centrifugaat op Al, Fe, Ca, Mg met de ICP/AES zoals beschreven is in aanhangsel 10.
- Analyseer het centrifugaat op K en Na met behulp van de AAS zoals beschreven is in aanhangsel 11.

Berekening

Voor de berekening van de CEC worden de gemeten concentraties (ppm) als volgt omgerekend naar $meq \cdot kg^{-1}$:

$$mEL = \frac{\text{ppm EL} * V}{m * eEL} \quad (meq \cdot kg^{-1})$$

waarbij:

mEL = concentratie element in $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$

ppm EL = gemeten ppm van het element, gecorrigeerd met blanco

V = totaal aantal ml extractievloeistof

m = inweeg monster

eEL = equivalentgewicht van het element

De CEC wordt berekend door de som te nemen van de gemeten elementen (omgerekend naar $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Opmerkingen:

- Als vooraf bekend is dat in de bodemoplossing van de grond veel zouten aanwezig zijn, moeten de grondmonsters eerst uitgewassen worden met 60% alcohol totdat ze chloride-vrij zijn. Anders worden zouten, aanwezig in het bodemvocht, geanalyseerd als zijnde uitwisselbare basen.

AANHANGSEL 3

Bariumchloride 0,5 M (methode 3)

Principe

Bij deze methode wordt een enkelvoudige extractie uitgevoerd met 0,5 M BaCl₂, conform methode 1. De CEC wordt verkregen door berekening van de som van de kationen, inclusief H⁺. Ook hier wordt een titratie uitgevoerd voor de bepaling van de hoeveelheid uitwisselbaar H⁺, zoals beschreven is in aanhangsel 8 en 9.

Reagentia

- Bariumchloride-oplossing, 0,5 M : los 122,2 g BaCl₂ · 2H₂O op in demiwater en vul aan tot 1 liter.

Werkwijze

- Weeg in duplo 5 g grond in een 50 ml polyethyleen flesje.
- Neem ook enkele blancobepalingen mee.
- Voeg 30 ml 0,5 M BaCl₂ toe en schud gedurende 2 uur in de schudmachine.
- Laat de grond bezinken en filtreer over een S&S 589³ blauwband filter.
- Analyseer het filtraat op Al, Fe, Ca, Mg met de ICP/AES zoals beschreven is in aanhangsel 10.
- Analyseer het filtraat op K en Na met behulp van de AAS zoals beschreven is in aanhangsel 11.

Berekening

Voor de berekening van de CEC worden de gemeten concentraties (ppm) als volgt omgerekend naar meq·kg⁻¹:

$$mEL = \frac{\text{ppm EL} \cdot V}{m \cdot eEL} \quad (\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1})$$

waarbij:

mEL = concentratie element in $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$

ppm EL = gemeten ppm van het element, gecorrigeerd met blanco

V = totaal aantal ml extractievloeistof

m = inweeg monster (g)

eEL = equivalentgewicht van het element

De CEC wordt berekend door de som te nemen van de gemeten elementen (omgerekend naar $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Opmerkingen:

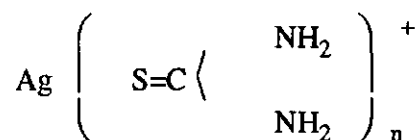
- Als vooraf bekend is dat in de bodemoplossing van de grond veel zouten aanwezig zijn, moeten de grondmonsters eerst uitgewassen worden met 60% alcohol totdat ze chloride-vrij zijn. Anders worden zouten, aanwezig in het bodemvocht, geanalyseerd als zijnde uitwisselbare basen.

AANHANGSEL 4

Zilverthioureum 0,01 M (methode 4)

Principe

Het principe van deze methode berust op een toevoeging van een geringe overmaat van Ag (± 1080 ppm) aan het adsorptiecomplex van de grond door een enkelvoudige extractie met 0,01 M AgTU. Na de extractie wordt de Ag concentratie gemeten. Uit het verschil in Ag concentratie wordt de CEC berekend. Tevens worden in het filtraat de uitwisselbare kationen Al, Fe, Ca, Mg, K en Na gemeten. Het is mogelijk om ook de hoeveelheid uitwisselbaar H^+ te berekenen, door de som van de kationen van de CEC af te trekken. De structuur van het AgTU complex is schematisch als volgt weer te geven:



waarbij n maximaal 4 is, afhankelijk van de concentratie.

Reagentia

- Zilverthioureum-oplossing, 0,01 M : los 15,2 g thioureum op met 1 liter demiwater in een 2 l maatkolf. Voeg hier al roerende 3,4 g AgNO_3 aan toe en schud goed tot alles is opgelost. Vul aan met demiwater tot 2 liter, homogeniseer en bewaar de oplossing in het donker (bij voorkeur in een donkere fles).
- Thioureum-oplossing, 0,1 M : los 7,6 g thioureum op in demiwater en vul aan tot 1 liter. Filtreer de oplossing over een membraanfilter (0,45 μm).
- Zilvernitraat : AgNO_3 , pro analyse.
- Salpeterzuur, 0,1 M : verdun 7 ml HNO_3 ($\rho=1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$) met demiwater in een 1 liter maatkolf.

Werkwijze

- Weeg in duplo 3 g grond voor A- en B-horizonten en 5 g grond voor C-horizonten in een polyetheleen flesje.
- Neem ook enkele blancobepalingen mee.
- Voeg 25, en aan de duplo, 40 ml 0,01 M AgTU toe en schud de monsters gedurende 2 uur in een schudmachine.
- Filtreer de grondsuspensies over een S&S 589³ blauwband filter in een 50 ml polyetheleen flesje.
- Analyseer het filtraat op Al, Fe, Ca, Mg met de ICP/AES zoals beschreven is in aanhangsel 10.
- Analyseer het filtraat op K en Na met behulp van de AAS zoals beschreven is in aanhangsel 11.
- Verdun het overgebleven filtraat 100x met 0,1 M HNO₃ en meet de Ag concentratie met de ICP/AES zoals ook aangegeven is in aanhangsel 10.

Berekening

a. De CEC wordt als volgt berekend:

$$\text{CEC} = \frac{(\text{pAg blanco} - \text{pAg monster}) * \text{ml}}{m * e\text{Ag}} \quad (\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1})$$

waarbij:

pAg blanco = ppm Ag in blancobepaling (± 1079 ppm Ag)

pAg monster = ppm Ag in filtraat

ml = aantal ml toegevoegde extractievloeistof

m = inweeg monster

eAg = equivalentgewicht Ag

b. Uitwisselbare kationen

De concentraties van de uitwisselbare kationen worden als volgt omgerekend naar $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$.

$$\text{mEl} = \frac{\text{ppm EL} * V}{m * e\text{EL}} \quad (\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1})$$

waarbij:

mEL	= concentratie element in $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$
ppm EL	= gemeten ppm van het element , gecorrigeerd met blanco
V	= totaal aantal ml extractievloeistof
m	= inweeg monster (g)
eEl	= equivalentgewicht van het element

Uit het verschil van de CEC en de som van de gemeten kationen wordt de H^+ concentratie berekend.

Opmerkingen:

- Als vooraf bekend is dat in de bodemoplossing van de grond veel zouten aanwezig zijn, moeten de grondmonsters eerst uitgewassen worden met 60% alcohol totdat ze chloride-vrij zijn. Anders worden zouten, aanwezig in het bodemvocht, geanalyseerd als zijnde uitwisselbare basen.
- Bij bereiding van de AgTU oplossing moet er op worden gelet dat AgNO_3 aan thiourem wordt toegevoegd. In omgekeerde volgorde wordt een neerslag gevormd.
- Na extractie met AgTU moet het aantal ppm Ag in het filtraat tussen de 500 en 900 zijn, berekend op 1079 ppm blanco. Zoniet, dan moet de bepaling worden herhaald met een andere hoeveelheid grond.

AANHANGSEL 5

Zilverthiouream 0,01 M (methode 5)

Deze methode is gelijk aan methode 4, met dit verschil dat er 4 uur i.p.v. 2 uur wordt geschud. Voor de verdere beschrijving van deze methode wordt dan ook verwezen naar aanhangsel 4.

AANHANGSEL 6

Lanthaanchloride 0,33 M (methode 6)

Principe

Oates en Kamprath (1983) hebben deze methode voornamelijk toegepast om de hoeveelheid organisch gebonden Al te bepalen. In het kader van dit rapport is de methode gebruikt om na te gaan of de hoeveelheid uitwisselbare basen overeenstemming vertoont met de eerder genoemde methoden.

Het betreft een enkelvoudige extractie met 0,33 M LaCl_3 met hetzelfde principe als de 0,1 M BaCl_2 methode (1). Na extractie en filtratie wordt het filtraat geanalyseerd op de uitwisselbare kationen Al, Fe, Ca, Mg, K en Na. De hoeveelheid uitwisselbaar H^+ is bepaald met behulp van een titratie (zie aanhangsel 8, 9).

Reagentia

- Lanthaanchloride-oplossing, 0,33 M : los 122,55 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ op in demiwater en vul aan tot 1 liter.

Werkwijze

- Weeg, afhankelijk van horizont en bodemtype, 0,5-5,0 g grond in een 50 ml polyethyleen flesje.
- Neem ook enkele blancobepalingen mee.
- Voeg 30 ml 0,33 M LaCl_3 toe en schud gedurende 2 uur in een schudmachine.
- Laat de grond bezinken en filtreer de vloeistof over een S&S 589₃ blauwband filter.
- Analyseer het filtraat op Al, Fe, Ca, Mg met de ICP/AES zoals beschreven is in aanhangsel 10.
- Analyseer het filtraat op K en Na met behulp van de AAS zoals beschreven is in aanhangsel 11.

Berekening

Voor de berekening van de CEC worden de gemeten concentraties als volgt omgerekend naar $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$:

$$mEL = \frac{\text{ppm EL} * V}{m * eEL} \quad (\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1})$$

waarbij:

mEL = concentratie element in $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$

ppm EL = gemeten ppm van het element, gecorrigeerd met blanco

V = totaal aantal ml extractievloeistof

m = inweeg monster

eEL = equivalentgewicht van het element

De CEC wordt berekend door de som te nemen van de gemeten elementen (omgerekend naar $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$), inclusief uitwisselbaar H^+ .

Opmerkingen:

- Als vooraf bekend is dat in de bodemoplossing van de grond veel zouten aanwezig zijn, moeten de grondmonsters eerst uitgewassen worden met 60% alcohol totdat ze chloride-vrij zijn. Anders worden zouten, aanwezig in het bodemvocht, geanalyseerd als zijnde uitwisselbare basen.

AANHANGSEL 7

Lanthaanchloride 0,33 M (methode 7)

Principe

Deze methode wordt met dezelfde doelstelling toegepast als de zojuist genoemde methode 6, met dit verschil dat dit een 5-voudige extractie betreft bij een kortere schudtijd.

Reagentia

- Lanthaanchloride-oplossing, 0,33 M : los 122,55 g $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ op in demiwater en vul aan tot 1 liter.

Werkwijze

- Weeg 5 g grond in een 100 ml polyethyleen flesje.
- Neem ook enkele blancobepalingen mee.
- Voeg 50 ml 0,33 M LaCl_3 toe en schud gedurende 15 minuten in een *schudmachine*.
- Centrifugeer en decanteer de heldere vloeistof in een 250 ml maatkolf.
- Herhaal dit 4 maal vanaf punt 3.
- Vul de maatkolf aan met 0,33 M LaCl_3 en homogeniseer.
- Analyseer de oplossing op Al, Fe, Ca, Mg met de ICP/AES zoals beschreven is in aanhangsel 10.
- Analyseer de oplossing op K en Na met behulp van de AAS zoals beschreven is in aanhangsel 11.

Berekening

Voor de berekening van de CEC worden de gemeten concentraties (ppm) als volgt omgerekend naar $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$:

$$\text{mEL} = \frac{\text{ppm EL} * V}{m * e\text{EL}} \quad (\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1})$$

waarbij:

mEL = concentratie element in $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$

ppm EL = gemeten ppm van het element, gecorrigeerd met blanco

V = totaal aantal ml extractievloeistof

m = inweeg monster (g)

eEL = equivalentgewicht van het element

De CEC wordt berekend door de som te nemen van de gemeten elementen (omgerekend naar $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Opmerkingen:

- Als vooraf bekend is dat in de bodemoplossing van de grond veel zouten aanwezig zijn, moeten de grondmonsters eerst uitgewassen worden met 60% alcohol totdat ze chloride-vrij zijn. Anders worden zouten, aanwezig in het bodemvocht, geanalyseerd als zijnde uitwisselbare basen.

AANHANGSEL 8

Bepaling van uitwisselbaar H^+ .

Principe

Deze methode berust op de bepaling van uitwisselbaar "zuur", dat behalve H^+ ook Al bevat. Al wordt echter na extractie al gemeten als uitwisselbaar kation, zodat het gedeelte dat daarop betrekking heeft is vervallen.

De hoeveelheid uitwisselbaar H^+ wordt na extractie getitreerd met 0,01 M NaOH, waarbij fenolftaleïne als indicator dient.

Bij deze titratie wordt het extract gebruikt van de CEC bepaling. Indien er tijdens de titratie geen duidelijke potentiaalsprong optreedt, dan zal 1 M KCl als extractiemiddel voor de bepaling van uitwisselbaar H^+ gebruikt moeten worden. Neem hiervoor dezelfde vloeistof/grond verhouding als bij de bepaling van de CEC.

Reagentia

- Natriumhydroxide-oplossing, 1 M : los 40 g NaOH op in demiwater en vul aan tot 1 liter.
- Natriumhydroxide-oplossing, 0,01 M : pipetteer 10 ml 1 M NaOH in een 1 liter maatkolf en vul aan met demiwater tot 1 liter.
- Fenolftaleïne-oplossing, 0,1% : los 100 mg fenolftaleïne op in 100 ml 90% alcohol.
- Kaliumchloride-oplossing, 1 M : los 74,56 g KCl op in demiwater en vul aan tot 1 liter.

Werkwijze

- Voeg aan 5 ml van het extract 20 ml demiwater en 1 druppel fenolftaleïne toe.
- Titreer met 0,01 M NaOH totdat de oplossing tenminste 1 minuut rose blijft, met de titratie-apparatuur zoals beschreven is in aanhangsel 9.
- Voer ook een blancobepaling uit en corrigeer voor de blanco.

Berekening

De hoeveelheid uitwisselbaar H^+ wordt als volgt berekend:

$$cH^+ = \frac{V_{NaOH} * M * V_e * 1000}{V_p * m} \quad (\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1})$$

waarbij:

cH^+ = uitwisselbaar H^+ in $\text{meq} \cdot \text{kg}^{-1}$

V_{NaOH} = getitreerde hoeveelheid 0,01 M NaOH (ml)

M = molariteit 0,01 M NaOH

V_e = volume extractievloeistof

V_p = gepipetteerde volume voor de titratie

Opmerkingen:

- Als vooraf bekend is dat in de bodemoplossing van de grond veel zouten aanwezig zijn, moeten de grondmonsters eerst uitgewassen worden met 60% alcohol totdat ze chloride-vrij zijn. Anders worden zouten, aanwezig in het bodemvocht, geanalyseerd als zijnde uitwisselbare basen.

AANHANGSEL 9

Meting van uitwisselbaar H^+ met behulp van automatische titratie-apparatuur.

De gebruikte apparatuur is van Radiometer Copenhagen en omvat een PHM 62 standard pH meter, een TTT 60 titrator en een ABU 13 autoburette. Voor bediening van de apparatuur wordt verwezen naar de desbetreffende gebruikershandleidingen.

Het equivalentiepunt van de titratie wordt vastgesteld door enkele proeftitraties uit te voeren. Bepaling van het equivalentiepunt is voor elk extractiemiddel apart uitgevoerd omdat door de aard en concentratie van het extractiemiddel de potentiaalsprong een ander verloop kan hebben. De apparatuur is vervolgens ingesteld op een bepaalde snelheid van toediening van 0,01 M NaOH die afneemt rond de verwachte potentiaalsprong.

