

# **Metodbeskrivningar av provberedning och markkemiska analyser inom Markinventeringen**

Erik Karlton  
Cecilia Bandh  
Mina Spångberg  
Jan Fiedler  
Margareta Sundgren  
Torbjörn Nilsson

Institutionen för mark och miljö  
Sveriges lantbruksuniversitet

Version: Oktober 2022

# Innehåll

Innehåll .....	2
1 Inledning .....	4
2 Provberedning.....	5
2.1 Provuppackning och registrering.....	5
2.2 DNA-prover.....	6
2.2.1 Frystorkning.....	6
2.2.2 Homogenisering.....	6
2.2.3 Invägning.....	6
2.3 Färgbestämning på färskt prov .....	7
2.4 Torkning av prov .....	7
2.5 Temperaturkontroll av torkrum .....	7
2.6 Provpäckning och arkivering inför provberedning .....	7
2.7 Rotplockning och malning av humusprov .....	8
2.7.1 Rotplockning.....	8
2.7.2 Malning.....	8
2.8 Vågrutin av analysvåg .....	8
2.9 Invägning av provberett humusprov .....	9
2.10 Siktning och vägning av mineraljordsprov .....	9
2.10.1 Siktning .....	9
2.10.2 Vägning .....	10
2.11 Färgbestämning på torr mineraljord .....	10
2.12 Rengöring och hantering av provpåsar i tyg .....	10
2.13 Paketering och posthantering av Markinventeringens provpåsar .....	10
3 pH .....	11
3.1 Bakgrund .....	11
3.2 Definition av pH .....	11
3.3 pH-mätning i ett jordprov.....	11
3.4 Faktorer som påverkar pH-mätningen.....	12
3.4.1 Jonstyrka.....	12
3.4.2 Jord:vätske förhållande .....	12
3.4.3 Koldioxidens partialtryck .....	12
3.4.4 Suspensionseffekten .....	12
3.4.5 Elektrodcondition och kalibrering .....	13

3.5	pH-mätning - metodbeskrivning.....	13
3.5.1	Material .....	13
3.5.2	Reagenser.....	13
3.5.3	Invägning av prov för pH-analys .....	13
3.5.4	Mätprocedur.....	14
4	Utbytbara baskatjoner, CEC och titrerbar aciditet.....	15
4.1	Allmänt .....	15
4.2	Katjonbyteskapacitet (CEC) – definition .....	15
4.3	Baskatjoner och basmättnadsgrad – definition.....	15
4.4	Titrerbar aciditet – definition.....	15
4.5	Extraktion och mätning av aciditet och baskatjoner.....	16
4.6	Faktorer som påverkar analysen .....	16
4.7	Extraktion av baskatjoner - metodbeskrivning.....	16
4.7.1	Material .....	16
4.7.2	Reagenser.....	17
4.7.3	Extraktions- och mätprocedur.....	17
4.8	Aciditetstitrering – metodbeskrivning .....	17
4.8.1	Potentiometrisk titrering .....	17
4.8.2	Mätprocedur.....	17
5	Utbytbart aluminium.....	18
5.1	Bakgrund .....	18
5.2	Utbytbart Al – metodbeskrivning.....	18
5.2.1	Material .....	18
5.2.2	Reagenser.....	18
5.2.3	Utrustning.....	18
5.2.4	Extraktions- och mätprocedur .....	19
6	Totalhalt av kol (C) och kväve (N).....	20
6.1	C och N – det organiska materialets nyckelkomponenter .....	20
6.2	C och N analyser - metodbeskrivning .....	20
6.2.1	CN-analysatorn .....	20
6.2.2	Mätprocedur.....	20
7	Långtidsarkivering av proven .....	21

# 1 Inledning

”Markinventeringen utgör en del av Naturvårdsverkets nationella miljöövervakningsprogram. Inventeringen startades 1983 i samverkan med Riksskogstaxeringen och har sedan dess följt miljötillståndet i Sveriges skogsmark och andra naturmarker. Varje år utförs inventering och provtagning på ca 2000 permanenta provytor. Proverna används för analys av markens kemiska egenskaper och för bestämning av svampsamhällets artsammansättning med hjälp av DNA-metoder. Inventeringen resulterar i data som används inom Sveriges klimatrapporering till FN och EU, inom den nationella miljömålsuppföljningen, inom forskning samt som information till samhället.”

Hur markprovtagningen går till inom Markinventeringen beskrivs utförligt i avsnittet Jordmånsbeskrivning och markprovtagning i den Fältinstruktion som markinventerarna inom Riksskogstaxeringen och Markinventeringen använder vid fältarbetet. 2022 års Fältinstruktion finns på denna länk: [RIS fältinstruktion 2022 \(slu.se\)](https://www.slu.se/ris/faltinstruktion-2022)

I denna rapport redovisas de metoder som år 2022 används vid institutionen för mark och miljölaboratorium, SLU vid provberedning och kemiska analyser på proverna från Markinventeringen.



## 2.2 DNA-prover

För att bestämma svampsamhällets artsammansättning tas, på ett mindre antal provytor, en liten mängd provmaterial från humuslagret för DNA-analys. Provet förs ner i ett provrör (DNA Falconrör, 50 ml), som sedan stoppas ned i den provpåse som det tagna och tillhörande markinventeringsprovet ligger i.

I jordprovtagningen tilldelas DNA-provet samma LIMS-nummer som det tillhörande markinventeringsprovet fick när det registrerades. Provrören med DNA-proverna (Falcon-rören) läggs i en märkt (år, projekt och LIMS-nr) påse och förvaras i frysrum (ca-19,5°) i väntan på frystorkning.

### 2.2.1 Frystorkning

#### Utrustning:

- Frystork Dry Anne
- DNA Falconrör 50 ml
- Provrörställ för 50 ml rör (anpassat för frystorken)
- Förvaringsboxar för de frystorkade proverna (anpassat för 50 ml rör)

De förfrysade proven placeras i provrörställ och placeras i frystorkens torkkammare. Innan vakuumpumpen startas eller slås av skall man följa den särskilda instruktion som finns för frystorken.

### 2.2.2 Homogenisering

#### Utrustning:

- Precellys Evolution Homogenizer ("R2D2")
- Precellys Lysing kit rör (15 ml) (Dry hard tissue grinding CK68)
- Provsked
- Kleenex

När frystorkningen är klar tar man de frystorkade proverna, i 50 ml Falcon-rör, och försöker krossa och blanda om i provet, innan materialet förs över i Precellys Lysing kit rör, 15 ml, (förmärkta med provnummer) som är anpassade för homogenisatorn.

2/3 av röret fylls upp med material och röret placeras därefter i Homogenizer ("R2D2") och provet körs i 30 sekunder på 4500 rpm. Ytterligare provmaterial fylls på i röret, upp till 2/3, och körs under 30 sekunder på 4500 rpm. Röret fylls på med material en tredje gång och körs 2x30 sekunder (totalt 4x30 sek).

Varje gång provmaterial fylls på, rörs det om ordentligt och provskeden torkas av noga innan nästa prov ska beredas. Efter varje avslut torkas och borstas apparaten av med hjälp av pensel och fuktig trasa.

### 2.2.3 Invägning

#### Utrustning:

- Våg, Sartorius BP 211 D
- DNA-rör 2 ml (MN Bead Tubes Type A) (förmärkta med provnummer)
- Provsked
- Kleenex
- Provrörställ för 2ml rör

Innan invägning kontrolleras vågen med hjälp av viktsats tillhörande vågen..

DNA-röret 2 ml (MN Bead Tubes Type A), förmärkt med provnummer, ställs på vågen och tareras. Ta fram det prov som ska vägas in och fyll upp till den förbestämda vikt som avser provet;

- H30-prov: 50 mg
- Blandjord: 200 mg

- H10-prov: 500 mg

Resultatet noteras i provlistan (pappersformat) avsedd för projektet. Innan provröret (2 ml) fylls på, rörs det om i provmaterialet (i 15 ml-röret) och den sked som används torkas noga av mellan varje prov. När samtliga prover är invägda, samlas rören ihop i nummerordning och läggs i påsar med blixtlås, 25 prov i vardera. Påsarna märks med provnummer, och proven skickas därefter iväg till ett annat laboratorium för DNA-extraktion. Efter DNA-extraktionen skickas proven till ytterligare ett laboratorium för DNA-analys.

## 2.3 Färgbestämning på färskt prov

### Utrustning:

- Munsell färgkartor (Munsell soil colour chart, Gretagmacbeth, New Windsor, NY)

Färgbestämning utförs på inkommet fuktigt mineralprov. Prov som inte hinner färgbestämmas på ankomstdagen förvaras i kylrum till nästa arbetsdag.

En liten mängd av jordprovet tas ut och provets färg jämförs med färgkartorna i bra belysning (i dragskåp). Resultatet antecknas på baksidan av provetiketten och i LIMS.

Om provet är för torrt så tas en liten mängd provmaterial i en sked. Prover blöts upp med lite avjoniserat vatten. Det upplösta provet jämförs med färgkartorna och resultatet noteras på baksidan av provetiketten och i LIMS.

## 2.4 Torkning av prov

När registrering och färgbestämning är klar, läggs proverna (i tygprovpåsar, med provetikett) i provnummerordning (LIMS) på hyllvagnar i torkrum, där temperaturen är 35-40 °C.

### Utrustning:

- Torkrum som håller en temperatur mellan 30-40 °C.
- Vagnar
- Kartonger
- Temperaturgivare, VWR: Temperaturen avläses och antecknas på en lista varje arbetsdag när torkrummet används

Efter det att de sista jordproven har kommit till provmottagningen för innevarande år, så låter man alla prover torka i minst 3 veckor till.

Inför nästa års markinventeringsprover dammsugs och rentorkas alla provvagnar i torkrummet.

## 2.5 Temperaturkontroll av torkrum

Varje vardagsmorgon kontrolleras temperaturen i torkrummet. Avläst temperatur förs in i loggbok med dagens datum, tid och signatur. Temperaturen i torkrummet ska ligga mellan 34 – 40°C. När torkrummet fylls på med färska prover, stiger temperaturen något och ligger då ofta på ca 36 - 38°C. När alla prover har inkommit och successivt börjar torka, sjunker temperaturen något och ligger då oftast på mellan 34 – 36°C.

Värmefläkten i torkrummet kontrolleras regelbundet. Filtret i avfuktaren, under värmefläkten, byts 1 – 2 gånger per år.

## 2.6 Provpäckning och arkivering inför provberedning

När jordproven är torra packas påsarna ned i arkivkartonger. En provlista för det aktuella inventeringsåret skrivs ut och proverna packas ned i arkivkartonger i den ordning som står på listan. I varje kartong läggs 10 påsar. Kartongerna märks med årtal och LIMS-nummer på proven i kartongen (t.ex. 372100 – 372110). Därefter lagras kartongerna med prover i arkivrum (rumstemperatur) i väntan

på fortsatt provberedning.

## 2.7 Rotplockning och malning av humusprov

### Utrustning för rotplockning och malning:

- Skyddsutrustning: munskydd, hörselskydd, handskar och labbrock
- Jordkvarn: ÅNÖ med 2 mm såll
- Papplåda
- Provpåsar
- Stoftsug
- Gummiklubba
- Vågar: Sartorius Practum 3102-1S

Proverna vägs innan malningen. Vågen tareras först med en tom ren provpåse med en blank etikett och ett buntband. Provvikten registreras i LIMS.

### 2.7.1 Rotplockning

Stoftsug och skyddsutrustning används.

Humusprovet hålls upp i en vid papplåda med hög kant. Vid behov slår man sönder provet innan det hålls upp i papplådan. En gummiklubba används då för att slå på den förslutna tygpåsen. Detta underlättar malningen senare.

Rötter plockas bort ur provet och läggs i en aluminiumform. Som rötter räknas de förvedade rötter som är större än 2 mm och inte går igenom en 2 mm-sikt. Rötterna vägs och läggs i papperspåsar. Vikt, provnummer (LIMS) noteras på påsen.

### 2.7.2 Malning

Den kvarn som används vid malning av prov, görs ren med dammsugare tryckluft inför varje nytt prov. En borste eller syl används om småsten eller liknande fastnat i sållet.

Papperspåsar för de olika delproven märks upp med etikett (provtagningsår, provnummer, horisont, samt fraktion; > 2 mm eller < 2 mm). Vid malningen delas provet upp i påsar för grovmaterial (> 2 mm) resp. finmaterial (< 2 mm).

Innan provet mals, så plockas stenar bort från provet i papplådan. Resterande prov mals i jordkvarn (2 mm sikt). Om det mot förmodan sker ett spill under malningen så noteras detta i kommentarsfältet i LIMS. En normal förlust under malningen antas vara < 6 gram.

När allt provmaterial har gått igenom sållet tas papperspåsarerna med finmaterial (< 2 mm) och grovmaterial (>2 mm) ur kvarnen. Papperspåsarerna från samma ursprungsprov sätts ihop och kanterna på påsarerna vikts ner för att undvika kontaminering.

## 2.8 Vågrutin av analysvåg

Kontroll av analysvåg görs vid ett tillfälle varje dag, innan första invägningssomgången.

### Utrustning:

- Våg: Sartorius Practum 3102-1S
- Tillhörande vågbok
- Viktsats: F1 1g-100g med tillhörande 1kg vikt: F1

### Utförande:

Vågens libell kontrolleras; bubblan ska ligga centrerat i cirkeln då vågen är stabil.

Därefter torkas vågen av med en klinexduk. Om vågen är mycket dammig eller smutsig av provrester kan man behöva blåsa av vågen försiktigt med lufttryck, och därefter torkas vågen av med en fuktig trasa. Ibland torkas vågbrickan av med lite alkohol på en klinexduk.

Vågen kontrolleras med hjälp av viktsatsen F1; 1000g, 100g, 20g, 5g, och 1g. De uppmätta vikterna



skrivs in i loggboken som tillhör vågen. Vid hanteringen av vikterna används bomullshandskar, för att undvika att fingeravtryck kan påverka viktmassan.

## 2.9 Invägning av provberett humusprov

### Utrustning:

- Våg: Sartorius Practum 3102-1S
- Provsked
- Provslev
- Torkduk
- Dragskåp
- Provburkar av plast, 200 ml. Märkta (etiketter) med provets LIMS-nummer.

Innan vägning torkas vågbrickan av med torkduk och vågen tareras med en tom provpåse (papper). Provpåsarna med finfraktion och grovfraktion vägs var för sig och viktresultaten registreras i LIMS.

Innan en del av finmaterialet (< 2 mm) förs över med en provslev ner i en provburk (200 ml) av plast, så tareras vågen med den tomma provburken. Provburken fylls med minst 32 gram provmaterial. Om provburken är full, men det blir mindre än 32 gram provmaterial så kan 1-2 extra provburkar användas för att uppnå minst 32 gram provmaterial. Detta för att provmaterialet skall räcka till samtliga analyser och eventuella omkörningar. Provsleven torkas med torkduk mellan varje prov.

I de fall det inte finns finmaterial så att det räcker för att vikten i provburken skall överstiga 30 gram, noteras vikten på burkens lock + 'litet prov'. Detta görs så att en analysprioritering kan göras på labbet då materialet inte räcker till samtliga analyser. Vikterna för dessa prover registreras in i en separat Excel-fil.

När samtliga provburkar är fyllda så försluts provpåsarna med häftklammer och läggs tillbaka i sin arkivkartong. Provburkarna ställs i en plastback uppmärkt med markinventeringsår och LIMS-nummer.

## 2.10 Siktning och vägning av mineraljordsprov

### Utrustning:

- Skyddsutrustning: munskydd, hörselskydd, handskar och labbrock
- Siktar: (2 mm), Retsch
- Siktapparat: Retsch AS 200 controll
- Skopa
- Dragskåp
- Provpåsar
- Papperspåsar för grovmaterial (> 2 mm), samt finmaterial (< 2 mm)
- Våg: Sartorius Practum 3102-1S
- Tryckluft

### 2.10.1 Siktning

Proverna i tygpåsarna vägs innan de siktas. Vågen tareras med en tom ren tygprovpåse med en blank etikett och ett buntband. Vikten registreras i LIMS.

Mellan varje prov rengörs sikt, siktapparat och redskap med borste, torkduk och tryckluft. Eventuella småstenar som sitter fast i sikten tas bort med syl eller spatel.

Provet från tygprovpåsen hålls upp i sikten på siktapparaten. Innan provet siktas, kan det behöva krossas med hjälp av en mortel, om provet mestadels består av exempelvis lera. Tiden för siktningen kan variera mellan 1-6 minuter beroende på hur lätt provmaterialet går igenom sikten.

När siktningen är klar förs grovfraktionen, med hjälp av rengjord skopa, ner i avsedd papperspåse (märkt > 2 mm). På samma sätt förs finfraktionen ner i papperspåse märkt med < 2 mm. Påsarna skall

även vara märkta med år, LIMS-nummer, horisont. Papperspåsarna (< 2 mm och > 2 mm) från samma ursprungsprov sätts ihop och ovankanterna på påsarna viks ner så att inget damm eller annat förorenar provmaterial.

Om det mot förmodan sker ett spill under siktningen så noteras detta i kommentarsfältet i LIMS. En normal förlust under siktningen antas vara < 6 gram.

### **2.10.2 Vägning**

Innan vägning torkas vågbrickan av med torkduk och vågen tareras med en tom provpåse (papper). Provpåsarna med finfraktion och grovfraktion vägs var för sig och viktresultaten registreras i LIMS

En del av finfraktionsmaterialet förs över till en provburk (100 ml) i plast. Detta görs med en rengjord provslev. Provburken ska vara märkt med LIMS-nummer, horisont och provtagningsår.

Innan en del av finmaterialet (< 2 mm) förs över med en rengjord provslev ner i en provburk (100 ml) av plast, så tareras vågen med den tomma provburken. Provburken fylls med minst 60 gram provmaterial.

I de fall det inte finns finmaterial så att det räcker för att vikten i provburken skall överstiga 60 gram, noteras vikten på burkens lock + 'litet prov'. Detta görs så att en analysprioritering kan göras på labbet då materialet inte räcker till samtliga analyser. Vikterna för dessa prover registreras in i en separat Excel-fil.

När samtliga provburkar är fyllda så försluts provpåsarna med häftklammer och läggs tillbaka i sin arkivkartong. Provburkarna ställs i en plastback uppmärkt med markinventeringsår och LIMS-nummer.

## **2.11 Färgbestämning på torr mineraljord**

### **Utrustning:**

- Munsell färgkartor (Munsell soil colour chart, Gretagmacbeth, New Windsor, NY)
- Provsked
- Vitt papper
- Klinex duk

Färgbestämningen utförs i bra belysning, exempelvis dragskåp.

Färgkartorna läggs på varsitt vitt papper (det vita papperet underlättar färgbestämningen). En liten mängd provmaterial (< 2 mm) tas upp ur provburken med en ren sked. Färgen bestäms med färgkartorna och färgkoden registreras i LIMS.

Det använda provet slängs och skeden rengörs med rent papper, ex klinex-duk efter varje prov. Färgkartorna torkas eller borstas av och läggs tillbaks i pärm.

## **2.12 Rengöring och hantering av provpåsar i tyg**

Tygpåsarna tvättas två gånger. Första gången med avigsidan ut och andra gången med avigsidan in. Max 50 st. påsar i varje tvättomgång.

Temperatur: 40°C, i 2 timmar och 31 minuter. Torktumlas i 120 minuter efter tvätt.

Efter torktumling sorteras provpåsarna efter storlek; stora resp. små. Påsarna förvaras i skåp i väntan på att skickas till Markinventeringen i Umeå, där de sedan skickas ut till provtagarna i fält.

## **2.13 Paketering och posthantering av Markinventeringens provpåsar**

Var 14:e dag skickas de tvättade provpåsarna till Markinventeringen SLU i Umeå. Påsarna packas ner i en arkivkartong, 100 stycken i varje (50 stora påsar och 50 små påsar). Kartongen försluts med packtejp och en fraktsedel fästs på kartongens övre sida.

# 3 pH

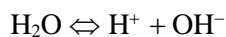
---

## 3.1 Bakgrund

Markens pH ger en god indikation på det kemiska tillståndet i marken. Generellt uttryckt är pH i marken ett intensitetsmått på markens aciditet. Det går inte att utifrån pH bestämma markens totala aciditet eftersom pH bara ger ett mått på koncentrationen av vätejoner ( $H^+$ ) i lösningen. De vätejoner som sitter bundna på markens partiklar "ingår" inte i pH-värdet. Många processer påverkar pH i marken t.ex. nedbrytning organiskt material, vittring av primära mineral, katjonutbyte eller olika mikroorganismers aktivitet. Har man tillgång till pH-värdet kan man dra vissa generella slutsatser om tillståndet i marken. I mineraljord indikerar t.ex.  $pH < 4.0$  att svavelsyra ( $H_2SO_4$ ) bildas vid oxidation av sulfider och om  $pH < 5.5$  är andelen utbytbar aluminium (Al) hög på utbyteskomplexen. Ett pH i intervallet 7.8 - 8.8 tyder på närvaro av kalciumkarbonat ( $CaCO_3$ ) i marken. De flesta svenska jordar är svagt sura ( $pH < 7$ ) på grund av påverkan av kolsyra ( $H_2CO_3$ ), organiska syror och utlakning av vittringsprodukter.

## 3.2 Definition av pH

Begreppet pH grundar sig på vattnets naturliga dissociering i vätejoner ( $H^+$ ) och hydroxidjoner ( $OH^-$ ):



pH-skalan definieras med utgångspunkt i vattnets jonprodukt ( $K_w$ ) där klammrarna  $\{ \}$  betyder ämnets aktivitet uttryckt i mol per liter:

$$\{OH^-\}\{H^+\} = 10^{-14.00}$$

I absolut rent vatten är  $\{H^+\} = \{OH^-\}$  och aktiviteten för  $H^+$  blir  $10^{-7.00}$ . Ett så litet tal är opraktiskt att hantera och för att förenkla har man infört pH-begreppet där p står för -log och H för vätejonaktiviteten. Negativa logaritmen för  $10^{-7.00}$  är 7. Rent vatten vid 23°C har därför pH-värdet 7. Är  $pH < 7$  är aktiviteten av  $H^+$  högre än aktiviteten i rent vatten och lösningen är sur. Är  $pH > 7$  är lösningen basisk. Temperaturen påverkar pH-värdet i lösningen. I rent vatten är pH 6.0 vid 100°C, men 7.5 vid 0°C. Därför är det viktigt att man tar hänsyn till temperaturen när man mäter pH och att man temperaturjusterar sin pH-meter.

## 3.3 pH-mätning i ett jordprov

Vid mätning av pH i ett jordprov skakas det i vatten eller i en saltlösning. Då får man en suspension som består av markens fasta fas och en vätskefas som innehåller lösta ämnen som finns i jordprovet. När den fasta fasen separerat från lösningen, antingen genom sedimentation eller centrifugering, mäter man pH i lösningen. Det pH-värde man avläser på pH-metern regleras av markens syra-bas status, genom att de buffertsystem som finns i marken antingen kommer att tillföra eller konsumera  $H^+$  i lösningen. Vissa buffertssystem är inte tillräckligt snabba för att direkt kunna påverka pH-värdet i lösningen. Därför brukar man låta provet komma i "jämvikt" med lösningen genom att vänta, t.ex. över natten innan man mäter pH. Vittring av primära mineral bidrar till neutralisationen av  $H^+$  i marken men den processen är så långsam att den inte märkbart påverkar en pH-mätning.

Buffertsystemen i marken bidrar till att mätningen av pH blir stabil. Mätning av pH i rent vatten är däremot mycket svårt eftersom den totala koncentrationen av  $H^+$  blir mycket låg. Detta problem kan man också stöta på vid mätning av pH i svagt buffrade jordprov, t.ex. jordprov från C-horisonten i sandjordar eller grova moräner. Mätningen blir svår eftersom

pH värdet "driver" och det tar lång tid för pH att bli stabilt.

### 3.4 Faktorer som påverkar pH-mätningen

Jordprovets pH-värde kan komma att påverkas av olika externa faktorer som;

- (1) lösningens jonstyrka (saltkoncentration)
- (2) förhållandet mellan provmängd och lösning
- (3) partialtrycket (koncentrationen) av koldioxid ( $\text{CO}_2$ ) i den luft som står i jämvikt med jordsuspensionen
- (4) mängden jordprov i relation till lösningsmängden
- (5) suspensionseffekten
- (6) felaktig kalibrering eller dåligt fungerande utrustning.

#### 3.4.1 Jonstyrka

När man mäter pH i ett jordprov som blandats med en saltlösning, t.ex. 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ , kommer  $\text{Ca}^{2+}$  jonerna att tränga ut  $\text{H}^+$  och  $\text{Al}^{3+}$  från utbyteskomplexen. Detta bidrar på sura jordar till att sänka lösningens pH-värde. Mätningen av pH blir som regel stabilare i en saltlösning.

#### 3.4.2 Jord:vätske förhållande

Kvoten mellan mängden jordprov och den tillsatta mängden vätska kan påverka pH. Tillsätter man mycket vätska späder man ut aciditeten i jordprovet och pH-värdet ökar. På väl buffrade jordprov har detta endast marginell betydelse men på svagt buffrade jordar är effekten större. Vid pH-mätningar på prov från mineraljord brukar man som standard ta en viktsdel jordprov till 5 viktsdelar lösning. Prov från organiska horisonter har låg volymdensitet och där kan man behöva använda mer vätska för att få tillräckligt med lösning att mäta i. Organiskt material har i regel en mycket hög buffertkapacitet och en ökad mängd vätska har inte så stor betydelse för pH-mätningen.

#### 3.4.3 Koldioxidens partialtryck

$\text{CO}_2$  löser sig i vatten och bildar kolsyra ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Eftersom kolsyran kan dissociera (avge  $\text{H}^+$ ) kommer det att påverka pH-värdet i en lösning som står i jämvikt med koncentrationen av  $\text{CO}_2$  i atmosfären. Rent vatten som står i jämvikt med atmosfärens  $\text{CO}_2$ -halt kommer att få ett pH-värde i närheten av 5.7. I marken är  $\text{CO}_2$ -halten i regel betydligt högre än i atmosfären. Om  $\text{CO}_2$ -halten i markluften är 10 gånger högre än i atmosfären, vilket kan anses vara ett normalt värde för skogsjordar med måttlig nedbrytning av organiskt material, kommer pH istället att ligga i närheten av 5.2. När ett jordprov skakas med en vattenlösning kommer det i jämvikt med atmosfärens halt av  $\text{CO}_2$ . Eftersom ett jordprov har en förhållandevis hög buffringsförmåga jämfört med de små mängder  $\text{CO}_2$  som kan lösa sig i vattnet saknar detta ofta betydelse vid mätningar av pH i jordprov. Ett undantag är jordprov med höga pH-värden där relativt stora mängder  $\text{CO}_2$  kan lösa sig och påverka pH-mätningen.

#### 3.4.4 Suspensionseffekten

Mäter man pH i en suspension som inte sedimenterat blir pH-värdet oftast lägre än när man mäter i klar lösning. Detta kallas suspensionseffekten. Orsaken till detta är komplicerad och fortfarande inte fullständigt klarlagd. Detta är mest problematiskt på finkorniga jordar, t.ex. lerjordar, där det kan vara svårt att få suspensionen att sedimentera. Tvingas man mäta i en suspension som inte sedimenterat bör man göra en anteckning om detta i noteringsmenyn i labbregistreringsprogrammet.

### 3.4.5 Elektrodcondition och kalibrering

De flesta pH-mätningar idag görs med en potentiometrisk metod där pH mäts med hjälp av en kombinationselektrod bestående av en standardelektrod (Ag-AgCl) och en referenselektrod (Hg-Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Kontakten med lösningen man mäter i sker genom ett tunt glasmembran. Kalibreringen av pH-metern sker genom att pH-metern justeras mot två lösningar med känt pH - vanligen pH 7.00 och pH 4.00. En väl fungerande och korrekt kalibrerad pH meter är naturligtvis en förutsättning för korrekta resultat.

- För elektroder med mättad KCl-elektrolyt: Kontrollera att KCl-nivån i elektroden är tillräcklig (0.5-1 cm) - fyll på med finkornigt KCl (p.a.) om det saknas.
- Kontrollera vätskenivån i elektroden - den bör vara 0.5 – 2 cm under påfyllningshålet för elektrolyten. Tillsätt elektrolyt om vätskenivån är för låg.
- Kontrollera att inga luftbubblor finns bland KCl-kristallerna eller i elektrodkulan.
- Använd alltid rumstempererade kalibreringsbuffertar - byt buffert minst en gång i veckan och alltid genast om du misstänker att den är förorenad. Förvara förrådslösningen av buffert mörkt.
- Om elektroden blir "långsam" eller svårkalibrerad bör den rengöras - följ tillverkarens anvisningar.
- Förvara alltid elektroden i buffertlösning pH 4.00 (eller i lösning rekommenderad av tillverkaren) men använd inte förvaringslösningen som buffert när du kalibrerar pH-metern.

## 3.5 pH-mätning - metodbeskrivning

### 3.5.1 Material

- Digital pH- meter utrustad med kombinationselektrod i glas.
- Standardiserade pH buffertar - pH 4.00 och pH 7.00.
- Plastburkar med vidhängande lock, 75 ml, Kemikalia 819101.
- Avjoniserat vatten - högsta tillåtna konduktivitet 1.0 µS cm<sup>-1</sup>.

#### *Analysutrustning inom Markinventeringen*

För närvarande mäter Markinventeringen pH med ett automatiserat mätsystem från Metrohm bestående av en automatisk provväxlare, 855 Robotic Titrosampler. Mätningen styrs från en PC med programmet Tiamo 2.5. Vid pH-mätningen fungerar den automatiska provväxlaren som pH-mätare. Vi använder en kombinerad glaselektrod 6.0257.600 Aquatrode plus med 3M KCl elektrolyt, glass joint diffusionskanal och Pt1000 temperatursensor.

### 3.5.2 Reagenser

1. 0.01M CaCl<sub>2</sub>. Väg in 1.47 g CaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O per liter färdig lösning i en mätkolv. Tillsätt avjoniserat vatten till halva kolvens volym. När allt salt lösts upp - späd till märket med vatten.

### 3.5.3 Invägning av prov för pH-analys

#### Utrustning:

- Snäpplocksburkar (pH-burk) av plast (75 ml)
- Provsked
- Klinex
- Våg

#### Utförande:

Provburkarna märks med LIMS-nummer eller provnummer (beror på vilket provtagningsår).

För mineraljordsprov (Mp5, M10, M20, M65 och H10-prov) vägs  $5,0 \pm 0,05$  g in. För H30- och H50-prov vägs  $2,0 \pm 0,05$  g in. För prov med mycket låg volymvikt ('lätta prov', vanligtvis ljusa torvprov, med låg nedbrytningsgrad) vägs  $1,0 \pm 0,05$  g in. Provburken märks då med 1,0 g.

När det finns prov från 1983-87 ska samma mängd vägas in som vägdes in vid förra pH-bestämningen. Den mängden anges på provblanketten.

Tom pH-burk placeras på vågen och tareras. Provburk med prov som ska vägas in tas fram och med en ren avtorkad sked rörs det om ordentligt i provburken innan provmaterialet förs ner i pH-burken tills önskvärd vikt uppnås. Provsmeden torkas av mellan varje prov. Eventuellt spill på vågen borstas av innan nästa prov vägs in.

Två invägningar per prov utförs, en för pH(H<sub>2</sub>O) och en för pH(CaCl<sub>2</sub>). Två kontrollprover av Markinventeringens referensmaterial (RM) vägs också in (5.0 g).

pH-burkarna sätts därefter i trådbackar inför pH-bestämningen.

### 3.5.4 Mätprocedur

1. Tillsätt 25 ml avjoniserat vatten till ett av de uppvägda proven och 25 ml 0.01 M CaCl<sub>2</sub> till det andra.
2. Skaka provet kraftigt (5 min). Var noga med att hela jordprovet suspenderas i lösningen.
3. Låt provet stå över natten i rumstemperatur - i samma rum där mätningenska göras och där buffertarna förvaras.
4. Skaka provet på morgonen (30 sec).
5. Innan mätningen:
  - kontrollera att elektroden är i god kondition - om den behöver rengöras eller justeras
  - kontrollera att det lilla hålet i övre delen av elektroden inte är övertäckt
6. Skölj elektroden noga med avjoniserat vatten.
7. Kalibrera elektroden. Följ anvisningarna i pH-meterns manual. Efter att kalibreringen är klar - kontrollmät varje buffert 1 gång. Om kontrollmätningen visar en skillnad på mer än  $\pm 0,01$  pH enhet - gör om kalibreringen.
8. Kolla att elektroden sköljts noga med avjoniserat vatten på den automatiska provväxlaren mellan varje mätning! En förorenad buffert kan resultera i felaktiga mätningar.
9. Elektroden sänks ner i den övre delen av lösningen. Läs av pH-värdet med 3 decimalers noggrannhet när mätningen har stabiliserat sig. Mätningen anses stabil när pH inte ändrar sig mer än 0.0014 enheter på 10 s.
10. Skölj elektroden med avjoniserat vatten mellan varje mätning.
11. Kontrollmät pH mot buffert efter ca. 20 pH-mätningar. Om pH för någon av bufferterna skiljer mer än  $\pm 0,01$  enheter - gör en ny kalibrering. Om pH-värdet skiljer mer än  $\pm 0,04$  enheter - gör om kalibreringen och mätningen av alla prov från den senaste kontrollen mot buffert.
12. Inom en mätomgång så skall, innan pH-mätningen av det första provet och efter pH-mätningen av det sista provet, pH även mätas på kontrollproven (Markinventeringens referensmaterial). Resultaten från kontrollproven läggs in i ett kontrollkort.

# 4 Utbytbara baskatjoner, CEC och titrerbar aciditet

---

## 4.1 Allmänt

Utbytbara katjoner är positivt laddade joner som är elektrostarkt bundna till de negativa laddningarna på markpartiklarna. Bindningen är ospecifik, vilken positivt laddad jon som helst kan delta i bindningen och en jon är inte bunden till en viss laddning på partikelytan. De elektrostarkt bundna jonerna är utbytbara och kan byta plats med andra positivt laddade joner. Koncentrationen av olika joner på utbyteskomplexen bestäms av deras koncentration i den omgivande saltlösningen (t.ex. markvattnet). Ökar man koncentrationen av en katjon tränger man ut de andra i lösningen. Den principen används när man ska mäta utbytbara katjoner - man tillsätter en lösning med hög koncentration salt till sitt jordprov och mäter sedan koncentrationen av förträngda joner i lösningen.

## 4.2 Katjonbyteskapacitet (CEC) – definition

Markens förmåga att binda katjoner kallas markens katjonbyteskapacitet och förkortas CEC efter engelskans *Cation Exchange Capacity*. Det är markens koncentration av negativa ytladdningar och kan uttryckas i  $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  där suffixet c står för engelskans *charge* som betyder laddning. Millimol (mmol) uttrycket är detsamma som milliekvivalenter (mekv), dvs. i det här fallet antalet negativa laddningar. CEC kan bestämmas på olika sätt, antingen vid ett bestämt pH (oftast 7.0 eller 8.2) eller vid det pH som marken för tillfället har. Det senare brukar kallas för effektiva katjonutbyteskapaciteten och betecknas  $\text{CEC}_e$ . I analogi med detta är den effektiva basmättnadsgraden ( $V_e$ ) uträknad med  $\text{CEC}_e$  istället för CEC i nedanstående formel. Inom Markinventeringen bestäms CEC som summan av extraherade baskatjoner och den titrerade aciditeten till pH 7.0. Eftersom jordprov som innehåller organiskt material tenderar att ha större negativ laddning vid höga pH-värden är  $\text{CEC}_{\text{pH7}}$  ofta betydligt större än  $\text{CEC}_e$ .

## 4.3 Baskatjoner och basmättnadsgrad – definition

Kalcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), kalium ( $\text{K}^+$ ) och natrium ( $\text{Na}^+$ ) definieras som baskatjoner. När de ingår i en oxid har de förmågan att ta upp  $\text{H}^+$  när oxiden löses upp och lösningen blir då basisk. När de förekommer som fria katjoner i marklösningen har de ingen basverkan. I många fall anger man innehållet av baskatjoner i procent av provets katjonutbyteskapacitet (CEC) som är den totala koncentrationen av negativa laddningar på utbyteskomplexen. Det kallas för basmättnadsgraden (V) och det är, i likhet med pH, ett intensitetsmått eftersom det inte ger någon information om mängden baskatjoner i marken. Basmättnadsgraden (V) räknas ut med följande formel:

$$V(\%) = \frac{\sum [\text{Ca}^{2+}] [\text{Mg}^{2+}] [\text{K}^+] [\text{Na}^+]}{\text{CEC}} 100$$

där koncentrationen av de olika jonerna anges i laddningsekvivalenter - man räknar koncentrationen av laddningar istället för koncentrationen av joner - och tvåvärda katjoner som  $\text{Ca}^{2+}$  och  $\text{Mg}^{2+}$  får en ekvivalentkoncentration som är två gånger högre än deras absoluta koncentration.

## 4.4 Titrerbar aciditet – definition

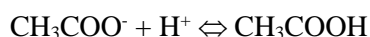
När katjonerna fördrivs från utbyteskomplexen med ett neutralsalt kommer

koncentrationen av  $H^+$  i lösningen att öka, dvs. pH att sjunka. Det beror på olika processer;

- förträngning av utbytbart  $H^+$
- dissociering av organiska syror
- hydrolys av förträngt  $Al^{3+}$  (se avsnitt om Al-extraktion)

Denna mängd aciditet kan kvantitativt bestämmas med en titrering, dvs. i det här fallet tillsatts av en bas med känd koncentration tills man når ett visst pH värde - t.ex. pH 7. Med hjälp av volymen och koncentration hos den tillsatta basen kan man räkna ut aciditeten i provet.

Om man, som Markinventeringen gör, använder en buffrad extraktionslösning kommer inte pH-sänkningen att bli så stor. Däremot leder det till protonering av den organiska syrans anjon;



Dessa vätejoner lagras temporärt som ättiksyra men kommer sedan att frigöras under titreringen till extraktionslösningens ursprungliga pH.

## 4.5 Extraktion och mätning av aciditet och baskatjoner

Baskatjonerna förträngs från ytorna på markpartiklarna med en stark elektrolyt (saltlösning). Katjonen i elektrolyten är vanligen ammonium ( $NH_4^+$ ) eller barium ( $Ba^{2+}$ ) men även andra katjoner förekommer. Olika salter har använts i olika metodbeskrivningar. Inom Markinventeringen används 1N ammoniumacetat ( $NH_4CH_3COO$ ) vid pH 7.00 som extraktionslösning. 1N ammoniumklorid ( $NH_4Cl$ ) och 0.5N bariumklorid ( $BaCl_2 \cdot H_2O$ ) är andra vanliga extraktionslösningar. Mätningen av katjonerna i extrakten kan göras på olika apparatur. Tidigare har K och Na mätts på flamfotometer medan Ca och Mg mätts på atomabsorptionsspektrofotometer (AAS). På senare tid har det blivit vanligare att mäta med induktivt kopplad plasma (ICP) som tillåter mätning av flera ämnen samtidigt. Inom Markinventeringen används nuförtiden endast ICP.

## 4.6 Faktorer som påverkar analysen

Analysen av baskatjoner är främst känslig för föroreningar av de ämnen som man mäter i extraktet. Även om katjonerna ofta förekommer i ganska höga koncentrationer finns det risk för föroreningar eftersom flera av ämnena är vanliga i omgivningen. För att undvika kontamination ska alla kärl och redskap som kommer i kontakt med provlösningarna diskas noggrant och därefter sköljas i avjoniserat vatten av hög kvalitet. Det är också viktigt att det vatten som man späder lösningarna med är av jämn och hög kvalitet. Filterpapperet som används ska vara askfritt och det bör sköljas med extraktionslösningen innan man filtrerar. För att kontrollera att inga föroreningar förekommer används s.k. nolllösningar, extraktionsmedel som behandlats exakt som provlösningarna med det enda undantaget att det inte har varit i kontakt med något jordprov.

## 4.7 Extraktion av baskatjoner - metodbeskrivning

### 4.7.1 Material

- Rena skakflaskor, 250 ml
- Rena pulvertrattar för filtrering
- Askfritt filterpapper, 00K



- Glasbägare, 250 ml
- Glasbägare, 150 ml
- Rör, (till ICP-analys) Sarstedt nr 459
- Plastproppar till rör, VWR 217-5500

#### 4.7.2 Reagenser

1. 1N ammoniumacetat. Lös 77.08 g  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  per liter avjoniserat  $\text{H}_2\text{O}$ . Buffra med  $\text{NH}_3$  eller  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tills  $\text{pH}=7.00$ . För över lösningen till en mätkolv med en volym som motsvarar den färdiga lösningen. Späd till märket med avjoniserat vatten. Endast en liten mängd syra eller bas behöver tillsättas.
2. Standardlösningar för analysen. Standardlösningar blandas alltid i samma bakgrundsmatris som provet har.

#### 4.7.3 Extraktions- och mätprocedur

1. Väg in  $2.00 \pm 0.04$  g humus eller  $15.0 \pm 0.3$  g mineraljord i en 250 ml skakflaska. Tre nolllösningar i varje provomgång.
2. Tillsätt 100 ml 1N  $\text{NH}_4\text{OAc}$  ( $\text{pH}$  7.0).
3. Skaka 1.5h i skakmaskin.
4. Filtrera suspensionslösningen genom pappersfilter ner i en 250 ml glasbägare. Överför ca 12 ml filtrat till ett rör som försluts med plastpropp.
5. Mät med ICP. Späd provet vid behov.

##### *Analysutrustning inom Markinventeringen (MI)*

För närvarande bestämmer Markinventeringen baskatjoner med en induktivt kopplad plasmaemissionsspektrofotometer: Perkin-Elmer Avio 200.

## 4.8 Aciditetstitrering – metodbeskrivning

### 4.8.1 Potentiometrisk titrering

Potentiometrisk titrering sker idag vanligen med någon typ av automatiserad titrator där  $\text{pH}$ -värdet kontinuerligt mäts av titratorn under titreringen. Den minskar succesivt tillsatsen ju närmare den förutbestämda ändpunkten, t.ex.  $\text{pH}$  7.0, man kommer. När  $\text{pH}$  är stabilt vid 7.000 stängs titreringen automatiskt av.

### 4.8.2 Mätprocedur

1. Mät upp 50 ml av ovanstående extraktionslösning i en ren bägare.
2. Kalibrera titratorutrustningens  $\text{pH}$  meter.
3. Titra med färsk 0.1M  $\text{NaOH}$  till  $\text{pH}$  7.000.

##### *Analysutrustning inom Markinventeringen*

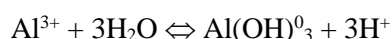
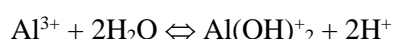
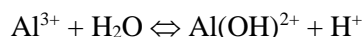
För närvarande titrerar Markinventeringen  $\text{pH}$  med ett automatiserat titreringsystem från Metrohm bestående av en titreringsmodul, 800 Dosino, samt en automatisk provväxlare, 855 Robotic Titrosampler. Mätningen styrs från en PC med programmet Tiamo 2.5. Vid titreringen tillsättes titranten automatiskt med hjälp av titreringsmodulerna. Vi använder en kombinerad glaselektrod 6.0257.600 Aquatrode plus med 3M  $\text{KCl}$  elektrolyt, glass joint diffusionskanal och Pt1000 temperatursensor.

# 5 Utbytbart aluminium

---

## 5.1 Bakgrund

Al sitter bundet till bl.a. utbyteskomplexen i marken. Eftersom utbytbart Al till stor del utgör markens aciditet ger mätningar om vilken mängd utbytbart Al som finns ett bra kvantitetsmått på hur sur marken är. Anledningen till att Al betraktas som sur är dess förmåga att sönderdela vatten, s.k. hydrolys och därvid frigöra  $H^+$  till lösningen. Denna hydrolys sker i flera steg;



Totalt sett kan varje  $Al^{3+}$  jon alltså frigöra 3 vätejoner om pH i marken (eller i en lösning som titreras) stiger.

## 5.2 Utbytbart Al – metodbeskrivning

Utbytbart Al bestäms ofta genom förträngning av de utbytbara jonerna med 1M KCl. Mängden Al kan sedan bestämmas med mätning eller med titrering (tillsatts av bas) till ett visst bestämt pH. Inom Markinventeringen bestäms Al-halten med mätning på ICP. Genom att pH bestäms kan man med hjälp av jämviktskonstanter och Al-koncentrationer räkna ut Al-laddningen i ekvivalenter.

### 5.2.1 Material

- Skakflaskor, 250 ml
- Trattar för filtrering
- Askfritt filterpapper, 00K
- Ställ för trattar
- Plastburkar med vidhängande lock, 75 ml, Kemikalia 819101
- Rör, (till ICP-analys) Sarstedt nr 459
- Plastproppar till rör, VWR 217-5500

### 5.2.2 Reagenser

- 0.125M HCl
- Standardlösningar med 0.20M KCl och 0.1M HCl matris.

### 5.2.3 Utrustning

- Våg: Mettler Toledo AB204-S/FACT
- Blandningskarusell
- Dispenseringsutrustning: Integra DoseIt
- Spädapparat: Hamilton Microlab 500
- pH-titreringsutrustning: Metrohm 855 Robotic Titrosampler, 772 Pump Unit 1.772.0010, 731 Relay Box 1.731.0010.
- pH-elektrod, typ: LL Unitrode Easy Clean med Pt1000 temperatursensor 6.0260.010

#### 5.2.4 Extraktions- och mätprocedur

1. Väg in ca. 1.50-5.00 g lufttorkat humus- eller mineraljordsprov i en skakflaska och registrera vikten på provet.
2. Tillsätt 50 ml 1M KCl.
3. Skaka provet i 2 timmar.
4. Filtrera genom ett OOK filter ner i en 75 ml plastburk.
5. För över 2 ml extrakt till ett 13 ml provrör.
6. Tillsätt 8 ml 0.125 M HCl.
7. Mät på ICP.

*Analysutrustning inom Markinventeringen*

För närvarande bestämmer Markinventeringen Al med en induktivt kopplad plasmaemissions-spektrofotometer, Perkin-Elmer Avio 200.

# 6 Totalhalt av kol (C) och kväve (N)

---

## 6.1 C och N – det organiska materialets nyckelkomponenter

C och N är element som i de flesta jordar huvudsakligen är bundna till det organiska materialet. Både totalkoncentrationerna av och det inbördes förhållandet mellan dessa element; C/N-kvoten, kan användas för att få en uppfattning om vilka egenskaper det organiska materialet har.

## 6.2 C och N analyser - metodbeskrivning

### 6.2.1 CN-analysatorn

Totalhalten av C och N bestäms nuförtiden huvudsakligen med en s.k. elementaranalysator (CN-analysator) genom torr förbränning. Tidigare användes våtuppslutningsmetoder, t.ex. oxidation med kromsyra och uppsamling av CO<sub>2</sub> i NaOH för C-bestämning och den s.k. Kjeldahl metoden för bestämning av N. Vid torrforbränningen används en noggrant invägd mängd väl homogeniserat prov förbränns under tillsatts av O<sub>2</sub>. Under förbränningen oxideras allt C till CO<sub>2</sub>, N till N<sub>2</sub> eller NO<sub>x</sub>. CO<sub>2</sub> detekteras med IR mätceller medan NO<sub>x</sub> reduceras till N<sub>2</sub> och detekteras i en mätcell som mäter termisk konduktivitet. Luftens N<sub>2</sub> stängs ute genom att systemet hela tiden genomströmmas av rent helium (He). Mängden av de olika gaserna som frigörs jämförs med mängden av gaser som frigörs från ett standard prov.

### 6.2.2 Mätprocedur

1. Kalibrera CN-analysatorn med hjälp av nollprov (tomma keramiska skepp) och standardprov.
2. Väg in ca 1 g (beroende på bedömt kolinnehåll) väl homogeniserat prov. Invägd mängd och provpreparering kan skifta mellan olika analysutrustningar.
3. Förbränn provet i CN-analysatorn.

#### *Analysutrustning inom Markinventeringen*

För närvarande bestämmer Markinventeringen totalhalten av C och N med en LECO Trumac CN. En analysvåg är kopplad direkt till mätapparaten för automatisk överföring av provvikter.

## 7 Långtidsarkivering av proven

När alla analyser är gjorda för jordprov från ett inventeringsår, läggs provburkarna i nummerordning (LIMS-nummer) i arkivkartonger. Arkivkartongerna märks med inventeringsår, LIMS-nummer på de burkar som finns i arkivkartongen (ex.: 372100 – 372222), samt ett kartongnummer (1 och uppåt), där kartongnumret är kopplat till LIMS-nummerordningen. Dessa kartonger, samt de arkivkartonger som innehåller prov i pappersprovpåsar (> 2 mm och < 2 mm), från samma inventeringsår, körs ut till institutionen för mark och miljö's jordprovsarkiv i Lövsta, öster om Uppsala. Där placeras arkivkartongerna i nummerordning på arkivhyllor.