

## **Kurzmitteilung** **Bestimmung von Dicyandiamid, Nitrit und Nitrat in** **Bodenextrakten mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie**

K. Vilsmeier

Institut für Pflanzenernährung, TU München-Weihenstephan, 8050 Freising

Eingegangen: 31.10.1983

Angenommen: 12.12.1983

---

### **Zusammenfassung – Summary**

Es wird eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Dicyandiamid, Nitrit und Nitrat in Bodenextrakten und Perkulationswassern mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie beschrieben. Die Extraktion erfolgt mit Wasser oder  $\text{CaCl}_2$ , die Trennung auf einer RP-C18 Säule mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat und Natriumdihydrogenphosphat und die Detektion bei 220 nm. Die Nachweisgrenze beträgt 0.1 mg N/l.

### **Determination of dicyandiamide, nitrite and nitrate in soil extracts by high pressure liquid chromatography**

A method for simultaneous determination of dicyandiamide, nitrite and nitrate in soil extracts and percolation water by means of HPLC has been developed. Extraction is done with water or  $\text{CaCl}_2$ , followed by separation on a RP-C18 column with tetrabutylammonium hydrogen sulfate and sodium dihydrogen phosphate as mobile phase UV-absorbance is measured at 220 nm. Detection limit is 0.1 mg N/l.

---

### **Einleitung**

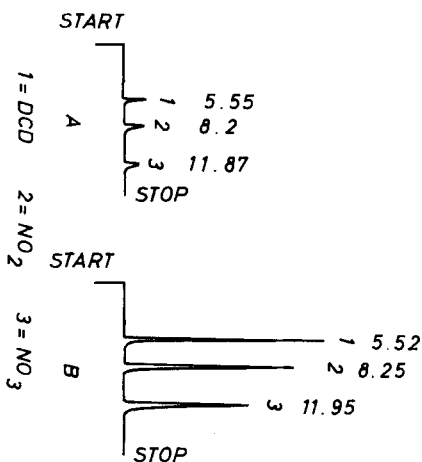
Dicyandiamid (DCD) ist ein wirksamer Nitrifikationshemmstoff (*Amberger und Vilsmeier, 1979, Amberger und Gutser, 1978, Amberger, 1981, Gutser, 1981, Vilsmeier, 1981*). Im Rahmen von Forschungsarbeiten zur nitrifikationshemmenden Wirkung von Dicyandiamid ist vielfach die gleichzeitige Bestimmung von Dicyandiamid, Nitrit und Nitrat in Bodenextrakten und Perkulationswassern erforderlich. Abgesehen von gewissen analytischen Problemen sind getrennte Bestimmungen relativ arbeitsaufwendig.

### **Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Dicyandiamid, Nitrit und Nitrat in Bodenextrakten**

Ausgehend von den Arbeiten von *Iskandarani und Pietrzyk (1982 a und b)*, sowie *Buytenhuys (1981)* zur Bestimmung von Nitrat und Nitrit mittel Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) haben wir festgestellt, daß auch Dicyandiamid unter ähnlichen Trennbedingungen in einem einzigen Arbeitsgang erfaßt werden kann. Wir haben diese Methode im folgenden so abgeändert, daß alle drei Substanzen in einem Analysengang bestimmt werden können, nämlich:

Bodenextrakt:	Verhältnis Boden:Wasser (bzw. 0.01 m CaCl <sub>2</sub> ) = 1 : 2 (bei Bedarf auch weiter), 1 h schütteln, filtrieren (S + S 602 e h 1/2)
Perkolationswasser:	filtrieren (S + S 602 e h 1/2)
Von diesen Lösungen werden ca. 1 ml in kleine Glasflaschen des Probengebers gegeben, davon 20 µl automatisch eingespritzt, mit 0.7 ml/min eluiert und bei 220 nm gemessen.	
<b>Meßgeräte und Lösungen:</b>	
UV-Detektor:	Uvicon 720 LC (Kontron) 220 nm
Probengeber:	Sampler MSI 660 (Kontron) mit 20 µl Probenschleife 60 Proben/Teller
Säule:	RP-C18 Spheri-5D 5 µm, Kartuschen 220 x 2.1 mm Innendurchmesser (I.D.) mit Vorsäulenkartuschen 30 x 2.1 mm I.D.
Elutionsmittel:	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat 1 m molar und NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O 25 m molar in bidest H <sub>2</sub> O mit NaOH auf pH 6.7 eingestellt
Fluß:	0.7 ml/min
Auswertung:	Integrator Shimadzu C-R 1B

Abbildung 1 zeigt ein Standardchromatogramm.



**Abbildung 1:** Standardchromatogramm für Dicyandiamid, Nitrit und Nitrat

A: je 0.1 mg N/l

B: je 1.0 mg N/l

Verstärkung 5

**Figure 1:** Standard chromatogram for dicyandiamide, nitrite and nitrate

A: 0.1 mg N/l each

B: 1.0 mg N/l each

attenuation 5

Die Bestimmung kann unter diesen Bedingungen im Bereich von 0.1–20 mg N/l durchgeführt werden.

Ein Vergleich verschiedener DCD-, NO<sub>2</sub>- und NO<sub>3</sub>-Mengen in Lösungen von unterschiedlicher Konzentration zeigt geringe Abweichungen zwischen 0.2 und 10 % (Tab. 1).

**Tabelle 1:** Analysenwerte für verschiedene Dicyandiamid-, Nitrit- und Nitratmengen in Lösungen  
**Table 1:** Recovery of different amounts of dicyandiamide, nitrite and nitrate in solution

	vorgelegt mg N/l	gefunden mg N/l	Differenz %
DCD	0.1	0.11	10
NO <sub>2</sub>	0.1	0.09	10
NO <sub>3</sub>	0.1	0.11	10
DCD	1	1.02	2
NO <sub>2</sub>	0.1	0.09	10
NO <sub>3</sub>	1	1.06	6
DCD	5	4.99	0.2
NO <sub>2</sub>	1	0.91	9
NO <sub>3</sub>	10	9.89	1.1

Tabelle 2 zeigt eine kleine Auswahl verschiedener Proben, die zur Überprüfung sowohl spektralphotometrisch als auch durch HPLC bestimmt wurden; die Unterschiede sind sehr gering. Zur Probenvorbereitung war teilweise nur eine Verdünnung notwendig.

**Tabelle 2:** Vergleich der Bestimmung von Dicyandiamid, Nitrit und Nitrat in Proben verschiedener Herkunft mit HPLC und spektralphotometrisch

**Table 2:** Comparison of HPLC-determination of dicyandiamide, nitrite and nitrate with photometrical methods in samples of differing origin

Probe	DCD	HPLC		spektralphotometrisch*		
		NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> mg N/l	DCD	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>
Lysimeterwasser	0	0.3	37.5	0	0.3	36.9
	0.32	0.1	26.2	0.3	0.1	26.5
Bodenextrakt (Mineraldüngung)	0	1.2	25.6	0	1.1	25.4
	1.25	0.4	7.2	1.3	0.4	7.3
Bodenextrakt (Gülldüngung)	0	0.9	19.7	0	0.9	18.9
	0.82	0.2	5.6	0.7	0.2	5.9

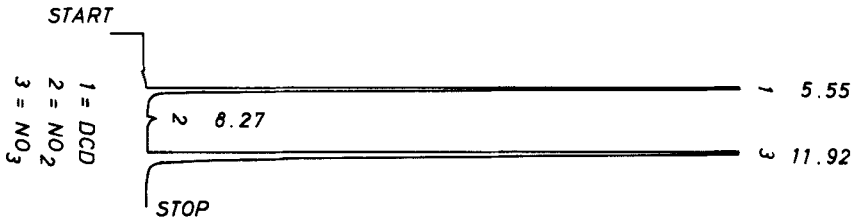
\*spektralphotometrische Methoden

DCD: mit 1-Naphtol und Diacetyl bei 540 nm (Vilsmeier 1979 und 1982)

NO<sub>2</sub>: mit Sulfanilamid und N-(1-Naphtol)-äthylendiamin bei 546 nm (Anonym 1975)

NO<sub>3</sub>: UV-Messung bei 210 nm

Abbildung 2 stellt ein typisches Chromatogramm eines Bodenextraktes nach Güllédüngung dar; störende Interferenzen traten dabei nicht auf.



**Abbildung 2:** Chromatogramm eines Bodenextraktes nach Güllédüngung (ca. 150 m<sup>3</sup>/ha + 30 kg DCD)

**Figure 2:** Chromatogram of a soil extract after slurry application (about 150 m<sup>3</sup>/ha + 30 kg DCD)

Die aufgezeigten Analysenbedingungen haben sich gut bewährt und erlauben einen Durchsatz von ca. 45 Proben mit Parallelen in 24 Stunden. Durch Verwendung eines Säulenmaterials mit 10 µm Korngröße und einem auf 2.5 ml/min erhöhten Fluß kann die Laufzeit auf ca. 4–5 min verkürzt und der Probendurchsatz auf 120 mit Parallelen gesteigert werden.

#### Danksagung

Frau Dr. I. Bachner, Fa. Kontron, Eching, danken wir für die gewährte Unterstützung.

#### Literatur

- Amberger, A. (1981): Dicyandiamid („Didin“) als Nitrifikationshemmstoff. Bayer.Landw. Jb. **58**, 845–853.
- Amberger, A. und Gutser, R. (1978): Umsatz und Wirkung von Harnstoff-Dicyandiamid-sowie Ammonsulfat-Dicyandiamid-Produkten zu Weidelgras und Reis. Z. Pflanzenern. und Bodenkde. **141**, 553–566.
- Amberger, A. und Vilsmeier, K. (1979): Hemmung der Nitrifikation des Güllestickstoffs durch Dicyandiamid. Z. Acker- u. Pflanzenbau **148**, 239–246.
- Anonym (1975): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung. Verlag Chemie Weinheim, 3. Auflage.
- Buytenhuys, F.A. (1981): Ion chromatography of inorganic and organic ionic species using refractive index detection. J. of Chromatography **218**, 57–64.
- Gutser, R. (1981): Gefäß- und Feldversuche zur N-Wirkung von Gülle mit Dicyandiamid („Didin“). Bayer.Landw. Jb. **58**, 872–879.
- Iskandarani, Z. und Pietrzyk, D. (1982a): Ion interaction chromatography of inorganic anions on a poly (styrene-divinylbenzene) adsorbent in the presence of tetraalkylammonium salts. J. Anal. Chem. **54**, 2427–2431.

- Iskandarani, Z. und Pietrzyk, D.* (1982b): Determination of nitrite and nitrate in water and food samples by ion interaction chromatography. *J. Anal. Chem.* **54**, 2601–2603.
- Vilsmeier, K.* (1979): Kolorimetrische Bestimmung von Dicyandiamid in Böden. *Z. Pflanzenern. und Bodenkde.* **142**, 792–798.
- Vilsmeier, K.* (1981): Modellversuche zur nitrifikationshemmenden Wirkung von Dicyandiamid („Didin“). *Bayer.Landw. Jb.* **58**, 853–857.
- Vilsmeier, K.* (1982): Verbesserte kolorimetrische Bestimmung von Dicyandiamid in Bodenextrakten. *Z. Pflanzenern. und Bodenkde.* **145**, 503–505.

[P 4276 B]