

Undersøgelser over analysenøjagtigheden ved bestemmelsen af reaktionstal (Rt), fosforsyretiltal (Ft) og kaliumtal (T_K).

Af Aage Henriksen.

Gennem de senere år er kemiske jordbundsanalyser i stigende grad blevet taget i anvendelse som vejledning for kalk- og gødningsanvendelse i praksis. Værdien af den vejledning, jordbundsanalyserne kan give, beror i første række på, hvor stærkt korreleret analysetallene og gødningsvirkningen i marken er, d. v. s., om analysemetoden er i stand til at vurdere en given jords indhold af det pågældende plantenæringsstof på samme måde som planterne. Dette forhold har gentagne gange — ikke mindst for fosforsyreanalysernes vedkommende — været belyst på grundlag af jordbundsanalyser og merudbyttetal fra gødningsforsøgene.

Ligeledes har det selvfølgelig stor betydning for vejledningens pålidelighed, at de jordprøver, som danner grundlaget for analyserne, er udtaget og blandet omhyggeligt, således at de virkelig er repræsentative for de arealer, analyserne skal gælde for. Undersøgelser over forskellige prøveudtagningsmetoder og prøveudtagningsfejlen er foretaget af konsulent *Moth Bundgaard* og landbrugs lærer *Sigurd Larsen* (1).

Men endelig må det, når værdien af jordbundsanalyserne skal bedømmes, tages i betragtning, med hvor stor nøjagtighed de forskellige analysetal kan reproducere, først og fremmest ved rutineanalyser. Undersøgelser over dette spørgsmål er af betydning for at danne sig en mening om, hvor stor vægt der kan tillægges større eller mindre afvigelser i analysetallene, ligesom en sådan undersøgelse også kan have betydning for vurdering af en analysemetodes egnethed

På grundlag af et materiale på ca. 2200 dobbeltbestemmelser udført ved Statens Planteavls-Laboratorium dels på laboratoriet i Vejle, dels såvel i Lyngby som i Vejle i tiden fra 1. april 1949 til 31. marts 1951 er foretaget nogle beregninger over analysesikkerheden, som vil blive omtalt i det følgende. Ved beregningerne, hvori er medtaget samtlige udførte kontrolanalyser fra det pågældende tidsrum, angiver »gennemsnit I« middeltallet af de resultater, der er udsendt, medens »gennemsnit II« angiver middeltallet af de senere foretagne kontrolanalyser.

G_D angiver gennemsnitsdifferensen og er beregnet af formlen

$$G_D = \frac{\Sigma D}{N}$$

hvor D er differensen mellem parallelbestemmelserne, og N er antal differenser (dobbeltbestemmelser).

m_D angiver middelfejlen på den enkelte differens og er beregnet af formlen

$$m_D = \sqrt{\frac{\Sigma (D \div G_D)^2}{N \div 1}}$$

Dobbeltbestemmelserne fra laboratoriet i Vejle er resultaterne af de kontrolanalyser, som udføres i et antal af 12 hver uge, nemlig 4 for hver af de 3 analyser, R_t , F_t og T_K . Jordprøverne til kontrolanalyser udtages tilfældigt af de i den foregående uge analyserede prøver og sendes til de respektive afdelinger under nye numre, således at personalet er uvidende om, hvilke analyseresultater, der allerede foreligger. Da det »psykologiske« element således er bortelemineret, vil de derved fremkomne resultater være et objektivt udtryk for den nøjagtighed, hvormed resultaterne kan reproducere ved rutinearbejde.

I. Undersøgelser over analysenøjagtigheden ved bestemmelsen af reaktionstal (R_t).

Ved reaktionstalsbestemmelserne på Statens Planteavls-Laboratorium anvendes kinhydronelektroder med en Veibels elektrode som halvelement. Målingerne udføres ved hjælp af specialbyggede, lysnetdrevne rørvoltmetre. Som normalelement anven-

des en fosfatstødpude med pH 6.8. Rørvoltmetret, hvis konstruktion iøvrigt er beskrevet af *K. A. Bondorff* og *P. Ursin Knudsen* (2), er forsynet med en 3-punkts omskifter, således, at man før hver enkelt måling kan kontrollere apparatet overfor såvel normalcellen som Veibelektroden, og eventuelt justere det ved hjælp af indstillingsknapper på apparatets frontplade. Dette vil dog ikke være helt tilstrækkeligt til at sikre mod fejl. Dels løber man risikoen for aflæsningsfejl, eventuelt skrivefejl, hvor målingen kun udføres af een person. Endvidere kan platinelektroderne undertiden blive »syge« på en sådan måde, at de måler rigtigt i en stødpudeopløsning, men forkert i en jordopslemning. Derfor måles 2 prøver af hver enkelt jordprøve på 2 forskellige apparater og af 2 forskellige personer. Finder man ved sammenligningen mellem de 2 prøver større differens end 0.2 pH-enheder, tages yderligere 2 prøver af samme jord til kontrol.

Resultaterne af undersøgelserne over analysenøjagtigheden for Rt's vedkommende findes anført i nedenstående tabel 1.

Tabel 1. Analysenøjagtigheden ved bestemmelsen af Rt.

Rt	N	Gns.-Rt		G _D	m _D	% afvigelser på				
		I	II			0.0	0.1	0.2	0.3	> 0.3
< 5.0.....	4	4.68	4.75	0.075	0.150	75.0	—	—	25.0	—
5.0—6.0.....	58	5.53	5.54	0.086	0.095	41.4	39.7	13.8	3.4	1.7
6.0—7.0.....	183	6.52	6.53	0.120	0.103	27.9	42.1	19.1	6.6	4.3
7.0—8.0.....	100	7.31	7.29	0.129	0.127	38.0	26.0	16.0	11.0	9.0
> 8.0.....	7	8.09	7.99	0.100	0.108	28.6	42.8	28.6	—	—
Alle prøver.....	352	6.59	6.59	0.116	0.108	33.6	36.6	17.3	7.4	5.1

Undersøgelserne viser, at middelfejlen på laboratoriebestedemmelserne er af omtrent samme størrelse som middelfejlen på prøveudtagningen ved de i (1) nævnte undersøgelser. Og da man ved prøveudtagning i praksis vel sjældent går så systematisk til værks, som det er sket ved disse undersøgelser, må den formodes at være mindre.

Det viser sig tillige, at de lave reaktionstal bestemmes med størst sikkerhed, når bortses fra de to ydergrupper, Rt < 5.0 og Rt > 8.0, der på grund af det ringe antal gentagelser ikke kan formodes at give noget pålideligt udtryk for sikkerheden inden for de nævnte grupper. Årsagen til den større sikkerhed ved de

lavere tal er rimeligvis den, at jorder med højt Rt ofte indeholder større eller mindre partikler af CaCO_3 , som vanskeligt fordeles helt ensartet i prøven. Der synes ikke at være nogen tendens til, at Rt forandrer sig ved henstand af prøverne.

II. Undersøgelser over analysenøjagtigheden ved bestemmelsen af fosforsyretal (Ft).

Fremgangsmåden ved denne analyse er beskrevet af *Bondorff* (3). Ved de daglige rutineanalyser afprøves fotokolorimetret hver morgen, før målingerne begynder, ved hjælp af 13 standardopløsninger, der danner grundlag for kurven til udregning af Ft udfra ampèremeter aflæsningen. Samme afprøvning finder sted hver gang, der tages nyfremstillede vædsker i brug. Ved hver måling kontrolleres apparatets udslag over for fuld afblænding (mørkepunkt) og blindbestemmelse (lyspunkt); eventuel fornøden indstilling foretages ved hjælp af de på apparatet anbragte indstillingsknapper. Yderligere kontrolleres kolorimeterudslaget ved hjælp af en kuvette med en passende fortyndet opløsning af CuSO_4 . Af de i dagens løb målte prøver udtages ca. hver 10., fortrinsvis prøver med et fra den pågældende sendings gennemsnit stærkt afvigende resultat, eller 2 efter hinanden følgende prøver med samme resultat, til fornyet afvejning og måling den følgende dag.

I nedenstående tabel 2 er anført resultaterne af beregningerne på de interne kontrolanalyser for Ft.

Indtil 1. oktober 1950 blev rutineanalyserne udført både i Lyngby og Vejle; siden da er alle rutineanalyserne samlet i Vejle. Men alle analyser af jordprøver fra forsøg, hvis resultater bliver

Tabel 2. Interne kontrolanalyser, Ft.

Ft	N	Gns.-Ft.		G_D	G_D i %	m_D	m_D i %
		I	II				
0 — 2.0	24	1.48	1.57	0.125	8.17	0.115	7.52
2.0— 5.0	188	3.61	3.65	0.212	5.84	0.190	5.23
5.0—10.0	100	6.68	6.68	0.302	4.52	0.278	4.16
10.0—20.0	24	12.89	12.93	0.567	4.39	0.479	3.71
over 20.0	9	33.97	32.75	1.888	5.65	2.740	8.21
Alle prøver	345	5.79	5.78	0.301	5.20	0.329	5.68

medbestemmende for den vejledning, som kan udtrages af jordbundsanalyserne, udføres stadig i Lyngby. Det har derfor været, og vil også i fremtiden være en uomgængelig nødvendighed, at der til stadighed udføres sammenligningsanalyser mellem de to laboratorier, således at man kan sikre sig, at analysetallene for samme jord er ens ved de to laboratorier. På den måde får man også kontrol på de anvendte standardopløsninger og reagenser.

Til dette formål udtages hver anden uge på laboratoriet i Vejle 15 Ft-prøver og 15 T_K-prøver tilfældigt af den foregående måneds analyser. Disse prøver sendes til analyse i Lyngby. Resultaterne af alle disse sammenligningsanalyser for tidsrummet 1. april 1949 til 31. marts 1951 er medtaget i de beregninger, hvis resultater — for Ft's vedkommende — er anført i nedenstående tabel 3.

Tabel 3. Sammenligningsanalyser mellem Lyngby og Vejle, Ft.

Ft	N	Gns.-Ft		G _D	G _D i %	m _D	m _D i %
		Lyngby	Vejle				
0 — 2.0	58	1.40	1.36	0.143	10.36	0.098	7.10
2.0 — 5.0	257	3.59	3.49	0.226	6.33	0.245	6.92
5.0 — 10.0	221	6.79	6.63	0.223	4.87	0.270	4.01
10.0 — 20.0	47	13.24	12.96	0.551	4.44	0.506	3.86
over 20.0	16	25.21	24.75	1.443	5.77	0.991	3.97
Alle prøver	599	5.89	5.77	0.316	5.42	0.313	5.37

Som det fremgår af tabellen er såvel den procentiske gennemsnitsdifferens som den gennemsnitlige, procentiske middelfejl omtrent den samme for sammenligningsanalyserne mellem Lyngby og Vejle som for de interne kontrolanalyser. Men der synes at være en tendens til, at Lyngbys fosforsyretil ligger lidt højere end Vejles, hvilket muligvis kan være forårsaget af, at temperaturen har været højere i Lyngbys fosforsyreafdeling end i Vejles. Dette forhold er nu rettet således, at der ikke mere kan påvises nogen systematisk forskel mellem fosforsyretallene fra de to laboratorier. Middelfejlen ligger på ca. halvdelen af prøveudtagningsfejlen (1).

Den relative (procentiske) fejl er størst for de mindste værdier af Ft. Derefter antager den procentiske middelfejl en omtrent konstant størrelse.

Fordelingen af afvigelserne ses på fig. 1 og 2. Det ses, at 80 pct. af analyserne afviger mindre end 0.35 Ft-enhed, en i sig selv betydningsløs variation.

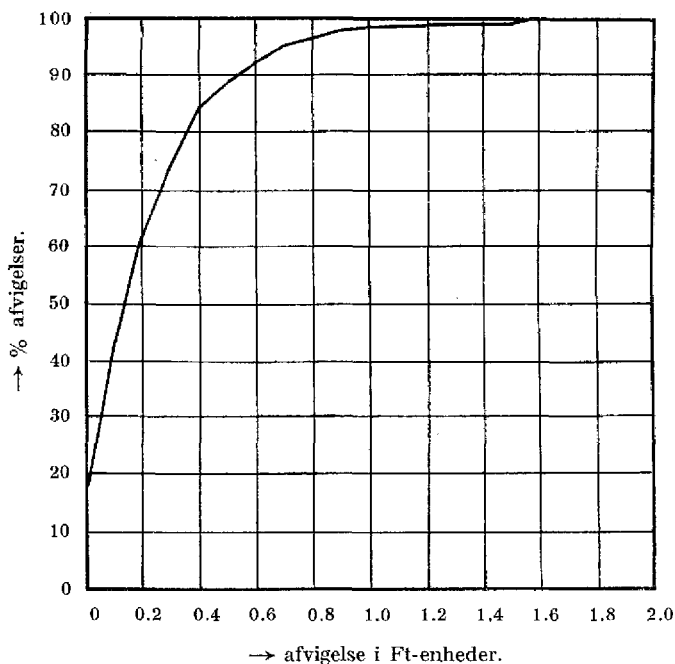


Fig. 1. Fordelingen af afvigelserne ved de interne kontrolanalyser.

III. Undersøgelser over analysenøjagtigheden ved bestemmelsen af kaliumtal (T_K).

Ved kaliumanalyserne anvendes den af *P. Damsgaard-Sørensen* beskrevne fremgangsmåde (4), og der udtages prøver til kontrolanalyse som omtalt ved fosforsyrebestemmelsen. Yderligere udtages der hver dag — på grund af unormale ekstrapolationsværdier — en del prøver til fornyet analyse. I nedenstående tabel 5 findes resultaterne af beregningerne på de interne kontrolanalyser.

Resultaterne viser, at der er betydelig større fejl på T_K -bestemmelserne end på fosforsyre- og reaktionstalsbestemmel-

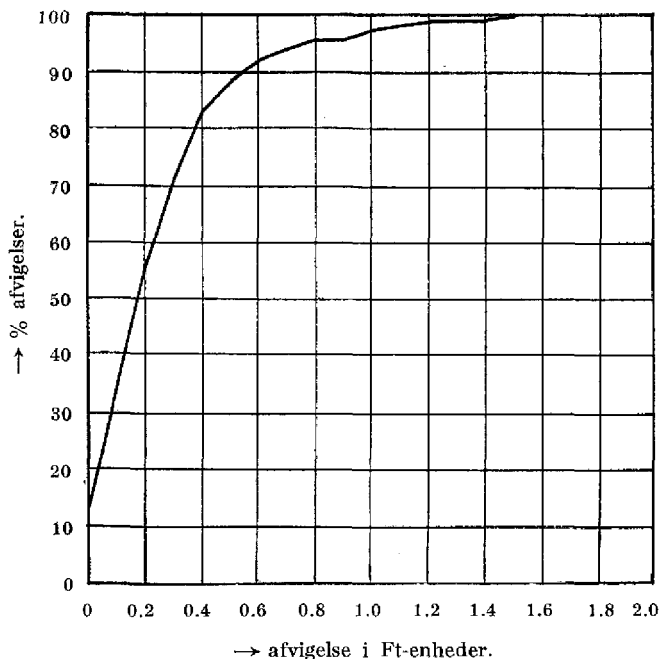


Fig. 2. Fordelingen af afvigelseerne ved sammenlignings-analyserne mellem Lyngby og Vejle.

serne. Grunden dertil må søges i, at kaliumanalysen er betydelig mere kompliceret end de øvrige analyser; således fremgår hvert enkelt kaliumtal som resultat af 2 enkeltanalyser, der begge er behæftede med fejl. Endvidere er der væsentlige fejlkilder såvel ved udvaskningen af det ikke helt uopløselige bundfald, som ved titreringen. Det ville derfor være ønskeligt, om kaliumanalysen

Tabel 5. Interne kontrolanalyser, T_K .

T_K	N	Gns.- T_K		G_D	G_D i %	m_D	m_D i %
		I	II				
0 — 2.0	7	1.71	1.81	0.328	18.64	0.098	9.77
2.0— 5.0	123	3.70	3.73	0.399	10.69	0.394	10.53
5.0—10.0	148	6.84	6.74	0.522	7.69	0.447	6.58
10.0—20.0	44	12.44	12.01	0.991	8.10	0.708	5.79
Alle prøver	322	6.29	6.22	0.585	8.55	0.487	7.46

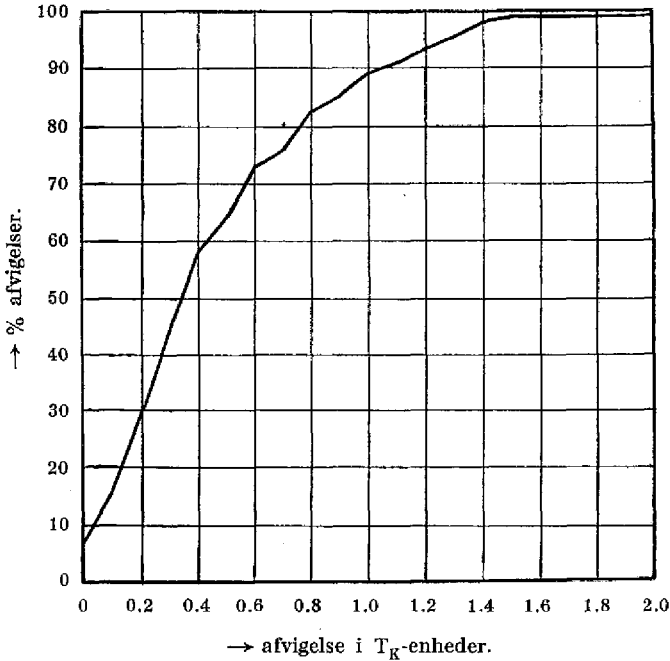


Fig. 3. Fordelingen af afvigelse ved de interne kontrolanalyser.

Tabel 6. Sammenligningsanalyser mellem Lyngby og Vejle, T_K .

T_K	N	Gns.- T_K		G_D	G_D i %	m_D	m_D i %
		Lyngby	Vejle				
0 — 2.0	29	1.66	1.96	0.434	23.85	0.314	17.25
2.0— 5.0	383	3.51	3.61	0.490	13.48	0.404	11.35
5.0—10.0	163	6.16	6.07	0.585	9.56	0.504	8.24
10.0—20.0	15	13.09	12.66	1.127	8.75	0.960	7.45
Alle prøver	590	4.39	4.44	0.494	11.13	0.449	10.16

kunne forenkles, hvilket der da også i øjeblikket arbejdes på inden for Statens Planteavlslaboratorium.

Til trods for den større usikkerhed, hvormed kaliumtallene bestemmes, er analysefejlen dog, når bortses fra de lave værdier, T_K 0—2,0, mindre, eller af nogenlunde samme størrelse som prøveudtagningsfejlen, der sikkert vanskeligt vil kunne redu-

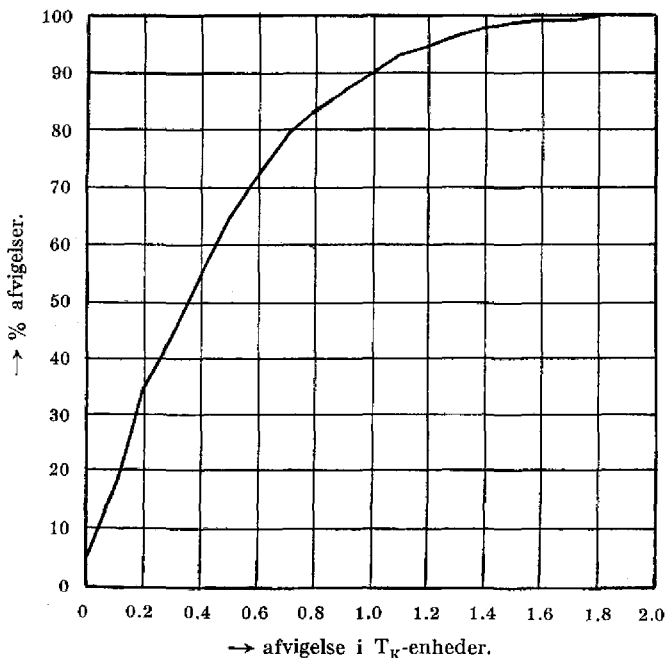


Fig. 4. Fordelingen af afvigelserne ved sammenligningsanalyserne mellem Lyngby og Vejle.

ceres yderligere. Det kan derfor, når bortses fra analyser fra gødningsforsøgene, som regel ikke være påkrævet at forlange større nøjagtighed ved analyserne end den, hvormed prøveudtagningen kan gennemføres.

Når det gælder jordbundsanalyser fra praksis til vejledning om jordens næringstilstand, er usikkerheden ved analyserne således mindre end den usikkerhed, der er forbundet med prøveudtagningen i marken.

Litteratur:

1. Chr. Moth Bundgaard og Sigurd Larsen. Undersøgelser over udtagning af jordprøver. Beretning om Planteavl på Sjælland 1944, s. 101—19.
2. K. A. Bondorff og P. Ursin Knudsen: Nogle elektriske måleapparater til brug ved jordbundsanalyser. Tidsskrift for Planteavl, bd. 54, 1951, s. 539—48.
3. K. A. Bondorff. Studier over jordens fostersyreindhold. V. Tidsskrift for Planteavl, bd. 53, 1950, s. 336—42.
4. P. Damsgaard-Sørensen: Kationombytning i Jord. Tidsskrift for Planteavl, bd. 46, 1942, s. 1—150.