

Fosforsyrebestemmelse i jord med forskellige acetatstødpuder som opløsningsmiddel.

Af J. Benjaminsen.

Som et led i de arbejder, der i tidens løb er udført på Statens Planteavls-Laboratorium vedrørende »jordfosforsyrens« opløselighedsforhold, er i en tidligere afhandling resultaterne fra undersøgelser over fosforsyreopløseligheden i forskellige natriumacetatpuffere offentliggjort. Disse undersøgelser er efterfulgt af undersøgelser over »jordfosforsyrens« opløselighed i acetatpuffere, hvis kation er en anden end natrium, og i det følgende skal kort redegøres for de resultater, der er opnået.

Mange steder i den jordbundskemiske litteratur finder man offentliggjort resultater fra sammenligninger mellem »jordfosforsyrens« opløselighed i eddikesure natrium- eller ammoniumpuffere og andre sure opløsningsmidler, men der foreligger ingen almindelig kendte resultater fra undersøgelser gående ud på at belyse denne rolle, metalkationen spiller for fosforsyreopløseligheden i acetatpuffere.

Ved laboratorieundersøgelser over hvilke indflydelser neutrale salte udøver på opløseligheden af jordfosfaterne, fandt *Lehr* og *van Wesemael* (1), at i de tilfælde, hvor opløsninger af salte med samme anion blev benyttet som opløsningsmiddel, forøgedes depressionseffekten på fosforsyreopløseligheden efter den lyotrope serie: $\text{Na} < \text{K} < \text{Mg} < \text{Ca}$.

Ved anvendelse af de omstående anførte acetatpuffere som opløsningsmiddel fandt man følgende depressionsorden: $\text{Na} = \text{Mg} < \text{K} < \text{Ca} < \text{Zn}$.

Som opløsningsmiddel blev anvendt følgende:

- a) $0,2n \text{ CH}_3\text{COOH} - 0,2n \text{ CH}_3\text{COONa}$ (H Ac — Na Ac)
 b) $0,2n \text{ CH}_3\text{COOH} - 0,2n \text{ CH}_3\text{COOK}$ (H Ac — K Ac)
 c) $0,2n \text{ CH}_3\text{COOH} - 0,2n(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ (H Ac — Mg Ac)
 d) $0,2n \text{ CH}_3\text{COOH} - 0,2n(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ (H Ac — Ca Ac)
 e) $0,2n \text{ CH}_3\text{COOH} - 0,2n(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ (H Ac — Zn Ac)

Fosforsyreindholdet i jordekstrakterne blev bestemt kolorimetrisk v. h.a. *Truog & Meyers* modifikation af *Deniges'* metode.

Af hver af de ovenfor nævnte opløsninger (a-e) fremstilledes der standardopløsninger med følgende PO_4 -indhold. 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 og 16 mg PO_4 pr. liter. Som det fremgår af tabel 1 gav alle de 5 nævnte opløsninger samme standardkurve.

Forskellighederne i opløsningsmidlernes kationindhold influerer ikke på udviklingen og intensiteten af den blå »fosformolybdæn«-farve, der dannes ved ovennævnte metode.

Tabel 1. Måling af standardopløsninger.

mg PO_4 /l	Galvanometerudslag				
	HAc-NaAc	HAc-KAc	HAc-Mg Ac	HAc-CaAc	HAc-ZnAc
0.....	3.9	4.0	4.0	4.0	4.8
1.....	13.5	13.3	13.2	13.0	13.1
2.....	21.5	22.0	21.2	21.0	21.0
4.....	35.1	35.0	35.1	35.3	35.1
6.....	47.0	47.1	47.0	47.3	47.0
8.....	56.0	56.0	56.0	56.2	56.0
10.....	64.1	64.0	63.8	64.0	63.5
12.....	70.2	69.5	70.0	70.5	70.2
14.....	75.0	75.0	75.0	74.8	75.0
16.....	79.5	79.0	79.0	79.0	79.0

I en tidligere offentliggjort artikel (2.) er omtalt den opløste fosforsyremængde som tidsfunktion, når der som opløsningsmiddel anvendes eddikesyre- natriumacetatstødpuder. På forhånd vil man vente, at kurveforløbet ikke vil ændre sig væsentligt, selvom natriumionen erstattes af en af de foran nævnte kationer, hvilket også blev bekræftet eller i høj grad sandsynliggjort ved undersøgelse af fosforsyrens afhængighed af ekstraktionstiden (rystetiden) på et materiale omfattende 10 udvalgte jorder af forskellig type (fra humusholdig sandjord til meget svær kalkrig lerjord).

Når 2 g jord blev rystet med 50 ml ekstraktionsmiddel opløstes indenfor 4 timer mere end 90 pct. af den mængde fosforsyre, der gik i opløsning ved 7 timers rystetid.

Som foran nævnt finder man i den jordbundskemiske litteratur talrige eksempler på sammenligninger af forskellige metoder til fosforsyrebestemmelse i jord. Man finder i almindelighed ved sådanne sammenlignende undersøgelser, at der ikke er nogen tydelig korrelation mellem de forskellige analysemetoder, når de ekstraktionsmidler, der anvendes, er væsensforskellige i egenskaber eller i (syre) styrke. Denne mangel på korrelation skyldes sikkert den omstændighed, at »jordfosfaternes« kemiske sammensætning varierer fra jord til jord, hvilket bevirker, at opløselighedskurverne for to forskellige opløsningsmidler for forskellige jorder ikke er afine. Opløselighedskurverne fås ved som ordinat at afsætte den opløste fosforsyremængde mod den indvejede jordmængde som abscisse.

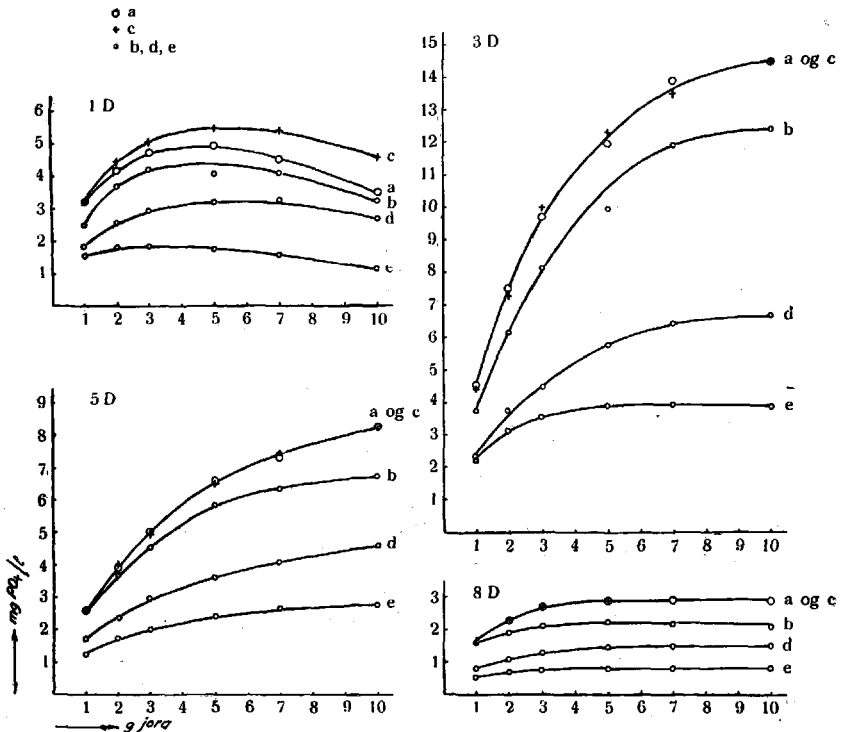
Ved sammenligning af to analysemetoder giver opløselighedskurverne et bedre sammenligningsgrundlag end blot og bar sammenligning mellem to forskriftsmæssig angivne metoder.

Tabel 2. Opløst fosforsyre mg PO₄/l som funktion af jordmængden.

Jord nr.	Ekstrakt-middel	g jord												Jord-type	
		1		2		3		5		7		10			
1 D.	HAc-NAAc	a	4.7	3.20	4.7	4.17	4.8	4.72	4.9	4.92	5.0	4.51	5.2	3.50	meget kalkrig lermuld
	HAc- KAc	b	4.7	2.45	4.8	3.70	4.8	4.23	4.9	4.08	5.1	4.08	5.3	3.25	
	HAc-MgAc	c	4.6	3.20	4.6	4.45	4.7	5.07	4.8	5.45	4.9	5.40		4.57	
	HAc-CaAc	d	4.6	1.82	4.7	2.55	4.7	2.95	4.8	3.20	4.9	3.25	5.1	2.65	
	HAc-ZnAc	e	4.5	1.54	4.5	1.82	4.6	1.83	4.7	1.73	4.8	1.54	5.0	1.12	
3 D.	HAc-NaAc	a	4.7	4.52	4.7	7.50	4.7	9.75	4.7	11.95	4.7	13.90	4.7	14.50	lermuld
	HAc- KAc	b	4.7	3.75	4.7	6.20	4.7	8.15	4.7	9.95	4.7	11.95	4.7	12.40	
	HAc-MgAc	c	4.5	4.48	4.5	7.30	4.5	10.00	4.6	12.30	4.6	13.50	4.6	14.50	
	HAc-CaAc	d	4.5	2.35	4.5	3.75	4.5	4.48	4.6	5.75	4.6	6.43	4.6	6.65	
	HAc-ZnAc	e	4.5	2.20	4.5	3.12	4.5	3.55	4.5	3.90	4.5	3.95	4.5	3.85	
5 D.	HAc-NaAc	a	4.7	2.58	4.7	3.90	4.7	5.06	4.7	6.60	4.7	7.30	4.7	8.25	lermuld
	HAc- KAc	b	4.7	2.50	4.7	3.75	4.7	4.45	4.7	5.85	4.7	6.35	4.7	6.75	
	HAc-MgAc	c	4.5	2.58	4.5	4.02	4.5	4.95	4.5	6.50	4.5	7.45	4.6	8.25	
	HAc-CaAc	d	4.7	1.70	4.7	2.35	4.7	3.00	4.7	3.60	4.7	4.08	4.7	4.60	
	HAc-ZnAc	e	4.5	1.25	4.5	1.75	4.5	2.02	4.5	2.45	4.5	2.66	4.5	2.77	
8 D.	HAc-NaAc	a	4.7	1.65	4.7	2.30	4.7	2.87	4.7	2.87	4.8	2.95	4.8	2.85	humusholdig sandjord
	HAc- KAc	b	4.7	1.60	4.7	1.95	4.7	2.10	4.7	2.20	4.7	2.20	4.8	2.05	
	HAc-MgAc	c	4.5	1.62	4.5	2.25	4.5	2.62	4.6	2.85		—		—	
	HAc-CaAc	d	4.6	0.80	4.6	1.10	4.6	1.80	4.7	1.40	4.7	1.50	4.7	1.50	
	HAc-ZnAc	e	4.5	0.53	4.5	0.67	4.5	0.75	4.5	0.77	4.5	0.80	4.6	0.77	

I tabel 2 er for 4 jorders vedkommende opført resultater fra en undersøgelsesrække, hvor varierende jordmængder er rystet 4 timer med 50 ml af de forannævnte acetatstødpuder. Tallene til venstre angiver pH i ekstrakterne efter filtrering. Resultaterne fra tabel 2 er grafisk fremstillet i figur 1.

Kurverne i figur 1 viser, at den opløste fosforsyre mængde for jord 1 D's vedkommende aftager fra et vist punkt på abscisseaksen. Dette skyldes, at denne jord er så kalkrig, at pufferkapaciteten ikke har været tilstrækkelig til at holde pH i ekstrakterne konstant. For denne jords vedkommende er depressionsordenen for de forskellige kationer $Mg < Na < K < Ca < Zn$, medens man for de øvrige 3 jorders vedkommende finder ordenen: $Mg = Na < K < Ca < Zn$. Her skal gøres opmærksom på, at pH i opløsningerne med divalente metalioner er 0,1—0,2 enheder lavere end i de opløsninger, hvor metalkationer er monovalente; men



Figur 1. Opløst mængde fosforsyre som funktion af indvejet jordmængde.

desuagtet dette lavere pH viser tabel 2 og figur 1, at fosforsyreopløseligheden i calcium- og i zinkacetatpufferen er væsentlig mindre end i natrium-, kalium- og magnesiumacetatpufferne.

Tabel 3. Opløst mg PO_4 pr. 100 g jord.

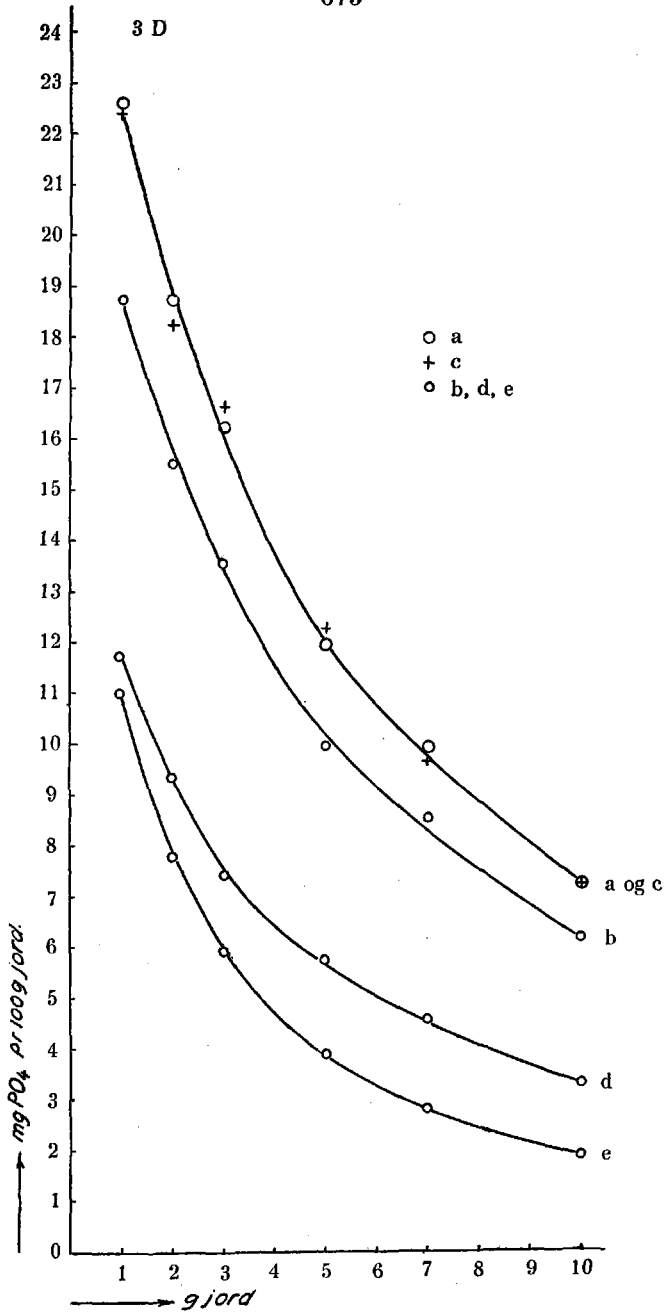
Jord nr.	Ekstraktmiddel	g jord						Jordtype	
		1	2	3	5	7	10		
1 D.	HAc-NaAc	a	16.00	10.43	7.87	4.92	3.22	1.75	meget kalkrig lermuld
	HAc- KAc	b	12.25	9.25	7.05	4.08	2.91	1.63	
	HAc-MgAc	c	16.00	11.13	8.45	5.45	3.86	2.39	
	HAc-CaAc	d	9.10	6.38	4.92	3.20	2.32	1.33	
	HAc-ZnAc	e	7.70	4.55	3.05	1.73	1.10	0.56	
3 D.	HAc-NaAc	a	22.60	18.75	16.25	11.95	9.91	7.25	lermuld
	HAc- KAc	b	18.75	15.50	13.58	9.95	8.54	6.20	
	HAc-MgAc	c	22.40	18.25	16.66	12.30	9.64	7.25	
	HAc-CaAc	d	11.75	9.38	7.47	5.75	4.59	3.33	
	HAc-ZnAc	e	11.00	7.80	5.92	3.90	2.32	1.33	
5 D.	HAc-NaAc	a	12.90	9.75	8.43	6.60	5.21	4.13	lermuld
	HAc- KAc	b	12.50	9.38	7.42	5.85	4.54	3.33	
	HAc-MgAc	c	12.90	10.05	8.25	6.50	5.32	4.13	
	HAc-CaAc	d	8.50	5.88	5.00	3.60	2.91	2.30	
	HAc-ZnAc	e	6.25	4.38	3.37	2.45	1.90	1.39	
8 D.	HAc-NaAc	a	8.25	5.75	4.45	2.87	2.11	1.43	humusholdig sandjord
	HAc- KAc	b	8.00	4.88	3.50	2.20	1.58	1.03	
	HAc-MgAc	c	8.10	5.63	4.37	2.85	—	—	
	HAc-CaAc	d	4.00	2.75	2.17	1.40	1.07	0.75	
	HAc-ZnAc	e	2.65	1.68	1.25	0.77	0.57	0.39	

I tabel 3 er den opløste fosforsyremængde udtrykt i mg PO_4 pr. 100 g jord sat i relation til den indvejede jordmængde. Den overordentlige store indflydelse, som variationen i den indvejede jordmængde udøver på den pr. 100 g jord opløste fosforsyremængde, er for jord nr. 3 D's vedkommende demonstreret i fig. 2.

Af ovennævnte stødpuder har natriumacetatpufferen hidtil været genstand for størst opmærksomhed. Den anvendes i talrige rutinelaboratorier verden over ved fosforsyrebestemmelsen i jord.

Som ekstraktionsmiddel ved fosforsyrebestemmelsen til praktisk brug vil kalium, magnesium- eller zinkacetatstødpuder næppe være af interesse; zink af flere grunde bl. a. fordi zinkfosfaterne er tungtopløselige i eddikesyre.

Anderledes stiller forholdet sig for calciumacetatstødpudernes vedkommende. I modsætning til Zn^{++} fælder Ca^{++} ikke H_2PO_4^- i eddikesur vædske med mindre Ca^{++} -conc, er meget stor,



Figur 2. Opløst mg PO₄ pr. 100 g jord som funktion af indvejet jordmængde.

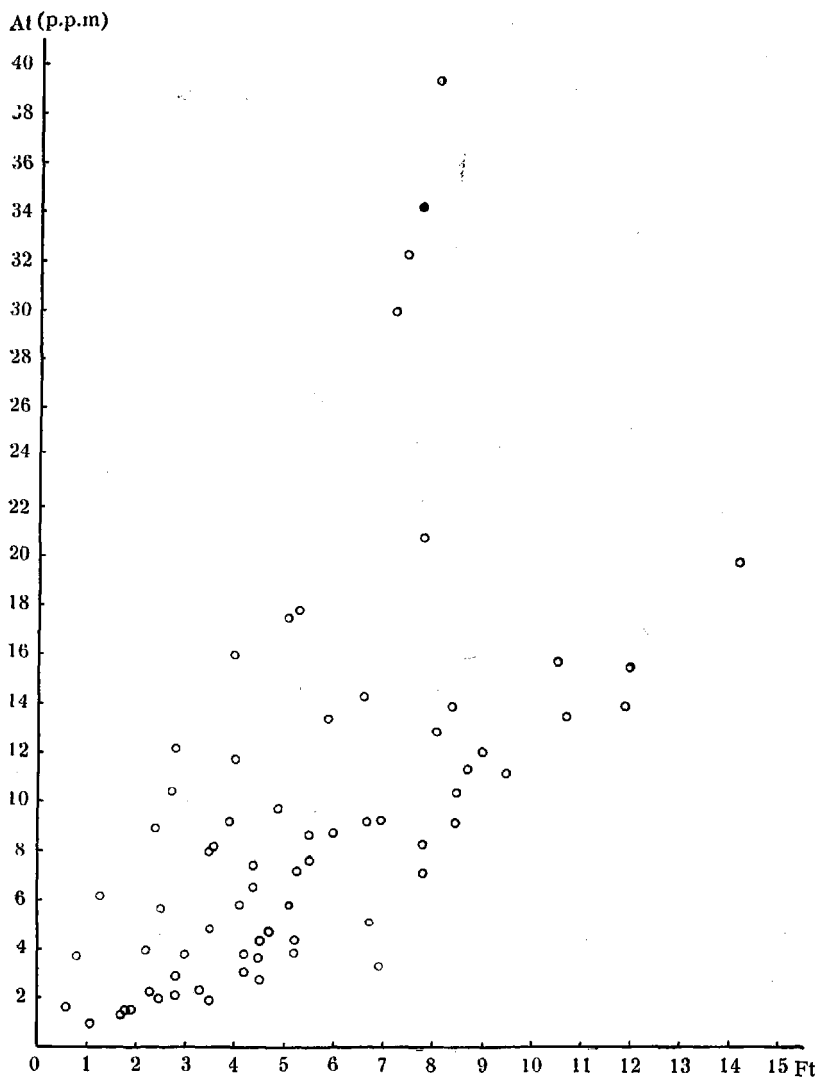
og vel opløser fosforsyren sig mindre i calciumacetat end i natriumacetatstødpuder, men førstnævnte har den væsentlige fordel, at ekstrakterne fra humusrige jorder er endnu mindre gulfarvede af dispergerede humusstoffer end natriumacetatstødpudeekstrakterne.

Foruden pH vides Ca^{++} -conc. at øve stærk indflydelse på jordfosfaternes opløselighed i vand, men også i svagt sure opløsningsmidler er depressionseffekten fra Ca^{++} -ionen mærkbar. Den mængde Ca^{++} , der fra en given mængde jord går i opløsning, vil være desto større, jo større kalkindholdet — altså jo højere reaktionen er. Nu er den almindelige opfattelse den, at jordfosfaterne er lettere tilgængelig for planterne i kalkede end i sure jorder, og det må derfor efter forfatterens mening principielt være rigtigere at anvende en calciumpuffer i stedet for en natriumacetatpuffer ved fosforsyrebestemmelsen, fordi den depressions-effekt, der fremkommer, når Ca^{++} går ud i opløsningen fra den indvejede jord, undertrykkes af de allerede tilstedeværende Ca^{++} ioner.

Som nævnt i en tidligere artikel har i de senere år svage organiske syrer — især natriumacetatpuffere — vundet større og større udbredelse indenfor fosforsyreanalysen. I følge det ovenfor fremførte mener forfatteren imidlertid, at en calciumacetatpuffer principielt er mere velegnet, og med en sådan har man på Statens Planteavlslaboratorium foretaget en del undersøgelser, som dog endnu ikke er afsluttede. Her skal kun medtages et enkelt resultat.

Indledningsvis er i denne artikel nævnt, at man ikke ved to principielt forskellige metoder til fosforsyrebestemmelsen i jord kan forvente nogen fast sammenhæng. Dette fremgår også tydelig af figur 3, hvor sammenhørende værdier af fosforsyretallet F_t bestemt efter svovlsyremetoden (3) og acetattallet A_t , udtrykt i mg P pr. kg jord (p.p.m.) er grafisk opstillet for 68 jordprøvers vedkommende. Ved A_t -bestemmelsen er 10 g jord rystet i 4 timer med 50 ml 0,2, 0,2n HAc-CaAc, og ingen af de 68 jordprøver var så kalkrige, at de formåede at øge pH i ekstraktionsmidlet med 0,1 enhed.

En lignende dårlig korrelation, som figur 3 er et billedlig udtryk for, fandt afdelingsbestyrer Aa. *Henriksen*, Statens Plante-



Figur 3. Sammenhørende værdi af Ft og At.

avls-Laboratorium, Vejle, ved sammenligning af fosforsyretallet Ft med mængden af »jordfosforsyre« opløselig i surt ammonium-acetat for en meget stor samling af tilfældig udvalgte jordprøvers vedkommende (ikke publiceret).

De i figur 3 medtagne jordprøver er imidlertid ikke tilfældig udvalgte. De stammer alle fra 10 forsøg i en forsøgsserie 49—74, arbejdsplan for Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur 1949—50, hvis formål er »at bestemme udbyttekurven for stigende mængder fosforsyre udtrykt gennem Ft, for derigennem at kunne skønne over hvor højt Ft, der bør tilsættes på forskellige jordtyper«, og i tabel 4 er analyseresultaterne af de 68 jordprøver ordnet systematisk efter forsøg (A, B...K) og efter forsøgsled (0,1...6).

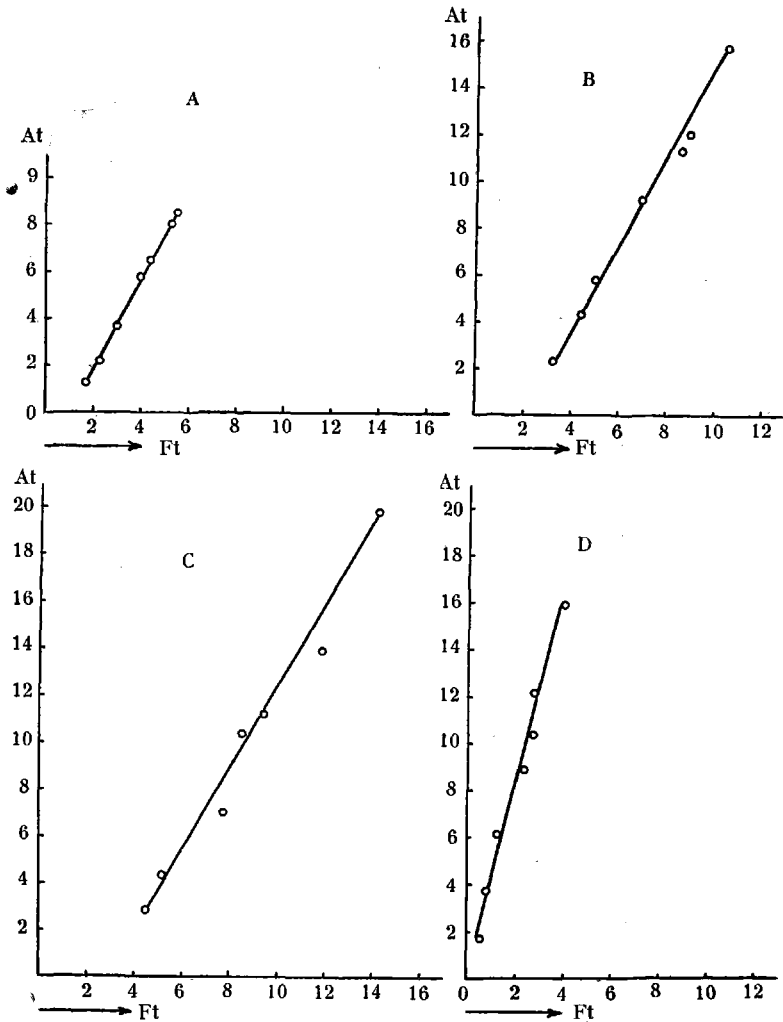
Tabel 4. Sammenhørende værdi af Ft og At i 10 markforsøg.

Forsøgs- led	kg superf. pr. ha	A		B		C		D		E	
		Ft	At	Ft	At	Ft	At	Ft	At	Ft	At
0	0	1.7	1.90	3.3	2.28	4.5	2.85	0.6	1.63	3.5	4.81
1	1000	2.3	2.20	4.5	4.32	5.2	4.32	0.8	3.67	4.2	—
2	2000	3.0	3.75	5.1	5.79	7.8	7.01	1.3	6.11	4.4	7.41
3	3000	4.1	5.79	7.0	9.21	8.5	10.35	2.4	8.88	4.9	9.70
4	4000	4.4	6.52	8.7	11.33	9.5	11.17	2.7	10.35	6.6	14.10
5	5000	5.5	8.56	9.0	11.98	11.9	13.86	2.8	12.14	5.9	13.28
6	6000	5.3	8.17	10.5	15.69	14.2	19.80	4.0	15.97	7.8	20.70
		F		G		H		J		K	
0	0	2.2	3.91	2.8	2.85	1.1	0.98	4.2	3.85	3.5	1.87
1	1000	2.5	5.62	3.5	7.99	1.8	1.46	4.7	4.73	5.2	3.88
2	2000	3.6	8.15	4.9	9.13	1.9	1.46	5.3	7.58	6.7	5.05
3	3000	4.0	11.65	5.1	17.44	2.5	1.96	6.0	8.64	7.8	8.28
4	4000	5.3	17.77	7.9	—	2.8	2.04	6.7	9.13	8.5	9.07
5	5000	7.2	29.99	7.7	34.23	4.2	3.02	8.4	13.86	10.7	13.45
6	6000	7.4	32.27	8.0	39.28	4.5	3.67	8.1	12.90	12.0	15.49

Det er ikke hensigten her at behandle sammenhængen mellem de kemisk bestemte »fosforsyretal« og den tilførte superfosfatmængde. Vi vil her kun interessere os for sammenhængen mellem de to »fosforsyretal« Ft og At.

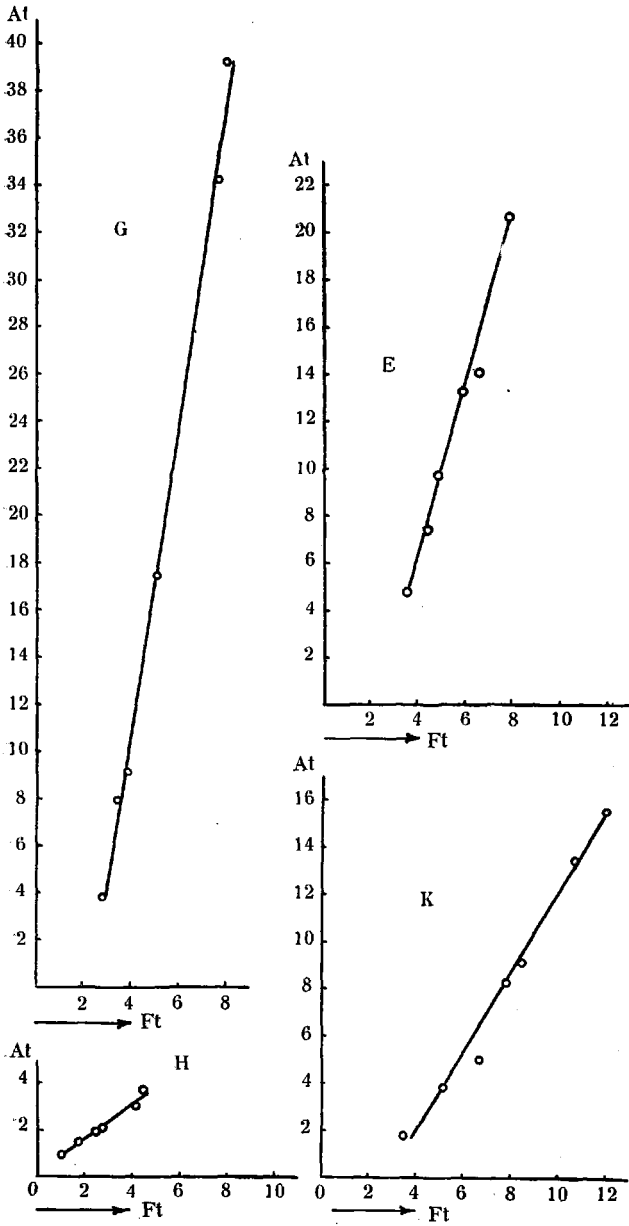
At der indenfor de enkelte forsøg er en sammenhæng mellem Ft og At fremgår tydeligt af tabel 4, men en bedre oversigt fås dog ved betragtning af den grafiske fremstilling i figur 4., hvor sammenhørende værdier af Ft og At fra hvert enkelt af de 10 forsøg er opført i hver sit koordinatsystem (ved overføring til et system fås figur 3).

Man ser, at der for en og samme jord er lineær afhængighed mellem Ft og At, medens der, således som figur 3 viser, ikke kan udledes nogen relation mellem Ft og At, når det drejer sig

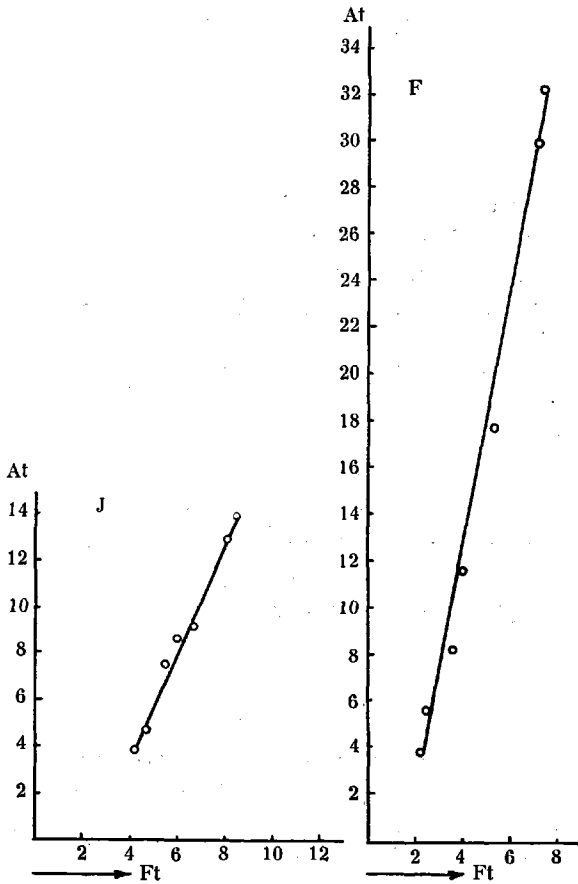


Figur 4. Sammenhængen mellem Ft og At i 10 forsøg (A, B ... K).

om forskellige jorder. Der er i tidens løb ofret megen tid og arbejde på at sammenligne forskellige laboratoriemetoder, især når det drejer sig om analyseringen for fosfor. Enentydighed mellem to metoder kan man kun vente at finde, når enten de analyserede jorder er meget ensartede eller ekstraktionsmidlernes funktionelle egenskaber kun er lidt forskellige, men ved gruppe-



Figur 4. (Fortsat).



Figur 4. (Fortsat).

inndeling efter jordtype søger man ved sådanne undersøgelser at skaffe sig oplysning om væsentlige egenskaber, som øver indflydelse på jordens plantenæringsstofstatus og dermed et sikrere grundlag for gødskningsvejledningen.

Ved tilførsel af superfosfat stiger både Ft og At, men den tilvækst, som en given mængde tilført superfosfat bevirker, varierer fra jord til jord. Det er indlysende, at dette forhold bidrager stærkt til den meget spredte punktfordeling i figur 4.

I tabel 5 er hældningstallet $\frac{\Delta \text{At}}{\Delta \text{Ft}}$ for kurverne i figur 4 opført:

Tabel 5. $\frac{\Delta Ft}{\Delta At}$ for 10 jorder.

A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
1.89	1.89	1.73	4.69	3.77	6.08	6.62	0.76	2.43	1.63

Variationen af tallene i tabel 5 er udtryk for, at jordernes »villighed« til at afgive fosforsyre både er bestemt af opløsningsmidlets art og af jorden. Som man på forhånd kunne vente, er for en given mængde tilført superfosfat variationen i ΔAt mere afhængig af jordens art end variationen i ΔFt . I tabel 4 kan man se, at medens 6000 kg superfosfat kun har formået at hæve At fra 0,98 til 3,67 p.p.m. i forsøg H, har den samme mængde superfosfat i forsøg G hævet At fra 2,85 til 39,28 p.p.m. Man må derfor antage, at den tilførte fosforsyre fastlægges stærkere i forsøg G end i forsøg H, men det skal her pointeres, at man ikke heraf kan drage nogen slutning vedrørende spørgsmålet, om en eddikesyre metode bedre end svovlsyre metoden kan tjene landmændene til praktisk vejledning.

SUMMARY

Determination of the Contents of Phosphoric Acid in Soil using various Acetate buffer solutions as solvent.

The following Acetate buffers for extraction of the phosphoric acid in soil were used and compared.

- a) 0.2N CH_3COOH — 0.2N CH_3COONa
- b) 0.2N CH_3COOH — 0.2N CH_3COOK
- c) 0.2N CH_3COOH — 0.2N $(CH_3COO)_2Mg$
- d) 0.2N CH_3COOH — 0.2N $(CH_3COO)_2Ca$
- e) 0.2N CH_3COOH — 0.2N $(CH_3COO)_2Zn$

The depressive affect on the solubility of the soil phosphates which must be ascribed to the cations, increased in the following order $Mg = Na < K < Ca < Zn$.

Bondorff's sulphuric acid method for determination of the content of phosphoric acid soil was compared with a method using a calcium acetate buffer (0.2N CH_3COOH — 0.2N $(CH_3COO)_2Ca$) as solvent in analysis of 68 soil samples from 10 Danish field-experiments planned by the Government Research Board for Plant Culture.

No simple correlation could be observed between the acetate figure At and the Bondorff phosphoric acid figure Ft when the samples were considered independent of each other (fig. 3).

A linear correlation was found, however, if the samples were grouped according to experiments (fig. 4).

LITTERATUR

1. *Lehr, J. J. & van Wesemael.* The influence of Neutral Salts on the Solubility of Soil Phosphate. *The Jour. of Soil Sc.* Vol., 3 1952 (125—136).
2. *Benjaminsen, J.* Fosforsyrebestemmelse i jord med natriumacetatstødpude som opløsningsmiddel. *Tidssk. f. Pl.* Bind 58, 1955 (627—650).
3. *Bondorff, K. A.* Studier over jordens fosforsyreindhold. *Tidssk. f. Pl.* Bind 53, 1950 (336—342).