

## **Flammefotometrisk bestemmelse af det ombyttelige natrium i jord.**

Af J. Benjaminsen og J. Jensen.

I forbindelse med de igangværende systematiske marskundersøgelser er der på Statens Planteavls-Laboratorium udført et stort antal bestemmelser af det ombyttelige natrium i jord. I det følgende skal redegøres for den metode, der benyttes, samt for resultater af undersøgelser, der gik forud for analysemetodens fastlægnings.

Den udvikling og forbedring af flammefotometrene og den flammefotometriske teknik, der har fundet sted i de seneste år, har bevirket, at man nu ved de fleste laboratorier verden over har forladt de meget tidskrævende volumetriske og gravimetrisk metoder, der tidligere blev benyttet ved bestemmelsen af de ombyttelige alkalimetalioner i jord, til fordel for flammefotometriske metoder.

Medens der i de sidste 20 år her i landet er blevet udført et meget stort antal kaliumbestemmelser i jord ved benyttelse af Damsgaard-Sørensens metode, er det først efter at Statens Planteavls-Laboratorium kom i besiddelse af et flammefotometer (1952), at man ved nævnte institution er begyndt at bestemme jordens indhold af ombytteligt natrium. Man kan dog forudse, at denne analyse aldrig vil få den samme betydning som kaliumanalysen. Interessen for natriumanalysen er i det store og hele begrænset til at omfatte strandenge og lignende arealer, der på grund af oversvømmelse eller som følge af deres dannelsesmåde kan indeholde så meget natrium, at det kan være til skade for kulturplanternes vækst.

### Undersøgelser.

Ligesom i kaliumanalysen anvendes til den flammefotometriske bestemmelse af det ombyttelige natrium i jord en vandig opløsning af ammoniumacetat som fortrængningsmiddel. Ammoniumacetat har den fordel fremfor de fleste andre fortrængningsmidler, at det i flammen brænder under dannelse af frit kvælstof, kuldioxyd og vand. Det frembyder derfor mindst mulig gene for det arbejdende personale. Endvidere er ammoniumionen ( $\text{NH}_4^+$ ) særdeles effektiv, når det drejer sig om at fortrænge alkalimetalionerne fra jordkolloiderne.

Ved de undersøgelser, der gik forud for analysemetodens endelige fastlægning, benyttedes et Beckman-flammefotometer (Model D-U.). Lystransmissionsmålingerne fandt sted ved natriums mest intensive spectrallinie  $589 \text{ m}\mu$  med instrumentets blåfølsomme fotocelle indskudt. Der arbejdedes med en spalteåbning på  $0,1 \text{ mm}$  og med et ilt- og acetylentryk på henholdsvis  $10,0$  og  $1,5 \text{ lbs. per sq. in.}$

Undersøgelserne gik ud på at få oplysning om følgende:

- a. Interfererende stoffers indflydelse på natriumbestemmelsen.
  - b. Bestemmelse af tilstrækkelig kontakttid mellem jord og fortrængningsmiddel.
  - c. Den mest hensigtsmæssige koncentration af fortrængningsmidlet.
  - d. Det mest hensigtsmæssige forhold mellem jord og fortrængningsmiddel.
- a. Interfererende stoffers indflydelse på natriumbestemmelsen.

Den ionbelægning på jordkolloiderne, der går i opløsning ved behandling af jord med en neutral opløsning af ammoniumacetat vil fra de jorder, der her er af interesse, aldeles overvejende bestå af følgende kationer:  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  og  $\text{H}^+$ . Af anioner kan  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  og  $\text{HCO}_3^-$  være tilstede i relativt store mængder i opløsningen, i mindre mængder findes fosfationerne

( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  og  $\text{HPO}_4^{--}$ ). Opløsningens indhold af kolloidale humus-stoffer, ladede (humater) eller uladede vil, når ammoniumacetat benyttes som ekstraktionsmiddel, være overordentlig lille, hvilket giver sig til kende ved, at filtraterne selv fra meget humusrige jorder er farveløse.

Erfaringerne fra kaliumanalysen tyder iøvrigt på, at et lille indhold af kolloidalt humus i jordekstrakterne ikke påvirker spektralfordelingen i flammen kendeligt, og på grund af den relativt store partikelstørrelse vil partikelantallet være så lille, at ekstrakternes fysiske konstanter kun ændres infinitesimalt.

For at undersøge i hvor høj grad det i natriumanalysen var nødvendigt at korrigere for indholdet af de øvrige ioner i analyseekstrakterne, blev disses indflydelse på transmissionsmålingerne undersøgt.

Det princip, der blev lagt til grund for disse undersøgelser var følgende:

*a)* Ved måling af en kations interferens med natrium skulle den medfølgende anions bidrag til transmissionsændringen være infinitesimal, og ved måling af en anions interferens skulle den medfølgende kations bidrag til transmissionsændringen være infinitesimal.

*β)* Interferensen skulle for hver enkelt ion undersøges i et koncentrationsinterval tilstrækkeligt stort til at skabe sikkerhed for, at koncentrationen i jordekstrakterne lå i dette interval.

Idet der som opløsningsmiddel ved disse interferensmålinger blev benyttet en 0,5 n opløsning af ammoniumacetat, og de pågældende kat- og anioner blev tilført i form af henholdsvis acetater og ammoniumsalte, er det under *a)* opstillede krav tilfredsstillet, da koncentrationen af de tilførte salte var forsvindende i forhold til ammoniumacetatkoncentrationen.

Fremgangsmåden ved målingerne var triviel. Der fremstilledes forskellige rækker af natriumstandardopløsninger indeholdende forskellige, men indenfor hver række konstante mængder af den ion, hvis interferens man ønskede at undersøge, hvorefter der blev flammefotometreret.

I tabel 1 er resultater fra disse undersøgelser opført.

Tabel 1. Fremmede ioners effekt på transmissionen ved bestemmelsen af natriumindholdet i en 0.5 n ammoniumacetatopløsning.

Fremmed ion.	Transmission						
	$\frac{\text{mæg Na}}{\text{l}}$ $\frac{\text{mæg}}{\text{l}}$	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Ca <sup>++</sup>	0	2.2	17.8	32.2	45.0	57.2	68.4
	10	2.9	18.6	32.7	45.7	58.1	69.5
	40	4.9	20.2	34.4	47.5	61.3	73.4
Mg <sup>++</sup>	0	1.7	17.5	31.9	45.0	57.6	68.6
	10	1.7	17.5	32.0	45.3	58.3	69.3
	50	1.7	17.8	32.6	45.8	58.5	69.5
K <sup>+</sup>	0	2.3	17.6	31.6	45.0	57.5	69.5
	2	2.3	17.6	31.7	45.3	57.8	69.7
	10	2.3	18.5	33.2	47.4	61.3	74.4
CO <sub>3</sub> <sup>--</sup>	0	2.1	17.7	31.6	45.0	57.7	69.3
	10	2.3	17.7	31.7	45.1	57.7	69.2
	50	2.2	17.9	32.0	45.2	57.6	69.4
Cl <sup>-</sup>	0	2.1	17.7	31.6	45.0	57.7	69.3
	10	2.1	17.6	31.5	45.0	57.6	69.1
	50	2.1	17.7	31.6	45.3	57.7	69.5
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	0	2.1	17.7	31.6	45.0	57.7	69.3
	10	2.3	17.7	31.8	44.7	57.4	69.4
	50	2.3	17.7	31.6	45.0	57.7	69.4
»PO <sub>4</sub> <sup>---</sup> «	0	2.1	17.7	31.1	45.0	57.7	69.3
	2	2.3	17.7	31.7	45.0	57.7	69.6
	10	2.3	17.5	31.6	45.0	57.6	69.3

Ingen af de undersøgte anioner i de koncentrationer, der er anført i tabellen påvirker natriumbestemmelsen, og da selv de mindste af de anførte anionkoncentrationer overstiger dem, man finder i filtraterne fra jord ved den senere omtalte analysefremgangsmåde slutter man, at tilstedeværelsen af disse anioner, hverken enkeltvis eller på grund af de overordentlig små koncentrationer — i blanding, påvirker natriumbestemmelsen signifikant.

Hvad kationernes interferens med natrium angår, så udviser de alle en positiv effekt, calcium og kalium større end magnesium; men som vi senere skal se, vil de maksimalkoncentra-

tioner af magnesium og kalium, man finder i jordekstrakterne, være så små, at en korrektion for tilstedeværelsen af disse to ioner er uden signifikant betydning. Anderledes forholder det sig derimod med calciumionens indflydelse. Både andres og egne undersøgelser viser, at calciumkoncentrationen i jordekstrakterne fra meget calciumrige (marsk) jorder, i forhold til natriumkoncentrationen, kan være så stor, at den ved nøjagtige natriumbestemmelser ikke kan negligeres.

Den systematiske fejl i natriumbestemmelsen, som hidrører fra tilstedeværelsen af  $\text{Ca}^{++}$  i måleopløsningen kan elimineres på følgende tre principielt forskellige måder.

- 1) Udfældning af calcium (med ammoniumoxalat)
- 2) Anvendelse af en interferenspuffer, hvis princip er, at man til hver måleopløsning tilfører så mange calciumioner, at variationen i antallet af de oprindelig tilstedeværende vil være uden betydning.
- 3) Korrigere for tilstedeværelsen af calciumioner.

Den under punkt 3 nævnte måde anvendtes ved bestemmelsen af ombyttelig natrium i jord v. h. a. Beckmans flammefotometer. Den korrektion, der foretoges, var kun en første korrektion, men den eliminerede  $\text{Ca}^{++}$  interferensen i så høj grad, at den systematiske fejl, der skyldes  $\text{Ca}^{++}$ 's tilstedeværelse var forsvindende i forhold til analysemetodens usikkerhed.

Her skal kort nævnes, hvorledes korrektionen udførtes i praksis. Der fremstilledes forskellige rækker af natriumstandardopløsninger indeholdende forskellige, men indenfor hver række konstante mængder af calciumacetat. På grundlag af standardmålingerne optegnedes standardkurver, der havde et lidt forskelligt forløb alt efter indholdet af  $\text{Ca}^{++}$ .

Under målingerne af de ukendte opløsninger bestemtes samtidigt indholdet af  $\text{Ca}^{++}$  (ved bølgelængden  $554 \text{ m}\mu$ ). Denne bestemmelse, der ikke behøver at være af særlig stor nøjagtighed, var meget hurtigt udført. For at bestemme natriumindholdet i måleopløsningerne, gik man derefter ind på den natriumstandardkurve i diagrammet, der svarede til det målte calciumindhold.

I litteraturen foreligger et uhyre antal data vedrørende fremmede ioners indflydelse på den flammefotometriske bestemmelse af en enkelt ion. De resultater man kommer til ved sådanne interferensundersøgelser er meget ofte vidt forskellige, i mange tilfælde modstridende og derfor af ringe almen værdi. Grunden hertil er den, at man ikke har arbejdet under præcis de samme forsøgsbetingelser (forskellige typer af flammefotometre, forskellig flammetemperatur, forskellige filtertyper, forskellige spaltevidder, forskellige opløsningsmidler, etc.). Det skal derfor her præciseres, at ønsker man at foretage en flammefotometrisk bestemmelse af f. eks. natrium med størst mulig nøjagtighed, så er det nødvendigt, hver gang man ændrer væsentligt på sit måleinstrument eller går over til at benytte et andet, ved interferens — eller sammenlignende målinger at sikre sig ændringens tilladelighed.

#### b. Bestemmelse af den tilstrækkelige kontakttid mellem jord og fortrængningsmiddel.

For de rene overfladebytteres vedkommende er ionbytningen en meget hurtig forløbende proces, medens en vis reaktions-træghed ofte gør sig gældende hos ionbyttere med så åben indre struktur, at der foruden overfladeombytning kan finde ionombytning sted i ionbytterens indre. Dette er f. eks. tilfældet for de lermineralters vedkommende, som tilhører montmorillonitgruppen.

Da det naturligvis er af afgørende betydning for bestemmelsen af det ombyttelige natrium i jord, at kontakttiden mellem jord og fortrængningsmiddel er tilstrækkelig til, at udvekslingen mellem  $\text{Na}^+$  og  $\text{NH}_4^+$  kan forløbe så nær slutpunktet, at en yderligere kontakttid er uden reel betydning, blev der foretaget en del undersøgelser, hvis resultater kort skal resumeres.

Hvis prøverne efter sammenblanding af jord og fortrængningsmiddel blot henstod 18 timer (natten over) og var rystet af og til med hånden, opnåedes intet ved yderligere at forlænge kontakttiden til 3 eller 8 dage. Ved kontinuerlig rystning på maskine kunne reaktionstiden nedsættes, men da det antal analyser, der ved denne fremgangsmåde kan udføres, begrænses af rysteapparatets kapacitet, valgtes ved de efterfølgende undersøgelser og i rutineanalysen 18—24 timers henstand.

### c. Den mest hensigtsmæssige koncentration af fortrængningsmidlet

Ved bestemmelsen af indholdet af ombytteligt natrium i marskjord benyttede A s l y n g (1) »oprystning« af 10—25 g jord og derefter udvaskning på Büchnertragt med ialt 300—500 (afhængigt af lerindhold) ml. 1 n ammoniumacetat. I betragtning af det store antal natriumbestemmelser, som ved Statens Planteavlslaboratorium i forbindelse med de igangværende marskundersøgelser skal udføres (i 1955 drejer det sig om ca. 5000), er det af betydning at få en så hurtig og billig metode som muligt, uden at det går væsentligt ud over nøjagtigheden. Med dette formål for øje blev de undersøgelser, der skal omtales i det følgende, foretaget.

Et af de spørgsmål, der først meldte sig, var hvilken koncentration af fortrængningsmidlet, ammoniumacetat, der var den mest hensigtsmæssige. Ved gennemgang af litteraturen finder man, at den hyppigst anvendte koncentration er 1 normal (f. eks. A s l y n g (1)) eller 2 normal (f. eks. S e a y, A t t o e og T r u o g (2)). Af besparelshensyn, men først og fremmest af hensyn til flammefotometrets stabilitet, var man interesseret i muligheden for at anvende en mindre koncentration end 1 n opløsning. Stærkt koncentrerede opløsninger bevirker en urolig viserindstilling på måleinstrumentet, hvilket naturligvis giver en vis usikkerhed i aflæsningen. Der er den udvej at fortynde ekstrakterne, men dette er en ekstra tidskrævende manipulation, som man så vidt muligt ønskede at undgå for de jorders vedkommende, der ikke havde et ekstremt højt natriumindhold.

Fremgangsmåden ved »koncentrationsundersøgelserne« var ganske triviel. Samme vægtmængde jord i 300 ml erlenmeyerkolber fik tilsat samme mængde (volumen) fortrængningsmiddel af forskellig ammoniumacetatkoncentration, hvorefter kolberne under jævnlig omrystning henstod 18—24 timer. Efter filtrering fortyndedes ekstrakterne med dest. vand eller med ammoniumacetatopløsning til ammoniumacetatkoncentrationen var den samme i alle tilfælde (0,5n), hvorefter der blev flammefotometreret og natriumindholdet bestemt efter korrektion for tilstedeværende calcium.

Et eksempel på et resultat fra denne undersøgelsesrække er givet i tabel 2. Her har 10 g jord været i kontakt med 100 ml af fortrængningsmidlet i 24 timer.

Tabel 2. Milliækvivalenter ombytteligt natrium pr. 100 g jord ved forskellig koncentration af fortrængningsmidlet.

Jord nr.	Konc. NH <sub>4</sub> Ac	0,25 n	0,50 n	1,00 n	2,00 n
	12683.....	—	—	0,18	0,18
18602.....	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23
18603.....	0,27	0,27	0,27	0,28	0,27
12684.....	—	—	0,72	0,74	0,74
18604.....	0,85	0,86	0,85	0,85	0,85
12685.....	—	—	1,73	1,72	1,75
12686.....	—	—	1,86	1,89	1,89

Ved disse undersøgelser sporede man ingen tendens til, at de store koncentrationer, 1n og 2n, skulle være mere effektivt fortrængende end de lavere, hvilket man også, når man tager usikkerheden i betragtning, måtte vente udfra de hidtil opstillede »massevirkningsudtryk« for ionbytningsprocesser med ammonium og natrium som deltagende ioner.

Af de ovenanførte grunde foretrak man ved de efterfølgende undersøgelser en noget mere fortyndet opløsning end 1 normal og valgte 0,5 n ammoniumacetat som fortrængningsmiddel.

d. Det mest hensigtsmæssige forhold mellem jord og fortrængningsmiddel.

Efter at have fastlagt normaliteten 0,5 som fortrængningsmidlets koncentration blev der foretaget undersøgelser til belysning af, hvilke jordvædskeforhold man hensigtsmæssigt kunne vælge. Det drejede sig herved om, på den ene side at få bestemt et så lille forhold, at forskellen mellem det ombyttede og det totalt ombyttelige natrium er uden reel betydning, på den anden side ønskede man ikke forholdet mindre end højest nødvendigt, thi jo mindre forholdet mellem jord og fortrængningsmidlet er, jo mindre er naturligvis natriumkoncentrationen i filtratet, og



fra »natrium-fattige jorder« ønskes natriumkoncentrationen så stor som muligt, da den relative analyseusikkerhed ved små koncentrationer er meget stor.

Lad os antage, at man på et instrument kan aflæse med en nøjagtighed svarende til halvdelen af mindste inddeling, og instrumentet har hundrede sådanne inddelinger. Er instrumentet et flammefotometer, og måler man natriumindholdet i en med hensyn til natrium meget fortyndet opløsning og får et viserudslag på 5, er den relative usikkerhed, som skyldes aflæsningsunøjagtighed  $0,5 : 5 \cdot 100 = 10$  pct., fås derimod med en anden opløsning viserudslaget 50, er den relative usikkerhed derimod kun  $0,5 : 50 \cdot 100 = 1$  pct.

Her skal nævnes endnu to grunde, som gør det ønskeligt ikke at vælge jord:vædskeforholdet mindre end højest nødvendigt. Som før nævnt er calcium den mest generende ion i natriumanalysen. Nu findes calcium i jorden ikke blot som ombytteligt calcium knyttet til jordkolloiderne, men også udfældet som forbindelse i tungtopløselige salte, og dette forhold bevirker, at calciumkoncentrationen i jordekstrakterne ændrer sig mindre end natriumkoncentrationen, når jord:vædskeforholdet gøres mindre, og calciuminterferensen bliver derfor relativt større. Anvendes ved udførelsen af analysen alm. glasvarer, — der er natriumholdige — kan der fremkomme analysefejl på grund af ombytningsprocesser, som finder sted mellem fortrængningsmidlet og de berørende glasvægge. Den fejl, der herved indføres, er naturligvis desto mere fremtrædende, jo mindre natriumindholdet i ekstrakten er.

Fremgangsmåden ved undersøgelserne af jord:vædskeforholdets indflydelse på natriumbestemmelsen blev varieret på følgende to måder:

- X Et konstant rumfang 0,5 n ammoniumacetatopl. indvirkende 18—24 timer på stigende jordmængder.
- XX Stigende rumfang 0,5 ammoniumacetatopl. indvirkende 18—24 timer på en konstant jordmængde.

I tabellerne 3 og 4 er nogle resultater fra disse undersøgelser opført.

Ved de undersøgelser, hvor jordmængden blev varieret (tabel 3), syntes der for enkelte jorders vedkommende at være en tendens til, at den pr. 100 g jord opløste natriummængde ville

Tabel 3. Milliækvivalenter ombytteligt natrium pr. 100 g jord, pr. 100 ml 0.5 n ammoniumacetat og stigende jordmængder.

Jord nr. \ g jord	5	10	15	20
12691.....	0.11	0.10	0.10	0.10
3504.....	0.17	0.15	0.14	0.14
3505.....	0.23	0.18	0.19	0.19
18592.....	0.36	0.36	0.37	0.35
12692.....	0.53	0.53	0.54	0.53
10643.....	0.68	0.66	0.62	0.61
3555.....	0.73	0.72	0.64	0.65
3551.....	0.73	0.75	0.67	0.70
3510.....	0.85	0.80	0.79	0.77
3506.....	0.84	0.81	0.77	0.74
18607.....	1.11	1.09	1.07	1.05
12693.....	1.51	1.50	1.49	1.43
10082.....	2.70	2.59	2.59	2.61
3507.....	3.13	3.09	3.26	3.12
3511.....	3.66	3.56	3.48	3.56

aftage lidt med stigende indvejet jordmængde. For at undersøge hvorvidt ovennævnte tendens ville fortsætte ved endnu mindre jord:vædskeforhold, ændrede man — for at undgå at indveje mindre jordmængde end 5 g — fremgangsmåden derhen, at der til 5 g jord sattes stigende mængder fortrængningsmiddel.

Tabel 4 eksempelificerer resultaterne fra disse undersøgelser. Her har 5 g jord ved henstand og omrystning af og til i hånden været i kontakt med fortrængningsmidlet i 24 timer.

Tabel 4. Milliækvivalenter ombytteligt natrium pr. 100 g jord, 5 g jord og stigende mængder af 0.5 n ammoniumacetat.

Jord nr. \ ml 0.5 n NH <sub>4</sub> Ac	50	100	150	200	250
18584.....	0.27	0.26	0.28	0.28	0.28
18592.....	0.36	0.36	0.36	0.36	0.35
18680.....	0.41	0.40	0.40	0.39	0.39
10643.....	0.64	0.64	0.65	0.63	0.63
18681.....	0.78	0.79	0.79	0.78	0.82
18607.....	1.07	1.10	1.11	1.11	1.11
18696.....	1.83	1.82	1.84	1.84	1.85
18682.....	1.89	1.91	1.94	1.91	1.97
18697.....	2.68	2.69	2.71	2.75	2.75
10082.....	2.74	2.72	2.76	2.72	2.72

Disse forsøg viste ingen tendens til, at den »opløste« natriummængde steg, når forholdet mellem jord og fortrængningsmidlet blev formindsket, og da den tendens, som viser i tabel 3 ikke er større, end at min i praksis kan se bort herfra (i overensstemmelse med A s l y n g (1) kan man nøjes med at opgive resultater med en decimal), drages den slutning, at man er ret frit stillet ved valget af jord:vædskeforholdet. Der opnås ikke væsentligt større »udbytte« ved at formindske forholdet udover  $\frac{1}{10} - \frac{1}{20}$ ; dette er naturligvis en følge af ammoniumionens store fortrængningseffektivitet.

### Natriumbestemmelse ved hjælp af tilskudsmetoden.

Denne metode, der er teoretisk behandlet og udførligt beskrevet af D a m s g a a r d - S ø r e n s e n (3), er anvendt som kriterium på fuldstændig udveksling af de ombyttelige natriumioner på jordkolloiderne med ammoniumioner.

Princippet i tilskudsmetoden, der tidligere blev benyttet her i landet til bestemmelse af totalindholdet af ombytteligt kalium i jord, var, at man til den ene  $a_x$  af to afvejede lige store jordmængder,  $a_x$  og  $a_o$ , foruden ekstraktionsmiddel, tilsatte en lille mængde,  $x$  milliækvivalenter, kaliumklorid. Efter at ligevægten var indtrådt, bestemtes kaliumindholdet,  $y_x$  og  $y_o$ , ( $y_x > y_o$ ) i opløsningerne.

Ud fra teoretiske overvejelser, verificeret gennem eksperimenter, opstillede D a m s g a a r d - S ø r e n s e n følgende simple formel, der explicit giver det totalt ombyttelige kalium  $T_K$  ved hjælp af  $x$ ,  $y_x$  og  $y_o$

$$1) T_K = \frac{x}{\frac{y_x}{y_o} - 1}$$

Tilskudsmetoden er et fortrinligt hjælpemiddel som standardkontrol på total ombytning, og har som sådan været anvendt af A s l y n g (4) ved flammefotometrisk bestemmelse af kalium i jord. Genfindes nemlig hele den tilsatte mængde  $x$  i filtratet fra jorderne, har man:

$$2) y_x = y_o + x \text{ der indsæt i 1) giver}$$

$$3) T_K = y_o$$

Tabel 5. Tilsætning af stigende mængder  
natriumklorid  
(milliækvivalenter pr. 100 g jord).

Jord nr.	0		0.10		0.20		0.30		0.40		0.50	
	mæg Na		mæg Na		mæg Na		mæg Na		mæg Na		mæg Na	
	100 g jord	$\Delta$	100 g jord	$\Delta$	100 g jord	$\Delta$	100 g jord	$\Delta$	100 g jord	$\Delta$	100 g jord	$\Delta$
11634.....	0.07	0	0.17	0.10	0.27	0.20	0.37	0.30	0.47	0.40	0.57	0.50
11597.....	0.10	0	0.20	0.10	0.30	0.20	0.40	0.30	0.51	0.41	0.60	0.50
11557.....	0.12	0	0.22	0.10	0.32	0.20	0.43	0.31	0.53	0.41	0.62	0.50
18587.....	0.13	0	0.22	0.09	0.31	0.19	0.41	0.28	0.51	0.38	0.62	0.49
18583.....	0.13	0	0.22	0.09	0.33	0.20	0.43	0.30	0.53	0.40	0.63	0.50
12683.....	0.18	0	0.29	0.11	0.40	0.22	0.49	0.31	0.59	0.41	0.69	0.51
18592.....	0.36	0	0.45	0.09	0.55	0.19	0.65	0.29	0.75	0.39	0.84	0.48
12684.....	0.72	0	0.83	0.11	0.94	0.22	1.08	0.31	1.11	0.39	1.21	0.49
12686.....	1.86	0	1.97	0.11	2.04	0.18	2.13	0.27	2.27	0.41	2.37	0.51

I tabel 5 er opført resultater fra undersøgelser, hvor 10 g jord er behandlet med 100 ml 0,5 n ammoniumacetat tilsat de i øverste række anførte mængder natriumklorid.

Indenfor analyseusikkerheden genfinder man hele den tilsatte mængde i filtratet, hvilket er et udtryk for total ombytning.

#### Fremgangsmåden ved rutineanalysen.

På grundlag af de foran beskrevne undersøgelser er ved Statens Planteavls-Laboratorium følgende metode bragt i anvendelse ved bestemmelsen af jordens indhold af ombytteligt natrium : 5—10 g jord i 300 ml erlenmeyerkolber tilsættes 100 ml 0,5 n ammoniumacetat. Efter henstand natten over (18—20 timer) filtreres, hvorefter natriumindholdet i filtratet bestemmes direkte ved flammefotometri. Til fastlægning af standardkurven anvendes 6 standardopløsninger med henholdsvis 0, 0,1, 0,2 ..., 0,5 milliækvivalenter natrium pr. liter. Op-løsningsmiddel 0,5 n ammoniumacetat.

I enkelte calciumrige jorder kan indholdet af ombytteligt calcium være så stort, at det ved nøjagtige natriumbestemmelser vil være nødvendigt at korrigere for calciumindholdet i filtraterne, men i den almindelige rutineanalyse, hvor kravet til nøjagtighed ikke er så stort, vil denne korrektion kun sjældent være påkrævet.

I modsætning til kalium er det, når det drejer sig om natrium, kun de jorder med et meget højt natriumindhold, der er interessante. Filtraterne fra sådanne jorder må ofte fortyndes 5—10 gange før natriumkoncentrationen falder indenfor måleintervallet 0—0,5 milliækvivalenter pr. liter. Ved en sådan fortynding bringes calciumkoncentrationen så langt ned, at den systematiske fejl ikke er af væsentlig betydning. Et ekstremt eksempel kan belyse forholdet.

En marskprøve indeholder 3,0 mæq ombytteligt natrium og 30 mæq ombytteligt calcium pr. 100 g jord, hvilket svarer til henholdsvis 3 og 30 mæq pr. liter, når der tages 10 g jord og 100 ml fortrængningsmiddel i arbejde. For at måle natriumindholdet fortyndes 10 gange, hvorved koncentrationen af natrium og calcium bringes ned til henholdsvis 0,3 og 3 mæq pr. liter, men den fejl, som 3 mæq calcium forårsager, ses af tabel 1 at være af uvæsentlig betydning.

Indholdet af »ombytteligt« calcium ligger i de hidtil undersøgte marskjorder i reglen i intervallet 5—20 mæq calcium pr. 100 g jord. For enkelte prøvers vedkommende har man fundet 30—35 mæq. Maksimalindholdet af magnesium er kun det halve heraf, men ifølge tabel 1 øver magnesium ingen indflydelse på natriumbestemmelsen. Kalium interfererer derimod med natrium, men da kaliumindholdet i marskjorder sjældent overstiger, hvad der svarer til  $T_K = 25 = 1$  mæq kalium pr. 100 g jord, hvilket, når der tages 10 g jord pr. 100 ml fortrængningsmiddel i arbejde, er ækvivalent med 1,0 mæq kalium pr. liter i filtratet, ses af tabel 1, at også kaliumindholdet er uden betydning for natriumbestemmelsen.

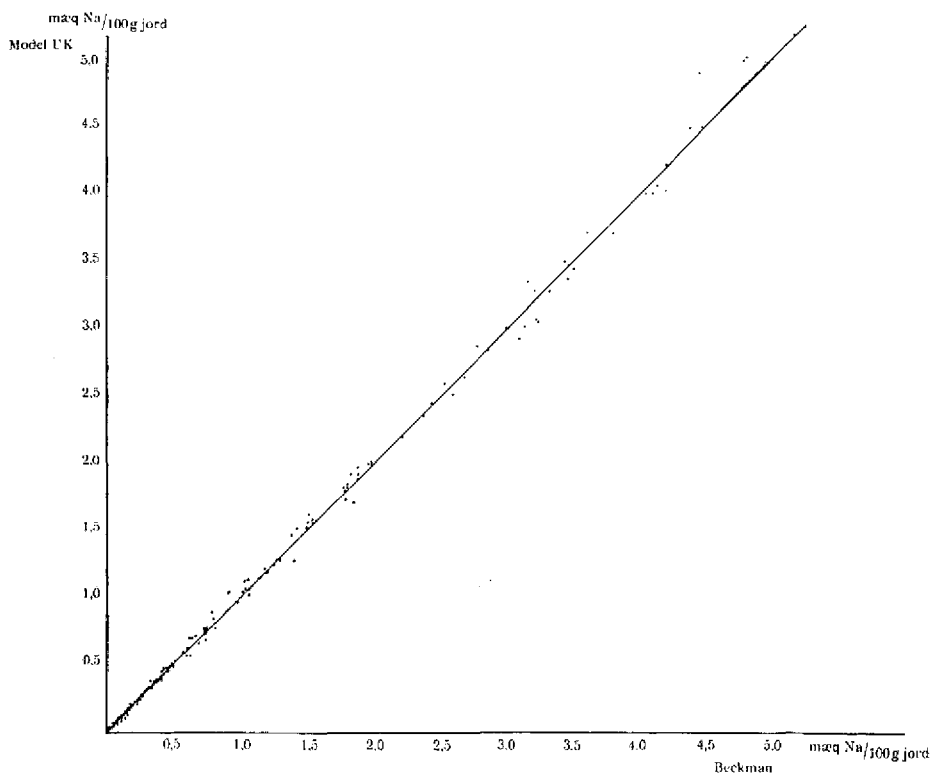
### Resultater fra sammenlignende målinger på to flammefotometre.

De krav, man med henblik på rutinemæssig anvendelse må stille til et flammefotometer beregnet til natriumbestemmelse, kan formuleres således:

- 1) Det skal være robust og så enkelt, at folk uden særlig uddannelse hurtigt kan lære at betjene det.

- 2) Det skal give en hurtig og stabil viserindstilling, være fri for drift og give reproducerbare aflæsninger.
- 3) Det skal være tilstrækkeligt følsomt til bestemmelse af natriumindholdet i natriumfattige jorder.
- 4) Det skal så vidt muligt være interferensfrit.

Beckman-instrumentet tilfredsstillende ikke det første af ovennævnte krav. På Statens Planteavlslaboratorium anvender man derfor et ved laboratoriet bygget instrument i rutineanalysen. Dette instrument skal ikke beskrives i detaljer, der skal kun anføres nogle principielle data. Som fotocelle anvendes en blåfølsom cæsium-antimon celle og fotostrømmen forstærkes gennem et af bynettet drevet firetrins-forstærkeranlæg. Natriums spektrallinie  $589 \text{ m}\mu$  isoleres v. h. a. to interferensfiltre. Som brændstof anvendes en blanding af luft og rent propan. De



principielle forskelle mellem dette instrument U-K og Beckman er a) Førstnævntes optiske system er interferensfiltre, sidstnævnte har prisme. b) Førstnævnte arbejder ved forholdsvis lav temperatur (luft-propan), medens sidstnævnte arbejder ved høj temperatur (ilt-acetylen).

De to ovenfor nævnte interferensfiltre anbragt lige efter hinanden filtrerer det gennemgående lys særdeles effektivt, og dette, i forbindelse med den forholdsvis lave flammetemperatur hvormed U-K instrumentet arbejder, bevirker, at calciuminterferensen er mindre end ved Beckmaninstrumentet.

Med U-K instrumentet og Beckman er for 206 jordprøvers vedkommende på rutinemæssig basis udført sammenlignende natriumbestemmelser.

Tabel 6. Bestemmelse af ombytteligt natrium i 206 jordprøver med Beckman og U-K flammefotometre.

Instrument	Gennemsnit mæq Na/100 g jord	$R\frac{y}{x}$	r
Beckman.....	1.067	+ 0.99	+ 0.99
U-K .....	1.060		

Af såvel fig. 1 som tabel 6 fremgår, at der er god overensstemmelse mellem de to instrumenter. Da U-K instrumentet giver samme nøjagtighed som Beckman, men desuden har de ovennævnte arbejdsmæssige fortrin, kan det med fordel benyttes til rutinemæssig natriumbestemmelse.

#### SUMMARY

##### *Flame-photometric Determination of Exchangeable Sodium in Soil.*

Results of determinations of sodium in salt marsh soils by means of a Beckman flame-photometer (model DU) are discussed. The interfering action of  $Ca^{++}$   $Mg^{++}$   $K^+$ ,  $CO_3^{--}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{--}$ , and  $PO_4^{--}$  was studied. Only in the case of  $Ca^{++}$  it was found necessary to apply a correction. A solution of ammonium acetate was used as extractant; concentrations of 0.25, 0.50, 1.00 and 2.00 N were equally effective. — No difference in the quantity of exchangeable sodium was found when the ratio of soil to liquid was varied between 1:5 and 1:50.

Amounts of 0.10, 0.20, 0.30, 0.40 and 0.50 m.e.q. of sodium added to 100 g of soil were recovered quantitatively.

A Beckman apparatus and a flame-photometer specially built for sodium determinations were compared in analyses of 206 soil samples.

The results showed an excellent agreement, the regression coefficient and the correlation coefficient both amounting to + 0.99.

#### LITTERATUROVERSIGT

1. *Aslyng, H. C.*: Marskjordens fysiske og kemiske tilstand. Tidsskr. f. Planteavl, 1955. 59. 328—344.
2. *Seay, W. A., Attoe, O. J. & Truog, E.*: Elimination of Calcium Interference in photometric Determination of Sodium in Soils and Plants. Soil Science. Vol. 71, 1951. 83—90.
3. *Damsgaard-Sørensen, P.*: Kationombytningen i jorden. Tidsskr. f. Planteavl, 1941. 46. 1—150.
4. *Aslyng, H. C.*: Ombytteligt kalium i jorden. Tidsskr. f. Landøkonomi, 1953. 155—165.