

Om bestemmelse af calcium, magnesium, kalium og natrium i plantemateriale

Af AAGE HENRIKSEN

I løbet af den sidste halve snes år har de kemiske laboratorier fået stillet en række nye hjælpemidler til rådighed, såvel fysiske måleapparater som kemikalier, hvorved nye analyseopgaver har kunnet tages op, og mange af de gammelkendte har kunnet forenkles væsentligt. For bestemmelsen af de stoffer, som nærværende afhandling skal beskæftige sig med, har fremkomsten af flammefotometret nok været den mest betydningsfulde kilde til forenkling, idet man hermed – under anvendelse af passende teknik – kan bestemme en opløsnings indhold af calcium, kalium og natrium i en brøkdel af den tid, der kræves til analyse efter de hidtidige gravimetriske metoder. Også flammefotometrisk magnesiumbestemmelse kan foretages, men er forbundet med adskillige tekniske vanskeligheder og kræver specielt udstyrede instrumenter. Betydeligt enklere kan magnesium bestemmes ved kompleksometrisk titrering efter SCHWARZENBACH (1955).

Herhjemme har flammefotometret allerede i nogle år været anvendt til bestemmelse af kalium og natrium i jordekstrakter, hvilket har betydet en væsentlig forenkling af arbejdet med disse analyser. Den kompleksometriske titrering har siden 1955 været anvendt til lignende bestemmelse af calcium og magnesium (JENSEN og HENRIKSEN 1955) og har løst dette problem på en enkel og tilfredsstillende måde. Derimod har man til bestemmelse af de ovennævnte stoffer i plantemateriale stadig anvendt de mere tidkrævende gravimetriske metoder, og det var derfor nærliggende at søge også disse erstattet med de ovennævnte forenkledede metoder.

I udenlandsk faglitteratur er der i de senere år publiceret talrige afhandlinger om disse spørgsmål, men sædvanligvis beskæftiger man sig kun med bestemmelse af et enkelt eller et par af

de nævnte stoffer i samme ekstrakt. Imidlertid bliver det mere og mere aktuelt at bestemme flere stoffer, herunder tillige fosfor, i samme materiale, hvilket forhold må tages i betragtning, hvis mulighederne for arbejdsbesparelser skal udnyttes fuldtud. Forskningsmetoden og askens videre behandling, til ekstrakten er klar til analyse, bør med andre ord vælges sådan, at der kun behøves een enkelt foraskning til bestemmelse af samtlige stoffer.

Spørgsmålet om en hurtig og pålidelig metode til bestemmelse af fosfor i planter er undersøgt af BENJAMINSEN og JENSEN (1956), der fandt en særdeles god overensstemmelse mellem resultaterne af en kolorimetrisk vanadat-molybdatmetode og en af J. FIND POULSEN (1936) udarbejdet modifikation af den hidtil anvendte Lorenz-metode. Vanadat-molybdatmetoden repræsenterer formentlig den enkleste og bedste hidtidige metode til fosforbestemmelse i plantemateriale; det var derfor naturligt at undersøge mulighederne for også at bestemme calcium, magnesium, kalium og natrium i den resterende ekstrakt fra denne analyse.

Foraskning m. v.

Efter BENJAMINSEN og JENSEN (1956) udføres foraskning m. v. på følgende måde: »En stofmængde med et indhold af 4–8 mg P foraskes (bedst i elektrisk ovn), og asken tilsættes 10 ml 10 pct. saltsyre, der afdampes på vandbad. Efter afdampning af syren fortsættes inddampningen endnu ca. 15 minutter, hvorefter det foraskede stof tørres i tørreskab ved 110°C i ca. 30 minutter. Efter afkøling føres diglens indhold ved hjælp af varmt vand og en »gummispatel« over i en 100 ml målekolbe. Der tilsættes 20 ml salpetersyre I (1 del koncentreret HNO_3 , vægtfyldte 1.42, til 2 dele vand) og fyldes op til mærket med destilleret vand. Efter henstand i $\frac{1}{2}$ time filtreres«. – Denne forskrift er fulgt ved fremstilling af ekstrakterne til analyse, med følgende rent praktiske ændringer:

1. Den angivne stofmængde fordobles, således at man til fosforbestemmelsen kan nøjes med at udtage 25 ml ekstrakt istedet for de foreskrevne 50 ml. For at bevare den foreskrevne salpetersyre-koncentration uændret, tilsættes 5 ml salpetersyre I og 20 ml vand, hvorefter fosforbestemmelsen fortsættes som beskrevet af

BENJAMINSEN og JENSEN (1956). Ved denne ændring fås tilstrækkelig ekstrakt tilovers til bestemmelsen af de øvrige fire stoffer.

2. Da det – specielt i ældre digler med ru overflade – kan være vanskeligt at frigøre inddampningsresten ved hjælp af varmt vand alene, anvendtes i stedet for varmt vand de 20 ml salpetersyre til frigøring af inddampningsresten og afskylning af diglen. Herved opnår man sikkerhed for, at inddampningsresten kvantitativt kan overføres til målekolben.

Iøvrigt skal følgende bemærkes til den citerede forskningsforskrift: Det er vigtigt, at foraskningen sker ved så lav temperatur som muligt for at undgå dels tab af fosfor, dels smeltning af asken og dannelse af vanskeligt opløselige silikater, der kan tilbageholde større eller mindre mængder af de stoffer, der skal bestemmes. Indledes foraskningen med ganske langsom forkulning af stoffet over en svag bunsenflamme, kan man forhindre, at prøven bryder i brand, hvorved temperaturen momentant kan overskride det tilladelige. Først når stoffet er tilstrækkeligt forkullet, overføres diglen til en elektrisk ovn med en temperatur på ca. 300°C, som derpå gradvis sættes op til 500–550°C.

Den tid, der medgår til foraskningen af stoffet, er forskellig, afhængig af stoffets natur og ovnens beskaffenhed; men som oftest må man regne med 4–5 timer. Har man flere prøver i ovnen samtidig, må man lejlighedsvis lade dem bytte plads for at sikre ensartede foraskningsbetingelser.

Behandling af asken efter den foran citerede fremgangsmåde resulterer i et filtrat med en salpetersyrekoncentration, svarende til ca. 0.9 normal. Skal der foretages fosforbestemmelse, anvendes 25 ml af filtratet hertil, og de resterende ca. 75 ml kan anvendes til bestemmelse af calcium, magnesium, kalium og natrium. Som foran nævnt er det muligt at bestemme alle disse fire stoffer flammefotometrisk uden forudgående adskillelse. Bestemmelsen af magnesium er dog forbundet med visse vanskeligheder og kræver et specielt udstyr til flammefotometret, en såkaldt fotomultiplier, samt anvendelse af ilt-brintflamme istedet for ilt-acetylenflamme. Da flammefotometret, der stod til rådighed for undersøgelserne (BECKMAN, model DU), ikke var forsynet med ovennævnte specialudstyr, måtte flammefotometrisk magnesiumbestemmelse på forhånd udelukkes. Istedet valgtes at foretage

bestemmelsen ved kompleksometrisk titrering, og samme mulighed foreligger også for calciumbestemmelsen.

Fjernelse af interfererende stoffer

Forud for kompleksometrisk bestemmelse af calcium og magnesium i opløsninger af planteaske er det en uomgængelig nødvendighed, at fosforsyre, aluminium og jern bortskaffes, da slutpunktet ved titreringen ellers bliver uskarpt eller ved større mængder af de nævnte stoffer endog helt kan udeblive. De nævnte stoffer interfererer ligeledes stærkt med den flammefotometriske calciumbestemmelse, på hvilken de alle har en udpræget negativ effekt.

Til adskillelse af fosforsyre fra een- og togyldige kationer er foreslået flere forskellige fremgangsmåder. GEHRKE, AFFSPRUNG og LEE (1954) lader afgrødeekstrakten passere gennem en anionbytter (Amberlite IR-4B), som tilbageholder fosfationer og andre anioner. HEMMINGWAY (1956) anvender omvendt en kationbytter (Amberlite IR-120 H), som lader fosfationerne passere, hvorefter de adsorberede kationer frigøres fra ionbytteren ved hjælp af 5 normal salpetersyre. SPINDLER og WOLF (1956) fælder fosfationerne i opløsningen ved hjælp af zirkonoxychlorid, medens RAUTERBERG og OSSENBERG-NEUHAUS (1958) anvender ferrichlorid. Når fremstillingen af askeopløsningen er afpasset derefter, er alle fire metoder lige anvendelige til adskillelsen af fosfationer fra kationerne, men med en syrekonzentration ca. 0.9 normal kan der af rent tekniske grunde kun være tale om at anvende een af de to sidstnævnte metoder, hvor fosfationerne udfældes. Disse metoder må tillige foretrækkes, fordi de har den fordel, at også jern (ferri) og aluminium udfældes. Tilbage er kun spørgsmålet om, hvilken metode der er mest velegnet.

Efter SPINDLER og WOLF (1956) adskilles fosfat-, ferri- og aluminiumioner fra de een- og togyldige kationer på følgende måde: I et bægerglas afpipetteres 25 ml af askeopløsningen, hidrørende fra asken af ca. 5 g prøvemateriale, opløst ved hjælp af 10 ml saltsyre 1:2 og fyldt op til 100 ml med destilleret vand. Efter tilsætning af nogle få dråber bromkresolgrønt (0.1 pct. opløsning i 20 pct. alkohol) opvarmes til kogning; 5 ml af en opløsning,

indeholdende 0.85 g zirkonoxychlorid i 100 ml vand, tilsættes derpå langsomt under omrystning, hvorefter der neutraliseres med ammoniakvand til omslag. Efter afkøling bringer man den samlede opløsning samt bundfaldet over i en 100 ml målekolbe og fylder op til mærket ved 20°C.

Efter RAUTERBERG og OSSENBERG-NEUHAUS (1958) arbejdes på følgende måde: 50 ml (eller eventuelt en anden mængde) af den opløsning, der skal undersøges, overføres til en 100 ml målekolbe, gøres sur med lidt saltsyre og der tilsættes 5 ml 5 pct. ferrichloridopløsning. Dernæst tilsættes så meget 1 normal natriumhydroxyd, at der lige netop indtræder en blivende uklarhed. Opløsningen har da en pH-værdi på ca. 3.5, hvilken imidlertid ikke behøver at kontrolleres. Derpå tilsættes 15 ml 1 normal natriumacetat, pH 4.6, og kolben anbringes 15 minutter i kogende vandbad. Efter afkøling fyldes op til 100 ml, hvorpå opløsningen, der nu har pH på 4.2-4.5, filtreres.

Princippet i begge metoder er det samme. Såvel zirkon- som ferriioner danner yderst tungtopløselige forbindelser med fosfationer. Udfældningen af zirkonfosfat begynder ved pH ca. 3 og er kvantitativ ved pH 4. Med ækvivalente mængder af ferri- og fosfationer sker maksimal udfældning af ferrifosfat allerede ved pH 2.2 og ved større overskud af ferriioner ved pH 3-4. Overskuddet af de tilsatte zirkon- eller ferriioner såvel som askeopløsningens ferri- og aluminiumioner udfældes som hydroxyder eller rettere: vandholdige oxyder, ved tilsætning af base, f.eks. natrium- eller ammoniumhydroxyd, og denne udfældning er ligeledes kvantitativ omkring pH 4. For at fremskynde processen og få et bundfald, der kan frafiltreres, må der varmes op til kogepunktet eller i nærheden deraf, idet koagulationen af et kolloidalt præcipitat som vandholdig ferrioxyd forøges kolossalt med stigende temperatur. På den anden side må man ikke lade opvarmningen vare for længe eller lade vædsken koge mere end nogle få minutter, da præcipitatet ellers er tilbøjeligt til at blive slimet og vanskeligt at filtrere, formentlig på grund af partiel ødelæggelse af de dannede aggregater.

I alkalisk medium har vandholdige ferrioxyder tendens til at adsorbere hydroxylioner med det resultat, at en ækvivalent mængde kationer bliver adsorberet til bundfaldet. Derfor kan

andre kationer medrives ved bundfældning i alkalisk medium. Kationernes tilbøjelighed til at adsorberes forøges med faldende opløselighed af deres hydroxyder og med deres valens; derfor adsorberes og medudfældes f.eks. calcium og magnesium i langt højere grad end kalium, natrium og ammonium. Imidlertid er der »konkurrence« mellem ammonium- og andre kationer, der adsorberes; forøgelse af ammoniumionkoncentrationen nedsætter derfor adsorptionen af de øvrige kationer. Mest effektiv til forhindring af denne er et ganske lille overskud af ammoniak i forbindelse med store mængder af ammoniumsalte; under sådanne betingelser er ammoniumionens fortrængende evne så stor, at adsorptionen og medudfældningen af divalente kationer kan reduceres til betydningsløse værdier.

Ved frafiltreringen af bundfaldet må altid bruges papir, Munketell nr. 0 er velegnet, og filtreringen må gennemføres, mens vædsken endnu er varm og uden anvendelse af sugning. Det er dog praktisk at lade bundfaldet sætte sig og at dekantere vædsken fra, før bundfaldet tilsidst bringes over på filtret og udvaskes med flere portioner kogende vand.

Undersøgelser

FJERNELSE AF FOSFATIONER OG TREGYLDIGE METALLER

Ved afprøvningen af de omtalte to metoder til fjernelse af fosfationer og tregyldige metaller er de foran citerede forskrifter fulgt. Da fældningen skulle foretages i askeopløsninger med en salpetersyrekoncentration, svarende til 0.9 normal, og muligheden for at bestemme natrium ønskedes bevaret, var det dog nødvendigt at foretage enkelte rent praktiske ændringer.

I SPINDLER og WOLFS metode er tilsætningen af bromkresolgrønt fastsat til 3 dråber, idet for stort overskud af indikatorfarve kan virke forstyrrende for bestemmelsen af slutpunktet ved de kompleksometriske titreringer. I RAUTERBERG og OSSENBERG-NEUHAUS's metode halveredes den foreskrevne ferrichloridmængde, og natriumacetat og -hydroxyd erstattedes med de tilsvarende ammoniumforbindelser.

Under anvendelse af RAUTERBERG og OSSENBERG-NEUHAUS's metode med ovennævnte modifikationer blev der – med forskellige blandinger af rene opløsninger af calcium-, magnesium-, kalium- og natriumsalte – foretaget en undersøgelse for at konstatere, om de tilsatte mængder kunne genfindes kvantitativt efter fjernelsen af tilsatte fosfationer. Hertil fremstilledes følgende opløsninger, alle med samme koncentration af salpetersyre som afgrødeekstrakterne:

a. Kaliumopløsning, 4.0 mg K/ml: 7.6284 g KCl + 200 ml salpetersyre 1:2, opløst ad 1 liter i destilleret vand.

b. Natriumopløsning, 0.25 mg Na/ml: 0.6355 g NaCl + 200 ml salpetersyre 1:2, opløst ad 1 liter i destilleret vand.

c. Calciumopløsning, 2.0 mg Ca/ml: 4.9945 g CaCO₃ + 200 ml salpetersyre 1:2, opløst ad 1 liter destilleret vand.

d. Magnesiumopløsning, 0.50 mg Mg/ml: 0.5000 g blankt magnesiummetal (bånd) + 200 ml salpetersyre 1:2, opløst ad 1 liter i destilleret vand.

e. Fosfatopløsning, 1.0 mg P/ml: 3.7114 g NH₄H₂PO₄ + 200 ml salpetersyre 1:2, opløst ad 1 liter i destilleret vand.

Til hver analyse udtoges 10 ml af opløsning e. Fosformængden heri modsvarer et indhold af 1.0 pct. P, når der regnes med 1 g stof i arbejde, altså betydeligt mere end der normalt findes i plantemateriale. Af opløsningerne a, b, c og d udtoges 1 eller 10 ml, hvilket dækker yderpunkterne af de pågældende stoffers indhold i 1 g plantetørstof. Efter tilsætning af fortyndet salpetersyre (1:10 vol.) ad 50 ml fjernedes fosfationer ved hjælp af ferrichlorid. I filtratet bestemtes indholdet af kalium og natrium flammefotometrisk og af calcium og magnesium kompleksometrisk som beskrevet side 545–546. Resultaterne (gennemsnitstal af 3 analyser) er givet i tabel 1.

De tilsatte mængder af calcium og magnesium må betragtes som genfundet kvantitativt efter udfældning af fosfat- og overskud af ferriioner. Kun for calciums vedkommende spores en svag tendens til for lave resultater. Dette kan skyldes den før-omtalte adsorption og medudfældning ved bortskaffelsen af jern; snarere er der dog tale om en lille systematisk titreringsfejl, idet for lavt calciumindhold som oftest modsvares af for højt magnesiumindhold. Når der ligeledes i visse af opløsningerne er af-

Tabel 1. Bestemmelse af calcium, magnesium, kalium og natrium i blandede opløsninger med kendt indhold efter fjernelse af tilsatte fosfationer (40 p.p.m. P)

Tilsat p.p.m.				Genfundet p.p.m.			
K	Na	Ca	Mg	K	Na	Ca	Mg
40	2.5	200	5.0	40.0	2.50	20.1	5.0
40	25.0	200	5.0	40.9	25.8	200	5.0
40	2.5	20	50.0	40.7	2.58	196	50.6
400	2.5	20	50.0	395	2.51	19.8	50.7
400	25.0	20	50.0	400	25.0	20.0	50.3
400	25.0	200	5.0	403	26.0	200	5.0
400	25.0	200	50.0	407	26.1	198	50.4
Gns. pct. af tilsat:				100.7	102.0	99.6	100.9

vigelser mellem de tilsatte og fundne kalium- og natriummængder, må forklaringen søges i interferens fra de øvrige tilsatte kationer, specielt calcium. Undersøgelser herover vil blive omtalt senere.

En undersøgelse af zirkonmetoden, svarende til den foran omtalte af ferrichloridmetoden, er ikke gennemført. Derimod sammenlignedes de to metoder på følgende måde: 25 afgrødeekstrakter blev hver fordelt i to lige store portioner. I den ene portion udfældedes fosfationer og tregyldige kationer med ferrichlorid, i den anden med zirkon. Der fandtes følgende resultater (gennemsnit af 25 prøver):

Fældningsmetode	pct. i tørstof					
	Ca ⁽¹⁾	Ca ⁽²⁾	Mg	K	Na	
Ferrichlorid	0.885	0.862	0.214	2.63	0.188	
Zirkon	0.883	0.877	0.219	2.64	0.190	
Ca ⁽¹⁾ kompleksometrisk metode						
Ca ⁽²⁾ flammefotometrisk »						

Forskellen mellem de to metoders resultater er absolut set ringe og overstiger kun for den flammefotometriske bestemmelse 1 pct., hvorfor begge metoder må anses for lige velegnede til fjernelsen af fosfationer og tregyldige kationer. Da arbejdsforbruget også stort set er det samme, kan der ikke siges noget generelt om de to metoders relative fortrin. Ferrichloridmetoden er anvendt til alle de analyser, hvoraf der meddeles resultater i et følgende afsnit.

INTERFERENSMULIGHEDER VED DE FLAMMEFOTOMETRISKE BESTEMMELSER

Flammefotometri beror på, at ethvert grundstof ved ophedning udstråler sit ganske bestemte spektrum. Til bestemmelse af spektrets intensitet vælger man sædvanligvis stoffets mest intensive spektrallinie, som isoleres ved hjælp af en monokromator eller et interferensfilter og måles fotoelektrisk. Forudsat at den opløsning, man forstøver i flammen, kun indeholder netop det stof, hvis mængde man ønsker at bestemme, vil intensiteten af stoffets spektrallinie være proportional med mængden af stoffet, når alle andre forhold holdes konstante.

En opløsning af planteaske indeholder imidlertid mange grundstoffer i varierende indbyrdes mængdeforhold. Disse kan på forskellig måde påvirke bestemmelsen af calcium, kalium og natrium, der også påvirker hinanden indbyrdes. I litteraturen findes mange angivelser om interferensvirkning, men de fundne resultater er ofte vidt forskellige, i nogle tilfælde endda modstridende. Grunden hertil må søges i, at undersøgelserne er foretaget under vidt forskellige betingelser (forskellige flammefotometre, spaltevidder, flammetemperaturer, opløsningsmidler ect.), så resultaterne kan ikke direkte sammenlignes. Ønsker man at opnå flammefotometriske bestemmelser med størst mulig nøjagtighed, er det derfor nødvendigt at foretage de fornødne undersøgelser af spørgsmålet med det flammefotometer, man har til rådighed.

I det følgende skal omtales resultaterne af sådanne undersøgelser, udført på det til nærværende arbejde benyttede Beckman flammefotometer, model DU. Ved målingerne anvendtes følgende indstilling af instrumentet:

	K	Na	Ca
Bølgelængde, $m\mu$	767	589	554
Spalte, mm.....	0.03	0.06	0.10
Iltryk, lbs. per sq. in.	10	10	10
Acetylentryk » » »	3	1.5	3

Såvel kationer som anioner kan forårsage interferenser, når de forekommer i tilstrækkelig mængde. Kationerne i en opløsning af planteaske, fremstillet som foran beskrevet, vil aldeles over-

vejende være Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ og Na^+ , idet Fe^{+++} , Al^{+++} og eventuelle andre tregyldige kationer samt kiseltsyre er fjernede ved den forudgående behandling. Da ligeledes fosfationerne er fjernet forud, er Cl^- og NO_3^- praktisk talt de eneste anioner i opløsningen. På grund af disses store mængde vil de eventuelle små svingninger i deres koncentration være uden praktisk betydning, og det samme gælder for de tilsatte mængder af NH_4^+ og CH_3COO^- .

De fornødne undersøgelser kunne derfor indskrænkes til at bestemme den udstrækning, hvori varierende magnesiummængder påvirker bestemmelsen af kalium, natrium og calcium, og hvordan de tre sidstnævnte gensidigt påvirker hinanden indenfor de koncentrationsområder, hvori stofferne normalt findes i planteekstrakter.

Til undersøgelserne anvendtes de tidligere omtalte opløsninger, a, b, c og d. I 100 ml målekolber afpipetteredes de fornødne mængder af disse, så de i tabellerne 2, 3 og 4 anførte mængdeforhold fremkom. Efter tilsætning af fortyndet salpetersyre (1:10 vol.) til 50 ml tilsattes ferrichlorid og ammoniumacetat, hvorefter ferriionerne blev fældet med ammoniakvand. Viderebehandling foretoges iøvrigt som beskrevet for afgrødeekstrakterne. Herved opnåedes, at interferensmålingerne blev foretaget under nøjagtig samme betingelser, som målingerne af planteekstrakterne.

Tabel 2. Indvirkning af varierende calcium-, magnesium- og natriummængder på den flammefotometriske bestemmelse af kalium

K-indhold, p.p.m.		0	50	200	400
Fremmed ion tilsat		K genfundet p.p.m.			
Ca^{++} ,	50 p.p.m.	0	52	203	408
	100 »	0	53	205	412
	200 »	0	54	207	416
Mg^{++} ,	10 p.p.m.	0	50	200	400
	50 »	0	50	200	400
Na^+ ,	4 p.p.m.	0	50	200	400
	16 »	0	50	200	400
	48 »	0	50	200	400

Tabel 2 viser resultaterne af en sådan undersøgelse. På grundlag af målinger af rene kaliumopløsninger med kendt indhold fremstilledes en standardkurve. Dernæst målttes opløsninger med samme kaliummængder plus varierende mængder calcium,

Tabel 3. Indvirkning af varierende calcium-, magnesium- og kaliummængder på den flammefotometriske bestemmelse af natrium

Na-indhold, p.p.m.		0	4	8	16	32	48
Fremmed ion tilsat		Na genfundet p.p.m.					
Ca ⁺⁺ ,	50 p.p.m.....	0.1	4.2	8.4	16.5	32.8	48.8
	200 »	0.4	4.5	8.7	16.7	33.1	49.3
Mg ⁺⁺ ,	10 p.p.m.....	0	4.0	8.0	16.0	32.0	48.0
	50 »	0	4.0	8.0	16.0	32.0	48.4
K ⁺ ,	50 p.p.m.....	0	4.0	8.0	16.2	32.4	48.4
	400 »	0	4.1	8.2	16.5	32.8	49.0

magnesium eller natrium, og de til måleresultaterne svarende kaliummængder aflæstes på standardkurven. På samme måde gennemførtes undersøgelser for natrium og calcium; resultaterne er angivet i tabel 3 og 4.

Tabel 4. Indvirkning af varierende magnesium-, kalium- og natriummængder på den flammefotometriske bestemmelse af calcium

Ca-indhold, p.p.m.		0	50	100	200
Fremmed ion tilsat		Ca genfundet p.p.m.			
Mg ⁺⁺ ,	10 p.p.m.....	0	47	97	197
	50 »	0	45	95	194
K ⁺ ,	50 p.p.m.....	0	55	108	210
	200 »	0	57	111	214
	400 »	1	62	115	218
Na ⁺ ,	4 p.p.m.....	0	51	103	206
	16 »	0	53	105	208
	48 »	0	58	109	212

Af tabel 2 fremgår, at calcium alene af de undersøgte stoffer interfererer med kaliumbestemmelsen. Andre undersøgelser over interferensvirkning har vist, at også natrium har en positiv effekt; disse er imidlertid gennemført med forholdsvis langt

større natriummængder, hvilket ikke har interesse i denne forbindelse. Tabel 3 viser forholdene ved natriumbestemmelserne. Såvel calcium som kalium viser positiv effekt; derimod har magnesium i de tilsatte mængder været uden betydning. Endelig viser tabel 4, at magnesium har en negativ, men kalium og natrium derimod en ret kraftig positiv effekt på calciumbestemmelserne.

De konstaterede interferenser kan elimineres på forskellig måde, blandt andet ved enten at bortskaffe de interfererende ioner eller også ved at tilsætte så stort overskud af disse, at variationen i den oprindelige mængde bliver betydningsløs. Ingen af disse fremgangsmåder er dog anvendelige i det foreliggende tilfælde. En praktisk gennemførlig metode er at tilsætte de interfererende ioner til standardopløsningerne i så nær muligt samme mængder, som de findes i de ukendte opløsninger. Denne almindeligt anvendte fremgangsmåde er også brugt i nærværende arbejde.

På grundlag af resultaterne i tabel 2, 3 og 4, samt foreliggende data om forskellige plantematerialers mineralstofindhold, fastsattes følgende sammensætning af standardopløsningerne:

Standardopløsning af	p.p.m. tilsat			
	K	Na	Ca	Mg
Kalium.....	—	0	100	0
Natrium.....	200	—	100	0
Calcium.....	200	10	—	20

Størrelsen af den systematiske fejl, der herefter kan forekomme ved den flammefotometriske bestemmelse, lader sig kun beregne for kaliums vedkommende, hvor calcium er det eneste interfererende stof. I det ugunstigste tilfælde; calcium-fri opløsning, kan fejlen nå op til 2-3 pct. ved højt og ca. 6 pct. ved lavt kaliumindhold. Dette sidste tilfælde kan i praksis tilnærmelsesvis komme til at foreligge f.eks. ved analyse af kærne, der har et lavt calciumindhold. I sådanne tilfælde, hvor prøvematerialets indhold af en interfererende ion afviger væsentligt fra de beskrevne standardopløsningers, bør man fremstille andre standardopløsninger med ændret sammensætning, og beregne resultaterne på basis deraf.

KOMPLEXOMETRISK BESTEMMELSE AF Ca OG Mg

Da metodens princip og praktiske udførelse tidligere er beskrevet andetsteds (JENSEN og HENRIKSEN 1955), skal der henvises hertil. Ved analyse af askeopløsninger, der er befriet for blandt andet aluminium og jern som foran beskrevet, bortfalder naturligvis de i ovennævnte arbejde omtalte metoder til fjernelse af disse stoffer.

Beskrivelse af metoden

På grundlag af de forud omtalte undersøgelser m.v. gives følgende samlede beskrivelse af en metode til bestemmelse af calcium, magnesium, kalium, natrium og fosfor i samme planteekstrakt.

Nedennævnte reagenser anvendes (alle kemikalier må være af analysekvalitet):

1. Fortyndet saltsyre, ca. 10 pct. HCl.
2. Fortyndet salpetersyre: 1 del koncentreret HNO_3 (vf. 1.42) til to dele destilleret vand.
3. Ammoniumacetatopløsning, 3 molær: 231 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ opløses i destilleret vand ad 1 liter.
4. Ferrichloridopløsning: 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, opløses i destilleret vand ad 100 ml.
- 4a. Zirkonoxychloridopløsning: 0.85 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, opløses i destilleret vand ad 100 ml.
5. Ammoniakvand, vf. 0.910.
6. Kaliumhydroxydopløsning: 200 g KOH opløses i destilleret vand ad 1 liter.
7. Murexidindikatorpulver: 0.1 g murexid blandes grundigt med 20 g K_2SO_4 og 1 g KCN. Opbevares i et mørkt og tæt tillukket glas.
8. Komplexonopløsning, 0.01 molær: 3.721 g Komplexon III ($\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$) opløses i destilleret vand ad 1 liter. 1 ml af denne opløsning modsvarede 0.4008 mg Ca eller 0,2432 mg Mg. Afprøves overfor (9) og (13).
9. Ca-standardopløsning: 1.0008 g CaCO_3 opløses i 20 ml 1-normal saltsyre og fyldes op til 1 liter med destilleret vand. 1 ml af denne opløsning indeholder 0.4008 mg Ca.

10. Stødpudeopløsning, pH 10: 67.5 g NH_4Cl opløses i ca. 300 ml destilleret vand. Efter tilsætning af 570 ml ammoniakvand (5) fyldes op til 1 liter med destilleret vand.

11. Kaliumcyanid-triethanolaminopløsning: 10 g KCN opløses i 250 ml destilleret vand. Fyldes op til 500 ml med triethanolamin.

12. Eriochromsort-opløsning: 0.1 g Eriochromsort opløses sammen med 1 g hydroxylaminhydrochlorid i 25 ml methylalkohol. Opbevares på mørk dråbeflaske.

13. Mg-standardopløsning: 0.2432 g blankt magnesiummetal (bånd) opløses i 20 ml 1 normal saltsyre og fyldes op til 1 liter med destilleret vand. 1 ml af denne opløsning indeholder 0.2432 mg Mg.

14. K-stamopløsning: 3.8142 g KCl opløses i destilleret vand ad 1 liter. Denne opløsning indeholder 2 mg K pr. ml. Herudfra laves standardopløsninger til den flammefotometriske bestemmelse på følgende måde: I 6 stk. 500 ml målekolber afpipetteres 50 ml fortyndet HNO_3 (2) og 25 ml 3 normal NH_4ac (3). Der tilsættes ammoniakvand (5) til pH ca. 4 (prøve med indikatorpapir); hertil medgår ca. 15 ml. Derefter tilsættes henholdsvis 0, 20, 40, 60, 80 og 100 ml K-stamopløsning (14), samt – til hver kolbe – 50 ml Ca-stamopløsning (16), hvorpå der fyldes op til 500 ml med destilleret vand. Herved fås standardopløsninger med henholdsvis 0, 80, 160, 240, 320 og 400 p.p.m. K.

15. Na-stamopløsning: 0.6355 g NaCl opløses i destilleret vand ad 1 liter. Denne opløsning indeholder 0.25 mg Na pr. ml. Herudfra fremstilles standardopløsninger til den flammefotometriske bestemmelse på samme måde som beskrevet for kalium. I 500 ml målekolber afpipetteres – foruden de herunder angivne HNO_3 -, NH_4ac - og NH_4OH -mængder – tillige 50 ml K-stamopløsning (14) og 50 ml Ca-stamopløsning (16). Af Na-stamopløsning (15) tilsættes 0, 4, 8, 16, 32 og 48 ml, som efter fyldning af kolben med destilleret vand til 500 ml giver standardopløsninger med henholdsvis 0, 2, 4, 8, 16 og 24 p.p.m. Na.

16. Ca-stamopløsning: 2.4972 g CaCO_3 opløses i 60 ml 1 normal saltsyre og fyldes op til 1 liter med destilleret vand. 1 ml af denne opløsning indeholder 1 mg Ca. Hvis man ønsker at lave flammefotometrisk bestemmelse af calcium, kan der herudfra fremstilles standardopløsninger på samme måde som beskrevet for

kalium. I 500 ml målekolber afpipetteres – foruden de herunder angivne HNO_3 -, NH_4ac - og NH_4OH -mængder – tillige 50 ml K-stamopløsning (14), 20 ml Na-stamopløsning (15) og 40 ml Mg-standardopløsning (13). Af Ca-stamopløsning (16) tilsættes 0, 20, 40, 60, 80 og 100 ml som efter fyldning af kolben med destilleret vand til 500 ml giver standardopløsninger med henholdsvis 0, 40, 80, 120, 160 og 200 p.p.m. Ca.

17. Reagenser til den kolorimetriske fosforsyrebestemmelse, se Tidsskrift for Planteavl, bd. 59, side 99.

Analysens udførelse

Der afvejes en passende stofmængde (af kærne ca. 4 g, og af græs, ensilage og roepulp ca. 2 g), som tørres til »konstant« vægt ved 98–100°C, roepulp dog kun ved ca. 80°C. Den tørrede og vejede stofmængde overføres til en skål eller digel og anbringes over svagt blus til stoffet er forkullet. Derpå fuldendes foraskningen i el-ovn ved ikke over 550°C.

Når foraskningen er tilendebragt og diglen afkølet, tilsættes 10 ml fortyndet saltsyre (1), hvorpå diglen anbringes på vandbad til syren er afdampet; herudover henstår diglen yderligere ca. 15 minutter på vandbadet.

Efter at diglen er fjernet fra vandbadet, tilsættes 20 ml fortyndet salpetersyre (2), og askeresterne frigøres fra diglen ved hjælp af en spatel. Efter $\frac{1}{2}$ times henstand overføres diglens indhold kvantitativt til et 15 cm filter og filtreres ned i en 100 ml målekolbe. Diglen afskylles, og filtret udvaskes med flere portioner varmt destilleret vand. Efter afkøling til 20°C fyldes sluttelig op til 100 ml med destilleret vand (= *filtrat A*).

Adskillelsen af een- og togyldige kationer fra fosfationer og tregyldige kationer kan nu foretages efter ferrichlorid- eller zirkonmetoden.

a. Ferrichloridmetoden: Efter omrystning af filtrat A udtages 50 ml, som overføres til en 100 ml målekolbe. Der tilsættes 5 ml ammoniumacetat (3) og 2,5 ml ferrichloridopløsning (4), hvorefter der – under omrystning – langsomt tildryppes ammoniakvand (5), indtil der lige netop kan iagttages en blivende uklarhed; forbruget af ammoniakvand hertil andrager ca. 3 ml. Opløs-

ningen har nu en pH-værdi på ca. 4, som imidlertid ikke behøver at blive kontrolleret; dog må der ikke tilsættes overskud af ammoniakvand. Kolben hensesættes dernæst på vandbad i ca. 15 minutter, hvorefter indholdet efter kort henstand filtreres gennem Munktell nr. 0 ned i en 100 ml målekolbe. Kolben afskylles med varmt vand, som hældes på filtret, der yderligere udvaskes med flere portioner varmt vand. Efter afkøling til ca. 20°C fyldes op til 100 ml med destilleret vand (= *filtrat B*).

b. Zirkonmetoden: Efter omrystning af filtrat A udtages 50 ml, som overføres til en 100 ml målekolbe. Der tilsættes 3 dråber bromkresolgrønt (0.1 pct. opløsning i 20 pct. alkohol), hvorefter der opvarmes til kogning. 5 ml zirkonopløsning (4 a.) tilsættes derpå langsomt og under omrystning, efterfulgt af neutralisering med fortyndet ammoniakvand (1:4 vol.) til omslag. Der filtreres gennem Munktell nr. 0 ned i en 100 ml målekolbe, udvaskes med flere portioner varmt destilleret vand, og fyldes op til mærket ved 20°C (= *filtrat B*).

Filtrat B, der repræsenterer halvdelen af den foraskede stofmængde, er nu klar til bestemmelse af calcium, magnesium, kalium og natrium. Analyserne foretages på følgende måde:

1. *Calcium:* 25 ml af filtrat B overføres til en 150 ml fladbundet rundkolbe. Efter tilsætning af 15 ml kaliumhydroxydopløsning (6) samt ca. 0.1 g murexidindikatorpulver (7) titreres med 0.01 molær komplexopløsning (8) til samme farve som en sammenligningsvædske, bestående af ovennævnte reagenser i 25 ml af følgende opløsning: 50 ml fortyndet HNO₃ (2), 25 ml NH₄ac (3) og 15 ml NH₄OH (4) fyldt op til 500 ml med destilleret vand. Farveomslaget ved titreringen (fra rød til blåviolet) er tydeligst i klart dagslys, men direkte sollys må undgås; ved eventuel overtitrering og til kontrol på slutpunktet tilbagetitreres med Ca-standardopløsning (9).

$$\text{Beregning: pct. Ca} = \frac{\text{ml (8) forbrugt} \cdot 0.321}{\text{g stof i arbejde}}$$

1a. Ved bestemmelse af calcium kan flammefotometret også anvendes. Resultaterne beregnes ud fra en standardkurve, fremstillet ved hjælp af standardopløsningerne (16). Når den kompleksometriske metode anvendes til magnesiumbestemmelse, bør

samme metode imidlertid også anvendes til calciumbestemmelsen. Ligeledes må det erindres, at den kompleksometriske metode, i modsætning til den flammefotometriske, er interferensfri.

2. *Magnesium*: Indholdet af magnesium findes som differens mellem en bestemmelse af calcium + magnesium og calciumbestemmelsen. Calcium + magnesium bestemmes på følgende måde: 25 ml filtrat B afpipetteres i en 150 ml fladbundet rundkolbe. Efter tilsætning af 5 ml stødpudeopløsning (10), 2 ml kaliumcyanid-triethanolaminopløsning (11) og 5 dråber eriochromsort-indikatoropløsning (12) titreres med komplexonopløsning (8). Farveomslaget fra vinrød til blå er særdeles skarpt, så brug af sammenligningsvædske er forsåvidt overflødig. Dog bør man, ved tilsætning af ovennævnte reagenser til 25 ml af den under calciumbestemmelsen omtalte opløsning, sikre sig, at der ikke er nogen blindbestemmelse på reagenserne. Til kontrol på titreringens slutpunkt og ved eventuel overtitrering tilbageskæres med Mg-standardopløsning (13).

Beregning: ml (8) forbrugt ved Ca- + Mg-bestemmelsen = a
 » » » » Ca- » = b

$$\text{pct. Mg} = \frac{a - b \cdot 0.195}{\text{g stof i arbejde}}$$

3. *Kalium*: Bestemmelsen foretages flammefotometrisk, filtrat B anvendes. Resultatet beregnes udfra en standardkurve, fremstillet ved hjælp af standardopløsningerne (14).

4. *Natrium*: Bestemmelsen foretages flammefotometrisk, filtrat B anvendes. Resultatet beregnes udfra en standardkurve, fremstillet ved hjælp af standardopløsningerne (15).

5. *Fosfor*: 25 ml af filtrat A afpipetteres i en 100 ml målekolbe. Efter tilsætning af 25 ml salpetersyre (reagens 2, fortyndet 1:5) arbejdes videre som beskrevet i Tidsskrift for Planteavl, bd. 59, side 99-100.

Den foran beskrevne metodik muliggør, som nævnt, bestemmelse af op til fem grundstoffer i samme ekstrakt, og den angivne syrekonzentration på ca 0.9 normal er afpasset efter vanadatmetoden til fosforbestemmelse. Hvis et laboratorium kun skal foretage flammefotometrisk bestemmelse af kalium og/eller na-

trium og således ikke behøver udfældningsprocessen, er denne syrekonzentration for høj og ødelæggende for brænderaggregatet. Der kan da istedet arbejdes således: De i foranstående metode opgivne stofmængder i arbejde halveres, hvorefter foraskning og bortskaffelse af kiseltsyre foretages som beskrevet. Efter afdampning af saltsyren tilsættes 1 ml 10 pct. saltsyre (1), hvormed askeresten henstår 10 á 15 minutter. Ved hjælp af en »gummi-spatel« og 40 á 45 ml varmt vand føres diglens indhold kvantitativt over i en 100 ml målekolbe. Efter afkøling til 20°C fyldes op til mærket med destilleret vand, hvorpå indholdet filtreres. I filtratet bestemmes kalium og natrium flammefotometrisk ved sammenligning med standardopløsninger, fremstillet ved hjælp af stamopløsningerne (14) og (15). Hver opløsning tilsættes 5 ml 10 pct. saltsyre (1) istedet for de angivne HNO₃-, NH₄ac- og NH₄OH-mængder, og fyldes op til 500 ml.

Analyseresultater

Efter den beskrevne metode foretoges bestemmelser af calcium (kompleksometrisk og flammefotometrisk) samt magnesium og kalium i 122 prøver af forskelligt plantemateriale og 3 prøver fjerkrægødning. I 110 af disse prøver blev endvidere foretaget natriumbestemmelser. Afgrødeprøverne omfattede: 49 prøver af rene græsarter; 45 af kløvergræs; 16 af kærner; 8 af roepulp og 4 af ensilage.

Alle analyser udførtes in duplo, således at de 2 fællesbestemmelser var uafhængige af hinanden, og af det derved fremkomne materiale beregnedes de forskellige analysers reproducerbarhed. Nedenstående er givet en oversigt over den fundne standardaf-

vigelse på de enkelte analyser, beregnet af $S = \sqrt{\frac{\sum D^2}{2N}}$, hvor D er forskellen mellem 2 fællesanalyser og N antallet af prøver.

Element	Metode	Antal prøver	Gns. %	S	S i % af gns. indh.
Calcium	flammefotometrisk	125	0.648	± 0.0150	2.33
»	kompleksometrisk	125	0.640	± 0.0102	1.59
Magnesium	»	125	0.184	± 0.0042	2.28
Kalium	flammefotometrisk	125	2.580	± 0.0848	1.38
Natrium	»	110	0.218	± 0.0041	1.88

Det fundne gennemsnitsindhold af calcium i de 125 prøver er af samme størrelsesorden, hvadenten bestemmelsen er foretaget flammefotometrisk eller kompleksometrisk. De interferensmuligheder, der forekommer ved den flammefotometriske bestemmelse af calcium er altså – ialtfald gennemsnitligt – fuldstændigt kompenseret gennem de valgte tilsætninger af de interfererende ioner til standardopløsningerne. Den kompleksometriske metode giver imidlertid de bedst reproducerbare resultater og bør derfor også af den grund foretrækkes.

Den større usikkerhed på de kompleksometriske bestemmelser af magnesium end på de tilsvarende af calcium skyldes formentlig overvejende, at magnesiumindholdet beregnes som differens mellem to titreringer, der begge er behæftede med usikkerhed.

Årsagen til den større afvigelse mellem de flammefotometriske fællesbestemmelser af calcium end de tilsvarende af kalium og natrium må i nogen grad søges i rent tekniske forhold. Selv små saltaflejringer på brænderaggregatet i det benyttede instrument forårsagede ændringer i galvanometerudslaget for 0 calcium (flammebaggrunden), hvilket igen påvirkede standardkurvens form. Trods omhyggelig renholdelse af brænderen og justering af apparatet ved hjælp af de to standardopløsninger, hvis calciumindhold lå på hver sin side af den ukendte opløsnings, var det ikke muligt at opnå samme reproducerbarhed som ved kalium- og natriumbestemmelsen, hvor ovennævnte forhold ikke spiller ind.

Supplerede undersøgelser har vist, at forskellen mellem resultaterne af fællesbestemmelser i samme prøve væsentligst hidrører fra den flammefotometriske måling. Foretages målingen af 2 ekstrakter af samme prøve på samme dag bliver overensstemmelsen betydelig bedre, end hvis ekstrakterne måles hver for sig med dages mellemrum. Hvor godt måleresultaterne kan reproduceres afhænger imidlertid af flere forhold; foruden af det benyttede instrument tillige af, hvor konstant temperatur og fugtighed er i det lokale, hvor instrumentet er placeret. De resultater, som har dannet grundlag for det foran anførte om analysesikkerheden, er beregnet ud fra gennemsnit af 3–4 målinger på samme dag, men med 1 á 2 uger mellem fællesbestemmelserne. Målefejlen og dermed standardafvigelsen ville imidlertid være blevet

reduceret, hvis resultaterne i hver ekstrakt var blevet beregnet på grundlag af målinger i 3 á 4 på hinanden følgende dage.

Sammenligning med andre metoder

I 30 prøver af plantemateriale (17 hundegræs, 7 kløvergræs, 3 kærne, 2 roepulp og 1 ensilage) sammenlignedes resultaterne af kompleksometrisk og flammefotometrisk calciumbestemmelse med calciumbestemmelse efter FIND POULSENS modifikation af CHAPMANS oxalatmetode (J. FIND POULSEN 1936). Tabel 5 viser resultatet af sammenligningen mellem de tre metoder.

Tabel 5. Calciumbestemmelser i 30 prøver af plantemateriale efter 3 metoder

Metode	Ca pct. i tørstof			
	minimum	maximum	gennemsnit	standardafv.
A) flammefotometrisk . . .	0.044	1.70	0.576	± 0.320
B) kompleksometrisk . . .	0.044	1.75	0.577	± 0.333
C) oxalatmetoden	0.051	1.77	0.586	± 0.337
Korrelationskoefficient (r) mellem A og C: + 0.991				
» » » » B og C: + 0.999				

Overensstemmelsen mellem de tre metoder må betragtes som tilfredsstillende; dog er resultaterne af oxalatmetoden gennemsnitligt ca. 2 pct. højere end af de to andre metoder. Om nogen egentlig eensidig afvigelse er der imidlertid ikke tale, idet kun 15 af de 30 prøver viste højere resultater, 3 nøjagtig samme, men 12 lavere resultater efter oxalatmetoden.

Til sammenligning med resultaterne af kompleksometriske magnesiumbestemmelser foretoges mikrobiologiske magnesiumbestemmelser i 40 afgrødeekstrakter (10 prøver af hundegræs, 8 af kløvergræs, 8 af sukkerroepulp, 5 af kålroepulp, 5 af ensilage og 4 af kærne). Samtlige mikrobiologiske bestemmelser blev – på grund af denne analysemetodes større usikkerhed – gentaget 4 gange, og gennemsnitstallet anvendt til sammenligning. Bestemmelserne udførtes som beskrevet af JENSEN og HENRIKSEN (1955), kun med den ændring, at der istedet for jord tilsattes 2.0 eller

3.0 ml afgrødeekstrakt A som magnesiumkilde for svampen. Endvidere blev syreoverskuddet i ekstrakten neutraliseret til pH ca. 4 med ammoniakvand før tilsætningen og tilsvarende mængder neutraliseret salpetersyre iblandet standardserien. Resultaterne fremgår af tabel 6.

Tabel 6. Kompleksometriske og mikrobiologiske magnesiumbestemmelser i 40 prøver af plantemateriale

Metode	Mg pct. i tørstof			
	minimum	maximum	gennemsnit	standardafv.
Kompleksometrisk	0.096	0.387	0.179	± 0.063
Mikrobiologisk	0.09	0.40	0.180	± 0.070
Korrelationskoefficient (r): + 0.975				

Selv om analysen efter de to metoder er foretaget i samme ekstrakt, må man dog, når man betænker, at de to metoder er principielt forskellige, være berettiget til at understrege den gode overensstemmelse mellem resultaterne. Det skal imidlertid ligeledes understreges, at det ikke var formålet at afprøve den mikrobiologiske metodes egnethed til rutineanalyser, hvortil metoden er for besværlig.

Tabel 7. Kaliumbestemmelser i 30 prøver af plantemateriale efter 3 metoder

Metode	K pct. i tørstof			
	minimum	maximum	gennemsnit	standardafv.
(A) gravimetrisk	0.48	4.47	2.32	± 1.297
(B) flammefotometrisk i ekstrakt fra (A) . . .	0.48	4.54	2.32	± 1.277
(C) do. i HNO ₃ -ekstrakt.	0.41	4.64	2.29	± 1.284
Korrelationskoefficient (r) mellem A og B: + 0.989				
» » » » A og C: + 0.999				

Tabel 7 viser resultater af en sammenligning mellem flammefotometrisk og gravimetrisk kaliumbestemmelse i 11 prøver af hundegræs, 10 af kløvergræs, 6 af kærne og 3 af roepulp. De gravimetriske bestemmelser er udført efter den af FIND POULSEN (1936) beskrevne platinmetode som standard. Yderligere er der

lavet en flammefotometrisk kaliumbestemmelse i resten af den til platinmetoden fremstillede askeopløsning. Da denne indeholder store mængder calciumioner fra udfældningen af fosforsyre med kalkvand, fremstilledes et specielt hold kaliumstandardopløsninger med samme calciumtilsætning til beregning af indholdet i de ukendte opløsninger.

Overensstemmelsen mellem resultaterne af den gravimetriske standardmetode og de to flammefotometriske bestemmelser er tilfredsstillende; kun i få tilfælde overskrider afvigelsen mellem metoderne 2 pct. De flammefotometriske bestemmelser i ekstrakterne, fremstillet til de gravimetriske analyser, er udført til yderligere kontrol på den beskrevne metode.

Oversigt

De her beskrevne undersøgelser viser, at calcium, magnesium, kalium og natrium kan bestemmes i den tiloversblevne del af askeopløsningen, der fremstilles til kolorimetrisk fosforbestemmelse i plantemateriale efter vanadat-molybdatmetoden. Calcium og magnesium bestemmes kompleksometrisk og kalium og natrium flammefotometrisk efter de beskrevne metoder, der er betydeligt hurtigere end de hidtil anvendte.

Fjernelse af fosfationer er nødvendig forud for den kompleksometriske bestemmelse af calcium og magnesium og kan foretages ved fældning med ferri- eller zirkonioner. Ved begge metoder tilsættes ammoniakvand til pH ca. 4, hvorved tregyldige metaller, der ligeledes generer ved analysen, udfældes som vandholdige oxyder.

Sammenligning mellem resultater efter de beskrevne metoder og oxalatmetoden (calcium), mikrobiologisk metode (magnesium) og platinmetoden (kalium) viste god overensstemmelse. Beregninger på grundlag af duplikatbestemmelser af de nævnte stoffer i 125 prøver af forskelligt plantemateriale (rene græsarter, kløvergræs, kærne, roepulp og ensilage) viser, at usikkerheden på analyseresultaterne, udtrykt ved standardafvigelsen, andrager omkring 1.5 pct. ved bestemmelsen af calcium, kalium og natrium, og ca. 2.3 pct. ved bestemmelsen af magnesium.

SUMMARY

Determinations of calcium, magnesium, potassium and sodium in plant material

Calcium, magnesium, potassium and sodium may be determined in the nitric acid extract of plant ash for colorimetric determination of phosphate according to the vanadate-molybdate method. Calcium and magnesium are determined complexometrically, potassium and sodium by flame-photometry. These methods are considerably quicker than those previously used.

Removal of phosphate ions is a prerequisite for the complexometric calcium and magnesium determination and may be achieved by precipitation with ferric or zirconium ions. Aqueous ammonia is in both cases added to pH about 4; trivalent cations that also interfere with the analysis are in this way eliminated by precipitation as hydrated oxides.

The results of these methods were found to agree well with determinations of calcium (by precipitation with oxalate), magnesium (by bio-assay with *Aspergillus niger*) and potassium (gravimetrically with platinum chloride). Calculations based on duplicate determinations of the said elements in 125 samples of various kinds of plant material (grass, grass-clover mixture, grain, beet pulp and silage) show that the analytical error ranges about 1.5 pct. in the calcium, potassium and sodium determinations and about 2.3 pct. in the magnesium determinations.

LITTERATURHENVISNINGER

- Benjaminsen, J., og Jensen, J., 1956.* — En kolorimetrisk metode til bestemmelse af fosfor i planter. — Tidsskrift for Planteavl, 59, 96–105.
- Gehrke, C.W., Affsprung, H.E., og Lee, Y.C., 1954.* — Direct ethylenediaminetetraacetate titration procedure for calcium in biological substances. — Research Bulletin 570, Missouri Agricultural Experiment Station.
- Hemmingway, R.G., 1956.* — The determination of calcium in plant material by flame photometry. — Journal of the Society for Analytical Chemistry, 81, 164–168.
- Jensen, H.L., og Henriksen, Aage, 1955.* — Microbiological and chemical determination of magnesium in soil. — Acta Agriculturae Scandinavica, V, 98–112.
- Poulsen, J. Find, 1936.* — Om Metoder til Bestemmelse af Kali, Fosforsyre og Kalk. — Tidsskrift for Planteavl, 41, 459–486.
- Rauterberg, E., og Ossenbergh-Neuhaus, H., 1958.* — Komplexometrische Calcium- og Magnesiumbestimmung. — Privat meddelelse.
- Schwarzenbach, G., 1955.* — Die komplexometrische Titration. Die chemische Analyse. — Ferdinand Enke, Stuttgart.
- Spindler, F., og Wolf, E.F., 1956.* — Eine einfache Methode zur Beseitigung störender Faktoren bei der flammenphotometrischen Calcium-Bestimmung. — Landwirtschaftliche Forschung, IX, 179–184.