

Sammenlignende komplexometriske og atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser i jord

Ved Aage Henriksen

729. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Nærværende beretning gør rede for undersøgelser over atomabsorption-flammespektrofotometrets anvendelse til bestemmelse af magnesium i jordekstrakter sammenlignet med den komplexometriske metode. Undersøgelserne er udført ved Statens Planteavls-Laboratoriums jordbundskemiske afdeling i Vejle, og beretningen er udarbejdet af afdelingsbestyrer Aage Henriksen.

Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Indledning

Ved bestemmelse af makronæringsstoffer i jord har magnesium hidtil været det stof, som har voldt de største analytiske problemer. Denne kendsgerning afspejler sig vel tydeligst i den lange række af metoder, som i tidens løb har været bragt i forslag eller anvendt til analysen, og som hver især har betegnet et mere eller mindre vellykket kompromis mellem de to hovedkrav til en jordbundsanalysemetode, nemlig nøjagtighed kombineret med enkel analysegang.

Her i landet har en komplexometrisk metode været anvendt til bestemmelse af magnesiumindhold i jordekstrakter siden begyndelsen af 1955 (Jensen og Henriksen, 1954). Metoden har senere undergået visse ændringer (Henriksen, 1964) og må betragtes som tilfredsstillende hvad angår det første hovedkrav, nøjagtighed, men er stadig noget arbejdskrævende som rutinemetode. Under hensyn til den stigende interesse for magnesiumbestemmelser, såvel i jord som afgrøder, må en forenkling af analysemetodikken følgelig være ønskelig, forudsat at den ikke sker på bekostning af nøjagtigheden; i et følgende afsnit skal atomabsorptiometriens egnethed hertil kort beskrives.

Princippet i atomabsorptiometri (Atomic Absorption) er gammelkendt idet man i mere end 100 år har vidst, at såvel emissions- som absorptionspektre frembød mulighed for udførelse af kemiske analyser. I praksis blev denne viden dog kun udnyttet i ringe grad før under anden verdenskrig, hvor man udviklede direkte registrerende instrumenter til emissions-flammefoto-

metri, som nu har udbredt anvendelse. Under dette udviklingsarbejde blev mulighederne for anvendelse af absorptionspektre helt overset, og først efter at Walsh (1955) havde vist, at disse på en række punkter frembyder væsentlige fortrin fremfor emissionspektre, tiltrak metoden sig opmærksomhed.

Den principielle forskel mellem emissions- og absorptionspektrometri kan kort beskrives således. Ved emissionspektrometri forstøves det metal, hvis mængde man vil bestemme, i en kraftig energikilde (flamme), hvorved elektronerne i banerne omkring atomkernen bringes op på et højere energiniveau. Da denne tilstand ikke er naturlig for elektronerne, sker der en tilbagegang til den oprindelige tilstand, og herunder afgives overskudsenergien i form af lys, hvis bølglængde er karakteristisk for hver enkelt grundstof. Sendes lyset fra flammen gennem en monokromator kan man adskille lysspektret og derefter måle intensiteten af enhver ønsket bølglængde ved hjælp af en fotocelle tilkoblet en elektrisk forstærker.

Ved absorptionspektrometri benytter man sig af det forhold, at neutrale atomer i grundtilstanden er istand til at absorbere lys af samme bølglængde som de ville udstråle, hvis de tilførtes energi. Som ved emissionspektrometri må prøven forstøves i en flamme, men i dette tilfælde må effekten fra flammeemissionen elimineres, således at den ikke registreres af det fotoelektriske forstærkersystem og derved kommer til at påvirke absorptionsmålingen. Som lyskilde

for absorptionsmålingen anvendes en til det søgte grundstof svarende hulkatodelampe eller dampudladningslampe, som udsender stråling af den til det pågældende grundstof svarende karakteristiske spektrallinie. Sender man dette lys gennem flammen, hvori prøven forstøves, og måler absorptionen heraf under kontrollerede betingelser, vil man kunne få oplysning både om den eventuelle tilstedeværelse og om koncentrationen af det pågældende stof i prøven.

Den væsentligste fordel ved anvendelse af absorptionsspektrometri er, at man i ringere grad er udsat for interferens-effekter end tilfældet er ved emissionsspektrometri. Tillige kan en række stoffer bestemmes i langt svagere koncentrationer end det tidligere har været muligt, men til gengæld er apparaturet mere kompliceret og kræver — som tidligere nævnt — anskaffelse af en speciel lampe for hvert enkelt grundstof, som ønskes bestemt. Angående nærmere beskrivelse af absorptionsspektrometriens teori, apparatur og anvendelsesmuligheder kan henvises til f.eks. *Elwell & Gidley* (1961) og *Hjortboe* (1964).

Experimentelt

Til de atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser i jordekstrakter er benyttet et Perkin-Elmer Atomic Absorption Spectrophotometer, model 303, som laboratoriet fik stillet til rådighed i foråret 1965. Jordekstrakterne er fremstillet som angivet af *Henriksen* (1964), og der anvendes følgende indstilling af instrumentet:

Bølgelængde	285 m μ
Spalte	5 (3,0 mm)
Lampestrøm	6 mA
Lufttryk	8,0 psi
Acetylentryk	9,0 »

Selv ved indstilling på laveste følsomhed (1 X) dækker instrumentets praktisk anvendelige måleområde kun koncentrationer op til ca. 0.2 mg Mg pr. 100 ml, svarende til Mgt 0.2-0. Da hovedparten af jordekstrakterne har højere magnesiumindhold, vil en fortynding alene af denne grund være påkrævet, men den nødvendiggøres tillige af det forhold, at saltkrystaller (ammoniumchlorid) fra den 1-molære ekstraktionsopløsning tilstopper

brænderen og forårsager ustabilitet i aflæsningen af måleresultaterne.

Hertil kommer et tredje forhold, som der må tages hensyn til, nemlig visse interferensmuligheder. Som nævnt i indledningen er man ved anvendelse af absorptionsspektrometri i ringere grad udsat for interferenseffekter end ved anvendelse af emissionsspektrometri. Men netop ved bestemmelse af magnesium (og calcium) er der enkelte stoffer, som kan interferere om de er tilstede i tilstrækkelige mængder. *Slavin* (1962) angiver således, at magnesiumbestemmelser i vandige ekstrakter af jord forstyrres af fosfat, aluminium, silikat og sulfat, dog kun hvis de er tilstede i meget højere koncentration end magnesium. I 1-molære ammoniumchloridekstrakter er der ingen interferenser fra silikat og aluminium med mindre de er tilstede i mindst 10 gange så høj koncentration som magnesium, hvilket næppe kan tænkes at forekomme selv i ekstrakter af stærkt sure jorder. Det angives samtidig, at en tilsætning af 1500 ppm strontium (som chlorid) fuldstændig ophæver alle interferenser ved magnesiumanalysen.

Ved efterprøvning i laboratoriet fandtes ingen signifikant nedsættelse af absorptionen af 0.125 og 1.5 ppm Mg i 0.1 m ammoniumchloridopløsning ved tilsætning af fosfor og aluminium i mængder, svarende til 80 gange magnesiumindholdet, når opløsningen samtidig indeholdt 1500 ppm strontium. Når denne forholdsregel tages, skulle der følgelig være skabt fuldstændig sikkerhed imod mulige fejl på grund af interferenseffekter.

Fremgangsmåden til bestemmelse af ombytteligt magnesium i jord ved hjælp af atomabsorptiometri blev herefter fastsat således: 10 g jord rystes 1 time i 100 ml 1-m ammoniumchloridopløsning. Efter henstand natten over filtreres gennem Munktell nr. 0, 15 cm. Af filtratet udtages 10 ml, som overføres til en 100 ml målekolbe, der fyldes op til mærket med en opløsning indeholdende 1650 ppm strontium (5.0 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ad 1 liter destilleret vand). Efter grundig blanding kan målingen foretages direkte fra kolben, idet indsugningen til instrumentets forstøveraggregat foregår gennem et ca. 15 cm langt flexibelt kapil-

larrør. Resultatet beregnes ud fra målinger af standardopløsninger, fremstillet ved tilsætning af 0-2.0 ppm Mg til 0.1-m ammoniumchloridopløsning, indeholdende 1500 ppm strontium.

Resultater

211 danske jorder af alsidig karakter, indsendt til rutinebestemmelse af Mgt, blev analyseret såvel efter den hidtil anvendte komplexometriske metode (*Henriksen*, 1964) som efter den foran

Tabel 1. Sammenligning mellem komplexometriske (K) og atomabsorptiometriske (AA) magnesiumbestemmelser i samme jordekstrakt (1-m ammoniumchlorid)

Gruppe Mgt	Antal prøver	Gns.-Mgt (K)	Gns.-Mgt (AA)	Diff. K-AA	K/AA
0- 2,0	48	1,47	1,35	+0,12	1,09
2,1- 4,0	65	3,01	2,85	+0,16	1,06
4,1- 6,0	51	4,93	4,78	+0,15	1,03
6,1- 8,0	17	7,08	6,93	+0,15	1,02
8,1-10,0	7	9,01	9,00	+0,01	1,00
10,1-15,0	10	12,47	12,09	+0,36	1,03
> 15,0	13	26,18	26,29	-0,11	1,00
Gns., 211 prøver		5,53	5,39	+0,14	1,03

Korrelationskoefficient (r): +0,9976, R y/x: 1,02

beskrevne atomabsorptiometriske metode. Resultaterne af denne sammenligning, der for samtlige prøver er foretaget i aliquoter af samme ekstrakt, er vist i tabel 1.

Den komplexometriske metode viser gennemsnitligt lidt højere resultater end den atomabsorptiometriske når bortses fra gruppen med magnesiumtal over 15. I alle grupper med et større antal prøver er gennemsnitsdifferensen nogenlunde konstant, ca. 0.15 Mgt-enhed, hvilket antyder, at den komplexometriske metode er behæftet med en lille systematisk fejl. Denne antagelse bestyrkes gennem resultater af sammenlignende bestemmelser af ombytteligt magnesium i jord, iværksat af NJF's komite for prøvetagning og jordanalyse i 1964 (*Henriksen*, 1965). Undersøgelsen omfattede ialt 40 jorder, som blev analyseret på 5 laboratorier i Norge, Sverige, Finland og Danmark med anvendelse af forskellig ekstraktions- og bestemmelsesteknik, herunder for Norges vedkommende atomabsorptiometri. De danske bestemmelser gav lidt højere værdier i så godt som alle prøver, og det blev konkluderet, at årsagen hertil måtte søges dels i ekstraktionsbetingelserne, dels tillige i en lille systematisk fejl i den komplexometriske bestemmelse. Denne

Tabel 2. Gennemsnitstal af norske og danske sammenligningsanalyser efter forskellige metoder i mg Mg/100 g jord (Mgt)

Gruppe Mgt	Antal prøver	Metode				Diff.	Diff.
		N00	N01	D06	D07	D07-N01	D06-D07
0 — 3,0.....	17	1,94	1,78	2,11	1,91	+0,13	+0,20
3,1— 5,0.....	8	4,41	3,89	4,24	4,10	+0,21	+0,14
5,1—10,0.....	8	6,96	6,13	6,48	6,32	+0,19	+0,16
> 10,0.....	7	24,93	21,10	22,38	21,93	+0,83	+0,45
Gns., 40 prøver		7,47	6,45	6,93	6,73	+0,28	+0,20

De i tabellen anvendte symboler svarer til følgende metoder:

- N00: Norske atomabsorptiometriske bestemmelser af maksimalt ombytteligt magnesium (udvaskning af 20 g jord på filter med 500 ml 1-m ammoniumacetat i små portioner).
- N01: Norske atomabsorptiometriske bestemmelser af magnesium, ombytteligt ved $1\frac{1}{2}$ times ekstraktion med ammoniumlaktat.
- D06: Danske komplexometriske bestemmelser af magnesium, ombytteligt ved 1 døgn ekstraktion med 1-m ammoniumchlorid.
- D07: Danske atomabsorptiometriske bestemmelser af magnesium, ombytteligt under samme ekstraktionsbetingelser som for metode D06.

konklusion er nu blevet bekræftet efter at ovennævnte prøvemateriale tillige er blevet undersøgt i Danmark efter den atomabsorptiometriske metode. Et sammendrag af resultaterne er vist i tabel 2, hvoraf fremgår, at omkring halvdelen af den fundne afvigelse mellem de norske (N01) og de danske resultater (D06) skyldes forskel i ekstraktionsbetingelserne, medens den anden halvdel må tilskrives den forannævnte systematiske fejl ved den kompleksometriske bestemmelse. Når afvigelsen er større end ved materialet i tabel 1 for gruppen med Mgt over 10 skyldes det, at denne gruppe overvejende bestod af sure humusjorder (Rt omkring 4), som er meget vanskelige at analysere efter den kompleksometriske metode.

Resultaterne af metode N00 understreger det ovenfor nævnte om resultaternes afhængighed af ekstraktionsbetingelserne. Den norske rutinemetode (N01) frigør således kun ca. 86 pct., medens den danske rutinemetode (D07) frigør ca. 90 pct. af den maksimalt ombyttelige magnesiummængde.

En undersøgelse af muligheden for forenkling af analyseteknikken gennem anvendelse af samme jordekstrakt (0,5-m ammoniumacetat) til bestemmelse af såvel Kt som Mgt viste analogt hermed, at den svagere ammoniumacetatopløsning frigør mindre magnesium end den normalt anvendte mere koncentrerede ammoniumchloridopløsning. Resultaterne er vist i tabel 3, hvor gennemsnitstallene er angivet for atomabsorptiometriske bestemmelse i de to forskellige ekstrakter af samme jorder, grupperet efter stigende indhold af ombytteligt magnesium.

Forholdet mellem de udbyttede magnesiummængder er på det nærmeste ens i alle grupper, idet den svagere ammoniumacetatopløsning har givet 5-6 pct. lavere resultater end ammoniumchloridopløsningen. Da korrelationen mellem resultaterne af de to metoder er meget høj ($r = +0.9992$), må begge ekstraktionsmetoder anses for lige velegnede til bestemmelse af jordens magnesiumtilstand, ligesom en omregning af de hidtidige magnesiumtal til »ammoniumacetattal« ved multiplikation med 0.95 må anses for fuldt forsvarligt. Det skal tilføjes, at 1-m ammonium-

Tabel 3. Korrelation mellem Mgt ($\text{Mg}[\text{NH}_4\text{Cl}]$) og magnesiumbestemmelse i 0,5-m ammoniumacetat-ekstrakt ($\text{Mg}[\text{NH}_4\text{ac}]$)

		Gns. mg/100 g jord			
Gruppe	Antal	Mg	Mg	Diff.	Forhold
Mgt	prøver	(NH_4Cl)	(NH_4ac)	1 ÷ 2	2:1
0- 2,0	37	1,21	1,15	+0,06	0,95
2,1- 4,0	27	3,06	2,90	+0,16	0,95
4,1- 6,0	18	4,93	4,67	+0,26	0,95
6,1-10,0	12	7,66	7,19	+0,47	0,94
> 10,0	9	15,17	14,44	+0,73	0,95
Gns., 103 prøver		4,32	4,09	+0,23	0,95

Korrelationskoefficient (r): +0,9992; $R_{y/x}$: 0,95

chloridopløsning blev valgt som ekstraktionsmiddel ved komplexometodens udarbejdelse i 1954 af rent analysetekniske årsager, som imidlertid vil bortfalde ved en overgang til atomabsorptiometrisk bestemmelse.

Reproducerbarheden af de atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser (Mgt) er undersøgt ved at beregne standardafvigelse (S) på et materiale af 140 duplikatbestemmelser (ammoniumchloridekstrakter), og i tabel 4 er givet en oversigt over resultaterne.

Tabel 4. Beregning af standardafvigelse (S) på 140 duplikatbestemmelser af Mgt efter den atomabsorptiometriske metode

Gruppe	Antal	Gns.-	S	S i %
Mgt	prøver	Mgt		af gns.
0- 2,0.....	49	1,20	± 0,13	10,8
2,1- 4,0.....	29	2,92	± 0,14	4,8
4,1- 6,0.....	28	4,84	± 0,17	3,5
6,1-10,0.....	19	7,37	± 0,18	2,4
> 10,0.....	15	18,37	± 0,40	2,2
Gns., 140 prøver.....		4,96	± 0,19	3,9

Reproducerbarheden af resultaterne er lidt bedre end for den kompleksometriske metode (Henriksen, 1964), navnlig i grupperne med Mgt op til 6,0, og må anses for fuldt tilfredsstillende. Det skal i denne forbindelse anføres, at bestemmelserne er foretaget med anvendelse af den enkleste mulige måleteknik, nemlig kun en måling af hver ekstrakt og beregning af magnesiumind-

holdet ud fra gennemsnitsresultater af en række standardopløsninger før og efter måling af jord-ekstrakterne. Ved anvendelse af en mere arbejdskrævende måleteknik (dobbelte måling af hver ekstrakt samt af standardopløsninger med højere og lavere magnesiumindhold end ekstraktens i hvert enkelt tilfælde) vil det være muligt at forbedre reproducerbarheden af bestemmelserne yderligere, men dette skønnes unødvendigt til det foreliggende formål.

Slutteligt kan nævnes, at den atomabsorptiometriske metode tillige er sammenlignet med den komplexometriske metode (Henriksen, 1960) til bestemmelse af Ca og Mg i et større antal ekstrakter af forskellige afgrøder. Erfaringerne er også her tilfredsstillende, idet såvel overensstemmelsen mellem resultater af de to metoder som reproducerbarheden er nær 100 pct. Hertil kommer en betydelig forenkling af analysearbejdet, men det skal understreges, at instrumentets høje anskaffelsespris forudsætter et betydeligt årligt analysetal, før anvendelsen bliver rentabel. En beretning om atomabsorptiometriens anvendelse til afgrødeanalyser vil fremkomme senere.

Resume

Indholdet af magnesium i jordekstrakter (1-M ammoniumchlorid) bestemmes her i landet ved hjælp af en komplexometrisk metode. Resultaterne af nærværende undersøgelse viser, at atomabsorptiometri er anvendelig som alternativ metode, idet korrelationen mellem de to metoders resultater er meget høj ($r = +0.998$), og den fundne systematiske afvigelse så lille (gns. 0.14 Mgt-enheder), at den er uden betydning for resultaternes praktiske anvendelse. Reproducerbarheden af analyseresultaterne er lidt bedre for den atomabsorptiometriske end for den komplexometriske metode, som tillige er mere arbejdskrævende.

Muligheden for en yderligere forenkling af analyseteknikken ved anvendelse af samme jord-ekstrakt (0.5-M ammoniumacetat) til bestemmelse af Kt og Mgt er ligeledes undersøgt. Korrelationen mellem resultaterne af denne og den normalt anvendte ekstrakt (1-M ammoniumchlorid) er meget høj ($r = +0.999$), hvorfor

begge ekstraktionsmidler må anses for lige velegnede til brug ved bestemmelse af jordens magnesiumtilstand. Ved eventuel praktisk anvendelse må dog tages i betragtning, at ekstraktion med 0.5-M ammoniumacetat giver ca. 5 pct. lavere resultater.

Summary

Comparison between compleximetric and atom-absorptiometric determinations of magnesium in soil

The content of magnesium soluble by extraction of soil with 1-M ammonium chloride is in Denmark routinely determined by a compleximetric method. The present investigation shows that atom-absorptiometry may serve as an alternative method; the correlation between the results of the two methods is very high ($r = +0.998$), and the systematic deviation is so small as to be without significance for the practical evaluation of the results (mean, 0.14 mg Mg per 100 g dry soil). The atom-absorptiometric method yields results that are slightly better reproducible than those of the compleximetric method which in addition is rather more laborious.

The possibility of further simplifying the analytical procedure by using the same soil extract (with 0.5-M ammonium acetate) for determination of exchangeable potassium and magnesium has also been explored. The correlation between this and the normally employed extraction with 1-M ammonium chloride is extremely high ($r = +0.999$). Both extractants may thus be regarded as equally suitable for determining the magnesium status of soils, but in practical soil analysis it must be taken into consideration that extraction with 0.5-M ammonium acetate on an average gives results approximately 5 pct. lower than the stronger ammonium chloride solution.

Litteratur

- Elwell, W. T., & Gidley, J. A. F., 1961. Atomic absorption spectrophotometry. Pergamon Press, London.
- Henriksen, Aage, 1960. Om bestemmelse af calcium, magnesium, kalium og natrium i plantemateriale. Tidsskrift for Planteavl, 64, 530-552.
- Henriksen, Aage, 1964. Om danske landbrugsjorders magnesiumtilstand og afgrødernes magnesiumforsyning. Ibid., 67, 733-783.
- Henriksen, Aage, 1965. Sammenlignende bestemmelser af ombytligt magnesium i jord. Nordisk Jordbrugsforskning (i trykken).

Hjortboe, E., 1964. Flammeabsorptionsspektrometri. Dansk Kemi, nr. 7, 1-8.

Jensen, H. L., & Henriksen, Aage, 1954. Microbiological and chemical determination of magnesium in soil. Acta Agr. Scand., 5, 98-112.

Slavin, W., 1962. Agricultural applications of atomic

absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter No. 4. Perkin-Elmer Corporation, Connecticut.

Walsh, A., 1955. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. Spectrochimica Acta, 7, 108-117.