

Om magnesiumbestemmelser i jord, med nogle bemærkninger om en hidtil upåagtet fejlkilde

Ved *Aage Henriksen*

763. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Nærværende beretning er en fortsættelse af de undersøgelser, der i en årrække er udført ved Statens Planteavlslaboratoriums jordbundskemiske afdeling i Vejle over jordens magnesiumindhold og metoder til dets bestemmelse. Arbejdet er ledet og beretningen udarbejdet af afdelingsbestyrer *Aage Henriksen*.

Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Indledning

I en forudgående beretning (*Henriksen, 1965*) blev der gjort rede for undersøgelser over atomabsorptions-flammespektrofotometrets anvendelighed til bestemmelse af magnesium i jordekstrakter i sammenligning med den hidtil anvendte kompleksometriske metode i dens nyeste udformning (*Henriksen, 1964*). Undersøgelserne omfattede 211 jordprøver og viste, at resultaterne af den kompleksometriske bestemmelse var gennemsnitligt 0,14 Mgt-enheder højere end fundet ved den atomabsorptiometriske metode. Heraf sluttede man, at afvigelsen mellem de to metoders resultater var uden betydning for Mgt-værdiernes praktiske anvendelse, og hertil medvirkede den omstændighed, at der i 175 ekstrakter af forskellige afgrøder fandtes en fuldkommen overensstemmelse mellem magnesiumindhold, bestemt ved de to nævnte metoder. Senere iagttagelser viste imidlertid, at visse betingelser måtte være opfyldte for at de to metoders resultater kunne regnes for praktisk ligeværdige.

Resultater

En række analyser i vinteren 1965/66 (se tabel 1) viste en gennemsnitlig forskel mellem kompleksometrisk og atomabsorptiometrisk magnesiumbestemmelse, der var ca. 3 gange større (0,45 imod 0,14 Mgt-enheder) end i de undersøgelser, som dannede grundlaget for den ovennævnte beretning (*Henriksen, 1965*). Denne

forskel kan ikke anses for betydningsløs, og der rejser sig nu to spørgsmål om årsagen til de to undersøgelseres uoverensstemmelse og årsagen til den systematiske afvigelse mellem metodernes resultater.

Fornyede atomabsorptiometriske og kompleksometriske magnesiumbestemmelser i de ovenfor omtalte 211 jordprøver viste uændrede atomabsorptiometriske resultater, hvorimod kompleksometrien gav højere resultater end i den første undersøgelse. Bestemmelser af magnesium i rene opløsninger gav dog identiske resultater efter begge metoder, og det stod herefter klart, at årsagen til uoverensstemmelsen måtte søges i en fejl i den kompleksometriske metode og herunder igen på det analysetrin, hvor calcium udfældes af jordekstrakten forud for titreringen af magnesium. Hvis calcium ikke udfældes kvantitativt, vil det ikke-udfældede calcium indgå i magnesiumtitreringen, og gøre dennes resultat for højt.

Ifølge den gældende forskrift for den kompleksometriske magnesiumbestemmelse udfældes calcium af jordekstrakten ved tilsætning af 4 ml ammoniumoxalatopløsning, mættet ved ca. 20 °C. På laboratoriet i Vejle er det imidlertid på grund af opvarmningsforholdene med deres stærkt begrænsede reguleringsmuligheder yderst vanskeligt at holde vædsketemperaturen blot nogenlunde konstant. Denne vanskelighed gør sig særlig gældende i forårs- og efterårstiden, og da man gennem flere år har bemærket ufuld-

Tabel 1. Sammenligning mellem kompleksometriske (K) og atomabsorptiometriske (AA) magnesiumbestemmelser

Gruppe, Mgt	Antal prøver	Gns.-Mgt		Differens (K-AA)		
		K	AA	gns.	max.	min.
0- 2,0	3	1,80	1,47	0,33	0,6	0,2
2,1- 4,0	24	2,81	2,33	0,48	1,1	0,2
4,1- 6,0	23	5,00	4,57	0,43	0,8	0
6,1-10,0	13	7,13	6,64	0,49	0,9	0
> 10,0	7	12,21	11,80	0,41	0,6	0,1
Gns., 70 prøver:		5,23	4,78	0,45	1,1	0

stændig calciumudfældning med kold ammoniumoxalatopløsning, har det været praksis at opvarme opløsningen, hvis dens temperatur var kendeligt lavere end 20 °C.

De tidligere sammenlignende analyser (Henriksen, 1965) blev udført i april-maj 1965, medens den senere sammenlignende undersøgelse, hvis resultater meddeles her, blev udført i vinteren 1965/66, hvor lokalene var konstant opvarmede døgnet rundt og opløsningen ikke opvarmet yderligere. En kontrol af temperaturen viste, at den valgte opvarmningsmetode (anbringelse ovenpå et tørreskab) gav opløsningen en temperatur på 30-35 °C imod 17-20 °C ved henstand i det opvarmede lokale i vintertiden. Opløseligheden af ammoniumoxalat er ved ca. 20 °C 4,8 g og ved 35 °C 7,5 g/100 ml. Det lå derfor nær at slutte, at årsagen til den fundne uoverensstemmelse måtte søges i en mindre fuldstændig calciumudfældning i jordekstrakterne ved den laveste oxalatkoncentration. En påfølgende undersøgelse bekræftede dette.

I aliquoter af ekstrakter af en række jorder fældede man calcium med 4,0 ml af opløsninger, der var mættede med ammoniumoxalat ved henholdsvis ca. 20, ca. 30 og ca. 50 °C. De påfølgende kompleksometriske magnesiumbestemmelser gav følgende resultater (gennemsnit af 40 jordprøver):

Oxalat- opløsningens temperatur	Mgt, gns.		Differens (K-AA)		
	K	AA	gns.	max.	min.
ca. 20 °C ...	5,30	4,91	0,39	0,9	0
ca. 30 °C ...	5,06	4,91	0,15	0,5	÷0,4
ca. 50 °C ...	4,81	4,91	÷0,10	0,2	÷0,7

Til yderligere kontrol bestemte man calcium ved atomabsorptiometri i filtratet efter fældning med ammoniumoxalatopløsning ved 20 °C. Der kunne påvises calcium i filtratet, men mængden var for lille til at kunne bestemmes kvantitativt. I denne forbindelse bør det erindres, at en så ringe mængde som 0,0067 mg calcium i de ca. 55 ml filtrat medfører en forøgelse i Mgt på 0,1 enhed.

Efter ovennævnte undersøgelse at dømme skulle oxalatmængden i 4 ml opløsning mættet ved 35 °C (= 300 mg ammoniumoxalat) være tilstrækkelig til at bringe jordekstraktens calciumindhold ned på et så lavt niveau, at der i praksis kan ses bort fra medtitrering af calcium som fejlkilde. Anvendelsen af en sådan opløsning vil dog være upraktisk og tillige indebære den ulempe, at den tilsatte mængde oxalat ikke bliver konstant, dersom den fastsatte temperatur ikke overholdes. Denne ulempe kan undgås, hvis de 4 ml mættet oxalatopløsning erstattes med en umættet opløsning indeholdende en ækvivalent mængde oxalat; dette kan opnås ved at tilsætte 10 ml opløsning indeholdende 0,300 g ammoniumoxalat (= 30 g/liter), der først bliver overmættet ved ca. 10 °C og derunder og således skulle være stabil.

Tabel 2 viser resultaterne af en sammenligning mellem kompleksometriske og atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser i ekstrakter af 111 jorder efter ovennævnte ændring af oxalattilsætningen. Gennemsnitsdifferensen er her formindsket til 0,21 Mgt-enheder imod 0,45 efter fældning med 4 ml ammoniumoxalatopløsning mættet ved ca. 20 °C (sml. tabel 1). En yderligere nedsættelse af differensen ville være

Tabel 2. Sammenligning mellem kompleksometriske (K) og atomabsorptiometriske (AA) magnesiumbestemmelser efter ændring af oxalat-tilsætning

Gruppe, Mgt	Antal prøver	Gns.-Mgt		Differens (K-AA)		
		K	AA	gns.	max.	min.
0- 2,0	33	1,54	1,29	0,25	0,8	÷0,1
2,1- 4,0	43	2,75	2,52	0,23	0,6	÷0,3
4,1- 6,0	17	5,02	4,84	0,18	0,6	÷0,3
6,1-10,0	9	7,63	7,54	0,09	0,4	÷0,2
> 10,0	9	21,58	21,44	0,14	0,5	÷0,6
Gns., 111 prøver		4,66	4,45	0,21	0,8	÷0,6

mulig ved at tilsætte endnu mere oxalat, som formindsker calciumoxalatets opløselighed. Dette medfører dog den vanskelighed, at den kompleksometriske magnesiumtitrerings slutpunkt bliver mere og mere uskarpt med stigende koncentration af frie oxalationer i opløsningen. Af samme grund foreslås destilleret vand stadig anvendt til udvaskning af filter og bundfald efter filtreringen, selvom der opløses mere calciumoxalat herved end ved udvaskning med en ammoniumoxalatopløsning. Udvasningen bør dog indskrænkes til nogle få ml under anvendelse af en sprøjteflaske med fin spids.

Konklusion

Nærværende undersøgelses resultater viser, at forskellen mellem kompleksometriske og atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser i jordekstrakter kan være større end fundet i et tidligere arbejde (Henriksen, 1965). Årsagen til uoverensstemmelsen mellem de to undersøgelses resultater må søges i en varierende og temperaturbetinget koncentration af den ammoniumoxalatopløsning, der anvendes til at fjerne calciumioner fra jordekstrakten ved fældning forud for den kompleksometriske bestemmelse af magnesium.

Tilbageblevne calciumioner i jordekstrakten efter oxalatfældningen medtitreres og indgår i beregningen af Mgt, som derved behæftes med en systematisk (og positiv) fejl, der teoretisk aldrig vil kunne elimineres på grund af calciumoxalatets ikke absolutte uopløselighed. Anvendes der 10 ml 3 pct. ammoniumoxalatopløsning

pr. 40 ml jordekstrakt istedet for som hidtil 4 ml opløsning mættet ved ca. 20 °C, nedsættes dog calciumoxalatets opløselighed så meget, at den gennemsnitlige systematiske afvigelse mellem resultaterne af de to metoder formindskes fra 0,45 til 0,21 Mgt-enheder. Denne afvigelse er ensbetydende med en positiv fejl i den kompleksometriske metode, og vil næppe kunne reduceres yderligere på grund af analysetekniske vanskeligheder. Af denne grund må atomabsorptiometrien i sammenligning med den kompleksometriske titrering betegnes som en mere fuldkommen metode til magnesiumbestemmelse i jord.

Summary

Magnesium determinations in soil, with some remarks on a previously unnoticed source of error
Determinations of magnesium in soil extracts by complexometry (EDTA) and by atomic-absorptiometry were found to show certain systematic disagreements owing to incomplete removal of calcium ions by precipitation as oxalate prior to the EDTA titration, which resulted in a spurious excess in magnesium content as determined by the complexometric method. This systematic error reached its maximum when the concentration of the saturated ammonium oxalate solution used for calcium precipitation was decreased in periods of low temperature (17-20 °C) in the laboratory room.

When care was taken to use adequate concentrations of oxalate for calcium removal the average systematic error could be reduced to 2.1 p.p.m. magnesium, which figure could be regarded as non-significant in practical advisory work on

magnesium deficiency. A further reduction cannot be achieved because the oxalate concentration cannot for practical reasons be raised above a certain level, and theoretically the systematic error can never be completely eliminated because calcium oxalate is not absolutely insoluble. For these reasons the atomic-absorptiometry, being free from calcium interference, must be considered superior to the complexiometric method for determination of exchangeable magnesium in soil.

Litteratur

- Henriksen, Aage*, 1964. – Om danske landbrugsjorders magnesiumtilstand og afgrødernes magnesiumforsyning. – Tidsskrift for Planteavl, 67, 733-783.
- Henriksen, Aage*, 1965. – Sammenlignende kompleksometriske og atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser i jord. – Tidsskrift for Planteavl, 69, 328-333.