

Sammenlignende kolorimetrisk og atomabsorptiometriske zinkbestemmelser i jord

Ved *Aage Henriksen*

843. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Nærværende beretning gør rede for undersøgelser over atomabsorption-spektrofotometrets anvendelse til bestemmelse af zink i jordekstrakter sammenlignet med en kolorimetrisk metode. Undersøgelsen er udført ved Statens Planteavlslaboratoriums jordbundskemiske afdeling i Vejle, og beretningen er udarbejdet af afdelingsbestyrer *Aage Henriksen*.
Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Indledning

Zink er et uundværligt mikronæringsstof for planter, men bestemmelser af danske jorders indhold af »tilgængeligt« zink har hidtil kun været udført i et meget beskedent omfang. Dette er naturligt, idet man kun har få og spredte oplysninger om zinkmangel hos frugttræer, medens man endnu ikke har konkrete vidnesbyrd om zinkmangel hos landbrugsafgrøder. Dog konkluderede *Jensen og Lamm* (1963) i en beretning om danske jorders zinkstatus, at et betydeligt antal danske jorder må befinde sig i en vis »farezone« af zinkindhold, og yderligere sandsynliggjordes det, at der foregår en zinkudpining af jorder som ikke tilføres staldgødning. Hvis en jord med lavt zinkindhold permanent gøres til genstand for en sådan driftsform, består der en risiko for, at det potentielle zinkproblem bliver aktuelt. Er jordens fosforindhold tillige så højt, at dette motiverer en sparsom anvendelse af superfosfat, vil risikoen yderligere øges, idet superfosfat, i modsætning til de øvrige handelsgødninger, er særdeles rigt på zink.

Zink er endvidere et uundværligt mikromineralstof for dyreorganismen, og navnlig ved anvendelse af hjemmeavlede og eensidige fodermidler kan der opstå mangel på zink i foderet. Da der må formodes at bestå en relation mellem jordens og afgrødernes indhold af zink, har bestemmelser af såvel jordens som afgrødernes zinkindhold tillige betydning for hus-

dyrenes fodring. Det kan derfor påregnes, at der i fremtiden vil blive stigende interesse for zinkbestemmelser og dermed øget behov for hurtige og pålidelige analysemetoder til udførelse heraf.

Til bestemmelse af zink i jordekstrakter haves her i landet to autoriserede metoder til erhvervsmæssige formål: (a) polarografisk og (b) kolorimetrisk som dithizon-kompleks (se: Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, 1963). Begge metoder må betragtes som tilfredsstillende hvad angår kravet om pålidelighed, men da de er besværlige at gennemføre og stiller betydelige krav til analytikeren, lader de som rutinemetoder betragtede en del tilbage at ønske.

I de senere år har atomabsorptiometriske metoder vundet stærkt frem indenfor den analytiske kemi. En kort beskrivelse af denne metodes princip og anvendelighed til bestemmelse af magnesium i jordekstrakter er givet i en tidligere beretning (*Henriksen*, 1965); angående mere detaljerede beskrivelser af atomabsorptiometriens teori, apparatur og anvendelsesmuligheder må henvises til speciallitteratur, f.eks. *Elwell & Gidley* (1961). Blandt de mange grundstoffer, som med stor fordel kan bestemmes ved hjælp af atomabsorption er også zink, og det var derfor nærliggende at sammenligne bestemmelser efter denne metode med resultater af den anvendte kolorimetrisk metode.

I litteraturen foreligger en række afhandlinger om zinkbestemmelser i jord- og afgrødeekstrakter ved atomabsorption. Af særlig interesse i denne forbindelse er undersøgelser af *David* (1958) der viser, at ingen af de øvrige tilstedeværende grundstoffer i planteekstrakter forstyrrer den atomabsorptiometriske bestemmelse af zink. Disse resultater er senere bekræftet af blandt andre *Allan* (1961) der tillige fandt, at det samme gælder for jordekstrakter med 1 pct. opløsning af dinatrium-ethylen-diamintetraeddikesyre (EDTA, 2Na). Fra undersøgelser over atomabsorptiometriske bestemmelser af zink i opløsninger af en lang række andre stoffer foreligger dog resultater der viser, at silicium i meget høje koncentrationer kan virke forstyrrende på zinkbestemmelsen.

Ekspérimentelt

Til de atomabsorptiometriske zinkbestemmelser er benyttet et Perkin-Elmer Atomic Absorption Spectrophotometer, model 303. Indstillingen af instrumentet foretoges i overensstemmelse med de af fabrikken givne forskrifter for bestemmelse af zink (*Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*, 1966). Som lyskilde ved målingerne anvendtes en neonfyldt zink-calcium hulkatodelampe der repræsenterer en betydelig forbedring i forhold til de zinklamper, der hidtil har været tilgængelige. Efter gennemførelsen af nærværende undersøgelse er der fremkommet en skærmet type af Zn-Ca hulkatodelamper, der repræsenterer en yderligere forbedring med hensyn til stabilitet og energi. I forbindelse med atomabsorption-spektrofotometret anvendtes en Perkin-Elmer DCR-1 Readout, som ved hjælp af standardopløsninger blev justeret således, at resultaterne direkte kunne aflæses i koncentrationsenheder (ppm \times 10).

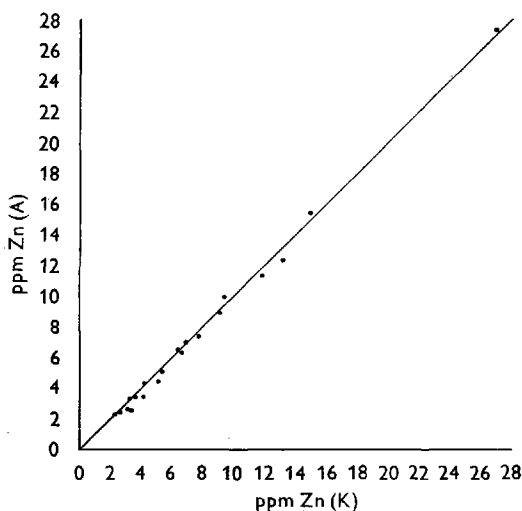
I overensstemmelse med den autoriserede forskrift for bestemmelse af zinktal (Znt) (Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, 1963) er jordekstrakterne fremstillet ved rystning af 20 g jord med 50 ml 0,02 molær opløsning af EDTA, 2Na i 1 time. Ekstraktionen

må ubetinget foregå i flasker med glasprop eller i polyethylenflasker med skruelåg af samme materiale, idet navnlig gummipropper men også korkpropper kan afgive betydelige mængder zink. Efter filtrering foretages den atomabsorptiometriske zinkbestemmelse direkte i filtratet, om fornødent efter passende fortynding med ekstraktionsmidlet.

Instrumentets praktisk anvendelige måleområde dækker koncentrationer fra 0,1 til 3,0 ppm Zn, svarende til Znt 0,25–7,5 ved det foreskrevne jordvædskeforhold. Ved undersøgelse af EDTA-opløseligt zink efter foranævnte ekstraktionsmetode i 240 danske jorder fandt *Jensen* og *Lamm* (1963), at 86,1 pct. af de undersøgte jorder havde Znt < 7,9; langt den overvejende del af jordekstrakternes zinkindhold vil således kunne bestemmes uden forudgående fortynding.

Resultater

I 20 jorder repræsenterende normale typer og normalt forekommende zinktal (*Jensen* og *Lamm*, 1963) blev Znt (mg EDTA-opløseligt Zn/kg jord) bestemt efter den hidtil anvendte kolorimetriske metode såvel som atomabsorptiometrisk. Der blev foretaget 2 ekstraktioner



Figur 1. Korrelationen mellem kolorimetrisk (K) og atomabsorptiometrisk (A) zinkbestemmelse i jord.

af hver jord, således at der kunne gennemføres uafhængige dobbeltbestemmelser, men i hver enkelt ekstrakt blev zinkindholdet målt efter begge de angivne metoder.

Korrelationen mellem de to metoders resultater fremgår af figur 1, som fremstiller gennemsnitsresultaterne af de fundne indhold i de to fællesekstrakter. Den atomabsorptiometriske metode viser en svag tendens til at give lavere resultater i sammenligning med den kolorimetrisk, specielt ved de lave zinkindhold (se også tabel 1). I betragtning af det beskedne prøveantal kan afvigelsen dog næppe betragtes som signifikant, og under alle omstændigheder må den anses for at være uden betydning for resultaternes praktiske anvendelse.

Reproducerbarheden af de kolorimetrisk og de atomabsorptiometriske zinkbestemmelser er vist i tabel 1, såvel ved angivelse af enkeltresultater som ved de beregnede standardafvigelser (S) mellem disse. Reproducerbarheden af den atomabsorptiometriske zinkbestemmelse er tydeligt bedre end af den kolorimetrisk, hvilket er naturligt, idet den sidste metode kræver en lang række manipulationer imellem ekstraktion og måling og derfor rummer langt flere fejlkilder end den første, hvor målingen sker direkte i jordekstrakten. Reproducerbarheden af den atomabsorptiometriske metode afhænger derfor udelukkende af det anvendte måleinstrumentets stabilitet, hvilket igen næsten alene beror på den anvendte hulkatodelampes stabilitet. Som foran nævnt er der efter gennemførelsen af det foreliggende arbejde fremkommet en yderligere forbedret lampetype; tages denne i anvendelse, vil en ekstra formindskelse af afvigelsen mellem fællesbestemmelserne være mulig.

Oversigt

Den praktisk talt fuldkomne overensstemmelse mellem den kolorimetrisk og den atomabsorptiometriske zinkbestemmelser gennemsnitsresultater retfærdiggør den konklusion, at de to metoder kan anvendes alternativt til rutinemæssig bestemmelse af zinkindhold i jord.

I sammenligning med kolorimetrien frem-

Tabel 1. Sammenlignende kolorimetrisk og atomabsorptiometriske zinkbestemmelser i 20 jordprøver (uafhængige dobbeltbestemmelser)

Jord nr.	Jordtype	Kolorimetrisk		Absorptiometrisk	
		a	b	a	b
1	sand	2,0	2,6	2,0	2,5
2	let ler	2,4	2,7	2,7	2,3
3	» »	2,8	3,3	2,4	2,7
4	sand	3,2	3,3	2,5	2,4
5	»	3,5	3,3	3,7	3,4
6	let ler	3,7	3,4	3,6	3,4
7	» »	3,8	4,3	3,2	3,5
8	sand	4,1	4,2	4,3	4,3
9	»	4,8	5,4	4,5	4,3
10	»	5,4	5,2	4,9	5,2
11	ler	6,1	6,7	6,3	6,7
12	»	6,8	6,2	6,2	6,3
13	»	6,6	6,8	6,9	6,9
14	humus	7,6	7,7	7,2	7,5
15	sand	9,0	9,2	8,8	9,0
16	»	9,0	9,8	10,0	9,9
17	humus	12,3	11,5	11,5	11,1
18	»	12,6	13,8	12,0	12,5
19	»	14,2	15,3	15,7	15,4
20	ler	27,6	26,3	27,8	26,8
Fælles gns.		7,46		7,31	
Differens, gns.		0,52		0,30	
» , standardafv. . .		±0,63		±0,37	
» , middelfejl . . .		±0,145		±0,089	

byder atomabsorptiometrien fordelene ved sin større enkelhed og ved sine resultaters bedre reproducerbarhed som følge af de færre manipulationer forud for den endelige måling. Af ulemper indebærer den ingen andre end kravet om ret bekostelig apparatur.

Som alternativ til kolorimetrien haves allerede den i praksis vistnok sjældent eller aldrig anvendte polarografi, der i modsætning til de to andre metoder har den svaghed at være i nogen grad coboltfølsom (Jensen & Lamm, 1961), et forhold der muligvis kan spille nogen rolle ved analyse af coboltrige men zinkfattige jorder (om indholdet af EDTA-opløseligt cobolt i dansk jord se *Dissing Nielsen*, 1968).

Den atomabsorptiometriske bestemmelse må således regnes for at være begge de hidtil autoriserede metoder til zinkbestemmelse overlegen.

Summary

Comparative colorimetric and atomic absorptiometric zinc determinations in soil

Determinations of EDTA-soluble zinc in 20 representative agricultural soils showed practically identical average results according to the two methods. In comparison with colorimetry (Zn as dithizone complex) the atomic absorption method showed better reproducibility of the results and seems to be preferable for routine determination of zinc in soil extracts although both methods may be used alternatively. In comparison with polarographic zinc determination, atomic absorptiometry has the advantage of not being susceptible to cobalt in the soil extract.

Litteratur

Allan, J. E., 1961. The determination of zinc in agricultural materials by atomic absorption spectrophotometry. *The Analyst*, 86, 530-534.
Arbejdsmetoder, III. del, 1963. Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser. A/S J. H. Schultz Bogtrykkeri, København.

David, D. J., 1958. The determination of zinc and other elements in plants by atomic absorption spectroscopy. *The Analyst*, 83, 655-659.

Dissing Nielsen, J., 1968. Coboltindholdet i en række danske jorder. *Tidsskrift for Planteavl* (i trykken).

Elwell, W. T., & Gidley, J. A. F., 1961. *Atomic Absorption Spectrophotometry*. Pergamon Press, London.

Henriksen, Aage, 1965. Sammenlignende kompleksometriske og atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser i jord. *Tidsskrift for Planteavl*, 69, 328-333.

Jensen, H. L., og Lamm, C. G., 1961. On the zinc content of Danish soils. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 11, 63-81.

Jensen, H. L., og Lamm, C. G., 1963. Om danske jorders zinkstatus. *Tidsskrift for Planteavl*, 66, 781-801.

Standard conditions for zinc, 1966. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn.