

Bestemmelse af nitrat i jordekstrakter med en nitratspecifik elektrode

Ved Jens Jensen

887. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Nærværende beretning er et led i undersøgelser over jordbundsanalysernes metodik ved Statens Planteavlslaboratoriums jordbundskemiske afdeling i Lyngby. Analysearbejdet er udført af laboratorieassistent fru Grete Hvid og beretningen udarbejdet af afdelingsbestyrer Jens Jensen.

Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Indledning

På tilsvarende måde som der ved hjælp af glaselektroden ved pH-bestemmelse måles et potentiale, som er proportionalt med brintionaktiviteten i opløsningen, er det i en del tilfælde muligt med ionspecifikke elektroder at måle aktiviteten af den pågældende anion eller kation i en opløsning. Med stigende fortynding nærmer ionaktiviteten sig til koncentrationen således, at elektroden kan kalibreres med hensyn til koncentration.

For både glaselektroden og de ionspecifikke elektroder opstår potentialet tværs over et tyndt lag af ionledende materiale. Ved glaselektroden er det kuglens glasmembran og ved f.eks. den nitratspecifikke elektrode et tyndt lag af en flydende ionbytter, som ikke er opløselig i vand og holdes på plads af en membran. Ligheden mellem glaselektroden og en nitratspecifik elektrode ses af fig. 1.

Forbindelsen mellem ionaktiviteten og elektrodepotentialet er logaritmisk:

$$E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log a$$

hvor E = det totale målte potentiale af systemet
 E_0 = konstant, som afhænger af den indre opløsning samt referenceelektrodens potentiale

$$\frac{2,303 RT}{F} = \text{Nernst's faktor (58,2 mV ved } 20^{\circ} \text{ C)}$$

R og F er konstanter og T den absolute temperatur (Kelvingrader)

n = ionens ladning

a = ionaktiviteten i opløsningen

Når ionaktiviteten forøges, bliver elektrodepotentialet mere positivt, såfremt det drejer sig om den tilsvarende kationspecifikke elektrode og mere negativt ved en anionspecifik elektrode. Ændring af ionaktiviteten med en faktor på 10 forandrer potentialet med 58,2 mV for engyldige ioner og 29,1 mV for togyldige ioner ved 20° C .

I fig. 2 er elektrodepotentialet som funktion af aktiviteten vist for en nitratoelektrode og for en glaselektrode til pH-bestemmelse.

Som referenceelektrode benyttes til glaselektroden og de ionspecifikke elektroder, elektroder som har et potentiale, der er uafhængigt af aktiviteten af henholdsvis brintioner og de pågældende kat- og anioner, d.v.s. sædvanligvis en kalomel-elektrode.

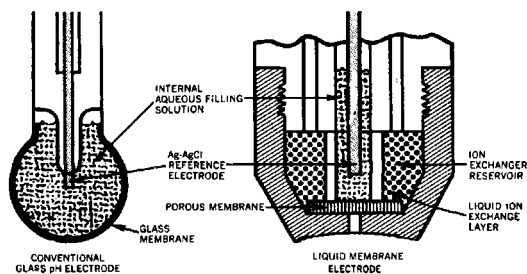


Fig. 1. pH-elektrode og nitrat-elektrode

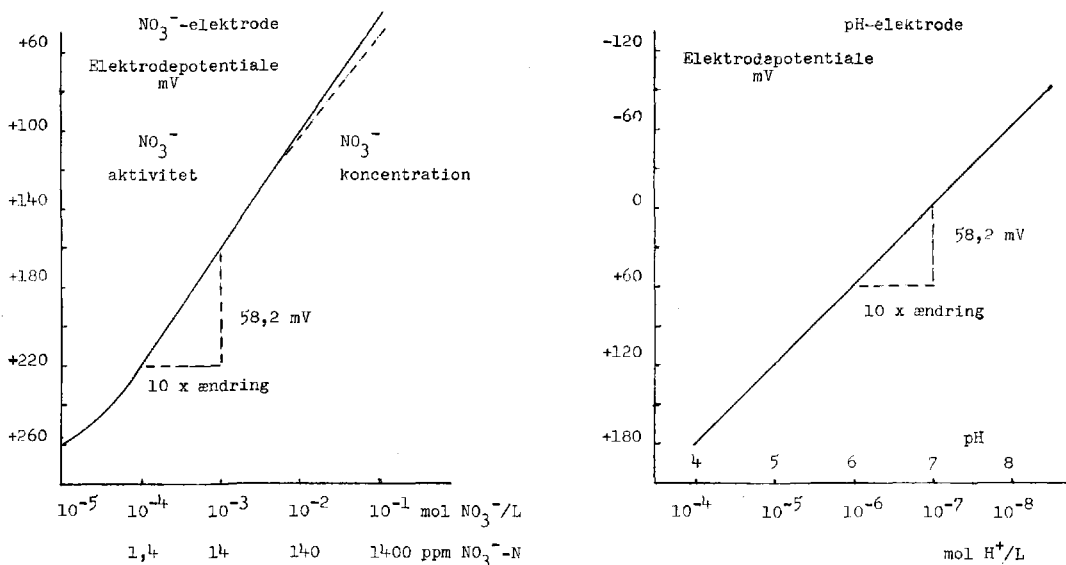


Fig. 2. Elektrodepotentiale som funktion af ionaktivitet.

Medens glaselektroden til pH-måling har været kendt og anvendt i mange år, er der først i de allerseneste år sket en stærk udvikling i fremstillingen af andre ionspecifikke elektroder til måling af såvel kat- som anioner. Som ionledende materiale anvendes både flydende og faste ionbyttere, i andre tilfælde f.eks. til kalium- og natriumbestemmelse, elektroder med specielle glasmembraner.

De fleste ionspecifikke elektroder har et vidt måleområde, ofte fra 10⁻¹ til 10⁻⁵ molær. Enkelte går meget længere ned, f.eks. findes der sulfidelektroder, hvor den nedre grænse opgives til 10⁻¹⁷ molær.

For alle ionspecifikke elektroder gælder det, at de er udsat for interferens fra andre ioner. Kationelektroder påvirkes mere eller mindre af andre kationer og anionelektroder af andre anioner. Den kvantitative påvirkning afhænger bl.a. af den pågældende ionelektrode. Ofte kan interferensen formindskes eller helt ophæves ved justering af pH eller ved at udfælde eller kompleksbinde de interfererende ioner. Sædvanligvis er kationers påvirkning af anionelektroder og anioners påvirkning af kationelektroder uden betydning.

Ved analyser af jordekstrakter drejer det sig i de fleste tilfælde om bestemmelse af forholdsvis små mængder, d.v.s. nogle få ppm eller ved mikronæringsstoffer ofte mindre end 1 ppm. Da dette koncentrationsområde dækkes af en del af de ionspecifikke elektroder, kan der være grund til at undersøge deres egnethed til analysering af jordekstrakter. Det skal dog tilføjes, at anvendelse til vand-, gødnings- og planteanalyser også kan komme på tale.

I nedenstående undersøgelse er der foretaget en sammenligning mellem nitratbestemmelse ved hjælp af en nitratspecifik elektrode og de ved laboratoriet hidtil anvendte analysemetoder.

APPARATUR:

Nitrations-elektrode, Model 92-07, Orion Research.
Referenceelektrode, Model 90-01, Orion Research
Specifikt ionmeter, Model 404, Orion Research.

For nitrations-elektroden opgives et måleområde fra 10⁻¹ til 10⁻⁵ molær svarende til fra 1400 ppm NO₃⁻-N til 0,14 ppm NO₃⁻-N. Som måleinstrument er anvendt et specifikt ionmeter, der har en speciel skala, hvorpå indholdet direkte kan aflæses i ppm efter passende kalibrering. Til appa-

ratet kan kobles en skriver. Det opgives, at et pH-apparat med passende fininddelt mV-skala også kan benyttes som måleinstrument. I så tilfælde svarer en ændring af nitrationsaktiviteten med en faktor på 10 til en ændring i potentialet på 58,2 mV ved 20° C. Det er da nødvendigt at fremstille en standardkurve med mV som funktion af forskellige nitrationskoncentrationer.

Den benyttede nitratelektrode påvirkes i varierende grad af andre anioner, men ikke af kationer. Orion Research opgiver de i tabel 1 anførte selektivitetskonstanter for interfererende anioner.

Tabel 1. Interfererende anioners selektivitetskonstanter (K)

Ion	K	Ion	K
ClO_4^-	10^8	OAc^-	6×10^{-3}
J^-	20	CO_3^{--}	6×10^{-3}
ClO_3^-	2	$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	6×10^{-3}
Br^-	0,9	SO_3^{--}	6×10^{-3}
S^{--}	0,57	F^-	9×10^{-4}
NO_2^-	6×10^{-2}	SO_4^{--}	6×10^{-4}
CN^-	2×10^{-2}	H_2PO_4^-	3×10^{-4}
HCO_3^-	2×10^{-2}	PO_4^{---}	3×10^{-4}
Cl^-	6×10^{-3}	HPO_4^{--}	8×10^{-5}

Det fremgår eksempelvis af tabellen, at ved samme koncentration af NO_3^- og NO_3^- fås værdier, som er 6% for høje. Af anioner, som kan forekomme i større mængder i jordekstrakter, er det især karbonat og bikarbonat, som har interesse. Denne interferens kan gøres betydningsløs, såfremt opløsningens pH holdes under 4, hvor karbonatet hovedsageligt findes som udissocieret kulsyre. Normalt findes chlorid og sulfat kun i små mængder i jordekstrakter. Af disse to ioner er interferensen for chlorid ti gange større end for sulfat. Såfremt der tilstræbes en stor analysenøjagtighed kan chlorid være et problem. Ifølge Paul & Carlson (1968) kan chlorid fjernes ved behandling af ekstrakterne med en kationbytter, som forud er mættet med sølvioner. Anionerne med den største interferens forekommer ikke i mængder af betydning i almindelige jordekstrakter.

Målingerne skal foretages indenfor pH-området fra 2 til 12. Apparatets stabilitet er som et pH-apparats.

Kalibrering af elektroderne og instrumentet blev foretaget ved hjælp af mindst 2 standardnitratopløsninger. Disse fremstilledes i samme opløsningsmiddel, som blev benyttet ved ekstraktion af jordprøverne; i nærværende undersøgelser 0,01 M kobbersulfat og 1,25% eddikesyre.

BESTEMMELSE AF NO_3^- -N I JORDPRØVER

175 g jord ekstraheredes med 350 ml 0,01 M CuSO_4 1 time og filtreredes. 100 ml af filtratet blev overført til en kogekolbe og tilsat 200 ml destilleret vand samt 10 ml 5 M NaOH. Derefter afdestilleredes ca. 150 ml for at fjerne ammoniakken. Efter tilsætning af 150 ml destilleret vand og 2 g Devarda's legering afdestilleredes igen ca. 150 ml i et forlag med 25 ml vand. Den ved reduktion af nitrat dannede ammoniak bestemtes ved titrering med 0,01 n HCl fra en mikroburette. Som indikator anvendtes 1% methylrødt i ethanol. Blindværdier på reagenserne til korrektion bestemtes på samme måde.

Alle bestemmelser blev udført som dobbeltbestemmelser.

Af samme filtrat blev der udtaget to portioner på ca. 25 ml, hvori nitrat bestemtes med nitrat-elektroden. Som standard anvendtes to nitratopløsninger på 1 og 5 ppm NO_3^- -N i 0,01 M CuSO_4 . Med det anvendte jord: vædskeforhold svarer disse til 2 og 10 ppm NO_3^- -N i jorden.

Når der anvendtes en kobbersulfatopløsning som ekstraktionsmiddel i stedet for 2% kaliumchlorid som angivet i »Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser«, skyldes det ønsket om at undgå chloridinterferensen på nitratelektroden. Med kobbersulfat fås desuden i de fleste tilfælde så sure ekstrakter, at karbonatinterferensen er uden betydning. Kobbersulfat giver klare filtrater, som er ret holdbare selv ved stuetemperatur, antageligt på grund af kobberionens hæmmende virkning på svampe- og bakterievækst i filtraterne.

Efter de to metoder blev der foretaget nitratbestemmelse i filtraterne fra ekstraktion af 30 forskellige jorder med varierende, men gennemgående ret højt nitratindhold. Da formålet alene har været at sammenligne de to analysemetoder, blev analyserne udført i samme filtrat, således at for-

skelle på grund af jordafvejning, ekstraktion, filtrering m.m. kan udelukkes.

Resultaterne er vist i tabel 2. De anførte tal er gennemsnit af de to enkeltbestemmelser.

Tabel 2. Bestemmelse af NO_3^- -N indhold i forskellige jorder efter to metoder.

(Gens. af dobbeltbestemmelser)

NO_3^- -elektrode ppm NO_3^- -N	Destillation ppm NO_3^- -N	Differens
3,7	6,3	-2,6
6,1	7,5	-1,4
6,7	8,1	-1,4
12,0	13,9	-1,9
14,0	14,5	-0,5
15,0	15,2	-0,2
15,4	14,6	0,8
17,3	17,7	-0,4
21,9	19,5	2,4
21,9	22,8	-0,9
23,9	24,7	-0,8
26,1	23,7	2,4
31,0	31,0	0,0
34,0	35,2	-1,2
35,7	38,7	-3,0
36,4	33,8	2,6
39,3	39,4	-0,1
41,8	42,9	-1,1
43,1	42,9	0,2
44,4	39,3	5,1
47,6	43,6	4,0
48,2	47,1	1,1
50,0	47,8	2,2
56,5	54,8	1,7
60,6	56,2	4,4
70,4	63,2	7,2
71,0	64,6	6,4
82,5	71,6	10,9
98,5	101,0	-2,5
138,0	127,6	10,4
Gns. 40,4	39,0	1,4
s = 0,51	s = 1,48	

En statistisk bearbejdning af resultaterne viser, at fejlen på en enkelt bestemmelse (s) for nitrat-elektroden er 0,51 eller 1,3% af gennemsnit 40,4 og for destillation 1,48 eller 3,8% af gennemsnit 39,4, d.v.s. at nitratelektroden er den nøjagtigste. Forskellen mellem metoderne er sikkert varieren-

de mellem prøverne, og der er en tendens til, at metodeforskellen er størst ved det højeste nitrat-indhold (se fig. 3). Forskellen mellem gennemsnit

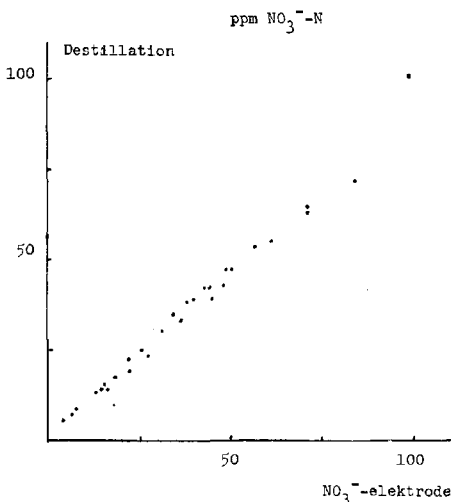


Fig. 3. Relationen mellem resultaterne af nitratbestemmelse i jordekstrakter efter 2 metoder.

af 30 prøver 40,4 og 39,0 er signifikant (95%) selv overfor vekselvirkningen prøver x metoder, men er uden betydning for metodernes anvendelse.

BESTEMMELSE AF NITRATVÆRDI (Nv)

Her i landet udføres langt det største antal nitratbestemmelser i jord som bestemmelse af nitratværdi i gartnerijorder. Metoden hertil er beskrevet i »Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser« side 50-51, hvortil der henvises.

Ved denne metode afmåles jorden og ekstraheres i 1 time med en 1,25% eddikesyreopløsning med et jord: vædskevolumenforhold på 1:10.

Nitratindholdet i ekstrakten bestemmes derefter visuelt ved hjælp af difenylamin og en »spotplate«, idet farvestyrken sammenlignes med standardopløsninger. Nitratværdien (Nv) angiver mg nitrat pr. 100 ml jord.

Den visuelle aflæsning tillader næppe en finere graduering end 5 enheder. Det må desuden anses for tvivlsomt om en sådan kunne udnyttes ved tallenes brug i vejledningsarbejdet m.h.t. kvæl-

stofgødskning. Derfor opgives nitratværdien med de afrundede tal 0, 5, 10, 15, 20 o.s.v.

Denne metode er ligeledes sammenlignet med bestemmelse med nitratelektroden. Som standardopløsninger benyttedes to nitratopløsninger i 1,25% eddikesyre svarende til nitratværdierne 10 og 50. Med nitratelektroden kan nitratværdien uden vanskelighed bestemmes med en graduering på én enhed.

Da hovedparten af nitratværdierne bestemmes i jord fra drivhus og gartnerier, hvor der ofte bruges meget store gødningsmængder, kan det ikke udelukkes, at chlorid og i mindre grad sulfat kan

Tabel 3. Bestemmelse af nitratværdi (Nv) i forskellige jorder efter to metoder

NO ₃ ⁻ -elektrode Nv	Visuelt Nv
5 - 4	0 - 5
6 - 7	5 - 5
9 - 9	5 - 10
11 - 11	15 - 10
12 - 11	15 - 15
15 - 15	20 - 20
18 - 18	20 - 15
18 - 18	25 - 20
19 - 18	25 - 20
21 - 22	25 - 30
22 - 22	25 - 30
22 - 23	25 - 30
23 - 23	20 - 30
25 - 26	35 - 25
26 - 25	35 - 25
28 - 27	25 - 30
29 - 27	35 - 30
29 - 31	35 - 30
31 - 30	30 - 30
31 - 31	35 - 25
37 - 36	45 - 35
40 - 39	40 - 45
45 - 47	40 - 50
55 - 53	65 - 60
56 - 56	55 - 60
63 - 61	60 - 65
65 - 63	55 - 55
75 - 75	65 - 70
79 - 78	70 - 70
110 - 113	100 - 100

Gns. 34 35
s = 0,89 s = 4,15

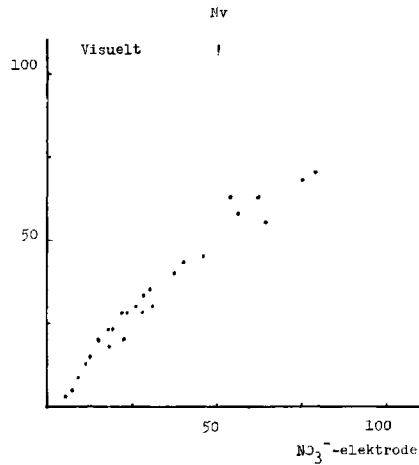


Fig. 4. Relationen mellem resultaterne af nitratbestemmelse i jordekstrakter efter 2 metoder.

give lidt for høje nitratværdier ved benyttelse af nitratelektroden.

Med kalkholdig jord er eddikesyren ikke altid istand til at sænke pH tilstrækkeligt i jordekstrakten, så man undgår karbonatinterferens. Også dette kan give for høje værdier.

Resultaterne af sammenligningen ses i tabel 3 og er vist grafisk i fig. 4. I samme filtrat er der foretaget dobbeltbestemmelser såvel visuelt som med nitratelektroden. I tabellen er enkeltbestemmelser anført, idet en gennemsnitsberegning med påfølgende afrundning til 0 eller 5 ville give en systematisk fejl for de visuelle bestemte nitratværdier. Fejlen på en enkelt bestemmelse (s) er for nitratelektroden 0,89 eller 2,6% af gennemsnit 34 og for den visuelle bestemmelse 4,15 eller 11,9% af gennemsnit 35. Også her har nitratelektroden været den nøjagtigste.

Konklusion

Hovedformålet med ovenstående undersøgelse har været at undersøge nitratelektrodens egnethed til bestemmelse af nitrat i jordekstrakter.

Ved jordanalyser arbejder man med en ret stor prøveudtagningsfejl såvel i mark som i drivhus. Dette gælder af forskellige grunde i særlig grad, når det drejer sig om nitratbestemmelser. Dyre

komplerede analysemetoder er derfor uden større interesse. Der må tilstræbes en forbindelse mellem prøveudtagningsikkerhed, laboratoriets indsats og mulighederne for udnyttelse af de fundne resultater. Bedømt på grundlag af ovennævnte undersøgelser synes nitratelektroden at være fuldt ud på højde med de hidtil anvendte analysemetoder m.h.t. analysenøjagtighed. Dertil kommer, at metoden er hurtigere og billigere og dermed giver mulighed for en mere omfattende brug af nitratanalyser. Også på andre områder som f.eks. ved analysering af vandprøver, afgrøder, gødninger m.m. skulle der være mulighed for anvendelse af nitratelektroden. Dette kræver naturligvis særskilte undersøgelser, idet en del af disse analyser kræver større analysenøjagtighed end jordanalyserne.

Summary

Determination of nitrate in soil extracts by the nitrate electrode

The nitrate-specific ion electrode was compared with two other methods for determination of nitrate in soil extracts.

Results obtained by the electrode method agreed well with those obtained after reduction with Devarda's alloy, distillation and titration and a colorimetric method with diphenylamine on a spotplate. The electrode method had the smallest standard deviations for means. The methods agreed closely enough that for practical purposes the electrode method may substitute the two other methods.

Litteratur

Arbejdsmetoder, III. del. Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser. København 1963.

Instruction manual. Orion Research, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

Application bulletin no. 6. »Determination of nitrate in soils with the nitrate ion activity electrode«. Orion Research.

Paul, J. L. & Carlson, R. M. »Nitrate determination in plant extracts by the nitrate electrode«. *J. Agr. Food Chem.* 1968, 16 (5), 766-68.