

# Sammenligning af elektrometrisk og kolorimetrisk chloridbestemmelse i afgrøder

Ved *Viggo Kjellerup*

## 906. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

I nærværende beretning gøres rede for undersøgelser over elektrometrisk bestemmelse af chlorid i afgrøder sammenlignet med kolorimetrisk titreringsmetode. Undersøgelserne er udført på laboratoriet ved Askov forsøgsstation og beretningen er udarbejdet af vid. ass. *V. Kjellerup*.

*Forstanderne ved Statens forsøgsvirksomhed i Plantekultur*

### Indledning

Kravet om et fortsat udvidet analysearbejde i landbrugsforskningen medfører, at der til stadighed må være et forsknings- og udviklingsarbejde igang med henblik på at gennemføre et sikkert og hurtigt analysearbejde. Som eksempel på denne form for effektivisering kan bl.a. nævnes *Aage Henriksens* (1965 og 1969) undersøgelser over bestemmelse af magnesium og zink ved hjælp af atomabsorption og *J. Jensen* (1970), der sammenligner anvendelse af nitrat-elektrode med traditionelle metoder til bestemmelse af nitrat i jord. Endvidere har *Benjaminsen* og *J. Jensen* (1955) gennemprøvet en metode til elektrometrisk bestemmelse af chlorid i jord.

Fælles for disse undersøgelser er, at man, ved at tage moderne apparatur og analyseteknik i anvendelse, ikke alene får lige så sikre resultater som ved tidligere anvendte metoder, men at man også kan foretage langt flere bestemmelser pr. tidsenhed, da forberedelse af ekstrakter som regel kræver væsentlig mindre arbejde end ved de traditionelle metoder.

I bestræbelserne for at udvikle kvalitetskriterier for fødemidler har man bl.a. interesseret sig for indholdet af chlorid i kartofler, og det må forudses, at der i fremtiden bliver brug for et øget analysearbejde på dette område. En tilpasning af den af *Benjaminsen* og *Jensen* beskrevne elektrometriske metode til anvendelse på afgrøder ville betyde større muligheder for at gennemføre dette arbejde.

Med henblik på at effektivisere rutinemæssig chloridbestemmelse i afgrøder er der gennemført sammenligning mellem elektrometrisk titrering og *Volhards* metode (*R. Dahm* cit. 1945), og i det følgende redegøres for de opnåede resultater.

### Chloridbestemmelse i afgrøder

Ved bestemmelse af chlorid i afgrøder bruges almindeligvis de to klassiske metoder af henholdsvis *Volhard* og *Mohr*.

Efter *Volhards* metode udtrækkes asken med salpetersyre, og chlorid udfældes med overskud af sølvnitratopløsning. Derefter filtreres og udvaskes bundfaldet med fortyndet salpetersyre. I det samlede filtrat bestemmes det tilsatte overskud af sølvnitrat ved titrering med kalium- eller ammoniumrhodanidopløsning efter tilsætning af jernammoniumalun. Ved *Mohr's* metode udtrækkes asken ligeledes med salpetersyre og neutraliseres med f.eks. natriumbikarbonat, titreres derefter med en kendt opløsning af sølvnitrat efter tilsætning af nogle dråber kaliumkromat. Begge metoder må betragtes som tilfredsstillende hvad angår pålidelighed, men lader som rutinemetoder betragtet, en del tilbage at ønske.

### Titreringskurve

På lignende måde, som der ved reaktionstalbestemmelse med glaselektrode måles et potentiale, der er afhængig af brintionkoncentrationen i en opløsning, er det nu, med den udvik-

ling af ionspecifikke elektroder, der har fundet sted i de senere år, muligt i en del tilfælde at måle såvel kationer som anioner. For de fleste elektroder gælder, at de har et vidt måleområde, ofte fra  $10^{-1}$  til  $10^{-5}$  molær, (J. Jensen, 1970). Ved hjælp af en sølvelektrode kan man måle chlorid i en opløsning, idet sølvionen danner tungt opløselig forbindelse med chlorid. Den redox-ligevægt, der er tale om, er principielt den samme som  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$ , men kan i det foreliggende tilfælde skrives  $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + e^-$ . Ved potentiometrisk titrering af chlorid, skal man finde ækvivalenspunktet, d.v.s. det punkt, der ligger midt på den stejleste del af den S-formede titreringskurve, man får ved at titrere  $\text{Cl}^-$  med  $\text{Ag}^+$ . I ækvivalenspunktet er  $c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \sqrt{L_{\text{AgCl}}}$ , hvor  $L_{\text{AgCl}}$  er opløselighedsproduktet for sølvchlorid (ved  $25^\circ \text{C}$  er  $L = 1,56 \times 10^{-10}$ ). Ved indsætning i Nerst's ligning og subtraktion af referenceelektrodens elektrodepotentiale findes det potentiale,  $E_m$ , der måles i ækvivalenspunktet. (V. Aagaard Hansen).

$$E_m = E^\circ_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + 0,059 \log c_{\text{Ag}^+} - E_{\text{ref}}$$

$$E_m = 0,800 + 0,059 \log \sqrt{1,56 \times 10^{-10}} - 0,636 = -0,126 \text{ V}$$

### Apparatur

pH-meter 28, Radiometer.

Indikatorelektrode, Ag (P 4011).

Referenceelektrode, merkurosulfat/mættet kaliumulfat (K 601).

Titratort TTT 11, Radiometer.

Magnetventil MNV nr. 64061.

Magnetomrører.

Indikatorelektroden forbindes med + (CALO-MEL)-terminalen på pH-meteret.

Ækvivalenspunktet blev bestemt ved titrering af en natriumchloridopløsning (1 ml  $\sim$  1 mg  $\text{Cl}^-$ ) med sølvnitratopløsning (1 ml  $\sim$  1 mg  $\text{Cl}^-$ ).

Fremgangsmåde: Fra en burette aftappes 4 ml af natriumchloridopløsningen i 100 ml bægerglas, der fyldes ca. 50 ml destl. vand i og tilsættes 4 ml fortyndet svovlsyre (75 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ad 1000 ml), så man får en opløsning, der er

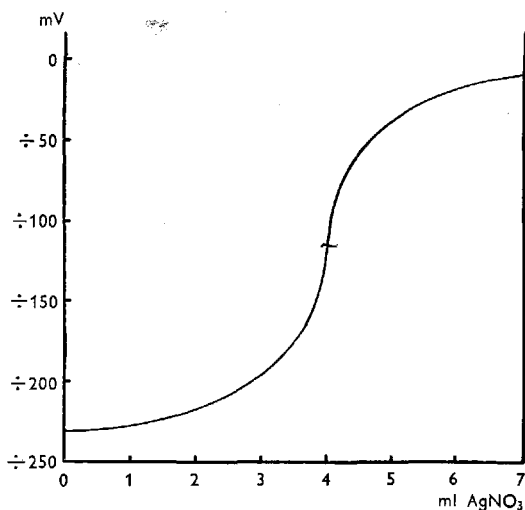


Fig. 1. Titreringskurve

ca. 0,2 n med hensyn til svovlsyren. Under stadig omrøring (magnetomrører) tilsættes sølvnitrat i små portioner ad gangen, og ind imellem aflæses  $E$  (mV) på potentiometeret, når ligevægt er opnået. Dette skete i den sure opløsning praktisk taget øjeblikkeligt. Figur 1 viser resultaterne af målinger.

I figur 1 er det målte potentiale afsat som funktion af den tilsatte sølvnitratmængde, herved fås den sædvanlige S-formede titreringskurve, der viser symmetri om ækvivalenspunktet. I figuren ligger punktet på  $-115$  mV. Det er nødvendigt at kontrollere ækvivalenspunktet dagligt, da kurvens forløb er afhængig af elektroder, temperatur og syrekonzentration. Dette indebærer tillige, at man skal måle sine opløsninger ved samme syrekonzentration og temperatur, som punktet er bestemt ved, eksempelvis kan nævnes, at en ændring i væskens temperatur fra  $20$  til  $25^\circ \text{C}$  betyder en forandring af ækvivalenspunktet på ca.  $5$  mV.

### Eksperimentelt

$5$  g tørstof afvejes i en porcelænsdigel, der tilsættes kalciumacetatopløsning for at sikre, at foraskningen foregår ved basisk reaktion, da der ellers sker en bortdampning af chlorid i form af  $\text{HCl}$  (T. Wijkström, 1935). Massen homoge-

niseres med en glasspatel efter tilsætning af lidt alkohol (96 %). Overskud af alkohol bortdampes på vandbad, hvorefter der foraskes i elektrisk ovn ved 475-500° C. Efter foraskning og afkøling gennemfugtes asken med fortyndet svovlsyre og filtreres over i 100 ml målekolbe ved hjælp af varmt vand og »gummispattel«.

Da formålet alene har været at sammenligne to analysemetoder, blev analyserne udført i samme filtrat, således at forskelle på grund af prøveudtagning, foraskning, filtrering m.m. kan udelukkes. Volhards metode er valgt som standardmetode i stedet for Mohr, da man får et tydeligere omslag ved titrering efter Volhard.

Af filtratet blev udtaget 20 ml, som overførtes til et 100 ml bægerglas, hvori chlorid blev målt elektronisk. Ved analyse af afgrøde er ækvivalenspunktet bestemt som tidligere beskrevet, og der er i forbindelse med magnetventil brugt TITRATOR 11 til automatisk titrering. På TITRATOR 11 er END POINT indstillet på det eksperimentelt fundne ækvivalenspunkt. Den automatiske titrering virker således, at tilsætning af sølvnitrat foregår portionsvis og standser automatisk ved ækvivalenspunktet.

Ved bestemmelse efter Volhard blev der også anvendt 20 ml filtrat, der blev behandlet som tidligere beskrevet.

De to metoder blev afprøvet overfor bederoer, kartoffelknolde, græs og roetop, 30 prøver ialt, for at få så store variationer som muligt, idet chloridindholdet i rod ligger på ca. 0,03 % og største indhold er fundet i bederoetop ca. 3,0 % chlorid. De øvrige afgrøder ligger imellem med forholdsvis stor variation indenfor den enkelte afgrøde, tydeligt afhængig af gødsningen.

Der er foretaget dobbeltbestemmelse efter begge metoder og resultaterne fremgår af tabel 1.

Som det ses, viste resultaterne af de to metoder meget nær samme gennemsnit og samme standardafvigelse på gennemsnittet.

Sammenlignes de to metoder, henholdsvis Volhard og elektrometrisk for de 30 prøver, finder man en gennemsnittdifference på 0,0016% chlorid med standardafvigelsen  $s = 0,082$ , hvil-

Tabel 1. Sammenlignende kolorimetrisk og elektrometrisk chloridbestemmelse i afgrøde.

Afgrøde	Pct. chlorid i tørstof.			
	kolorimetrisk		elektrometrisk	
bederoer	0,037	0,035	0,035	0,035
»	0,040	0,050	0,049	0,044
»	0,050	0,050	0,054	0,053
»	0,052	0,056	0,056	0,056
kartoffelknolde	0,091	0,095	0,100	0,099
bederoer	0,118	0,116	0,124	0,125
bederoer	0,134	0,130	0,132	0,129
kartoffelkn.	0,180	0,180	0,182	0,183
bederoer	0,222	0,219	0,223	0,223
»	0,223	0,223	0,223	0,222
»	0,266	0,273	0,275	0,276
kartoffelkn.	0,268	0,272	0,278	0,278
bederoer	0,285	0,282	0,269	0,264
kartoffelkn.	0,282	0,284	0,288	0,289
græs	0,376	0,376	0,387	0,383
»	0,334	0,332	0,336	0,336
»	0,384	0,382	0,390	0,387
»	0,498	0,493	0,495	0,494
»	0,507	0,505	0,509	0,510
»	0,512	0,510	0,518	0,513
»	0,662	0,656	0,658	0,667
»	0,750	0,755	0,764	0,762
»	1,470	1,470	1,480	1,480
»	1,730	1,730	1,760	1,760
bederoetop	1,910	1,910	1,890	1,890
»	1,880	1,870	1,850	1,850
»	2,440	2,430	2,410	2,420
»	2,660	2,660	2,660	2,650
»	3,000	3,000	3,000	3,000
»	3,150	3,160	3,180	3,160
Pct. Cl. gns.	0,817		0,819	
s på dobbeltbestemmelse	± 0,0034		± 0,0037	

ket betyder, at der ikke er fundet signifikant forskel mellem de to metoder.

#### Filtreret contra ufiltreret ekstrakt

For at undersøge, om den elektrometriske måling kan udføres direkte i det ufiltrerede ekstrakt, blev der i 14 prøver bestemt chlorid efter følgende: Foraskningen blev foretaget som tidligere beskrevet, men i stedet for at filtrere askeopløsningen i en 100 ml målekolbe, blev den ført kvantitativt over, og der fyldtes op til

mærket. Af prøven blev der efter grundig oprystning af bundfaldet udtaget 2 gange 20 ml, hvori der blev målt chlorid elektrometrisk. Prøven blev derefter filtreret, og af filtratet blev der ligeledes udtaget 2 gange 20 ml til elektronisk måling. Resultaterne af målingen fremgår af tabel 2.

Tabel 2. Elektrometrisk chloridbestemmelse.  
Pct. chlorid, gennemsnit af dobbeltbestemmelser.

ufiltreret	filtreret
0,182	0,182
0,184	0,183
0,224	0,226
0,365	0,368
0,389	0,388
0,767	0,769
0,833	0,825
0,836	0,843
0,866	0,861
1,176	1,180
1,211	1,215
1,363	1,363
1,422	1,405
1,606	1,621
gens. 0,816	0,816

Som det ses af tabellen, fandtes samme resultat, uanset om ekstrakten blev filtreret eller ikke. En statistisk analyse af tallene gav som resultat, at analysesikkerheden på dobbeltbestemmelser var henholdsvis 0,003 for ufiltreret og 0,005 for filtreret.

Den elektrometriske metode til chloridbestemmelse i afgrøder har således den yderligere fordel, at den direkte kan udføres i farvede og uklare ekstrakter.

#### Analyseforskrift

5 g tørstof afvejes i en porcelænsdigel og blandes grundigt med 10 ml calciumacetat (1) ved hjælp af en glassspatel. Meget fyldende materiale, f.eks. græs tilsættes desuden lidt 96 % ethanol (2). Digen anbringes på vandbad, hvor der inddampes til tørhed. Det tørre materiale foraskes ved ca. 480° C i 3-4 timer.

Efter foraskning og afkøling tilsættes 4 ml

svovlsyre (3), og asken føres kvantitativt over i 100 ml bægerglas ved hjælp af ca. 50 ml varmt vand og »gummispatel«. Efter afkøling titreres med sølvnitrat (4) elektrometrisk til det eksperimentelt fundne ækvivalenspunkt.

#### Opløsninger:

1. *Calciumacetat*: 50 g calciumkarbonat, pro analyse, opslømmes i ca. 800 ml vand i et 2 l bægerglas. Der tilsættes i små portioner ca. 65 ml iseddike. Opløsningen koges til alt calciumkarbonat er opløst. Efter afkøling hældes opløsningen over i en 2 l målekolbe, hvorefter der tilsættes 96 % ethanol op til mærket.
2. *96 % ethanol*.
3. *Fortyndet svovlsyre*: 75 ml konc. ad 1 liter vand.
4. *Sølvnitratopløsning*: 4,791 g AgNO<sub>3</sub> pr. l. 1 ml af denne opløsning svarer til 1 mg Cl<sup>-</sup>.  
*Chloridopløsning*: 1,649 g NaCl pr. l. 1 ml ~ 1 mg Cl<sup>-</sup>.

#### Oversigt

Forannævnte undersøgelser viser, at elektrometrisk og kolorimetrisk målemetode kan anvendes alternativt til rutinemæssig bestemmelse af chlorid i afgrøder.

I sammenligning med kolorimetriske metoder viser den elektrometriske sig fordelagtig på grund af større enkelthed. De to elektroder K 601 og P 4011 kan anvendes til næsten ethvert pH-apparat, så udgiften ved at gå over til elektrometrisk bestemmelse er minimal i forhold til den øgede effektivitet, man derved opnår.

#### Summary

*Comparison of electrometric and colorimetric determination of chloride in crops.*

Estimation of chloride content in crops has been carried out electrometrically, using silver electrode, Radiometer P 4011 and mercury/mercurous sulphate electrode, Radiometer K 601. This procedure was tested against the method of Volhard.

Plantmaterial with a chloride content varying from 0,03 to 3,16 % Cl in dry matter, a total of 30 samples showed no significant difference between the two methods in question.

The electrometric titration was easier to handle because of giving less preparation work than the Volhard method.

#### Litteratur

*Aagaard Hansen, V.*, 1967: Potentiometriske analysemetoder, side 6,2. Jydsk teknologisk Institut.

*Benjaminsen, J.* og *Jensen, J.*, 1955: En elektrometriske metode til bestemmelse af kloridindholdet i jord.

Tidsskrift for Planteavl. Bd. 59, s. 280-290.

*Dahm, Chr. M. R.*, 1945: Vejledning ved øvelser på agrikulturkemisk laboratorium.

Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, s. 39 og 40.

*Henriksen, Aage*, 1965: Sammenlignende kompleksometriske og atomabsorptiometriske magnesiumbestemmelser i jord.

Tidsskrift for Planteavl. Bd. 69, s. 328-334.

*Henriksen, Aage*, 1969: Sammenlignende kolorimetriske og atomabsorptiometriske zinkbestemmelser i jord.

Tidsskrift for Planteavl. Bd. 73, s. 57-60.

*Jensen, J.*, 1970: Bestemmelse af nitrat i jordekstrakter med en nitratspecifik elektrode.

Tidsskrift for Planteavl (i trykken).

*Wijkström, T.*, 1935: Metoder för undersökning av fodermedels mineralbeståndsdelar.

Medd. nr. 459 från Centralanstalten för Försöksväsendet på Jordbruksområdet, s. 61-62.