

Bestemmelse og deklaration af bor i gødninger

Determination and declaration of boron in fertilizers

Birgitte Pedersen

Resumé

Forbruget af blandingsgødninger er steget stærkt i de senere år, og mange af disse gødninger indeholder ikke-deklareret bor ($< 0,1\%$). For at undgå borforgiftninger er det rimeligt, at et mindre borindhold deklarerer.

I denne undersøgelse blev borindholdet i 9 handelsgødninger bestemt med atomabsorptions-spektrofotometer (*Melton et al.* 1969) og spektrofotometrisk med carbinsyre (*Peterson og Zoromski* 1972). I begge analysemetoder anvendes 2-ethyl-1,3-hexandiol som ekstraktionsmiddel til at isolere bor fra den vandige opløsning af gødningssalte.

På grundlag af de opnåede resultater foreslås ændringer af de officielle bestemmelser om analysemetode og deklaration af bor i gødninger, som bl.a. medfører, at disse også kommer til at omfatte gødninger med borindhold på 0,1 til 0,02 %.

Summary

According to official decrees in this country concerning fertilizers, contents of boron less than 0.1% must not be declared (Lov om handel med gødning og grundforbedringsmidler m.m. 1962). In recent years the consumption of mixed fertilizers has increased extensively, and many of these fertilizers contain considerable amounts of non-declared boron. To avoid any toxic effect from boron it seems that the rules for determination and declaration of boron in fertilizers should be revised.

In this work the content of water soluble boron in 9 commercial fertilizers has been determined by atomic absorption spectrophotometry (*Melton et al.* 1969) and spectrophotometrically with carmine (*Peterson and Zoromski* 1972). In both cases 2-ethyl-1,3-hexanediol is used for extracting the boron from the water solutions.

From the results obtained it is proposed that a content of boron $\geq 0.02\%$ has to be declared. Fertilizers containing 0.02-1% B are analyzed by atomic absorption spectrophotometry and the deviation between duplicate determinations must be $\leq 5\%$ of the content or $\leq 0.002\%$ absolute. Fertilizers containing boron $> 1\%$ are analyzed titrimetrically according to the present official decrees (Arbejdsmetoder 1941) and the deviation between duplicate determinations must be $\leq 1.5\%$ of the content.

Indledning

Ifølge Bekendtgørelse om handel med gødning og grundforbedringsmidler m.m. (1963) skal det deklarerede borindhold i gødninger være vandopløseligt og være i overensstemmelse med det indhold, der findes, når gødningen analyseres efter gældende forskrift fastsat af landbrugsministeriet (Arbejdsmetoder 1941). Indhold, der udgør mindre end 0,1 %, må ikke angives (Lov om handel med gødning og grundforbedringsmidler m.m. 1962).

I de senere år er forbruget af blandingsgødninger steget stærkt, og da mange af disse indeholder betragtelige mængder ikke-deklareret bor, kan en borforgiftning af afgrøderne ikke udelukkes. Af hensyn til forbrugeren må det derfor være rimeligt, at også et borindhold mindre end 0,1 % deklarerer.

Valg af analysemetode må afhænge af bor-koncentrationen i den foreliggende gødning, og hvilke krav man stiller til metodens nøjagtighed og reproducerbarhed.

Den autoriserede analysemetode er ikke velegnet til bestemmelse af bor i gødninger, der indeholder mindre end 0,1 %. Det er en titrimetrisk bestemmelse, hvor boret titreres i nærværelse af en polyhydroxyforbindelse efter isolering af boret som methylborat (Arbejdsmetoder 1941). Reproducerbarheden er god, ved dobbeltbestemmelser tillades en afvigelse på 1,5 %.

I gødninger med 0,40 og 1,00 % B bestemte *Borland et al.* (1967) borindholdet titrimetrisk, efter interfererende forbindelser (fosfat, carbondioxid, ammoniak) var fjernet. Gennemsnit af 12 bestemmelser gav resultater på 0,407 og 1,003 % B, nøjagtigheden er således tilfredsstillende; men denne titrimetriske metode er også kun velegnet, når gødningens borindhold er større end 0,1 %.

Spektrofotometriske bestemmelser er mere følsomme, gødninger med et borindhold på omkring 0,0005 % kan analyseres. Forskellige kompleksdannende reagenser anvendes f.eks. azomethine (*Hofer et al.* 1971) og carmin (*Peterson og Zoromski* 1972). Før dannelsen af de komplekse forbindelser ekstraheres boret med

2-ethyl-1,3-hexandiol. *Roth og Bech* (1954) anvender anthrimid efter isolation af boret som methylborat, og *Gagliardi og Wolf* (1968) anvender Nilblåt A efter dannelse af fluoroborationen. Reproducerbarheden er ikke så god som ved de titrimetriske metoder, f.eks. fik *Hofer et al.* (1971) afvigelser på 4-10 % ved analyser på gødninger med 0,060 og 0,010 % B, gennemsnit af 3 bestemmelser gav indhold på 0,0578 og 0,0098 % B, nøjagtigheden er således tilfredsstillende.

Ved flammeemissionsfotometri bestemte *Pickett et al.* (1970) borkoncentrationen i gødninger efter ekstraktion af boret med 2-ethyl-1,3-hexandiol. Gødninger med et borindhold på 0,1-1 % blev analyseret. Standardafvigelsen var maksimalt 2,2 %, og tilsatte bormængder gen fandtes med 97-105 %. Detektionsgrænsen i ekstrakterne angives til 0,1 ppm, så det skulle være muligt at analysere gødninger med et lavere borindhold efter denne metode.

Ved atomabsorptionsspektrofotometri er borindholdet i gødninger bestemt af *Weger et al.* (1969) og *Melton et al.* (1969). Følsomheden er lidt mindre end ved de kolorimetriske bestemmelser, reproducerbarheden er ca. den samme. *Melton et al.* (1969) analyserede gødninger med 0,002-0,4 % B, standardafvigelsen var 30-3 %.

Bestemmelse ved atomabsorptionsspektrofotometri er en af de hurtigste metoder, og ved ekstraktion med 2-ethyl-1,3-hexandiol i methylisobutylketon undgås interferens mellem borat og andre ioner, der normalt findes i gødninger.

I denne undersøgelse blev borindholdet i 9 gødninger heraf 4 med deklareret borindhold bestemt med atomabsorptionsspektrofotometer (*Melton et al.* 1969), spektrofotometrisk med carminsyre (*Peterson og Zoromski* 1972) og Nilblåt A (*Gagliardi og Wolf* 1928). På grundlag af de fremkomne resultater foreslås nye regler for bestemmelse og deklaration af bor i gødninger.

MATERIALER

Apparatur:

Perkin-Elmer atomabsorptionsspektrofotometer, model 303.

Bechman B spektrofotometer.

Gødninger:

- I PK (0-5-13) 0,3 B
- II PK (0-4-21) 1,2 Mg 0,2 Cu
- III PK (0-4-21) 1,2 Mg
- IV PK (0-5-12) 2,5 Mg 0,2 Cu
- V Bor-kalksalpeter (0,3 B)
- VI NPK (25-3-9)
- VII NPK (21-4-10) 1,6 Mg 0,2 Cu
- VIII NPK (12-5-14) 1,3 Mg 0,1 B, Nitrophoska
- IX NPK (12-5-14) 1,3 Mg 0,1 B, Hoechst

METODER

a) Bestemmelse med atomabsorptionsspektrofotometer (Melton et al. 1969):

Af en stamopløsning (1000 ppm B) afpipetteres 0-50 ml, der overføres til 100 ml målekolber, tilsættes 1 ml konc. saltsyre og fortyndes med vand ad 100 ml. Efter omrystning overføres 10,00 ml til 50 ml polypropylenbeholdere 10,00 ml ekstraktionsopløsning (2-ethyl-1,3-hexandiol i methylisobutylketon 20 % v/v) tilsættes, og der rystes 1 minut. Efter faserne er separeret, måles absorptionen i den organiske fase.

En passende mængde gødning (indeholdende fra 0,2 til 5mg B), maksimalt 10 g, overføres til en 50 ml polypropylenbeholder og 12 ml kogende vand tilsættes. Beholderen anbringes i kogende vandbad 15 min. under hyppig omrøring. Spatlen eller magneten skylles med maksimalt 5 ml vand. Efter afkøling 15 min. tilsættes 10,00 ml ekstraktionsopløsning, beholderen lukkes og rystes 1 min.. Indeholder den organiske fase fast materiale, filtreres opslemningen under svagt vakuum. Efter evt. filtrering og separation af faserne bestemmes borkoncentrationen i den organiske fase med atomabsorptionsspektrofotometret.

b) Spektrofotometrisk bestemmelse med carminsyre (Peterson og Zoromski 1972):

Af standardopløsninger med 0-4 ppm afpipetteres 50 ml, der overføres til 125 ml skilletragte. 5 ml 10 % svovlsyre og 20 ml 10 % 2-ethyl-1,3-hexandiol i chloroform tilsættes, og skilletragtene rystes 5 min.. Efter separation af faserne aftappes chloroformlaget til tørre skille-

trage, 20,00 ml 2 % natriumhydroxidopløsning tilsættes, og skilletragtene rystes 5 min.. De vandige faser kan, hvis nødvendigt, tilsættes 0,5 g aktivt kul. Af filtraterne afpipetteres 2 ml, der overføres til 25 ml erlenmeyerkolber, 2 dråber konc. saltsyre tilsættes, og 10,00 ml konc. svovlsyre tildryppes under omrystning. Efter afkøling tilsættes 10,00 ml carminsyreopløsning (0,05 g carminsyre i 100 ml konc. svovlsyre). Opløsningernes absorptions måles efter mindst 45 min. henstand i 1 cm kuvetter ved 600 nm.

En stofmængde med maksimalt 0,4 mg bor koges med 80 ml vand 15 min., opslemningen overføres kvantitativt til en 100 ml målekolbe, der fyldes til mærket med vand. Efter filtrering afpipetteres 50 ml, der behandles som standardopløsningerne.

Da 2-ethyl-1,3-hexandiol anvendes i begge metoder, blev nogle af PK-gødningerne analyseret efter *Gagliardi og Wolfs* metode (1968), hvor chlorbenzen anvendes som ekstraktionsmiddel.

c) Spektrofotometrisk bestemmelse med Nilblåt A (Gagliardi og Wolf 1968):

10,00 ml af standardopløsninger med 0-8 ppm bor tilsættes 10 ml 2 % flussyre, efter 20 min. tilsættes 10 ml ferrisulfatopløsning (20 mg Fe/ml), og opløsningerne overføres til 100 ml skilletragte vel hjælp af lidt vand. 5,00 ml 0,1 % Nilblåt A-opløsning og 20,00 ml chlorbenzen tilsættes, hvorefter skilletragtene rystes 30 sek. 5,00 ml af de organiske faser overføres til 50 ml målekolber, der fyldes til mærket med methanol. Opløsningernes absorptions måles i 1 cm kuvetter ved 647 nm.

Ifølge forskriften koges en passende mængde gødning med konc. svovlsyre under gennemledning af nitrogen. Nitrogenoxider udviklet fra nitratholdige gødninger fjernes således, foruden nitrationer interfererer chloridioner stærkt på målingerne.

Da det i denne undersøgelse kun var vandopløseligt bor, der ønskedes bestemt, blev en passende mængde gødning kogt med vand (gødning/vand forholdet var maksimalt 0,1). Kun

PK-gødninger blev analyseret. For at undgå interferens af chloridioner blev disse fældet med en ækvivalent mængde sølvioner, tilsat i form af sølvacetat. 10,00 ml af filtraterne blev derefter behandlet som standardopløsningerne.

Resultater og diskussion

Analyseresultaterne fra bestemmelserne med atomabsorptionsspektrofotometret ses i tabel 1. Borindholdet er angivet som gennemsnit af 3 bestemmelser. Det ses, at afvigelsen mellem resultaterne fra forskellige delprøver af samme gødning har været mindre end afvigelsen på målinger af samme opløsning (2-3 målinger). Metodens reproducerbarhed begrænses således af selve målingen med atomabsorptionsspektrofotometret.

I tabel 1 ses også analyseresultaterne fra den spektrofotometriske bestemmelse med carminsyre. Indholdet er angivet som middeltallet af dobbeltbestemmelser. Reproducerbarheden er bedre end ved bestemmelserne med atomabsorptionsspektrofotometret, men metoden er mere tidskrævende.

Overensstemmelsen mellem de to metoder er god, de forskellige forhold mellem gødning og vand, der anvendes ved ekstraktion af det vandopløselige bor – ved AAS-metoden 1:12-1:1,7, ved carminsyremetoden 1:1000-1:10 – har således ingen betydning for resultatet. Efter den autoriserede metode (Arbejdsmetoder 1941) anvendes et konstant forhold 1:100.

Analyseresultaterne fra bestemmelserne med Nilblåt A-reagenset var alle meget lavere end

Tabel 1. Resultater af borbestemmelser med atomabsorptionsspektrofotometer (AAS) og spektrofotometrisk med carminsyre

Results of boron determinations by the atomic absorption spectrophotometric (AAS) method and the carmine (spectrophotometric) method

Gødning	Borindhold bestemt med AAS %	Relativ afvigelse %	Relativ afvigelse ved AAS målinger på samme opløsning %	Borindhold bestemt med carminsyre %	Relativ afvigelse %
<i>Fertilizer</i>	<i>Content of boron determined by AAS %</i>	<i>Relative deviation %</i>	<i>Relative deviation of AAS measurements on the same solution %</i>	<i>Content of boron, using carmine reagent %</i>	<i>Relative deviation %</i>
I PK (0-5-13) 0.3 B	0.258	2.3	2.3		
II PK (0-4-21) 1.2 Mg 0.2 Cu	0.003	33	57	0.00212	2.8
III PK (0-4-21) 1.2 Mg	0.011	8.7	9.7	0.0113	2.3
IV PK (0-5-12) 2.5 Mg 0.2 Cu	0.003	33	32		
V Bor-kalksalpeter (0.3 B)	0.293	3.1	7.3	0.300	0.43
VI NPK (25-3-9)	0.018	11	10	0.0157	0
VII NPK (21-4-10) 1.6 Mg 0.2 Cu	0.017	5.9	11		
VIII NPK (12-5-14) 1.3 Mg 0.1 B, Nitrophoska	0.065	1.2	6.8	0.070	2.5
IX NPK (12-5-14) 1.3 Mg 0.1 B, Hoechst	0.080	3.8	4.9		

resultaterne opnået ved de andre metoder, sandsynligvis fordi indholdet af interfererende ioner i de vandopløselige ekstrakter var for højt. Alle PK-gødningerne indeholdt spor af nitrationer.

Deklaration af vandopløseligt bor i gødninger

Det fremgår af tabel 1, at selv når borindholdet er lille, er den absolutte afvigelse ca. 0,002 %. Det vil derfor være rimeligt, at et borindhold på 0,02 % deklarerer. Dette indhold kan bestemmes med en absolut afvigelse $\leq 0,002$ % eller med en relativ afvigelse ≤ 10 %. Med et indhold på 0,3 % B stiger den absolutte afvigelse til ca. 0,015 %, og den relative afvigelse falder til ca. 5 %.

Det foreslås derfor, at gødninger, der indeholder 0,02-1 % B, analyseres med atomabsorptionsspektrofotometer. Afvigelsen mellem dobbeltbestemmelser skal enten være ≤ 5 % af den fundne mængde eller $\leq 0,002$ % absolut. Indeholder gødningen mere end 1 % B, anvendes den autoriserede metode, hvor afvigelsen mellem dobbeltbestemmelser som hidtil skal være $< 1,5$ % relativt.

Litteratur

Arbejdsmetoder for kemiske undersøgelser af mælk og mejeriprodukter, foderstoffer samt gødningsstoffer og grundforbedringsmidler (1941), 58-60 (Fastsatte af ministeriet for landbrug og fiskeri). København.

Bekendtgørelse om handel med gødning og grundforbedringsmidler m.m. (1963). Landbrugsministeriets bekendtgørelse af 18. juni 1963.

Borland, H., Brownlie, I. A. og Godden, P. T. (1967): The Determination of Boron in Fertilizers. *Analyst* 92, 47-53.

Gagliardi, E. og Wolf E. (1968): Bestimmung von Bor in Düngemitteln, Böden, Pflanzen und Mineralwässern mit Nilblau A. *Mikrochim. Acta* (Wien) I, 140-147.

Hofer, A., Brosche, E. og Heidinger, R. (1971): Spektralphotometrische Bestimmung von wasserlöslichem Bor in Komplexdüngern mit Azomethin H nach vorheriger Isolierung durch Extraktion mit 2-Äthyl-1,3-hexandiol. *Z. Anal. Chem.* 253, 117-119.

Lov om handel med gødning og grundforbedringsmidler m.m. (1962). Lov nr. 92 af 16. marts 1962.

Melton, J. R., Hoover, W. L. og Howard, P. A. (1969): Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Water-Soluble Boron in Fertilizers. *J. of the AOAC* 52, 950-953.

Peterson, H. P. og Zorowski, D. W. (1972): Spectrophotometric Method for Determining Low Levels of Water-Soluble Boron in Fertilizers. *Anal. Chem.* 44, 1291.

Pickett, E. E., Pau, J. C.-M. og Koirtzohann, S. R. (1970): Determination of Boron in Fertilizers by Emission Flame Photometry in the Air-Hydrogen Flame. *J. of the AOAC* 54, 796-800.

Roth, H. og Beck, W. (1954): Die Bestimmung des Bors in borhaltigen Mineraldüngern mit der Estermethode. *Z. Anal. Chem.* 141, 404-414.

Weger, S. J., Jr., Hossner, L. R. og Ferrara, L. W. (1969): Determination of Boron in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrophotometry. *J. Agr. Food Chem.* 17, 1276-1278.

Manuskript modtaget den 3. april 1974