

Bestemmelse af nitrat i jord med nitratselektiv elektrode

Nitrate determination in soil using a nitrate selective electrode

Marta Willems

Kemisk Institut

Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole

Resumé

De to officielle danske metoder til bestemmelse af nitrattal i jord er sammenlignet. Vand, kaliumaluminiumsulfat- og cuprisulfatopløsninger er anvendt som ekstraktionsmiddel ved begge metoder. Hovedmængden af de væksthæmmende cupriioner fra ekstraktionsmidlet tilbageholdes af jorden, og skal jordfiltraterne opbevares, konserveres de ved en yderligere tilsætning af cupriioner. Det bedste måleområde ved den elektrometriske metode er 2-50 ppm NO_3^- -N i jordfiltratet. Interferens fra forskellige anioner er behandlet. Chloridioninterferens kan være betydelig, men kan elimineres med overskud af sølvioner. Ved måling på filtrater af jorder tilsat 0-5 % calciumcarbonat overstiger hydrogencarbonatinterferensen ikke 10 % og er derfor ikke væsentligt større end analyseusikkerheden. Eddikesyre anvendes som ekstraktionsmiddel ved nitratværdibestemmelse i gartnerijorder efter den dertil autoriserede kulturkontrolmetode. I den forbindelse er acetatinterferens ved nitratmåling undersøgt. Såvel eddikesyre som acetat påvirker måleresultatet; i regelen dog højest med 10 %. På grundlag af forsøgsresultaterne foreslås en metode, hvor jorden ekstraheres med 0,01 M cuprisulfat (jord/væske = 1/2). Sølvulfat tilsættes når jorden indeholder over 100 ppm Cl^- , mens der ikke tages særlige forholdsregler ved nitratbestemmelse på calciumcarbonatholdige jorder.

Summary

The Danish official methods for determination of nitrate in soil are a potentiometric method utilizing a nitrate ion selective electrode and the spectrophotometric nitroxylenol method. In this paper the two methods are compared.

According to official precepts 0.01 M copper sulphate is used as extracting agent when nitrate is to be determined potentiometrically and 0.02 M potassium aluminium sulphate is used when it is to be determined photometrically. The present investigation indicated that 0.01 M copper sulphate was the most satisfactory extracting agent in both cases. When the filtered extract has to be stored for more than a few days, it has to be preserved by addition of more copper sulphate, because the main part of the bacteriostatic copper ions added is retained by the soil.

The nitrate concentration in soil filtrates must be in the range from 2 to 50 ppm nitrate-N when the nitrate ion selective electrode is used. The electrode response is linear over this concentration range.

Interferences of various anions were investigated. The magnitude of chloride interference depends on the chloride nitrate ratio. When determining 3-5 ppm nitrate-N, chloride concentrations should not exceed 100 ppm chloride. Interference from larger amounts of chloride can be eliminated by addition of an excess of silver sulphate. It was shown that hydrogen carbonate ions originating from $\leq 5\%$ calcium carbonate in the soil did not interfere significantly in potentiometric nitrate determinations.

According to the official precept for the determination of nitrate in horticultural soils the extracting agent is 0.02 M acetic acid. This extractant has a very low ionic strength which may be considerably altered by the soil sample being extracted. It was shown that nitrate determinations in acetate solutions of varying ionic strengths were less accurate and precise than determinations in copper sulphate solutions.

Indledning

Som led i metodestudier har Jens Jensen (1970) ved potentiometrisk måling med nitratsælektiv elektrode bestemt nitrattallet i en række danske agerjorder og nitraværdien i en række gartnerijorder. Begge metoder er senere blevet autoriseret og findes beskrevet (som metode 22 A, henholdsvis kulturkontrolmetode 5) i »Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser« (1972). Den potentiometriske målemetode er hurtig, let og billig at anvende. Den kræver imidlertid som alle nye metoder grundige undersøgelser for at mulige fejlkilder kan findes og metodens anvendelighed under varierende forhold bestemmes. De fejl, der er knyttet til metoden, er næppe så hyppige eller alvorlige, at bestemmelsen af nitrattal og -værdier til de sædvanlige formål og under almindelige forhold bør kompliceres med modforholdsregler eller korrektioner. De kan imidlertid være større eller betyde mere, når metoden anvendes på særlige materialer, f. eks. i forbindelse med forureningsundersøgelser (slam) eller ved jordanalyser, hvor stor pålidelighed er påkrævet, f. eks. ved studier over nitrogenomsætninger i jord.

Nærværende arbejde er udført som led i sådanne nødvendige metodeundersøgelser. Det omfatter især studier over nitrattalbestemmelsen.

Teoretisk grundlag

Udtrykket, $E = \text{konstant} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{NO}_3}$, gæl-

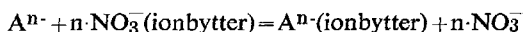
der for nitratsælektroden ved måling af nitratkoncentrationer fra 10^{-5} til 10^{-1} M og kun, når der ikke er andre anioner i opløsningen. Elektroden kan give udslag ved lavere nitratkoncentrationer (i området $10^{-6} - 10^{-5}$ M $\sim 0,014 - 0,14$ ppm NO_3^- -N), men da er E som funktion af $\log a_{\text{NO}_3}$ ikke længere en ret linie, p.g.a. elektrodematerialets nitratafgivelse (»baggrund«).

Ved tilstedeværelse af nitrat sammen med en eller flere andre anioner er det målte potentiale

$$E = \text{konstant} + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{NO}_3} + K_{\text{NO}_3}^A \cdot a_A^{1/n_A})$$

hvor $K_{\text{NO}_3}^A$ er selektivitetskonstanten for anionen A, og a_A er aktiviteten for anionen A, og n_A er valensen for anionen A.

Med en sådan anion vil følgende ligevægt mellem opløsning og elektrodens ionbytter indstille sig:



Anvendes massevirkningsloven fremkommer ifølge ionbytningsteori en definition på selektivitetskonstanten (nu angives koncentrationer i stedet for aktiviteter og fortegn for ionernes ladning er udeladt).

$$K_{\text{NO}_3}^A \text{ (el. } K_{\text{NO}_3A}) = \frac{[A \text{ (ionbytter)}]^{1/n} [\text{NO}_3]}{[A]^{1/n} [\text{NO}_3 \text{ (ionbytter)}]} \text{ eller}$$

$$\text{interferens} = K_{\text{NO}_3}^A \cdot [A]^{1/n} = \frac{[A \text{ (ionbytter)}]^{1/n} [\text{NO}_3]}{[\text{NO}_3 \text{ (ionbytter)}]}$$

$$\text{eller } \% \text{ interferens} = \frac{K_{\text{NO}_3}^A \cdot [A]^{1/n}}{[\text{NO}_3]} \cdot 100.$$

Fabrikanten af den her anvendte elektrode (Orion, 1971) angiver følgende størrelsesorden af selektivitetskonstanter for nogle interfererende anioner:

	$K_{\text{NO}_3}^A$
ClO_4^- , ClO_3^- og J^-	≥ 1
Br^- , CN^- , HS^- og NO_2^-	$1 - 10^{-2}$
HCO_3^- og Cl^-	$10^{-2} - 10^{-3}$
CH_3COO^-	4×10^{-4}
SO_4^{2-}	3×10^{-5}

Af de stærkest interfererende ioner er *hydrogencarbonat* og *chlorid* de hyppigst forekommende i dansk jord og vil derfor blive behandlet i særligt afsnit. *Hydrogensulfid* oxideres let og findes derfor kun i anaerobe jorde. I sådanne jorde vil nitrat reduceres og derfor næppe være til stede. *Nitrit* kan dannes som mellemprodukt både ved nitrificerings- og denitrificeringsprocesser i jorden, men findes normalt kun i yderst ringe mængde. Den mikrobielle balance i jorden kan måske ødelægges ved gennemsvivning af kloakvand, tilførsel af spildevandsslam el. a. hvorved den labile nitrit kan ophobes. Selv om der sjældent er behov for at måle nitrat i jorde med indhold af hydrogensulfid og nitrit, er interferensen fra disse ioner så alvorlig, at man må være opmærksom på, om de er til stede. Francis & Malone (1975) har tilsat sulfanilamid for at undgå interferens fra

nitrit. Hverken perchlorat, chlorat, jodid, bromid eller cyanid vil fremkomme i jorden. *Sulfat-* og *acetat-*interferensen er langt mindre, men vil alligevel blive behandlet i forbindelse med valg af ekstraktionsmiddel.

En vis interferens vil altid fremkomme, idet opløsningerne må have en kendelig ionstyrke for at sikre en pålidelig aflæsning på måleinstrumentet.

I dette arbejde beskrives nogle af de faktorer, der kan influere på resultaterne, og på dette grundlag undersøges forskellige ekstraktionsmidler, og egnede metoder til uskadeliggørelse af interfererende ioner foreslås.

EKSPERIMENTELT

Apparatur.

Til de potentiometriske nitratmålinger blev anvendt pH/mV-meter (Radiometer Type PHM

26) med nitratselektiv elektrode (Orion Model 92-07) og »double junction« reference elektrode (Orion Model 90-02) med 0,25 M Na_2SO_4 i det ydre kammer). Omrøring skete med en magnet, hvor motoren var varmeafskærmet med en asbestplade.

Opbevaring af elektroden, restaurering og levetid.

Nitratelektroden kan opbevares frit i luften. Selvom der derved udskilles ionbytter på ydersiden af membranen, synes det ikke at genere målingerne. Elektroden kan også opbevares i en 10^{-5} M nitratopløsning.

Elektroden »forgiftes« når den kommer i berøring med f. eks. organiske opløsningsmid-

ler (toluen), men kan eventuelt anvendes igen efter henstand natten over i luft.

Har elektroden været i berøring med høje koncentrationer af interfererende ioner er elektrodepotentialet væsentligt ændret. Det oprindelige potentiale kan opnås igen ved at lade elektroden hænge i luften eller henstå neddyppet i ca. 10^{-5} M nitratopløsning natten over.

Anvendte jorder.

5 forskellige agerjorder blev anvendt til de følgende eksperimenter. Tabel 1 indeholder analyseresultater, der er relevante for undersøgelsen.

Tabel 1. Nogle data for de anvendte jorde
Some analytical data for the soils used in this investigation

		Jord (Soil)				
		A	B	C	D	E
*	H mækv./100 g (meq/100 g)	11,0	5,2	3,3	14,5	2,7
*	T mækv./100 g (med/100 g)	16,2	25,3	17,6	24,0	13,7
	Partikelstørrelse % < 2 μ	9,0	24,2	11,7	12,8	17,9
	(Particle size) % < 20 μ	24,2	55,0	27,5	32,5	30,6
*	% humus	3,94	3,72	4,09	5,79	1,72
*	ppm Cl^-	50	21	120	35	30
*	% CaCO_3	0,04	0,12	0,13	0	0,07
*	ppm HCO_3^- \cong	240	720	780	0	420
*	Rt	5,2	6,6	6,7	5,7	7,1
**	pH i 0,02 M $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	3,7	4,0	3,9	3,9	4,0
	jordfiltrater 0,02 M CuSO_4	4,1	4,9	4,8	4,4	4,9
	af 0,1 M CuSO_4	4,2	6,0	5,4	4,7	5,6
	(pH in 0,01 M CuSO_4 i 0,01 M H_2SO_4 ...	—	—	4,1	3,9	—
	soil filtrates 0,01 M CuSO_4 tilsat (added) }	—	—	4,8	4,4	—
	of) 0,1 M CuSO_4	—	—	—	—	—
	H_2O	5,2	—	7,0	5,9	7,6
	ppm NO_3^- -N	8,1	4,9	23,8	12,4	3,1
	ppm Cl^- /ppm NO_3^- -N	6	4	5	3	10
	ppm HCO_3^- /ppm NO_3^- -N <	30	147	33	0	135
*	Ledningstal (electrical conductance of soil					
***	suspension) $10^4 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	0,07	0,09	0,12	0,08	0,08

* Bestemt efter forskrifter i »Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser« (1972). Nitrat er bestemt elektrometrisk.

Nitrate is determined electrometrical according to the precepts in »Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser« (1972).

** Jord/væske (soil/solution) = $\frac{1}{2}$.

*** Jord/væske (soil/solution) = $\frac{1}{10}$.

Anvendte ekstraktionsmidler.

Nitratindholdet i jorder og jordfiltrater kan ændres p.g.a. mikrobiel aktivitet. Et bakterio-statisk ekstraktionsmiddel som cuprisulfat vil derfor være egnet.

I de autoriserede metoder foreskrives 0,02 M (= 1 %) kaliumaluminiumsulfat til spektrofotometrisk og 0,01 M cuprisulfat til elektrometrisk nitratbestemmelse. Til nitratværdi-bestemmelse ved kulturkontrol af gartnerijor-der foreskrives 0,02 M eddikesyre.

Tabel 2. De anvendte ekstraktionsmidler og nogle af deres egenskaber

The extracting agents used and some of their characteristics

Ekstraktionsmiddel <i>extracting agent</i>	pH	Lednings- evne <i>conductivity</i> mmho/cm	Ion- styrke <i>ionic strength</i>
0,02 M $\text{KA1}(\text{SO}_4)_2$..	3,6	4,2	0,18
0,02 M CuSO_4	4,7	2,3	0,08
0,01 M CuSO_4	4,8	1,4	0,04
0,01 M CuSO_4 i			
0,01 M H_2SO_4 ...	2,1	6,3	—
0,02 M CH_3COOH ..	3,2	0,2	—
H_2O	—	—	—

Tabel 2 indeholder en oversigt over de ved denne undersøgelse anvendte ekstraktionsmidler.

Fremgangsmåde.

Pålideligheden af de elektrometriske målinger kontrolleredes v.h.a. spektrofotometrisk nitratbestemmelse efter xylenolmetoden (Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, 1972).

50 g lufttørret jord (≤ 2 mm) roteredes (60 omdrejninger pr. minut) med 100 ml ekstraktionsopløsning og filtreredes efter ca. 10 minutters henstand.

Af filtratet udtoges en passende mængde til nitratbestemmelse ved xylenolmetoden og i resten af filtratet målte straks nitrat med nitrat-elektroden samt pH og ledningsevne. Filtraterne opbevarede ved stuetemperatur (23-25 °C) for evt. senere måling af nitrat, pH og ledningsevne. I de kobberholdige filtrater bestemtes kobberindhold ved måling med atomabsorptionsspektrofotometer (AAS).

De opgivne resultater er gennemsnit af to enkeltbestemmelser. Der var ved de elektro-

Tabel 3. Elektrometrisk (1) og fotometrisk (2) nitratmåling i jord ekstraheret med forskellige ekstraktionsmidler

Electrometrical (1) and photometrical (2) determination of nitrate in soil extracted by different types of solutions

<i>Extracting agent</i>	ppm NO_3^- fundet i filtrat med (<i>ppm NO_3^--N in the filtrate with</i>)							
	0,02 M $\text{KA1}(\text{SO}_4)_2$		0,02 M CuSO_4		0,01 M CuSO_4		H_2O	
Metode (<i>Method</i>)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
Jord (soil) A.....	7,80	7,65	7,95	8,2	8,05	7,2	8,1	7,0
» » B.....	4,08	—	4,32	—	4,87	—	—	—
» » C.....	21,2	22,6	21,4	22,9	23,8	22,0	25,5	22,5
» » D.....	11,3	11,8	12,1	13,4	12,4	11,5	13,5	12,3
» » E.....	2,6	2,2	3,0	2,8	3,1	2,2	3,5	2,7
genfundet ppm NO_3^- -N af tilsat 20 ppm (<i>ppm NO_3^--N recovered when</i> <i>20 ppm NO_3^--N was added</i>)								
Jord (soil) A.....	18,2	22,4	18,9	18,2	18,6	20,2		
» » B.....	18,1	—	19,8	—	20,7	—		
» » C.....	21,2	22,2	19,2	17,9	16,6	19,8		
» » D.....	21,5	22,2	18,9	17,8	17,8	20,9		
» » E.....	18,3	20,9	19,5	19,7	19,4	20,6		

metriske målinger ≤ 2 m Volt mellem enkeltbestemmelserne.

Resultater og diskussion.

Metodens pålidelighed og måleområde.

Resultaterne i tabel 3 viser, at der ikke var væsentlig forskel mellem de to anvendte måle-metoder. Ekstraktionstiden er forskellig i de to officielle forskrifter, men forsøg med variation i ekstraktionstiden fra 30 til 60 minutter ændrede ikke resultaterne. Forsøg med tilsætning af en kendt mængde nitrat viste heller ingen reel forskel mellem de to metoder. Derimod viste resultaterne af disse forsøg, at der ved de fleste målinger genfindes mindre nitrat end tilsat. Det kan delvis skyldes indhold af interfererende ioner og variation i ionstyrken. De bedste resultater blev opnået ved ekstraktion med 0,02 M cuprisulfat, her blev 94,5-99,0 % af det tilsatte nitrat genfundet.

Reproducerbarheden ved de elektrometriske målinger var bedst ved nitratindhold > 2 -3 ppm NO_3^- -N. Opløsninger med > 50 -100 ppm NO_3^- -N bør dog fortyndes for at nedsætte interferens.

Øien og Selmer-Olsen (1969) har sammenlignet den elektrometriske metode med fotometriske metoder og har heller ikke fundet nogen signifikant forskel mellem metoderne, når 0,01 M cuprisulfat anvendes som ekstraktionsmiddel og indholdet af NO_3^- -N i jordene er > 2 ppm. De har opgivet en standardafvigelse på 2,7 % af værdien ved den elektrometriske måling af nitrat i jord. Ved indhold af nitrat-N under 2 ppm har de fundet en forholdsvis væsentlig ringere reproducerbarhed.

Milham (1970) har beskrevet en gennemløbselektrodeenhed til nitratmåling. Den sikrer en jævn væskebevægelse omkring elektroden og giver derved større reproducerbarhed. Der er opnået en standardafvigelse < 1 % relativ på nitratbestemmelser i plantemateriale. Til sammenligning har Paul & Carlson (1968) og McCaslin et al. (1970) ligeledes i plantemateriale fundet standardafvigelser på ca. 3 % relativt, men svingende fra 0 til 7 % afhængig af nitratkoncentrationen.

Cupriionernes væksthæmmende effekt.

Ekstraheredes en jord med 0,01 M cuprisulfat (i vand eller 0,01 M svovlsyre), kunne der trods cupriionens væksthæmmende egenskaber efter få dages henstand ved stuetemperatur iagttages mikrobiel vækst i filtratet. Det samme kunne ses få dage senere, når de tre andre ekstraktionsmidler anvendtes. I kaliumaluminiumsulfat-filtraterne sås ofte en stor udfældning efter henstand natten over. Filtraterne blev målt efter en uges henstand ved stuetemperatur og viste ikke nogen reel ændring af nitratindholdet. pH-måling på filtraterne (tabel 1) viste, at der tilsyneladende ingen sammenhæng er mellem filtraternes pH og deres holdbarhed. Alle forsøg viste, at mikrobiel vækst optræder først i filtraterne af jord C og D, derpå i filtrater af jord A (med de laveste pH-værdier) og først langt senere i jord E-filtraterne, som har de højeste pH-værdier.

Filtrater af jorde ekstraheret med 0,01 M cuprisulfat var næsten farveløse. Måling af kobberindholdet med AAS viste da også, at 80-99 % af ekstraktionsmidlets kobberindhold blev tilbageholdt af jorden, mens mindre blev tilbageholdt ved ekstraktion med 0,01 M cuprisulfat i 0,01 M svovlsyre og med 0,02 M cuprisulfat (tabel 4).

Ved ekstraktion med 0,01 og 0,02 M cuprisulfat var pH i filtraterne mellem 4,1 og 5,5. Opløselighedsproduktet for $\text{Cu}(\text{OH})_2$ er ca. 10^{-19} , og pH skal således i en ren 0,01 M cuprisulfat være $\geq 5,5$. før kobber vil udfældes, og i en ren 0,02 M cuprisulfat være $\geq 5,35$. Det tilbageholdte kobber må være at finde i jordens ler- og humusfraktioner.

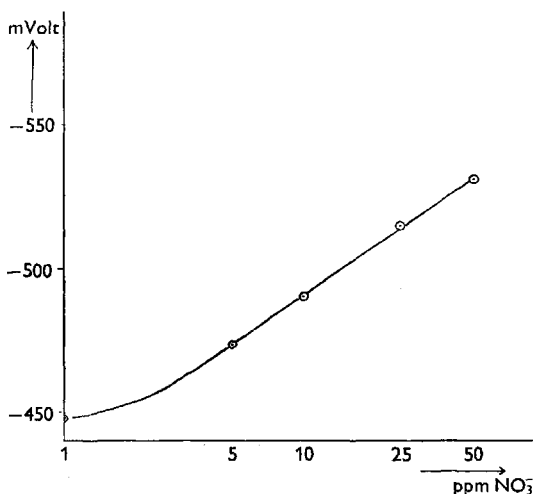
Hvis filtratet af en jord ekstraheret med 0,01 M cuprisulfat umiddelbart efter filtreringen tilsættes en kendt mængde 0,1 M cuprisulfat (svarende til en slutkoncentration af $[\text{Cu}^{2+}]$ på omkring 0,02 M) bliver $[\text{Cu}^{2+}]$ i filtratet så stor, at opløsningen må betragtes som velkonserveret. Ved forsøg af denne art med jord C og D sås der ikke mikrobiel vækst i filtraterne efter henstand adskillige uger ved stuetemperatur.

Tabel 4. 4 forskellige jorde er ekstraheret med forskellige opløsningsmidler. I filtraterne er kobberindholdet bestemt med AAS, pH målt elektrometrisk og mikrobiel vækst iagttaget
Results of extraction by different solutions. The content of copper in the filtrates is determined by AAS, pH is measured, and microbial growth is observed

Filtratet af <i>Filtrate of</i>	Cu-indholdet i filtraterne <i>Content of Cu in the filtrates</i>			mg Cu tilbageholdt af 50 g jord <i>mg Cu retained by 50 g soil</i>	pH i filtratet <i>pH in the filtrate</i>	Synlig vækst i filtraterne efter <i>Visual microbial growth after</i>
	i ppm <i>in ppm</i>	som % af Cu-indh. i ekstraktionsmidlet <i>as percent of copper added</i>				
0,01 M CuSO ₄ + jord (soil) A....	11,4	18,8	42,1	4,18	5 dage (days)	
» » C....	9,0	1,5	59,6	5,39	3-4 dage (days)	
» » D....	18,4	3,1	58,6	4,73	3-4 » »	
» » E....	17,6	2,9	58,8	5,57	> 1 uge (week)	
0,02 M CuSO ₄ + jord (soil) A....	580	48,7	61,0	4,10	2-3 uger (weeks)	
» » C....	116	9,7	107,4	4,84	6 dage (days)	
» » D....	170	14,3	102,0	4,39	7 » »	
» » E....	250	21,0	94,0	4,91	∞ dage (> uger (weeks))	
0,01 M CuSO ₄ i 0,01 N H ₂ SO ₄ + jord (soil) C....	62,3	10,3	54,3	4,11	3-4 dage (days)	
» » D....	87,8	14,5	51,7	3,91	3-4 » »	

Nitratmåling i eddikesyreopløsninger ved nitratværdi-bestemmelse.

Figur 1 viser en standardkurve for måling af nitratopløsninger i 0,02 M eddikesyreopløs-



Figur 1. Nitratmåling i 0,02 M eddikesyreopløsning.
Figure 1. Nitrate determination in 0.02 M acetic acid solution.

ning. Ændring i eddikesyrekoncentrationen fra 0,021 M til 0,004 M influerer ikke på standardkurven i området 5-50 ppm nitrat. Det må bemærkes, at resultater efter denne bestemmelse angives som mg nitrat (og ikke mg nitrat-N). Afbøjningen på standardkurven skyldes formodentlig en forøget opløselighed af ionbyttermaterialet ved tilstedeværelse af eddikesyre og måske som følge deraf tillige en ændring i opløsningens meget ringe ionstyrke. Dette kan være årsagen til de meget usikre målinger, som nitratkoncentrationer ≤ 1 ppm giver.

Interferens fra forskellige anioner.

1) Sulfatinterferens

Interferensen fra ekstraktionsmidlets indhold af sulfat kan beregnes af ovennævnte udtryk for interferens:

$$\% \text{ interf.} = \frac{K_{\text{NO}_3}^{\text{SO}_4} [\text{SO}_4]^{1/2}}{[\text{NO}_3]} 100 = \frac{3 \cdot 10^{-5} [\text{SO}_4]^{1/2}}{[\text{NO}_3]} 100$$

Tabel 5. Beregnet interferens fra ekstraktionsmidlernes sulfationer
Calculated interference of the sulphate ions in the extracting agents

NO ₃ ⁻ -N ppm	% interferens fra (<i>interference of</i>) SO ₄ ²⁻		
	0,01 M CuSO ₄	0,02 M CuSO ₄	0,02 M KA1(SO ₄) ₂
4,2	1	2	4
0,4	10	20	40
0,04	100	200	400

Tabel 5 viser nogle eksempler på de ud fra formlen beregnede sulfatinterferenser. Disse tal er i overensstemmelse med de eksperimentelt fundne afbøjninger på standardkurverne.

2) Acetatinterferens ved nitratværdibestemmelse

Interferens fra acetat kan optræde ved nitratværdibestemmelse i kalkholdige gartnerijorder. I tabel 6 angives nogle eksempler på beregnet og målt interferens. De eksperimentelt fundne interferenser kan ikke skyldes acetationen al-

Tabel 6. Beregnet og målt interferens fra acetationer ved nitratværdibestemmelse
Acetate interference, calculated and measured

NO ₃ ⁻ ppm	% interferens i (<i>interference in</i>) 0,02 M CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻		
	pH 3,7	pH 4,7	pH 6,7
	beregnet (<i>calculated</i>)		
10	0,25	2,5	5
50	0,05	0,5	1
	målt (<i>measured</i>)		
10	0	5	5
50	0	10 (÷)	10-14 (÷)
	målt i opløsninger tilsat CaCO ₃ (<i>measured in solution containing calcium carbonate</i>)		
10	0		5
50	0		10-14 (÷)
	ledningsevne millimho/cm (<i>electrical conductance</i>)		
10	0,25	0,84	1,58
50	0,34	0,92	1,67

(÷) indikerer, at det målte nitratindhold er mindre end det reelle.

ene. Den ved måling på 50 ppm nitratopløsninger (hvor den beregnede acetatinterferens er mindst) fundne interferens må tilskrives den ændring af ionstyrken, som følger af pH-stigning. Ionstyrkestigningen synes ved denne nitratkoncentration at influere mere på målingerne end tilstedeværende acetationer. Derimod synes de to fejlkilder stort set at ophæve hinanden ved måling på opløsninger med 10 ppm nitrat. Måling på opløsninger tilsat calciumcarbonat (0,1-5 % CaCO₃ i jord) giver stort set samme resultater. Ved måling på 50 ppm nitratopløsninger influerer en ændret ionstyrke stærkere end summen af acetat- og hydrogenioner.

3) Chloridinterferens

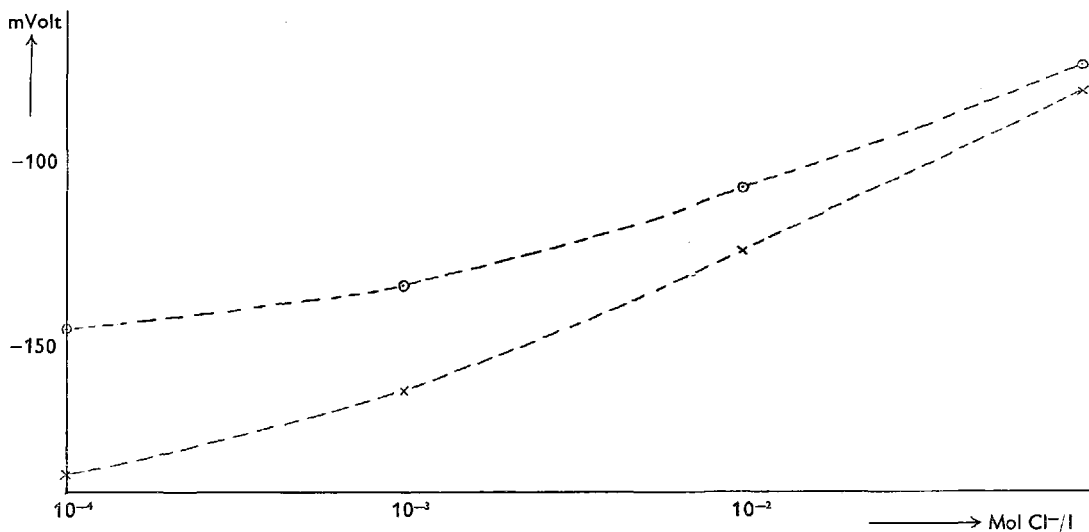
Chloridindholdet i almindelig agerjord er oftest under 10 ppm. Gødsning kan forøge indholdet. Drivhusjorder, alkalijorder og marskjorder kan indeholde store mængder chlorid (1000 ppm). Selektivitetskonstanten ($K_{NO_3}^{Cl}$) er $4 \cdot 10^{-3}$.

$$\% \text{ interferens} = \frac{4 \cdot 10^{-3} [Cl]}{[NO_3]} \cdot 100 \approx \frac{[\text{ppm Cl}]}{[\text{ppm NO}_3\text{-N}]}$$

I en opløsning med lige vægtmængder chlorid og nitrat vil nitratindholdet derfor måles 1 % for højt. Denne interferens er langt under måleusikkerheden. Ved det 5-10-dobbelte indhold af chlorid vil interferensen blive målelig.

Kurverne i figur 2 viser elektrodepåvirkningen for chlorid (incl. ionstyrkeændringens indflydelse på chloridaktiviteten). Målingerne er foretaget på en serie opløsninger med stigende chloridindhold med og uden nitrat. At kurverne ikke er parallelle må skyldes den faldende nitrataktivitet med stigende ionstyrke.

Tabel 7 indeholder resultaterne af nitratmålingerne på jord tilsat natriumchlorid. Jordens oprindelige indhold af chlorid er opført i tabel 1. Forholdet ppm Cl/ppm NO₃⁻-N ligger fra 3-10 svarende til 3-10 % interferens fra chlorid. Det er ikke-målelige interferenser for de pågældende nitratindhold. Af de anvendte ekstraktionsmidler



○ --- ○ Opløsning med 1 ppm NO_3^- -N og natriumchlorid (Solution of 1 ppm NO_3^- -N and sodium chloride).
 × --- × Opløsning af saltsyre el. natriumchlorid (Solution of hydrochloric acid or sodium chloride).

Figur 2. Nitratelektrodens respons som funktion af chloridkoncentration.

Figure 2. Elektrode potential vs chloride concentration.

gav 0,02 M cuprisulfat-filtraterne som ved de øvrige forsøg de mest stabile målinger. Ved skift af ekstraktionsmiddel blev der fundet små, men tilsyneladende reelle ændringer, som tildels kan forklares ved ændringer i opløsningernes ionstyrke og dermed aktivitetskoefficien-

terne. Eksempelvis viste målinger, at 1000 ppm chlorid i en jord interfererer på nitratmålinger. Da denne mængde salt (ca. 0,01 M i filtratet) samtidig forøger ionstyrken, må chloridinterferensen være mindst, når ekstraktionsmidlets ionstyrke er mindst, og der derved bliver en

Tabel 7. Chloridinterferens ved elektrometrisk nitratmåling på jord tilsat kaliumnitrat
Interference of chloride on the nitrate content measured by nitrate selective electrode when potassium nitrate is added

Jord tilsat 10 ppm NO_3^- -N (Soil when 10 ppm NO_3^- -N is added)	Cl i filtratet (Cl in the filtrate) ppm	Ekstraktionsmiddel (Extracting agent)					
		0,02 M $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$		0,02 M CuSO_4		0,01 M CuCO_3	
		NO_3^- -N ppm	% inter- ferens	NO_3^- -N ppm	% inter- ferens	NO_3^- -N ppm	% inter- ferens
B	0	14,1	0	14,3	0	14,9	0
	10	13,6	0	14,4	0	15,2	0
	100	13,7	0	14,5	0	14,9	0
	1000	17,8	29	17,6	22	17,6	17
D	0	21,3	0	22,1	0	22,4	0
	10	21,8	0	22,2	0	25,3	—
	100	22,1	0	22,2	0	25,2	—
	1000	25,8	19	24,8	12	28,4	—

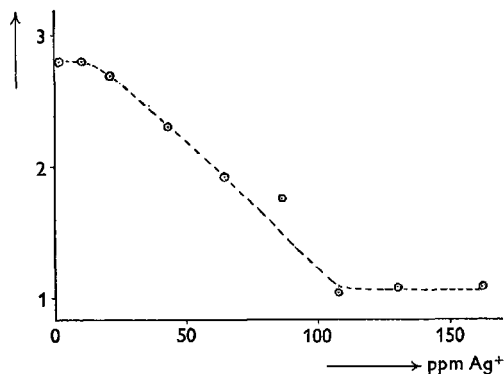
stor forskel i forholdet mellem ionstyrkerne i ekstraktionsmiddel (standardkurve) og filtrat.

Chloridinterferens er forsøgt elimineret ved tilsætning af sølvioner. Figur 3 viser måleresultaterne af et forsøg, hvor en opløsning med konstant nitrat- og chloridindhold (1 ppm NO_3^- -N og 35,5 ppm Cl^-) blev tilsat stigende mængder sølvioner. Overskud af sølvioner gav under disse omstændigheder en ændring, der var mindre end måleusikkerheden. Chloridinterferensen var langt over den ud fra »selektivitetskonstanten« beregnede interferens (ca. 35 %).

Nitrat blev bestemt i to forskellige jorde tilsat stigende mængder chlorid og ekstraheret med 0,01 M cuprisulfat. Tabel 8 viser elektrodens respons (udtryk i ppm NO_3^- -N) over for filtraterne både før og efter tilsætning af sølvioner i overskud. Resultaterne er aflæst på kurven for standardopløsninger både med og uden sølvsulfat. Nærværelse af chloridioner, sølvioner sølvchlorid nedsatte reproducerbarheden.

Elektrodeudslag omregnet til ppm NO_3^- -N.

(Electrode potential recalculated to ppm NO_3^- -N).



Figur 3. Elektrometrisk nitratmåling i opløsninger med 1 ppm NO_3^- -N, 35,5 ppm Cl^- og varierende mængder sølvsulfat.

Figure 3. Electrometrical measurement of nitrate in solutions containing 1 ppm NO_3^- -N and 35,5 ppm Cl^- , to which increasing amounts of silver sulphate is added.

Tabel 8. Elektrometrisk nitratmåling på jordfiltrater før og efter tilsætning af den til 1000 ppm Cl^- ækvivalente mængde sølvioner
Electrometrical measurement of nitrate in soil filtrates before and after addition of silver ions equivalent to 1000 ppm Cl^-

Fundet ppm NO_3^- -N i jord (measured ppm NO_3^- -N in soil)

ppm Cl^- i jordene	jord (soil) C				jord (soil) E	
	før tilsætning af Ag^+	efter tilsætning af Ag^+ after addition of Ag^+		før tilsætning af Ag^+	efter tilsætning af Ag^+ after addition of Ag^+	
(in the soils)	before addition of Ag^+	standard-kurve uden Ag^+	standard-kurve med Ag^+	before addition of Ag^+	standard-kurve uden Ag^+	standard-kurve med Ag^+
0	22,5	27,3	23,8	3,20	4,8	3,8
		24,5	21,0		3,9	2,8
10	23,8	27,3	23,8	3,35	4,1	3,2
		25,2	21,7		3,5	2,4
100	23,4	26,1	22,6	4,88	3,59	2,8
200	22,4	25,0	21,9	4,88	3,84	2,8
400	24,6	26,0	22,8	5,55	3,71	2,8
600	26,1	26,1	23,1	6,50	3,82	2,8
1000	26,0	24,0	21,2	9,00	4,2	3,2
					3,4	3,2

Det ses af tabellen, at standardopløsninger med sølvsulfat bør anvendes. Forsøg med tilsætning af sølvioner i ækvivalent mængde og forsøg med standardopløsninger uden sølvsulfat gav for høje resultater.

Chloridinterferensen svarer omtrent til den teoretisk beregnede ved målinger på jordene B og E, men er langt mindre ved måling på jorde med højere nitratindhold. Det synes således ikke muligt at korrigere for chloridinterferens ved brug af en tabel (nomogram).

Da chlorid ofte bestemmes ved titrering med sølvioner og kaliumchromat som indikator, bør det her nævnes, at chromationen har vist sig at interferere væsentlig. 30 ml 0,01 M cuprisulfatopløsning tilsat 2 dråber 3 M kaliumchromat (10^{-2} Mol $\text{CrO}_4^{2-}/1 = 1160$ ppm CrO_4^{2-}) gav samme udslag som en opløsning med ca. 150 ppm NO_3^- -N.

Da $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -forholdet bestemmer chloridinterferensens størrelse kan der først efter en foreløbig bestemmelse af chlorid og nitrat i jorden tages stilling til, om chloridinterferensen bør elimineres. Er det tilfældet sættes overskud af sølvsulfat til såvel de ukendte filtrater som til standardopløsningerne.

4) Hydrogencarbonatinterferens

Filtrater fra kalkholdige jorde (kalk- og kridtjorde, kalkholdig marskjord) vil indeholde hydrogencarbonat i betydelige mængder. Ved ekstraktion (2 dele ekstraktionsmiddel til 1 del

jord) af en jord, der indeholder 1% kalk, vil $[\text{HCO}_3^-]$ i filtratet være $\leq 0,05$ M.

Selektivitetskoefficienten, $K_{\text{NO}_3}^{\text{HCO}_3}$ opgives til $9,10^{-3}$.

Maksimal interferens fra hydrogencarbonat er:

$$\frac{9 \cdot 10^{-3} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-]} \cdot 100 = 3,8 \cdot \frac{\text{ppm HCO}_3}{\text{ppm NO}_3\text{-N}} \%$$

Hvis pH er 1 enhed lavere end »pK« for H_2CO_3 (6,35) bliver interferensen kun en tiendedel heraf.

Øien & Selmer-Olsen (1969) har målt på opløsninger med 10 ppm NO_3^- -N og 0,01 M cuprisulfat tilsat fra 0 til 5000 ppm HCO_3^- . De fandt ingen signifikant interferens fra hydrogencarbonat selv hvor ppm $\text{HCO}_3^-/\text{ppm NO}_3^-$ -N = 500 og pH = 7,5. (Ionstyrkeændring kan måske forklare den tilsyneladende ringe i interferens fra hydrogencarbonat).

Ved måling af nitrat i jord tilsat 0-1000 ppm HCO_3^- interfererede hydrogencarbonat ikke. Ved måling på filtrater af jord tilsat 0-5 % fædlet calciumcarbonat fandtes en interferens, der maksimalt var 10 % (se tabel 9). Samme resultat blev opnået ved ekstraktion med 0,02 M cuprisulfat og 0,02 M kaliumaluminiumsulfat. Der opløses formodentlig ikke mere calciumcarbonat fra en jord med 5 % end fra en jord med 1 % calciumcarbonat. Ledningstal og pH i filtraterne var meget nær ens. Den svage interferens blev forsøgt elimineret ved

Tabel 9. Elektrometrisk nitratmåling på jordfiltrater før og efter tilsætning af svovlsyre til pH < 4

Electrometrical measurement of nitrate in soil filtrates before and after addition of sulphuric acid to pH less than 4

ppm NO_3^- -N i filtrat af (in the filtrate of)

% CaCO_3 i jorden (in the soil)	jord (soil) B		jord (soil) D		jord (soil) E	
	uden (without)	med (with)	uden (without)	med (with)	uden (without)	med (with)
	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4	H_2SO_4
0	4,30	4,64	14,6	16,8	3,20	4,20
1	4,60	4,40	16,0	16,8	3,18	3,40
2	4,76	4,60	15,8	17,0	3,36	3,00
5	4,64	4,56	15,6	16,8	3,64	3,48

at bringe filtraterne til $\text{pH} \leq 4$ med svovlsyre og lade dem stå i åbne beholdere 1-2 timer. Måling af disse filtrater forbedrede imidlertid ikke overensstemmelsen med de carbonatfri filtrater (se tabel 9). Sammenhængen mellem hydrogencarbonatindhold og interferens synes således at være kompliceret. Men hvis afvigelse på $\leq 10\%$ kan tolereres, kan nitrat måles elektrometrisk i carbonatholdig jord, uden at der tages særlige forholdsregler.

Konklusion

Analyse efter de to officielle forskrifter til nitratbestemmelse har givet overensstemmende resultater. Ved anvendelse af forskellige ekstraktionsmidler er der fundet en lille, men dog reel, forskel i resultaterne. Der er således opnået bedst overensstemmelse mellem resultaterne af elektrometriske og spektrofotometriske bestemmelser, når der er brugt samme ekstraktionsmiddel. Blandt de undersøgte ekstraktionsmidler er 0,02 M cuprisulfat fundet bedst egnet. Chloridinterferensens størrelse er afhængig af $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -forholdet. Skal chloridinterferensen holdes under 2 %, må $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ -forholdet ikke overstige 2. Da analyseusikkerheden ved lave nitratkoncentrationer imidlertid er væsentlig over 2 %, skønnes det at være tilstrækkelig pålideligt kun at sætte sølvioner til filtratet, hvis chloridkoncentrationen er ≥ 50 ppm Cl^- . Interferensen fra hydrogencarbonat overstiger ikke 10 % og er ens om jorden indeholder 1 eller 5 % calciumcarbonat. Det må skyldes, at der opløses samme mængde calciumcarbonat. Hvis en afvigelse på $\leq 10\%$ kan tolereres, kan nitrat derfor måles i calciumcarbonatholdige jorder, uden at der tages særlige forholdsregler.

Ud fra undersøgelsen er det muligt at anbefale brugen af nedenstående metode til nitratbestemmelse i jord. 0,01 M cuprisulfat foreslås som ekstraktionsmiddel (fremfor 0,02 M cuprisulfat), fordi denne styrke er almindelig anvendt også i andre lande. På baggrund af undersøgelsen må det også anbefales, at samme ekstraktionsmiddel bruges ved både den elektrometriske og spektrofotometriske måling.

Metodebeskrivelse

Princip.

Jorden ekstraheres med cuprisulfatopløsning. Ekstraktets nitratindhold måles elektrometrisk med nitratselektiv elektrode.

Prøvens forbehandling.

Da der i en fugtig jordprøve kan dannes eller forbruges nitrat ved mikrobielle processer, bør jorden opbevares ved højst $2-3^\circ\text{C}$ eller ekstraheres samme dag som prøven udtages, og ekstraktet derpå konserveres ved tilsætning af cuprisulfat.

Jorden må ikke konserveres med toluen.

Reagenser.

1) Nitratstamopløsning

0,7218 g KNO_3 opløses i reagens 4 ad 1 liter. Denne opløsning indeholder 100 mg NO_3^-/N /liter = 0,1 mg/ml. Begrænset holdbarhed.

2) Nitratstandardopløsninger

ml stamopløsning	CuSO_4 -opl. ml	mg $\text{NO}_3^-/\text{N}/1$	Nitrat-tal
0	100,00	0	0
1,00	99,00	1,0	2
2,00	98,00	2,0	4
5,00	95,00	5,00	10
10,00	90,00	10,0	20
20,00	80,00	20,0	40
50,00	50,00	50,0	100

3) Befugtningsmiddel

F.eks. Triton X-100, der er et kondensat af isoocetylphenoxypolyethoxiethanol og ethylenoxid.

4) Cuprisulfatopløsning, 0,01 M.

5,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ opløses i vand ad 2 liter.

5) Cuprisulfatopløsning, 0,1 M.

5,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ opløses i vand ad 200 ml.

6) Sølvnitratopløsning, 0,01 M.

1,7 g AgNO_3 opløses i vand ad 1000 ml.

7) *Sølvulfatopløsning, 0,025 M.*

3,9 g Ag_2SO_4 opløses i vand ad 500 ml.

8) *Kaliumchromatindikator.*

10 % vandig K_2CrO_4 -opløsning.

Specielt apparatur.

En nitratselektiv elektrode og en referenceelektrode (fiber- eller »sleeve«-type) (forbundet til et potentiometer med en skalainddeling på 1 millivolt.

Magnetomrører.

Opbevaring af elektroderne, restaurering og levetid.

Se fabrikantens vejledning.

Måling af standardopløsninger. Optegnelse af standardkurve.

50 ml af den svageste standardopløsning i et bægerglas anbringes på en magnetomrører. Mellem bægerglas og magnetomrører indskydes en asbestplade for at undgå opvarmning af opløsningen. Elektroderne anbringes i opløsningen. Omrøring skal foregå langsomt. Alle standardopløsninger måles i rækkefølgen fra den svageste til den stærkeste. Aflæsningen foretages, når viseren er faldet til ro. Det kan vare 1-2 minutter for de svageste nitratopløsninger. For de stærkeste opløsninger sker det næsten momentant. Aflæsningerne (i mV med 1 decimal) afsættes på den ækvidistante akse på enkelt logaritme papir som funktion af $\text{mg NO}_3^- \text{-N/l}$. Punkterne forbindes. Grafen skal være en ret linie for nitratindhold $\geq 2 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/l}$.

Analysens udførelse.

50,00 g jord rystes med 100,00 ml 0,01 M cuprisulfatopløsning ½ time i rysteapparat (ca. 60 rotationer pr. minut). Efter 5-10 minutters henstand filtreres gennem et tørt filter.

Opbevaring af filtrater. Måles filtraterne ikke på fremstillingsdagen må de konserveres ved yderligere tilsætning af cuprisulfat. Til 40,00 ml filtrat sættes 10,00 ml 0,1 M cuprisulfatopløs-

ning. De konserverede filtrater har ikke ubegrænset holdbarhed. Ved beregning af nitratindholdet tages hensyn til fortyndingen.

Måling af nitratindholdet foretages som beskrevet under måling af standardopløsninger. Aflæsning foretages, når viseren er faldet til ro eller efter højest 2 minutter (hvis viseren stadig vandrer).

Hvis filtratet indeholder $> 50 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/l}$ må det fortyndes med så meget 0,01 M cuprisulfatopløsning, at nitratindholdet bliver $\leq 50 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/l}$. Ved beregning af nitratindholdet i jorden må der tages hensyn til fortyndingen.

Chloridindholdet i filtratet beregnes ud fra jordens chloridtal (bestemt efter autoriseret forskrift) eller bestemmes ved elektrometrisk måling med chloridselektiv elektrode. Titration af filtratet med 0,01 M sølvnitrat og kaliumchromat som indikator kan også anvendes, når filtratet ikke er for surt.

Hvis filtratet indeholder 50-2000 mg Cl/l og forholdet ppm Cl/ppm $\text{NO}_3^- \text{-N}$ er større end 2, må chloridinterferensen elimineres ved tilsætning af 15,00 ml 0,025 M sølvulfat til 25,00 ml filtrat og til 25,00 ml af hver standardopløsning før målingen.

Indeholder Jorden over 2000 ppm Cl, tilsættes mere sølvulfat til filtrat og standardopløsninger.

Beregning.

Det aflæste millivoltudslag for filtratet omsættes ved brug af standardkurven til $\text{mg NO}_3^- \text{-N/l}$ filtrat (a).

Med forholdet jord/væske = ½ er jordens nitratindhold $2a \text{ mg NO}_3^- \text{-N/kg jord}$. Er der tilsat 0,1 M eller 0,01 M cuprisulfat, bliver resultatet

$$2a \cdot \frac{b+c}{b} \cdot \frac{40+10}{40} \text{ mg NO}_3^- \text{-N/kg jord.}$$

hvor b er ml filtrat udtaget og fortyndet med c ml 0,01 M cuprisulfat og faktoren $\frac{40 + 10}{40}$ korrigerer for fortyndingen ved konserveringen.

Litteraturliste.

Fælles arbejdsmetoder for jordbundsanalyser, 1972.

Jensen, Jens (1970): Bestemmelse af nitrat i jord-ekstrakter med nitratspecifik elektrode.

Tidsskr. Planteavl. 74 p. 145-150.

Francis, C. W. & C. D. Malone (1975): Nitrate Measurements Using a Specific Ion Electrode in Presence of Nitrite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39, 150-151.

McCaslin, B. D., W. T. Franklin & M. A. Dillon (1970): Rapid Determination of Nitrate Nitrogen in Sugarbeets with the Specific Ion Electrode.

J. Am. Soc. Sugar Beet Technologists 16 (1) p. 64-70.

Milham, P. J. (1970): Potentiometric Nitrate Analysis: A Flow-trough Electrode Unit.

Analyst 95 p. 758-759.

Orion Instruction Manual (1971): Orion Research, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

Paul, J. L. & R. M. Carlson (1968): Nitrate Determination in Plant Extracts by the Nitrate Electrode.

J. Agric. Food Chem. 16 p. 766-768.

Øien, A. & A. R. Selmer-Olsen (1969): Nitrate Electrode.

Analyst 94 p. 888-894.

Manuskript modtaget den 12. marts 1975.