



Bestemmelse af total kvælstof som elementært N, et alternativ til Kjeldahl?

*Birgit Hansen
Centrallaboratoriet*

En kvælstofanalysator (FP-228), der bestemmer kvælstof som elementært N, er blevet afprøvet over en 3 måneders periode. Resultaterne er blevet sammenholdt med resultater bestemt efter Kjeldahls metode (Kjel-Foss, Kjeltec Auto 1030).

I FP-228 bygger kvælstofbestemmelse på en total forbrænding af prøven ved 1000°C efterfulgt af detektion af elementært kvælstof i en termisk konduktivitetsscelle. Sammenligning mellem FP-228 og Kjel-Foss viser god overensstemmelse, når der analyseres på forskellige foderblandinger. Det samme gælder for byg, hvede, havre, soyaskrå, kødbenmel, fiskemel, ærter, melasse, kylling og lam.

Nitratholdige prøver vil give højere total kvælstof, når der analyseres på FP-228, idet Kjel-Foss ikke eller kun delvis medbestemmer nitrat ved N-bestemmelse.

Forskelle, der ikke skyldes nitrat, er fundet ved analysering af majs, hør, halm, græs, græsensilage, majsensilage og kartofler. Årsagen, til disse forskelle, er ikke klarlagt.

Indledning

Kjeldahls metode til bestemmelse af total kvælstof har været vidt udbredt siden den først blev beskrevet i 1883.

For at opnå bedst mulig destruktion af svært nedbrydeligt N-holdigt materiale anvendes kviksølv som katalysator. Anvendelse af kviksølv er miljømæssig betænkelig, hvorfor der årligt må bruges betydelige summer ved håndtering af dette.

Der anvendes desuden aggressive kemikalier som koncentreret svovlsyre, stærk base og hydrogenperoxid. Det kræver god udsugning for at hindre gener ved arbejdspladsen.

Et muligt alternativ til Kjeldahls metode er blevet udviklet af Leco (FP-228 N-Determinator).

Dette udstyr bestemmer kvælstof som elementært N efter forudgående forbrænding af prøven ved høj temperatur (Dumas metode). I FP-228 er anvendelsen af aggressive kemikalier væsentligt reduceret. FP-228 har stor kapacitet, da analysetid pr. prøve er kort. Afprøvningen har omfattet sideløbende analysering på Kjel-Foss (eller Kjeltec Auto 1030) og FP-228.

Denne meddelelse omfatter bestemmelse af kvælstof i en række materialer af vegetabilsk oprindelse og i en række foderblandinger. Enkelte

materialer af animalsk oprindelse har også været inddraget i sammenligningerne mellem de 2 metoder. Desuden er nitratholdige prøvetyper blevet undersøgt ved de 2 metoder.

Materialer og metoder

FP-228 N-Analysator: En formalet prøve på ca. 200 mg destrueres i ren ilt ved 950-1000°C. Opsamling af prøve sker i en gas ballast tank indtil volumen er 4.5 l. 10 ml af denne blanding bringes gennem en kæde af kemikalier, hvor H₂O og CO₂ opfanges og kvælstofilter reduceres til N₂. N₂ ledes til en termisk konduktivitetscelle (TC-cell), hvor ændringer i konduktivitet måles. Som bæregas og reference til TC-cell anvendes helium. Til absorption af H₂O er indsat et filter med jernspåner efterfulgt af et filter med magnesiumperklorat og natriumhydroxyd. Sidstnævnte er CO₂-fælde. Til reduktion af kvælstofilter (NO_x) er indsat et filter med kobberviklinger og N-katalysator. Analysetid pr. prøve er ca. 3 min.

Resultatet korrigeres for blindværdi. Som kalibreringsstof anvendes nikotinsyre. 6 kontrolprøver er analyseret med jævne mellemrum. Desuden er 8 aminosyrer analyseret og sammenholdt med beregnede værdier. For at undersøge præcision ved repetition er 16 forskellige prøver analyseret 10 gentagne gange.

Kjel-Foss: En formalet prøve på 500-1000 mg afvejes og analyseres efter Kjeldahls princip. Som katalysator anvendes kviksølv.

Destruktion af prøve med svovlsyre og hydrogenperoxid efterfulgt af destillation og titrering af dannede ammoniumioner sker automatisk i 6 positioner à 3 min. Som kalibreringsstof anvendes ammoniumsulfat. Nikotinsyre og acetanilid medtages dagligt som kontrol på korrekt destruktion af materialet.

Kjeltec Auto 1030: Her analyseres kvælstof efter forudgående reduktion af tilstedeværende nitrat i prøven.

En formalet prøve på 500-1000 mg afvejes og inkuberes natten over med salicylsyre og svovlsyre. Herved reduceres nitrat og nitrit. Prøverne destrueres efter tilsætning af hydrogenperoxid og katalysator indeholdende selen. Destillation og titrering af dannede ammoniumioner sker automatisk i Kjeltec auto 1030. Analysetid pr. prøve ca. 2 timer. Som kalibreringsstof anvendes ammoniumsulfat.

Resultater

Reproducerbarheden for 6 kontrolprøver analyseret på FP-228 ses i tabel 1. Analysering er gentaget fra 4 til 8 gange i afprøvningsperioden. Det ses, at variationskoefficienterne for majsmeal og halm er større end 5%.

Tabel 1. Reproducerbarhed ved analysering over 8 uger

Stofstype	Gennemsnit %N	Antal	SD	CV
Byg	1,90	8	0,05	2,72
Foderbl.	3,44	8	0,12	3,55
Hø	2,60	8	0,08	3,11
Halm	0,84	8	0,09	10,71 ^a
Majsmeal	1,29	5	0,09	7,00 ^a
Soyamel	7,85	4	0,12	1,51

a: CV > 5%.

I 8 undersøgte aminosyrer (heriblandt cykliske) har afvigelsen mellem beregnede og fundne værdier været mindre end 1%.

Ved 10 gentagne målinger på samme stof er der fundet variationskoefficienter på mindre end 2% for 12 af 16 undersøgte. De 4 prøvetyper med større afvigelser er hø, majsensilage, helsædsensilage og hvedeklid.

Ved analysering i 31 foderstoffer har afvigelserne ikke oversteget 5% ved sammenligning af de 2 metoder. Resultatet af regressionsanalyse ses i fig. 1. Der er fundet god korrelation mellem de målte værdier ($r = 0.997$), ligesom kvælstofniveauet er ens ved de 2 analysemetoder.

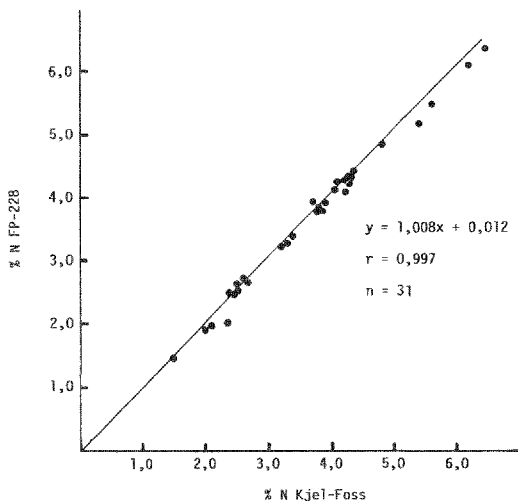


Fig. 1. Forskellige foderblandinger.

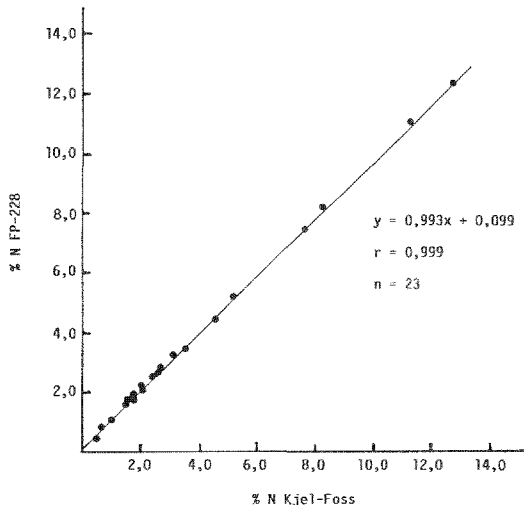


Fig. 2. Forskellige prøvetyper af vegetabilsk og animalsk oprindelse.

Resultater i en række prøvetyper af vegetabilsk og animalsk oprindelse ses i tabel 2. Som det fremgår af tabellen, er der her fundet større afvigelser mellem de 2 metoder. Regressionsanalyse (fig. 2) viser god korrelation ($r = 0,999$), men ved analysering på FP-228 fås generelt højere værdier end ved analysering på Kjel-Foss. Prøvetyper med største afvigelser er majs, majsensilage, græs, græsensilage, helsædsensilage, hø, halm, roer og kartofler.

Nitratinholdet er undersøgt i de ovennævnte prøvetyper for at klarlægge, om årsagen til de fundne forskelle skyldes indhold af nitrat (tabel 3).

For nogle af de undersøgte prøver (hø og enkelte græsensilager) kan det ikke udelukkes at forskelle skyldes nitrat, men for de øvrige prøver synes dette ikke at være tilfældet.

Yderligere undersøgelser af nitratholdige prøvers N-indhold (kartofler, rapsrødder og gulerødder), hvor nitrat er medbestemt ved Kjeldahl analysen, har ikke givet yderligere information, idet der for raps- og kartoffelprøver fortsat er fundet højere værdier ved analysering på FP-228.

Tabel 2. Sammenligning af %N i 23 forskellige prøvetyper analyseret på FP-228 hhv. Kjel-Foss

Stofstype	Antal	FP-228 %N	Kjel-Foss %N	Differens
Hvede	8	2,09	2,09	0,00
Byg	10	1,85	1,80	0,05 ^b
Havre	9	1,82	1,79	0,03
Majs	7	1,94	1,78	0,16 ^a
Mask	8	4,46	4,49	-0,03
Fiskemel	5	11,21	11,07	0,14
Valset byg	7	1,89	1,86	0,03
Kødbenmel	2	5,24	5,13	0,11 ^b
Urin	12	0,45	0,46	-0,01 ^b
Melasse	6	1,63	1,60	0,03
Ærter	6	3,47	3,42	0,05
Majsens.	5	1,81	1,53	0,28 ^a
Helsædsens.	8	1,58	1,51	0,07 ^b
Græsens.	12	3,33	3,11	0,22 ^a
Græs	4	2,84	2,65	0,19 ^a
Hø	8	2,56	2,36	0,20 ^a
Halm	4	0,84	0,64	0,20 ^a
Kylling	6	8,30	8,17	0,13
Lammekød	5	12,45	12,56	-0,11
Soyaskrå	10	7,52	7,51	0,01
Roer	8	1,08	1,01	0,07 ^a
Roetopens.	13	2,67	2,57	0,10 ^b
Kartofler	8	2,22	2,01	0,21 ^a

a: 5% < DIF < 35%

b: 2% < DIF < 5%

Tabel 3. Bestemmelse af nitrat i prøver med afvigende total N resultater ved analysering på FP-228 hhv. Kjæl-Foss

Materiale	FP-228 %N	Kjæl-Foss %N	Differens	Nitrat-N %
Majsensilage				
1	1,82	1,65	0,17	0,06
2	1,74	1,46	0,28	0,06
3	1,87	1,59	0,28	0,12
Helsædsensilage				
1	1,58	1,44	0,14	0,02
2	1,38	1,41	-0,03	0,02
Græsensilage				
1	3,96	3,68	0,28	0,24
2	2,99	2,73	0,26	0,03
3	3,18	3,02	0,16	0,03
4	2,85	2,90	-0,05	0,02
5	2,74	2,74	0,00	0,04
Græs				
1	2,86	2,51	0,35	0,02
2	3,15	2,97	0,18	0,04
3	2,91	2,79	0,12	0,09
4	3,39	2,71	0,68	0,15
Hø				
1	2,84	2,61	0,23	0,28
2	2,15	2,02	0,13	0,07
3	2,20	2,24	-0,04	0,03
4	2,17	2,16	0,01	0,06
5	2,73	2,69	0,04	0,25
Halm				
1	0,75	0,65	0,10	0,004
2	0,82	0,67	0,15	0,04
3	1,00	0,70	0,30	0,008

Diskussion og konklusion

Ved analysering af total N i rene aminosyrer på FP-228 er der fundet god overensstemmelse mellem analyserede og beregnede værdier. Ved gentagelse af analysen på samme stof er reproducerbarheden med enkelte undtagelser fundet tilfredsstillende. En accepteret afvigelse på 2% på FP-228 er sammenlignelig med observerede afvigelser ved analysering på Kjæl-Foss.

Reproducerbarheden er fundet tilfredsstillende for 4 af 6 undersøgte kontrolprøver. Analysering af foderblandinger plus en række prøvetyper af vegetabilsk og animalsk oprindelse har givet sammenlignelige resultater. Accepteret afvigelse er sat til 5%. Der er en tendens til, at de højeste værdier fås ved analysering på FP-228. For majs, halm, hø, græs, græsensilage, helsædsensilage, majsensilage, roer og kartofler er det ikke lykkedes at få sammenlignelige resultater ved analysering af disse på Kjæl-Foss hhv. FP-228. Der bliver i alle tilfælde målt højere værdier ved analysering på FP-228. De observerede forskelle skyldes ikke udelukkende nitrat, idet dette forhold har været undersøgt.

Der er to mulige forklaringer på disse afvigelser. 1) I Kjeldahl metoden bliver ikke alt kvælstof medbetemt. 2) I FP-228 medbestemmes andre produkter end elementært N. Da detektionen i FP-228 ikke er specifik, kan pkt. 2 ikke udelukkes.

Der er behov for en afklaring af årsagen til disse forskelle, før FP-228 kan anbefales som alternativ til Kjeldahl ved bestemmelse af total kvælstof.