

Ombytteligt kalium i jorden. (*Exchangeable potassium in the soil*).

Af docent, dr. H. C. Aslyng,
Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole.

Kendskab til jordens indhold af plantenæringsstoffer er af stor betydning for rationel gødskning. Dette spørgsmål behandlede udførligt i Tidsskrift for Landøkonomi 1946, hæfterne 3 og 5, af afdøde professor P. Damsgaard-Sørensen, der iøvrigt selv havde udarbejdet en metode til bestemmelse af jordens indhold af kalium, som kan udnyttes af planterne.

Det omfang, som jordbundsundersøgelser har fået, har gjort det ønskeligt at anvende billigere analysemetoder. Nedenfor beskriver docent, dr. H. C. Aslyng, en ny, enkel og hurtig metode til bestemmelse af jordens kaliumtal, som han ved anvendelse af moderne apparatur har fundet frem til.

Til vejledning vedrørende gødskning med kali er der i Danmark i de sidste 20 år analyseret et meget stort antal jordprøver. I mange år omkring 50 000 prøver årligt. For jordbruget er det en analyse af meget stor økonomisk betydning.

Analyserne udføres efter den af afdøde professor P. Damsgaard-Sørensen foreslåede metode. Jorden rystes med en stærk saltopløsning, hvorved dens indhold af ombytteligt kalium, som kan komme afgrøderne tilgode, overføres til opløsningen, der filtreres fra. I filtratet udfældes kalium med særligt reagens. Bundfaldet renses ved udvaskning, og mængden af kalium bestemmes ved titrering.

Det er en ret omstændelig analyse, der må udføres med stor omhu, og som derfor er forholdsvis dyr. Dertil kommer, at der af hver jordprøve må udføres to fuldstændige analyser for at kunne beregne jordens kaliumtal.

I løbet af de sidste par år er flere af landets laboratorier blevet udstyret med et flammespektrofotometer, fortrinsvis fra

U. S. A. Med et sådant apparat kan der bl. a. bestemmes kalium- og kalciumindhold i passende opløsninger ved at måle styrken af den specielle farve, som disse stoffer giver flammen, når vædsken forstøves i denne. Når teknikken er tilpasset, kræves der mindre end eet minut til at bestemme en opløsnings kalium- eller kalciumindhold.

Der har dog hidtil været betydelige vanskeligheder, fordi et udtræk af jord indeholder meget andet end kalium og ofte i langt større mængder. Disse andre stoffer kan påvirke flammen og analyseresultatet på forskellig måde.

Ved undersøgelser udført på Landbohøjskolens hydrotekniske laboratorium i det sidste år har man anvendt et *Beckmann*-flammespektrofotometer, model DU 9200. Dets brænder og forstøver er kombineret og af metal, hvilket synes at have været et betydeligt fremskridt i forhold til andre og tidligere modeller.

Ammoniumacetat påvirkede kun i ringe grad flammen og gav ingen vanskeligheder ved forstøvningen. Det var derfor muligt at anvende 1,0 n ammoniumacetat-opløsning til behandling af jorden for ekstrahering af dens indhold af ombyttelige kalium- og andre ioner.

Når filtratet indeholder natrium, er kaliumanalysen vanskelig, men almindelige danske jorder indeholder så lidt natrium, at det ikke generer. Magnium var ligeledes uden betydning. Et kaliumindholdet særligt lille i forhold til et stort og i forskellige filtrater forskelligt kalciumindhold, er der også vanskeligheder.

Organisk stof i filtraterne influerede ikke på kaliumanalysen. Tilsætning af kalium til filtrater fra jorden gav også den beregnede forøgelse af analyseresultatet. At organisk stof ikke generer, er tidligere vist af *Meyers*, *Dyal* og *Borland* (1947).

De foretagne undersøgelser har vist, at analyserne ved den i det efterfølgende omtalte fremgangsmåde og med det anvendte flammespektrofotometer kan udføres med tilfredsstillende sikkerhed ved direkte anvendelse af ammoniumacetatfiltratet og kun een analyse af hver jordprøve. Derved er be-

stemmelsen af jordens kaliumtal forenklet meget, hvilket ved masseanalyse bidrager til større sikkerhed og specielt til hurtigere og billigere kaliumanalyser.

Tabel 1. Kaliumtal, calciumkoncentration og reaktionstal.
(Column 1—4 m. e. exchangeable potassium per 2500 g air-dry soil).

Jord	1	2	3	4	5	6
1	2,3	2,1	2,0	3,1	2,88	5,4
2	2,5	2,4	2,2	2,7	2,78	5,3
3 H	3,1	3,3	3,0	5,3	4,08	5,2
4	3,4	3,1	2,9	4,0	3,12	
5	3,5	3,4	3,2	4,1	2,80	4,6
6	3,7	3,5	3,4	4,4	2,76	5,9
7	4,7	4,3	4,3	5,0	2,96	6,3
8 H	5,3	5,1	4,8	5,1	3,54	5,2
9	5,3	5,0	5,2	6,2	3,84	6,5 x
10	6,3	6,0	6,2	6,8	2,94	5,7
11	6,5	6,2	6,1	7,3	4,04	6,2
12	7,1	7,0	7,0	7,2	3,04	5,7
13 H	7,5	8,8	8,4	9,8	7,40	7,1 x
14	8,0	7,6	7,3	8,8	3,24	5,7
15	8,0	8,0	7,7	7,7	3,08	5,3
16 H	8,5	8,0	9,4	8,3	6,36	5,1
17	9,3	8,9	9,0	11,4	3,20	5,5
18 H	11,3	11,1	11,9	12,2	3,92	4,8
19	12,3	11,5	12,3	12,9	4,28	7,0 x
20	13,3	13,1	13,6	14,5	2,76	5,1
21	14,5	13,5	13,5	13,9	4,10	6,9 x
22	14,6	14,5	15,2	15,0	4,22	6,5 x
23	16,9	16,8	17,1	17,0	3,24	5,4
24 H	17,5	18,8	19,3	17,5	6,22	5,7
25	19,0	18,6	19,0	19,0	3,22	5,9
26	22,0	22,0	22,2	19,0	3,40	6,3
27	22,3	22,5	24,5	24,0	3,56	6,3
28	25,0	25,4	28,1	27,0	4,36	7,1 x
29	29,0	27,5	30,0	29,0	4,16	6,7 x
30	32,8	33,2	35,7	33,0	3,44	6,3 x
31	37,5	37,9	40,3	40,0	2,00	5,1
32	41,3	41,6	45,3	44,0	3,56	5,7

Til 1, 2 og 3 er anvendt 1,0 n neutral ammoniumacetat, som tillige var 0,04 n calciumkloridopløsning. (For praktiske formål er calciumklorid ikke nødvendig).

- 1) 10 g jord rystet med 50 ml (100 til humusjord, H) opløsning.
- 2) 25 g jord rystet med 125 ml opløsning.

- 3) 25 g jord udvasket fuldstændig med 500 ml opløsning.
- 4) *Damsgaard-Sørensen's* metode.
- 5) n kalcium koncentration i filtratet fra 1 (multipliseret med 100).
- 6) Jordens Rt målt i 0,02 n CaCl_2 . Det er ca. 0,4 højere end ved måling i 1,0 n KCl. — x angiver, at der er CaCO_3 i jorden.

For 1, 2 and 3 1.0 N ammoniumacetate is used also being 0.04 N CaCl_2 solution. CaCl_2 is not necessary for practical purposes.

- 1) 10 g soil shaken with 50 cc (100 to humus soil, H) solution.
- 2) 25 g soil shaken with 125 cc solution.
- 3) 25 g soil thoroughly washed with 500 cc solution.
- 4) *Damsgaard-Sørensen's* method (used in Denmark) and precipitation as cobaltinitrate).
- 5) N calcium concentration in the filtrate from 1 (multiplied by 100).
- 6) pH of the soil measured in 0.02 N CaCl_2 (*Aslyng* 1950). This is about 0.4 higher than when measured in 1.0 N KCl. — x indicate that CaCO_3 is present in the soil.

I tabel 1 er anført kaliumtal for forskellige danske jorder. I kolonne 1 er efter størrelse anført resultaterne — opnået med den for rutine eller masseanalyse foretrukne metode. Til sammenligning hermed er anført analyseresultater — opnået på anden måde og med den anvendte og af *Damsgaard-Sørensen* foreslåede metode. For hvert tal er kun udført een analyse.

Analysetalene er gennemgående lidt mindre, når der er anvendt 25 g jord i stedet for 10 g. Årsagen hertil er ikke kendt. Muligvis forløber ekstraktionen lidt forskellig, selv om der er samme forhold mellem jord og vædske. Ved fuldstændig udvaskning synes de små kaliumtal at være lidt lave. Det skyldes i hovedsagen vanskeligheder ved måling af de meget små kaliumkoncentrationer og den større følsomhed, der ved disse målinger har været over for indflydelse af andre stoffer i filtratet, som det er nævnt under omtalen af standardopløsnin-
gerne.

I fig. 1 er nogle af resultaterne vist grafisk. Det ses, at indtil kaliumtal på godt 20 giver den foreslåede enkle metode med 10 g jord og 50 ml ammoniumacetat jordens totale indhold af ombytteligt kalium. Ved højere tal undervurderes indholdet

Kaliumtal efter
rystning af
10 g jord (1).
M.e. K/2500
g soil when
shaking 10 g
soil).

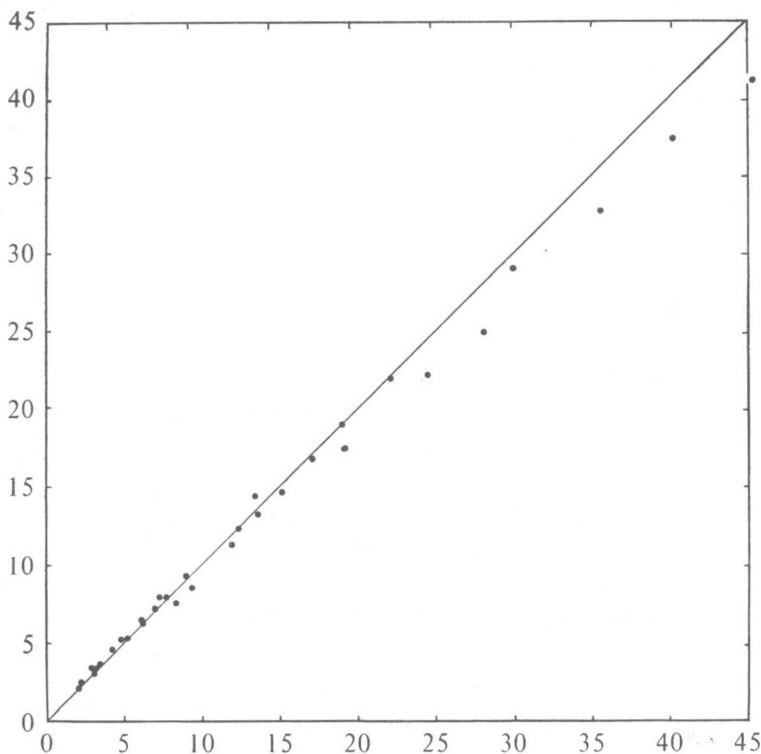


Fig. 1.

Kaliumtal efter
udvaskning (3).
(M. e. K/2500
g soil when
thoroughly
washed).

med indtil 10 pct. Det er dog for praktiske formål mindre væsentligt, da man ved så høje kaliumtal alligevel ikke gøder med kalium.

Når jorden har et kaliumtal på 12,5, svarer det til, at de 50 ml vædske indeholder så megen kalium, at koncentrationen heraf er 0,001 n eller kun en tusindedel af den koncentration af ammonium, der er i den anvendte vædske. Det kan bidrage til forståelsen af, at så godt som hele indholdet af ombytteligt kalium ved den foreslåede behandling kan frigøres fra jorder, der ikke har et meget højt kaliumtal.

I fig. 2 er der sammenlignet med den hidtil benyttede analysemetode. Om end der er nogen afvigelse, så er der dog som helhed god overensstemmelse mellem resultaterne efter de to metoder. Den foreslåede fremgangsmåde giver således tal af samme størrelse som den hidtil anvendte metode.

En del af afvigelserne skyldes netop den omstændighed, at *Damsgaard-Sørensens* metode er omstændelig og derfor behæftet med ret stor usikkerhed. Et forhold, der bl. a. fremgår af assistent, landbrugskand. *Aage Henriksens* (1952) opgørelse over analyseresultaternes sikkerhed. Vanskelighederne er særlig store, når kaliumkoncentrationen i filtraterne er små. Det har sikkert bidraget til, at de små kaliumtal efter *Damsgaard-Sørensens* metode er lidt højere end efter de andre her undersøgte metoder.

I tabel 2 er anført to analysetal for nogle jorder. I det ene tilfælde er der til jorden sat så megen kalium, som svarer til kaliumtal 5.

Tabel 2. Kaliumtal uden og efter tilsætning af kalium svarende til T_K 5,0.

(Increase in m. e. potassium per 2500 g soil when potassium corresponding to 5 m. e. was added to the soil.)

Jord	uden K	med K	Difference
2	2,5	7,3	4,8
7	4,7	9,4	4,7
8 H	5,3	10,1	4,8
10	6,3	11,8	5,5
17	9,3	13,8	4,5
18 H	11,3	16,6	5,3
27	22,3	27,5	5,2

I andre forsøgsrækker er undersøgt, om tilsætning af kalk (fint CaCO_3 pulver) eller undladelse af at tilsætte kalciumklorid til ekstraktionsvædsken influerede på resultatet af kaliumanalysen. Det var ikke tilfældet.

For vejledning vedrørende kaliumgødsning skulle man således med betydelig fordel kunne udføre bestemmelse af jordens kaliumtal ved anvendelse af flammespektrofotometre.

Kaliumtal efter
rystning af
10 g jord (1).
(M.e. K/2500
g soil when
shaking 10 g
soil).

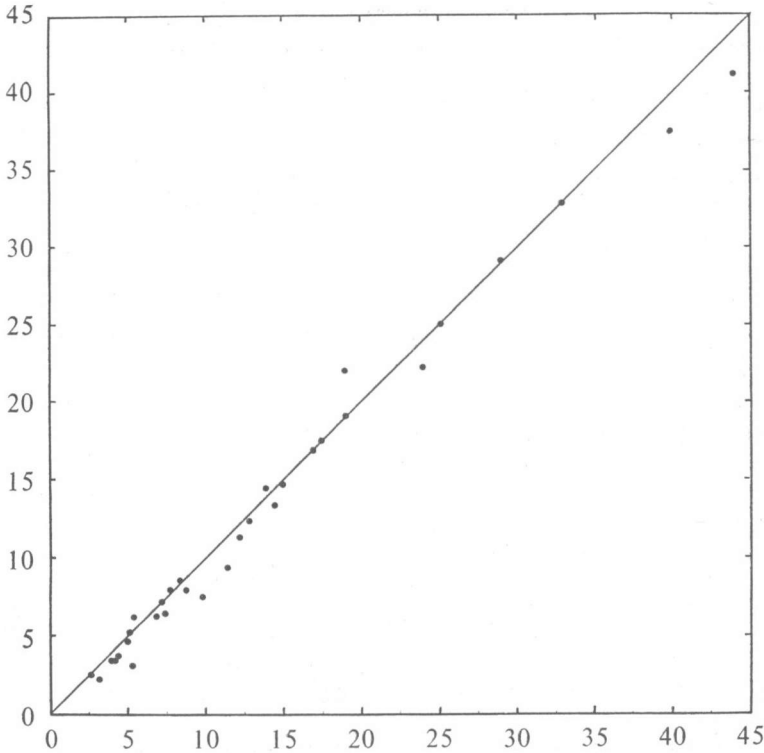


Fig. 2.

Kaliumtal efter
Damsgaard-
Sørensen's
metode (4).
(M.e. K/2500
g soil).

Analysen udføres ved at behandle 10 g tør og sigtet jord i en kolbe eller flaske med 50 ml (100 ml til mosejord) neutral 1,0 n ammoniumacetat, ryste op med hånden 4—5 gange i løbet af nogle timer i eller i forbindelse med henstand natten over. Derefter filtrering på almindelige koniske tragte. Det første af filtratet kasseres.

Kalium bestemmes derefter ved direkte anvendelse af en lille del af filtratet. Ud fra det tal, der aflæses på flammespektrofotometret findes jordens kaliumtal direkte på en standardkurve (eller af en tabel) baseret på målinger af og indstilling på standardopløsninger med kendt kaliumindhold.

Under analysens udførelse må opløsningerne ikke henstå i åbne beholdere. Koncentrationen kan da ændres grundet fordampning af vand.

Indstilling af flammespektrofotometret.

Efter afprøvning af forskellige mulige indstillinger valgtes følgende som velegnet under de givne forhold og ved anvendelse af kaliumklorid og kalciumklorid i 1,0 n neutral ammoniumacetat som standardopløsninger:

Maximumkoncentration (= 100)	0,0015 n K	0,0004 n K	0,08 n Ca
Bølgelængde m_{μ}	768	768	554
Fotocelle	rød	rød	blå
Stilling	0,1	0,1	0,1
Følsomhed	$1/5$ af maximal følsomhed		
Fotocelle modstand, megohm	2000	2000	2000
Iltryk, kg/cm ²	1,0	1,0	1,0
Acetylentryk, kg/cm ²	0,3	0,3	0,3
Spalteåbning, mm	0,13	0,32	0,08
Blind aflæsning	1,9	7,6	2,0

De anvendte luftarter forstøver samtidig vædsken i flammen. Det er vigtigt, men også muligt at holde trykket konstant ved hjælp af reduktionsventilerne på stålflaskerne og på selve flammefotometret. Det er ligeledes vigtigt at holde akkumulatorerne i god stand, så indstillingen af apparatet er stabil.

Standardkurve kunne anvendes, idet standardopløsningerne i reglen gav samme kurve fra dag til dag. Der er dog altid kontrolleret før og efter måling af ubekendte og ved lange serier også ind imellem.

Der var kun ringe tendens til vanskeligheder med brænderen eller forstøvningen. Indtraf uregelmæssigheder, var de lette at iagttage og rette.

I litteraturen er det ofte anført, at der kan være betydelige vanskeligheder. I reglen er der da anvendt andre eller tidligere modeller af flammespektrofotometre. *Eggertsen & Wyld & Lykken* (1952) har specielt omtalt betydningen af måden, hvorpå vædsken forstøves.

Standardopløsninger.

Ved den foreslåede fremgangsmåde, hvor 10 g jord rystes med 50 ml (100 ml til humusjord) 1,0 n neutral ammoniumacetat, er anvendt standardopløsninger, som var 1,0 n ammoniumacetat og 0,04 n kalciumklorid og med forskellig kaliumkoncentration, men hvor

Aflæsning.
(Reading).

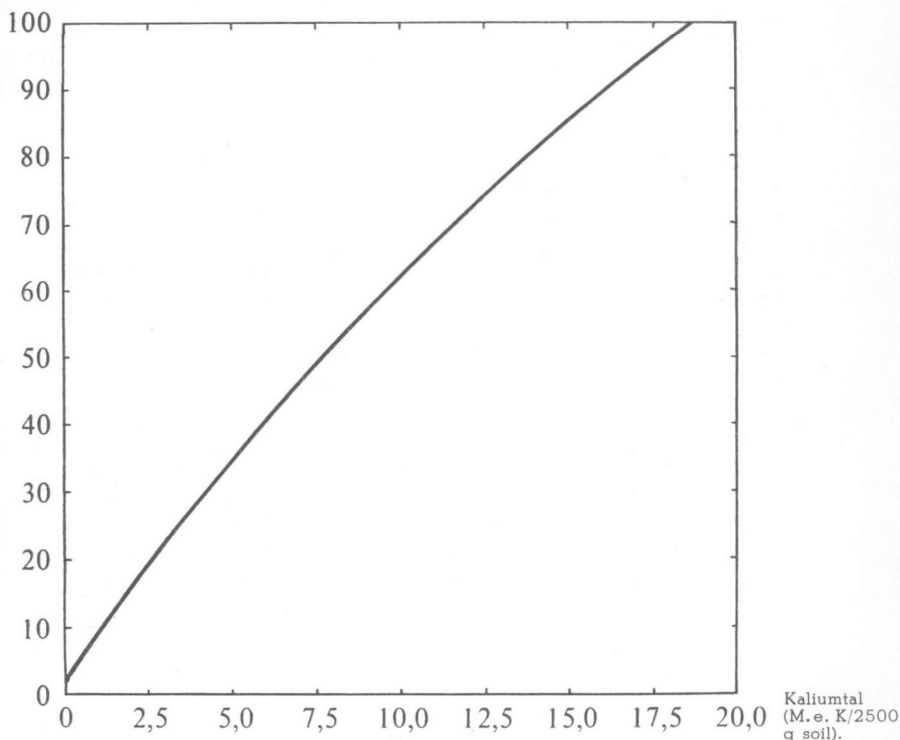


Fig. 3.

Standardkurve. Kaliumtal, når 10 g jord rystes i 50 ml opløsning og 0,0015 n K = 100.

(Standard curve. M. e. K/2500 g soil when 10 g of soil are shaken in 50 cc of solution and 0.0015 N K = 100).

0,0015 n var maximum. Med 10 g jord og 50 ml vædske svarer største kaliumkoncentration til et kaliumtal på 18,75 (fig. 3). Kun når kaliumtallet var større, er filtratet fortyndet inden målingen.

Opløsninger med kendt kaliumkoncentration, men uden indhold af kalciumklorid, gav, når der var indstillet efter ovennævnte standardopløsninger, ca. 2 pct. for lave analyseresultater. Med en kalciumkloridkoncentration på 0,02 n var der ingen afvigelser, og en koncentration på 0,08 n gav 4—8 pct. for høje kaliumanalyser.

Ved alle de udførte analyser af jordprøver var den anvendte 1,0 n ammoniumacetat-opløsning tillige 0,02 n med hensyn til kalciumklorid. For praktiske formål er det i henhold til det anførte ikke

nødvendigt med kalciumklorid i ekstraktionsvædsken. Af tabel 1 fremgår, at kalciumkoncentrationen i filtraterne i de fleste tilfælde er mellem 0,02 og 0,04 n. Uden kalciumtilsætning er den for de fleste jorder lavere. Humusjorderne giver en stor kalciumkoncentration. Det er grunden til, at der til dem foreslås 100 ml ekstraktionsvædske.

Ved fuldstændig udvaskning af jorden for ombytteligt kalium er anvendt samme opløsning som ved rystning. Grundet det store vædskerumfang og de deraf følgende lave kaliumkoncentrationer i filtraterne var højeste kaliumkoncentration i standardopløsningerne 0,0004 n, og kalciumkloridkoncentrationen var reduceret til 0,02 n. Med spektrofotometret indstillet herpå gav kendte opløsninger uden kalciumklorid 7—10 pct. for lave kalianalyser, medens en kalciumkloridkoncentration på 0,04 n gav 3—4 pct. for høje analysetal. En given kalciumkoncentration influerer således mere, når der indstilles på svage kalium-standardopløsninger. Samtidig er analysen også mere følsom over for andre stoffer og for eventuelle uregelmæssigheder ved dens gennemførelse.

Ved kalciumanalyserne er anvendt en standardkurve, baseret på 1,0 n ammoniumacetat og med 0,08 n kalciumklorid som maximum.

Bergh (1952), Ryssing (1952) og andre forskere har, for at opnå, at standard og ubekendte opløsninger har de samme fysiske egenskaber, anvendt internal-standardmetoden. Det er ikke fundet påkrævet ved de her omtalte undersøgelser.

Summary.

The Beckman flame spectrophotometer model DU 9200 has been found suitable for a direct determination of potassium in 1.0 N ammonium acetate extracts of soils.

10 g of soil was shaken at intervals 4—5 times in 50 cc N neutral NH_4Ac for a few hours (or overnight). Discarding the first few cc of the filtrate and determining the potassium concentration directly from the filtrate gave the total exchangeable potassium, when less than about 0.9 m e per 100 g of soil. When higher the result was up to 10 per cent too low in which case application of potassium fertilizers is not recommended.

A standard curve based on standard solutions of 1.0 N NH_4Ac and 0.04 N CaCl_2 and with a maximum KCl concentration of 0.0015 N was used.

The Ca concentration of the filtrate from soils was generally lower but this had practically no influence on the result. Humus soils gave a higher Ca concentration which resulted in a slight increase in the potassium determination. Therefore 100 cc NH_4Ac is recommended for 10 g of organic soils.

Organic matter and other elements in the filtrates were of no importance.

Litteratur.

- Aslyng, H. C.* 1950. The lime and phosphoric acid potentials of soils, their determination and practical application. Diss. London 1950, 178 pp.
- Bergh, H.* 1952. Determination of macro- and micronutrients in soil and plant material involving use of a photoelectric flame spectrograph and a photoelectric colorimeter. Oslo, 1952, 57 pp.
- Damsgaard-Sørensen, P.* 1941. Kationombytning i jorden. Bidrag til kationombytningens almindelige teori og dens anvendelse ved bestemmelse af de ombyttelige kaliumioner i jord. Diss. Tidsskr. f. Planteavl 46, 1—150.
- Eggertsen, T. & Wyld, G. & Lykken L.* 1951. Control of interferences caused by acids and salts in the flame photometric determination of sodium and potassium. Symposium on flame photometry. Philadelphia 1952, 52—65 (ASTM Public. 116).
- Henriksen, Aage,* 1952. Undersøgelser over analysenøjagtigheden ved bestemmelsen af reaktionstal (Rt), fosforsyretiltal (Ft) og kaliumtal (T_K). Tidsskr. f. Planteavl 55, 337—345.
- Meyers, A. T. & Dyal, R. S. & Borland, J. W.* 1947. The flame photometer in soil and plant analysis. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 12, 127—130.
- Ryssing, E.* 1952. Studier over den flammefotometriske metodes fejlkilder og anvendelighed til bestemmelse af kalium og natrium i blod og urin. (Engl. summary). Diss. København 1952. 240 pp.