

**A dead-stop végpontjelzéses  
nátriumhipobromitos titrálás alkalmazása  
növényi anyagok és műtrágyák  
nitrogén tartalmának meghatározására**

FÜLEKY GYÖRGY

*MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest*

A mezőgazdasági kutatásban szükséges nagyszámú növény-, talaj- és műtrágya elemzés megköveteli a sorozat vizsgálati módszerek egyszerűsítését. Ezt szolgálta a CAP [3] által bevezetett dead-stop ammónium-nitrogén meghatározás is, amikor a növény, talaj és műtrágya minta cc. kénsav + perklórsav-as roncsolása, illetve vizes oldása után az oldat ammónium-nitrogén tartalmát a fáradságos és hosszadalmas vízgőzdesztilláció helyett dead-stop titrálással határozta meg. Az alábbiakban e módszer továbbfejlesztése során elért eredményeket foglalom össze.

A dead-stop titrálás az amperometrius titrálásokhoz tartozik, amikor is állandó kis feszültséget kapcsolunk a vizsgálandó oldatba merülő kettős platina elektródra és mérjük az áram intenzitás változását [4, 5]. Az elektródok a titrálás kezdete előtt polarizált állapotban vannak, közöttük számottevő áram nem folyik, a titrálási reakció lefolyása során az egyik, majd a végpontnál mindkét elektród depolarizálódik és ekkor az áram hirtelen megindul. A végpontot az áram intenzitásának ugrásszerű megnövekedése jelzi.

Az ammónium-nitrogén meghatározása a következő reakción alapul:  

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3 \text{NaOBr} + 2 \text{NaOH} = \text{N}_2 + 3 \text{NaBr} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$$
 A reakció nem pillanatszerű, teljes végbemeneteléhez nátriumhipobromit feleslegre van szükség, dead-stop titrálással azonban közvetlenül is meg lehet titrálni a teljes ammónium mennyiséget [8]. A reakciót nagymértékben befolyásolja a közeg pH értéke. A nitrogén veszteségek minimálissá tételéhez legmegfelelőbb a  $8,2 \pm 0,2$  pH [1, 8, 9]. Alacsonyabb pH értékeknél nitrogén oxidok keletkeznek, magasabb pH értékeknél ammónia veszteség léphet fel [1]. A fenti pH-t 0,2 mólos  $\text{KHCO}_3$  oldatban biztosítjuk úgy, hogy 1 g  $\text{KHCO}_3$ -ot oldunk 50 ml titrálendő oldatban.

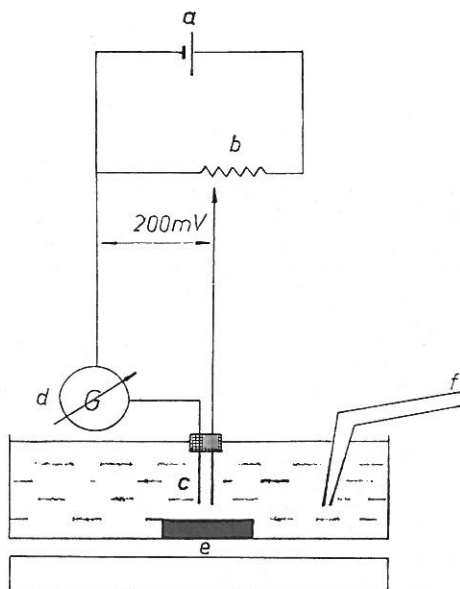
A nátriumhipobromit titerét naponta ellenőrizni kell, ezt ismert titerű ammóniumsulfát oldattal végezzük. [8, 12]. Általában kénsav oldatban mérünk, ezért a standardot is a megfelelő kénsavtartalomra állítjuk be, így elkerülhetjük az ebből adódó pontatlanságokat. A CAP módszerében előírt káliumbromid adagolása — tekintve, hogy bromid a titrálás folyamán úgyszólván létrejön — nem indokolt, és a módszer pontosságának csökkenése nélkül elhagyható.

### Kísérleti rész

Az előkísérleteink után összeállított mérőberendezés kapcsolási vázlata az 1. ábrán látható.

A mérőberendezés összeállításánál az alábbi eszközöket használtuk fel:

- a) 1,5 V-os szárazelem
- b) feszültségosztó
- c) kettős platina elektród
- d) tükrös galvanométer, érzékenysége:  $10^{-9}$  A/mm
- e) mágneses keverő
- f) Metrohm „Dosimat” motorbűretta



1. ábra  
A mérőberendezés kapcsolási vázlata

#### 1. Növényi anyagok vizsgálata

Vizsgálataink során a különböző növényi anyagokat (lucerna, búza szem, búza pelyva, kukorica szem, kukorica szár és kukorica csutka) SARKADI et al. [10] szerint kénsav és hidrogénperoxid keverékével elroncsoltuk, majd a roncsolatok ammónium-nitrogén tartalmát az alábbi két módszerrel határoztuk meg:

A) a javasolt módszerrel,

B) vízgőzdesztilláció után az ammóniát bórsavban felfogva és  $n/70$  kénsavval brómkrezolöld + metilvörös keverékindikátor jelenlétében titrálva.

Összehasonlító vizsgálatainkban minden minta roncsolatából két-két párhuzamos meghatározást végeztünk. Az 1. táblázatban közölt eredményekből kitűnik, hogy csak a kukorica csutka és lucerna esetében van a két módszer között szignifikáns különbség. Úgy tűnik, hogy az 1%-nál kisebb nitrogén

1. táblázat  
Növényi anyagok összehasonlító vizsgálata

(1) Minta megnevezése	(2) Minták száma	N%		$\bar{x}_A - \bar{x}_B$	s% <sub>A</sub>	s% <sub>B</sub>	F = $\frac{s_A^2}{s_B^2}$
		$\bar{x}_A$	$\bar{x}_B$				
a) Kukorica csutka	5	0,34	0,32	0,02*	2,1	1,4	2,5
b) Kukorica szár	4	0,69	0,68	0,01	0,7	0,7	1,0
c) Búza pelyva	5	0,72	0,71	0,01	0,6	0,6	1,0
d) Kukorica szem	4	1,32	1,32	0,00	0,4	0,4	1,0
e) Búza szem	6	1,80	1,81	-0,01	0,3	0,0	—
f) Lucerna	3	2,57	2,62	-0,05*	0,2	0,4	5,7*

\* : P = 5%-os szinten szignifikáns különbség

A : Javasolt módszer

B : Vízgőzdesztillációs módszer

tartalmú növényi anyagoknál a javasolt módszer valamivel nagyobb, az 1–1,5%-nál nagyobb nitrogén tartalmúaknál pedig kisebb eredményt ad mint a vízgőzdesztillációs módszer. Tekintve, hogy a különbségek gyakorlatilag elhanyagolhatók, nem vizsgáltuk tovább, hogy e lényegtelen torzítások miből adódnak. A javasolt módszer előnye, hogy kevesebb műveletre van szükség, mint a vízgőzdesztillálásnál és így kényelmesebb és gyorsabb rutinvizsgálatok céljára.

## 2. Műtrágyák vizsgálata

Nitrogén műtrágyák ammónium-nitrogén tartalmának meghatározására Cap a dead-stop végpontjelzéses nátriumhipobromitos titrálást alkalmazta, de nem közölt adatokat a műtrágyák nitrát tartalmának ilyen úton történő meghatározására. Ennek megoldására olyan nitrát redukálószerre volt szükség, amely savas közegben redukál és feloldódott ionjai nem zavarják a titrálási reakciót. Ezeket figyelembe véve és miután más redukálószer is kipróbáltunk (H-redukált vas), a Raney-Nickel katalizátort találtuk megfelelőnek [2, 6, 12]. Az összehasonlító vizsgálatokat négy db 35%-os ammónium-nitrát, négy db 25%-os pétisó, és négy db 15%-os kalciumnitrát műtrágyával végeztük. Három módszert hasonlítottunk össze: A) a szabvány Devardás módszert [11] — a méréseket az OMMI Növényvédőszer és Műtrágyaminősítő Laboratóriuma végezte, melyért ezúton mondunk köszönetet — B) a ferroszulfátos módszert BARTHA szerint [11] és C) a javasolt módszert.

Az eredményeket a 2. táblázat tartalmazza. A táblázatban feltüntetett adatok — a B és C módszer esetében — két bemérés, két-két párhuzamos meghatározásának átlagai. Az adatokból kitűnik, hogy a javasolt módszerrel nyert vizsgálati eredmények a másik két módszer eredményei között vannak. A táblázatban feltüntetett SzD értékek a B-C módszer különbségeire vonatkoznak. A 3. táblázat a fenti összehasonlító vizsgálat varianciaanalízisét tartalmazza, ebből látható, hogy a két összehasonlított módszer CV-je majdnem megegyezik és a két módszer között nincs szignifikáns különbség.

Összehasonlítottuk ezenkívül a karbamid és ammóniumsulfát műtrágyák vizsgálatára javasolt módszert is a vízgőzdesztillációval. A két módszerrel kapott eredmények 1 relatív %-on belül megegyeztek.

## 3. Talajok vizsgálata

Talajok kénsavas-hidrogénperoxidos roncsolatából vizsgáltuk a nitrogén meghatározás lehetőségét. Bár a módszerrel a meghatározást el lehet végezni, de talajok esetében a végpontjelzés bizonytalan, így jelenlegi formájában nem ajánljuk.

2. táblázat  
Nitrat tartalmú műtrágyák összehasonlító vizsgálata

(1) Műtrágya megnevezése	(2) Jele	(3) N%			A—B	A—C	B—C
		A	B	C			
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	a	14,4	14,6	14,6	-0,2	-0,2	±0,0
	b	14,4	14,9	14,7	-0,5	-0,3	0,2
	c	14,6	14,4	14,4	0,2	0,2	±0,0
	d	14,3	14,8	14,5	-0,5	-0,2	0,3
	átlag	14,42	14,68	14,55	-0,26	-0,13	0,13
Pétisó	e	25,1	25,2	25,2	-0,1	-0,1	±0,0
	f	25,0	25,2	25,2	-0,2	-0,2	±0,0
	g	25,0	25,2	25,0	-0,2	±0,0	0,2
	h	24,9	25,4	25,0	-0,5	-0,1	0,4
	átlag	25,00	25,25	25,10	-0,25	-0,10	0,15
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	i	34,7	35,0	34,9	-0,3	-0,2	0,1
	j	34,6	34,8	34,8	-0,2	-0,2	±0,0
	k	34,6	34,3	34,2	0,3	0,4	0,1
	l	34,5	34,4	34,3	0,1	0,2	0,1
	átlag	34,60	34,62	34,55	-0,02	0,05	0,07
összes átlag		24,68	24,85	24,73	-0,17	-0,05	0,12

SzD<sub>5</sub>% a B—C különbségekre, azonos minta esetén : 0,61

SzD<sub>5</sub>% a B—C különbségekre, az azonos műtrágyafajták átlagában : 0,26

SzD<sub>5</sub>% a B—C különbségekre, az összes minták átlagában : 0,15

A : Devardás módszer, szabvány szerint

B : Ferroszulfátos módszer, Bartha szerint

C : Javasolt módszer

## Javasolt módszer

## 1. Reagensok:

a) NaOBr mérőoldat: kb. 1 mg N/ml valamint 0,1 mg N/ml-nek megfelelő

b) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> standard: 1 mg N/ml valamint 0,1 mg N/ml

c) Metilnarancs indikátor

d) 5 n NaOH

e) p.a. KHCO<sub>3</sub>

f) Raney-Nickel katalizátor (50% Ni, 50% Al) Merck

g) 20 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

h) 4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Reagensok készítése:

a) Nátriumhipobromit mérőoldat: 300 ml-es Erlenmayer lombikba 4 g NaOH-ot mérünk, kb. 200 ml desztillált vízben feloldjuk. A lehűtött oldathoz óvatosan, fülke alatt 1 ml brómot öntünk. A lombik rázogatásával a brómot feloldjuk. Az így elkészített oldatot 1000 ml-es mérőlombikba öntjük és desztillált vízzel jelig töltjük. Sötét üvegben tároljuk. Az oldat kb. 0,1 mg N/ml felel meg. Az 1 mg N/ml-nek megfelelő nátriumhipobromit oldatot hasonló módon készítjük mint az előzőt, csak itt az oldat 1000 ml-ében 20 g NaOH-t és 10 ml brómot oldunk.

3. táblázat

Nitrát tartalmú műtrágyák összehasonlító vizsgálatának varianciaanalízise

(1) Tényező	ΣQ	FG	MQ	F
a) B módszerre				
Összes	3189,82	47		
Forma	3185,51	2		
Minták között	2,08	9	0,232	1,61
Bemérések között	1,73	12	0,144	6,86***
Parallelek között	0,50	24	0,021	
CV = 0,5 8%				
b) C módszerre				
Összes	3211,08	47		
Forma	3207,23	2		
Minták között	1,67	9	0,186	1,43
Bemérések között	1,56	12	0,130	5,00***
Parallelek között	0,62	24	0,026	
CV = 0,6 5%				
c) A két módszerre				
1. Összes	6401,17	95		
2. Forma	6392,71	2		
3. Módszer	0,27	1	0,270	2,33
4. Módszer × Forma	0,04	2	0,020	0,38
5. Minták között	3,28	9	0,364	2,30*
6. Módszer × Minta	0,47	9	0,052	0,45
7. Bemérések között	1,90	12	0,158	6,87***
8. Módszer × Bemérés	1,39	12	0,116	5,04***
9. Parallelek között	1,12	48	0,023	

\* : P = 10%-os szinten szignifikáns különbség  
 \*\*\* : P = 0,1%-os szinten szignifikáns különbség

b) Ammoniumsulfát törzsoldat: Először a töményebb törzsoldatot készítjük el. 4,7196 g 105 C°-on 2 órát szárított p.a. ammóniumsulfátot 1000 ml-es mérőlombikba mérünk, desztillált vízben feloldjuk, majd jelig töltjük. Az oldat így 1 mg N/ml-t tartalmaz. Ebből az oldatból 100 ml-t 1000 ml-es mérőlombikba pipettázunk, 110 ml cc. kénsavval 4 n kénsav koncentrációra állítjuk be, majd desztillált vízzel jelig töltjük. Az oldat 0,1 mg N/ml-t tartalmaz.

c) Metilnarancs indikátor: 50 g elporított indikátort 30 ml 0,02 n NaOH-ban oldunk, a kapott oldatot 200 ml-es mérőlombikba öntjük és desztillált vízzel jelig töltjük.

2. *Növényi roncsolatok* nitrogéntartalmának meghatározására a várható nitrogéntartalomtól függően 5 - 10 ml mintegy 4 n kénsavtartalmú roncsolatot (0,5 - 1,5 mgN) pipettázunk 100 ml-es főzőpohárba, desztillált vízzel kb. 50 ml-re hígítjuk és 3 csepp metilnarancs indikátort teszünk bele. Mágneses keverés közben 5 n NaOH-dal kezdődő sárga színig semlegesítjük, majd kb. 1 g KHCO<sub>3</sub>-ot oldunk fel benne. Feloldódása után az oldat titrálható. A titrálást a 0,1 mg/ml N-nek megfelelő nátriumhipobromittal véghezvük. (Minden méréshez vakpróbát is kell készíteni, valamint faktorozás céljára standardot és 4 n kénsavat is titrálunk - az utóbbi eredményét a standard fogyásából kell levonni -.)

3. *Nitrát tartalmú műtrágyák* nitrogén tartalmának meghatározására 7,00 g nitrát tartalmú műtrágyát 1000 ml-es mérőlombikba mérünk, rázogatással feloldjuk, majd desztillált vízzel jelig töltjük. 10 ml-t 100 ml-es mérőlombikba pipettázunk, amelybe előzőleg 0,6 g Raney-Nickel katalizátort mértünk. 10 ml 20 n kénsavat hozzáöntünk és fülke alatt egy órát állni hagyjuk. Ezután desztillált vízzel jelig töltjük, összerázzuk és rögtön szűrjük. A szűrletből 10 ml-t pipettázunk egy 100 ml-es főzőpohárba. A továbbiakban a növényi anyagoknál leírtak szerint járunk el.

4. *Karbamid műtrágyából* 5,00 g-ot 250 ml-es Kjeldahl lombikba mérünk, 20 ml desztillált vízzel bemossuk, majd 20 ml cc. kénsavat adunk hozzá. A roncsolás befejezése után 1000 ml-re hígítjuk, ebből a titráláshoz 5 ml-t veszünk ki, 50 ml-re hígítjuk. A továbbiakban a növényi anyagoknál leírtak szerint járunk el, a különbség csupán az,

hogy: az 1 mg N/ml-nek megfelelő nátriumhipobromittal titrálunk és az 1 mg N/ml-es ammoniumsulfát standardra faktorozunk.

5. *Ammóniumsulfát mútrágyából* 7,00 g-ot 1000 ml-es mérőlombikba mérünk, desztillált vízben feloldjuk, majd jelig töltjük. A titráláshoz 10 ml-t veszünk ki. A továbbiakban a karbamid mútrágyánál leírtak szerint járunk el.

### Összefoglalás

A dead-stop végpontjelzéses nátriumhipobromitos ammóniumnitrogén meghatározási módszert próbáltuk ki. Növényi anyagok és mútrágyák ammónium-nitrogén tartalmának meghatározására a módszer megfelelő, talajoknál a bizonytalan végpontjelzés miatt jelenlegi formájában nem ajánljuk. Alkalmasságát a módszer a nitrát tartalmú mútrágyák nitrogén tartalmának meghatározására is Raney-Nickel katalizátor alkalmazásával. Megvizsgáltuk a módszer hibaszórását (reprodukálhatóságát). A CV növényeknél 2%, mútrágyák esetében 1% alatt volt.

### Irodalom

- [1] ARCAND, G. M. & SWIFT, E. H.: Coulometric titration of ammonia with hypobromite. *Anal. Chem.* **28**. 440–443. 1956.
- [2] BRABSON, I. A. & BURCH, W. G.: Reduction of nitrates in acid medium with Raney-catalyst powders. *J. Ass. off. agric. Chem.* **47**. 1035–1040. 1964.
- [3] CAP, M. L. & LEONCSIK, O. A.: Opredelenije ammonijnogo azota v agrohimičeszkij ob'ektaľ metodom biamperometričeszkogo titrovanija bez otgonki ammiaka po K'eľ'dalju. *Agrohimija*, (11). 114–129. 1968.
- [4] CSÁNYI, L. FARSANG, GY. & SZAKÁCS, O.: Műszeres analízis. Tankönyvkiadó. Budapest. 1969.
- [5] CSÁNYI, L. Ö. & SZEMES, E.: A dead-stop titrálásról. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **59**. 366–376. 1953.
- [6] DAVIS, H. A. & URBAN, W. E.: Determination of total nitrogen in fertilizers. *J. Ass. off. agric. Chem.* **48**. 401–406. 1965.
- [7] KISS, A. S.: Nitrogénipari elemzések. Műszaki Kiadó. Budapest. 1964.
- [8] KOLTHOFF, I. M. STRICKS, W. & MORREN, L.: Amperometric titration of traces of ammonia with hypobromite at the rotated platinum wire electrode. Application to the determination of nitrogen in organic compounds. *Analyst.* **78**. 405–414. 1953.
- [9] LAITINEN, H. A. & WOERNER, D. E.: Amperometric titrations with hypochlorite in the presence of bromide. *Anal. Chem.* **27**. 215–217. 1955.
- [10] SARKADI, J. et al.: Szervestrágyák „összes”-nitrogén, foszfor és kálium tartalmának gyors meghatározási módszerei. *Agrokémia és Talajtan.* **4**. 71–80. 1955.
- [11] Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. 288–294. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest. 1962.
- [12] WILSON, H. N.: The determination of nitrogen. Joint symposium on fertilizer analysis. *Proc. Fertilizer Society.* No. **62**. 49–82. 1960.

*Érkezett: 1970. október 30.*

### Adoption of Sodium-hypo-bromite Titration with Dead-stop Indication for the Determination of the Nitrogen Content of Plants and Fertilizers

G. FÜLEKY

Research Institute of Soil Science and Agricultural Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

#### Summary

The sodium-hypo-bromite titration with dead-stop indication for the determination of ammonium-nitrogen content has been tested. The method is suitable for the determination of the ammonium-nitrogen content of plants, whereas it cannot be recom-

mended to be used in its present form for soils because of the uncertain indication of dead-stop. The determination of the nitrogen content of nitrate-containing fertilizers has also been accomplished using Raney Nickel catalyzer. The reproducibility of the method has also been examined. In the case of plants CV was below 2%, in the case of fertilizers it was below 1%.

Figure 1. Schematic diagram of measurement unit. a) Dry battery 1.5 volt. b) Voltage distributor. c) Duplex platinum electrode. d) Mirror galvanometer, sensitivity:  $10^{-9}$  A/mm. e) Magnetic stirrer. f) Metrohm „Dosimat” motorburet.

Table 1. Comparative examination of plant materials: 1) Name of samples. 2) Number of samples. a) Corn-cob. b) Corn-stalk. c) Wheat chaff. d) Corn grain. e) Wheat grain. f) Alfalfa.

$\bar{X}$ : The average of the measuring data of the samples; (two parallel measurings).

\* : P = Significance at the 5% level.

A: Method recommended.

B: Steam-distillation method.

Table 2. Comparative examination of nitrate-containing fertilizers. (1) Name of the fertilizer. (2) Sign of the fertilizer. (3) Results indicated are the averages of two parallel measurings.

A: Standard method using Devarda alloy.

B: FeSO<sub>4</sub> method, according to Bartha.

C: Method recommended.

L.S.D. at 5% level for differences between B and C: 0.61

L.S.D. at 5% level for differences between B and C in the average of similar sorts of fertilizer: 0.26

L.S.D. at 5% level for differences between B and C in the average of all the samples: 0.15.

Table 3. Variance analyses of the comparative examination of nitrate containing fertilizers. (1) Factor. a) for B method, b) for C method, c) for the two methods. 1. Total. 2. Form. 3. Method. 4. Method x Form. 5. Between samples. 6. Method x Sample. 7. Between weighs. 8. Method x Weigh. 9. Between parallels.

\* : P = Significance at the 10% level \*\*\* : P = Significance at the 0.1% level.

## Anwendung der Na-Hypobromit-Titration mit dead-stop Endpunktindikation bei Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Pflanzen und Mineraldüngern

GY. FÜLEKY

Forschungsinstitut für Bodenkunde und Agrikulturchemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

### Zusammenfassung

Zur Bestimmung des NH<sub>4</sub>-N-s wurde die Na-Hypobromit-Titration mit dead-stop Endpunktindikation untersucht. Das Verfahren erwies sich bei der Bestimmung des NH<sub>4</sub>-N-s in Pflanzen und Mineraldüngern als geeignet, jedoch wird es zur Bestimmung des NH<sub>4</sub>-N-s in Bodenproben, wegen der Unsicherheit der Endpunktindikation nicht empfohlen. Auch die Bestimmung des NO<sub>3</sub>-N-s von Mineraldüngerproben mit vorhergehender Reduktion mittels Raney-Nickel Katalisator wurde gelöst. Die Streuung der Methode (Reproduzierbarkeit) wurde auch bestimmt, bei Pflanzenproben ergab sich ein CV-Wert von 2%, bei Mineraldüngern einer von 1%.

Abb. 1. Schema der Messeinrichtung a) Trockenbatterie 1,5 V b) Spannungsteiler, c) Platindoppелеlektrode, d) Spiegelgalvanometer, Empfindlichkeit:  $10^{-9}$  A/mm, e) Magnetriührer, f) automatische Bürette vom Typ „Dosimat” (Metrohm).

Tab. 1. Vergleichsuntersuchungen mit Pflanzenproben. 1) Benennung 2) Nummer der Proben a) Maisspindel, b) Maisstengel, c) Weizenspreu, d) Maiskorn, e) Weizenkorn, f) Luzerne.

X: Durchschnittswert der Messergebnisse der Proben; bei jeder Probe wurden zwei parallele Bestimmungen durchgeführt.

x: Grenzdifferenzen bei P = 5%

A: Vorgeschlagene Methode

B: Bestimmung durch Wasserdampfdestillation

Tab. 2. Vergleichsuntersuchung von NO<sub>3</sub>-haltigen Mineraldüngern. (1) Mineral-

dünger, (2) Zeichen der Probe, (3) die angegebenen Werte sind die Durchschnittswerte von je zwei parallelen Bestimmungen

A: Bestimmung mit Devarda-Legierung, nach der Norm

B: Bestimmung mit Ferrosulfat nach Bartha

C: Vorgeschlagene Bestimmung

$GD_5\%$  = 0,61 für die Differenzen B-C, bei derselben Probe

$GD_5\%$  = 0,26 für die Differenzen B-C bei den einzelnen Mineraldüngerarten

$GD_5\%$  = 0,15 für die Differenzen B-C bei sämtlichen Proben

Tabl. 3. Varianzanalyse der Vergleichsuntersuchungen von  $NO_3$ -haltigen Mineraldüngern. (1) Faktor. a) für die Methode B, b) für die Methode C, c) für beide Methoden. 1. Insgesamt. 2. Form. 3. Methode. 4. Methode x Form. 5. unter den Proben, 6. Methode x Probe. 7. unter den Einwaagen, 8. Methode x Einwaage. 9. unter den Parallelen.

\* Grenzdifferenz bei  $P = 10\%$  \*\*\* Grenzdifferenz bei  $P = 0,1\%$

### Определение содержания азота в растениях и минеральных удобрениях титрованием гипобромитом натрия, устанавливая конец титрования по „dead-stop“

Д-р. ФЮЛЕКИ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Академии Наук Венгрии, Будапешт

#### Резюме

Была проведена попытка использовать метод титрования гипобромитом натрия, устанавливая конец титрования по «dead-stop» для определения аммонийного азота. Этот метод пригоден для определения содержания аммонийного азота в растительном материале и минеральных удобрений, но для почв, из-за неуверенности в установлении конца титрования, этот метод в настоящей его форме рекомендовать не может. Применяя катализатор Raney-Nickel разрешили проблему определения содержания азота в азотных минеральных удобрениях.

Изучали величины рассеивания этого метода (воспроизводимость) и получили, что для растений оно равно 2%, а для минеральных удобрений ниже 1%.

Табл. 1. Сравнительные исследования содержания азота в растительных материалах. (1) Название образца. а) Початок кукурузы. б) Стебель кукурузы. в) Пшеничный плевел. д) Зерно кукурузы. е) Зерно пшеницы. ф) Люцерна. (2) Количество образцов.

X: Средние данные измерения образцов; для каждого образца проводились два параллельных измерения.

X: Достоверная разность на 5%-ом уровне вероятности ( $P = 5\%$ ).

A: Рекомендуемый метод.

B: Метод паровой дистилляции.

Табл. 2. Сравнительные исследования азотных минеральных удобрений. (1) Название азотных минеральных удобрений. (2) Обозначение минерального удобрения. (3) Приводимые данные являются средними данными двух навесок и двух параллельных определений.

A: Метод Декарда (стандартный)

B: Метод Барта (ферросульфатный)

C: Предлагаемый метод.

Наименьшая существенная разность на 5% уровне значимости ( $HSP_{05}$ ) относящаяся к разности B—C одинаковых образцов: 0,61.  $HSP_{05}$ , относящаяся к разности B—C в среднем для одинакового вида удобрений: 0,26.

$HSP_{05}$  относящаяся к разности B—C в среднем для всех образцов: 0,15.

Табл. 3. Вариационный анализ сравнительных исследований азотных минеральных удобрений. (1) Фактор. а) Для метода B; б) Для метода C; в) Для двух методов. 1. Всего. 2. Форма. 3. Метод. 4. Метод x Форма. 5. Между образцами. 6. Метод x Образец. 7. Между измерениями. 8. Метод x Измерение. 9. Между параллелями.

\*: Достоверная разность на 10%-ом уровне вероятности ( $P = 10\%$ )

\*\*\*: Достоверная разность на 0,1%-ом уровне вероятности ( $P = 0,1\%$ ).

Рис. 1. Схема подключения измерительной аппаратуры. (а) Сухой элемент в 1,5 вольт. б) Распределитель напряжения. в) Двойной платиновый электрод. д) Зеркальный гальванометр, чувствительность:  $10^{-9}$  А/мм. е) Магнитная мешалка. ф) Автоматическая пипетка Metrohм „Dosimat“.