

Gyors szuperfoszfát meghatározás

SZÉKELY ÁKOS és KORDA TIBORNÉ

*Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet
Fiziko-Kémiai Osztálya, Budapest*

A múlt század vége óta a műtrágyázás és a műtrágyagyártás óriási méretekben fejlődött. Ennek következményeképpen fejlődnie kellett a műtrágyagyártás ellenőrzésének, — a műtrágyavizsgálatoknak is. A régi csapadékos módszerek, noha pontos eredményeket adnak, a vizsgálati minták számának hatalmas növekedése miatt kiszorulnak a gyakorlatból.

Hatalmas irodalma van a foszforsav titrimetrikus meghatározásának. Időrendben elsőnek SCHUCHT közöl 1908-ban egy titrálásos eljárást [6]. KOLTHOFF és munkatársai részletesen foglalkoztak a foszforsav titrálásával tisztán és adalék-sók jelenlétében [2, 3]. Az újabb szakirodalom szerint FISCHER és KRAFT [1] elektrometrikus titrálást javasolnak. A módszert kipróbáltuk, megbízható végpontjelzéseket a titrálásnál nem kaptunk, valószínűleg azért, mert a lúg hozzáadására az oldat nem marad homogén, hanem csapadék válik le. A leválást valószínűleg a szennyező két és három értékű fémek hidroxidjai okozzák, ha nem is látható formában sokszor, de az elektrometrikus indikálást zavarják.

A kérdést azonban kielégítő módon megoldották, ennek ellenére leírt, reprodukálható módszert nehéz találni, mert azok valószínűleg az egyes üzemek „örzött” módszerei közé tartoznak, annak ellenére, hogy a meghatározásokat „elvileg” közölték.

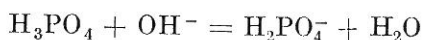
Másrészt, amint már a fentiekből is látható, a gyors és egyszerű szuperfoszfát titrálás problémája titrálási végpont indikálási probléma, és számos külföldi gyár erre különleges keverék indikátorokat hoz forgalomba, mint pl. Pyrene Company Ltd, Albright & Wilson Ltd. London. — melyek összetételét, természetesen, nem közlik [4].

A módszer elve

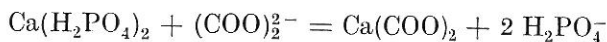
A szuperfoszfát savtartalmát, keverék indikátor jelenlétében, monobázisig, közvetlenül titráljuk lúggal. Ez a titrálás I. lépcsője. Ezután lecsapjuk a szuperfoszfát kalciumtartalmát és a felszabaduló savat tovább titráljuk ugyanazon indikátor jelenlétében lúggal. Ez a titrálás II. lépcsője. Ugyanezen kétlépcsős titrálást elvégezzük ismert P_2O_5 tartalmú szuperfoszfáttal. A „modell” szuperfoszfát lúgfogyasztása, valamint foszfáttartalma, és a vizsgált szuperfoszfát lúgfogyasztásának adataiból az utóbbi foszfáttartalma egyszerűen számítható. A meghatározás öt perc alatt elvégezhető, — a csapadékos módszer két napi időszükségletével szemben.

Végbemenő folyamatok

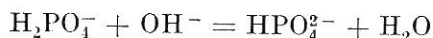
1. A titrálás I. lépcsője = szabad sav titrálása



2. A kalciumhoz kötött foszforsav felszabadítása



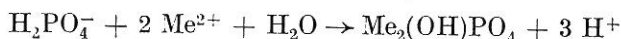
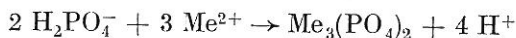
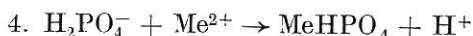
3. A titrálás II. lépcsője = a *szuperfoszfát titrálása*

*Zavaró hatások*

Ahhoz, hogy a szuperfoszfát foszforsav tartalma közvetlenül titrálható legyen, az alábbi nehézségeket kellett megoldani:

- Foszforsav titrálása oxalát mellett
- Foszforsav titrálásának indikálása zavaró fémhidroxidok mellett (4. alatti reakciók)
- Szuperfoszfát foszforsavának teljes felszabadítása.

A két első nehézséget megfelelő indikátor-keverékkel oldottuk meg. Az oxalát jelenléte főleg pH-érték eltolódásokban jelentkezik, míg a zavaró fémhidroxidok főleg túltitrálást eredményeznek, azáltal, hogy az indikátort megkötik, vagy azzal azonos szint adnak. Ezért nem használható jelen esetben pl. a metilnarancs jó eredménnyel. A zavaró fémek az alábbiak szerint köthetik a foszforsavat:



Főleg az alábbi fémnyomok zavarhatnak a fentiek szerint: Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Cu.

A szuperfoszfát foszforsav tartalmának teljes felszabadítását csaknem tömény káliumoxalát oldattal értük el.

A módszer leírása*Szükséges oldatok*

- 0,1 n NaOH (széndioxid mentes)
- káliumoxylát 25%-os vizes oldata
- Keverék indikátor

Indikátor : A + B

A) Metil-vörös 50 mg

Bróm-krezol-zöld 150 mg

100 ml 50%-os etilalkoholban oldva apránként, két órai kevergetés után, az üledéktől szűrjük. Nem melegíthető!

B) Krezolvörös 25 mg
 Fenoltalein 200 mg
 100 ml 75 %-os etilel-koholban oldva.

1. táblázat

Szuperfoszfát meghatározása csapadékos és gyors módszerrel

Az eljárás

A szuperfoszfát oldása teljesen a szabvány [5] előírása szerint történik.

Az előkészített mintából 10 g anyagot 0,001 g-ra pontosan 500 ml-es Stohmann-lombikba mérünk, 400 ml deszt. vizet adunk hozzá és 30 percen át rázógépen rázzuk. Jelig töltjük, elegyítjük, szűrjük, a szűrlet első 20-30 ml-ét előntjük, a további szűrletből 25 ml-t kiveszünk pipettával 300-400 ml-es Erlenmeyer lombikba. Hozzáadunk 100 ml deszt. vizet és 2 ml keverék-indikátort. Az oldat narancs-rózsaszínű lesz, 0,1 n NaOH-val titráljuk, halványzöldes színig (I. lépcső).

Ézután az oldathoz adunk mérőhengerrel 5 ml 25%-os káliumoxalát oldatot — erre a zöldes oldat kék színű lesz. A kék oldatot tovább titráljuk 0,1 n NaOH-val lila színig. Ez a II. titrálási-lépcső. Mindkét átcsapási pont nagyon éles és érzékeny, ha jól készítettük el a keverék-indikátort. A foszforsav mennyisége szempontjából csak a második titrálás adatai fontosak. Ezért lényeges, hogy a vizsgált és a „modell” szuperfoszfát mintát teljesen azonosra titráljuk. Legjobb, ha úgy járunk el, hogy először megtitráljuk a „modell” mintát, majd azután a vizsgálandót, teljesen azonos színre.

A „modell” metodika az analitikában egyben ún. önkompensáló eljárás is, mert közelítően azonosak a zavaró körülmények is, amik ezáltal kiesnek.

Számítás

A hatóanyag tartalom szempontjából a II. titrálásra fogyott lúgmennyiség fontos, ami az oxalát hozzáadása után fogyott.

Fogyjon a modell szuperfoszfát mintára az I. titrálásnál 2,5 ml 0,1 n NaOH, a II. titrálásnál 10,00 ml 0,1 n NaOH. Legyen a modell P₂O₅ tartalma:

No.	P ₂ O ₅ %	
	A) Csapadékos	B) Gyors
161/1	18,14	
161/2	18,14	18,86
3	17,65	18,20
4	17,46	17,77
5	17,46	17,27
6	18,09	17,58
7	18,12	17,53
8	18,30	17,36
9	18,66	
10	17,95	18,76
11	17,04	17,04
200/1	18,72	18,14
2	17,73	17,66
3	18,51	18,49
4	17,89	18,30
5	18,65	17,64
6	18,86	18,56
238/1	20,19	18,32
2	19,20	18,63
3	19,14	19,60
4	19,14	19,67
5	18,86	18,42
6	18,86	18,31
7	18,44	18,80
308/1	19,14	17,64
2	18,65	
3	18,44	17,38
4	18,44	17,45
5	18,79	18,32
329/1	18,88	18,96
2	18,49	
3	18,49	18,73
268/1	18,39	17,73
2	19,33	17,87
3	18,79	17,94
4	20,02	18,05
5	19,40	
6	19,81	19,03
7	19,19	18,45
8	19,17	19,12
163/1	20,25	18,56
2	19,91	19,96
256/1	18,00	18,00
2	17,86	17,70
3	17,86	17,59

18,00%. Az ismeretlen minta I. titrálására fogyjon 2,00 ml 0,1 n NaOH, és 9,00 ml a II. titrálásra.

A fenti adatok birtokában egyszerűen számíthatjuk az ismeretlen minta P_2O_5 tartalmát: $18 \times \frac{9}{10} = 16,200\% P_2O_5$.

Érkezett: 1964. január 10.

Irodalom

- [1] FISCHER, J. & KRAFT, G. Studien zur analytischen Chemie der Säuren des fünf-wertigen Phosphors. Z. Anal. Chem. **135**. 321–332. 1952.
 [2] KOLTHOFF, J. M. & MENZEL, H.: Die Massanalyse. Springer Verl. Berlin. 1931.
 [3] KOLTHOFF, J. M. & SANDELL, E. B.: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Macmillan. New-York. 1952.
 [4] Levélbeni közlés.
 [5] MSZ. 6068–57.
 [6] SCHUCHT, S. L.: Titrimetrische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten. Chemiker Zeitung. **32**. 1201. 1908.

Быстрый метод определения суперфосфата

A. СЕКЕЙ и М. КОРДА

Физико-химическая лаборатория Государственного института по контролю качества почв и с. х. продукции Будапешт

Резюме

Разработка быстрого метода определения суперфосфата, дающего достоверные результаты, имеет большое значение как для промышленности, так и для сельского хозяйства. Содержание фосфорной кислоты в суперфосфате можно определить двойным титрованием в присутствии той же смеси индикаторов. При первом титровании определяется содержание свободной кислоты в суперфосфате, затем, после осаждения кальция суперфосфата, определяется связанная кальцием фосфорная кислота. Данная смесь индикаторов обеспечивает ясные границы перехода, даже при мешающем влиянии металлических ионов и оксалата. Остаточное мешающее влияние устраняется путем т. н. «самокомпенсации», когда поправка вводится, исходя из известного количества фосфата в «модельном» суперфосфате.

Табл. 1. Определение суперфосфата гравитационным методом (А) и быстрым методом (В).

Rasche Superphosphatbestimmung

A. SZÉKELY und M. KORDA

Landesinstitut für Landwirtschaftliche Qualitätsprüfung, Abteilung für Physikalische Chemie, Budapest

Zusammenfassung

Eine Superphosphatbestimmung, die rasche und verlässliche Resultate liefert, hat sowohl vom industriellen wie auch landwirtschaftlichen Gesichtspunkt eine grosse Bedeutung. Im Aufsatz wird eine rasche Superphosphatbestimmung beschrieben. Der Phosphorsäuregehalt des Superphosphats kann in zwei Stufen in der Anwesenheit desselben Gemisch-Indikatorsystems unmittelbar titriert werden. In der ersten Stufe ist der freie Säuregehalt des Superphosphats titrierbar, sodann wird der Kalziumgehalt des Superphosphats ausgeflockt und die vom Kalzium gebundene Phosphorsäure ist weiter titrierbar. Der angegebene Gemischindikator sichert trotz der störenden Metallionen und des Oxalats scharfe Umschlagspunkte. Die noch bestehenden störenden Momente werden bei Anwendung dieser Methode durch Selbstkompensation mit Einstellung auf ein „Modell“-Superphosphat von bekanntem Phosphatgehalt eliminiert.

Tab. 1. Superphosphatbestimmung mit der Niederschlags- (A) und der Schnellmethode (B).