

Kalcium- és ammoniumlaktátos talajkivonatok P-tartalmának meghatározása aszkorbinsav-ónkloridos módszerrel melegítés nélkül

SARKADI JÁNOS, KRÁMER MIHÁLY és THAMM FRIGYESNÉ

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

A talajkivonatok P-tartalmának meghatározására használatos kolorimetrikus módszerek — amint ez köztudomású — a redukált foszformolibdenát vagy a foszfor-molibdát-vanadát komplex fényelnyelőképességen alapulnak. Ez utóbbi komplex igen állandó az előbbihez viszonyítva, s analitikai szempontból sok előnyös tulajdonsággal rendelkezik. Hátránya azonban, hogy az aránylag kevés P-t tartalmazó talajkivonatok esetében a sárgaszínű komplex fényelnyelő képességének méréséhez jobb minőségű, drágább fotométerek szükségesek, mint a kékszínű, redukált P-molibdát komplex vizsgálatához. Ezért az agrokémiai laboratóriumok nagy része ma is a redución alapuló módszerek valamelyik változatát használja. Ezek közül legérzékenyebbek, már 0,1 ppm P_2O_5 kimutatására is alkalmasak azok az eljárások, melyek Denigés nyomán $SnCl_2$ -t használnak a P-molibdát komplex redukálására.

A molibdénkékes módszereket értékelő és összefoglaló cikkek egybehangzóan hangsúlyozzák, hogy mivel a meghatározásnál változó összetételű, kolloid természetű anyag fényelnyelő képességét kell mérni, a meghatározás körülményei erősen befolyásolják a mérés megbízhatóságát [7, 10, 16].

Aránylag stabilabb és könnyebben reprodukálható színt kaptak az ún. normál redukálószerrel: Eikonogénnel [6], metol-biszulfittal [18], hidrazinszulfáttal [2], a Zinzadze-féle reagenssel [21] stb., de az így kapott kék szín gyengébb, mint az azonos foszfátkoncentrációnál az erősebb redukálószerrel, pl. az ónkloriddal kapható szín. Ez utóbbiak viszont a zavaró hatásokra jóval érzékenyebbek és a kapott kék szín stabilitása is csekélyebb, a mérést a színelőhívástól számított 15—30 percen belül kell elvégezni.

Mivel a talajkivonatok P_2O_5 tartalma 0,1 ppm nagyságrendű is lehet, szükség volt olyan módszerekre, amelyek egyesítik a normál redukáló szerrel kapható állandóságot az ónkloriddal kapható érzékenységgel. Ilyet dolgoztak ki pl. HERRMANN és LEDERLE metol-biszulfit és sztannoklorid kombinációjával [8]. Ez kellően erős és tartós kék színt hozott létre, de a reakció során keletkező kéndioxid nagyszámú, sorozatos vizsgálatok esetén egészségreontó vagy legalábbis kellemetlen hatású.

Új helyzetet teremtett ezen a téren redukálószerként az aszkorbinsav bevezetése. Bár Ammon és Hinsberg (1936) alapvető munkái óta igen sokan [3, 5, 12, 13, 20] próbálkoztak a molibdénkéék előhívásánál az aszkorbinsavas redukálással, mégis a módszer lehetőségeit a reakciót befolyásoló körülmények részletes megvizsgálásával Ferrari és az ő nyomán SCHEFFER és munkatársai [19], illetve tőlük függetlenül DUVAL [3,4] tárták fel.

Tisztázódott, hogy a reakcióelegyben meghatározott molibdát: sav egyenérték arányról gondoskodva 30 perc alatt forró vízfürdőn az aszkorbinsav napokig stabil, a jelenlevő foszfát-koncentrációval arányos extinkciójú kék színt hoz létre. A szín erőssége bizonyos határokon belül nem függött a számbajövő zavaró hatásoktól (sav, szilícium, vas jelenlététől). A molibdén kékes módszer megbízhatósága így elérte a vanadát-molibdátos módszerét.

Megmaradt azonban hátrányul a sorozatvizsgálatoknál bizonyos munkatöbbletet jelentő melegítés szükségessége. Többen megpróbálták a normál redukálószer közé sorolható aszkorbinsavat más redukálószerrel kombinálva szobahőmérsékleten is időtálló molibdénkéket kapni. Ezek az eljárások azonban a talajkivonatok vizsgálatára eredeti alakjukban nem alkalmasak. MURPHY és RILEY [14] módszerüket, amelyben második redukálószernek K(SbO)-tartarátot használnak, tengervíz foszfortartalmának a vizsgálatára dolgozták ki, viszont 2 ppm P_2O_5 koncentrációnál töményebb oldatokra nem alkalmas. Vizsgálataink szerint ui. ekkor jelentősen csökken a fajlagos extinkció és a P-molibdát komplex fényelnyelő képessége az időben folytonosan növekedik. KERESZTÉNY módszerét, amelyben aszkorbinsav mellett $SnCl_2$ -t használ redukáló szerként, csak vizes foszfátoldatokra dolgozta ki [11]. HOFFMANN a talajkivonatok P-tartalmának mérésére alkalmas, napokig színálló aszkorbinsavszannokloridos eljárást használ [9], vizsgálataink szerint azonban ez a módszer eléggé érzékeny a talajkivonatokban sokszor jelenlevő szilícium- és vasionok zavaró hatására.

Szükség volt tehát egy olyan aszkorbinsavas redukción alapuló molibdénkékes foszformeghatározó eljárás kidolgozására, amely szobahőmérsékleten is több óráig állandó, a zavaró hatásokra nem érzékeny, a laktátos talajkivonatok 0,1–20 ppm P_2O_5 koncentrációjával arányos fényelnyelő képességű kék színt ad.

Kísérleti rész

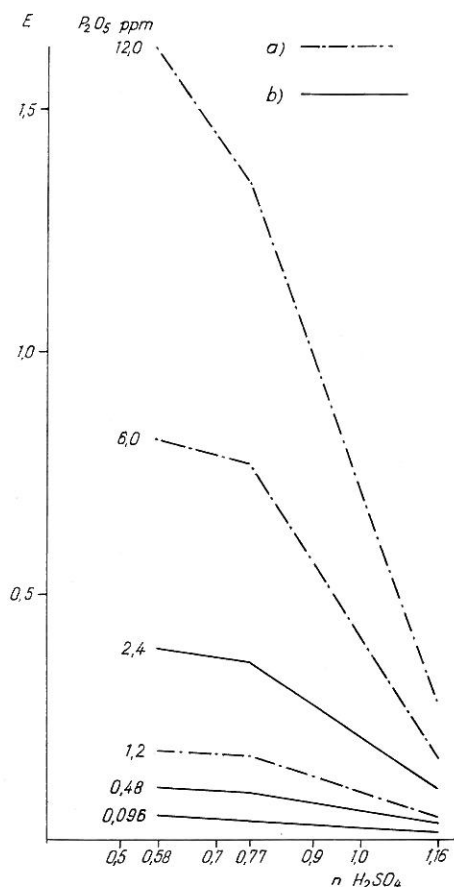
A talaj könnyen oldható P-tartalmát a közép-európai országokban EGNÉR és RIEHM ajánlatára legtöbbször a kalciumlaktátra 0,04 n, a sósavra 0,02 n oldattal vonják ki, 5,0 g talajra 250 ml laktátoldatot adva [1]. Újabban ugyanezek a szerzők módszerüket úgy módosították, hogy a kivonószer (= AL-oldat) olyan 0,1 n ammóniumlaktát, amely 0,4 n ecetsavat is tartalmaz. 5 g talajt 100 ml ilyen oldószerrel kezelnek [15].

Vizsgálatainknál KERESZTÉNY [11] módszeréből indultunk ki, a vizsgálandó foszformennyiségeket azonban Ca-laktát, ill. ammóniumlaktát kivonószerben oldottuk fel. A módszer előírása szerint 25 ml vizsgálandó oldathoz 25 ml kénsavas ammóniummolibdenátot és 2 ml ónklorid-aszkorbinsav reagenst adtunk. Az ily módon nyert végtérfigat (52 ml) összesen 150 mg ammóniummolibdenátot (= 2344 ppm MoO_3), 11 mg Sn-t, 0,30 ml cc HCl-t (= 0,2 n) és 20 mg aszkorbinsavat tartalmaz.

A $MoO_3 : H_2SO_4$ arány szerepe.

Mivel előkísérleteink szerint laktát jelenlétében jóval gyengébb volt a molibdénkék színerőssége, mint vizes oldatban, első feladatunk a komplex fényelnyelőképességének a növelése volt. Ezt DUVAL [4] megállapításával öszszevágóan a $MoO_3 : H_2SO_4$ arány tágitásával, illetve esetünkben a reagens

molibdát tartalmának a változatlanul hagyása mellett a kénsav töménységének csökkentésével értük el (1. ábra). A meghatározásnál a végtérfogatra számítva azonban 0,5 n-nál kisebb kénsavkoncentrációt nem alkalmazhattunk, mert ekkor már a foszfátot nem tartalmazó vakpróba is megkékült. Az ábrából az is kitűnik, hogy a végtérfogatukban 0,77 n kénsavat tartalmazó oldatok



1. ábra

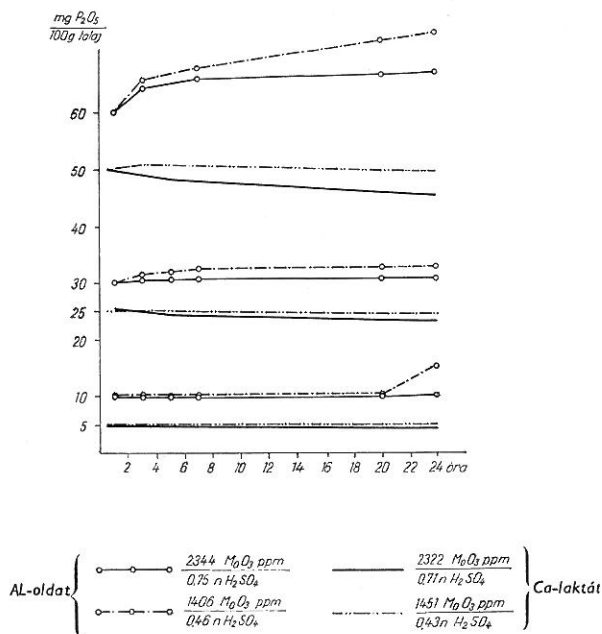
A H_2SO_4 koncentráció és az extinkció összefüggése (2340 ppm $Mo O_3$ esetében).

a) = AL-oldatban; b) Ca-laktátban

fényelnyelése lényegesen nem különbözik a 0,58 n savanyúságú oldatokétól, ezért az irodalom [4, 19] figyelembevételével a szilícium zavaró hatását inkább csökkentő savanyúbb közegben végeztük a további vizsgálatainkat. Következő lépésként a kolorimétrálendő oldatok végtérfogatát oly mértékben kívántuk csökkenteni, hogy a komplex előhívását 18 × 180 mm-es kémcsövekben végezhessük el. E célból a reagenseket annyira töményítettük, hogy a szükséges reagens koncentrációt 25 ml vizsgálandó oldathoz 2 ml kénsavas ammónium-molibdát reagenst és 1 ml ónklorid aszkorbinsav reagenst adva érthessük el. A Ca-laktátos kivonatok esetében ez a térfogatmódosítás nem okozott semmi nehézséget. Az 1—25 mg $P_2O_5/100$ g talajnak megfelelő 0,18—4,5 ppm P_2O_5 -t

tartalmazó laktátos standard oldatokban a P-tartalom és a fényelnyelés közötti összefüggés lineáris és a képződött komplex az előhívás után 30 perctől 24 óráig gyakorlatilag állandó.

Az AL-oldatos standardeknel az előbbiekhöz hasonló módon nem tudtuk a végtérfogatot csökkenteni, mert a 11 ppm-nél többet tartalmazó oldatoknál a képződött kék szín fényelnyelése állás közben növekedett. Mivel az AL módszernél a fenti értéknél töményebb P-tartalmú talajkivonatok a gyakorlatban sűrűn fordulnak elő, az adagolt vizsgálandó oldat térfogatát 25 ml-ről 10 ml-re csökkentettük és ezzel párhuzamosan a kénsavas-molibdát reagens térfoga-



2. ábra

A komplex fényelnyelőképességének változása (talált P₂O₅-ben kifejezve) az idő függvényében

tát 2 ml-ről 15 ml-re növeltük. Méréseink szerint így már elfogadható eredményeket kaptunk.

További feladatunk annak a megállapítása volt, vajon esetünkben is érvényes-e DUVALnak [4] az a megállapítása, hogy adott határon belül a foszformolibdát-komplexből keletkező szín extinkciója nem a reagensek töménységétől, hanem a MoO₃ : H₂SO₄ aránytól függ. Ha ez itt is érvényes, akkor módunkban van a Keresztény-féle eljárásnál viszonylag tömény ammónium-molibdát oldat helyett hígabbat használni, és ezzel a módszer vegyszerigényét, azaz költségeit is csökkenteni. Azt tapasztaltuk, hogy így a MoO₃ koncentráció csaknem a felére, a végtérfogatra számítva, mintegy 1400 ppm-ig volt csökkenthető. Ez kitűnik a 2. ábrából, ahol különböző MoO₃ és H₂SO₄ tartalmú kémszerekkel kialakított komplexek időbeni változását ábrázoljuk. A „talált” P₂O₅ értékeket az első mérési időpontban (a kémszerek adagolása

utáni félórában) mért extinkció és az adagolt P összefüggését ábrázoló standard görbéről olvastuk le.

Vizsgálatainkból kitűnik, hogy az adagolt vegyszerek mennyisége még közel azonos $\text{MoO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ aránynál is befolyásolja kissé a komplex stabilitását. Így pl. az 1400 ppm MoO_3 esetében az 1,9 ppm P_2O_5 tartalmú AL-oldat 20 óra múlva már megzavarosodott, a nagyobb P töménységű oldatokban pedig az extinkció, ill. a „talált” P_2O_5 mennyisége lassan ugyan, de állandóan növekszik. Ezek a változások azonban 16 órán belül nem okoznak kimutatható hibát akkor, ha legalább félóránként néhány ismert P töménységű standard tagot iktatunk a vizsgálandó oldatok közé.

Itt közbevetőleg megjegyezzük, hogy méréseinket Eppendorf-féle fotométeren, 578 Hg mm színszűrővel végeztük. Ezt a fotométert a mérési tartomány szélessége jellemzi, 0—1,5 fajlagos extinkciójú oldatok jól mérhetők. Ha csak halványabb színeket (pl. 0,5 extinkcióig) mérő készülék áll rendelkezésre, akkor esetleg a molibdénkék reakció érzékenységét az 1. ábrán látható adatok alapján a reagens kénsavtöménységének a növelésével csökkenthetjük.

A sorozatvizsgálatok végrehajtásánál további előnyt jelentene, ha mód lenne a melegítéses aszkorbinsavas redukció példájára a kénsavas ammónium-molibdát és a redukáló reagensnek együttes adagolására. Ez azonban vizsgálataink szerint nem lehetséges. Ily módon eljárva csak nagyon lassan — 24—36 óra alatt — fejlődik ki a kék színű komplex és stabilitása sem kielégítő. Az ónklorid oldatban is csak a vizsgálat napján oldható fel az aszkorbinsav. Az ónklorid oldatából nagyobb mennyiség (kb. egyheti szükséglet) is elkészíthető úgy, hogy egy-egy napi adagot kisebb üvegekbe elosztva, az üveget teletöltve, lehetőleg légmentesen ledugaszolva, hűtőszekrényben tárolunk.

Fe³⁺ és a SiO₂ zavaró hatása.

Ezután azt vizsgáltuk, hogy a talajkivonatok elemzésénél leginkább számbajövő két zavaró ion, a szilícium és a ferri-ion mennyiben befolyásolja az eljárásunkkal kapott eredményeket. Előzetes vizsgálataink szerint a legkülönbözőbb hazai és külföldi talajtípusokból származó laktát-kivonatok legfeljebb 30 mg/100 g talaj (5,3 ppm) SiO_2 -t, ill. 25 mg/100 g talaj Fe^{+3} -t tartalmaztak. Az AL oldatos kivonásnál 90 mg SiO_2 , ill. 60 mg Fe^{+3} /100 g talaj maximális értékeket kaptunk.

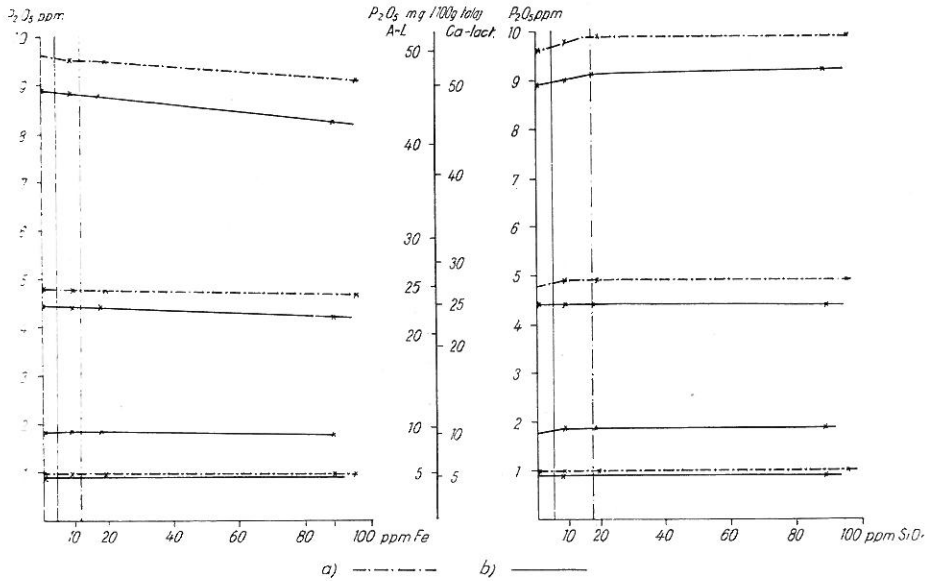
A 3. ábrán, ahol a SiO_2 , ill. a Fe-ionok zavaró hatását ábrázoltuk, ezeknek a maximális értékeknek megfelelő, a meghatározás végtérfogatára számított mennyiségeket az ordinátával párhuzamos vonalakkal tüntettük fel. Az ábrából látható, hogy a Fe^{3+} és a SiO_2 olyan koncentrációban fordulnak elő, amelyben számbajövő zavaró hatást még nem fejtenek ki.

A módszer megbízhatóságának vizsgálata

Az eddig ismertetett vizsgálataink alapján kidolgozott módszer megbízhatóságának, ill. az elemzési eredmények szórásának megállapítása céljából 92 különböző talajmintát vizsgáltunk meg, úgy hogy az azonos kivonatokat 3 személy egymástól függetlenül elemezte.

A szórásvizsgálathoz először a szokásos módon elvégeztük a varianciaanalíziseket, azaz kiszámítottuk az összes szórásnégyzetet (MQ_{σ}), ebből kivontuk a „minta” (MQ_m), majd az „ismétlés” szórásnégyzetét (MQ_i) s így megkaptuk a maradék hiba átlagos szórásnégyzetét (MQ_h).

Az említett paraméterek abszolút értéke természetesen a minták P-tartalmától is függ. Ezért a mintákat az elemzési eredmények alapján a P-tartalmuktól függő csoportokra osztottuk, s a variancia-analízist csoportonként végeztük el.



3. ábra

Az oldat Fe³⁺ ill. SiO₂ tartalmának befolyása az extinkcióra („talált” P₂O₅ mg/100 g talaj értékben kifejezve). a) AL oldatban; b) Ca-laktat oldatban

Az 1. táblázatban közölt adatokból kitűnik, hogy bár az egyes csoportokban a 3 elemző ($\bar{X}_A, \bar{X}_B, \bar{X}_C$) átlag értékei közötti különbség gyakorlati szempontból nem jelentős, mégis némely esetben ez a különbség szignifikáns, a MQ_i/MQ_h hányados értéke meghaladja a táblázatos F értéket.

Ilyen esetekben a hibakomponenst két részre bontottuk és megállapítottuk az „analitikusok” hibaszórás négyzetét (MQ_{σ}), ill. átlagos hibaszórását (S_{σ}). Ezen érték kiszámítása úgy történt, hogy az MQ_i és az MQ_h különbségét osztottuk a minta számával, s az eredményből gyököt vontunk. A végső hibaszórást (S) az MQ_h és MQ_{σ} összegéből vont gyökvonással kaptuk meg.

Az 1. táblázat adataiból kitűnik, hogy az átlagos hibaszórások nagysága a gyakorlati igényeket kielégíti, a CV értékek, azaz a %-os hiba szórások az egyes csoportokban a 10%-ot nem haladják meg. A kettős-laktát kivonatok esetében a 92 minta eredményéből számított aránylag nagy %-os hibaszórás oka az egyes csoportok mintaszámának egyenetlen megoszlása.

Gyakorlati szempontból, azaz a talaj tápanyagállapotának megítélése szempontjából természetesen csak az egyes csoportokon belüli szórás érdekes.

Az adatokból az is kitűnik, hogy az elemzők hibája mindenütt kisebb, mint a véletlen hiba, ami megnyugtató.

Egyébként a kivonó oldat félesége nem befolyásolja a szórás nagyságát, a Ca-laktát és az AL-módszer közötti szórás nem tér el szignifikánsan egymástól.

Az eredmények reprodukálhatóságán kívül egy módszertől megkívánjuk a torzítatlanságot, azaz, hogy a valódi eredményhez közel álló értéket adjon. Sajnos ebben az esetben nem ismerjük a talajminták „valódi” Ca-laktát old-

1. táblázat

A szórások becslésére használt paraméterek adatai

| Csoport | mg. P ₂ O ₅ /100 g talaj | | | | | | | | | | CV | n |
|-----------------------------|--|----------------|----------------|----------------|------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|------|------|----|
| | X ₁ -X _n | X _A | X _B | X _C | X | MQ _t | MQ _h | S _h | S _a | S | | |
| a) Ca-laktátos kivonatokról | | | | | | | | | | | | |
| I. | 0,1-4,9 | 2,3 | 2,1 | 2,2 | 2,2 | 0,32*** | 0,032 | 0,18 | 0,08 | 0,19 | 8,6 | 42 |
| II. | 5,0-7,4 | 6,1 | 5,9 | 5,8 | 6,0 | 0,30* | 0,066 | 0,25 | 0,11 | 0,28 | 4,7 | 17 |
| III. | 7,5-14,9 | 10,2 | 10,2 | 9,6 | 10,0 | 1,70** | 0,23 | 0,47 | 0,31 | 0,57 | 5,7 | 15 |
| IV. | 15,0-117,0 | 43,8 | 39,7 | 39,1 | 40,1 | 29,05 | 16,29 | 4,03 | — | 4,03 | 10,0 | 18 |
| I-IV. | 0,1-117,0 | 12,0 | 11,5 | 11,3 | 11,6 | 20,31** | 3,23 | 1,08 | 0,43 | 1,84 | 15,9 | 92 |
| b) AL-oldatos kivonatokról | | | | | | | | | | | | |
| I. | 0,1-4,9 | 2,0 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 0,02 | 0,04 | 0,20 | — | 0,2 | 10,5 | 26 |
| II. | 5,0-9,9 | 7,7 | 7,4 | 7,7 | 7,6 | 0,77 | 0,51 | 0,72 | — | 0,72 | 9,5 | 24 |
| III. | 10,0-14,9 | 12,2 | 12,0 | 12,0 | 12,1 | 0,19 | 0,14 | 0,37 | — | 0,37 | 3,1 | 14 |
| IV. | 15,0-29,9 | 19,2 | 18,9 | 19,2 | 19,1 | 0,35 | 0,20 | 0,44 | — | 0,44 | 2,3 | 11 |
| V. | 30,0-170,0 | 63,7 | 62,0 | 62,8 | 62,8 | 13,15* | 2,99 | 1,72 | 0,76 | 1,98 | 3,1 | 17 |
| I-V. | 0,1-170,0 | 18,5 | 18,3 | 18,0 | 18,3 | 5,67* | 1,68 | 1,3 | 0,2 | 1,31 | 7,1 | 92 |

ható P₂O₅ tartalmát, ezért csak egy becsült, valószínű eredményhez viszonyíthatunk. Itt megjegyezzük, hogy a vizsgált talajok egy részét a KGST keretében végzett nemzetközi talajvizsgálatok mintaanyagából választottuk ki. E minták Ca-laktát oldható P-tartalmát velünk együtt 9 laboratórium elemezte meg. E munka során csak a kivonás módját szabtuk meg szigorúan, a kivonatok P-tartalmát az egyes külföldi laboratóriumok különböző módszerekkel határozták meg. Ennek ellenére — mint erről már egyikünk régebben beszámolt [17] — az adatok elég jól egyeztek, a kettős-laktát oldható P₂O₅-értékek %-os szórása, azaz CV értéke 644 adatból számítva 12% volt.

Így „valószínű” értéknek a 9 laboratórium átlagát tekintettük. Mivel a torzítást elsősorban a talajtípustól függő zavaró ionok jelenléte okozhatja, a mintákat először a talajtípusok alapján osztottuk fel. Sajnos az így kialakított csoportok sem a minták számát, sem a P-tartalmukat tekintve nem voltak elég homogének, márpedig a torzítás abszolút értékét a P mennyisége is befolyásolja. Ezért a talajtípus csoportokat összevontuk, s a 2. táblázatban csak a pH, ill. CaCO₃-tartalom alapján csoportosítottuk az adatokat. A második táblázatban az \bar{X} jelenti a jelenlegi vizsgálataink, az M pedig a 9 laboratórium

átlagát. A két érték közötti különbség megbízhatóságát a „különbség” módszerrel (Differenz-Methode) számoltuk.

Az eredményekből látható, hogy jelen esetben, az erősen savanyú talajoknál, továbbá az 59 minta átlagában a különbség ugyan 5%-os valószínűségi szinten szignifikáns, a torzítás gyakorlatilag nem jelentős, különösen ha figyelembe vesszük az M érték átlagos 12%-os és az \bar{X} érték 10% körüli szórását, továbbá azt a tényt, hogy egyetlen minta esetében sem volt olyan nagy a különbség, hogy az elemzési eredmény alapján más gyakorlati csoportba (gyengén, közepesen és jól ellátott) kellett volna a mintát sorolni.

2. táblázat

A torzítást becsülő adatok

| Csoport | n | pH(KCl) | CaCO ₃ % | mg P ₂ O ₅ /100 g talaj | | |
|---------|----|---------|---------------------|---|-----|-------------|
| | | | | \bar{X} | M | $\bar{X}-M$ |
| I. | 24 | 4,0—5,4 | — | 3,3 | 2,9 | 0,4* |
| II. | 18 | 5,5—7,0 | — | 4,6 | 4,0 | 0,6 |
| III. | 17 | 7,1—9,4 | 0,0—37,4 | 7,3 | 7,0 | 0,3 |
| I—III. | 59 | 4,0—9,4 | 0,0—37,4 | 4,8 | 4,4 | 0,4* |

Vizsgálataink alapján tehát az aszkorbinsav — ónkloridos módszert, mint gyors, egyszerű és a gyakorlati követelményeknek megfelelő eljárást ajánljuk a sorozat-vizsgálatokat végző laboratóriumok számára.

Függelék

A javasolt módszerek leírása

I. Kettős-laktát oldható P meghatározása.

A talajvizsgáló módszerkönyv [1] szerint elkészített kivonat vizsgálandó részét 20 mm átmérőjű, 180 mm magas, 25 ml-nél bekarcolt körrel megjelölt kémcsövekben fogjuk fel, majd a szűrlet jel feletti részét vízlégszivattyúhoz kapcsolt vékonyra kihúzott üvegeső segítségével gondosan leszívjuk. Ezután $2,0 \pm 0,05$ ml aszkorbinsavas ammóniummolibdátot (1. oldat), majd összerázás után $1,0 \pm 0,05$ ml aszkorbinsavas ónklorid oldatot (3. oldat) adunk a kémcsöbe. Összerázás után 30 perc után és 16 órán belül mérhetjük a kék szín fényelnyelő képességét.

Szükséges kémszerek:

1. *Kénsavas ammóniummolibdát*: 25 g porított ammóniummolibdátot kb. 400 ml 50 ± 5 C°-os deszt. vízben feloldunk. Ha szükséges, megsűrjük és szűrés után keverés közben kis adagokban 300 ml 20 n H₂SO₄-t adunk hozzá, majd 1 l-es mérőlombikba mossuk, és kihűlés után jelig töltjük. Barna üveg dugós üvegben hónapokig eltartható.

2. *Ónklorid oldat*: 100 ml-es mérő lombikban 1 g SnCl₂ · 2H₂O-t 15 ml cc. HCl-ben — ha szükséges enyhe melegítés közben — feloldunk, majd lehűlés után a lombikot deszt. vízzel jelig töltjük. (Ledugaszolva sötét üvegekbe elosztva hűtőszekrényben egy hétig eltartható.)

3. *Ónklorid — aszkorbinsav oldat*: Aszkorbinsavra 1%-os, (pl. 50 ml ónklorid oldatban 0,5 g) aszkorbinsavat oldunk. Az oldat naponta frissen készítendő.

4. *Standard oldatok készítése*: 1,917 g 105 C°-on szárított p. a. KH₂PO₄-t és 0,534 g 105 C°-on szárított p. a. KCl-t mérőlombikban deszt. vízzel 1000 ml-re feloldunk. Az így

készített standard törzsoldat P_2O_5 -re és K_2O -ra 1 mg/ml-es. Az 1 mg/ml standard törzsoldatból a mérés napján $10 \times$ -es hígítást készítünk (0,1 mg/ml). A 0,1 mg/ml törzsoldatból 200 ml-es mérőlombikokba sorra 0; 0,4; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 20,0 ml-t és 10 ml tömény laktát oldatot adagolunk, jelig töltjük, majd összerázzuk. Ez a standard sorozat (mely megfelel 0; 1; 5; 10; 20; 30; 50 mg P_2O_5 /100 g talajnak) hűtőszekrényben 1 hétig eltartható.

A standard sorozat egyes tagjaiból is 25-25 ml-t adunk kémcsőbe, és a továbbiakban úgy kezeljük mint a vizsgálandó oldatot.

II. Ammónium-laktát oldható P meghatározása.

5,00 g légszáraz, 1 mm-es szitán átengedett talajt 250 ml-es rázólombikba, vagy egyéb vastagfalú palackba mérünk be. Ráöntünk 100 ml ammóniumlaktát-ecetsav oldatot (AL-oldat) és 2 óráig Wagner-féle rázógépen 20 ± 2 C°-on rázatjuk. Ezután a kivonatot foszfor és kálimentes szűrőpapíron leszűrjük, a szűrlet első 10-15 ml-ét elöntjük, vagy újból feltöltjük a szűrőpapírra.

A szűrlet vizsgálandó részét 20 mm átmérőjű, 180 mm magas, 10 és 25 ml-nél körjellel megjelölt kémcsövekbe fogjuk fel, majd a szűrletnek a 10 ml-es jel feletti részét vízlégszivattyúhoz kapcsolt, vékonyra kihúzott üvegcső segítségével gondosan leszívátjuk. Ezután $15,0 \pm 0,05$ ml kénsavas ammóniummolibdátot, majd összerázás után $1,0 \pm 0,05$ ml aszkorbinsavas ónklorid oldatot adunk a kémcsőbe. A kénsavas ammóniummolibdát adagolása történhet úgy is, hogy a reagenst műanyagfeeskendőből töltjük a kémcső 25 ml-es körjeléig. Csekély mértékű túltöltés esetén a feltöltés után közvetlenül vízlégszivattyúval jelig szívhatjuk. Összerázás után 30 perc után és 16 órán belül mérhetjük a kékszínű komplex fényelnyelő képességét.

Szükséges oldatok:

1. *AL-oldat, tömény*: 1 kg tejsavat 2 l deszt. vízzel elegyítünk 5 l-es Erlenmeyer-lombikban és hidrolízis céljából 48 órán keresztül 95 C°-os szárítószekrényben tartjuk. Az elpárolgott vizet pótoljuk. Lehűlés után NaOH-dal történő titrálással meghatározzuk a tejsav normalitását (n) (indikátor: fenolftalein). A hígított tejsav kb. 3 n.

Ebből a tejsavból 10 000: n g-t $1,875 \text{ g} = 1785 \text{ ml } 96\% \text{ ecetsavval (pps)}$, és 770 g ammóniumacetát (p. a.)-al elegyítünk és deszt. vízzel 10 l-re töltjük fel. Pl. titrálással megállapítjuk, hogy tejsavunk 3,20 normál, akkor 10 000 : 3,20 = 3125 g tejsavhoz adunk 1875 g 96% ecetsavat, és 770 g ammóniumacetátot.

2. *AL-oldat, hígított*: A tömény oldat 1000 ml-ét használatkor deszt. vízzel 10 l-re töltjük fel.

3. *Kénsavas ammóniummolibdát*: 15 g porított ammóniummolibdenátot kb. 200 ml 50 ± 5 C°-os deszt. vízben feloldunk. Ha szükséges, megsűrjük és lehűlés után kis adagokban 200 ml 20 n H_2SO_4 -t adunk hozzá, lehűtjük, 5 l-es mérőlombikba mossuk, majd jelig töltjük.

4.-5. *Ónklorid ill. Ónklorid-aszkorbinsav oldat*. lásd I. 2-3.

6. *Standard oldatok készítése*: A I. 4. szerint készített 0,1 mg/ml törzsoldatból 100 ml mérőlombikokba sorra 0; 0,5; 2,5; 5,0; 12,5; 25 ml-t + 10 ml tömény AL-oldatot (1. oldat) adunk, jelig töltjük, majd összerázzuk. Ez a standard sorozat megfelel 0; 1; 5; 10; 25; 50 mg P_2O_5 /100 g talajnak. A standard sorozat egyes tagjaiból is 10-10 ml-t adunk a kémcsőbe, és úgy kezeljük, mint a vizsgálandó oldatot.

Összefoglalás

Az irodalomból ismeretes aszkorbinsavas módszereket továbbfejlesztve megállapítottuk laktátos közegben a legkedvezőbb $MoO_3 : H_2SO_4$ arányt, a képződő komplex időbeni stabilitását, valamint a Fe^{3+} és SiO_2 zavaró hatását. 92 különböző talajminta vizsgálati eredményéből varianciaanalízissel megállapítottuk az adatok szórását, ill. a módszer reprodukálhatóságát, továbbá a torzítás mértékét. Az eredmények szerint a javasolt módszer megbízhatósága a gyakorlati sorozatvizsgálatok számára kielégítő.

Érkezett: 1964. november 25.

Irodalom

- [1] BALLENEGGER, R. & DI GLÉRIA, J.: Talaj- és trágyavizsgálati módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1962.
- [2] CAP, M. L.: Zasztoszuwannja szul'fatu gidrazünu prü vüznacsenni foszforu v grunti. Bjul. Nauk Inf. Zemlerobsztvu. Kiev. (5) 7-12. 1959.
- [3] DUVAL, L.: Étude des conditions de la validité du dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique. Conséquences pratiques. Chimie Analytique. **45**. 237-250. 1963.
- [4] DUVAL, L.: Le dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique. Condition de validité. Application de la détermination du phosphore total de sols. Science du sol (2) 53-68. 1964.
- [5] ERDEY, L., FLEPS, V. & BODOR, E.: Kolorimetrische Phosphatbestimmung. Acta Chim. **5**. 66-80. 1955.
- [6] FISKE, C. H. & SUBBAROW, Y.: The colorimetric determination of phosphorus. J. Biol. Chem. **66**. 375-400. 1925.
- [7] GINZBURG, K. E.: K metodike kolorimetricseszkogo opredelenija foszfora v kiszlotüh vütjazskah iz pocsv. Pocsvovedenie. (2) 61-71. 1958.
- [8] HERRMANN, R. & LEDERLE, P.: Bestimmung der laktatlöslichen Phosphorsäure in Böden mit „Photo-Rex“. Boden. Pflernähr. **26**. 105-124. 1942.
- [9] HOFFMANN, G. (München-Weihenstephan) Szóbeli közlés.
- [10] KAILA, A.: Studies on the colorimetric determination of phosphorus in soil extracts. Acta Agric. Fenn. **83**. 25-47. 1955.
- [11] KERESZTÉNY, B.: A foszfát ionok aszkorbinsavas meghatározása melegítés nélkül sztanno-kloriddal. Mosonmagyaróvári Agrártud. Főisk. Közl. **6**. (3) 13-18. 1963.
- [12] MARTIN, B.: Aszkorbinsavas P_2O_5 meghatározás talajvizsgálatokra. Debr. Mezőg. Akad. Tud. Évk. 1957. 247-254. 1958.
- [13] MORRISON, W. R.: A fast, simple and reliable method for the microdetermination of phosphorus in biological materials. Anal. Biochem. **7**. 218-224. 1964.
- [14] MURPHY, J. & RILEY, J. P.: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta. **27**. 31-36. 1962.
- [15] RIEHM, H.: Die Ammonlaktatessigsäure-Methode zur Bestimmung der leichtlöslichen Phosphorsäure in karbonathaltigen Böden. Agrochimica **3**. 49-65. 1958.
- [16] SARKADI, J.: Kolorimetrikus foszformeghatározások összehasonlítása agrokémiai célokra. Magy. Kém. Folyóirat. **64**. 243. 1958.
- [17] SARKADI, J.: A talaj tápanyagellátottságát jelző módszerek továbbfejlesztésével kapcsolatos nemzetközi együttműködés eddigi eredményei. Agrokémia és Talajtan. **12**. 319-322. 1963.
- [18] SCHEEL, K. C.: Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mit dem Pulfrich-Photometer. Z. anal. Chem. **105**. 256-269. 1936.
- [19] SCHEFFER, F., ULRICH, B. & BENZLER, J. H.: Die Bestimmung von Phosphorsäure und Kieselsäure als Molybdänblau. Landw. Forsch. **13**. 191-201. 1960.
- [20] TÖRÖK, L.: Adatok a foszfát-ion kolorimetriás meghatározásához a molibdénkékmódszerrel, aszkorbinsavval redukálva. Magy. Kémikusok Lapja, **17**. 137-139. 1962.
- [21] ZINZADZE, SCH.: Mikrobestimmung von Phosphor- und Arsensäure mit Molybdänblau. Anwendung auf Bodenauszüge. Boden. Pfl. Ernährung. **23**. 447-454. 1932.

Determination of P-Content of Calcium and Ammonium Lactate Soil Extracts with the Ascorbic Acid-Tin Chlorid Method without Heating

J. SARKADI, M. KRÁMER and B. THAMM

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

Summary

In further development of the ascorbic acid methods known from literature in a lactate medium the most favourable $MoO_3:H_2SO_4$ ratio, the stability of the complex and the disturbing effect of Fe^{3+} and SiO_2 were determined (Figs. 1, 2, 3.). On the strength

of our statistical examinations carried out with analysis of variance the reproducibility of the method (Table 1.) and the absence of bias (Table 2.) is sufficient for practical soil analyses.

On the basis of the experiments referred to the following method is proposed for series examinations: To 25 ml of double lactate extract prepared according to Egnér—Riehm 2 ml complex forming solution — containing in each litre 25 g ammonium molybdate and 300 ml 20 n H_2SO_4 — and subsequently after shaking 1 ml reducing solution (in 100 ml solution containing 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ and 15 ml cc HCl, 1 g ascorbic acid is dissolved) is added. The light absorbing capacity of the complex formed can be measured after 30 minutes. The determination of the P-content of the AL-extract is similar to the former with the difference that to 10 ml extract 15 ml complex forming solution containing in each litre 5 g ammonium molybdate and 40 ml 20 n H_2SO_4 and subsequently after shaking 1 ml ascorbic acid tin chloride solution referred to above is added.

Table 1. Data of the parameters used for the estimation of the dispersions. a) From Ca-lactate extracts. b) From AL-solution extracts.

Table 2. Data estimating the bias.

Fig. 1. Relationship of the H_2SO_4 concentration and the extinction (in the case of 2340 ppm MoO_3). a) From AL-solution; b) From Ca-lactate.

Fig. 2. The change of the light absorbing capacity of the complex (as expressed in P_2O_5 found) as the function of time.

Fig. 3. The influence of the Fe^{3+} and/or SiO_2 content of the solution on the extinction (as expressed in „found” P_2O_5 mg/100 g soil value).

Die Bestimmung des P-Gehaltes von Kalzium- und Ammoniumlaktat-Bodenauszügen mit der Askorbinsäure-Zinnchloridmethode ohne Erwärmung

J. SARKADI, M. KRÁMER und B. THAMM

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

Zusammenfassung

In weiterer Entwicklung der aus der Literatur bekannten Askorbinsäure-Methoden wurden in einem Laktatmittel das günstigste $MoO_3 : H_2SO_4$ -Verhältnis, die Stabilität des Komplexes sowie die störende Wirkung von Fe^{3+} bzw. SiO_2 festgestellt (Abb. 1, 2, 3.). Auf Grund unserer mit der Varianzanalyse durchgeführten statistischen Untersuchungen erscheint die Reproduzierbarkeit der Methode (Tab. 1.) sowie ihre Freiheit von Verzerrung (Tab. 2.) für die praktischen Bodenuntersuchungen als ausreichend.

Auf Grund der erörterten Versuche wird für Serienuntersuchungen das folgende Verfahren empfohlen: Zu je 25 ml des nach Egnér—Riehm hergestellten Doppel-Laktat-auszuges wird 2 ml — je Liter 25 g Ammoniummolybdat und 300 ml 20 n H_2SO_4 enthaltende — komplexbildende Lösung und nach Schüttlung 1 ml reduzierende Lösung (in einer 100 ml 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ und 15 ml cc HCl erhaltenden Lösung wird 1 g Askorbinsäure aufgelöst) zugegeben. Die Lichtabsorptionsfähigkeit des entstandenen Komplexes kann nach 30 Minuten gemessen werden. Die Bestimmung des P-Gehaltes des AL-Auszuges erfolgt auf ähnliche Weise, mit dem Unterschied, dass zu 10 ml Auszug 15 ml — je Liter 5 g Ammoniummolybdat und 40 ml 20 n H_2SO_4 enthaltende — komplexbildende Lösung und nach erfolgter Schüttlung 1 ml der oben beschriebenen Askorbinsäure-Zinnchloridlösung zugegeben wird.

Tab. 1. Angaben der zur Schätzung der Streuungen verwendeten Parameter. a) aus Ca-Laktat-Auszügen. b) aus AL-Lösung Auszügen.

Tab. 2. Die Verzerrung einschätzende Angaben.

Abb. 1. Die Beziehung der H_2SO_4 Konzentration zur Extinction (im Falle von 2340 ppm MoO_3). a) Aus AL-Lösung b) Aus Co-Laktat.

Abb. 2. Die Änderung der Lichtabsorptionsfähigkeit des Komplexes in gefundener P_2O_5 ausgedrückt, in der Funktion der Zeit.

Abb. 3. Der Einfluss des Fe^{3+} bzw. SiO_2 -Gehaltes der Lösung auf die Extinction (im Werte der „gefundenen” P_2O_5 mg/100 g Boden ausgedrückt).

Определение содержания фосфора в лактатаммониевых и лактаткальциевых вытяжках из почв, с применением аскорбиновой кислоты и хлористого олова без нагревания

Я. ШАРКАДИ, М. КРАМЕР и Г. ТАММ

Научно-исследовательский Институт Почвоведения и Агрохимии А. Н. Венгрии, Будапешт

Резюме

Усовершенствуя дальше, известные из литературы методы с применением аскорбиновой кислоты, установили наиболее благоприятные соотношения $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, стабильность комплексного соединения, а также мешающее влияние Fe^{3+} и SiO_2 в лактатной среде (Рис. 1, 2, 3). На основании статистической обработки данных вариационным анализом, воспроизводимостью (табл. 1.) и неискаженностью (табл. 2.) данных, полученных выше-названным методом, удовлетворительны для практических почвенных исследований.

На основании описанных опытов для серийных исследований мы рекомендуем следующее: к 25 мл. двойной лактатной вытяжке по Эгнер—Риму добавлять 2 мл. комплексобразующего раствора, состоящего из 25 гр. молибдата аммония и 300 мл. 20 н. H_2SO_4 на литр, затем после встяхивания добавлять 1 мл. восстанавливающего раствора (1 гр. аскорбиновой кислоты растворяем в 100 мл. раствора, содержащего 1 гр. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 15 мл. сс. H_2SO_4). Спустя 30 мин. можно измерять светопоглотельную способность образованного комплексного соединения. Определение содержания фосфора в лактатно-аммониевой вытяжке проводится подобным образом, только с той разницей, что к 10 мл. вытяжки добавляется 15 мл. комплексобразующего раствора, содержащего в 1 литре 15 гр. молибдата аммония и 40 мл. 20 н. H_2SO_4 , затем после встряхивания добавляется 1 мл. вышеназванного раствора аскорбиновой кислоты и SnCl_2 .

Табл. 1. Значение параметров, использованных при оценке отклонений. а) из лактат-кальциевых вытяжек. в) из лактатаммониевых вытяжек.

Табл. 2. Данные, использованные при оценке искажения.

Рис. 1. Зависимость между концентрациями H_2SO_4 и экстинкции (в случае 2340 мг./лит. MoO_3). а) из лактатаммониевых вытяжек. б) из лактаткальциевых вытяжек.

Рис. 2. Изменение экстинкций комплексного соединения в зависимости от времени (выраженное в количестве «найденного» P_2O_5).

Рис. 3. Влияние содержания Fe^{3+} и SiO_2 (выраженное в количестве «найденного» P_2O_5 в мг./100 гр. почвы.)