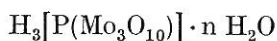


## Adatok a foszfát-ion kolorimetrikus meghatározásához komposztokban, vanadát-molibdát módszerrel

TÖRÖK LÁSZLÓ és CSONKARÉTI KÁROLYNÉ

*Könnnyűipari Minisztérium Helyiipari Kutató Intézete,  
Budapest*

A foszfor kolorimetrikus meghatározása szempontjából eddig legnagyobb jelentősége a foszfor-molibdén heteropolisavnak volt.



A heteropolisavban kötött molibdénsav könnyen redukálható molibdénkékké. Megfelelő körülmények között csak a foszformolibdénsav redukálódik, a kémszer feleslege nem. Ezen alapszik a foszfor legrégebbi kolorimetrikus meghatározása, foszformolibdénké-komplex alakjában. A foszformolibdénsav stannokloridos redukciójánál keletkező kék színeződést először OSMOND [2] említi 1887-ben. Azóta sokan foglalkoztak vele, számos változata ismeretes és használatos.

A molibdénké-ké foszformeghatározások között az aszkorbinsavas eljárások bizonyultak a legmegfelelőbbnek, amellyel nálunk is többen foglalkoztak [4, 11], legutóbb pedig KERESZTÉNY [5] végzett a módszeren lényeges módosítást. A módszer elsősorban mikromódszer, gamma nagvságrendű foszfortartalom meghatározására kitűnően alkalmas.

Hazánkban kevésbé volt ismert a foszfornak igen állandó, sárga színű, vanadát-molibdát komplexe, jóllehet MISSON [6] már 1908-ban használta acélok foszfortartalmának meghatározására. Az eljárás sokáig nem vált általánossá, mivel a sárga szín kolorimétrálása nehézségekbe ütközött. Alkalmasságát különböző fotométerekre BECKER [1] vizsgálta. A spektrofotométerek elterjedésével a módszer alkalmazásának nehézségei megszűntek. Ennek tulajdonítható, hogy az utóbbi időben sokan foglalkoztak e kitűnő eljárással az agrokémia különböző területén [3, 7, 9] és sok változatát ajánlották növények, talajok, műtrágyák foszfortartalmának meghatározására.

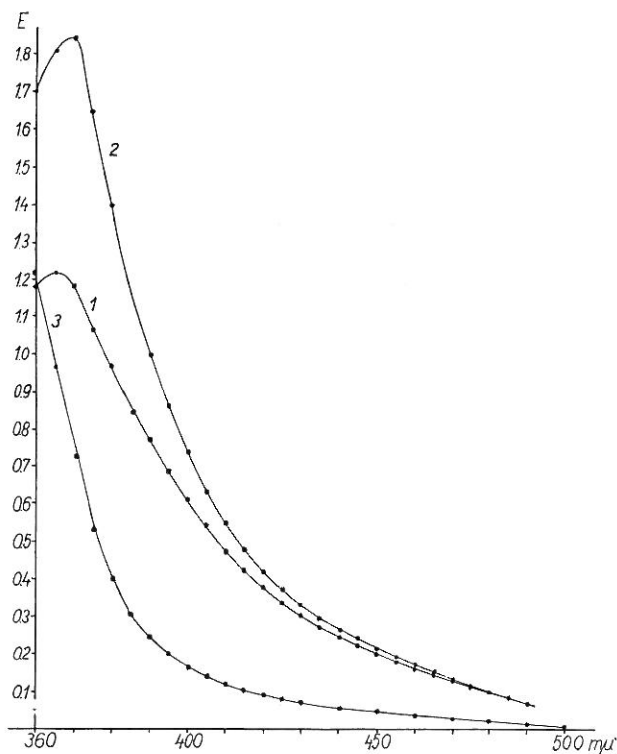
Intézetünkben is felmerült az igény arra, hogy az eddigi molibdénké-es eljárás helyett jobb, biztonságosabb és sorozatvizsgálatokban a laboránsok által is könnyebben kezelhető kolorimetrikus módszert vezessünk be. Ezért figyelembe véve a komposztok sajátosságait, kritikailag tanulmányoztuk a vanadát-molibdátos eljárást. Szükséges volt az elvi alapokat tisztázni, mert az egyes szerzőknél néha különböző adatokat találunk. Ennek oka, hogy a módszert különböző kísérleti feltételek mellett használták. A legalkalmasabb hullámhosszra, a savtűrésre és a zavaró ionokra nézve, nem találunk egységes adatokat. Szükséges volt tehát az elvi alapokkal foglalkozni, mert a különböző anyagokra és különböző szempontok figyelembevételével készült módszereket nem alkalmazhattuk a komposztokra minden további nélkül.

## A módszer elvi alapjai

## Abszorpciós spektrum

A foszfor vanadát-molibdát komplex abszorpciós spektrumát három görbével ismertetjük (I. ábra).

Az I. és II. számú makro-, a III. számú mikromennyiségű foszfort tartalmazó oldat abszorpciós görbéje. A II. számú abszorpciós görbe oldatában ezen-



I. ábra

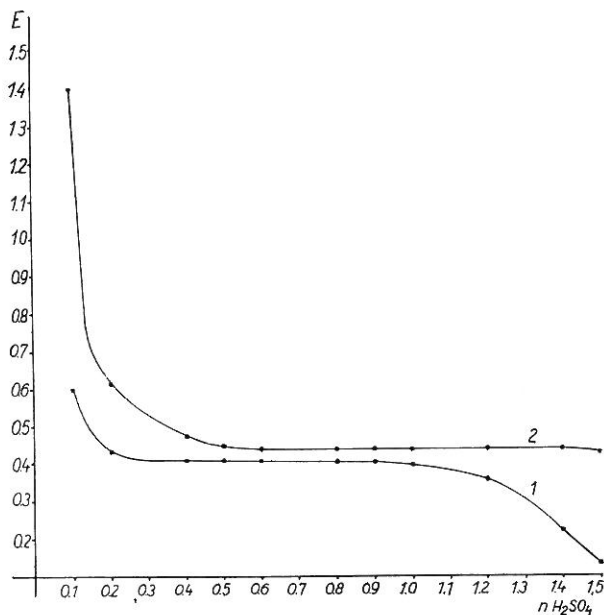
Foszfor-vanadát-molibdát oldat hullámhossz görbéje. 0,6 n kénsavas közegben 10 ml vanadát-molibdát keverék-reagens. 1 = 0,8 mg  $P_2O_5/50$  ml; 2 = 0,8 mg  $P_2O_5$  + 5 mg  $Fe^{3+}/50$  ml; 3 = 0,05 mg  $P_2O_5/50$  ml

kívül 5 mg  $Fe^{3+}$  is van. A görbék meredek lefutásúak, csak a magasabb hullámhossz területén laposodnak el. Ezen a területen célszerű dolgozni egyrészt azért, mert a magas extinkció értékek skálatartományában a leolvasás pontatlan, másrészt a görbe ezen a területén a zavaró vasion erősen érvényesül, amint az ábrából is látható.

Ugyanis a vasat tartalmazó oldat abszorpciós görbéje, az alacsonyabb hullámhosszakon távolodik a vasat nem tartalmazó oldat abszorpciós görbéjétől, míg a nagyobb hullámhosszakon mind jobban egymáshoz lapul a két görbe.

*A sav-koncentráció befolyása a színállandóságra*

A sav mennyisége a foszfor-molibdát és foszfor-vanadát-molibdát komplex fényelnyelését is befolyásolja. A korábban használatos molibdénkék módszerek, többnyire a savkoncentráció pontos beállítását írják elő, illetve savtűrése szűkebb koncentráció intervallumra korlátozódik. A legkedvezőbb savtöménység megállapítása céljából, a vanadát-molibdát komplex fényelnyelését is megvizsgáltuk, a savkoncentráció függvényében (2. ábra). A vizsgált oldatok foszfortartalma 0,8 mg  $P_2O_5$  50 ml végtérfogatban, a keverék reagens pedig az 1. számú görbénél 10 ml, a 2. számú görbénél 20 ml.



2. ábra

Foszfor-vanadát-molibdát oldat fényabszorpciója a kénsav-koncentráció függvényében. Foszfortartalom 50 ml végoldatban 0,8 mg  $P_2O_5$ . Mérés: 420 m $\mu$  hullámhosszon. 1 = 10 ml vanadát-molibdát keverék-reagenssel. 2 = 20 ml vanadát-molibdát keverék-reagenssel

Az abszorpciós görbék az alacsony savkoncentráció területén (0,1—0,4 n  $H_2SO_4$ ) meredek lefutásúak. A savkoncentráció növekedésével ellaposodnak és a reagens mennyiségétől függően, egy bizonyos savtöménységen belül, változatlan fényelnyelés mellett, egyenesen futnak. A görbék egyenes része jelöli azt a legkedvezőbb savkoncentráció térközt, amelyen belül az extinkció értéke állandó. Kétszeres reagens mennyiségnél, a fényabszorpció változatlansága nagyobb savtöménység felé megnövekszik.

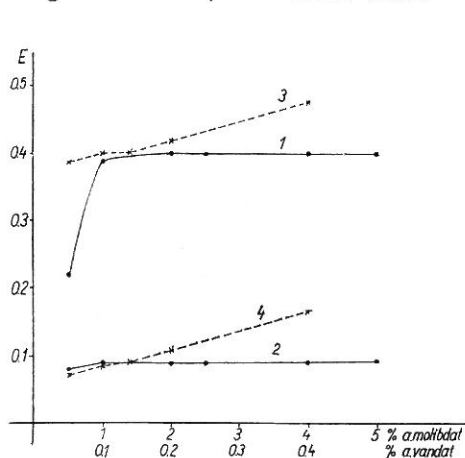
Az ábrából látható, hogy a foszfor-vanadát-molibdát komplex savtűrése elég széles savkoncentráció intervallumra terjed ki és módunkban van olyan koncentráció területen dolgozni, amelynél a Kjeldahl roncsolásnál fellépő nem túlzott mértékű kénsavvesztés nem zavar.

Sok mérés alapján, megállapításunk szerint a peroxid-kénsav vagy perklórsav-kénsav feltárásoknál (a feltáráshoz használt összkénsav mennyisége

25 ml) a kénsavvesztés 2—4 ml konc. kénsav szokott lenni. Ez a veszteség nem csökkenti a reakciós oldatban a kénsav végkoncentrációját oly mértékben, hogy az, ha a reakció körülményeit megfelelően választottuk meg, a kedvező koncentráció területen kívül essék. Peroxid vagy perklórsav kénsavas feltárásnál tehát a kénsav pótlására nincsen szükség a vizsgálati oldatban és a reakciós oldatot nem szükséges meghatározott savkoncentrációra élesen beállítani, amint az a molibdénkéék módszereknél általában szokásos.

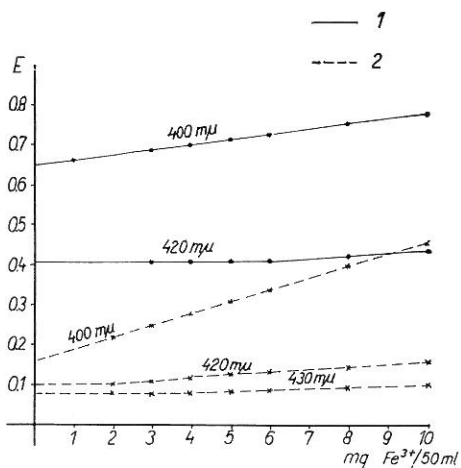
#### A reagens koncentráció befolyása a színállandóságra

A 3. ábrán a foszfor-vanádium-molibdát komplex fényelnyelésének változását látjuk, a molibdát és vanadát függvényében. A vízszintes tengelyen feltüntetett koncentráció a kevrék reagens koncentrációját jelenti, a végoldat tényleges koncentrációja ennek ötödrésze. Az abszorpciós függvényt makro- és mikromennyiségű foszfort tartalmazó oldatokkal vettük fel, 0,6 n  $H_2SO_4$  közegben, 420 m $\mu$  hullámhosszon.



3. ábra

Abszorpciós görbék az ammónium-molibdát és ammónium-vanadát függvényében. 1, 2 = ammónium-molibdát görbe, 3, 4 = ammónium-vanadát görbe. 0,6 n  $H_2SO_4$  közegben, 420 m $\mu$  hullámhosszon. Felső két görbe = 0,8 mg  $P_2O_5/50$  ml; alsó két görbe = 0,05 mg  $P_2O_5/50$  ml



4. ábra

Fényabszorpció a  $Fe^{3+}$ -ion függvényében. 1 = 0,8 mg  $P_2O_5/50$  ml 2 = 0,05 mg  $P_2O_5/50$  ml

Az ammónium-molibdát mennyisége széles koncentráció területen nem befolyásolja a fényabszorpciót. Ezzel szemben vanadát koncentráció növekedésével, egészen kis térfokt kivéve (0,10—0,14%), az extinkció értékek is növekednek. A vanadát koncentráció állandóságát tehát a megadott feltételek szerint biztosítani kell. A vanadát mennyiség növelésével pedig érzékenyebbé tehetjük a módszert.

#### Zavaró ionok

A vélemény általában az, hogy e módszernél kevésbé érvényesülnek, mint a molibdénkéék módszernél. Tekintettel arra, hogy a zavaró ionokat az egyes

szerzők különböző kísérleti körülmények között vizsgálták [3, 7, 9], szükséges volt a mi kísérleti feltételeink mellett is felülvizsgálni.

A zavaró ionok közül a vas és a klorid a szemétkomposzt anyagának több-kevésbé mennyiségben rendszeres kísérői, továbbá a kovasav is. Vizsgálatainkat elsősorban ezekre terjesztettük ki.

#### *A vas*

A 4. ábrán makro (0,8 mg  $P_2O_5/50$  ml) és mikro (50 gamma  $P_2O_5/50$  ml) mennyiségű foszfort tartalmazó oldat fényelnyelésének változását látjuk 400, 420 és 430  $m\mu$  hullámhosszon, különböző vastartalomnál 0,8 n  $H_2SO_4$  végtérfogatban, 10 ml reagens keverékkel, amelynek ammónium-molibdát koncentrációja 2,5%, vanadát koncentrációja 0,14%. A vas mint vas III. ammónium-szulfát volt jelen az oldatban. A vas nagy foszformennyiségek jelenlétében kevésbé zavar és megfelelő hullámhossz megválasztásával, a vizsgált esetben 420  $m\mu$ -nál gyakorlatilag kiküszöbölhető, ha a vas mennyisége, 50 ml végtérfogatban a 6 mg-ot nem haladja meg és a jelenlevő  $P_2O_5$ -nek nem több, mint 7,5-szerese. Ennél nagyobb vasmennyiségeknél az extinkció értékek lassan emelkednek.

Erősebb a zavarás kis foszformennyiségeknél. Ha az 50 ml végoldat foszfortartalma csak 50 gamma, a vas zavaró hatása 1,5 mg-ot meghaladó vastartalomnál már jelentkezik. A vas mennyisége ebben az esetben a foszfor 30-szorosa. Növelhetjük a vastűrést kis foszformennyiségek jelenlétében is, ha tovább növeljük a hullámhosszat 430  $m\mu$ -ra. Mikro foszformeghatározásoknál azonban, komposztok esetében a végtérfogatba kivett törzsoldat mennyisége rendszerint olyan kevés, hogy zavaró mennyiségű vas nem kerül a vizsgálati oldatba.

Végeredményben tehát komposztoknál, megfelelő hullámhosszon, a vas zavaró hatása gyakorlatilag kiküszöbölhető anélkül, hogy a vasat maszkírozni kellene.

#### *Klorid*

10 mg klór mint KCl 50 ml végtérfogatban a fényelnyelő képességet nem befolyásolja. A klorid tehát gyakorlatilag nem tekinthető zavaró ionnak.

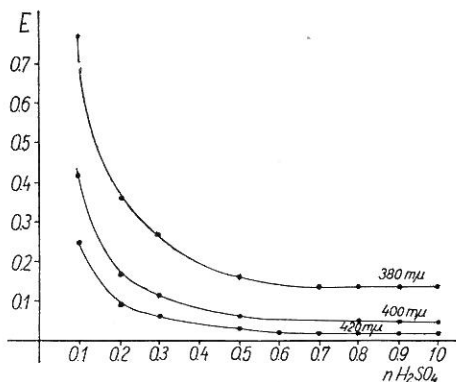
#### *A kovasav*

A kovasav zavaró hatásának vizsgálatánál először a szilikó-vanadát-molibdát komplex fényabszorpciós görbét vettük fel növekvő kénsavkoncentrációnál és különböző hullámhosszakon (5. ábra). Az extinkció mérések a színelőhívás után 2 óra múlva történtek. Alacsony kénsavkoncentrációban az extinkció értékek itt is magasabbak, a görbék meredeken esnek és kb. 0,6 n kénsavoldatban állandósul a fényelnyelés. Az extinkció érték 380  $m\mu$  hullámhosszon 0,6 normálnál töményebb kénsavkoncentrációban is jelentékeny, de a magasabb hullámhosszakon csökken és 420  $m\mu$ -nál a desztillált vízzel szemben alig van fényelnyelése.

A továbbiakban megvizsgáltuk, hogy foszfor jelenlétében, 0,8 és 0,6 normál kénsavoldatban, a növekvő kovasav mennyiség milyen mértékben befolyásolja a foszfor-vanadát-molibdát fényabszorpcióját 420  $m\mu$  hullámhosszon.

Az eredményekből (6. ábra) a következőket állapítjuk meg:

0,8 normál kénsavas közegben, ha a foszfortartalom 100 ml-ben 1,6 mg  $P_2O_5$ , a foszfor-vanadát-molibdát komplex fényelnyelése 2 mg  $SiO_2$  jelenlétében is változatlan. Ha a foszfortartalom ennél lényegesen kisebb, 100 ml-ben csak 0,1 mg  $P_2O_5$ , 0,8 n kénsavas közegben az extinkció értékek 1,6 mg  $SiO_2$ -t meghaladó kovasavtartalomnál (foszforhoz viszonyítva 16-szoros  $SiO_2$ ) kezdenek emelkedni. Ez a kovasav mennyiség azonban mikro meghatározásoknál nem fordulhat elő. 0,8 n kénsavas közegben tehát a kovasav gyakorlatilag sem a makro, sem a mikro foszformeghatározást nem zavarja.



5. ábra

A sziliko-vanadát-molibdát komplex abszorpciós görbéi a kénsav koncentráció függvényében. Kovasavtartalom: 0,1 mg  $SiO_2/50$  ml

0,6 n kénsavas közegben és 1,6 mg%  $P_2O_5$  tartalmú foszfátoldatban azonban a zavaró hatás már mutatkozik, ha a  $SiO_2$  100 ml-ben az 1,6 mg-ot meghaladja. Alacsony foszfortartalmú oldatban pedig (100 ml-ben 0,1 mg  $P_2O_5$ ) jóval kisebb (0,1 mg  $SiO_2$ -t meghaladó) kovasav mennyiség is zavar. Kovasav jelenlétében tehát csak megfelelő töménységű kénsavas közegben lehet dolgozni.

Ezek alapján munkamódszerünkben a végoldat kénsavkoncentrációját úgy állítottuk be, hogy az 0,8 n legyen. Ebben az esetben tapasztalatunk szerint, a fellépő kénsavvesztés még nem csökkenti kedvezőtlen mértékben a végoldat kénsavkoncentrációját.

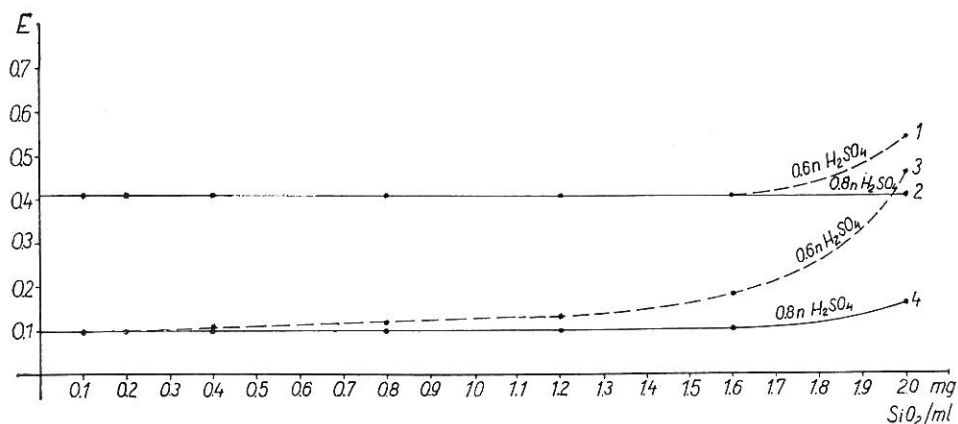
*Ecetsavas ammóniumlaktát (pH = 3,7), hangyasavas Na-formiát (pH = 3,5) és citromsav*

Vizsgálataink szerint 5 órán belül sem az ammóniumlaktát, sem a Na-formiát a foszfor-vanadát-molibdát komplex fényelnyelését nem befolyásolja. A vizsgált oldatok végtérfogataiban (50 ml) 2–6 ml ammóniumlaktát és 2–10 ml Na-formiát oldat volt.

A citromsav zavaró hatásáról MUNK és LÖSING [7, 8] adatait közöljük. A szerzők megállapítása szerint 0,2 g citromsav 100 ml végtérfogatban már nem kívánatos. Nagy citrát-koncentráció zavaró hatását, a reagens mennyiségének növelésével kompenzálhatjuk. A citromsav ugyanis meghatározott mennyiségű keverékreagenst blokkíroz.

Az idő befolyásáról meg kell állapítanunk, más szerzők megállapításával, egyezően, hogy a foszfor-vanadát-molibdát komplex színállandósága igen jó, az extinkció értékek 18—20 órán belül változatlanok.

Az összes zavaró ionok vizsgálatánál és a bemutatott görbék felvételénél, az extinkció méréseket a színelőhívás után 2 óra múlva végeztük.



6. ábra

A kovasav zavaró hatása 0,8 és 0,6 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban. 1, 2 = 1,6 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 ml, 3, 4 = 0,1 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/100 ml

### Összehasonlító vizsgálatok

A vanadát-molibdátos foszformeghatározást összehasonlítottuk az Intézetünkben eddig gyakorlatban volt metholos molibdénkéék [10] és az ugyancsak Intézetünkben használatos aszkorbinsavas módszerekkel [11], peroxid-kénsavas és perklórsav-kénsavas feltárásból.

Az eredmények pontosságának megismerésére, a komposztminták foszfortartalmát az Endrédy—Lorenz-féle súly szerinti eljárással is meghatároztuk. Tekintettel arra, hogy a gravimetrikus foszformeghatározást az SO<sub>4</sub> ion zavarja, itt a feltárást salétromsav-perklórsav keverékkel végeztük.

A vizsgálatokhoz az alábbi összetételű komposztmintákat használtuk fel:

1. Tőzeg (70%)—zöldnapraforgó (30%) komposzt, dúsítva 1% NPK-val
2. Láp föld (70%)—zöldnapraforgó (30%) komposzt, dúsítva 1% NPK-val
3. Tőzeg (70%)—istállótrágya (30%) komposzt, dúsítva 1% NPK-val
4. Láp föld (70%)—istállótrágya (30%) komposzt, dúsítva 1% NPK-val
5. Láp föld (1/3)—istállótrágya (1/3)—lignitpor (1/3) komposzt, dúsítva 1% NPK-val

6. 1 éves városi háziszemét-komposzt (Debrecen).

Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze, amelyekből a következőket állapítjuk meg:

Az aszkorbinsavas és vanadátos módszer értékei mind a két feltárásnál jól egyeznek. Bár a vanadátos értékek kissé magasabbak (0,00—0,03% között), a különbség azonban gyakorlatilag nem számottevő. A metholos molibdénkéék módszerrel meghatározott foszfortartalmak, az előbbiekkal szemben, kifejezet-

ten alacsonyabbak: a perklórsav-kénsavas feltárásnál nagyobb mértékben (átlagosan 0,2%-kal), mint a peroxid-kénsavas feltárásnál. Ennek okát a nyomokban jelenlevő oxidálószernek kell tulajdonítanunk, ami a redukciós eljárásnál a szín-mélység kifejlődését gátolja. A súly szerinti meghatározás értékei a vanadát-molibdátos eredményekhez állanak legközelebb, illetve azzal gyakorlatilag egyeznek.

## 1. táblázat

Foszfor meghatározási módszerek összehasonlítása

(1) Komposzt minták száma	$H_2SO_4 + HClO_4$			$H_2SO_4 + H_2O_2$			$HNO_3 + HClO_4$
	kolorimetrikus			kolorimetrikus			Súlyszerinti
	Metolos $P_2O_5$	Aszkorbin- savas $P_2O_5$	Vanadátos $P_2O_5$	Metolos $P_2O_5$	Aszkorbin- savas $P_2O_5$	Vanadátos $P_2O_5$	Endrődy-Lorenz $P_2O_5$
	%			%			%
1	1,08	1,24	1,28	1,18	1,24	1,27	1,31
2	0,95	1,16	1,18	1,02	1,12	1,16	1,21
3	1,14	1,35	1,37	1,23	1,32	1,36	1,39
4	0,89	1,05	1,07	0,91	1,05	1,08	1,02
5	0,79	1,00	0,98	0,87	0,96	1,01	0,92
6	0,44	0,49	0,50	0,41	0,50	0,52	0,44

Kissé alacsonyabb értékekkel, de egyezőnek tekinthetők még az aszkorbin-savas módszer eredményei is, a súly szerinti meghatározásokkal. Kifejezetten alacsonyak azonban a metholos meghatározásokkal kapott foszfortartalmak, ezért a vizsgált kolorimetrikus eljárások között a vanadátos eljárást kell pontosabbnak tekinteni. A módszer átlagos szórása (standard deviáció) =  $\pm 0,015$ . Az egyes elemzések szórását 3 ismétlésből állapítottuk meg. Deviáció % átlagosan 1,4. A foszfortartalom nagyságrendje 0,4–1,3% között ingadozott.

## Javasolt módszer a komposztok foszfortartalmának meghatározására

Foszfortartalom szárazanyagra számítva:

$$0,4 - 1,6\% = 400 - 1600 \text{ mg } P_2O_5/100 \text{ g.}$$

## Roncsolás

2 g finomra porított légszáraz anyagot 25 ml e.c.  $H_2SO_4$ -el éjszakán át állani hagyunk (esetleg 1–2 óráig vízfürdőn is melegítjük) az anyag szenesedése céljából. Ezután 5 ml foszformentes hidrogénperoxidot adunk hozzá, és eleinte lassan, óvatosan melegítjük. Ha habzás nincsen, erősebben roncsoljuk. A roncsolás előrehaladásával, kihűlés után további 2 ml peroxiddal folytatjuk a roncsolást, míg a reakciós keverék teljesen kitisztul. Hidrogénperoxid helyett p.a. perklórsavat is használhatunk a feltáráshoz, 2–5 ml-es adagokban, ha nitrogént nem határozunk meg a feltárásból. A perklórsavas roncsolás erőses és sokkal gyorsabb, mint a peroxid-kénsavas feltárás.

Roncsolás után a kihűlt oldatot 50 ml deszt. vízzel hígítjuk és tartalmát kvantitatíve 200 ml-es normál lombikba mossuk. Ha már kihűlt, deszt. vízzel a jelleg feltöltjük, majd foszfátmentes redős szűrőpapíron (619 G 1/4, 15 cm  $\varnothing$ ) leszűrjük.

Ez az oldat a vizsgálandó törzsoldat, amelynek foszfortartalma 8–32 mg  $P_2O_5/200$  ml.



*Eljárás*

A fenti törzsoldatból 5 ml-t pipettával 50 ml-es normál lombikba mérünk, 10 ml reagens keveréket adunk hozzá, a jelig töltjük és összerázzuk. 15 perc múlva az oldat kolorimetráálható 1 cm-es küvettával 420 millimikron hullámhosszon.

5 ml törzsoldat foszfortartalma kompozstoknál általában 0,25–0,80 mg  $P_2O_5$  között ingadozik.

Mérési terület 5,0–16,0 gamma  $P_2O_5$ /ml.

Ennél kisebb foszfortartalom esetén 2 cm-es küvettával dolgozunk. Mérés deszt. vízzel szemben.

Ha az oldatok túl sötétek, lehetséges hígítani, de úgy, hogy a reagens és kénsav-koncentráció ne változzék. Vagyis, ha az 50 ml-es végoldatot 100 ml-re hígítjuk, még 10 ml reagenst, 2 ml 10 n kénsavat adunk hozzá és utána jelig töltjük.

*Szükséges vegyszerek:*

1. 50 g p.a. ammónium-molibdátot 400 ml deszt. víz és 110 ml c.c.  $H_2SO_4$  szobahőmérsékletű keverékben oldunk. Forralni nem szabad.

2. 2,8 g ammónium-vanadátot, 500 ml szobahőmérsékletű deszt. vízben, kb. 1/4 óráig keverünk. 1/4 óra múlva 300 ml forrásban levő vizet adunk hozzá, és addig keverjük, míg a vanadát teljesen feloldódik.

3. *Reagens keverék:* Az 1. és 2. oldatokat 2000 ml-es normál lombikba öntjük és jelig töltjük. A keverék reagensből 10 ml-t használunk a foszfor meghatározásához. Ammónium-molibdáttra nézve 2,5%-os, ammónium-vanadáttra nézve 0,14%-os.

50 ml vizsgálati oldat kénsavkoncentrációja kb. 0,8 n

50 „ „ oldatban van 0,25 mg ammónium-molibdát

50 „ „ „ „ 0,014 g ammónium-vanadát.

*Törzsoldat:*

3,8348 g  $KH_2PO_4$ -et (primér-káliumfoszfát) 1000 ml-es, hiteles normál lombikban deszt. vízben oldunk. Oldódás után néhány csepp toluollal tartósítjuk és jelig töltjük. A törzsoldatot barna üvegben, hűtőszekrényben tároljuk.

E törzsoldat foszfortartalma 2 g  $P_2O_5$  : 2 mg  $P_2O_5$ /ml.

A primér-káliumfoszfátot előzőleg porítjuk, 105°-on szárítjuk és exsikkátorban tároljuk, kristályvíz mentes  $CaCl_2$  felett.

*Standard oldatok:*

A standard sorozat foszfortartalma 0,10–1,4 mg  $P_2O_5$ /50 ml. Mikro foszfortartalom esetén 20–300 gamma  $P_2O_5$ /50 ml.

A standard sorozatot 250 ml mennyiségben, a fenti törzsoldatból az alábbi táblázat adatainak felhasználásával készítjük:

Sor-szám	250 ml standard $P_2O_5$ tartalma, mg	250 ml standardban van törzsoldat, ml	5 ml standardban van $P_2O_5$ , mg
0.	0	0	0
1.	5,0	2,5	0,10
2.	10,0	5,0	0,20
3.	15,0	7,5	0,30
4.	20,0	10,0	0,40
5.	25,0	12,5	0,50
6.	30,0	15,0	0,60
7.	40,0	20,0	0,80
8.	50,0	25,0	1,00
9.	60,0	30,0	1,20
10.	70,0	35,0	1,40

A törzsoldatból kivett mennyiségeket 250 ml-es normál lombikba pipettázzuk, hozzáadunk 100 ml 10 n kénsavat és jelig töltjük.

*Összehasonlító oldatok készítése:*

A fenti standardokból a koncentrációtól függően 4–5 oldatot kiválasztunk. A standard oldatokból 5 ml-t 50 ml-es normál lombikba pipettázzunk és 10 ml reagens keveréket adunk hozzá, jelig töltjük, összekeverjük és az extinkciókat mérjük.

### Ö s s z e f o g l a l á s

Az utóbbi időben az agrokémiai gyakorlatban, műtrágyák, növények és biológiai anyagok foszfortartalmának meghatározására sokan javasolták a vanadát-molibdátos foszformeghatározást.

Számos előnye miatt a módszert Intézetünk laboratóriumi gyakorlatába is be akartuk vezetni, komposztok foszfortartalmának meghatározására. Ehhez az elvi alapokat pontosan tisztázni kellett, mert a különböző anyagokra és különböző szempontok figyelembevételével készült módszereket nem alkalmazhattuk minden további nélkül. Szükséges volt az elvi alapokkal foglalkozni azért is, mivel az egyes szerzőknél — a nem azonos kísérleti körülmények miatt — nem mindig találtunk egyező adatokat.

Vizsgálataink eredményeit az alábbiakban foglaljuk össze:

1. A fényelnyelőképesség mérésére a 420  $m\mu$  hullámhosszat találtuk a legalkalmasabbnak, az adott kísérleti feltételek mellett.

2. Megállapítottuk a savtűrés területét és annak függését a reagens mennyiségétől. Ennek alapján — figyelembe véve a komposztok feltárásánál előforduló maximális kénsavvesztéseget — úgy találtuk, hogy az ajánlott munkamódszernél a végoldatban 0,8 n kénsav koncentráció a legmegfelelőbb.

3. Vizsgáltuk a vas zavaró hatását különböző hullámhosszakon 0,8 n kénsavas közegben. A vas zavaró hatása 420  $m\mu$  hullámhosszon kiküszöbölhető, a komposztokban előforduló vasmennyiségek esetén.

4. Felvettük a sziliko-vanadát-molibdát komplex abszorpciós görbét, valamint megvizsgáltuk a kovasav zavaró hatását a savtöménység függvényében, makro és mikro mennyiségű foszfor jelenlétében. Az adott munkafeltételek mellett, sem makro, sem mikro meghatározásnál a komposztok feltárásánál oldatba kerülő kovasav nem zavar.

5. A vanadát-molibdátos módszert összehasonlítottuk az Intézetünkben eddig használatos metolos és aszkorbinsavas molibdénkéék módszerrel és az eredmények pontosságának megismerésére az Endrédy—Lorenz súly szerinti eljárással. A vanadát-molibdátos eljárással kapott értékek jól egyeznek a súly szerinti mérések eredményével.

A vizsgálatok alapján módszert javasoltunk komposztok foszfortartalmának meghatározására.

*Érkezett : 1964. december 25.*

### I r o d a l o m

- [1] BECKER, M. & DREWS, M.: Untersuchungen zur kolorimetrischen  $P_2O_5$ -Bestimmung mit der Vanadat-Molybdat-Methode im Hinblick auf die Eignung verschiedener Messgeräte. Albrecht-Thaer-Arch. 4. 120—130. 1960.  
 [2] DICKMAN, S. R. & BRAY, R. H.: Colorimetric Determination of Phosphate. Industr. Engng. Chem. Analytical Edition. 665—668. 1940.

- [3] GERICKE, S. & KURMIES, B.: Die kolorimetrische Phosphorsäurebestimmung mit Ammonium-Vanadat-Molybdat und ihre Anwendung in der Pflanzenanalyse Z. Pflernähr. Düng. **59**. 235—247. 1952.
- [4] ERDEY, L., FLEPS, V. & BODOR, E.: Kolorimetrische Phosphatbestimmung. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **5**. 65—79. 1955.
- [5] KERESZTÉNY, B.: A foszfát ionok aszkorbinsavas meghatározása melegítés nélkül, sztanokloriddal. Mosonmagyaróvári Agrártudományi Főiskola Közleményei. **6**. 13—16. 1963.
- [6] MISSON, G.: Kolorimetrische Phosphorbestimmung im Stahl. Chem. Ztg. **32**. 633. 1908.
- [7] MUNK, H. & LÖSING, H.: Die Anwendung der Vanadat-Molybdat-Methode bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln. Landw. Forsch. **12**. 125—132. 1959.
- [8] MUNK, H.: Die Vanadat-Molybdat-Methode bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Ammonicitrauszug nach Petermann. Landw. Forsch. **14**. Sonderheft. 90—91. 1960.
- [9] PULSS, G.: Eine einfache Mikrobestimmung der Phosphorsäure im Kjeldahl-Aufschluss von biologischem Material nach der Molybdat-Vanadat-Methode. Z. Anal. Chem. **176**. 412—421. 1960.
- [10] SARKADI, I.: Szervestrágyák „összes” nitrogén, foszfor és kálium tartalmának gyors meghatározási módszerei. Agrokémia és Talajtan. **4**. 71—79. 1955.
- [11] TÖRÖK, L.: Adatok a foszfát-ion kolorimetriás meghatározásához molibdénkék-módszerrel, aszkorbinsavval redukálva. Magyar Kémikusok Lapja. **3**. 137—139. 1962.

### Contributions to the Colorimetric Determination of Phosphate Ion in Composts, with the Vanadate-Molybdate Method

L. TÖRÖK and M. CSONKARÉTI

Research Institute of Local Industry, Ministry of Light Industry, Budapest

#### Summary

Recently in the practice of agricultural chemistry for the determination of phosphorus contents in chemical fertilizers, plants and biological materials a number of authors suggested vanadate-molybdate phosphorus determination.

We intended to introduce this method, for its numerous advantages, in the laboratory routine of this Institute for the determination of phosphorus contents of composts. With this purpose in view the principles had to be precisely elucidated, since methods devised for various substances and taking different viewpoints into consideration could not be applied without further ado. The principles of the method had to be dealt with also because owing to the different experimental conditions the various authors did not always produce concordant data.

The results of investigations are summarized as follows:

1. For measuring the light absorbing capacity the 420  $m\mu$  wavelength was found most suitable under the given experimental conditions.

2. The area of acid tolerance and its dependence on the amount of reagent has been established. On these grounds, taken into consideration the maximum loss of sulfuric acid occurring in the digestion of the composts, 0.8 n sulfuric acid concentration in the final solution was found to be most suitable at the working-method recommended.

3. The disturbing effect of iron was examined at various wavelengths in 0.8 n sulfuric acid medium. The disturbing effect of iron at the 420  $m\mu$  wavelength can be eliminated in the case of the amounts of iron occurring in the composts.

4. We plotted the absorption diagram of the silico-vanadate-molybdate complex and examined the disturbing effect of silicic acid as a function of acid concentration, in the presence of macro and micro amounts of phosphorus. Under the given working conditions the silicic acid entering in solution at the digestion of composts does not disturb either in macro or in micro determination.

5. The vanadate-molybdate method has been compared with the methol and ascorbic acid molybden blue method used up to now in this Institute and also with the

weighing method of Endrédy—Lorenz to become acquainted with the accuracy of the results. The values obtained with the vanadate-molybdate method were in good agreement with the results of weighings.

On the basis of examinations a method was recommended for the determination of the phosphorus contents in composts.

*Fig. 1.* Wavelength diagram of phosphorus-vanadate-molybdate solution. 10 ml vanadate-molybdate mixture reagent in 0.6 n sulfuric acid medium.

*Fig. 2.* Light absorption of phosphorus-vanadate-molybdate solution as a function of sulfuric acid concentration. Phosphorus content in 50 ml end solution 0.8 mg  $P_2O_5$ . Measurement: 420  $m\mu$  wavelength 1) with 10 ml vanadate-molybdate mixture reagent. 2) with 20 ml vanadate-molybdate mixture reagent.

*Fig. 3.* Absorption diagrams as a function of ammonium-molybdate and ammonium vanadate. 1.2 ammonium molybdate diagram, 3.4 ammonium vanadate diagram in 0.6 n  $H_2SO_4$  medium, 420  $m\mu$  wavelength.

*Fig. 4.* Light absorption as a function of the  $Fe^{3+}$ -ion. 1. 0.8 mg  $P_2O_5/50$  ml. 2. 0.05 mg  $P_2O_5/50$  ml.

*Fig. 5.* Absorption diagrams of the silico-vanadate-molybdate complex as a function of the sulfuric acid concentration. Silicic acid content: 0.1 mg  $SiO_2/50$  ml.

*Fig. 6.* The disturbing effect of silicic acid in 0.8 and 0.6 n  $H_2SO_4$  solution. 1.2 1.6 mg  $P_2O_5/100$  ml, 3.4 0.1 mg  $P_2O_5/100$  ml.

## Beiträge zur kolorimetrischen Bestimmung des Phosphations in Komposten, mit der Vanadat-Molybdat-Methode

L. TÖRÖK und M. CSONKARÉTI

Forschungsinstitut der Lokalindustrie, Ministerium für Leichtindustrie, Budapest

### Zusammenfassung

In der letzten Zeit wurde in der agrochemischen Praxis zur Bestimmung des Phosphatgehaltes von chemischen Düngungsmitteln, Pflanzen und biologischen Materialien vielfach die Vanadat-Molybdat-Phosphorbestimmung empfohlen.

Wegen ihrer zahlreichen Vorzüge sollte diese Methode auch in die Laboratorienpraxis unseres Institutes zur Bestimmung des Phosphorgehaltes von Komposten eingeführt werden. Hierzu bedurfte es der genauen Klärung der prinzipiellen Grundlagen, da die für verschiedene Substanzen und unter Beobachtung verschiedener Gesichtspunkte ausgearbeiteten Methoden nicht ohne Weiteres zur Anwendung gelangen konnten. Es erwies sich auch deshalb für notwendig uns mit den prinzipiellen Grundlagen zu befassen, da bei den einzelnen Autoren infolge der nicht identischen experimentellen Bedingungen nicht immer übereinstimmende Angaben gefunden wurden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Zur Messung des Lichtabsorptionsvermögens wurde unter den gegebenen Versuchsbedingungen die 420  $m\mu$  Wellenlänge für die geeignetste befunden.

2. Das Gebiet der Säuretoleranz und dessen Abhängigkeit von der Menge des Reagenten wurde festgestellt. Auf Grund dessen schien — in Anbetracht des bei der Aufschließung der Komposte vorkommenden maximalen Schwefelsäureverlustes — bei der empfohlenen Arbeitsmethode eine 0,8 n Schwefelsäurekonzentration in der Endlösung als die geeignetste.

3. Wir untersuchten die störende Wirkung des Eisens bei verschiedenen Wellenlängen im 0,8 n schwefelsäurem Medium. Die störende Wirkung des Eisens kann im Falle der in den Komposten vorkommenden Eisenmengen bei der 420  $m\mu$  Wellenlänge eliminiert werden.

4. Die Absorptionskurve des Silico-Vanadat-Molybdatkomplexes wurde aufgenommen und die störende Wirkung der Kieselsäure in der Funktion der Säurekonzentration in Gegenwart von Makro- und Mikromengen von Phosphor untersucht. Unter den gegebenen Arbeitsbedingungen stört die bei der Aufschließung der Komposte in Lösung geratene Kieselsäure weder bei Makro- noch bei Mikrobestimmung.

5. Die Vanadat-Molybdatmethode wurde mit der im Institut bisher gebräuchlichen Methol- und Ascorbinsäure-Molybdenblaumethode und zum Kennenlernen der Genauigkeit der Ergebnisse auch mit der Gewichtsmethode von Endrédy—Lorenz verglichen. Die mit dem Vanadat-Molybdatverfahren gewonnenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten der Gewichtsbestimmungen.

Auf Grund der vorgenommenen Untersuchungen wurde eine Methode zur Bestimmung des Phosphorgehaltes von Komposten in Vorschlag gebracht.

*Abb. 1.* Wellenlängendiagramm der Phosphor-Vanadat-Molybdat Lösung. In 0,6 n Schwefelsäuremedium 10 ml Vanadat-Molybdat Mischungs-Reagent.

*Abb. 2.* Lichtabsorption der Phosphor-Vanadat-Molybdatlösung als Funktion der Schwefelsäure-Konzentration. Phosphorgehalt in 50 ml Endlösung 0,8 mg  $P_2O_5$ . Bestimmung: auf 420 m $\mu$  Wellenlänge. 1. mit 10 ml Vanadat-Molybdat Mischungs-Reagenten. 2. mit 20 ml Vanadat-Molybdat Mischungs-Reagenten.

*Abb. 3.* Absorptionsdiagramme als Funktion von Ammonium-Molybdat und Ammonium-Vanadat. 1,2 Ammonium-Molybdat Diagramm, 3,4 Ammonium-Vanadat Diagramm. In 0,6 n  $H_2SO_4$  Medium, bei 420 m $\mu$  Wellenlänge.

*Abb. 4.* Lichtabsorption als Funktion des  $Fe^{3+}$ -Ions. 1. 0,8 mg  $P_2O_5/50$  ml.

*Abb. 5.* Die Absorptionsdiagramme des Siliko-Vanadat-Molybdatkomplexes in der Funktion der Schwefelsäurekonzentration. Kieselsäuregehalt: 0,1 mg  $SiO_2/50$  ml.

*Abb. 6.* Die störende Wirkung der Kieselsäure in den 0,8 und 0,6 n  $H_2SO_4$  Lösungen. 1,2 1,6 mg  $P_2O_5/100$  ml. 3,4 0,1 mg  $P_2O_5/100$  ml.

### Колориметрическое определение фосфатных ионов в компостах ванадат-молибденовым методом

Л. ТЕРЕК и М. ЧОНКАРЕТИ

Научно-Исследовательский Институт Местной Промышленности Министерства Легкой Промышленности, Будапешт

#### Резюме

В последнее время для определения содержания фосфора в минеральных удобрениях, растениях и в биологических материалах в практике агрохимии рекомендовался ванадат-молибденовый метод.

Принимая во внимания преимущества этого метода, мы хотели ввести его в лабораторную практику нашего института. Для этого необходимо было точно выяснить принципиальные основы этого метода, так как разработанные для определения различных веществ с различных точек зрения методы нельзя применять без всестороннего их изучения. Кроме того, у отдельных авторов, из-за различия в опытных условиях, полученные данные были не всегда одинаковыми.

Результаты наших исследований сводятся к следующему:

1. Для измерения световой адсорбции в условиях опыта наиболее пригодной является длина волн в 420 м $\mu$ .

2. Определили интервал толерантности к кислотам и зависимость её от количества реагентов. На основании этого, принимая во внимание максимальные потери серной кислоты при озолении компостов, мы нашли, что при рекомендованном методе концентрация  $H_2SO_4$  в 0,8 n является самой подходящей в конечном растворе.

3. Изучали мешающее влияние железа в 0,8 n серной кислоте при различной длине волн. Определили, что при встречающемся количестве железа в компостах мешающее влияние железа можно устранить при длине волн 420 м $\mu$ .

4. В данных условиях получившаяся при озолении компостов кремневая кислота не мешает ни при макро-, ни при микро-методах определения.

5. Сравнивали ванадат-молибденовый метод с применяемыми в нашем институте метоловым и аскорбиново-кислотным (молибденовая синь) методами и для определения точности еще и с весовым методом Эндреды—Лоренц. Данные полученные ванадат-молибденовым методом хорошо совпадали с данными, полученными весовым методом.

На основании наших исследований вышеназванный метод может быть рекомендован для определения фосфора в компостах.

*Рис. 1.* Кривая длины волн раствора фосфор-ванадат-молибдената. К 0,6 n  $H_2SO_4$  прибавлено 10 мл смеси ванадат-молибдената.

*Рис. 2.* Световая адсорбция раствора фосфор-ванадат-молибдената в зависимости от концентрации серной кислоты. Содержание фосфора в 50 мл конечного раствора равно 0,8 мг  $P_2O_5$ . Измерение — при длине волн 420 мμ. 1. С 10-ю мл смеси ваданат-молибдената. 2. С 20-ю мл смеси ванадат-молибдената.

*Рис. 3.* Кривые адсорбции в зависимости от молибденовокислого аммония и ванадиевокислого аммония. 1, 2 — кривые молибденовокислого аммония. 3, 4 — кривые ванадиевокислого аммония. В среде 0,6 н  $H_2SO_4$ , при длине волн 420 мμ.

*Рис. 4.* Световая адсорбция в зависимости от количества трехвалентного железа. 1. 0,8 мг  $P_2O_5$  в 50 мл раствора. 2. 0,05 мг  $P_2O_5$  в 50 мл раствора.

*Рис. 5.* Кривые адсорбции комплекса силико-ванадат-молибдената в зависимости от концентрации серной кислоты. Содержание кремневой кислоты равно 0,1 мг  $SiO_2$  в 50 мл раствора.

*Рис. 6.* Мещающее влияние кремневой кислоты в 0,8 и 0,6 н растворе серной кислоты. 1, 2—1,6 мг  $P_2O_5$  в 100 мл раствора. 3, 4—0,1 мг  $P_2O_5$  в 100 мл раствора.