

Különböző redukálószer alkalmazása talajkivonatok P-tartalmának vizsgálatánál

FELKAI BÉLÁNÉ

Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet
Talajtani Osztálya, Szeged

A talajlaboratóriumok évente egyre nagyobb mennyiségű tápanyagvizsgálatot végeznek el, mert ezek a vizsgálatok szolgáltatják az egyik legfontosabb adatot a talaj műtrágyaszükségletének megállapításához. Az alkalmazott módszereknek tehát megfelelő érzékenységeknek, pontosaknak, gyorsnak és sorozatvizsgálatra alkalmasnak kell lenni. Az irodalomban található, talajkivonat oldható foszfortartalmának meghatározásánál használt módszereket többféle szempontból lehet csoportosítani: a talaj mésztartalmától függően a kivonószerek alkalmazása [1], a kolorimetrikus méréseknél a redukálószer alkalmazása [8] szerint. A redukálószereket a redukált foszformolibdenát komplex érzékenysége és a színstabilitás szerint osztályozhatjuk. Az oldható foszformeghatározásnál leggyakrabban használt redukálószer közül [1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11] ki kellett választani azt, amelyik sorozatmérésre legjobban alkalmas, de emellett érzékenysége és pontossága is megfelel a követelményeknek.

Vizsgálati anyag, módszerek

A kísérlet céljára 12 db olyan átlag feltalajmintát választottunk ki, amelynek mésztartalma 0–7,2%-ig, pH értéke 1:2,5 arányú vizes talajszuszpenzióban 7,4–8,4-ig és „oldható” foszfortartalma 4,0–40,0 mg P₂O₅/100 g talajig változik.

Az oldható foszfor vizsgálatoknál a talajkivonat szempontjából kétféle módszert alkalmaztunk, amelyek a hazai talajviszonyoknál legjobban alkalmazhatók.

a) EGNÉR—RIEHM-féle [1, 6] kettős kalciumlaktátos talajkivonathól (DL-módszer): 0,04 n kalciumlaktát oldatot használtunk, amely sósavra nézve 0,02 n; 5 g talajra 250 ml oldatot adtunk. A módszer az előírás szerint savanyú, semleges és gyengén lúgos, 4% meszet tartalmazó talajoknál használható.

b) EGNÉR—RIEHM—DOMINGÓ-féle [2, 7] ammóniumlaktátos talajkivonathól (AL-módszer): 0,1 n ammóniumlaktát oldatot használtunk 0,4 n ecetsav tartalommal; 5 g talajra 100 ml oldatot adtunk. A módszer nagyobb mésztartalmú talajoknál (20%-ig) is használható.

Mindkét módszernél a következő redukálószereket használtuk:

1. 1%-os aszkorbinsav oldat [1, 11, 12].
2. 1%-os sztannoklorid oldat [1, 6].
3. Aszkorbinsav-sztannoklorid oldat (mindkettőre nézve 1%-os), [4, 9].

4. 10%-os nátriumsulfit — 1%-os hidrokinon oldat [13].

A pontosabb statisztikai kiértékelés céljából 10 párhuzamos vizsgálatot végeztünk.

A különböző redukálószerrel a méréseket ugyanabból a talajkivonatból végeztük, ezáltal a talaj inhomogenitásából eredő hibát kiküszöböltük. Az Al-módszernél mind a négyféle redukálószerrel a SARKADI [9] által leírt $\text{MoO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ arány betartásával végeztük az összehasonlító vizsgálatokat. Mivel a Zeiss lángfotóméterhez tartozó foszformeghatározó feltét segítségével kolorimetrikus úton végeztük a mérést, kétszeres mennyiségű oldatra volt szükségünk a küvetta kimosására is számítva; 20 ml Al-talajkivonathoz 30 ml molibdénkénsavat és 2 ml redukálószer: aszkorbinsavat, sztannokloridot, sztannoklorid-aszkorbinsavat adtunk. A 10%-os nátriumsulfitból 10 ml-t, az 1%-os hidrokinonból 2 ml-t adagoltunk. A használt kénsavas ammóniummolibdenát összetétele: 15 g porított ammóniummolibdenátot (p. a.) kb. 200 ml 50 °C-os deszt. vízben feloldunk. Lehűtés után kis adagokban 200 ml 20 n H_2SO_4 -et adunk hozzá, lehűtjük, 5 literes mérőlombikba mossuk, majd jelig töltjük [9].

A Dl-módszernél 25 ml Dl-talajkivonathoz 25 ml vizet, 2 ml molibdénkénsavat és 1 ml redukálószer: aszkorbinsavat, sztannokloridot, sztannoklorid-aszkorbinsavat adagoltunk. A 10%-os nátriumsulfitból itt is 10 ml-t és az 1%-os hidrokinonból 2 ml-t adtunk. A használt kénsavas ammóniummolibdenát összetétele: 50 g kristályos ammóniummolibdenátot (p. a.) porrá-törve feloldunk kb. 600 ml 50 °C-os deszt. vízben. Lehűlés után 500 ml konc. H_2SO_4 és 500 ml deszt. víz elegyét hozzáöntjük, lehűlés után az egészet 2000 ml-es mérőlombikban jelig töltjük [6].

Természetesen a standardoknál mindkét módszernél a talajkivonathoz hasonló a laktát-, molibdénkénsav-koncentráció és a redukálószeres mennyisége, hogy azonos körülményeket biztosítsunk.

1. táblázat

Az átlag feltalajminták tájékoztató vizsgálati adatai

(1) Minta sorszám	pH	CaCO ₃ %	(2) Arany-féle kötöttségi szám
1	7,9	4,2	49
2	8,0	7,0	47
3	8,0	7,2	46
4	7,8	3,8	54
5	8,2	5,8	46
6	8,0	2,9	59
7	8,4	1,0	54
8	8,0	2,0	57
9	7,4	∅	58
10	8,0	4,8	49
11	8,0	2,0	45
12	7,9	2,7	50

Vizsgálati eredmények

A 12 db átlag feltalajminta 1 : 2,5 arányú vizes talajszuszpenzióban mért pH értékét, kalciumkarbonáttartalmát és Arany-féle kötöttségi számát az 1. táblázatban láthatjuk.

2. táblázat

Kettős kalciumlaktátos módszerrel (DL) meghatározott oldható P_2O_5 mg/100 g talajra vonatkozó statisztikai tényezők négyféle redukálószerrel

Minta száma	(1) Aszkorbinsav			(2) Sztannoklorid			(3) Sztannoklorid- aszkorbinsav			(4) Nátriumszulfit- hidrokínon		
	x	s %	$s_{\bar{x}}$ %	\bar{x}	s %	$s_{\bar{x}}$ %	\bar{x}	s %	$s_{\bar{x}}$ %	\bar{x}	s %	$s_{\bar{x}}$ %
1	4,6	13,6	4,3	3,7	4,3	1,4	3,9	9,9	3,1	3,8	7,4	2,4
2	7,2	4,9	1,5	6,4	3,0	0,9	6,3	5,6	1,8	6,4	5,5	1,7
3	7,0	5,8	1,9	6,2	7,1	2,3	6,1	12,0	3,8	6,1	8,9	2,8
4	10,7	2,6	0,8	10,7	2,1	0,7	10,6	1,8	0,6	10,2	4,6	1,5
5	14,4	1,7	0,6	15,1	2,5	0,8	14,8	4,9	1,6	14,6	3,7	1,2
6	15,0	3,4	1,1	15,0	9,3	2,9	14,4	3,7	1,2	15,1	3,6	1,1
7	14,2	2,9	0,9	14,5	6,2	1,9	14,6	4,3	1,4	14,3	5,3	1,7
8	17,7	3,4	1,1	17,7	1,2	0,4	17,8	2,3	0,7	17,9	5,1	1,7
9	4,7	11,4	3,6	4,0	4,8	1,5	4,1	7,8	2,5	4,2	5,3	0,7
10	29,5	1,4	0,4	32,2	2,2	0,7	31,4	9,6	3,0	28,9	2,3	0,7
11	33,6	2,9	0,9	34,1	2,6	0,8	33,7	5,3	1,7	34,4	2,9	1,0
12	32,6	2,3	0,7	35,4	2,9	0,9	34,6	5,4	1,7	33,4	1,8	0,6
átlag:	4,7	1,5		4,0	1,3		6,0	1,9		4,7	1,4	

A módszer pontosságának értékelésére vonatkozó statisztikai tényezőket: a 10 párhuzamos P_2O_5 meghatározás átlagát \bar{x} -t, a minta %-os szórását s %-ot, és az átlag %-os szórását $s_{\bar{x}}$ %-ot a 2. és 3. táblázat tartalmazza.

A 2. táblázatban (DL-módszer) szereplő %-os szórás átlaga az első csoportban 4,7, a másodikban 4,0, a harmadikban 6,0, a negyedikben 4,7% volt. Ezek az értékek statisztikai analízis szerint (két mintás t próba) nem térnek el szignifikánsan egymástól. A kettős és hármas csoport közötti legnagyobb eltérésnél $t = 0,63$, $p > 50\%$.

A 3. táblázatban (AL-módszer) a %-osan kifejezett szórás az első csoportban átlagosan 7,7%, a másodikban 5,8, a harmadikban 8,7, a negyedikben 8,7% volt. A statisztikai analízis szerint ezek az értékek sem térnek el szignifikánsan egymástól, a kettős és hármas csoport közötti legnagyobb eltérésnél $t = 1,01$, $p > 30\%$. A %-os szórás átlag mindkét módszernél 10% alatt van.

A pontosságon kívül a kolorimetrikus mérések fontos tulajdonsága a színállandóság. Elkészítettük mind a DL, mind az AL-talajkivonatoknál a négyféle redukációs módszer színállandósági grafikonját egy közepes standarddal 20, ill. 25 mg $P_2O_5/100$ g talajra vonatkoztatva. A kék színű redukált foszformolibdenát komplex fényelnyelését, a galvanométer kitérését az idő függvényében 3, ill. 6 órán át figyeltük meg a szükségesnek megfelelő időközökben (1. és 2. ábra). A mérés ennyi idő alatt nagyobb mennyiségű sorozatvizsgálat esetén is elvégezhető.

A DL-módszernél (1. ábra)

A) Az aszkorbinsavas redukciónál a redukált molibdenkék szín csak melegítéssel jelenik meg, a redukció csak megfelelő hőfokon (100 C°) megy

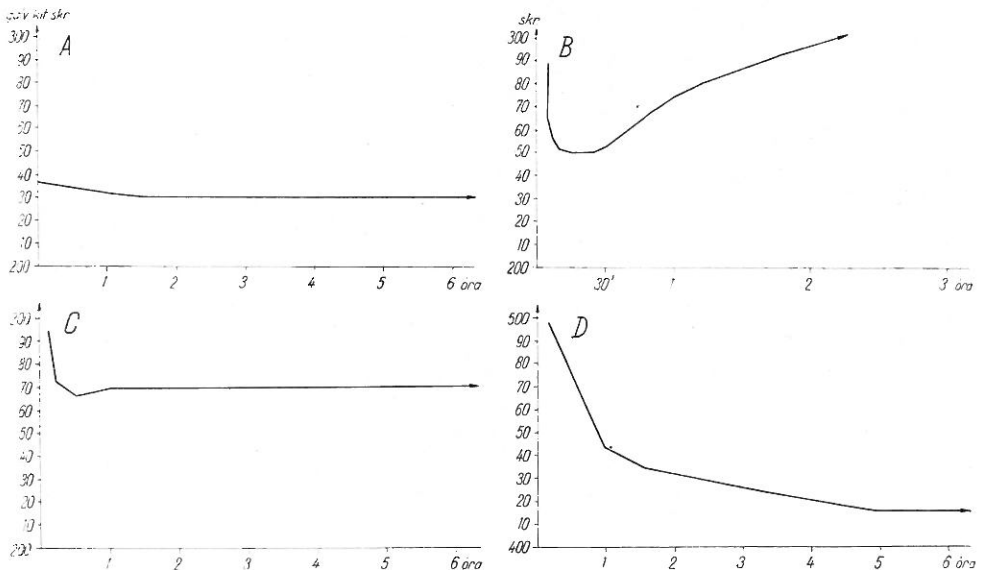
végbe. Gyors lehűtés után, 1 óra 30 perc állás után kapunk színállandóságot, amely a vizsgált idő alatt (6 óra) nem változott.

B) A sztannokloridos redukciónál 5–10 perc között lényeges változás következik be a redukált molibdénkéék színintenzitásában, 15 perc múlva

3. táblázat

Ammóniumlaktátos módszerrel (AL) meghatározott oldható P_2O_5 mg/100 g talajra vonatkozó statisztikai tényezők négyféle redukálószerrel

Minta száma	(1) Aszkorbinsav			(2) Sztannoklorid			(3) Sztannoklorid-aszkorbinsav			(4) Nátriumszulfit-hidrokinnon		
	\bar{x}	s %	$s_{\bar{x}}$ %	\bar{x}	s %	$s_{\bar{x}}$ %	\bar{x}	s %	$s_{\bar{x}}$ %	\bar{x}	s %	$s_{\bar{x}}$ %
1	4,2	8,9	2,8	5,3	4,5	1,4	5,2	4,3	1,4	5,2	5,0	1,6
2	9,4	7,7	2,5	15,4	2,6	0,8	14,8	7,0	3,2	11,1	11,3	3,6
3	9,3	8,2	2,6	14,9	5,2	1,6	15,1	9,5	3,0	10,6	16,9	5,3
4	8,5	5,7	1,8	13,8	8,0	2,5	13,6	11,2	3,5	9,7	9,3	2,9
5	15,7	1,5	0,5	22,2	3,0	0,9	23,7	12,6	4,0	17,7	6,7	2,1
6	11,1	9,4	3,1	17,7	5,6	1,8	19,0	11,2	3,5	13,6	10,7	3,4
7	10,4	7,9	2,6	15,5	7,4	2,4	17,1	9,1	3,9	13,1	9,8	3,1
8	13,1	9,0	2,9	18,9	5,2	1,7	20,1	5,3	1,7	16,4	9,4	2,9
9	4,0	10,8	3,4	5,1	5,5	1,8	4,9	4,1	1,3	4,8	10,6	3,3
10	35,7	6,1	1,9	37,2	6,6	2,1	42,1	9,7	3,1	34,3	3,3	1,1
11	30,7	9,8	3,1	35,4	8,3	2,6	41,8	13,8	4,4	35,5	6,5	2,0
12	28,9	7,8	2,5	35,3	8,1	2,6	37,0	7,1	2,3	33,0	4,7	1,5
Átlag:		7,7	2,5		5,8	1,9		8,7	2,9		8,7	2,7



1. ábra

DL-módszerrel meghatározott oldható 20 mg-os P_2O_5 standard színállandósági görbéi; A) aszkorbinsavas, B) sztannokloridos, C) sztannoklorid-aszkorbinsavas, D) hidrokinnon-nátriumszulfitos redukeiával

következik be a színállandóság, amely legfeljebb 10 percig tart; majd rohamosan halványodik a kék szín, 1—1 óra 30 perc múlva a foszforérték kb. 2/3-ára csökken.

C) A sztannoklorid-aszkorbinsavas redukciónál 5—15 perc között gyors színváltozás következik be, 1 óra múlva olyan színállandóságot kapunk, amely a megvizsgált 6 óra alatt nem változott. Ebben az esetben 16 óra múlva is megmértük a redukált molibdénkéék színintenzitását, lényeges változást nem tapasztaltunk.

D) A nátriumszulfít-hidrokinon redukciónál kb. 4 óra múlva érjük el a színmélységet, de a végleges színállandóság 5 óra múlva következik be. Ennél a redukciónál kapott redukált molibdénkéék szín igen halvány.

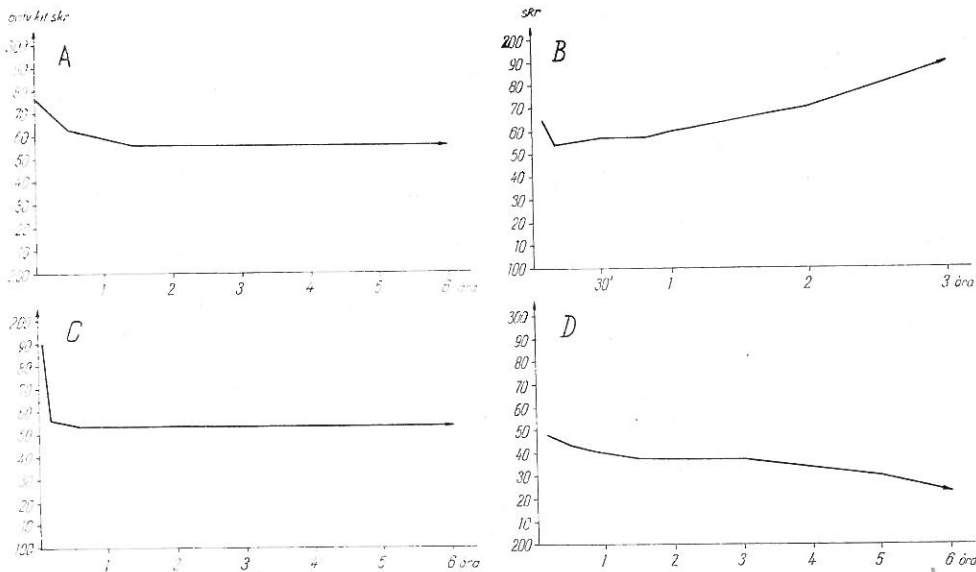
Az AL-módszernél (2. ábra)

A) Az aszkorbinsavas redukciónál szintén melegítés után 1 óra 30 perc múlva érjük el a színállandóságot, amely a vizsgált idő alatt (6 óra) nem változott.

B) A sztannokloridos redukciónál 30 perc múlva következik be a színstabilitás, amely 20 percig állandó; ezután fokozatosan csökken a színintenzitás.

C) A sztannoklorid-aszkorbinsavas redukciónál 10 perces gyors színváltozás után 30 perc múlva következik be a színállandóság, amely 6, illetve 16 óra múlva sem változik.

D) A nátriumszulfít-hidrokinonos redukciónál 1 óra 30 perc múlva másfél óráig tartó színstabilitást kapunk. A színintenzitás ebben az esetben is, mint a DL-módszernél igen gyenge.



2. ábra

AL-módszerrel meghatározott oldható 25 mg-os P_2O_5 standard színállandósági görbéi; A) aszkorbinsavas, B) sztannokloridos, C) sztannoklorid-aszkorbinsavas, D) hidrokinon-nátriumszulfitos redukcióval

Az eredményekből levonható következtetések

A vizsgálati eredményekből láthatjuk, hogy reprodukálhatóság szempontjából mindkét módszernél a négy-féle redukálószer bármelyike alkalmazható, mert a statisztikai tényezők alapján az eredmények %-os szórás átlaga 10% alatt van. A %-os szórás átlag mindkét módszernél a sztannokloridos redukciónál a legalacsonyabb, azonban statisztikai analízis szerint ettől nem tér el szignifikánsan a többi redukálószerrel kapott érték sem.

A gyakorlatban való alkalmazhatóságukat tehát nem a pontosság, hanem a redukált foszformolibdenát komplex nagyobb színstabilitása dönti el. Ennek elbírálásánál a kétféle kivonószerezrel (DL-, AL-módszer) végzett vizsgálatok között lényeges különbséget nem tehetünk. Az aszkorbinsavas redukció színállandósága csak melegítéssel következik be, ami nagyobb mennyiségű tápanyagvizsgálatnál hátrányos. Bár a sztannokloridos redukció a legérzékenyebb módszerek közé tartozik, azonban a színállandósága olyan rövid ideig tart (10–20 perc), hogy nagyobb sorozatvizsgálatoknál két személy közreműködése szükséges a mérésnél. A nátriumsulfid-hidrokinonos redukció pontossága és színállandósága is kielégítő lenne, azonban érzékenysége kicsi, a színállandóság csak órák múlva következik be, ami szintén hátrányos. A sztannoklorid-aszkorbinsavas redukciónál kapott redukált foszformolibdenát komplex stabilitása elég rövid idő (30 perc, 1 óra) alatt következik be és 16 óráig állandó marad. A mérések így nagyobb sorozatvizsgálatoknál is kényelmesen elvégezhetők. A nagyobb pontosság elérésére a gyakorlatban bevált 1 órás várakozási idő a célravezetőbb, az irodalomban előírt 30 perc helyett.

Ezúton is köszönetet mondok Szabó István és Vahl Rezső munkatársaimnak gondos laboratóriumi munkájukért.

Összefoglalás

A talajlaboratóriumok által használt, irodalomból ismert kalcium- és ammóniumlaktátos oldható foszformeghatározási módszernél négy-féle redukálószerrel (aszkorbinsav, sztannoklorid, sztannoklorid-aszkorbinsav, nátriumsulfid-hidrokinon) alkalmaztunk sorozatvizsgálatra való alkalmasság szempontjából. Az összehasonlító vizsgálatok statisztikai kiértékelése alapján az egyes redukálószerrel között az eredmények reprodukálhatósága szempontjából nincs szignifikáns eltérés. A redukált foszformolibdenát komplex színstabilitása szempontjából sorozatvizsgálatra a legmegfelelőbb a sztannoklorid-aszkorbinsavas redukció, amelynél a színállandóság 1 óra múlva következik be és 16 órán keresztül tart.

Irodalom

- [1] BALLENEGGER, R. & DI GLÉRIA, J.: Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest 1962.
- [2] EGNÉR, H., RIEHM, H. & DOMINGO, W. R.: Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung. Kungl. Lantbrukshögs. Ann. **26**. 199–215. 1960.

- [3] KAILA, A.: Studies on the colorimetric determination of phosphorus in soil extracts. *Acta Agric. Fenn.* **33**. 25–47. 1955.
- [4] KERESZTÉNY, B.: A foszfátionok aszkorbinsavas meghatározása melegítés nélkül sztannokloriddal. Mosonmagyaróvári Agrártudományi Főiskola. *Közl.* **6**. (3) 13–18. 1963.
- [5] MARTIN, B.: Aszkorbinsavas P_2O_5 meghatározás talajvizsgálatokra. Debrecen. *Mezőgazd. Akad. Tud. Évk.* 1957. 247–258. 1958.
- [6] RIEHM, H.: Die Bestimmung der laktatlöslichen Phosphorsäure im Boden unter Verwendung eines lichtelektrischen Kolorimeters. *Bodenkunde Pfln. Ernähr.* **9/10**. 30–50. 1938.
- [7] RIEHM, H.: Die Ammonlaktatessigsäure — Methode zur Bestimmung der leichtlöslichen Phosphorsäure in karbonathaltigen Böden. *Agrochimica.* **3**. 49–65. 1958.
- [8] SARKADI, J.: Kolorimetrikus foszformeghatározások összehasonlítása agrokémiái célokra. *Magyar Kémiai Folyóirat.* **64**. 243. 1958.
- [9] SARKADI, J., KRÁMER, M. & THAMM, F.-NÉ: Kalcium és ammóniumlaktátos talaj-kivonatok P tartalmának meghatározása aszkorbinsav-ónkloridos módszerrel melegítés nélkül. *Agrokémia és Talajtan.* **14**. 75–86. 1965.
- [10] SCHEEL, K. C.: Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln, mit dem Pulfrich-Photometer. *Z. anal. Chem.* **105**. 256–269. 1936.
- [11] SCHEFFER, F., ULRICH, B. & BENZLER, J. H.: Die Bestimmung von Phosphorsäure und Kieselsäure als Molibdänblau. *Landw. Forsch.* **13**. 191–201. 1960.
- [12] TÖRÖK, L.: Adatok a foszfát-ion kolorimetriás meghatározásához a molibdénkékmódszerrel, aszkorbinsavval redukálva. *Magyar Kémikusok Lapja.* **17**. 137–139. 1962.
- [13] URBANEK, L.: Foszformeghatározás kolorimetriás úton. *Mezőgazd. Kut.* **4**. 39–59. 1931.

Érkezett: 1968. március 22.

The Use of Different Reducers in the Investigation of the P-Content of Soil Extracts

I. FELKAI

Soil Science Department of the National Institute for Agricultural Quality Testing, Szeged (Hungary)

Summary

For the investigation 12 average surface soil samples were chosen whose $CaCO_3$ contents varied between 0–7.2% and their pH values (measured in the 1 : 5 aqueous extracts) between 7.4–8.4 (Table 1). The soluble P_2O_5 contents varied between 4–40 mg for 100 g of soil (\bar{x} : Tables 2 and 3).

The comparative examinations were carried out with soil extracts prepared with the double calcium- and ammonium lactate methods (DL, AL) — which are well-known from the literature and which can be best employed in the case of Hungarian soils — with the following four reducers:

1. 1% ascorbic acid solution,
2. 1% stannous chloride solution,
3. 1% ascorbic acid — 1% stannous chloride solution,
4. 10% sodium sulphite — 1% hydroquinon solution.

Ten replicates were prepared. The measurements with the different reducers were made from the same soil extract. The statistical data concerning the evaluation of the accuracy of the methods (the mean of 10 parallel P_2O_5 determinations (\bar{x}), the percental standard deviation (s%), and the percental standard deviation of the mean ($s\bar{x}\%$) in the case of both methods (AL, DL) with the four different reducers are presented in Tables 2 and 3.

According to the statistical analysis, the means of the percental standard deviations obtained with the different reducers do not differ significantly in either method (DL, AL). In Table 2, at the greatest deviation between groups two and three:

$t = 0.63$, $p > 50\%$. In Table 3, at the greatest deviation between groups two and three: $t = 1.01$, $p > 30\%$.

The mean of the percental standard deviation with both methods is under 10%. As regards the results' reproducibility, the statistical evaluation revealed no significant difference among the various reducers.

Their fitness for the series analysis is decided not by their accuracy but by the greater colour stability of the reduced phosphorus molybdenate complex (Fig. 1, 2). The stannous chloride-ascorbic acid reduction proved to be the most suitable; the stability of the reduced phosphorus molybdenate complex is attained in a short time (30 minutes, 1 hour) and it remains permanent for 16 hours. The measurements can be carried out comfortably in the case of series analysis, too.

Table 1. Data on the average surface soil samples. (1) The series number of the samples. (2) Number of stiffness according to Arany.

Table 2. The statistical data concerning soluble P_2O_5 mg/100 g soil, which was determined by the double calcium lactate method (DL) and four kinds of reducers. (1) ascorbic acid, (2) stannous chloride, (3) stannous chloride-ascorbic acid, (4) sodium sulphite-hydroquinone.

Table 3. Statistical data concerning soluble P_2O_5 mg/100 g soil, which was determined by the ammonium lactate method and four kinds of reducers. (1)—(4) See: Table 2.

Figure 1. The standard colour stability curves of the soluble P_2O_5 standard (20 mg) determined by the DL-method. With A) ascorbic acid, B) stannous chloride, C) stannous chloride-ascorbic acid, D) hydroquinone — sodium sulphite reduction.

Figure 2. The standard colour stability curves of the soluble P_2O_5 standard (25 mg) determined by the AL-method. With A) ascorbic acid, B) stannous chloride, C) stannous chloride-ascorbic acid, D) hydroquinone — sodium sulphite reduction.

Application d'agents réducteurs à l'analyse du phosphore dans des extraits de sols

J. FELKAI

Section des Sols de l'Institut National pour la Qualifications des Produits Agraires, Szeged (Hongrie)

Résumé

Pour ces essais l'auteur a choisi 12 échantillons de la couche superficielle de sols dont la teneur en carbonate de calcium variait entre 0—7,2% et le pH dans le suspension aqueux de sol 1 : 5 entre 7,4—8,4 (Tabl. 1). La teneur en P_2O_5 soluble variait entre 4 et 40 mg pour 100 g de sol (\bar{x} : Tabl. 2, 3).

Les essais comparatifs ont été exécutés à partir des extraits de sols préparés avec les agents doubles aux lactates de calcium et d'ammonium (DL, AL), d'une méthode du meilleur emploi en Hongrie, décrite dans la littérature, avec quatre réactifs réducteurs, notamment

1. solution d'acide ascorbique à 1%,
2. solution de chlorure d'étain à 1%,
3. solution d'acide ascorbique à 1% — solution de chlorure d'étain à 1%,
4. solution de sulphite de sodium à 10% — solution d'hydroquinone à 1%.

Il a été fait 10 essais parallèles. Les essais ont été faits du même extrait avec les mêmes réactifs. Les facteurs statistiques servant à l'évaluation des résultats sont réunis dans les tableaux 2 et 3, ce sont la moyenne des 10 essais parallèles (\bar{x}), le pourcentage de l'écart ($s\%$), et le pourcentage de la moyenne ($s\bar{x}\%$).

Selon l'analyse statistique les moyennes de l'écart obtenues avec les divers réactifs (DL, AL) ne diffèrent pas significativement entre elles. Au tableau 2, dans le cas du plus grand écart entre les groupes 2 et 3, $t = 0,63$, $p > 50\%$. Au tableau 3 dans le cas du plus grand écart $t = 1,01$, $p > 30\%$.

La moyenne du pourcentage est inférieure à 10% pour les deux méthodes. Selon l'évaluation statistique des résultats des essais comparatifs il n'y a pas de différence significative quant à la reproductibilité entre les divers réactifs.

La question de leur utilité pour les analyses en série n'est pas tranchée par leur exactitude, mais par la plus grande stabilité de la couleur du complexe phosphomolybdénique réduit (Figs. 1, 2). C'est la réduction au chlorure d'étain — acide ascorbique

qui s'est avérée comme la plus convenable: la stabilité du complexe phosphomolybdénique réduit est atteinte sous peu de temps (30 minutes, 1 heure) et reste stable pendant 16 heures. Les mesurages peuvent se faire commodément même dans le cas d'analyses en série considérables.

Tableau 1. Quelques caractéristiques des échantillons de terre examinés. (1) Numéro de l'échantillon. (2) Chiffre de consistance selon Arany.

Tableau 2. Facteurs statistiques rapportés au P_2O_5 soluble (mg/100 g de sol) obtenu par la méthode au lactate de calcium double (DL) avec 4 sortes d'agents réducteurs. (1) Acide ascorbique. (2) Chlorure d'étain. (3) Chlorure d'étain — acide ascorbique. (4) Sulphite de sodium — hydroquinone.

Tableau 3. Facteurs statistiques rapportés au P_2O_5 soluble (mg/100 g de sol) obtenu par la méthode au lactate d'ammonium (AL) avec 4 sortes d'agents réducteurs.

Fig. 1. Courbes de la stabilité de la couleur du standard de 20 mg de P_2O_5 obtenues par la méthode DL. Agent réducteur: A) acide ascorbique, B) chlorure d'étain, C) chlorure d'étain — acide ascorbique, D) hydroquinone — sulphite de sodium.

Fig. 2. Courbes de la stabilité de la couleur du standard de 25 mg de P_2O_5 obtenues par la méthode AL. Agent réducteur: A) acide ascorbique, B) chlorure d'étain, C) chlorure d'étain — acide ascorbique, D) hydroquinone — sulphite de sodium.

Применение различных восстановителей при определении содержания фосфора в вытяжках из почвы

И. ФЕЛКАИ

Государственный институт по контролю за качеством почв и с. х. продуктов,
Отдел почвоведения, г. Сегед (Венгрия)

Резюме

Для изучения выбрали 12 образцов подпочвы, которые содержали карбоната кальция от 0—7,2%, имели pH в водной суспензии (1 : 2) 7,4—8,4 (табл. 1). Содержание P_2O_5 в почве было от 4 до 40 мг/100 гр почвы (\bar{x} : 2 и 3 таблицы).

Для сравнительного изучения использовали известный в литературе самый подходящий для почвенных условий нашей страны, метод двойных кальций- и аммонийно-лактатных вытяжек (DL, AL) с применением 4-х различных редуцирующих средств:

1. 1%-ый раствор аскорбиновой кислоты.
2. 1%-ый раствор хлористого олова.
3. 1%-ый раствор аскорбиновой кислоты — 1%-ый раствор хлористого олова.
4. 10%-ый раствор сернистого натрия — 1%-ый раствор гидрохинона.

Проводились 10 параллельных исследований. Измерения при различных редуцирующих средствах велись в одних и тех же почвенных вытяжках. Статистические факторы, относящиеся к оценке точности применяемого метода: средние данные 10 параллельных определений P_2O_5 , \bar{x} -t, процентное расхождение по образцам S%, и среднее %-е расхождение $S_x\%$ при двух методах (DL, AL) с применением 4-х редуцирующих средств, приводятся в таблицах 2 и 3.

По данным статистического анализа полученные средние % величины расхождения двух применяемых методов (DL, AL) достоверно не различались друг от друга. Из данных 2 таблицы видно, что между 2 и 3 группами самое большое расхождение равно $t = 1,01$; $p > 30\%$.

Среднее %-е расхождение при обоих методах было ниже 10%. На основании статистической оценки сравнительных изучений между отдельными редуцирующими средствами, с точки зрения воспроизводства данных, достоверных расхождений не наблюдалось.

Пригодность для серийных анализов определяется не точностью определения, а высокой стабильностью цвета восстановленного комплекса молибдена фосфора. (Рис. 1, 2). Восстановление хлористым оловом в присутствии аскорбиновой кислоты оказалось самым подходящим: стабильность восстановленного комплекса молибдена фосфора устанавливается за короткое время (30 минут, 1 час) и остается постоянной в течение 16 часов. Проводить измерения более удобно при серийных анализах.

Табл. 1. Данные предварительных анализов средних образцов подпочвы. (1) Номер образца. (2) Связность по Арань.

Табл. 2. Статистические факторы, относящиеся к определению растворимого P_2O_5 в мг/100 г почвы методом двойного лактата кальция при применении 4-х различных восстановителей. 1. Аскорбиновая кислота. 2. Хлористое олово. 3. Хлористое олово-аскорбиновая кислота. 4. Гидрохинон-сернокислый натрий.

Табл. 3. Статистические факторы, относящиеся к определению растворимого P_2O_5 в мг/100 г почвы аммонийно-лактатным методом при применении 4-х различных восстановителей.

Рис. 1. Кривые постоянности окраски 20 мг стандартного раствора P_2O_5 , определенного DL — методом. При восстановлении: А) Аскорбиновой кислотой, В) Хлористым оловом, С) Хлористым оловом-аскорбиновой кислотой, Д) Гидрохиноном — сернокислым натрием.

Рис. 2. Кривые постоянности окраски 25 мг стандартного раствора P_2O_5 , определенного методом AL. При восстановлении: А) Аскорбиновой кислотой, В) Хлористым оловом, С) Хлористым оловом-аскорбиновой кислотой, Д) Гидрохиноном — сернокислым натрием.