

Néhány nyersfoszfát és szuperfoszfát Cu, Mn és Fe mikroelemtartalmának vizsgálata spektrográfias módszerrel

VARJU MIHÁLY

Országos Mezőgazdasági Minőségvizsgáló Intézet, Budapest

A talaj termőképességét többek között a növények számára szükséges és hozzáférhető mikrotápanyag (Mn, Cu, B, Zn, Mo, Co) mennyisége is befolyásolja.

A növekvő műtrágya felhasználás és a talajok egyre intenzívebb művelése növeli a növények mikrotápanyag szükségletét. Hymódon a talajokból egyre több ásványi anyagot vonnak ki a növények, ezért a talaj fokozatosan mikrotápanyagokban elszegényedhet. A koncentrált és „ballasztanyag-mentes” műtrágyák alkalmazása ezt a tendenciát tovább erősíti.

A foszforműtrágyák ásványi eredetük miatt több mikrotápanyagot tartalmaznak, így a talajok mikroelemkészletének pótlásában és az elszegényedési folyamat lassításában jelentőségük lehet.

Vizsgálataimnak néhány nyers és szuperfoszfát mikroelemtartalmának meghatározása volt a célja.

Az anyag előkészítése és a módszer ismertetése

Az anyag előkészítése

A nyersfoszfátok illetve a foszfor műtrágyák vizsgálatánál a vízben, ammóniumcitrátban, citromsavban oldható, valamint a feltárt anyag összes foszfor tartalmát szokás vizsgálni. Célszerűnek látszott tehát a mikroelemtartalomra irányuló vizsgálatoknál is a vízben, citromsavban oldható, valamint tömény savban oldódó (továbbiakban: összes) mikroelem tartalom meghatározása.

A vizes kivonatot a Módszerkönyv [13] előírása szerint készítettem. 10 gramm 2 mm-es szitán átszitált légszáraz anyagot 500 ml deszt. vízzel műanyagpalackban 30 percen át rázógépen rázattam, szűrtem.

A 2%-os citromsavas kivonat készítését a Módszerkönyv Thomas-salaknál írja elő, de általánosan alkalmazzák más nyersfoszfátok és szuperfoszfátok vizsgálá-

tára is. 2,5 g 2 mm-es szitán átszitált légszáraz anyagot 250 ml 2%-os citromsavval, (pH 3) 30 percen át rázógépen rázattam, szűrtem.

Az összes mikroelemtartalom vizsgálatánál szintén a Módszerkönyv előírása alapján jártam el. 1 g légszáraz anyagot 3 ml vízzel megnedvesíttem, 6 ml deszt. és fémmenymentes tömény kénsavat adtam hozzá, és Schulek—Vastagh-féle roncsoló készülékben 20 percig feltártam. Az oldat lehűlése után deszt. vízzel kb. 100 ml-re hígítottam és szűrtem.

A spektrográfias módszer és a dúsítás

A mikroelemek oldatból történő meghatározására az agrokémiában elsősorban komplexképződésen alapuló spektrofotometriás módszereket alkalmaznak. MITCHELL [3] munkája nyomán azonban egyre fokozottabb mértékben elterjedtek a spektrográfias eljárások. E módszerek kisebb relatív pontosságát ellensúlyozza nagyobb érzékenységük, valamint az a tény, hogy kevesebb előkészítést igényelnek, és hogy egyidejűleg több elem meghatározható. Különösen előnyösen alkalmazhatók az oldatos szinképelemzési eljárások [12], melyeknél a standard készítés igen leegyszerűsödik.

A műtrágya kivonatok közvetlen oldatos spektrográfias vizsgálata azt mutatta, hogy a mikroelemek koncentrációja a mérhetőség határa alatt van, ezért előzetes dúsítást kell alkalmazni. Így a koncentráció néhány nagyságrenddel megnövelhető. A fémmenymentes elválasztására elsősorban a szerves fémkomplexek formájában történő elválasztást alkalmazzák. [11]

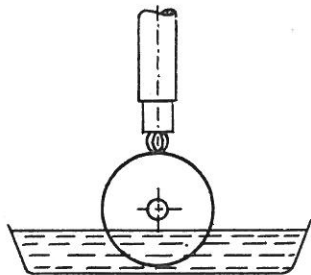
MITCHELL [3] összefoglaló munkájában több specifikus elválasztási módszert említ, ahol csoportreagensként 8-hidroxi-chinolin, ditizont, cupferront, esersavat vagy thiomalidot használnak. A vizsgálandó fémeket vizes oldatban választják

le, és a leszűrt csapadékot spektrográfiasan elemzik. Ebben az esetben a standardok készítésének problémája bonyolult és nehézkes.

POHL [4] vizek mikroelemtartalmának meghatározásánál keverékreagensként NaDDTC-t, oxint és ditizont használ. Különböző pH-értékeken (pH 3—5—7—9,5) organikus oldószerrel extrahálja a fémkomplexeket, a szerves fázist bepárolja és a maradékot elhamvasztja. A hamvasztási maradékot híg savban oldja és spektrográfiasan vizsgálja.

Jól alkalmazható extrakciós módszert közül STETTER és EXLER [8] nátrium-pirrolidinditiokarbamát reagenssel történő dúsításra. Ezt a módszert használja SCHARER és JUDEL [6] talajkivonatok nyomelemtartalmának meghatározásánál. E módszert találtam alkalmasnak a jelen vizsgálatoknál. Ily módon az Ag, Cu, Cd, Zn, Ge, In, Pd, Pb, Sn, V, Bi, Mo, Mn, Co, Ni, Fe az alkáli, az alkáli földfémektől és Al-tól elválasztható. A hidroxidok leválásait a szulfoszalicilsav akadályozza meg. Műtrágyák nagy Ca-foszfát tartalma miatt ammóniumcitrát hozzáadása szükséges. A kloroformmal történő kirázáskor a fentemlített fémek szerves komplex formájában kvantitatíve a szerves fázisba kerülnek.

Az így elválasztott mikroelemeket SZAKÁCS [7] módszere alapján vizsgáltam. Ennek elve, hogy az elválasztás után az organikus oldószert ledesztilláljuk és a fémorganikus komplexeket kénsav-oxidálószeres roncsolással elbontjuk [10]. Így a meghatározandó fémmvomok kis térfogatú tömény kénsavas oldatát nyer-



1. ábra

A forgó szénkorongos eljárás elve

jük. Ez egyben azt is jelenti, hogy változó eredetű és összetételű minták is mindig azonos formába és milióbe jutnak, azaz a meghatározást tömény kénsavas oldatok fémmvomatartalmának spektrográfias meghatározására vezetjük vissza. A minták

azonos jellegét (matrixát) a tömény kénsavas oldat biztosítja, mely mint spektrográfias puffer is szerepel.

Vizsgálataimat a forgókorongos eljárással végeztem. Az 1. ábrán látható, hogy az alsó elektród szénkorong, melyet felvétel közben motor forgat. A vizsgálandó oldat kis üvegesónakban a korong alatt van. Forgás közben a korong az oldatba merül, s mindig friss, vékony folyadékhártyát ragad magával. Így a vizsgálandó elemeket folyamatosan és egyenletesen juttatjuk az elemző szikraközbe.

A tömény kénsavas oldatok spektrográfias vizsgálatát SCHULEK, TÖRÖK és SZAKÁCS behatóan tanulmányozták [7, 9].

A módszer részletes ismertetése

Reagensok:

1. Ammónia (0,91)
2. Szulfoszalicilsav oldat 12,5%: 125 g anyagot 100 ml desztillált vízben oldunk, ammóniával az oldat pH-ját 8-ra állítjuk be. 10 ml NaPDTC oldatot adunk hozzá, 1 éjszakát állni hagyjuk, a következő nap kloroformmal kirázzuk. 90 C°-ra felmelegítjük, majd lehűlés után 1 literre töltjük.
3. Ecetsav, 1 n.
4. Nátriumacetát puffer (pH = 4,8) 50 g Na-acetátot 500 ml vízben oldunk, ebből 7 részt 3 rész 1 n ecetsavval elegyítünk. (Fémnyom mentesítése, 1. mint szulfoszalicilsavnál).
5. Ammóniumcitrát 40%-os vizes oldata: 200 g citromsavat hűtés közben 240 ml ammóniában oldunk, 120 ml deszt. vizet adunk hozzá. Gyengén lúgosra állítjuk be, szűrjük és 500 ml-re egészítjük. (Fémnyommentesítés 1. mint szulfoszalicilsavnál).
6. Nátriumpirrolidinditiokarbamát (NaPDTC) 5%-os vizes oldata. Mindig frissen készítendő. A reagens előállítását magam végeztem. A reagens a Heyl-féle készítménnyel összehasonlítva különbséget nem észleltem.

A kirázás kivitelezése

250 ml-es Erlenmeyer-lombikban a kivonatok 100 ml-éhez 20 ml szulfoszalicilsavat és 5 ml Na-acetátot adunk. Ha az oldat pH-ja a 4,8 értéktől eltérne, ammóniával állítjuk be. Kevergetés közben 10 ml NaPDTC-oldatot adunk hozzá,

majd 50—60 C°-ra melegítjük. Lehűtve 200 ml-es rázóütöcsébe visszük át. A levált csapadékot 2 × 10 ml kloroformmal kirázzuk. 5 ml ammóniumcitrátot adunk hozzá és annyi ammóniát, hogy a pH-értéke 7 fölé ne emelkedjen. 10 ml kloroformmal újra kirázzuk, kb. 2 ml 2n sósavval a pH-t ismét a pH = 4,8-as kiindulási értékre állítjuk be, és kirázzuk 10 ml kloroformmal. A kloroformos fázisokat egyesítjük a roncsolásnál használt 100 ml-es csiszolatos Kjeldahl-lombikban, és a kloroformot lepároljuk.

A roncsolás kivitelezése

A bepárlási maradékhoz 1 vagy 2 ml, kvareba átdestillált, fémnyommentes kénsavat adunk, aszerint, hogy kevesebb vagy több a leválasztott fémnyom mennyisége. 1—2 ml cc salétromsavat adunk hozzá és Schulek—Vastagh féle, roncsoló készülékben kb. 20 percig roncsoljuk. Eközben ügyelni kell arra, hogy az oldat ne barnuljon meg. Ha ez megtörténne, pótlólag adunk hozzá oxidálószer. A roncsolás befejezése előtt 0,5 ml hidrogénperoxidot teszünk hozzá, majd az oldatot a kénsavgőzök megjelenéséig melegítjük. Az oldat kihűlés után kész a spektrográfias vizsgálatra.

A feltárás után kapott tömény kén-savas oldatokhoz hozzámérünk 0,4 ml/ml 0,5%-os Ni oldatot és annyi deszt. vizet adunk hozzá, hogy az oldat kénsav: deszt. vízre 1 : 1 arányú legyen.

Standard oldatok készítése

A vizsgálandó fémek sóiból 1%-os törzsoldatokat készítünk, s ezekből 0,1-es és 0,01%-os hígításokat állítunk elő. Az egyes standard oldatok olymódon készülnek, hogy 1 ml cc. kénsavhoz hozzáadjuk a mérendő fémek hígított törzsoldataiból a megfelelő mennyiségeket és belső standard oldatát, s ezt deszt. vízzel 2 ml vég-térfogatra egészítjük ki.

Stan- dard	Kén- sav, ml	Törzs- oldat, ml	%	γ/ml	
1.	1	+	0,03	0,01	3
2.	1	+	0,1	0,01	10
3.	1	+	0,03	0,1	30
4.	1	+	0,1	0,1	100
5.	1	+	0,03	1,0	300
6.	1	+	0,1	1,0	1000

Belső standardként nikkelt használtam, ennek 0,5%-os oldatából 0,4 ml/ml-t tartalmaztak az oldatok.

A spektrográfias módszer

Feladatomat az képezte, hogy a rendelkezésre álló spektrográfnál és gerjesztő-berendezésnél az optimális felvételi körülményeket megállapítsam. Ennek során tanulmányoztam a vonalfeketedést a) az oldat betáplálási sebességének azaz a korong fordulatszámának, b) a kapacitás növelésének c) a felvételi idő változtatásának függvényében.

Legmegfelelőbbnek az alábbi paraméreteket találtam:

Spektrográf: Zeiss Q—24 kvarespektrográf, közbenső leképzéssel, 2 lépésős szűrővel.

Részelenség: 20μ

Elektród: SU—401 (Topoleány, Cseh-szl.) 20 mm átmérőjű, 4 mm vastag korong elektród.

Ellenektród: 6 mm átmérőjű RW 00 spektrálszénrúd, 3 mm átmérőjű, 4 mm hosszú csappal.

Elektróda távolság: 2,5 mm

Gerjesztés: gerjesztő HFO 1, szikragerjesztés

U = 17 kV, C = 6 nF, L = 5 mH

Korong fordulatszám: 2,5 n/perc

Csónak térfogat: 2 ml

Előszikráztatási idő: 150 sec.

Megvilágítási idő: 450 sec.

Színképlemez: Agfa Spektralplatten, Blau extrahart

Előhívás: metol-hidrochinon, 20 C°, 5 perc

Fotométer: Zeiss gyorsfotométer

Mért vonalpárok: Cu 3247,5Å

Ni 3232,9Å

Fe 2599,5Å

Ni 2510,8Å

Mn 2576,1Å

A mért feketedési értékeket P-szerint transzformáltam és elvégeztem az alapsugárzás korrekciót.

A módszer reprodukálhatóságának vizsgálatára a standardgörbékét ötszörös ismétlésben vettem fel. Szórás és relatív hiba a vizsgált elemeknél:

Elem	közepes szórás Y _{Me/Ni}	relatív hiba %
Cu	2,7	8,1
Mn	2,5	8,5
Fe	2,7	9,2

Az eredmények értékelése

A műtrágyák spektrográfias minőségi vizsgálata azt mutatta, hogy a Fe, Mn, Cu és B jól mérhető, a Zn, Mo és Co a spektrográfias módszer kimutathatósági határa körüli mennyiségben található a mintákban.

1. táblázat

A vizsgált minták felsorolása és hatóanyagtartalma

(1) Minta száma	(2) Fajtája	(3) Származási helye	(4) P ₂ O ₅		(5) Szabad sav %
			összes	vízoldható	
1.	Nyersfoszfát	Kola	39—40	—	—
2.	Szuperfoszfát (Kola alapanyagú)	Kingiszep	28—31	—	—
3.	Nyersfoszfát				
4.	Szuperfoszfát (Kingiszepi alapanyagú)				
5.	Szuperfoszfát, szemcsés	Vegyiművek		16,8	2,16
6.	Szuperfoszfát szemcsés	Vegyiművek		18,4	4,66
7.	Szuperfoszfát sima	Peremarton		17,8	5,33
8.	Szuperfoszfát sima	Peremarton		18,8	4,46
9.	Szuperfoszfát szemcsés	Szolnok		17,4	4,23
10.	Szuperfoszfát sima	Szolnok		18,9	6,15
11.	Ammonizált szuperfoszfát	Peremarton		5,2	—

Az alkalmazott dúsítási módszer B-ra nem specifikus, így a Fe, Mn és Cu elemek mennyiségi analízisét végeztem el.

A vizsgált minták felsorolását és hatóanyagtartalmát az 1. táblázat mutatja.

A nyersfoszfátok kiválasztásánál törekedtem arra, hogy hazai feldolgozásra kerülő mintákat vizsgáljak.

A nyers és szuperfoszfátok Cu tartalmának vizsgálati értékeit a 2. táblázat mutatja.

A Kola-foszfát több összes Cu-t tartalmaz (0,0052%), mint a Kingiszepi-nyersfoszfát (0,0029%). Az apatit típusú Kolafoszfát magasabb Cu-tartalmát a vulkanikus eredet és az erősen bázikus közetű való kapcsolódás magyarázza. A Kingiszepi nyersfoszfát foszforit típusú, másodlagos, hidrotermés eredetű. A kapott összes Cu-tartalom érték így megfelel a foszforit típusú amerikai nyersfoszfátok irodalomból ismert átlagértékeinek [2] (0,00344%). A Kingiszepi nyersfoszfát citromsavban oldható Cu-tartalma viszonylag magasabb, amit szintén a keletkezés körülményei magyarázhatnak.

A szuperfoszfátok összes Cu-tartalmára kapott értékek ingadozása nem nagy, mely azonos kiindulási nyersanyagra utalhat. A citromsavas kivonattal átlagban az összes Cu 38%-át, a vizes kivonattal 27%-át lehet kioldani. A két átlagérték kis különbsége arra mutat, hogy a sav kioldó hatása nem lényegesen nagyobb, azaz a feltárás után a mikroelemek egy része már jól oldható formában van jelen. Érdekes összevetni az 5. 6. és 7. sz. minták vízben oldható Cu-tartalmának és szabad

savtartalmának változását. Jóllehet az összes mikroelemtartalom a minták sorrendjében csökken, a növekvő szabad savtartalommal nő a vízoldható Cu-tartalom.

A 11. sz. ammonizált szuperfoszfát minta vízoldható Cu-tartalma alacsony (3,3%), melyet az ammonizáció magyarázhat. Ezzel szemben a citromsav oldható Cu-sók magas értéke (31,8%) mutatja, hogy a Cu-sók már gyenge savban is könnyen feloldódhatnak.

A nyers és szuperfoszfátok mangántartalmának vizsgálati értékeit a 2. táblázat mutatja.

A nyersfoszfátok összes Mn-tartalom értékei megfelelnek a marokkói, tuniszi és amerikai nyersfoszfátok irodalomban közölt átlagértékeinek [2, 5]. A citromsavban oldható Mn a Kola-foszfátnál igen kevés (4%) a Kingiszepihez képest (20%), mely a vulkanikus és hidrotermés eredet közti különbséget demonstrálja.

A szuperfoszfátok összes Mn-tartalma 0,01—0,04% között ingadozik. A citromsavban oldható átlagértéke csak 42%, szemben a vízben oldható 43%-os értékével. SAUCHELI [5] megállapítja, hogy a Mn-sók oldhatósága mérsékelve beállított savas jellegű műtrágyákban erősen csökken a pH csökkenésével. A kapott eredmények is ezt a tényt látszanak alátámasztani. Az 5. 6. 7. sz. minták vizes kivonat értékeinél, mint a Cu-nél, itt is megfigyelhető, hogy a szabad savtartalom növekedésével a viszonylagos értékek emelkednek.

Az ammonizált szuperfoszfát Mn-tar-

2. táblázat

Nyers és szuperfoszfátok Cu, Mn és Fe tartalma

(1) Minta száma	(2) Fajta	(3) Savas feltárás mg/kg	(4) Citromsavas kivonat		(5) Vizes kivonat	
			mg/kg	az összes %-ban	mg/kg	az összes %-ában
<i>a) Cu tartalom</i>						
1.	Nyersfoszfát	52,0	8,4	16	1,3	3
2.	Szuperfoszfát	16,6	11,6	70	5,6	34
3.	Nyersfoszfát	19,0	5,9	31	0,9	5
4.	Szuperfoszfát	29,0	12,4	43	5,7	20
5.	Szuperfoszfát	32,0	10,6	33	5,8	18
6.	Szuperfoszfát	26,8	11,6	44	7,9	30
7.	Szuperfoszfát	24,4	21,0	86	8,3	34
8.	Szuperfoszfát	31,0	13,4	43	10,5	34
9.	Szuperfoszfát	32,8	11,4	35	8,1	25
10.	Szuperfoszfát	40,0	12,0	30	9,2	23
11.	Ammonizált sz.	42,8	13,6	32	1,4	3
Szuperfoszfátok átlagértéke (g/q)		2,9	1,1	38	0,8	27
<i>b) Mn tartalom</i>						
1.	Nyersfoszfát	112	4,3	4	1,4	1
2.	Szuperfoszfát	470	300	64	—	—
3.	Nyersfoszfát	870	176	20	1,9	0,2
4.	Szuperfoszfát	142	44,5	31	74	52
5.	Szuperfoszfát	300	132	44	100	33
6.	Szuperfoszfát	310	86	28	120	39
7.	Szuperfoszfát	210	76	36	105	42
8.	Szuperfoszfát	236	106	45	110	45
9.	Szuperfoszfát	250	104	42	86	34
10.	Szuperfoszfát	168	112	66	90	54
11.	Ammonizált sz.	190	162	85	12,5	7
Szuperfoszfátok átlagértéke (g/q)		26,1	11,0	42	12,8	43
<i>c) Fe tartalom</i>						
1.	Nyersfoszfát	3600	860	24	6,2	0,2
2.	Szuperfoszfát	2840	—	—	450	16
3.	Nyersfoszfát	3800	3200	85	13,2	0,3
4.	Szuperfoszfát	2360	1060	45	305	13
5.	Szuperfoszfát	2120	1000	47	375	18
6.	Szuperfoszfát	2320	2120	92	125	5
7.	Szuperfoszfát	2100	490	20	32	2
8.	Szuperfoszfát	1680	500	30	31,5	2
9.	Szuperfoszfát	2400	730	30	31	1
10.	Szuperfoszfát	2800	1320	47	66	3
11.	Ammonizált sz.	3000	2440	81	7	0,2
Szuperfoszfátok átlagértéke (g/q)		238	105	44	17,8	7,5

talom értékei a Cu-val analóg módon változnak.

A nyers és szuperfoszfátok Fe-tartal-

mának vizsgálati értékeit a 2. táblázat tartalmazza.

A nyersfoszfátok összes Fe-tartalma

0,3% felett van. A Kola-apatit citromsavban oldható Fe-tartalma lényegesen kisebb (24%), mint a Kingiszepi foszforit (85%). A vízoldható Fe-tartalom igen csekély.

A szuperfoszfátok összes Fe-tartalma 0,2—0,3% között változik. A citromsavoldható vastartalom átlagban 44%, míg a vízben oldható csupán 7,5%. Ez azt mutatja, hogy gyengén savas közegben a Fe-sók jelentős része oldódik.

Az ammonizált szuperfoszfát Fe sóinak oldhatósági viszonyai hasonlóak a szuperfoszfátokéihoz.

A 2. táblázat tartalmazza a szuperfoszfát műtrágyák konc. kénsavas, 2%-os citromsavas és vizes kivonatainak vizsgálatánál kapott Cu, Mn és Fe-tartalom átlagértékeit g/q-ban.

BUCHNER [1] számításai szerint az évi mikroelem tartalom csökkenés a talajban átlagos körülmények között réznél 30 g/ha, mangánnál 250 g/ha. Átlagos műtrágyafelhasználást figyelembe véve a táblázatban közölt átlagértékek alapján kiszámítható, hogy a szuperfoszfát műtrágyák csak kis százalékát képesek pótolni a növények által kivont mikrotápanyag mennyiségének. E tény is indokolja a mikroelemes műtrágyák alkalmazását olyan talajban, ahol kis réz, ill. mangán tartalom miatt ezen elemek hatásával számolhatunk.

Összefoglalás

Megvizsgáltam néhány nyers és szuperfoszfát koncentrált kénsavas citromsavas és vizes kivonatainak Cu, Mn és Fe tartalmát oldatos spektrográfias módszerrel.

A vizsgálatok alapján a következők állapíthatók meg:

1. A nyersfoszfátok feltárása után a mikroelemek nagyrésze jól oldható formába kerül.

2. A szabad savtartalom és a mikroelemek oldhatósága között pozitív korreláció figyelhető meg.

3. A szuperfoszfátokban levő jól oldható mikroelem mennyiség a talaj mikrotápanyagban való elszegényedésének folyamatát lassíthatja, de a kivont mennyiségnek csak kis hányadát képes pótolni.

Irodalom

- [1] BUCHNER, A.: Neue Wege der Düngung im Intensivbetrieb. DLG-Verlag, Frankfurt/Main. 1964.
- [2] JAKOB, K. D.: Fertilizer Technology and Resources in USA. Am. Soc. Agron. Madison. 1953.
- [3] MITCHELL, R. L.: The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. Techn. Comm. N° 44. C. A. B. Farnham Royal, England. 1964.
- [4] POHL, F. A.: Die Bestimmung der Spurenelemente in Wässern. Z. anal. Chem. 139. 241. 1953.
- [5] SAUCHELLI: Chemistry and Technology of Fertilizers. Reinhold. New York. 1960.
- [6] SCHARER, K. & JUDEL, G. K.: Zur quantitativen Bestimmung von Spurenelementen auf spektrochemischem Wege. Z. Pflanznähr. Düng. 73. 107. 1956.
- [7] SCHULEK, E., SZAKÁCS, O. & TÖRÖK, T.: Oldatos szinképlelemzési vizsgálatok kénsavas közegben. I. Magy. Kém. Folyóirat 71. 392. 1965.
- [8] STETTER, A. & EXLER, H.: Eine Schnellmethode zur Anreicherung von Schwermetallspuren mittels NaPDTC. Die Naturwissenschaften. 42. 45. 1955.
- [9] SZAKÁCS, O., TÖRÖK, T. & SCHULEK E.: Oldatos szinképlelemzési vizsgálatok kénsavas közegben II. Magy. Kém. Folyóirat. 71. 396. 1965.
- [10] SZAKÁCS, O. & SCHULEK, E.: A szerves anyagok fényomterelmének meghatározásával kapcsolatos mineralizálás néhány problémája. MTA. Kém. Tud. Oszt. Közl. 22. 383. 1964.
- [11] SZAKÁCS, O.: A dúsítás kérdése az oldatos szinképlelemzésben. Magy. Kém. Lapja. 20. 329—332. 1965.
- [12] SZAKÁCS, O.: Az oldatos szinképlelemzési eljárások néhány problémája. Magy. Kém. Folyóirat. 70. 516—524. 1964.
- [13] Talaj- és trágyavizsgálati módszerek. Mezőgazd. Kiadó. Budapest. 1962.

Érkezett: 1969. április 8.

Examination of the Cu, Mn and Fe Micro-Element Content of Some Raw Phosphates and Superphosphates by Spectrographic Method

M. VARJÚ

National Institute for Agricultural Quality Testing, Budapest (Hungary)

Summary

The application of concentrated fertilizers and fertilizers „free of ballast material” results in the decrease of the micro-nutrient content of the soils.

The Cu, Mn and Fe content — extractable with concentrated sulphuric acid, citric acid and water, respectively, —

of some raw phosphates and superphosphates was examined.

The elements to be examined were enriched by the NaPDTC extraction separation method [8]. The separated organic metal complexes were decomposed by the sulphuric acid oxidant method.

The concentrated sulphuric acid solutions were examined spectrographically by the rotary disc procedure [8, 9]. The relative error of the method is $\pm 8,6\%$.

The water soluble microelement content of the raw phosphates is very low.

As to the superphosphates, the Cu contents of their citric acid- and aqueous extracts do not show considerable difference. The explanation for this is that in the course of the decomposition most Cu salts turn into a readily soluble form.

The average value of the citric acid soluble Mn content of superphosphates was lower than that of their water soluble Mn content [5].

A correlation could be observed between the changes of the water soluble and the citric acid soluble Cu and Mn contents and of the free acid content.

By taking into account average fertilizer application, on the basis of the average values of the microelement content of mineral fertilizers it may be calculated that superphosphate fertilizers are capable to replace only a small percentage of the microelement quantity extracted from the soil by the plants.

Table 1. List of examined samples and their effective agent content. [1] No. of sample. [2] Kind of sample. [3] Place of origin [4] P_2O_5 , total and water soluble. [5] Free acid.

Table 2. Cu, Mn and Fe content of raw phosphates and superphosphates. [1] No. of sample. [2] Kind. [3] Decomposition with acid, mg/kg. [4] Citric acid extract, mg/kg and percentage of total. [5] Aqueous extract, mg/kg and percentage of total.

Untersuchung des Cu-, Mn- und Fe-Mikroelementgehaltes einiger Roh- und Superphosphate mit spektrographischer Methode

M. VARJU

Landesinstitut für Landwirtschaftliche Qualitätsprüfung, Budapest (Ungarn)

Zusammenfassung

Die Anwendung von konzentrierten und ballaststofffreien Mineraldüngern führt zur Verarmung der Böden an Mikroelementen.

Deshalb wurde der Cu-, Mn- und Fe-Gehalt der Wasser- und Zitronensäureauszüge, sowie des ee. Schwefelsäure-Aufschlusses einiger Roh- und Superphosphate bestimmt.

Die Mikroelemente wurden durch eine NaPDT-Extraktion getrennt und angereichert [8]. Die ausgefällten organischen Metallkomplexverbindungen wurden mit Schwefelsäure und einem Oxidationsmittel aufgeschlossen. Die so erhaltenen Lösungen wurden spektrographisch, mit Hilfe des Drehscheiben-Verfahrens untersucht [8,9]. Der relative Fehler der Methode ist $\pm 8,6\%$.

Der wasserlösliche Mikroelementengehalt der Rohphosphate ist sehr gering.

Der Cu-Gehalt des Zitronensäure- und Wasserauszuges der Superphosphate liegt recht nahe. Dies kann damit erklärt werden, dass der grösste Teil der Cu-Salze nach dem Aufschluss in leichtlösliche Form übergegangen ist.

Der Durchschnittswert des zitronensäurelöslichen Mangengehaltes der Superphosphate lag niedriger, als derjenige des wasserlöslichen Mangengehaltes [5].

Zwischen dem wasser- und zitronensäurelöslichen Cu- und Mn-Gehalt, sowie dem freien Säuregehalt war eine Korrelation zu beobachten.

An Hand des durchschnittlichen Mikroelementengehaltes der Mineraldünger und einen durchschnittlichen Mineraldüngerverbrauch betrachtet, ist es leicht einzusehen, dass die Superphosphate die durch die Pflanzen entzogene Menge der Mikroelemente nur in geringem Masse ersetzen können.

Tab. 1. Benennung und Wirkstoffgehalt der Proben. [1] Nummer der Probe, [2] Art der Probe; [3] Herkunft; [4] gesamter und wasserlöslicher P_2O_5 -Gehalt; [5] freie Säure.

Tab. 2. Cu-, Mn- und Fe-Gehalt der Roh- und Superphosphate. [1] Nummer, und [2] Art der Probe; [3] saurer Aufschluss mg/kg; [4] Zitronensäure-Auszug mg/kg und im % des gesamten; [5] Wasserauszug.

Изучение содержания микроэлементов Си, Мп и Fe в фосфоритной муке и суперфосфатах спектрографическим методом

М. ВАРЬЮ

Государственный Институт по контролю за качеством почв и сельскохозяйственных продуктов, Будапешт

Резюме

Применение концентрированных и «безбалластных» минеральных удобрений приводит к обеднению почв микроэлементами.

В данной работе изучалось содержание Си, Мп и Fe в концентрированных вытяжках серной кислоты, лимонной кислоты и водных вытяжках из фосфоритной муки и суперфосфата.

Изученные элементы обогащали NaPDTС методом экстракционного отделения [8]. Сжигание выделенных органо-металлических комплексов проводилось серниокислым-окислительным методом. Концентрированные серниокислые растворы изучались спектрографически с помощью вращающихся дисков [8,9]. Относительная ошибка метода: $\pm 8,6\%$.

Содержание воднорастворимых микроэлементов в фосфоритной муке было очень низким.

Не наблюдалось значительной разницы между содержанием меди в лимоннокислой и водной вытяжках. Причина этого скрывается в том, что большая часть солей меди после сжигания переходит в хорошо растворимые формы.

В суперфосфате среднее содержание марганца, растворимого в лимонной кис-

лоте было ниже, чем среднее содержание воднорастворимого марганца [5].

Можно было наблюдать корреляцию между содержанием меди и марганца, растворимых в воде и лимонной кислоте и изменением содержания свободных кислот.

Принимая во внимание среднее использование минеральных удобрений, на основе средних величин содержания микроэлементов в минеральных удобрениях расчетами можно показать, что минеральные фосфорные удобрения могут пополнить только незначительный процент количества микроэлементов, использованных растениями.

Табл. 1. Перечисление изученных образцов минеральных удобрений и содержание в них действующих начал. (1) Номер образца. (2) Вид. (3) Место происхождения. (4) P_2O_5 общий и воднорастворимый. (5) Свободная кислота.

Табл. 2. Содержание меди, марганца и железа в фосфоритной муке и суперфосфатах. (1) Номер образца. (2) Вид. (3) Кислотное сжигание мг/кг. (4) Лимоннокислая вытяжка в мг/кг и всего в %. (5) Водная вытяжка.