

Néhány hazai talajtípus összes foszfortartalmának összehasonlító vizsgálata

FÜLEKY GYÖRGY

MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézete, Budapest

Az irodalomból számtalan módszert ismerünk, amely alkalmas talajok összes foszfortartalmának meghatározására. Ezek közül azonban csak néhányat használnak rendszeresen agrokémiai és talajtani laboratóriumokban. Ilyen a Na_2CO_3 -os ömlesztés, amelyet a valóságos foszformennyiséget legjobban kimutató módszernek tartanak, a másik a perklórsavas roncsolás, amelyet sorozatvizsgálatokra való alkalmassága következtében részesítenek előnyben.

Közismert dolog, hogy a perklórsavas roncsolással és általában a többi módszerrel sem lehet mindig megkapni a Na_2CO_3 -os ömlesztéssel feltárható foszformennyiséget. A perklórsav önmagában használva, illetve kénsavval, salétromsavval vagy hidrogénfluoriddal kombinálva rendszerint kisebb értékeket ad. A talaj néhány szemcséje feketés marad és huzamosabb roncsolás után sem fehéredik ki teljesen. A roncsolást követő ömlesztéssel ki lehet mutatni a talajban maradt foszfort [7]. SYERS [8] szerint a perklórsavas roncsolással kapott összes foszfor értéke függ a talaj ásványi összetételétől (tartalmaz-e apatit zárványokat, amelyeket nem tud jól eloxidálni a perklórsav) és a kilúgozás mértékétől (erősen kilúgozott, illetve nagy homokfrakciójú talajoknál valószínűleg sok a vas és alumínium oxidban lévő zárvány foszfor). SHERREL [7] nem talált semmilyen következetes összefüggést a talajtulajdonságok és a szóadás ömlesztés, valamint a perklórsavas roncsolás eredményei között. MATTINGLY [4] 37 dél-angliai talaj esetében igen szoros összefüggést ($r = 0,9976$) kapott a Na_2CO_3 -os ömlesztés és a perklórsavas roncsolás adatai között. A jó egyezés azonban nem állt fenn nagyobb homoktartalmú talajok esetében.

A perklórsavas roncsolás fenti hiányossága ellenére egyik legközkedveltebb módszere az összes foszfor meghatározásának. Az utóbbi időben is több módosítása került a gyakorlatba [2, 5, 9]. A perklórsavas roncsolatokból a foszfort rendszerint molibdo-vanadátos módszerrel határozzák meg [2, 4], bár a molibdénkék módszerrel is meghatározható a roncsolat foszfortartalma. A molibdo-vanadátos módszernél lassítja a munkát, hogy a szín előhívása előtt a savfelesleget semlegesíteni kell. Rendkívül előnyös a TANDON et al. [9] által bevezetett savmentes molibdo-vanadátos módszer, amelynek az a lényege, hogy egyenlő térfogatú perklórsavat kell adagolni a mintákra és ez a savmennyiség állítja be a fotometrálishoz szükséges optimális savkoncentrációt is és ezért a reagensbe nem kerül sav. A módszer előnye a talaj vastartalmától való nagyfokú függetlenség [9], amit saját vizsgálataimmal is ellenőriztem.

Arra a következtetésre jutottam, hogy 440 nm-nél még 100 ppm Fe sem zavar, sőt 430 nm-nél sincs már zavaró hatása a fenti Fe mennyiségnek.

A Na_2CO_3 -os ömlesztés nagy hátránya volt korábban, hogy el kellett távolítani az oldott szilíciumot a foszfor meghatározása előtt. Ha aszkorbinsavat használunk redukálószerként, akkor lehetővé válik, hogy az ömledék szuszpenziójának szűrése, centrifugálása vagy ülepítése után létrejövő oldatból közvetlenül lehessen elvégezni a fotometrálist [2, 4, 5]. MURPHY és RILEY [3] munkája alapján többen is használtak már az aszkorbinsav mellett K-Sb-tartarátot is tartalmazó reagenst a kék szín előhívásához [1, 10]. Ennek az a fő előnye, hogy melegítés és hosszabb várakozás nélkül lehet a színt előhívni, amely 24 órán keresztül állandó marad, és az oldatba került ionok (SiO_2 , Fe stb.) nem zavarják [1, 4].

Vizsgálataim célja az volt, hogy egy olyan módszert válasszak ki, amely alkalmas hazai talajainkon az összes foszfor sorozatban történő, gyors meghatározására. Ennek érdekében a Na_2CO_3 -os ömlesztést, a perklorosavas roncsolást és a királyvizes feltárást hasonlítottam össze, mégpedig olyan módosításokkal, amelyek segítségével lényegesen leegyszerűsödtek. A királyvizes feltárást [11] tájékozódásul végeztem el, mivel Magyarországon leggyakrabban ezzel a módszerrel határozták meg az összes foszfort. Ez a módszer azonban annyira munkaigényes, hogy rutinszerűen végzett meghatározásokra kevésbé alkalmas. Az egyszerűsítés érdekében a fotometrálist a MURPHY—RILEY-módszerrel végeztem el ennél a módszernél is. A korábban említett bevált módszerek mellett igyekeztem egy olyan új módszert is kialakítani, amely magában foglalja a perklorosavas roncsolásnak azt az előnyét, hogy gyors, de viszont nem robbanásveszélyes és gázon is el lehet végezni a roncsolást. A kénsav-hidrogénperoxid keverékkel történő forralástól reméltem, hogy alkalmas lesz a fenti kívánalmak kielégítésére.

A kénsav-hidrogénperoxid keveréket korábban növényi anyagok, szerves anyagok és szerves trágyák elroncsolására használták [6]. A körülmények és reagensek megfelelő megválasztásával azonban lehetőség mutatkozott arra, hogy a keverék képes lesz elroncsolni a talajokat oly mértékben, hogy felszabaduljon a foszforvegyületek legnagyobb része. A roncsolat foszfortartalmának meghatározására szintén megfelelőnek mutatkozott a MURPHY—RILEY-módszer.

Anyagok és módszerek

Az összehasonlító vizsgálatot 14 magyarországi talajmintán végeztem el. A minták a 20 cm-es rétegből származnak. A minták helyét és a vizsgálati eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

A nátrium karbonátos ömlesztés

A Na_2CO_3 -os ömlesztést JACKSON szerint [2] 1 g talajjal végeztem el. Az ömlesztés utáni szuszpenziót, valamint a tégely mosófolyadékát 200 ml-es mérőlombikba öntöttem, deszt. vízzel jelig töltöttem, összeráztam, szűrtem és a szüredékből 5 ml-t vettem ki a fotometrálishoz.

Fotometráls:

A fotometrálist MURPHY—RILEY [3] után WATANABE—OLSEN [10] szerint végeztem el kisebb módosításokkal. 5 ml aliquotot 50 ml-es mérőlombikba pipettáztam, 30 ml-re kiegészítettem deszt. vízzel, majd 2 csepp

1. táblázat

Hazai talajtípusok összes foszfortartalmának meghatározása különböző módszerekkel

(1) Mintavételi hely, talajtípus	(2) Mélység cm	A	B	C	D	B	C	D
		ppm P				A %-ban		
a) Nyírlugos, homok	0-20	238	228	237	208	96	100	87
b) Órszentmiklós, homok	0-20	350	315	297	300	90	85	86
c) Mezőnagymihály, réti talaj	0-20	587	572	580	532	97	99	91
d) Kapoly, barnaföld	0-20	605	589	588	522	97	97	86
e) Martonvásár, erdőmaradványos, csernozjom	0-20	610	587	608	—	96	100	—
f) Pesthidegkút, barnaföld	0-20	616	595	585	533	97	95	87
e) Martonvásár, erdőmaradványos, csernozjom	0-20	617	584	617	572	95	100	93
e) Martonvásár, erdőmaradványos, csernozjom	0-20	636	628	623	—	99	98	—
g) Nagyréce, agyagbemosódásos barna erdőtalaj	0-20	763	715	753	722	94	99	95
e) Martonvásári erdőmaradványos csernozjom	0-20	812	734	808	785	90	99	97
h) Szarvas, szolonyeces réti talaj	0-10	813	788	765	778	97	94	96
i) Apaj, szoloncsák szolonyec	0-3	823	803	827	775	98	100	94
j) Nagyhörség, mészlepedékes csernozjom	0-20	980	947	965	988	97	98	101
k) Palotás, réti szolonyec	6-15	1023	1001	1022	967	98	100	95
l) Átlag		677	649	663	—	96	98	92
m) Átlagos szórás (s)		22,1	31,7	15,6				
n) Átlagos CV		3,3	4,9	2,4				

A = Na₂CO₃-os ömlesztés; B = Kénsav-hidrogénperoxidos roncsolás; C = Perklórsavas roncsolás; D = Királyvizes feltárás

2,6-dinitrofenol indikátor mellett gyenge sárga színig semlegesítettem. 8 ml reagens keveréket adtam hozzá, deszt. vízzel jelig töltöttem és alaposan összeráztam. Az extinkciót 30 perc után mértem 730 nm-nél, 1 cm-es küvettában, deszt. vízzel szemben. A reagensek tisztaságát talaj nélküli vakpróbával ellenőriztem. Az eredmények értékeléséhez standard sort készítettem: 5 ppm P-t tartalmazó törzsoldatból 0,5-8 ml-t vettem ki, szintén 50 ml-es lombikokba és a mintákhoz hasonlóan jártam el.

Reagens alapoldat készítése:

12 g ammónium-molibdátot 250 ml deszt. vízben feloldottam, 0,3 g kálium-antimon-tartarátot 100 ml deszt. vízben oldottam fel. 1000 ml 5 n kénsavat egy 2000 ml-es mérőlombikba öntöttem és hozzáöntöttem a két elkészített oldatot, majd a lombik tartalmát jelig töltöttem. A reagenst hűvös helyen, sötét üvegben kell tárolni.

Kevert reagens készítése

200 ml reagens alapoldatban 1,1 g aszkorbinsavat oldottam fel. Ezt az oldatot csak közvetlenül a használat előtt kell elkészíteni.

Hidrogénperoxid-kénsavas roncsolás

1 g 0,25 mm-es szitán átengedett talajt analitikai mérleggen lemértem és 100 ml-es Kjeldahl-lombikba tettem. 10 ml cc kénsavat öntöttem rá és éjszákára állni hagytam, majd kb. 5 ml 30%-os P mentes hidrogénperoxidot öntöttem rá. Gázlángon, azbesztháló felett kb. 10 percig forraltam, majd hűlni hagytam. A lehűlés után 5 cseppenként ismételtelen hidrogénperoxidot adagoltam hozzá és ismét forraltam. Mindezt addig ismételtam (a talaj szervesanyag tartalmától függően 3–6-szor), míg a talaj és az oldat ki nem fehéredett. Az utolsó hidrogénperoxid adagot alaposan kiforraltam. A lehűlés után a Kjeldahl-lombik tartalmát 200 ml-es mérőlombikba mostam, deszt. vízzel jelig töltöttem, összeráztam és szűrtem. A szüredékből 5 ml-t vettem ki a fotometrálishoz.

A fotometrálist az ömlesztéses mintakéval azonos módon végeztem el. Mindkét módszer esetében Spekol spektrofotométert használtam, a méréseket 730 nm-nél végeztem el, mivel a műszer mérési tartományában itt volt a mérendő színes oldat extinkció maximuma.

Perklórsavas roncsolás

A roncsolást és az azt követő fotometrálist TANDON et al. [9] szerint végeztem el. 1 g 0,25 mm-es szitán átengedett talajt lemértem analitikai mérleggen és 100 ml-es Kjeldahl-lombikba tettem. 15 ml 70%-os perklórsavat öntöttem minden mintára. 1 órán keresztül elektromos roncsolón forraltam, majd hűlni hagytam. A lehűlés után 100 ml-es mérőlombikba mostam, deszt. vízzel jelig töltöttem, összeráztam és leszűrtem. A szüredékből 5 ml-t vettem ki a fotometrálishoz.

Fotometrálás

Az 5 ml mintához 5 ml savmentes molibdo-vanadát reagenst adtam és összeráztam. 30 perc után 440 nm-nél deszt. vízzel szemben mértem az extinkciót. A standard sor tagjait a következőképpen kezeltem: 50 ml-es mérőlombikokba az 50 ppm P tartalmú törzsoldatból 2–12 ml-t pipettáztam, így végterfogatban 2–12 ppm P volt a P tartalmuk. Ezután mindegyik lombikba 7,5 ml 70%-os perklórsavat öntöttem, deszt. vízzel 50 ml-re egészítettem ki. Összeráztam és mindegyikből 5–5 ml-t vettem ki kémcsőbe és 5 ml savmentés reagenst adtam hozzájuk. A mintakéhoz hasonló módon végeztem el a fotometrálasukat.

Savmentes reagens készítése

10 g ammónium-molibdátot 300 ml, 0,5 g ammónium-metavanadátot szintén 300 ml vízben feloldottam. 1000 ml-es mérőlombikba öntöttem a két elkészített oldatot, deszt. vízzel jelig töltöttem, összeráztam. A reagenst sötét üvegben kell tárolni.

A királyvizes feltárást 5 g talajból a Talajvizsgáló Műhely Működési Utasításában [11] leírtak szerint végeztem el. A fotometrálist a szűrletből a korábban már leírt (l. Na_2CO_3 -os ömlesztés) MURPHY—RILEY-módszerrel hajtottam végre.

Az eredmények értékelése

Az I. táblázatban feltüntetett vizsgálati eredmények 3 bemérés 2—2 fotometráálásának átlagai, kivéve a királyvizes feltárást, ahol 2 beméréssel dolgoztam. A királyvizes meghatározásra a statisztikai számításokat sem végeztük el, csupán az átlagértékeket és a %-os eredményeket adtam meg, de ezekből számolás nélkül is látható, hogy ez a módszer adja a legkisebb eredményeket. A másik három módszerrel elvégzett és itt nem részletezett statisztikai számítások szerint a bemérések közötti variancia egyik módszernél sem szignifikánsan nagyobb a paralelek közötti varianciánál. Az egyes módszerek pontossága ezért a mintákon belüli teljes varianciával (a bemérések közötti és a paralelek közötti variancia összevont értéke), illetve szórással jellemezhető. A perklórsavas roncsolás módszerének nagyobb pontosságát nyilván a molibdo-vanadátos színelőhívás adta kisebb hígítás (20-szoros) okozza a másik két módszerrel szemben, ahol a hígítás 40-szeres. Megfigyelhetők a módszerek közötti különbségek, de e különbségek mintánként némileg változóak. A Na_2CO_3 -os ömlesztés adja a legnagyobb értékeket, majd a perklórsavas roncsolás, a kénsav-hidrogénperoxidos roncsolás és a királyvizes feltárás következik.

A Na_2CO_3 -os ömlesztés és a perklórsavas roncsolás eredményeinek egyezése az irodalomból ismertekhez képest jobb volt. MATTINGLY 1—36%-kal, NG 10—30%-kal, SYERS 6—27%-kal, SHERRILL pedig 0—15%-kal talált kisebbnek a perklórsavas roncsolást eredményét. Vizsgálataimnál az eltérés általában 0—2% között mozgott, egy esetben volt csak 15%. Ez utóbbi nagymértékű eltérés homok talajon volt, ahol kevéssé várható az egyezés. A perklórsavas roncsolás tehát gyors, pontos, megbízható módszer, jól tükrözi a talajok összes foszfortartalmát, alkalmas sorozatvizsgáló módszerként.

A kénsav-hidrogénperoxidos roncsolatból meghatározható összes foszfortartalom szintén jó egyezést mutat a Na_2CO_3 -os ömlesztés eredményeivel. A két módszerrel meghatározott foszfortartalom között általában 0—4%-os eltérés volt, két esetben volt csak 10%-os.

Ez a módszer is alkalmasnak tűnik, hogy gázzal hevített roncsoló berendezésen gyors, viszonylag jól reprodukálható összes foszfor meghatározási módszerként javasoljam hazai talajainkon. Mind a két utóbb említett módszer megfelelően tudná helyettesíteni az országunkban jelenleg rendszeresített, de nehézkes királyvizes feltárást.

Összefoglalás

Gyorsan elvégezhető, rutinvizsgálatokra alkalmas összes foszfor meghatározási módszer kialakítása érdekében a már korábban jól bevált módszereken kisebb változtatásokat hajtottam végre, ezáltal ezek a módszerek is nagymértékben leegyszerűsödtek. Így a Na_2CO_3 -os ömlesztés után létrejövő szuszpenzióból szűrés után közvetlenül meghatározható a foszfor MURPHY—

RILEY módszerével és ugyanez vonatkozik a királyvizes kivonatra is. Kialakítottam egy jól kezelhető módszert is, amelynél cc kénsav és hidrogénperoxid segítségével roncsoljuk el a talajt, a szuszpenzió szűrése után pedig itt is a MURPHY—RILEY-módszerrel hívható elő a szín. A perklorosavas és kénsav-hidrogénperoxidos roncsolás egyaránt jól egyező eredményeket adott a Na_2CO_3 -os ömlesztéssel.

Irodalom

- [1] ALEXANDER, T. G. & ROBERTSON, J. A.: Ascorbic acid as a reductant for total phosphorus determination in soils. *Canad. J. Soil Sci.* **48**. 217—218. 1968.
- [2] JACKSON, N. L.: Soil chemical analysis. Prentice Hall, Englewood Cliffs N. J. 1958.
- [3] 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.
- [4] MATINGLY, G. E. G.: Total phosphorus contents of soils by perchloric acid digestion and sodium carbonate fusion. *J. Agric. Sci. Camb.* **74**. 79—82. 1970.
- [5] NG, S. K.: Automated determination of phosphate content of soils under rubber cultivation. *J. Sci. Food Agric.* **21**. 275—278. 1970.
- [6] SARKADI, J. et al.: Szervestrágyák „összes” nitrogén, foszfor és kálium tartalmának gyors meghatározási módszerei. *Agrokémia és Talajtan* **4**. 71—80. 1955.
- [7] SHERREL, C. G. & SAUNDERS, W. M. H.: An evaluation of methods for the determination of total phosphorus in soils. *New Zealand J. of Agric. Research.* **9**. 972—979. 1966.
- [8] SYERS, J. K., WILLIAMS, J. D. H. & WALKER, T. W.: The determination of total phosphorus in soils and parent materials. *New Zealand J. of Agric. Research.* **11**. 757—762. 1968.
- [9] TANDON, H. L. S., CESCAS, M. P. & TYNER, E. H.: An acid-free vanadate-molibdate reagent for the determination of total phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. of Amer. Proc.* **32**. 48—51. 1968.
- [10] WATANABE, F. S. & OLSEN, S. R.: Test of an ascorbic acid method for determining phosphorous water and NaHCO_3 extracts from soil. *Soil Sci. Soc. of Amer. Proc.* **29**. 677—678. 1965.
- [11] Talaj- és trágyavizsgáló módszerek. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest 1962.

Érkezett: 1972. december 19.

Comparative Study for the Determination of Total Phosphorus in Some Hungarian Soils

GY. FÜLEKY

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

Summary

In order to develop a quick method, suitable for routine determination of total phosphorus in soils, some simplifications and minor changes have been induced in well-proved methods.

Thus, phosphorus can be determined directly from the filtrate of suspension of Na_2CO_3 fusion, by the Murphy—Riley-method. (The same goes for the filtrate of digestion with Aqua Regia.

I have developed a suitable method, where the soil is digested with sulphuric acid and hydrogen peroxide; the colour can be developed here too, after filtration, by the Murphy-Riley method. Digestions with both perchloric acid and sulphuric acid-hydrogen peroxide have given results in good agreement with those obtained with Na_2CO_3 fusion.

Table 1. Determination of the total phosphorus content in some Hungarian soils by different methods. (1) Place of sampling, soil type a) Nyírlugos, sand. b) Órszentmiklós, sand. c) Mezőnagymihály, chernozem meadow soil. d) Kapoly, brown soil. e) Martonvásár, chernozem soils with forest. f) Pesthidegkút, brown soil. g) Nagyrécese, brown forest soil, with clay illuviation. h) Szarvas, solonetz-like meadow soil. i) Apaj, solonchak solonetz. j) Nagyhörsög, calcareous chernozem. k) Palotás, meadow solonetz. l) Average. m) Average dispersion, (s) n) Average CV. (2) Depth, cm. A. Na_2CO_3 fusion. B. Digestion with sulphuric acid-hydrogen peroxide. C. Digestion with perchloric acid. D. Digestion with Aqua Regia.

Dosages comparatifs de la teneur totale en phosphore dans quelques sols de Hongrie

GY. FÜLEKY

Institut de Recherches de Pédologie et de Chimie Agricole de l'Académie des Sciences de Hongrie, Budapest

Résumé

Pour élaborer une méthode rapide pour le dosage de la teneur totale en P, apte aux analyses en séries, l'auteur a effectué quelques modifications sur certains procédés en usage, en les faisant plus simples. Ainsi, en filtrant la suspension reçue après la fusion avec Na_2CO_3 on peut doser le P directement avec la méthode de Murphy-Riley et c'est aussi valide pour l'extrait avec de l'eau régale. L'auteur a aussi élaboré une méthode bien applicable quand le sol est digéré avec de l'acide sulfurique concentré et de peroxyde d'hydrogène; après la filtration de la suspension, la couleur est développée ici aussi avec la méthode de Murphy-Riley. Les résultats reçus après la digestion avec de l'acide perchlorique et l'acide sulfurique - peroxyde d'hydrogène, sont bien en accord avec ceux établis après la fusion avec de Na_2CO_3 .

Tableau 1. Dosage de la teneur totale en P de quelques sols hongrois avec de différentes méthodes. (1) Lieu du prélèvement des échantillons et types de sol. a) Nyírlugos - sable. b) Órszentmiklós - sable. c) Mezőnagymihály - sol de prairie. d) Kapoly - sol brun. e) Martonvásár - chernozem avec des débris de forêt. f) Pesthidegkút - sol brun. g) Nagyrécese - sol brun forestier avec illuviation d'argile. h) Szarvas - sol de prairie solonetz. i) Apaj - solonetz solonchak. j) Nagyhörsög - chernozem mycéliel. k) Palotás - solonetz de prairie. l) Moyenne. m) Déviation moyenne (s). n) CV moyenne. (2) Profondeur, cm. A = Fusion avec Na_2CO_3 . B = Digestion avec de l'acide sulfurique - peroxyde d'hydrogène. C = Digestion avec de l'acide perchlorique. D = Digestion avec de l'eau régale.

Сравнительное изучение содержания общего фосфора в некоторых почвенных типах Венгрии

ДЬ. ФЮЛЕКИ

Научно-исследовательский институт почвоведения и агрохимии Венгерской Академии Наук, Будапешт (Венгрия)

Резюме

В интересах разработки быстрого, серийного метода определения содержания общего фосфора, автор внес небольшие изменения в методы, успешно используемые до сих пор, благодаря чему они в значительной степени упростились. Так после спекания

с содой, из полученной суспензии сразу же после фильтрования можно определить фосфор по методу Murphy—Riley, тоже самое можно сказать в отношении вытяжки царской водкой. Автор разработал простой метод, по которому сжигание почвы проводится с помощью концентрированной серной кислоты и перекиси водорода, после отфильтровывания суспензии окраска и в этом случае устанавливается методом Murphy—Riley. Сжигание перхлорной кислотой и серной кислотой-перекисью водорода в одинаковой мере дает хорошие результаты при спекании с содой.

Табл. 1. Определение содержания общего фосфора в некоторых почвах Венгрии различными методами. (1) Место взятия образцов и тип почвы. а) Нирлугош, песок. б) Эрсентмиклош, песок. с) Мезёнадьмихай, луговая почва. d) Каполи, бурая почва. е) Мартонвашар, лесоостаточный чернозем. f) Пештхидегкут, бурая почва. g) Надьрече, иллиммеризованная бурая лесная почва. h) Сарваш, солонцеватая луговая почва. i) Апай, солончак-солонец. j) Надьхёрчэг, мицеллярный чернозем. k) Палоташ, луговой солонец. l) Среднее. m) Среднее рассеивание (s). n) Среднее CV (2) Глубина в см. А = спекание с Na_2CO_3 . В = сжигание серной кислотой-перекисью водорода. С = сжигание перхлорной кислотой. D = вытяжка царской водкой.