

Műtrágyák börtartalmának meghatározása

POLYÁK KLÁRA, HALÁSZ ANDRÁS és SZABÓ GYÖRGYI

*Vegyipari Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék,
Veszprém*

A kis mennyiségű bór meghatározására az irodalom általában spektrofotometriás módszereket ajánl. Ezek az eljárások két csoportba oszthatók: közvetlen és organikus oldószeres extrakcióval egybekapcsolt módszerek. Direkt módszerek esetén gyakran alkalmaznak tömény savas közeget (pl. kénsav, ecetsav, ecetsav-anhidrid) is.

A közvetlen meghatározásoknál reagensként számos vegyület jöhet számításba. Így lehetnek kurkuminbázisok, antrakinnon-, azo-, imino-, flavon-, kalkon-származékok, továbbá tionin- és oxazin-vegyületek, melyek mint színreagensek jól fotometrálnak, élénk színű komplexet képeznek a bórral [1].

Az elválasztással egybekötött spektrofotometriás módszerekkel többnyire a tetrafluoro-borát-reagens-komplexet extrahálják valamilyen halogénezett organikus oldószerrel és a szerves fázis fényelnyelését mérik.

Az alkalmazott rendkívül nagyszámú reagens, a vizes és nemvizes közeg használata azt eredményezte, hogy igen sok kutató foglalkozott a bór meghatározásával.

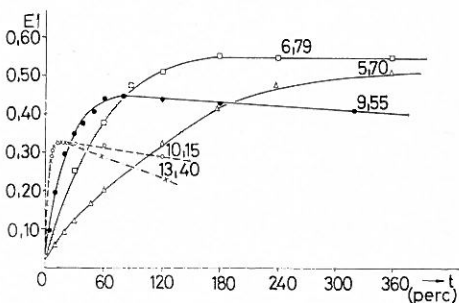
Számos irodalomban leírt eljárást kísérletileg kipróbáltunk. Sorozat-elemzés céljára az extrakciós eljárásokat hosszadalmasnak és nehezen kivitelezhetőnek találtuk, elsősorban a hidrogén-fluoridot tartalmazó oldatok extrakciója miatt. A híg, vizes oldatok alkalmazására leírt módszerek pedig érzékenység, reprodukálhatóság, pontosság szempontjából nem bizonyultak megfelelőnek. Végül a kénsav-karminsavas eljárást választottuk, mely az irodalomból ismert ugyan, de a leírt receptúrák számos ellentmondást tartalmaznak. Kérdéses volt ezenkívül a módszer alkalmazhatósága a műtrágyák egyéb komponensei mellett is.

Vizsgálati anyag és módszer

A bór karminsav komplexére vonatkozó irodalmi adatok — mint említettük — igen sokfélék [2, 3]. Az egyes szerzők a LAMBERT—BEER-törvény érvényességi tartományát más-más értékekben adják meg. A komplex maximális színintenzitásának időbeli kialakulására is különböző adatok találhatók; s ezenkívül a kénsav víztartalmának és az idegen ionoknak hatását is többféleképpen értékelik. Munkánk célja az volt, hogy ezeknek a kísérleti körülményeknek hatását tisztázzuk és az eljárást alkalmassá tegyük műtrágyák börtartalmának meghatározására.

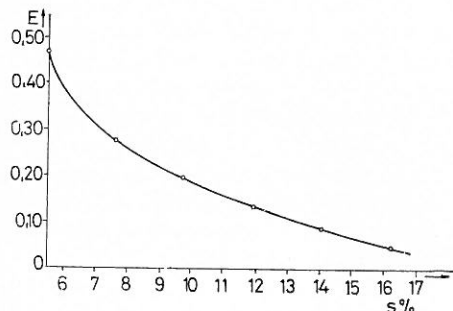
Kísérleteinket kétféle kénsavval végeztük el, egy NDK gyártmányú pro analysi minőségű és egy magyar gyártmányú koncentrált kénsavval. A kétféle kénsav között areométeres fajsúlymérés alapján lényeges különbséget nem tapasztaltunk, azonban a bór-karminsav-komplexe gyakorolt hatásukban eltértek egymástól. Feltételezhető volt, hogy az eltérés mégis a víztartalom különbözőségéből adódik, mert ebben a tartományban a fajsúly változása a koncentrációval igen kicsi, s az areométeres fajsúlymérés sem elég pontos.

A víztartalom hatásának részletes vizsgálatához az NDK gyártmányú koncentrált kénsavat használtuk, melynek fajsúlya pikrométerrel mérve 1,832 g/ml volt, ennek megfelelő koncentráció 94,3 s% (titrálással 94,6 s%). 25 ml-es mérőlombikba bemértünk 5,00 ml 0,1%-os, koncentrált kénsavas karminsav reagens oldatot és óvatosan hozzáadtunk 1–8,2 s%-nak megfelelő mennyiségű desztillált vizet. Az oldatok összes víztartalma így 6,8–13,4 s% között változott. Az oldatokat koncentrált kénsavval felhígítottuk, majd lehűlés után hozzáadtunk 2,50 ml 10 μg B/ml koncentrációjú koncentrált kénsavas oldatot. Kénsavval való jelre töltés után alaposan összeráztuk és



1. ábra

A bór-karminsav-komplex időbeli kialakulásának vizsgálata különböző víztartalmú kénsav alkalmazása esetén. ($\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm, a bórkoncentráció: 25 μg B/25 ml)



2. ábra

A bór-karminsav-komplex fényelnyelésének változása a víztartalom függvényében. ($\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm, a bórkoncentráció: 25 μg B/25 ml.) Vízzintes tengely: a kénsav összes víztartalma

mértük az oldatok fényelnyelését az idő függvényében 610 nm-en, 1 cm-es üvegküvetében, hasonlóan készült összehasonlító oldattal szemben. Az eredményeket az 1. ábra mutatja. A víztartalom elősegíti a komplex gyors időbeli kialakulását, de elbomlását is, azaz a mérések elvégzését elég szűk időintervallumra korlátozza. Kisebb mennyiségű víz jelenlétében a maximális színintenzitás kialakulása kb. 15 óra várakozási idő után teljes, s 15–40 órán keresztül gyakorlatilag jól mérhető (1. táblázat).

Ezután megvizsgáltuk, hogyan változik a vízmennyiség függvényében a komplex színintenzitása. Erre a célra 25 ml-es normálombikba 2,50 ml 10 μg B/ml koncentrációjú kénsavas törzsoldatot és 5,00 ml 0,1%-os kénsavas karminsav reagens oldatot mértünk be és 6,7–13,9 s% között változtattuk

a víz mennyiségét. Lehűlés után a lombikot jelig töltöttük koncentrált kénsavval. Az oldatok fényelnyelését kb. 15 óra várakozási idő után hasonlóan készült összehasonlító oldattal szemben, 610 nm-en, 1 cm-es üvegküvetében mértük (2. ábra). Ezek az eredmények is mutatják, hogy a víztartalom érzékenyen befolyásolja a bór-karminsav-komplex fényelnyelését. Nagyobb víztartalom esetén a színintenzitás kevésbé érzékeny a víztartalom változására, azonban a mérés érzékenysége lecsökken, mivel a bór-karminsav-komplex el is bomlik.

1. táblázat

A bór-karminsav-komplex extinkciójának változása különböző víztartalom esetén

(1) A kénsav összes víztartalma s%	(2) Extinkció/ $\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm		
	15 óra után	23 óra után	40 óra után
5,70	0,660	0,650	0,650
6,79	0,550	0,540	0,540
9,55	0,493	0,480	0,475

A következőkben megvizsgáltunk egy magyar gyártmányú koncentrált kénsavat, amelyet később a műtrágya elemzésekhez használtunk fel. A bór-karminsav komplex maximális színintenzitása kb. másfél óra várakozási idő után kialakul.

Meghatároztuk az optimális reagensmennyiséget is. Erre a célra 2,50 ml 10 μ g B/ml koncentrációjú törzsoldatot mértünk be 25 ml-es mérőlombikba s különböző mennyiségű 0,1%-os kénsavas karminsav reagens oldatot adtunk hozzá. Kénsavval történő jelretöltés és alapos összerázás után kb. 15 óra várakozási idő elteltével mértük az oldatok fényelnyelését az összehasonlító oldatokkal szemben 610 nm-en, 1 cm-es üvegküvetében. Az összehasonlító oldatokat minden mintához külön-külön kell elkészíteni, mivel a karminsav reagens fényelnyelése 610 nm-en, a komplex abszorpciós maximumának hullámhosszán nem hanyagolható el. A maximális színintenzitás kialakulásához 5,00 ml 0,1%-os kénsavas karminsav reagens elegendő.

Megvizsgáltuk a műtrágyában jelenlevő idegen ionok zavaró hatását a bór-karminsav komplex kialakulására. Megállapítottuk, hogy a műtrágya vizes oldatában levő nagy mennyiségű foszfát-, kálium-, ammónium- és nitrát-ion, valamint a karbamid közül a nitrát- és káliumionok befolyásolják a bór-karminsav komplex kialakulását, mivel csökkentik a színintenzitás mértékét. A nitrátionok zavaró hatását kénsavas lefüstöléssel küszöböltük ki. Különböző börtartalmú minták esetén a meghatározás eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze. Káliumionok esetén a zavaró hatás csökkenthető, a nagyobb mennyiségű káliumion (pl. 1000-szeres) jelenlétében felvett kalibrációs görbe segítségével.

Kísérleti eredményeink során megállapítottuk, hogy minden új kénsav használatba vételekor meg kell vizsgálni a komplex időbeli kialakulását és el kell végezni a kalibrációs görbe felvételét. Ezeknek a feltételeknek betartása mellett a műtrágyák börtartalmát gyorsan és viszonylag pontosan meg lehet határozni spektrofotometriás módszerrel.

2. táblázat

Nitrátionok zavaró hatásának vizsgálata a bőr-karminsav-komplexe

(1) Bemért bőr- mennyiség $\mu\text{g B}/25\text{ ml}$	(2) Hozzáadott nitrát- ionok mennyisége $\text{mg NO}_3^-/25\text{ ml}$	(3) Talált bőrmennyiség $\mu\text{g}/25\text{ ml}$	(4) Eltérés %
10,0	0,10	10,2	+2,0
	0,50	9,8	-2,0
	1,00	9,9	-1,0
	5,00	9,7	-3,0
	10,00	10,1	+1,0
25,0	0,25	25,4	+1,8
	1,25	24,6	-1,8
	2,50	24,9	-0,4
	12,50	24,7	-1,5
	25,00	25,1	-0,4
35,0	0,35	34,6	-1,2
	1,75	33,8	-3,4
	3,50	35,2	-0,6
	17,50	35,7	+2,0
	35,00	33,2	-5,1

Az elemzési eljárás leírása

Felhasznált oldatok

Bórsav-törzsoldat: 0,1000 g/l bórkoncentrációjú tömény kénsavas törzsoldatot készítünk. 0,5170 g a.l.t. minőségű bórsavat mérünk le analitikai pontossággal, 5,00 ml desztillált vízben feloldjuk, tömény kénsavval 1 literre egészítjük ki és nagyon gondosan összerázzuk. Az oldat 1 ml-e 100 μg bórt tartalmaz. Ebből az oldatból a felhasználás előtt tízszeres hígítást kell készíteni tömény kénsavval. (Ennek az oldatnak az eredeti bórsavoldatból származó víztartalma kb. 0,05%, ami már nem befolyásolja a bőrmeghatározást.)

Karminsav reagens oldat: 0,1%-os karminsav reagens oldatot készítünk. A.l.t. minőségű karminsavból 1,0000 g-ot analitikai pontossággal lemérünk, tömény kénsavban feloldjuk és 1 literre egészítjük ki tömény kénsavval.

A reagenseket bórmentes üvegekben tároljuk. (A barna színű, laboratóriumokban használatos üvegek gyakorlatilag bórmentesnek tekinthetők.)

Kalibrációs görbe felvétele

A 10 $\mu\text{g B}/\text{ml}$ koncentrációjú kénsavas törzsoldatból 0, 1, 2, 3, 4 és 5 ml mennyiségeket mérünk be 25 ml-es mérőlombikba. Mindegyikhez 5,00 ml kénsavas karminsav reagenst adunk és kénsavval jelig töltjük. Gondos összerázás és a külön kísérlettel meghatározott optimális várakozási idő elteltével az összehasonlító oldattal szemben mérjük az oldatok fényelnyelését 610 nm-en 1 cm-es üvegvéküvetében. A Lambert—Beer-törvény 0,2—1,6 $\mu\text{g B}/\text{ml}$ koncentráció tartományban érvényes, az extinkciós koefficiens értéke: $4,5 \cdot 10^3$.

3. táblázat

Különböző típusú műtrágyák bórtartalmának meghatározása

(1) Bemért bór- mennyiség s%	(2) Kálisó (61 s% K ₂ O)			(3) Ni-Fo-Ka műtrágya		
	(6) Talált bórmennyiség s%	(7) Közéérték s%	(8) Eltérés a beméréstől %	(6) Talált bórmennyiség s%	(7) Közéérték s%	(8) Eltérés a beméréstől %
0,050	0,049	0,048	-4,00	0,048	0,050	0
	0,047			0,053		
	0,048			0,049		
0,250	0,265	0,260	+4,00	0,235	0,234	-6,40
	0,250			0,232		
	0,265			0,235		
0,400	0,395	0,394	-1,50	0,375	0,392	-2,00
	0,413			0,418		
	0,375			0,385		

(1) Bemért bór- mennyiség s%	(4) Összetett műtrágya, por alakú			(5) Összetett műtrágya, granulált		
	(6) Talált bórmennyiség s%	(7) Közéérték s%	(8) Eltérés a beméréstől %	(6) Talált bórmennyiség s%	(7) Közéérték s%	(8) Eltérés a beméréstől %
0,050	0,053	0,053	+6,00	0,049	0,049	-2,00
	0,053			0,050		
	0,053			0,050		
0,250	0,265	0,264	+5,60	0,227	0,227	-5,20
	0,262			0,240		
	0,267			0,215		
0,400	0,415	0,410	+2,50	0,405	0,389	-2,75
	0,395			0,390		
	0,420			0,400		

Műtrágyák bórtartalmának meghatározása

A karminsavas bórmeghatározási módszert alkalmaztuk különböző összetételű és típusú műtrágyák elemzésénél. Kísérleteinknél NPK összetett műtrágya por és granulált formáját, kálisót és Ni-Fo-Ka-t használtunk, amelyekhez 0,05—0,40 s% bórnak megfelelő mennyiségű bórsavat kevertünk.

A porított átlagmintából 5,00 g mennyiséget lemérünk. 500 ml-es Stohman-lombikba tesszük és kb. 400 ml desztillált vizet adunk hozzá. A lombikot jól bedugaszoljuk és rázógépen kb. fél óráig rázatjuk. Ezután jelre egészítjük ki és száraz edénybe redős szűrőn leszűrjük. Ha a szüredék első része zavaros, ezt elöntjük. Az így előkészített tiszta oldatok alkalmasak a további elemzésekre.

A meghatározás módja

A 0,05 s% bórt tartalmazó mintákból (5 µg B/ml) 5,00—5,00 ml-t a 0,25 s% (25 µg B/ml) és 0,40 s% (40 µg B/ml) bórt tartalmazó mintákból pedig 1,00—1,00 ml-t bepárló edénybe mérünk be, s szárazra pároljuk. A nitrát-

ionokat tartalmazó műtrágyák esetében (NPK, Ni-Fo-Ka stb.) kénsavas lefüstölést alkalmazunk. Kevés vízzel felvesszük és a lefüstölést megismételjük (a nitrogén-oxidok elbontása céljából) A száraz maradékot tömény kénsavban óvatos melegítés közben feloldjuk. Lehűlés után kénsavval 25 ml-es normál lombikba mossuk át. 5,00 ml karminsav reagens oldatot adunk hozzá és tömény kénsavval jelre egészítjük ki. Alapos összerázás és az optimális vára-
kozási idő után 610 nm-en 1 cm-es üvegküvetében mérjük az oldatok fény-
elnyelését az összehasonlító oldatokkal szemben. Összehasonlító oldatokat
bórmentes kb. azonos mennyiségű káliumot tartalmazó műtrágyákból készít-
jük.

A mért extinkció értékek ismeretében a kalibrációs görbe segítségével a koncentrációt kiszámítjuk.

A különböző típusú mintákkal elvégzett meghatározások eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

Összefoglalás

Műtrágyák bórtartalmát határoztuk meg bór-karminsav-komplex for-
májában spektrofotometriás módszerrel. Megvizsgáltuk bór-karminsav komp-
lex kialakulásának időbeli változását, a kénsav víztartalmának és műtrágya
egyéb komponenseinek a hatását.

Irodalom

- [1] CAPELLE, R.: Bibliography of procedures used for the determination of boron. *Chim. Anal.* **45**. 303—315. 1963.
[2] *Handbuch der Spurenanalyse*. Ed.: KOCH, O. G. & KOCH-DECIC, G. A. Springer. Berlin. 1964.
[3] MALYUGA, D. P.: Rapid spectrophotometric determination of small amounts of boron in natural water, ores and minerals (in Russ). *Zav. Lab.* **35**. 279—281. 1969.

Érkezett: 1974. február 18.

Determination of the Boron Content in Mineral Fertilizers

K. POLYÁK, A. HALÁSZ and GY. SZABÓ

University of Chemical Engineering, Department of Analytical Chemistry, Veszprém (Hungary)

Summary

The B content of fertilizers was spectrophotometrically determined with the help of a boron-carmic acid complex. Data on this complex found in the literature diverge considerably therefore the development time of the boron-carmic acid complex formation was studied in detail. Influence of the water content of the sulphuric acid as well as of the other fertilizer ingredients was studied, too.

The results indicate that the water content of concentrated sulfuric acid exerts a marked influence on the formation of boron-carmic acid and on the rate of light absorption. For this reason, in laboratory practice, the water content of sulphuric acid is

to be controlled by determining the optimal waiting time required for complex formation; the calibration of the standard series should be repeated. The disturbing effect caused by the presence of ammonium ions in the fertilizers can be eliminated by repeated treatment with sulfuric acid.

Table 1. Changes of the extinction values of the boron-carminic acid complex in the case of different water contents. (1) Total water content of sulfuric acid. (2) Extinction ($\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm), taken at 15, 23 and 40 hours, resp.

Table 2. Disturbing effect of nitrate ions on the boron-carminic acid complex. (1) B amount added, $\mu\text{g}/25$ ml. (2) Nitrate ions added, mg $\text{NO}_3^-/25$ ml. (3) B amount determined, $\mu\text{g}/25$ ml. (4) Deviation, %.

Table 3. Boron contents of various fertilizers. (1) B amount added, % by weight. (2) Potassium salt (61 weight % K_2O). (3) „Ni-Fe-Ka” fertilizer. (4) Ground complex fertilizer. (5) Granulated complex fertilizer. (6) B amount determined. (7) Mean value. (8) Deviation from the added amount.

Fig. 1. Development time of the boron-carminic acid complex as a function of the water content of sulfuric acid used. ($\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm, B concentration: $25 \mu\text{g}/25$ ml.)

Fig. 2. Changes of the extinction values of the boron-carminic acid complex as a function of the water content of sulfuric acid. ($\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm, B concentration: $25 \mu\text{g}/25$ ml.)

Bestimmung des Borgehaltes in Mineraldüngern

POLYÁK, K., A. HALÁSZ und GY. SZABÓ

Universität für die Chemische Industrie, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Veszprém (Ungarn)

Zusammenfassung

Der Borgehalt von Mineraldüngern wurde in der Form von einem Bor-Karminsäurekomplex mit Hilfe der Spektrophotometrie bestimmt. In der Literatur kann man bezüglich des Bor-Karminsäure-Komplexes abweichende Angaben finden, weshalb die zeitliche Änderung der Entstehung des Komplexes und die Wirkung des Wassergehaltes der Schwefelsäure sowie der einzelnen Komponenten der Mineraldünger untersucht worden ist. Aufgrund der Ergebnisse wurde festgestellt, dass die zeitliche Entwicklung und das Mass der Lichtabsorption des Bor-Karminsäure-Komplexes durch den Wassergehalt der konzentrierten Schwefelsäure empfindlich beeinflusst wird. Im Interesse einer guten praktischen Arbeit muss die zur Entwicklung des Komplexes notwendige optimale Wartezeit festgestellt werden, welche vom Wassergehalt der Schwefelsäure abhängig ist.

Die Aufnahme der Kalibrationskurve ist bei jeder Messreihe erforderlich. Unter den Komponenten des Mineraldüngers stören die Nitrat-Ionen die Bestimmung des Bors, was aber durch wiederholtes Eindampfen mit Schwefelsäure eliminiert werden kann.

Tab. 1. Änderung der Extinktion des Bor-Karminsäure-Komplexes bei verschiedenem Wassergehalt. (1) Gesamter Wassergehalt der Schwefelsäure. (2) Extinktion ($\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm) nach 15, 23 und 40 Stunden.

Tab. 2. Untersuchung der Störung von Nitrat-Ionen. (1) Bor-Einwaage, μg B/25 ml. (2) Menge der hinzugefügten Nitrat-Ionen, mg $\text{NO}_3^-/25$ ml. (3) Wiedergewonnene Bormenge, $\mu\text{g}/25$ ml. (4) Abweichung, %.

Tab. 3. Bestimmung des Borgehaltes in verschiedenen Mineraldüngern. (1) Boreinwaage, Gw%. (2) Kalisalz (61% K_2O in Gw%). (3) „Ni-Fe-Ka”-Dünger. (4) Komplexdünger in Pulverform. (5) Komplexdünger, granuliert. (6) Wiedererhaltene Bormenge. (7) Mittelwert. (8) Abweichung von der Einwaage.

Abb. 1. Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des Bor-Karminsäure-Komplexes bei Anwendung von Schwefelsäure mit unterschiedlichem Wassergehalt ($\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm, Borkonzentration: $25 \mu\text{g}$ B/25 ml.)

Abb. 2. Änderung der Lichtabsorption des Bor-Karminsäure-Komplexes als Funktion des Wassergehaltes ($\lambda = 610$ nm, $l = 1$ cm, Borkonzentration: $25 \mu\text{g}$ B/25 ml. Abszisse: Gesamter Wassergehalt der Schwefelsäure.)

Определение содержания бора в минеральных удобрениях

К. ПОЯК, А. ХАЛАС и Дь. САБО

Университет Химической Промышленности, Кафедра Аналитической Химии, Веспрем (Венгрия)

Резюме

Спектрофотометрически определяли содержание бора в минеральных удобрениях в форме бор-карминнокислого комплекса. В специальной литературе данные относительно этого комплекса весьма противоречивы, поэтому подробно изучали влияние времени на изменения в образовании комплекса, а также влияние содержания воды в серной кислоте и других компонентов минерального удобрения. На основе полученных данных установили, что содержание воды в концентрированной серной кислоте влияет на время образования бор-карминнокислого комплекса и на степень светопоглощения. Для выполнения высококачественных практических работ необходимо контролировать содержание воды в серной кислоте, определяя оптимальное время необходимое для образования комплекса, и повторно снять калибрационные кривые. Из компонентов минеральных удобрений ионы нитрата мешают определению бора, что можно устранить многократной обработкой серной кислотой.

Табл. 1. Изменение экстинкции бор-карминнокислого комплекса при различных содержаниях воды. (1) Общее содержание воды в серной кислоте. (2) Экстинкция ($\lambda = 610$ нм, $l = 1$ см) спустя 15, 23 и 40 часов.

Табл. 2. Изучение мешающего влияния нитратных ионов на бор-карминнокислый комплекс. (1) Отмеренное количество бора в $\mu\text{г}/25$ мл. (2) Количество прибавленных нитратных ионов в $\text{мг}/25$ мл. (3) Определенное количество бора в $\mu\text{г}/25$ мл. (4) Расхождение в %.

Табл. 3. Определение содержания бора в различных минеральных удобрениях. (1) Количество отмеренного бора 5%. (2) Калийная соль 61 % K_2O . (3) Минеральное удобрение Ни-Фос-Ка. (4) Порошковидное сложное минеральное удобрение. (5) Гранулированное сложное минеральное удобрение. (6) Найденное количество бора. (7) Среднее значение. (8) Разница между отмеренным и определенным количеством бора.

Рис. 1. Изучение образования во времени бор-карминнокислого комплекса при использовании серной кислоты с различным содержанием воды ($\lambda = 610$ нм, $l = 1$ см, концентрация бора 25 $\mu\text{г}/25$ мл).

Рис. 2. Изменение светопоглощения бор-карминнокислого комплекса в зависимости от содержания воды ($\lambda = 610$ нм, $l = 1$ см, концентрация бора 25 $\mu\text{г}/25$ мл). По оси абсцисс: общее содержание воды в серной кислоте.