

**MÓDSZEREK ÉDESVIZEK FOSZFÁT- ÉS ALUMÍNIUM-TARTALMÁNAK
MEGHATÁROZÁSÁRA
(NÉHÁNY ADAT A BALATON ÉS A BALATONKÖRNYÉKI VIZEK
ALUMÍNIUMTARTALMÁRÓL)**

ENTZ BÉLA

Érkezett : 1958. február 28.

Sorozatos vízvizsgálatoknál, különösen olyankor, amikor a vízminták analízise hidrobiológiai célkitűzésekkel történik, szükséges, hogy az analízisek lehetőleg kis mennyiségű vízből, egyszerű módszerekkel, gyorsan történhessenek. A biológiai célkitűzésű munkáknál főként élő vizek vizsgálatáról van szó, melyekben éppen az élettevékenységek következtében számos vegyi tulajdonság szinte pillanatról pillanatra változik. Ezért az ilyen természetű analíziseknél gyakran a módszerek egyszerűsége, gyorsasága fontosabb, mint — bizonyos határok között — azok pontossága. Különösen előnyösek a MAUCHA-féle félmikro módszerek (MAUCHA 1945), melyek lehetővé teszik egy kb. 250 ml-es vízmintából közel teljes kémiai analízis elvégzését.

E módszerek megjelenése óta részint új módszerek bevezetésével, részint azok módosításával, több, a gyakorlatban bevált módszer látott napvilágot (CSAJÁGHY—TOLNAY 1952, ENTZ 1957). Az alábbiakban ismertetni kívánom a foszfátion meghatározási módszer módosítását és egy, az alumíniumion meghatározására alkalmas módszernek a MAUCHA-féle félmikro-eljárásra való alkalmazását.

A foszfátion meghatározása

A MAUCHA-féle PO_4^{---} meghatározási módszer meglehetősen kényes. Ennek oka egyrészt a megfelelő SnCl_2 oldat előállításának nehézsége, másrészt az, hogy pontos eredmények elnyeréséhez a használt üvegemű szennyezésmentességét nagymértékben biztosítani kell. Ez utóbbi körülmény különösen a terepmunkánál, de sorozatos munkák esetében laboratóriumi körülmények között is, nehézségeket okoz. A feljebb vázoltak figyelembevételével legalkalmasabbnak látszott az eikonogénes foszfátmeghatározási módszer alkalmazása a MAUCHA-féle csepegtető módszerre. A módszer kidolgozásához az amerikai eikonogénes (1-amino-2-naftol-4-szulfonsavas) módszert (IMHOFF 1951), illetőleg LOHMANN—JENDRASSIK eikonogénes módszerét (LOHMANN—JENDRASSIK 1926) vettem alapul.

A módszer leírása.

A meghatározásokat 5 ml vízmintában végezzük, 10 ml-nél körjellel ellátott csiszolt dugós (Maucha-féle) kémcsőben. A mintához 1 ml molibdénkénsavat és 0,2 ml eikonogént adunk, majd a mintát desztillált vízzel 10 ml-re egészítjük ki. Ezután 10 perces inkubálás következik 37 °C-os vízfürdőn. A keletkezett kék színeződés — szemben a MAUCHA-féle sztannókloridos módszerrel keletkezett kék színeződésnél — jóval stabilabb, és még 24 óra múlva is alkalmas a színösszehasonlításra. A mintát KH_2PO_4 oldat (törzsoldat) kék színeződésével hasonlítjuk össze, melyet desztillált vízzel hasonlóképpen állítunk elő. A színösszehasonlításra kisszámú minta esetén a MAUCHA-féle csepegtetős eljárást (MAUCHA 1945, 377) közvetlenül is alkalmazhatjuk. Sorozatos vizsgálatnál azonban célszerű standard összehasonlító mintasorozatot készíteni. A színösszehasonlítást nappali fényen, fehér lap felett mérőlegesen tartott kémcsövekben szabad szemmel végezzük. Ha standard sorozatunkat úgy készítjük, hogy 5 cseppenként emelkedő koncentrációban adagoljuk a KH_2PO_4 törzsoldatot, a mérési hiba határa $\pm 0,01 \text{ mg/l PO}_4^{---}$, ami gyakorlatilag is megfelel az észlelhető hibahatárnak. A módszer legjobban 0,03—0,60 mg/l-es értékek között használható. Magasabb PO_4^{---} koncentráció esetén a minta hígítása kívánatos.

A foszfátion mennyisége a következő képlet segítségével számítható ki :

$$\text{PO}_4^{---} \text{ mg/l} = 2 \cdot n \cdot v$$

ahol n = a fogyasztott cseppek száma, v pedig a csepptérfogat.

A szükséges oldatok és vegyszerek (IMHOFF 1951, LOHMANN és JENDRASIK 1926, MAUCHA 1945):

1. Molibdénkénsav oldat. Ammóniummolibdát $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2,5%-os oldata 5n H_2SO_4 -ben.

2. Eikonogén oldat. 6g NaHSO_3 -ot feloldunk 40 ml vízben. Ennek az oldatnak néhány ml-ében szuszpendálunk 100 mg porított eikonogént (1-amino-2-naftol-4-szulfonsavat), majd kevés Na_2SO_3 -ot adunk hozzá, míg a szuszpenzióból oldat lesz. Lehetőleg kevés szulfidot használunk fel, mert a szulfit mennyiségének növelésével a reagens bomlékonysága növekszik. Az oldat három hétnél tovább még sötét üvegben sem tárolható. Ha az oldat meg-sárgul, használhatatlan.

3. Mérőoldat. 0,1493 g KH_2PO_4 -ot desztillált vízben 1 l-re oldunk. Az oldat 100 ml-éhez 150 ml vizet, majd 96%-os etilalkoholt öntünk, míg annak térfogata 1000 ml lesz. A mérőoldat minden ml-e 0,01 mg PO_4^{---} -t tartalmaz.

Az alumíniumion meghatározása

A Balaton vizének, valamint több környékbeli víznek meg akartuk állapítani az Al^{+++} tartalmát. Ebből a célból több kolorimetriás módszerrel végeztünk kísérleteket. Tapasztalataink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy 10 ml-es vízmintában, való analízishez, illetőleg a MAUCHA-féle csepegtetős módszernek az alkalmazásához (szabad szemmel való színösszehasonlítás) az eriokrómcianin R-es módszer (LANGE 1941, 98) nem válik be. Sorozatos vizsgálatokra nagyfokú időérzékenysége miatt a hematoxilínes módszer sem látszott megfelelőnek (KLUT—OLSZEWSKI 1945, 106).

A legalkalmasabbnak látszott az alumínonos meghatározási módszer. Ennek az amerikai standard módszernek a Földmérő és Talajvizsgáló Irodában használt módosított eljárását (IMHOFF 1951, 78, F. T. I. V. H. 1956, 19) alkalmaztam a MAUCHA-féle félmikro módszerre. Ennek a módszernek egyik fő előnye, hogy a keletkezett színárnyalat még 48 óra után is csaknem teljesen változatlan és így ez a módszer sorozatos vizsgálatokra különösen alkalmas.

A módszer leírása.

10 ml vizsgálandó vizet mérünk a Maucha-féle kémcsőbe. A mintához 0,4 ml 10%-os sósavat adunk. Ezután 1 csepp telített KMnO_4 oldatot cseppentünk hozzá, majd a kémcső tartalmát felforgatással óvatosan összeelegyítjük. 10 percnyi várakozás után a mintát 0,4 ml 20%-cs KSCN oldattal elszíntelenítjük. Amennyiben a káliumrodaniddal való kezelés után az oldat rózsaszínű marad, ezt a jelenlevő Fe^{++} -ok okozzák. Így menetközben színösszehasonlítással a minta vastartalma is meghatározható a próbában. Ezután a vas okozta színeződést késhegynyi aszkorbínsav hozzáelegyítésével eltüntetjük. Megjegyzendő, hogy azonos a vizsgálat menete akkor is, ha a vizsgált vízminta Fe^{++} -okat nem tartalmaz. Ezután 1,2 ml acetátpuffert, majd 0,4 ml alumínion oldatot adunk a mintához. Ezután a minta tartalmát 1–2-szeri felborítással összeelegyítjük. A színes alumíniumkomplex már kb. 15 perc múlva kialakul, de célszerűbb a színösszehasonlítást kb. másfél óra leteltével elkezdni. A színösszehasonlítást legbiztosabban káliumtimsós $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ összehasonlító sorozattal végezhetjük. Ebből a célból a mérőoldatból 4 cseppenkénti ugrásokkal 0–40 cseppig készítünk összehasonlító oldatokat úgy, hogy a Maucha-féle kémcsővekbe cseppentett mérőoldatokat 10 ml-re hígítjuk desztillált vízzel. A vakpróbából célszerű három párhuzamot készíteni. Ha a keletkezett szín intenzitását a Pulfrich-féle stúfenfotométerrel (4-es szűrő) állapítjuk meg a módszer pontossága növelhető. Az Al^{+++} mennyiségét a vizsgálandó vízben szabadszemmel történő színösszehasonlítás esetén a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$\text{Al}^{+++} \text{ mg/l} = 0,05 n \cdot v$$

Megjegyzendő, hogy n és v jelentése itt is azonos, mint a foszfátmeghatározási módszernél.

A módszer legjobban alkalmazható 0,002–0,020 mg/l alumíniumtartalom mellett, amikor pontossága $\pm 0,002$ mg/l, 0,021–0,060 mg/l között pedig $\pm 0,005$ mg/l. Stúfos leolvasás esetén 0,001 mg/l-től 0,100 mg/l-ig kb. $\pm 0,0015$ mg/l-es pontossággal állapítható meg az alumínium mennyisége. Ebben az esetben mérőoldatból összehasonlító görbét szerkesztünk, melynek segítségével a leolvasási adatokból az Al^{+++} mennyisége közvetlenül megkapható.

Szükséges oldatok és vegyszerek

1. Al^{+++} mentes desztillált víz a reagensek elkészítéséhez és hígításához (IMHOFF 1951, 79).

2. Acetátpuffer oldat. 250 ml 4n ammóniumacetáthoz 3 ml jégecetet adunk (IMHOFF 1951, 79).

3. 0,1%-os alumínion (auritrikarboxilsavas-ammonium) oldat. 100 mg alumínont dörzscésésében porítunk, majd 100 ml desztillált vízben szuszpendálunk. Az oldat előállítása céljából 10 csepp acetátpuffer oldatot cseppentünk hozzá.

4. Telített KMnO_4 oldat (F. T. I. V. H. 1956, 19).
5. Kristályos aszkorbínsav (F. T. I. V. H. 1956, 19).
6. 20%-os KSCN oldat (F. T. I. V. H. 1956, 19).
7. Alumínium standard oldat. 0,8796 g káliumtimsót $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 1 l vízben oldunk, majd az oldatot 1 : 100 arányban hígítjuk. Az így kapott oldat minden ml-e 0,0005 mg Al^{+++} -t tartalmaz.

Al^{+++} analízisek a Balatonban és Balatonkörnyéki vizekben.

A Balaton vizének Al^{+++} tartalmára több adat ismeretes (ILOSVAJ 1898, MÜLLER 1928, CSEGEZY 1938, SZABÓ 1930). Ezek mind gravimetriás eljárással nyert adatok, melyek szerint a tó vizének Al^{+++} tartalma 0,2–1,6 mg/l között ingadozik, átlagban mintegy 1 mg/l-re (1000 γ -ra) tehető. Ezzel szemben kolorimetriás eljárásokkal (mind eriokrómcianin R-rel, mind hematoxilinnel, mind pedig az ismertetett alumínonos eljárással) nagyságrendileg kisebb, 5–50 γ /l-es értékek adódtak (LANGE 1941, KLUT—OLSZEWSKI 1945, IMHOFF 1951) (táblázat).

Táblázat

A Balaton és a környező vizek alumíniumion tartalma (γ /l-ben)

Tihany nyílt víz	1958. II. 24	16	Aszófői Séd torkolat	1958 II. 26	26
Csopak „ „	1958 I. 27	21	Vekeny forrás	1958 II. 26	15
Akali „ „	1958 I. 31	12	Pécsely patak	1958 I. 28	15
Révfülöp „ „	1958 I. 31	20	Udvári Séd	1958 I. 28	25
Badacsony „ „	1958 I. 31	15	Vérkút forrás	1958 I. 31	30
Tihany Kisöböl	1957 X. 24	26	Burnóti patak	1958 I. 31	23
Csopaki hevesek	1958 I. 27	27	Burnóti patak	1957 XI. 23	28
Pálkövei hevesek	1958 I. 31	33	Egervíz	1957 XI. 23	18
Kisörsi „ „	1958 I. 31	26	Tapolca patak	1957 XI. 23	30
Ábrahámhegy strand	1958 I. 31	26	Szépki látó patak	1957 XI. 23	24
Fenekpuszta part.	1957 X. 24	21	Győröki patak	1957 X. 24	12
Szántód part	1958 I. 28	26	Szent Mihály forrás	1957 X. 24	51
			Zalatorok	1957 X. 24	21
			Hévíz forrás	1957 X. 24	5

Bár lehetséges, hogy a Balaton és a beömlő vizek Al^{+++} tartalmában az utóbbi évtizedek folyamán bizonyos csökkenés következett be, oly lényeges csökkenés, ami az adatokból kitűnik, nem látszik valószínűnek, miután a beömlő vizekben is teljesen hasonló értékeket találtunk. Így valószínű, hogy a különbségek döntő okát a vizsgálati módszerek különbözőségében kell keresnünk. Tekintettel arra, hogy a különböző kolorimetriás eljárásokkal azonos nagyságrendű értékekhez jutottunk, melyek mind lényegesen alacsonyabbak az eddig észlelt értékeknél, valószínű, hogy a régi szerzők adatai túlságosan magasak. Ez a feltevés azért lehetséges, mert a gravimetriás eljárással az Al^{+++} meghatározása indirekt úton történt, másrészt azért is, mert a szerzők a mintákat nem szűrték, nem ülepítették, hanem amint MÜLLER és SZABÓ is megjegyzi (MÜLLER 1928, SZABÓ 1930) a mérítés után mielőbb feldolgozták az anyagot. Így a lebegő részek is okozhattak esetleg zavart a súlyszerinti meghatározásban. Bár meg kell említeni, hogy MÜLLER adatai szerint a lebegő részek összetételében az Al^{+++} jelentős szerepet nem játszott.

Az analízisekből kitűnik, hogy a nyíltvízben az Al^{+++} értékek valamivel alacsonyabbak (12–21 γ/l), mint a partok közelében. Az utóbbi értékek, amint a táblázatból is kitűnik, mind magasabbak voltak (26–33 γ/l). A beömlő vizek közül megemlíthetjük a Zalát, melynek alumíniumtartalma közel megegyezik a Balatonéval (21 γ/l). A beömlő kisvizek különböző mennyiségben tartalmaztak alumíniumot (12–32 γ/l). Két érték ugrott ki feltűnően. Az egyik a Hévízi forrás volt (mindössze 5 γ/l), a másik pedig a Szent Mihály-forrás Balatonyöröknél (51 γ/l).

Összefoglalás

A közlemény két vízanalitikai módszer ismertetését tartalmazza, a foszfátion és az alumíniumion meghatározására. A szerző átdolgozta az eikonogénes (1-amino-2-naftol-4-szulfonsavas) foszfátmeghatározási és az alumínos alumíniummeghatározási módszert a MAUCHA-féle csepegtető eljárásra.

A PO_4^{---} 5 ml-es próbában a Maucha-féle kémcsövekben $\pm 0,01$ mg pontossággal határozható meg. 5 ml vízhez 1 ml molibdénkénsavat és 0,2 ml eikonogént ad és a próbát desztillált vízzel 10 ml-re egészíti ki. 10 perces 37 C°-on történő inkubálás után vagy azonnal, vagy több óra után hasonlítja össze desztillált vízzel készült KH_2PO_4 -es mérőoldatos próbával. $PO_4^{---} \text{ mg/l} = 2 \cdot n \cdot v$.

Az Al^{+++} meghatározása alumíniummal (aurintrikarboxilsavas ammóniával) történt úgy, hogy a F. T. I. módszert (F. T. I. V. H. 1956, 19) a szerző átdolgozta a MAUCHA-féle eljárásra. 10 ml próbához 0,4 ml 10%-os HCl-t és 1 csepp tömény $KMnO_4$ oldatot ad. 10 perces várakozás után 0,4 ml 20%-os KSCN-t, majd késhegynyi aszkorbinsavat ad. Ezután 1,2 ml acetátpuffer, majd 0,4 ml alumínionoldat hozzáadása után hasonlítja össze az Al^{+++} mérőoldattal (oldatsorozattal). Ennek minden ml-e 0,0005 mg Al^{+++} -t tartalmaz. $Al^{+++} \text{ mg/l} = 0,05 \cdot n \cdot v$. A módszer pontossága szabadszemmel történő színösszehasonlításnál $\pm 0,002$ – $0,005$ mg/l. Pulfrich-féle stúfenfotométerrel végezve az összehasonlítást, még pontosabb eredményeket kapunk.

Az ismertetett két módszer különösen hidrobiológiai célból történő sorozatos vízanalíziseknél használható előnyösen.

A Balaton vizének és a környező vizeknek alumíniumtartalma a szerző vizsgálatai szerint lényegesen alacsonyabb, mint amit régebbi szerzők megállapítottak (ILOSVAJ 1898, MÜLLER 1928, SZABÓ 1930, CSEGEZY 1938). Szerző szerint a nyílt vízben kb. 12–21 γ -ra, a partközelen pedig 26–33 γ -ra tehető az Al^{+++} mennyisége literenként. A Zala Al^{+++} tartalma szintén ennyi (21 γ/l), a beömlő kis patakoké pedig 5–51 γ/l között ingadozik.

IRODALOM

- CSAJÁGHY G. és TOLNAY V. (1952): A víz összes keménységének, valamint kalcium- és magnézium tartalmának helyszíni meghatározása. — *Hidrol. Közl.* **32**, 438–441.
- CSEGEZY G. (1938): Újabb adatok a Balatonvíz összetételéhez. — *Magy. Biol. Kut. Munk.* **10**, 424–428.
- FÖLDMÉRŐ ÉS TALAJVIZSGÁLÓ IRODA (1956): Vegyvizsgálatok Háizszabványa. Budapest, 1–31. (kézirat).
- HAASE, L. W. (1954): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung Weinheim / Bergstraße Vlg. Chemie 1–180.
- ILOSVAJ L. (1898): A Balaton vizének chemiai viszonyai. *BTTE.* 1–28.

- IMHOFF, K. (1951): Die amerikanischen Einheitsverfahren zur Untersuchung von Wasser und Abwasser. *München, Vlg. R. Oldenburg.* 1—328.
- KLUT, H., OLSZEWSKI, W. (1945): Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. *Berlin, Springer Vlg.* 1—281.
- LANGE, B. (1941): Kolorimetrische Analyse. *Berlin Vlg. Chemie* 1—446.
- LOHMANN, K., JENDRASSIK, L. (1926): Colorimetrische Phosphorbestimmungen im Muskelextrakt. *Biochem. Z.* **178.** 419—426. (*Chem. Zentralblatt* **1927** **1.** 1037.)
- MAUCHA, R. (1945): Hydrochemische Halbmikro-Feldmethoden. *Arch. f. Hydrobiol.* **41,** 352—391.
- MÜLLER S. (1928): A Balaton vizének vegyelemzése. — *Magy. Biol. Kut. Munk.* **2,** 145—156.
- SZABÓ Z. (1930): A Balaton vizének vegyelemzése. *Magy. Biol. Kut. Munk.* **3,** 488—500.

PHOSPHAT-UND ALUMINIUM-BESTIMMUNGEN. NEUE METHODEN ZU
SERIENUNTERSUCHUNGEN FÜR HYDROBIOLOGISCHE WASSERANALY-
SEN. — EINIGE DATEN ZUM ALUMINIUMGEHALT DES BALATONSEES UND
EINIGER BÄCHEN DER UMGEBUNG DES BALATONSEES

Béla Entz

Zusammenfassung

Die Arbeit ist eine Veröffentlichung zweier umgeänderter Methoden zur Analyse der Phosphat- und Aluminium-Ionen. Verfasser bearbeitete die Bestimmung der PO_4^{---} mit Eiconogen (1-amino-2-naphtol-4-sulfonsäure) im Sinne der Halbmikro-Feldmethode von MAUCHA. In einer 5 ml Probe können, in den Eproutetten nach MAUCHA, die PO_4^{---} Ionen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ mg/l nachgewiesen werden. 5 ml Untersuchungswasser werden mit 1 ml Molybdänschwefelsäure und mit 0,2 ml Eiconogen versetzt und nachher mit destilliertem Wasser bis zur Ringmarke (10 ml) aufgefüllt. Nach einer zehnmütigen Incubation bei 37°C kann der Farbvergleich mit einer ebenso vorbereiteten KH_2PO_4 -Standardlösung-Serie vorgenommen werden. Der Farbvergleich kann sofort oder innerhalb 24 Stunden stattfinden.

PO_4^{---} mg/l = 2. n.v, wobei die Tropfenzahl, v das Tropfvolumen der Titrierpipette bedeutet.

Die Bestimmung der Aluminiumionen geschah mit einer Modifikation der Aluminon-(Ammoniumsalz von Aurintricarboxylsäure) Methodik. Zu einer 10 ml Probe in der erwähnten Eproutette von Maucha werden 0,4 ml 10%-ige Salzsäure und ein Tropfen gesättigter Kaliumpermanganat-Lösung zugefügt. Nach 10 Minuten wird die Probe mit 0,4 ml 20%-iger KSCN-Lösung und mit etwa 20 mg Ascorbinsäure versetzt. Dann gibt man 1,2 ml Azetatpufferlösung und 0,4 ml 0,1%-iger Aluminonlösung dazu. Nach 15 Minuten ist die Lösung zum Farbvergleich bereit. Der Farbvergleich kann von diesem Zeitpunkt ab 12 Stunden lang vollzogen werden. Zum Vergleich wird eine $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ -Lösung verwendet, welche 0,0005 mg Al^{+++} pro ml enthält.

Al^{+++} mg/l = 0,05 n.v. Die Genauigkeit der Methode entspricht $\pm 0,005$ mg/l Al^{+++} , wenn der Farbvergleich mit freiem Auge geschieht. Mit dem Pulfrich Stufenphotometer kann eine Genauigkeit von 0,002 mg/l Al^{+++} erzielt werden.

Beide Methoden sind bei hydrobiologischen Serienarbeiten besonders nützlich.

Nach den Angaben des Verfassers ist der Aluminiumgehalt des Balatonsees bedeutend niedriger, als nach früheren Analysen behauptet wurde. (LOSVAJ, MÜLLER, SZABÓ, CSEGEZY). Im offenen Wasser ist der Al^{+++} Gehalt etwa 0,012—0,021 mg/l, in der Nähe des Ufers etwa 0,026—0,033 mg/l. Der Zala-Fluss enthält ebensoviel Al^{+++} (0,021 mg/l), die einflussenden Kleingewässer enthalten etwa 0,005—0,051 mg/l.