

ZBIGNIEW TURYN, MAREK TYSZKIEWICZ

O PEWNEJ MODYFIKACJI METODY WANADYNIANOWEJ
OZNACZANIA FOSFORU W MATERIALE ROŚLINNYM

Katedra Chemii Rolnej WSR Wrocław. Kierownik — prof. dr K. Boratyński

Oznaczanie fosforu metodą wanadynianową polega na dodaniu do kwaśnego roztworu zawierającego fosfor wanadynianu amonowego i molibdenianu amonowego. Intensywność powstałego pomarańczowożółtego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartego w roztworze fosforu.

Metoda wanadynianowa, zaproponowana początkowo do oznaczania fosforu w stali [4], znalazła dość szerokie zastosowanie także do oznaczania fosforu w materiale roślinnym, wypierając stopniowo inne metody szybkiego oznaczania fosforu, jak np. metodę błękitu molibdenowego.

Omówienie literatury dotyczącej oznaczania fosforu w materiale roślinnym metodą wanadynianową znajdujemy w pracy K o t e r a i P a n a k a [3].

W naszej pracowni posługujemy się już od dłuższego czasu metodą wanadynianową w oparciu o przeprowadzone przez R o s z y k o w ą i T u r y n ę [6] badania porównawcze. Badania te prowadzone były pod kątem zastąpienia spalania substancji roślinnej na sucho, proponowanej przez G e r i c k e ' g o i K u r m i e s a [1], spalaniem na drodze mokrej. Biorąc pod uwagę pewne warunki, które musiały być zachowane dla możliwości oznaczania fosforu metodą wanadynianową, opracowano wówczas metodę spalania na mokro substancji roślinnej za pomocą mieszaniny stężonego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego (9 : 1).

Zarówno wymieniona wyżej metoda, jak też metody proponowane przez innych autorów, stosujące roztwarzanie materiału roślinnego drogą spalania na sucho (np. G e r i c k e i K u r m i e s) lub na mokro (np. K o t e r i P a n a k) miały na względzie oznaczenie w uzyskanym roztworze tylko fosforu. W większości jednak przypadków przeprowadzając analizę materiału roślinnego chodzi nie tylko o oznaczenie w nim fosforu, ale także innych składników — azotu, potasu i innych.

Wprawdzie istnieją różne metody mineralizacji materiału roślinnego na mokro, które umożliwiają oznaczanie z jednego spalania zarówno zawartości N, jak i P i K, to jednak metody te dają po spaleniu roztwory, które nie odpowiadają warunkom wymaganym przy oznaczaniu zawartości fosforu metodą wanadynianową. Ponieważ jednak metoda wanadynianowa powinna być wprowadzona powszechniej w laboratoriach chemiczno-rolniczych jako dająca dokładniejsze i pewniejsze wyniki, uważaliśmy za celowe takie dostosowanie sposobu mineralizacji materiału roślinnego, by można było z jednej próby materiału wykonać oznaczenia tych trzech podstawowych składników (N, P i K), z uwzględnieniem metody wanadynianowej do oznaczeń fosforu.

Punktem wyjściowym naszych badań stało się stwierdzenie Kitsona i Mellona [2], że optymalne zakwaszenie roztworu w metodzie wanadynianowej wynosi w przypadku stosowania HNO_3 — 0,5n, dla H_2SO_4 — 0,7n, dla HClO_4 — 0,9n, zaś dla HCl — 1,0n.

W przystosowanej do oznaczeń fosforu w materiale roślinnym metodzie proponowanej przez Gericke'go i Kurmiesa [1] odpowiednie optymalne zakwaszenie otrzymywano przez dodanie 10 ml HNO_3 (1 część HNO_3 stężonego + 2 części wody). Rauterberg wspomina w swojej pracy [5], że kwas azotowy (10 ml HNO_3 1:2) może być zastąpiony przez 25 ml 2n H_2SO_4 .

W nawiązaniu do powyższych uwag próby własne rozpoczęto od zbadania wpływu różnych stężeń kwasu siarkowego na dokładność w oznaczeniach fosforu metodą wanadynianową (tab. 1).

W przeprowadzonych próbach dodatek 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml bądź 2,0 ml stężonego H_2SO_4 (w 100 ml roztworu), przy pominięciu w mieszaninie reagującej kwasu azotowego, nie wpływał na dokładność pomiaru fosforu w porównaniu z oznaczeniami uzyskanymi dla tych samych wartości P_2O_5 w próbkach, w których odpowiednie zakwaszenie uzyskano przez dodanie 10 ml HNO_3 (1:2). Dalsze jednak zwiększanie ilości stężonego H_2SO_4 powodowało opóźnienie powstania barwy; jej pełnej intensywności nie otrzymywało się nawet po 24 godzinach. Odpowiada to przytoczonemu wyżej stwierdzeniu Kitsona i Mellona, że optymalne zakwaszenie w przypadku użycia kwasu siarkowego leży w granicach do 0,7n, co w przeliczeniu na stężony H_2SO_4 odpowiada ilości około 2,0 ml w 100 ml roztworu.

Zejsście poniżej ilości 0,5 ml stężonego H_2SO_4 w 100 ml roztworu mogłoby grozić powstawaniem charakterystycznego zabarwienia niezależnie od zawartości fosforu w roztworze, przed czym przestrzegają Kitson i Mellon [2]. Natomiast w oparciu o uzyskane wyniki (tab. 1) wydaje się, że optimum zakwaszenia roztworu kwasem siarkowym leży w granicach 0,75 ml do 2,0 ml stężonego H_2SO_4 w 100 ml roztworu.

Konsekwencją tego była wskazówka, że ilość stężonego H_2SO_4 brana do spalania materiału roślinnego, nie może przekraczać pewnej granicy.

Z drugiej strony ilość materiału roślinnego brana do analizy nie powinna, chcąc zachować dokładność oznaczenia, być zbyt mała, tym bardziej że w warunkach naszych pracowni nie jest możliwe specjalnie dokładne rozdrobnienie tego materiału.

Tabela 2

Tabela 1

Oznaczenia P_2O_5 przy dodatku różnych ilości stężonego H_2SO_4
 P_2O_5 determination with different doses of concentrated H_2SO_4

Ilość HNO_3 (1:2) bądź stężonego H_2SO_4 w 100 ml roztworu Amount of HNO_3 (1:2) or concentr. H_2SO_4 in 100 ml solution	Zawartość P_2O_5 w roztworze if solution		
	0,5 mg	2,0 mg	3,0 mg
10 ml HNO_3 (1:2)	0,50	2,00	3,00
0,5 ml stęż.-concentr. H_2SO_4	0,50	2,00	3,00
1,0 ml " "	0,50	2,00	3,00
1,5 ml " "	0,50	2,00	3,00
2,0 ml " "	0,50	2,00	3,00
3,0 ml " "	0,45	1,70	2,70

Zawartość P_2O_5 w materiale roślinnym oznaczana metodą wanadynianową (A) oraz metodą wanadynianową zmodyfikowaną (B). Wyniki w mg P_2O_5
 P_2O_5 contents in plant matter, determined with the vanadic (A) and the modified vanadic method (B). Figures represent mg P_2O_5

Lp.	A	B	Lp.	A	B
Kieprgras włoski - zielona masa Italian rye-grass-fresh matter			Owies - słoia Oat - straw		
1	2,05	2,02	11	0,09	0,08
2	1,40	1,42	12	0,06	0,06
3	1,45	1,45	13	0,05	0,04
4	1,47	1,47	Owies - zielona masa Oat - fresh matter		
5	1,45	1,47	14	1,63	1,64
6	1,91	1,89	15	1,20	1,18
7	1,35	1,32	16	2,95	2,91
Owies - ziarno Oat - grain			17	3,28	3,26
8	0,76	0,74	18	3,10	3,10
9	0,92	0,93	19	3,70	3,66
10	0,85	0,88	20	1,20	1,22

Zakładając dalej, że podczas spalania występuje pewien ubytek kwasu oraz że z roztworu po spalaniu będziemy pobierać tylko pewną określoną jego ilość, ustalono doświadczalnie, że przy naważce materiału roślinnego w granicach 0,5—2,0 g wystarczającą ilością jest 5 ml stężonego H_2SO_4 , branego do spalania.

Uzupełniając wodą roztwór po spalaniu do objętości 100 ml, a następnie pobierając z tego w celu oznaczenia fosforu 50 ml bądź 25 ml, pobieramy równocześnie (uwzględniając stwierdzone doświadczalnie straty kwasu siarkowego podczas spalania) okolo 2 ml bądź okolo 1 ml stężonego H_2SO_4 .

Dodawanie roztworów wanadynianu amonowego i molibdenianu amonowego do tak przygotowanego, już odpowiednio zakwaszonego roztworu, musi nastąpić osobno. Konieczne jest również, przy stosowaniu do analiz kwasu siarkowego, sporządzenie na tym kwasie serii wzorcowej.

W celu przyspieszenia spalania materiału roślinnego w kwasie siarkowym zastosowano 30% H_2O_2 cz. d. a., dodawaną w ilości 5 ml przed rozpoczęciem ogrzewania, oraz 10% H_2O_2 , dodawaną w razie potrzeby w czasie ogrzewania na gorąco, po 1 ml (w sumie 2—5 ml).

Należy tu zwrócić uwagę, że po ostatnim dodaniu 10% H_2O_2 należy prowadzić ogrzewanie roztworu jeszcze około 5—7 minut, by rozłożyć całkowicie dodawaną wodę utlenioną. Obecność wody utlenionej w badanym roztworze powodowałaby przy dodaniu roztworu wanadynianu amonowego brunatne barwienie się roztworu.

W celu sprawdzenia proponowanych zmian metody wanadynianowej przeprowadzono porównawcze oznaczenia zawartości fosforu w 20 próbkach materiału roślinnego. Badany materiał roślinny spalano równolegle dwoma metodami:

A — z mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego (9:1), metodą dotychczas u nas stosowaną [6],

B — z kwasem siarkowym + 30% H_2O_2 , metodą proponowaną.

Roztwory uzyskane ze spalania pierwszą metodą zadawano, w celu powstania barwy, mieszaniną 1:1:1 roztworów kwasu azotowego (1:2), wanadynianu amonowego i molibdenianu amonowego [1], natomiast roztwory uzyskane ze spalania drugą metodą, jako odpowiednio kwaśne, zadawano tylko roztworami wanadynianu amonowego i molibdenianu amonowego. Wyniki tych oznaczeń, zestawione w tab. 2, potwierdzają możliwość proponowanych zmian.

Poniżej podajemy sposób oznaczenia P_2O_5 w materiale roślinnym, roztworzanym kwasem siarkowym i wodą utlenioną. 0,5—2,0 g materiału roślinnego (ziarno, nasiona — 0,5 g, siano itp. — 1,0 g, słoma — 2,0 g) wsypuje się do kolby Kjeldahla o pojemności 100 ml, zadaje 5 ml stężonego H_2SO_4 i następnie 5 ml 30-procentowego H_2O_2 cz. d.a. Po dodaniu wody utlenionej następuje dość silna reakcja egzotermiczna. Kolbę z wyżej wymienioną zawartością ustawia się na palniku dopiero po ustaniu burzenia zawartości, co trwa około 5 minut. Ogrzewanie kolby prowadzi się na małym płomieniu, by rozkład wody utlenionej następował powoli.

Po około 10—15 minutach ogrzewania konieczne jest dodanie pipetą na gorąco około 1 ml 10% H_2O_2 . Zachodząca dość burzliwa reakcja prowadzi do częściowego odbarwienia roztworu. Kolbę ustawiamy ponownie na palniku i ogrzewamy do zaniku lekkiego burzenia, co trwa przeciętnie około 5 minut. W zależności od rodzaju materiału roślinnego czynności powyższe powtarzamy 2—5-krotnie aż do całkowitego odbarwienia zawartości kolby. Po ostatnim dodaniu wody utlenionej należy ogrzewać kolbę przez 5—7 minut w celu całkowitego rozłożenia wody utlenionej.

Po ochłodzeniu zawartości kolby dodaje się około 20 ml wody destylowanej, ponownie chłodzi, następnie przenosi zawartość do kolby miarowej na 100 ml, dopełnia wodą destylowaną do kreski i dokładnie miesza.

Część uzyskanego roztworu, potrzebną do oznaczenia fosforu i potasu, należy przesączyć, z pozostałej części roztworu można pobierać odpowiednią ilość w celu oznaczenia azotu.

W celu oznaczenia zawartości P_2O_5 pobiera się do kolby miarowej na 100 ml — 25 ml bądź 50 ml przesącza (w zależności od przewidywanej zawartości fosforu), uzupełnia zawartość kolby wodą destylowaną do objętości około 70 ml, a następnie dodaje z biurety kolejno po 10 ml 0,025% roztworu wanadynianu amonowego i 5% roztworu molibdenianu amonowego, mieszając zawartość kolby po dodaniu każdego z odczynników. Po uzupełnieniu wodą destylowaną do objętości 100 ml zawartość kolby miesza się.

Barwa pomarańczowożółta powstaje prawie zaraz po dodaniu odczynników, jednak pomiar na kolorymetrze powinien praktycznie nastąpić w czasie od 30 minut do 5 godzin. Pomiar na kolorymetrze przy długości fali 470 m μ .

Konieczne jest równoczesne sporządzenie odpowiednich roztworów wzorcowych, zakwaszonych kwasem siarkowym przed dodaniem roztworów wanadynianu amonowego i molibdenianu amonowego.

*

Panu prof. dr K. Boratyńskiemu za cenne uwagi i rady udzielane w czasie prowadzonych badań składamy serdeczne podziękowanie.

LITERATURA

- [1] Gericke S., Kurmies B.: Zeitschr. f. Pflanzenern. D. u. B., 59, 1952, s. 235.
- [2] Kitson R. E., Mellon M. S.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 1944, s. 379—383 (cytat za Rauterbergiem w p. 5).
- [3] Koter M., Panak H.: Chemia Analityczna, 5, 1960, s. 317—324.
- [4] Misson G.: Chemiker Ztg., 32, 1908, s. 633.
- [5] Rauterberg E.: Zeitschr. f. Pflanzenern. D. u. B., 53, 1951, s. 149—155.
- [6] Roszykowska S., Turyna Z.: Zeszyty Naukowe WSR Wrocław, Rolnictwo X, 1960, s. 47—52.

З. ТУРЫНА, М. ТЫШКЕВИЧ

О НЕКОТОРОМ ВИДОИЗМЕНЕНИИ МЕТАВАНАДАТНОГО МЕТОДА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА В РАСТИТЕЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ

Кафедра Агрохимии Вроцлавской Сельскохозяйственной Академии

Резюме

Подтверждена возможность подкисления раствора серной кислотой вместо азотной кислоты рекомендованной по оригинальному метаванадатному методу определения фосфора в растительном веществе.

Разработан метод сжигания растительного вещества с соответствующим количеством серной кислоты и 30% пероксида водорода.

В растворе полученном после сжигания растительного вещества по этому методу можно определить содержание азота, калия и по метаванадатному методу.

В работе помещено детальное описание метода.

Z. TURYNA, M. TYSZKIEWICZ

A MODIFICATION OF THE VANADIC METHOD OF PHOSPHORUS
DETERMINATION IN PLANT MATTER

Department of Agrochemistry, College of Agriculture Wrocław

Summary

It was found possible to rise sulphuric acid in lieu of the originally proposed nitric acid for acidifying the solution in the vanadic method of phosphorus determination in plant matter.

A procedure was developed for combustion of the vegetable matter with an appropriate amount of sulphuric acid and 30% oxydized water.

In the solution obtained from this procedure the nitrogen, potassium and phosphorus contents can be determined by means of the vanadic method.

A detailed description of the modified method is given.