

PŮVODNÉ OZNÁMENIA**Kritické zhodnocení dvou postupů fotometrického stanovení fosforu**

Z. UHLÍŘ

Katedra anorganické technologie Vysoké školy chemickotechnologické, Pardubice

Bylo provedeno kritické zhodnocení dvou postupů fotometrického stanovení fosforu metodou fosfomolybdenové modře používajících jako redukčního činidla síranu hydrazinia.

Matematickostatistickým zpracováním výsledků bylo dokázáno, že vhodnější je postup, který vypracovali D. F. Boltz a M. G. Mellon než metoda F. L. Hahna a R. Luckhausové.

Podle údajů literatury je hydrazin jedním z nejvhodnějších redukčních činidel pro stanovení fosforu metodou fosfomolybdenové modři. V podstatě se k tomuto účelu používá dvou typů činidel, a to podle postupu propracovaného D. F. Boltzem a M. G. Mellonem [4] a metodou popsanou F. L. Hahnem a R. Luckhausovou [16].

Citlivost a přesnost obou postupů i stálost činidel nebyla dosud zcela prověřena. Pro praktické použití některého z obou postupů v provozní analytice je rozhodující rychlost celého stanovení.

Rozbor problému

A. M. G. MacDonald v souborném pojednání o redukčních činidlech pro tvorbu fosfomolybdenové modři [1] považuje hydrazin za nejvhodnější činidlo pro stanovení fosforu při kvantitativní papírové chromatografii kondenzovaných fosfátů. Podobným hodnocením různých redukčních činidel se zabývá ve své práci i R. P. A. Sims [2] a U. Bohnstedt a R. Budenz [18].

Ke kolorimetrickému stanovení ortofosfátu je možno v zásadě použít dvou postupů. Prvý z nich, propracovaný D. F. Boltzem a M. G. Mellonem [4], vychází z několika již dříve publikovaných prací [3, 5, 6, 8]. K tvorbě fosfomolybdenové modři používá dvou činidel. Jeden roztok obsahuje molybdenan sodný nebo amonný v prostředí 10 N-H₂SO₄ a druhý pak roztok síranu nebo chloridu hydrazinia. Obě činidla se těsně před použitím smísí a přidají k analyzovanému roztoku. Vypracovaný postup našel značné použití pro stanovení fosforu v různých materiálech [2, 7, 9, 10—15]. Jeho výhodou je rychlé vybarvení zkoumaného roztoku 10 minutovým zahřátím ve vroucí vodě, značná

stálost vzniklého zbarvení (12 hodin) a malá závislost intenzity zbarvení na obsahu ostatních složek v roztoku.

Postup propracovaný F. L. Hahnem a R. Luckhausovou používá jednoho — tzv. redukčního — roztoku, který obsahuje molybdenan amonný a hydrazin v asi 10 % H_2SO_4 [16]. Žluté zbarvení tohoto roztoku je způsobeno přítomností pětimocného molybdenu. Modré zbarvení analyzovaného roztoku obsahujícího ortofosfát vznikne po přidavku činidla 30 minutovým zahřátím ve vroucí vodě a je stále 8 hodin [17]. Redukční roztok má poskytovat konstantní výsledky po dobu tří týdnů [16].

U obou popsaných postupů se vzniklé modré zbarvení, jehož intenzita je v určitém rozmezí úměrná množství ortofosfátu v roztoku, kolorimetruje nejvhodněji při vlnové délce kolem 820—840 nm.

Účelem této práce bylo provést zhodnocení obou postupů pro jejich použití k provozní analytické kontrole výroby kondenzovaných fosfátů [17].

Experimentální část

Použité reagenty a přístroje

Základní roztok fosforečnanu

0,4395 g KH_2PO_4 p. a. vysušeného 3 hodiny při 110 °C rozpustíme v destilované vodě a doplníme na 1000 ml; 100 ml tohoto roztoku zředíme na 1000 ml a obdržíme standardní roztok obsahující 10 μg P/ml.

Roztoky podle D. F. Boltze a M. G. Mellona [4]

Roztok A: 18,25 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p. a. rozpustíme ve 400 ml destilované vody. Po přidání 272 ml 98 % H_2SO_4 ochladíme a doplníme destilovanou vodou na 1000 ml.

Roztok B: 1,5 g síranu hydrazinia rozpustíme v asi 400 ml destilované vody a doplníme na 1000 ml.

Roztok pro kolorimetrii připravíme smísením 25 ml A s 10 ml B a doplněním vodou na objem 100 ml. Smíšený roztok je nutno připravit těsně před použitím. Do 50 ml konečného objemu kolorimetovaného roztoku dáváme 20 ml činidla.

Jinou možností je přidávat do 50 ml konečného objemu 5 ml roztoku A a 2 ml roztoku B. Tato úprava však vyžaduje přesného odměření obou činidel.

Roztok podle F. L. Hahna a R. Luckhausové [16]

5 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rozpustíme ve 100 ml vody. Pak přilijeme roztok 0,4 g síranu hydrazinia ve 100 ml vody. K roztoku přidáme za stálého míchání 100 ml 98 % H_2SO_4 . Vzniklý temně modrý roztok ochladíme, zředíme asi 600 ml a po novém ochlazení doplníme na objem 1000 ml. Vznikne hnědavěžlutý roztok, který přechováváme v láhvi z hnědého skla. Činidlo má být stále tři týdny. 50 ml konečného objemu kolorimetovaného roztoku má obsahovat 10 ml činidla.

Vlastní měření bylo prováděno na jednobuňkovém kolorimetru FOK (Laboratorní přístroje) za použití červeného filtru B₂ s maximem propustnosti kolem 800 nm. Byly odečítány hodnoty propustnosti v procentech a z nich vždy vypočteny hodnoty extinkcí.

Pracovní postup

Do 100 ml odměrek bylo naměřeno ze základního roztoku ortofosfátu určité množství tak, aby vzniklé roztoky obsahovaly 10—200 μg P/100 ml. Po přidání činidla a zředění destilovanou vodou na objem asi 80 ml byly odměrky vloženy na 10 minut (u činidla podle Boltze a Mellona) nebo na 30 minut (u druhého činidla) do vroucí lázně. Vzniklý modře zabarvený roztok byl rychle ochlazen, doplněn po značku a dobře promíchán.

Místo zahřívání roztoku ve vroucí vodě je možno zahřátí též provést na vroucí vodní lázni. Doba potřebná k úplnému vybarvení je 30 minut pro první postup a 60 minut pro činidlo podle Hahna a Luckhausové.

Zhodnocení výsledků

Ze získaných extinkčních hodnot byly běžným způsobem vypočteny rovnice regresních přímek, odhad směrodatné odchylky rozptylu kolem přímky a odhad směrodatných odchylek obou regresních koeficientů [19, 20]. Koncentrace vyjádřena v μg P/100 ml byla brána jako nezávisle proměnná a extinkční hodnoty jako závisle proměnné. Rovnice přímky odhadu je pak definována:

$$Y = a + bx, \quad (1)$$

což odpovídá:

$$E = a + b(\mu\text{g P/100 ml}). \quad (2)$$

Výsledky a diskuse

Nejprve byla ověřena závislost extinkčních hodnot na stáří smíšeného Boltzova—Mellonova činidla. Byly připraveny roztoky o koncentraci 50 μg P/100 ml. Tato koncentrace byla volena proto, že jí odpovídající extinkční hodnota může být stanovena s relativně největší přesností [21]. Činidlo bylo přidáváno po určitých časových intervalech od jeho přípravy. Z extinkcí byl vypočten průměr a určen interval spolehlivosti průměru, označený I_s [20]. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 1.

Tabulka 1
Závislost extinkce na stáří vybarvovacího roztoku

Vzorek	Smíšeno				
	hned	za 1 hodinu	za 4 hodiny	za 8 hodin	za 24 hodin
I	0,444	0,437	0,435	0,428	0,425
II	0,441	0,435	0,434	0,426	0,431
III	0,444	0,436	0,431	0,433	0,432
IV	0,442	0,438	0,431	0,428	0,431
V	0,441	0,435	0,430	0,427	0,428
\bar{X}	0,442	0,436	0,432	0,429	0,428
$\pm I_s$	0,0015	0,0015	0,0025	0,0031	0,0036

Z výsledků je vidět, že činidlo není stálé ani 1 hodinu. S dobou stáří činidla extinkční hodnoty značně klesají a rostou hodnoty intervalu spolehlivosti průměru. Stárnutí činidla se též projevuje jeho žloutnutím, ke kterému dochází již po půl hodině. Zabarvení je způsobováno vznikem pětimocného molybdenu.

V dalších pokusech bylo činidlo hned po přípravě smíšeno s roztokem ortofosfátu uvedené koncentrace. Odměrky byly nechány určitou dobu stát a po vybarvení pak určeny hodnoty extinkcí. Výsledky jsou zachyceny v tab. 2.

Z vypočítaných hodnot je zřejmé, že při takto upraveném postupu se extinkční hodnoty ani interval spolehlivosti průměru neliší po dobu 24 hodin. Tento zjev lze vysvětlit tím, že redukci vznikající Mo^{5+} je stabilizován přítomnými ortofosfátovými ionty, takže nemůže docházet k zpětné oxidaci na Mo^{6+} , kterou lze předpokládat u samotného činidla a která vede k snížení redukční

Tabulka 2
Závislost extinkce na stáří smíšených roztoků

Vzorek	Kolorimetrováno			
	hned	za 4 hodiny	za 8 hodin	za 24 hodin
<i>I</i>	0,442	0,445	0,441	0,442
<i>II</i>	0,441	0,442	0,444	0,444
<i>III</i>	0,444	0,444	0,445	0,444
<i>IV</i>	0,442	0,442	0,442	0,445
<i>V</i>	0,441	0,441	0,442	0,441
\bar{X}	0,442	0,443	0,443	0,443
$\pm I_s$	0,0015	0,0020	0,0020	0,0020

Tabulka 3
Závislost extinkce na způsobu přidání činidla

Činidla předem smíšena		Činidla přidávána samostatně
<i>I</i>	0,442	0,443
<i>II</i>	0,441	0,441
<i>III</i>	0,444	0,444
<i>IV</i>	0,442	0,441
<i>V</i>	0,441	0,442
\bar{X}	0,442	0,442
$\pm I_s$	0,0015	0,0015

schopnosti vybarvovacího roztoku. Stabilizace se projevuje namodralým zbarvením roztoku, jehož intenzita roste s dobou stání.

Bylo též provedeno porovnání s postupem, který základní roztoky předem nemísí. Výsledky zachycené v tab. 3 ukazují, že podle očekávání bylo dosaženo zcela shodných výsledků. Dále byl sledován vliv stáří základních roztoků na hodnoty regresních koeficientů přímky odhadu. Současně byla hodnocena obě použitá činidla. K sestrojení regresní přímky bylo použito roztoků o koncentraci 10—200 $\mu\text{g P}/100\text{ ml}$ a v určitých časových intervalech od přípravy základních kolorimetrických roztoků zjišťovány extinkční hodnoty, které jsou uvedeny v tab. 4.

Tabulka 4
Závislost extinkce na stáří vybarvovacích roztoků

$\frac{\mu\text{g P}}{100\text{ ml}}$	Postup podle D. F. Boltze a M. G. Mellona			Postup podle F. L. Hahna a R. Luckhausové		
	1 den	15 dnů	30 dnů	1 den	15 dnů	30 dnů
10	0,106	0,102	0,108	0,111	0,107	0,096
30	0,294	0,285	0,282	0,281	0,268	0,270
50	0,445	0,448	0,444	0,451	0,442	0,434
70	0,652	0,659	0,661	0,657	0,620	0,593
100	0,893	0,893	0,893	0,883	0,886	0,879
120	1,045	1,055	1,060	1,036	1,045	1,041
140	1,233	1,236	1,244	1,222	1,229	1,215
150	1,301	1,301	1,301	1,301	1,301	1,292
170	1,462	1,468	1,468	1,409	1,398	1,420
200	1,730	1,699	1,699	1,538	1,553	1,523

Tabulka 5
Vypočtené přímky odhadu a směrodatné odchylky

Dny	Přímka odhadu	s_{xy}		s_b
Postup podle D. F. Boltze a M. G. Mellona				
0	$E = 0,0385 + 0,008448 (P)$	0,016	0,0064	0,000084
15	$E = 0,0379 + 0,008430 (P)$	0,016	0,0064	0,000084
30	$E = 0,0391 + 0,008433 (P)$	0,016	0,0064	0,000084
Postup podle F. L. Hahna a R. Luckhausové				
0	$E = 0,0730 + 0,007845 (P)$	0,052	0,021	0,00027
15	$E = 0,0568 + 0,007963 (P)$	0,048	0,019	0,00025
30	$E = 0,0486 + 0,007958 (P)$	0,055	0,022	0,00029

s_{xy} = odhad směrodatné odchylky rozptylu kolem regresní přímky,

s_a = odhad směrodatné odchylky koeficientu a ,

s_b = odhad směrodatné odchylky koeficientu b .

Vypočítané rovnice regresních přímk a příslušných směrodatných odchylek jsou zachyceny v tab. 5.

Ze získaných dat je jasné, že postup podle Boltze a Mellona dává konstantní výsledky nejméně po dobu 30 dnů, za kterou se vliv stáří obou roztoků neprojevil. Menší odchylky u hodnot regresních koeficientů jsou v mezích pokusných chyb, což je patrné z hodnot jejich směrodatných odchylek.

U činidla Hahna a Luckhausové se již po 14 dnech zřetelně projevuje vliv stáří roztoku. Hodnoty obou regresních koeficientů se značně mění. Z hodnot odhadu směrodatných odchylek je též vidět, že metoda je méně přesná. Odhad směrodatné odchylky rozptylu kolem regresní přímky s_{xy} má trojnásobnou hodnotu než u postupu Boltze a Mellona a hodnoty odhadu směrodatných odchylek obou regresních koeficientů s_a , s_b se liší již téměř řádově.

Závěr

Bylo provedeno porovnání dvou kolorimetrických činidel k stanovení fosforu metodou fosfomolybdenové modři, používajících jako redukčního činidla hydrazinu.

Pro vlastní kolorimetrii se daleko lépe osvědčil postup podle D. F. Boltze a M. G. Mellona, který není závislý na stáří roztoků. Vliv stáří smíšeného činidla lze eliminovat tím, že čerstvě připravené činidlo přidáváme k předem nachystaným roztokům určeným ke kolorimetrování, nebo že k těmto roztokům odměřujeme každý základní roztok samostatně. Pro sériovou práci je vhodnější použít druhého způsobu a dávkování základních roztoků provádět nejlépe z automatických byret. Vyhnete se tím časté přípravě nestálého smíšeného činidla. Výhodou tohoto postupu je též rychlé vybarvení do konstantní intenzity a velká stálost vzniklého zabarvení.

K dosažení největší relativní přesnosti v určení extinkčních hodnot je vhodné upravit obsah ortofosfátu ve zkoumaném roztoku tak, aby bylo dosaženo hodnot extinkcí v rozmezí 0,2—0,7. Tento interval odpovídá přibližně 20—80 $\mu\text{g P}/100\text{ ml}$.

U postupu navrženého F. L. Hahnem a R. Luckhausovou závisí hodnoty extinkcí značně na stáří základního roztoku, takže není vhodný pro dlouhodobé použití. Hlavní nevýhodou metody je však menší přesnost v určení hodnot extinkcí a tím zpětně pro praktické využití i ve stanovení koncentrace ortofosfátu. Určitým nedostatkem je též delší doba potřebná k úplnému vybarvení analyzovaného roztoku před vlastní kolorimetrií. Stálost vzniklého zabarvení je však dobrá.

Ze získaných výsledků je tedy zřejmé, že z obou zkoušených metod je možno dáti přednost postupu podle D. F. Boltze a M. G. Mellona.

КРИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ДВУХ СПОСОБОВ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

З. Углирж

Кафедра неорганической технологии Химико-технологического института,
Пардубице

Проведена критическая оценка двух способов фотометрического определения фосфора методом фосфорномолибденного синего при применении гидразина в качестве восстановителя.

Математическо-статистической оценкой приобретенных результатов было доказано, что для колориметрического определения более удобен метод по Д. Ф. Больцу и М. Г. Меллону, который не зависит от продолжительности хранения основных растворов. Также было обнаружено, что тождественные результаты можно получить как применением смешанного реактива, так и прибавлением каждого основного раствора отдельно к раствору исследованного раствора. При серийной работе более удобным является второй способ, при котором дозировку основных растворов проводят с помощью автоматических бюреток или пипеток. Этим исключается неизбежность частой подготовки не стабильного смешанного реактива. Преимущество этого метода в быстрой проявлении и стабильности возникшей окраски исследуемого раствора.

По способу предложенном Ф. Л. Ханом и Р. Луккхауз зависит величина экстинкции в значительной степени от длительности хранения смешанного реактива, что невыгодно для длительного применения. Также определенным недостатком является срок нужен к полному проявлению окраски анализируемого образца. Стабильность возникшей окраски, однако, хорошая.

*Preložil M. Fedoroňko*KRITISCHE BEWERTUNG ZWEIER VERFAHREN DER
PHOTOMETRISCHEN BESTIMMUNG DES PHOSPHORS

Z. Uhlř

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Chemisch-Technologischen Hochschule,
Pardubice

Es wurde eine kritische Bewertung zweier Verfahren der photometrischen Bestimmung des Phosphors durch die Methode des Phosphomolybdänblaus unter Anwendung von Hydrazin als Reduktionsmittel durchgeführt.

Durch die mathematisch-statistische Auswertung der erhaltenen Ergebnisse wurde nachgewiesen, daß sich für die eigentliche Kolorimetrie das Verfahren nach D. F. Boltz und M. G. Mellon, das vom Alter der Grundlösungen unabhängig ist, besser bewährte. Es wurde auch festgestellt, daß man die gleichen Ergebnisse sowohl durch Benutzung des gemischten Reagens als auch durch die getrennte Zugabe der einzelnen Grundlösungen zur Lösung der zu prüfenden Probe erzielt. Für die Serienarbeit erscheint es geeignet, die zweite Variante dieser Methode anzuwenden, nämlich das Dosieren der Grundlösungen am besten aus automatischen Büretten oder Pipetten vorzunehmen. Man umgeht damit die oftmalige Zubereitung des unbeständigen Mischreagens. Ein

Vorteil besteht auch in der raschen Ausfärbung der untersuchten Probe der Lösung und in der hohen Beständigkeit der entstandenen Färbung.

Bei dem von F. L. Hahn und R. Luckhaus vorgeschlagenen Verfahren hängen die Extinktionswerte beträchtlich vom Alter des aus einer einzigen Lösung bestehenden Reagens ab, das also nicht für eine langfristige Benutzung geeignet ist. Der Hauptnachteil dieser Methode beruht jedoch in der geringeren Genauigkeit der Extinktionsbestimmungen. Einen gewissen Mangel kann man auch in der längeren Dauer erblicken, die für eine völlige Ausfärbung der zu analysierenden Probe erforderlich ist. Die Beständigkeit der entstandenen Färbung ist jedoch gut.

Preložil K. Ullrich

LITERATURA

1. MacDonald A. M. G., *Ind. Chem.* **36**, 88 134 (1960).
2. Sims R. P. A., *Analyst* **86**, 548 (1961).
3. Riegler C., *Bull. Acad. Sci. Roumaine* **2**, 72 (1914).
4. Boltz D. F., Mellon M. G., *Anal. Chem.* **19**, 873 (1947).
5. Woods J. T., Mellon M. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **13**, 760 (1941).
6. Kitson R. E., Mellon M. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **16**, 128, 446 (1944).
7. Beveridge J. M. R., Johnson S. E., *Can. J. Research E.* **27**, 159 (1949).
8. Haque J. L., Bright H. A., *J. Res. Nat. Bur. Standards* **26**, 505 (1941).
9. Smith M. J., *Anal. Chem.* **31**, 1023 (1959).
10. Luke C. L., Campbell M. E., *Anal. Chem.* **25**, 1588 (1953).
11. Goodwin J. F., Thibert R., McCann D., Boyle A. J., *Anal. Chem.* **30**, 1097 (1958).
12. Telep G., Ehrlich R., *Anal. Chem.* **30**, 1146 (1958).
13. Crowther J., *Anal. Chem.* **26**, 1383 (1954).
14. Tanaka M., Kamori S., *Anal. Chim. Acta* **14**, 263 (1956).
15. Heinerth E., *Z. anal. Chem.* **166**, 37 (1959).
16. Hahn F. L., Luckhaus R., *Z. anal. Chem.* **149**, 172 (1956).
17. Uhlíř Z., *Sborník vědeckých prací VŠCHT I.* Pardubice 1962.
18. Bohnstedt U., Budenz R., *Z. anal. Chem.* **159**, 12 (1957).
19. Felix M., Bláha K., *Matematickostatistické metody v chemickém průmyslu*, 126. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1962.
20. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*, 106, 147. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.
21. Novotný L., *Chemie* **9**, 324 (1957).

Do redakcie došlo 2. 1. 1964

V revidovanej podobe 30. 4. 1964

Adresa autora:

Inž. Zdeněk Uhlíř, Katedra anorganické technologie VŠCHT, Pardubice, ul. Slovenského povstání 565.