

Stanovení fosforečnanů redukcí kyseliny molybdátosfosforečné síranem hydrazinia v přítomnosti železitých solí

J. MALÝ, H. FADRUS

*Vodohospodářská správa města
Brna*

Na základě kritického ověření několika fotometrických postupů stanovení fosforečnanů metodou molybdenové modře v přítomnosti rušivě působících železitých solí, byla nevhodnější [14] z nich detailněji studována na modelových roztocích a modifikována pro daný účel. Výsledný postup byl úspěšně aplikován při analýsách silikátů, půd a sedimentů odpadních vod, kde koncentrace železa mnohonásobně převyšuje obsah fosforu.

Dosud chybí vhodná, rychlá a spolehlivá metoda přímého fotometrického stanovení nejnižších koncentrací fosforečnanů v přítomnosti vysokých a proměnlivých obsahů železitých solí. Za takových podmínek, kdy jinak výhodné postupy s molybdátovanadátovým činidlem svou citlivostí nedostačují, jsou k dispozici metody založené na tvorbě molybdenové modře, u nichž však přípustná koncentrace železa bývá zpravidla nižší, než je jeho obsah v analysovaném materiálu. V úvahu přicházející postupy, doporučované pro rozbory oceli, kde konstantní vliv železa bývá zajištěn neměnicí se navázkou [14], nelze použít pro rozbory materiálů s proměnlivým obsahem železa.

Eliminování rušivého vlivu iontů železa je možné buď jejich separací od stanovované složky, nebo nastavením vhodných reakčních podmínek pro redukcí kyseliny molybdátosfosforečné. K odstranění železitých iontů z roztoků fosforečnanů bylo užito 8-hydroxychinolinu [8] v prostředí kyseliny octové. Extraktivní vytřepávání železa ve formě kyseliny chloroželezité do nepolárních rozpustidel je pro rychlé sériové analýsy časově neúnosné [3]. Spolehlivější separaci zaručuje aplikace měničů iontů, buď k universálnímu dělení [4], nebo ke specifickému oddělení pouze železitých iontů [10]. Úplnost dělení na měničích iontů je podmíněna předchozí redukcí železitých iontů, které vázané na katexu zadržují část fosforečnanů v komplexní vazbě. Neobvyklé je oddělování železa ve formě nerozpustných solí berlinátů [1], nebo pomocí berylnaté soli a chelatonu III [16]. Elektrolytické oddělení na rtuťové anodě je pro rychlou práci nepoužitelné [13]. Oddělení železa ve formě $\text{Fe}(\text{OH})_3$ v silně alkalickém prostředí vede ke ztrátám fosforečnanů jejich adsorpcí na vzniklé sraženině [6]. Použitelné výsledky byly dosaženy alkalickým tavením vzorku a následujícím vyloužením rozpustných fosforečnanů horkou vodou [19]. Časově náročné je oddělování fosforu jako kyseliny molybdátosfosforečné do nepolárních rozpustidel [21], kde může být stanovena fotometricky buď přímo [17], nebo po redukcí na molybdenovou modř [9], případně proměření červe-

ně zbarvených komplexů rhodanomolybdeničitých [26]. Stíněním železa kyselinou citronovou [28], alkalickým kyanidem [25] a chelatonem III [20] se odstraní rušivý vliv pouze u jeho nejnižších koncentrací.

U citlivých metod, založených na tvorbě molybdenové modře ruší vyjma křemičitanů, arseničnanů a germaničitanů i látky oxidačního charakteru, mezi nimiž se prakticky nejčastěji vyskytuje trojmocné železo. Jeho účinkem dochází k posunutí hodnot potenciálu redoxního systému Mo^{5+} a Mo^{6+} ke kladným hodnotám, což má za následek neúplný vývin molybdenové modře. Naopak převažující koncentrací dvojmocného železa dochází za podmínek některých metod k redukcí dalších iontů kyseliny polymolybdenové, což vede k vyšším výsledkům při stanovení fosforečnanů. Poznatku, že existence molybdenové modře toleruje vyšší koncentrace Fe^{2+} oproti Fe^{3+} , bylo využito některými autory, kteří vhodnou volbou redukčního činidla dosahují eliminování vlivu iontů Fe do jisté jejich koncentrace. Některé, literaturou nejčastěji uváděné metody, v daném smyslu nejvýhodnější byly experimentálně ověřeny:

A. Haqueho modifikace metody se síranem hydrazinia, kde vliv železa je potlačen jeho redukcí siřičitanem sodným [14];

B. Shermanova metoda s kyselinou 1,2,4-aminonaftolsulfonovou [24];

C. Flepsova metoda s kyselinou askorbovou [12];

D. Hillova metoda s chloridem cínatým v roztoku fluoridu sodného [15];

E. Kšírova metoda se solí železnatou, připravenou předchozí redukcí přidané soli železité [18];

F. Baconova metoda s přidanou solí železnatou po předchozí redukcí železitých iontů, přítomných v analyzovaném materiálu [5].

Pro daný účel nejvhodnější byla modifikace Haqueho [14], která jako aplikace metody Boltze a Mellona [7] se síranem hydrazinia, je v přítomnosti železa nejlepším ze zkoušených postupů [27]. Ve snaze o dosažení použitelnosti této metody pro stanovení fosforečnanů v přítomnosti vysokých a proměnlivých koncentrací železa, byly její reakční podmínky detailně studovány.

Experimentální část

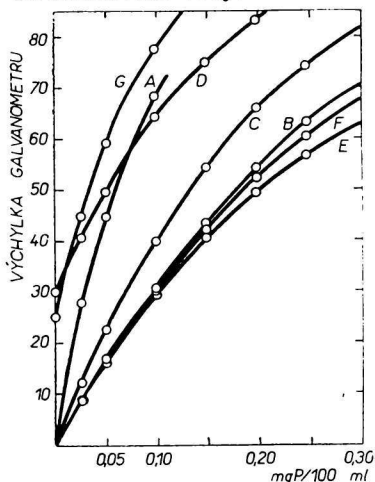
U zkoušených postupů *A* – *F* byl dodržen příslušný předepsaný pracovní návod. Žádaná koncentrace železa byla dosažena přidávkem níže uvedených roztoků chloridu event. síranu železitého. Roztoky byly přiměřovány po úpravě objemu na konstantní hodnotu 100 ml, na niž jsou vztahována udávaná množství fosforu a železa. Intensita výsledného zbarvení byla měřena na fotokolorimetru Lange, model VII, za použití oranžových filtrů OG 2 a válcových kyvet obsahu 20 ml. Výsledné hodnoty koncentrace fosforu byly odečítány z odpovídajících kalibračních křivek (obr. 1). Odchytky ve stanovení fosforu vlivem přítomného železa jsou uvedeny v tab. 1.

Autory modifikovaná metoda (G)

Použité roztoky

1. Čerstvě připravený vodný roztok siřičitanu sodného — 200 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p. a. se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1000 ml.

2. Vodný roztok síranu hydrazinia ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) — 1,50 g činidla se rozpustí v 1000 ml destilované vody.



Obr. 1. Kalibrační křivky pro zkoušené postupy.

A. J. L. Haque [14]; B. M. N. Sherman [24]; C. V. Fleps [12]; D. U. T. Hill [15]; E. O. Kšír [18]; F. J. Bacon [5]; G. Autory modifikovaná metoda.

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ p. a. vysušený v exsikátoru nad konc. kyselinou sírovou do konstatní váhy se po přidavku 5 ml konc. kyseliny sírové p. a. rozpustí v destilované vodě a doplní na 1000 ml. 1 ml takto připraveného roztoku obsahuje asi 20,00 mg Fe/ml. Kontrolou obsahu železa vázkovou metodou bylo stanoveno 20,007 mg Fe/ml.

V průběhu studia určujících reakčních podmínek výchozí metody [14] byla sledována redukce železitých solí siřičitanem sodným i redukce kyseliny molybdatofosforečné v kyselém prostředí. Jednotlivé reakce byly prováděny ve 100 ml odměrných baňkách, po přidavku potřebného množství činidel podle údajů legendy ke grafické části práce a při teplotě vroucí vodní lázně. Obsah síranu hydrazinia a molybdenanu amonného (přidávaného jako vodný roztok) byl udržován na konstantních hodnotách — 6,0 mg síranu hydrazinia a 200 mg molybdenanu amonného ve 100 ml.

Uvedená koncentrace železitých iontů byla dosažena přidavkem potřebného množství roztoku chloridu železitého. Průběh redukce železitých iontů byl sledován fotometricky stanovením jejich nezreagovaného množství rhodanidovou metodou, autory upravenou s přihlédnutím k rušivým vlivům ostatních přítomných složek. Uváděné aciditní hodnoty dokumentují kyselost prostředí na počátku reakce. Během temperování vzorku na vodní

3. 10 N- H_2SO_4 — 273 ml koncentrované kyseliny sírové p. a. ($h = 1,84$) se zředí destilovanou vodou na 1000 ml.

4. Vodný roztok molybdenanu amonného — 20 g činidla p. a. se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1000 ml.

5. Okyselený roztok molybdenanu amonného — 20 g činidla p. a. se rozpustí v asi 500 ml destilované vody, přidá se 382 ml konc. kyseliny sírové p. a. ($h = 1,84$) a po ochlazení na laboratorní teplotu se výsledný roztok doplní destilovanou vodou na 1000 ml.

6. Standardní roztok fosforečnanu — 0,4394 g KH_2PO_4 p. a. vysušeného při 105 °C do konstatní váhy se rozpustí v destilované vodě a doplní na 1000 ml. 1 ml tohoto roztoku obsahuje 0,1 mg P. Roztoky o potřebné koncentraci fosforečnanu se připraví jeho ředěním.

7. Roztok chloridu železitého — 121,0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. se po přidavku 10 ml konc. kyseliny chlorovodíkové p. a. rozpustí v destilované vodě a doplní na 500 ml. Obsah železa stanovený vázkově byl 52,69 mg Fe/ml. Příslušným zředěním byl připraven pracovní roztok s obsahem 20,03 mg Fe/ml.

8. Roztok síranu železito-amonného — 172,68 g

Tabulka 1
Vliv železitých iontů na ověřované metody stanovení fosforečnanů
(Množství Fe a P uváděno ve 100 ml proměřovaného roztoku)

Metoda	V roztoku přítomno		Stano- veno mg P	Rela- tivní chyba %	V roztoku přítomno		Stano- veno mg P	Rela- tivní chyba %
	mg Fe	mg P			mg Fe	mg P		
A	10	0,040	0,042	+ 5,0	10	0,080	0,080	0,0
	20	0,040	0,043	+ 7,5	20	0,080	0,081	+ 1,2
	40	0,040	0,046	+15,0	40	0,080	0,084	+ 5,0
	70	0,040	0,049	+22,5	70	0,080	0,087	+ 8,7
	100	0,040	0,055	+37,5	100	0,080	0,087	+ 8,7
	200	0,040	0,069	+72,5	200	0,080	0,094	+17,5
B	20	0,100	0,103	+ 3,0	20	0,300	0,303	+ 1,0
	40	0,100	0,107	+ 7,0	40	0,300	0,308	+ 2,7
	60	0,100	0,110	+10,0	60	0,300	0,310	+ 3,3
	80	0,100	0,110	+10,0	80	0,300	0,317	+ 5,7
	100	0,100	0,115	+15,0	100	0,300	0,317	+ 5,7
	200	0,100	0,117	+17,0	200	0,300	0,330	+10,0
C	20	0,100	0,097	- 3,0	20	0,300	0,295	- 1,7
	40	0,100	0,095	- 5,0	40	0,300	0,290	- 3,3
	60	0,100	0,090	-10,0	60	0,300	0,282	- 6,0
	80	0,100	0,085	-15,0	80	0,300	0,275	- 8,3
	100	0,100	0,082	-18,0	100	0,300	0,265	-11,7
	D*	20	0,100	0,102	+ 2,0	20	0,300	0,302
40		0,100	0,106	+ 6,0	40	0,300	0,292	- 2,7
60		0,100	0,096	- 4,0	60	0,300	0,301	+ 0,3
80		0,100	0,103	+ 3,0	80	0,300	0,293	- 2,3
100		0,100	0,105	+ 5,0	100	0,300	0,296	- 1,4
E*		20	0,100	0,104	+ 4,0	20	0,300	0,306
	40	0,100	0,109	+ 9,0	40	0,300	0,315	+ 5,0
	60	0,100	0,113	+13,0	60	0,300	0,325	+ 8,3
	80	0,100	0,120	+20,0	80	0,300	0,338	+12,7
	100	0,100	0,125	+25,0	100	0,300	0,350	+16,7
	200	0,100	0,140	+40,0	200	0,300	0,390	+30,0
F*	20	0,100	0,102	+ 2,0	20	0,300	0,305	+ 1,7
	40	0,100	0,106	+ 6,0	40	0,300	0,311	+ 3,7
	60	0,100	0,110	+10,0	60	0,300	0,316	+ 5,3
	80	0,100	0,111	+11,0	80	0,300	0,320	+ 6,7
	100	0,100	0,114	+14,0	100	0,300	0,324	+ 8,0
	200	0,100	0,134	+34,0	200	0,300	0,343	+14,3
F*(a)	20	0,100	0,102	+ 2,0	20	0,300	0,302	+ 0,7
	40	0,100	0,101	+ 1,0	40	0,300	0,303	+ 1,0
	60	0,100	0,101	+ 1,0	60	0,300	0,304	+ 1,3
	80	0,100	0,104	+ 4,0	80	0,300	0,307	+ 2,3
	100	0,100	0,105	+ 5,0	100	0,300	0,311	+ 3,7
	200	0,100	0,107	+ 7,0	200	0,300	0,320	+ 6,7

* Množství Fe, metodami předepsané k redukci kyseliny molybdátosfosforečné nejsou zahrnuty v tabulce.

Poznámka: U postupů A, B, C, E, F byl přidáván chlorid železitý, u postupů D, F(a) síran železito-amonný.

lázni klesá totiž konečná acidita následkem rozkladu siřičitanu sodného a odstranění kysličníku siřičitého z reakční směsi (tab. 2). Residuální množství siřičitanu byla stanovována jodometricky a výsledná kyselost roztoku alkalimetricky. Intensita výsledného zbarvení molybdenové modře byla měřena způsobem uvedeným výše.

Tabulka 2

Změny acidity a ztráta kysličníku siřičitého během temperování okyseleného roztoku siřičitanu sodného při 100 °C
(Výchozí koncentrace siřičitanu sodného 0,24 M)

Doba temperování (min.)	N-H ₂ SO ₄	Zbýlý SO ₂ (%)
0	1,60	100,0
5	1,21	23,5
10	1,15	15,7
20	1,14	9,9
30	1,13	6,5

Výsledný pracovní postup (G)

K 50 ml vzorku, obsahujícího maximálně 0,1 mg P, se přidají ve 100 ml odměrné baňce tyto roztoky: 30 ml siřičitanu sodného, 10 ml okyseleného roztoku molybdenanu amonného a 4 ml síranu hydrazinia. Po promíchání směsi se baňka vnoří na 20 minut do vroucí vodní lázně, potom se ochladí na laboratorní teplotu a doplní vodou po značku. Výsledné modré zbarvení, jehož intensita je stálá několik hodin, se proměří fotokolorimetricky způsobem uvedeným výše. Hledaná koncentrace fosforečnanu se odečte z kalibračního grafu, získaného za obdobných podmínek.

Výsledky a diskuse

Metody A — F

Rušivý vliv železitých iontů na tvorbu a stálost molybdenové modře se projevuje u jednotlivých zkoušených metod od koncentrace asi 10 mg železa na 100 ml (tab. 1), vyjma postupu s chloridem cínatým (D) a síranem železnatým (F-a), kde přípustná koncentrace železa je poněkud vyšší. U obou těchto postupů však ruší vyšší koncentrace chloridů, které musí být předem odstraněny. Nevýhodou postupu D je také malá stabilita činidla, měnícího se během několika hodin, značná intensita zbarvení vzorku prostého fosforu, velký rozptyl výsledků a nepříznivý objemový poměr činidla ke zkoumanému vzorku. Metody s kyselinou 1,2,4-aminonaftholsulfonovou a askorbovou sice umožňují redukci kyseliny molybdátosulfonové za laboratorní teploty, výsledné zbarvení však není stálé a také roztoky obou redukovadel podléhají časovým změnám. U způsobu E se projevil rušivý vliv železa již v podstatně nižších kon-

centracích (25 mg Fe/100 ml), než kolik připouští původní metoda (až 200 mg Fe/100 ml). Metoda se síranem hydrazinia se svou vysokou citlivostí výrazně odlišuje od všech ostatních metod. Požadavku tolerování vysokých koncentrací železitých solí však nevyhovuje, stejně jako ostatní ověřované postupy.

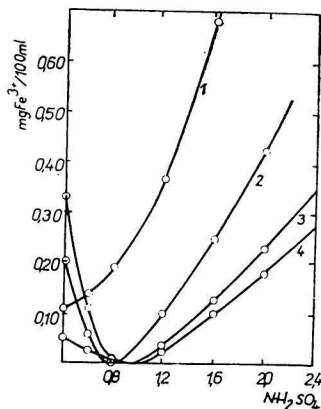
Postup G

Modifikace metody se síranem hydrazinia

U výchozího zvoleného postupu A se v průběhu stanovení ukázaly jako rozhodující aciditní podmínky, při jejichž volbě nebylo u původní metody dosaženo optima, s ohledem na rušivý vliv železitých solí. Vhodná aciditní oblast byla proto experimentálně vymezena pro obě fáze reakce, t. j. pro redukci železitých iontů siřičitanem sodným a pro vývin molybdenové modře.

Redukce železitých solí

Průběh první fáze za měnících se reakčních podmínek je znázorněn na obr. 2. Křivky závislosti koncentrace nezreduvaných iontů Fe^{3+} na obsahu kyseliny sírové v reakční směsi vykazují posun oblasti minimálních hodnot vlivem



Obr. 2. Závislost koncentrace nezreduvaných železitých iontů na aciditě prostředí při teplotě 100 °C.

Výchozí podmínky: koncentrace železa 100 mg Fe^{3+} /100 ml; koncentrace siřičitanu sodného 0,24 m.

Křivka	Doba temperování
1	5 minut
2	10 minut
3	20 minut
4	30 minut

doby reakce a acidity prostředí a dokumentují účinek redukce jako výslednici těchto podmínek. Dominující změny aciditní se projevují po přidavku siřičitanu sodného k roztokům o nejnižších kyselostech.

Výsledná intenzita modrého zbarvení je vyjma podmínek původní metody [7] dána poměrem koncentrace železitých a železnatých iontů po skončené redukci. Oblast, v níž redukce iontů Fe^{3+} je téměř kvantitativní (obr. 2) není výhodná pro vývin molybdenové modře, jednak pro nízkou aciditu

prostředí, podmiňující redukcí volných molybdenanů, jednak pro nízkou hodnotu redoxního potenciálu systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, na uvedené redukcí se nejméně projevují. Vhodný poměr koncentrací obou složek uvedeného redoxního systému je mimo aciditních podmínek určen koncentrací siřičitanu sodného (obr. 3). Zlom v průběhu jednotlivých křivek indikuje koncentraci železitých solí, přípustnou pro dané množství siřičitanu sodného. Nad touto hodnotou, s rostoucím množstvím železa, vzrůstá prudce i koncentrace nezredukovaných železitých iontů, negativně ovlivňujících tvorbu molybdenové modře. V souvislosti s dále sledovanými aciditními podmínkami při tvorbě molybdenové modře, byla jako konečná hodnota koncentrace siřičitanu sodného zvolena 0,24 M- Na_2SO_3 . Oblast v rozsahu 400—600 mg Fe/100 ml, v níž při zvoleném obsahu siřičitanu jsou změny intenzity výsledného zbarvení poměrně malé, nelze v konečném postupu experimentálně využít pro nekonstantnost dané podmínky při měnící se koncentraci fosforečnanu (obr. 3).

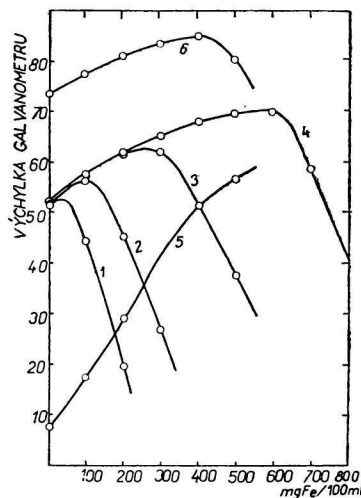
Podmínky tvorby a stálosti molybdenové modře

Průběh redukce kyseliny molybdátosíranem hydraziniazem při teplotě vroucí vodní lázně a za proměnlivých podmínek aciditních je znázorněn na obr. 4. Oblast nízkých a vysokých koncentrací kyseliny sírové je ana-

Obr. 3. Závislost intenzity zbarvení molybdenové modře na koncentraci železa při výchozí aciditě 1,60 N- H_2SO_4 .

Roztoky temperovány 20 minut při teplotě vodní lázně.

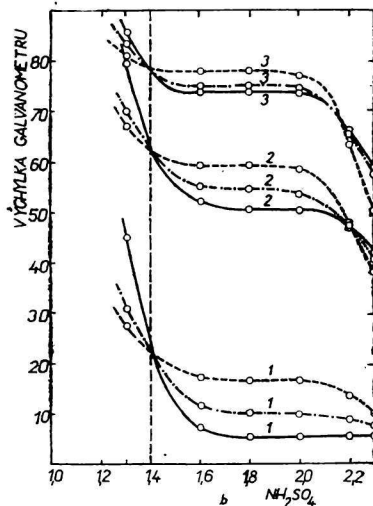
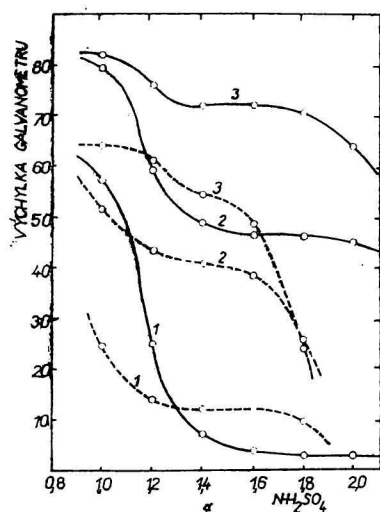
Křivka výchozí koncentrace siřičitanu	M- Na_2SO_3	Koncentrace fosforečnanu mg P/100 ml
1	0,08	0,060
2	0,12	0,060
3	0,16	0,060
4	0,24	0,060
5	0,24	0,000
6	0,24	0,120



lyticky nevýhodná, v intervalu středních hodnot kyselosti (1,4—2,2 N), určeném délkou reakční doby, je zbarvení konstantní. V přítomnosti železitých solí je na obr. 4b průběh uvedených závislostí analogický, ale je posunut k vyšším hodnotám absorpce. V nestabilním systému na obr. 4a, s reakční

dobou nedostačující délkou (kratší jak 10 minut), dochází u zmíněných závislostí k obtížně reprodukovatelným a anomálním průběhům, vlivem vysokých koncentrací residuálních množství železitých iontů.

Vzdor výhodným aciditním podmínkám v oblasti prodlevy křivek na obr. 4b (1,6—2,0 N-H₂SO₄) je s ohledem na vliv železitých iontů nejvýhodnější oblast v blízkosti hodnoty 1,4 N-H₂SO₄. Při této aciditě je intenzita výsledného zbarvení molybdenové modře nezávislá na obsahu železa v rozsahu 0—100 mg Fe ve 100 ml. Na rozdíl od nestabilních systémů (obr. 4a) platí při dané aciditě



Obr. 4. Závislost intenzity zbarvení molybdenové modře na aciditě prostředí. a) doba temperování roztoku 5 minut při 100 °C; b) doba temperování roztoku 20 minut při 100 °C.

Výchozí koncentrace siřičitanu sodného 0,24 M.

Koncentrace železa:
 křivky plně vytažené — bez železa
 křivky tečkované — 50 mg Fe/100 ml
 křivky čárkované — 100 mg Fe/100 ml

Koncentrace fosforečnanu:
 křivky 1 — 0,000 mg P/100 ml
 2 — 0,060 mg P/100 ml
 3 — 0,120 mg P/100 ml

tato podmiňující skutečnost v celé oblasti stanovitelných koncentrací fosforečnanů. Poloha nalezené optimální hodnoty acidity je podstatně určená délkou reakční doby a koncentrací siřičitanu. Závislost redukce iontů Fe³⁺ na aciditě prostředí se výrazně projevuje prohloubením výsledného zbarvení molybdenové modře v oblasti nižší acidity, v prostředích vyšších koncentrací kyseliny, inhibujících redukci iontů Fe³⁺, je vývin molybdenové modře neúplný. Křivky zobrazující aciditní závislost jsou za těchto podmínek posunuty, takže již neprocházejí jediným průsečíkem, čímž základní analytická podmínka zůstává nesplněna.

Vlastní modifikace metody

Při sestavení konečného pracovního postupu byl výběr experimentálně stanovených optimálních podmínek jednotlivých sledovaných reakcí volen se snahou o výhodné využití souběžně probíhající redukce železitých solí a redukce kyseliny molybdatofosforečné síranem hydrazinia v přítomnosti siřičitanu sodného v jediném časovém úseku, což je podstatným časovým a experimentálním zjednodušením při sériových rozbořech.

Na základě výběru nejvhodnějších podmínek stanovení fosforečnanů v přítomnosti železitých solí je navržena metoda, jejíž výhodnost je zřejmá

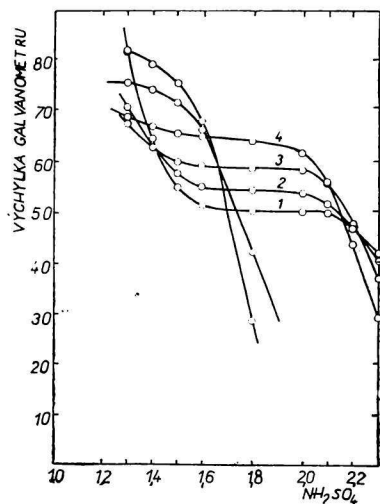
Tabulka 3

Vliv železitých iontů na stanovení fosforečnanů u navržené metody (G)
(Množství Fe a P uváděno ve 100 ml proměřovaného roztoku)

V roztoku přítomno		Stanoveno	Relativní chyba
mg Fe	mg P	mg P	%
20	0,025	0,026	+ 4,0
40	0,025	0,027	+ 8,0
60	0,025	0,027	+ 8,0
80	0,025	0,028	+12,0
100	0,025	0,028	+12,0
20	0,050	0,051	+ 2,0
40	0,050	0,052	+ 4,0
60	0,050	0,052	+ 4,0
80	0,050	0,052	+ 4,0
100	0,050	0,053	+ 6,0
20	0,075	0,075	0,0
40	0,075	0,076	+ 1,3
60	0,075	0,077	+ 2,6
80	0,075	0,077	+ 2,6
100	0,075	0,078	+ 3,9
20	0,100	0,100	0,0
40	0,100	0,100	0,0
60	0,100	0,101	+ 1,0
80	0,100	0,101	+ 1,0
100	0,100	0,102	+ 2,0

Poznámka: Přidáván chlorid železitý (přidáním ekvivalentního množství síranu železito-amonného dosaženo obdobných výsledků).

z údajů v tab. 3. Touto jednoduchou metodou je dosaženo spolehlivosti a dobré reprodukovatelnosti výsledků i doclení nejvyšší citlivosti stanovení fosforu z dosud známých, obdobných metod (obr. 1). Železité ionty, přidané jako chloridy nebo sírany neruší do koncentrace 100 mg Fe/100 ml, což je jejich desateronásobné množství, než kolik připouští výchozí postup podle Haqueho.



Obr. 5. Závislost intenzity zbarvení molybdenové modře na aciditě prostředí a na koncentraci železa.

Doba temperování 20 minut při teplotě 100 °C.

Výchozí koncentrace siřičitanu sodného 0,24 M.

Koncentrace fosforečnanu

0,060 mg P/100 ml.

Křivka Koncentrace železa
(mg Fe/100 ml)

1	0
2	50
3	100
4	200
5	400
6	600

Rozsah rušivých vlivů ostatních cizích složek je stejný jako u původní metody D. F. Boltze a M. G. Mellona [7].

Autoři děkují prof. Dr. Ing. A: Wagnerovi a doc. Ing. J. Branšteterovi, CSc., za připomínky k textu práce.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ МОЛИБДЕНОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ СУЛЬФАТОМ ГИДРАЗИНА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

И. Малы, Г. Фадрус

Управление водного хозяйства города
Брно

Било изучено влияние ионов трехвалентного железа на определение фосфатов методом молибденовой сини при нескольких аналитических определениях, отличающихся выбором восстановителя. Самый выгодный из них, примененный для восстановления сульфата гидразина в присутствии сульфата натрия, был более детально изучен. При этом обращалось внимание на реакционные условия, особенно на кислотные. Конечный метод позволяет определять в 100 мл измеряемого раствора 0—0,100 мг Р в присутствии даже в тысячу раз большего количества железа, т. е. до концентрации 100 мг Fe/100 мл, при достижении значительного улучшения первоначального метода Гаке и при сохранении всех выгод метода Больца и Меллона, который в присутствии солей трехвалентного железа неприменим.

Preložila T. Dillingerová

BESTIMMUNG VON PHOSPHATEN DURCH REDUKTION
VON PHOSPHORMOLYBDENSÄURE MIT HYDRAZIN IN ANWESENHEIT
VON Fe(III)-SALZEN

J. Malý, H. Fadrus

Verwaltung der Wasserwirtschaft der Stadt
Brno

Es wurde der Einfluß von Fe(III)-Ionen auf die Bestimmung von Phosphaten mittels der Molybdenblau-Methode bei verschiedenen Arbeitsgängen studiert. Die letzteren unterschieden sich in der Wahl des Reduktionsmittels. Die bestgeeignete Methode, bei welcher zur Reduktion Hydrazinsulfat in Anwesenheit von Natriumsulfat verwendet wird, wurde mit Hinsicht auf die Reduktionsbedingungen (besonders der Acidität) ausführlicher untersucht. Die resultierende Methode gestattet in einer Probelösung von 100 ml 0–0,100 mg P zu bestimmen und zwar bei einem 1000-fachem Überschuß von Fe(III) (d. h. bei einer Konzentration von 100 mg Fe/100 ml). Die empfohlene Methode modifiziert grundsätzlich die Methode von Haque, bei Bewahrung aller Vorteile der ursprünglichen Methode von Boltz und Mellon, welche aber an sich in Gegenwart von Fe(III)-Ionen unbrauchbar ist.

Preložil V. Jesenák

LITERATÚRA

1. *Agrochimičeskije metody issledovanija počv*, 78. Moskva 1960.
2. Warren R. G., Pugt A. J., *J. Agr. Sci.* **20**, 532 (1930).
3. Ashley S. E. Q., Murray W. M., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **10**, 367 (1938).
4. Ast M., *Methods of Chemical Analysis of Metals*, 88, 1950.
5. Bacon J., *Analyst* **75**, 321 (1950).
6. Bohnstedt U., Budenz R., *Z. anal. Chem.* **159**, 12 (1957).
7. Boltz D. F., Mellon M. G., *Anal. Chem.* **20**, 49 (1948).
8. Eisenberg E., Przybyl H. F., *Bodenkunde und Pflanzen* **17**, 252 (1940).
9. Erdey L., Fleps V., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **11**, 159 (1957).
10. Fischer W., Paul R., Abendrot H. J., *Anal. Chim. Acta* **13**, 38 (1955).
11. Tietze H. E., *J. Chem. Soc.* **1952**, 2324.
12. Fleps V., Simo B., Erdey L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **5**, 81 (1954).
13. Gates O. R., *Anal. Chem.* **26**, 730 (1954).
14. Haque J. L., Bright H. A., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **26**, 405 (1941).
15. Hill U. T., *Anal. Chem.* **23**, 1496 (1951).
16. Kinnunen J., Wannerstrandt L., *Chemist-Analyst* **44**, 251 (1955).
17. *Kolorimetričeskije metody opredelenija němetallov*, 20. Izdatělstvo inostrannoj literatury, Moskva 1963.
18. Kšír O., Jankovský J., Follpracht K., *Rudy* **5**, 101 (1957).
19. Muir J. W., *Analyst* **77**, 313 (1952).
20. Pavlík M., *Vodní hospodárství* **15**, 403 (1965).
21. Rainbow G., *Nature* **157**, 268 (1946).
22. Stoll K., *Z. anal. Chem.* **112**, 81 (1938).
23. Copaux H., *Compt. rend.* **173**, 656 (1921).
24. Sherman M. N., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* **12**, 665 (1940).

25. Sugawara Ken, Satoru K., *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 258 (1961); *Anal. Abstr.* **8**, 4853 (1961).
26. Tischer J., *Z. Pflanz. Düng. Bodenk.* **A 33**, 192 (1934).
27. Uhlíř Z., *Chem. zvesti* **18**, 763 (1964).
28. Zimmermann M., *Angew. Chem.* **A 62**, 291 (1950).

Do redakcie došlo 24. 3. 1966
V revidovanej podobe 4. 10. 1966

Adresa autorů:

Prom. chem. Josef Malý, prom. chem. Hubert Fadrus, Vodohospodářská správa města Brna, Hybešova 16, Brno