

# S U O

Vol. 29

1978, N:o 5

29. 12. 1978

Julkaisija — Publisher:  
SUOSEURA — FINNISH PEATLAND SOCIETY  
Toimituskunta — Editorial board:  
Juhani Päivänen (puh.joht. — chairman), Erkki Ahti,  
Hannu Mannerkoski, Esko Lehtimäki,  
Jukka Laine (päätoimittaja — editor)

Toimitus — Office:  
Unionink. 40 B  
00170 Helsinki  
Finland

Tilaushinta 28 mk  
Subscription price  
28 Finnish marks

Kirjoituksia lainattaessa pyydetään mainitsemaan lehden nimi

Jouni Tummaavuori<sup>1</sup>  
Timo Nyronen<sup>2</sup> ja Marja-Leena Saastamoinen<sup>2</sup>

*Suo* 29, 1978 (5): 89—92

## FOSFORIN MÄÄRITYKSESTÄ TURPEESTA

### ON THE DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN PEAT

Kailan mukaan fosforin pitoisuus vaihtelee soissamme välillä 190 ppm—yli 2000 ppm, mutta yli 1000 ppm:n määrät ovat harvinaisia. Samojen tutkimusten mukaan orgaanisen fosforin osuus vaihtelee 55 %:sta 95 %:iin kokonaisfosforin määrästä (Kaila 1955, 1956).

Fosforin määrittäminen orgaanista ainesta sisältävästä matriisista on hankala prosessi, jota osoittaa laaja kirjallisuusmateriaali (Halman 1972, John 1970, Alexander ja Robertson 1968, Kaila 1955). Tutkimuksemme olemme pyrkineet kehittämään sellaisen fosforin määrittämenetelmän, että samasta tutkittavasta näytteestä pystytään määrittämään myös metallit.

Kokeilimme pääasiassa kahta näytteen liuotusmenetelmää: Kjeldahlin polttoa ja typpihippo-fluorivety-perkloori-happopolttoa pienessä (~ 25 cm<sup>3</sup>) teflonista valmistetussa autoklaavissa.

Yleisesti käytetty ja myös varma orgaanista ainesta sisältävän näytteen hajotus-

menetelmä on Kjeldahl-menetelmä, jossa käytettävät katalysaattorit, rikkihappo ja liukenemattomat silikaatit estävät liuoksesta metallien suoran määrityksen atomiabsorptiospektrofotometrillä ja näiden haittojen poistoyritykset turvenäytteistä eivät onnistuneet. Lisäksi menetelmässä syntyy runsaasti myrkyllisiä ja syövyttäviä kaasuja, jotka vaikeuttavat laboratoriosovellutusta.

Teflonautoklaavista saatu näyteliuos on lähes kirkas ja metallit ja fosfori ovat siitä määritettävissä. Fosforipitoisuuksien varsinaiseen määritykseen käytetään valtaosin spektrofotometrisiä menetelmiä. Useimmat niistä perustuvat keltaisen molybdo- tai molybdovanadofosforihapon muodostukseen sekä molybdaatti-ionin muodostamaan siniseen kompleksiooniin. Näihin reaktioihin perustuvia modifikaatioita on useita erilaisille näytteille ja aallonpituuksille sovellettuna (Halman 1972).

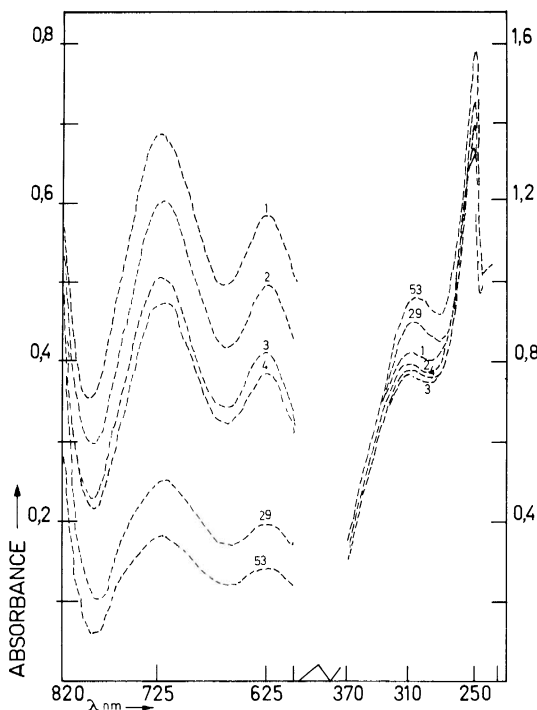
Menetelmiä häiritsevät eniten silikaatti-, arsenaatti- ja germanaatti-ionit, joista silikaattia saattaa esiintyä runsastuhkaisessa turpeessa menetelmiä häiritsevissä vaihtelurajoissa.

Vaikka saimme eri liuotuksissa kirkkaita, ultravioletialueella absorboimattomia liuoksia, niin varsinainen fosforin määrittä-

Kirjoittajien osoitteet — *Authors' addresses:*

<sup>1</sup> Kemian laitos, Jyväskylän yliopisto,  
Kyllikinkatu 1—3, 40100 Jyväskylä 10

<sup>2</sup> Valtion Polttoainekeskus (Vapo),  
Yrjönkatu 42, 40100 Jyväskylä 10



Kuva 1. Standardiliuoksen (0.8 ppm) spektri ajan funktiona. Spektrin numerot ilmoittavat ajan tunteina viimeisen reagenssin lisäyksestä laskien.

Fig. 1. The spectrum of the standard solution (0.8 ppm) as a function of time. The numbers indicate the time in hours after the addition of the last reagent.

ultravioletialueella ei onnistunut, sillä tulokset eivät olleet toistettavissa ja absorptio muuttui usein voimakkaasti ajan funktiona.

Kaila on suorittanut laajoja tutkimuksia fosforin määrittämiseksi erilaisista maaperän uutoksista ja turpeesta, joissa turve hajoitettiin Kjeldahlin poltolla ja fosfori määritettiin hänen modifioimallaan molybdeenisini-menetelmällä. Kaila totesi tutkimuksissaan, että erilaiset matriisit vaativat erilaiset modifikaatiot fosforia spektrometrisesti määritettäessä (Kaila 1955).

Kokeillessamme Kailan käyttämää menetelmää teflonautoklaavista saatuun liuokseen, emme saaneet toistettavia tuloksia, jolloin syy oli ilmeisesti liuoksen typpihappopitoisuudessa (Kaila 1955).

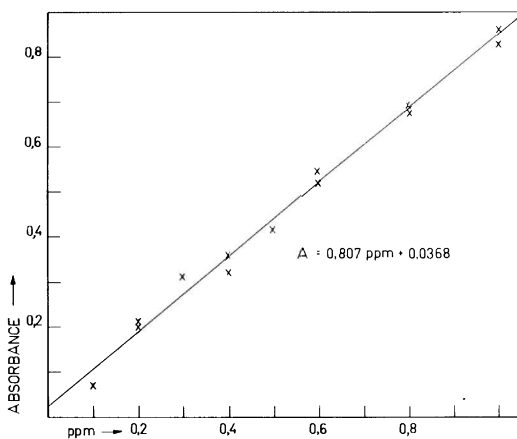
Useista muista menetelmistä, joita kokeilimme (Halman 1972), parhaimmaksi osoitautui Lueck'n ja Boltz'n modifioitu menetelmä teräksen fosforipitoisuuden määrittämiseksi. Tämä menetelmä on pienin muutoksin sovellettavissa turpeen fosforipitoisuuksien määrittämiseen. (Lueck ja Boltz 1956).

Menetelmän käyttökelpoisuutta tutkiesamme käytimme erilaisia turvenäytteitä, turvekoksinäytteitä ja märkähiillettyä turvetta. Näytteet kuivattiin ja jauhettiin hienoksi. Tutkimuksiin käytettiin 0.5—1.0 g:n näytemääriä.

Suurin ero Lueck'n ja Boltz'n menetelmään nähden on näytteen hajoittamisessa. He suorittivat metallinäytteen hajoituksen normaaliin tapaan mineraalihapoilla avonaisessa astiassa. Me suoritimme näytteen hajoituksen teflonautoklaavissa, jossa oli näytettä 0.5—1.0 g, 11.7 cm<sup>3</sup> perkloorihappoa (70 %), 6.7 cm<sup>3</sup> typpihappoa (65 %) ja 10 cm<sup>3</sup> fluorivetyhappoa (40 %). Näytettä kuumennettiin 140 °C:ssa viisi tuntia. Autoklaavin sisältö laimennettiin kyllästetyllä boorihapolla 100 cm<sup>3</sup>:ksi ja säilytettiin muovipullossa. Vertailuliuos tehtiin kaliumvetyfosfaatista samanlaiseen happoseokseen, jota käytettiin näytettä hajoitettaessa ja laimennettiin 100 cm<sup>3</sup>:ksi kyllästetyllä boorihapolla. Mittaukset suoritettiin aallonpituudella 725 nm. Määritykset suoritettiin Lueck'n ja Boltz'n menetelmän mukaisesti sillä erolla, että suoritimme mittaukset tasan tunnin kuluttua viimeisen reagenssin lisäyksestä laskien.

Totesimme myös, että vertailuliuoksia ei tarvitse kuumentaa autoklaavissa, koska sillä ei ole oleellista vaikutusta.

Liuoksen väri heikkenee ajan funktiona, mutta ensimmäisen tunnin aikana heikkeneminen on hyvin vähäistä. Kuvassa 1 on esitetty 0.8 ppm:n standardiliuoksen spektri isobutanolissa, maksimiabsorbanssien aallonpituudet ja liuoksen absorbanssin muut-



Kuva 2. Standardiliuoksien kuvaaja.

Fig. 2. The plot of the standard solutions.

Taulukko 1. Eräiden turve-, koksi- ja märkähiillettyjen turvenäytteiden fosforipitoisuudet.

Table 1. The phosphorus contents of some peat, peat coke and wet carbonized peat samples.

Sample	g	P ppm	P average ppm	weight %	average weight %	
Mekrijärvi 1.	0.5	517.5		0.052		
	0.5	472.5	501.7	0.047	0.050	
	0.5	515.0		0.052		
Mekrijärvi 2.	0.5	375.0		0.038		
	0.5	380.0	375.8	0.038	0.038	
	0.5	372.5		0.037		
Mekrijärvi 3.	0.5	350.0		0.035		
	0.5	355.0	355.0	0.036	0.036	
	0.5	360.0		0.036		
Mekrijärvi 4.	0.5	237.5		0.024		
	0.5	287.5	249.2	0.029	0.025	
	0.5	222.5		0.022		
Mekrijärvi 5.	0.5	240.0		0.024		
	0.5	245.0	244.2	0.025	0.024	
	0.5	247.5		0.025		
Korvaneva 1.	1.	0.5	415.0	411.3	0.042	0.041
	2.	0.5	407.5		0.041	
Korvaneva 2.	1.	0.5	182.0	190.0	0.018	0.019
	2.	0.5	197.5		0.020	
Korvaneva 3.	1.	0.5	352.5	346.3	0.035	0.035
	0.5	340.0		0.034		
Korvaneva 4.	1.	0.5	465.0	460.0	0.047	0.046
	2.	0.5	455.0		0.046	
wet carbonized peat 1.	1.	0.5	151.0		0.015	
	2.	0.5	185.0	162.3	0.019	0.016
	3.	0.5	151.0		0.015	
wet carbonized peat 1.	1.	1.0	206.3		0.021	
	2.	1.0	112.5	185.4	0.011	0.019
	3.	1.0	237.5		0.024	
wet carbonized peat 2.	1.	0.5	130.0		0.013	
	2.	0.5	138.5	134.3	0.014	0.013
peat coke 1.	1.	0.5	885.0	950.9	0.089	0.095
	2.	0.5	1016.7		0.102	
peat coke 2.	1.	0.5	1005.0	1027.5	0.101	0.103
	2.	0.5	1050.0		0.105	
peat coke 3.	1.	0.5	980.0	1073.4	0.098	0.107
	2.	0.5	1166.7		0.117	
peat coke 4.	1.	0.5	995.0	1089.0	0.100	0.109
	2.	0.5	1183.3		0.118	

tuminen ajan funktiona. Kuvasta voidaan havaita ajan vaikutus absorbanssiin, joten on syytä suorittaa määritykset yhtä pitkän ajan kuluttua viimeisen reagensin lisäyksestä. Ultraviolettialueella on havaittavissa myös kaksi absorptiomaksimia, jotka ovat lähes kaksi kertaa voimakkaammat kuin näkyvän alueen absorptiomaksimit. Ultraviolettialueella absorptio muuttuu myös ajan funktiona, mutta se poikkeaa näkyvällä alueella tapahtuvasta muuttumisesta siten, että kolmen ensimmäisen tunnin aikana absorbanssi pienenee, mutta sen jälkeen se alkaa kasvaa. Kuvassa 2 on esitetty vertailuluosten absorbanssi pitoisuuden funktiona. Kuvasta voidaan todeta, että fosfori on määritettävissä pitoisuusalueella 0.2—0.1 ppm. Alle 0.2 ppm ja yli 1.0 ppm:n pitoisuuksilla tapahtuu suurempaa poikkeamaa Lambert-Beerin laista. Suoran yhtälö on muotoa  $A = 0.807 \text{ ppm} + 0.0368 \text{ ja regressio } 0.994.$

Taulukossa 1 ovat saadut fosforin määrittystulokset.

Rinnakkaismääritykset ilmaisevat sekä menetelmän että näytteen epähomogeenisuudesta aiheutuvaa hajontaa, koska rinnakkaisnäytteet on tehty aina alusta asti erillisistä näyte-eristä. Käytettäessä joko 0.5 g:n tai 1.0 g:n näyte-eriä havaittiin, ettei sillä ole vaikutusta tulokseen, mutta määrittymisen suorittamisen kannalta pidämme 0.5 g:n näyte-erää sopivampana.

Mekrijärven ja Korvanevan soiden eri pisteistä otettujen näytteiden fosforipitoisuuksien hajonnat ovat normaalia suuruusluokkaa. Tulokset osoittavat, että märkähiillettyä turvetta valmistettaessa fosforin pitoisuus laskee jossain määrin ja tuotteen fosforipitoisuudet ovat alle 200 ppm. Koksen valmistuksessa fosforin suhteellinen osuus kasvaa pitoisuuksien saavuttaessa 1000 ppm:n rajan. Määritykset, jotka teimme Kjeldahlin poltolla ja Kailan menetelmällä, vahvistivat edellä mainitut tulokset (Kaila 1955).

Esitetty menetelmä soveltuu fosforin ruutiinomaisiin määrittymiin sekä turpeesta että sen eräistä jatkojalosteista. Muihin menetelmiin verrattuna menetelmän eduista ehkä huomattavin on se, että samasta liuoksesta voidaan suorittaa esim. metallianalyysit. Autoklaavin käyttö laboratoriossa lisää työskentelyn analyyttistä varmuutta, vähentää myrkyllisten kaasujen määrää eikä vaadi jatkuvaa valvontaa.

## KIRJALLISUUS

- Alexander, T. G. ja Robertson, J. A. 1968: — Ascorbic acid as a reductant for total phosphorus determination in soils, — *Can. J. Soil. Sci.* 48; 217—218.
- Halmann, M. 1972: — *Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds*, — Wiley Interscience, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- John, M. K. 1970: — Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant materials with ascorbic acid, — *Soil. Sci.* 109; 214—220.
- Kaila, A. 1955: — Studies on the colorimetric determination of phosphorus in soil extracts, — *Acta Agr. Fenn.* 83; 25—47.
- Kaila, A. ja Virtanen, O. 1955: — Determination of organic phosphorus in samples of peat soils, — *Maataloustieteellinen Aikakauskirja* 27; 104—115.
- Kaila, A. 1956: — Phosphorus in various depths of some virgin peat lands, — *Maataloustieteellinen Aikakauskirja* 28; 90—104.
- Kaila, A. 1956: — Phosphorus in virgin peat soils, — *Maataloustieteellinen Aikakauskirja* 28; 142—167.
- Lueck, C. H. ja Boltz, D. F. 1956: — Spectrophotometric study of modified heteropoly blue method for phosphorus, — *An. Chem.* 28; 1168—1171.

## SUMMARY:

## ON THE DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN PEAT

According to the investigations of Kaila, the phosphorus content in Finnish peatlands varies at the range from 190 ppm to over 2000 ppm. (Kaila 1955, 1956). The amount of organic phosphorus lies between 55 % and 95 %.

The determination of the phosphorus from the matrix of organic matter is a tedious process. (Halman 1972, John 1970, Alexander and Robertson 1968, Kaila 1955).

The aim of our study was to develop a method for the phosphorus determination in which the metals also could be determined after the same sample treatment.

The most common digestion method for the organic matter is the Kjeldahl wet digestion. It cannot, however, directly be employed to the metal determination with the atomic absorption technique.

We used a small autoclave ( $\sim 25 \text{ cm}^3$ ) made from teflon in the sample digestion. The amount of the sample was 0.5—1.0 g and then  $11.7 \text{ cm}^3$  of perchloric acid

(70 %),  $6.7 \text{ cm}^3$  of nitric acid (65 %) and  $10 \text{ cm}^3$  of hydrogen fluoride (40 %) was added. The sample was heated for five hours at  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . The phosphorus was determined according to the method by Lueck and Boltz with the difference, that the absorbance of the solution was measured exactly after one hour since the last reagent addition. The results are presented in Table 1 and Figs. 1 and 2.

The comparative determinations were made after the Kjeldahl digestion with the method by Kaila. The results were in agreement.

The advantage of the autoclave method is its suitability to the routine work in the phosphorus determinations of peat, peat coke and wet carbonized peat, for instance. The same solution can be used to the metal determinations and the use of the autoclave improves the analytical accuracy and reduces the amounts of poisonous gases in the laboratory air.