

Celkový fosfor

Pod pojmem celkový fosfor se rozumí rozpuštěné i nerozpuštěné sloučeniny fosforu. Z chemického hlediska se celkový fosfor dělí na anorganicky a organicky vázaný. V půdě je podle různých autorů obsaženo průměrně 0,1 % fosforu. Do půdy se dostává fosfor z matečných hornin a rozkladem organických zbytků. Primárním zdrojem fosforu jsou poměrně málo rozpustné minerály. Mezi ně patří např. fosforit – $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, apatit – $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ nebo vivianit – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Fosfor je v půdě přítomný ve dvou základních formách – organické a minerální. Organického fosforu je 30 až 50 % z celkového množství fosforu v půdě. Je převážně obsažen ve rytinu (m-inositol-hexafosfát) a fosfolipidech (látky podobné tukům), nukleových kyselinách (složitě vysokomolekulární sloučeniny, důležité pro funkci buněk, hlavně buněčného jádra, např. DNA – kyselina deoxyribonukleová, RNA – kyselina ribonukleová) a inositolfosfátech (estery kyseliny fosforečné s vícesytnými cyklickými alkoholy). Fytin je chemicky velmi málo reaktivní a půdou téměř nemigruje. Minerální fosfor jsou anorganické sloučeniny, ve kterých je ortofosforečnanový anion (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) vázán především na železo a hliník v půdách kyselých a na vápník v půdách zásaditých. Minerální sloučeniny fosforu v půdě jsou převážně nerozpustné. Pouze část celkového fosforu v půdě je rozpuštěna v půdním roztoku. Rozpustného fosforu je velice málo, asi 1 % z celkového fosforu v půdě a jeho koncentrace v půdním roztoku bývá 0,1 až 1 mg/l. Ze všech hlavních živin nutných k růstu rostlin je koncentrace fosforu v půdním roztoku nejnižší. Část rozpuštěného fosforu může být vysrážena jako sekundární minerály nebo přeměněna na vázané formy. Současně s těmito procesy fosfor z půdního roztoku spotřebovávají půdní organismy a kořeny rostlin a zůstává delší či kratší dobu zabudován v organické hmotě. Forma fosforu, kterou rostliny a mikroby přijímají, je ortofosforečnanový anion (<http://lesprace.silvarium.cz/content/view/905/94>).

Metody stanovení

Standardizované metody stanovení celkového fosforu

ČSN EN 13346 (75 8030) září 2001: Charakterizace kalu – Stanovení stopových prvků a fosforu – Metoda extrakce lučavkou královskou

Tato norma obsahuje pouze část týkající se extrakce sledovaného prvku z kalů, nikoliv část týkající se vlastního stanovení – analytické koncovky. V této normě jsou uvedeny 4 možné postupy extrakce. Místo zředěné kyseliny chlorovodíkové (fosfor) nebo postupně prováděného výluhu pomocí kyseliny dusičné, kyseliny chloristé a kyseliny fluorovodíkové (kovy) jsou podle této normy prvky extrahovány z kalů lučavkou královskou.

CEN/TF,08-2005: Total phosphorus in soil, biowaste and sewage sludge (vznikla v rámci projektu Horizontal, je k dispozici na internetových stránkách: <http://www.ecn.nl/horizontal>)

Metoda popisuje extrakci pro stanovení celkového fosforu v půdách, kalech, bioodpadech a podobných odpadech. Vzorek se vysuší podle EN 12880:2000 a odsítuje na zrnitost pod 2 mm. 1 – 3 g vzorku se umístí do varné baňky se zábrusem. Zvlhčí se 0,5 – 1 ml destilované vody a postupně se pomalu přidá 21 ml HCl a 7 ml HNO₃. Připojí se zpětný chladič, rozklad probíhá za varu po dobu 2 hodin. Následně se fosfor stanovuje ICP-OES. *Původní metoda EN 13346 je tak rozšířena i o další matrice a je připravena k vydání.*

ČSN EN 15390 prosinec 2007: Charakterizace odpadů a půd – Stanovení elementárního složení metodou rentgenové fluorescence

Tato evropská norma určuje postup pro kvantitativní stanovení koncentrací hlavních a stopových prvků v homogenních pevných odpadech, půdách a půdě podobných materiálech energiově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií (EDXRF) nebo vlnově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií (WDXRF) s použitím kalibračních standardů s odpovídajícími maticemi. Tato evropská norma se může použít pro následující prvky: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th a U. V závislosti na prvku a použitém přístroji se mohou stanovit koncentrace mezi přibližně 0,000 1 % a 100 %. Rentgenová fluorescenční spektrometrie je rychlá a spolehlivá metoda pro kvantitativní analýzu celkového obsahu určitých prvků v různých maticích. Kvalita získaných výsledků je velmi závislá na typu použitého přístroje, např. bench top nebo vysoké výkonnosti energiově disperzních nebo vlnově disperzních přístrojích. Při výběru speciálního přístroje se má vzít v úvahu několik faktorů, jako jsou analyzované matrice, stanovované prvky, požadované meze detekce a čas měření. Kvalita výsledku závisí na stanovovaném prvku a na prostředí matrice. Vzhledem k širokému rozsahu složení matic a nedostatku vhodných referenčních materiálů v případě nehomogenních matic jako jsou odpady, je obtížné všeobecně provést kalibraci s odpovídajícími maticemi referenčních materiálů.

U.S. EPA Method 365.1 Revision 2.0, August 1993 Phosphorus (all forms) by Semi-Automated Colorimetry. Official Name: Phosphorus, All Forms (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid)

Metoda je vhodná pro stanovení P_{celk} ve vodách, v komunálních a průmyslových odpadech. Metoda využívá tvorby Sb-fosfomolybdatového komplexu v kyselém prostředí, který vzniká po přidavku molybdenanu amonného a Sb-K tartarátu ($K(SbO)C_4H_4O_6 \times \frac{1}{2} H_2O$). Komplex je redukován kyselinou askorbovou za vzniku intenzivně modré barvy.

U.S. EPA 365.2 Phosphorus, All Forms, Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid, Single Reagent

U.S. EPA 365.3 Phosphorus, All Forms, Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid, Two Reagent

U.S. EPA 365.4 Phosphorus, Total, Colorimetric, Automated, Block Digester, Automated Analyzer II

Standardizované metody stanovení – přístupné formy fosforu

ČSN ISO 11263 (836419) Kvalita půdy – Stanovení fosforu – Spektrofotometrické stanovení fosforu rozpustného v roztoku hydrogenuhličitanu sodného

Tato norma je českou verzí mezinárodní normy ISO 11263:1994. Mezinárodní norma ISO 11263:1994 má status české technické normy. Tato mezinárodní norma určuje extrakční metodu a analytické podmínky pro stanovení té části fosforu v půdě, která je rozpustná v roztoku hydrogenuhličitanu sodného. Po extrakci roztokem hydrogenuhličitanu sodného lze provést vybarvení vzorku dvěma různými metodami: vybarvení vzorku při teplotě laboratoře a vybarvení vzorku po ohřevu na vyšší teplotu. Tato norma je použitelná pro všechny druhy půd.

ISO 11263:1994 Soil quality – Determination of phosphorus – Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution.

Nestandardizované metody stanovení celkového fosforu

Margesin R., Schinner F. (2005): Manual for soil analysis – monitoring and assessing soil bioremediation. Springer Verlag Berlin – Heidelberg, ISSN 1613-3382.

Celkový fosfor je extrahován z jemně namletého vzorku půdy koncentrovanou H_2SO_4 , H_2O_2 a HF (Bowman, 1988). Forma labilního fosforu je extrahována roztokem $NaHCO_3$ při pH 8,50. V

extraktech je následně fosfor stanovován spektrofotometricky za vzniku Sb-fosfomolybdatového komplexu, který v kyselém prostředí (kyselina askorbová) vytváří modré zbarvení.

Na vzduchu vysušený vzorek je přesát přes síto o velikost ok (2 mm) a pomlet v kulovém mlýnku na zrnitost mezi 0,1 – 0,15 mm. Navážka pro analýzu se zvolí podle obsahu organické frakce, v rozmezí 0,25 – 0,5 g. Přidá se 5 ml koncentrované H_2SO_4 a jemně se promíchá, následně se přidají 3 ml koncentrovaného H_2O_2 po 0,5 ml dávkách. Po ukončení reakce s peroxidem vodíku se přidá 1 ml konc. HCl. Teflonová kádinka se postaví na pískovou lázeň vyhřívanou na teplotu 150 °C a nechá se stát po dobu 20 – 30 minut, aby se eliminoval přebytek peroxidu vodíku. Po ochlazení se vzorek zfiltruje a doplní na definovaný objem a pokračuje se v přípravě vzorku pro fotometrii.

Literatura

Methods for the Chemical Analysis of Water and Wastes (MCAWW) (EPA/600/4-79/020)