

Agrarwissenschaftliche Universität Gödöllő, Ungarn  
Lehrstuhl für Chemie in der Landwirtschaft

LÁSLÓ TOLNER und GYÖRGY FÜLEKY

### **Bestimmung der desorbierbaren Phosphor-Menge im Boden mit Hilfe von Ionenaustauscherharzen**

Die im Jahre 1955 ausgearbeitete Methode (AMER u. a., 1955) ging von der Voraussetzung aus, daß das der Bodensuspension zugefügte Ionenaustauscherharz die P-Konzentration der Lösung auf Null senkt und der desorbierbare P-Gehalt des Bodens dadurch gänzlich gebunden wird. In diesem Falle, da die Ionenaustauschkapazität des Harzes größer ist als der desorbierbare P-Vorrat des Bodens, dürfte die Menge des extrahierten Phosphors von der Menge des Harzes nicht abhängig sein. Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir aber das Gegenteil feststellen können. Bei 6 ungarischen Böden wurde das Verhältnis Boden : Lösung zwischen 1/400 bis 1/40 gehalten, und zwar wurden 0,25, 0,5, 1,0 und 2,5 g Boden und zugleich 1, 2 und 4 g Ionenaustauscherharz zu 100 cm<sup>3</sup> Wasser zugefügt. Die 12 Kombinationen je Bodenprobe wurden 1, 4 und 16 Stunden lang geschüttelt. Am Ende wurde in allen 36 Fällen die an das Ionenaustauscherharz gebundene P-Menge bestimmt. Das Ionenaustauscherharz wurde von der Bodensuspension mittels eines Nylonsiebes (0,3 mm Lochweite) getrennt. Der Phosphor wurde vom Harz mit einer Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung eluiert und in der Lösung mit der Methode von MURPHY und RILEY (1962) bestimmt.

AMER und diejenigen Forscher, die mit dieser Methode arbeiteten, sind der Ansicht, daß 1 g Ionenaustauscherharz fähig ist, den gesamten desorbierbaren P-Vorrat des Bodens zu binden. Bei Verwendung von größeren Mengen Ionenaustauscherharzes könnte keine weitere P-Desorption auftreten. Unsere Untersuchungen haben aber das Gegenteil bewiesen. Die auf 1 g Boden berechnete desorbierte und durch das Ionenaustauscherharz gebundene P-Menge hat bei Anwendung von 2 oder 4 g Harz zugenommen. Diese Zunahme war besonders bedeutend, wenn wir mit geringeren Bodenmengen gearbeitet haben (Abb. 1).

Unerwarteterweise spielte auch die zur Bereitung der Suspension verwendete Wassermenge eine Rolle. Bei der Verdünnung der Suspension nimmt die aus dem Boden stammende, desorbierte, durch das Ionenaustauscherharz gebundene P-Menge bedeutsam zu (Abb. 2).

Der Grund dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich darin, daß der desorbierbare P-Vorrat des Bodens nicht durch einen nur in eine Richtung ablaufenden Vorgang auf das Ionenaustauscherharz gelangt. Dieser Vorgang führt zu einem Gleichgewicht, und eine bedeutende P-Menge bleibt in der Bodenlösung und im Boden selbst zurück. Der desorbierbare Phosphorvorrat des Bodens (*O*) wird nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes auf die drei Phasen des Systems verteilt:

$$Q = P_{\text{Harz}} + P_{\text{Boden}} + P_{\text{Lösung}}$$

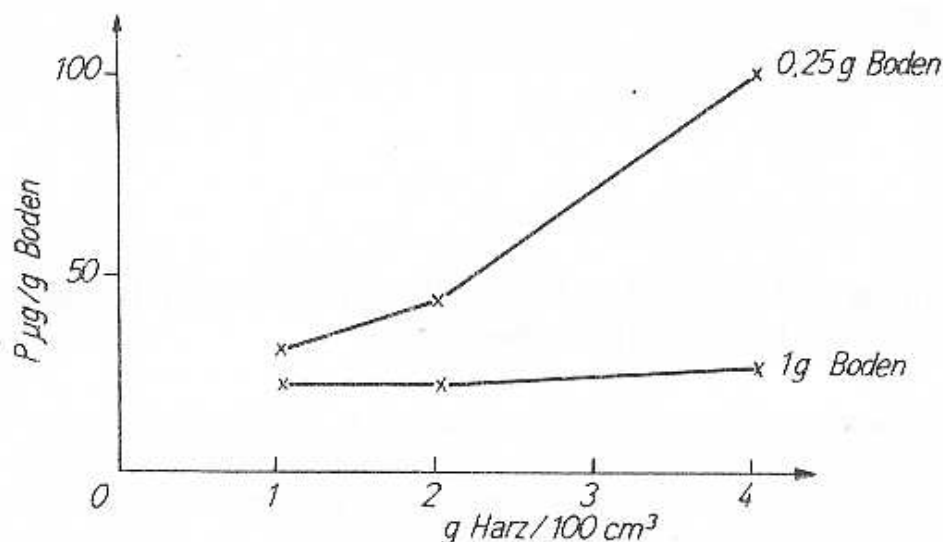


Abb. 1: Aus 1 g Boden durch das Austauschharz adsorbierter Phosphor

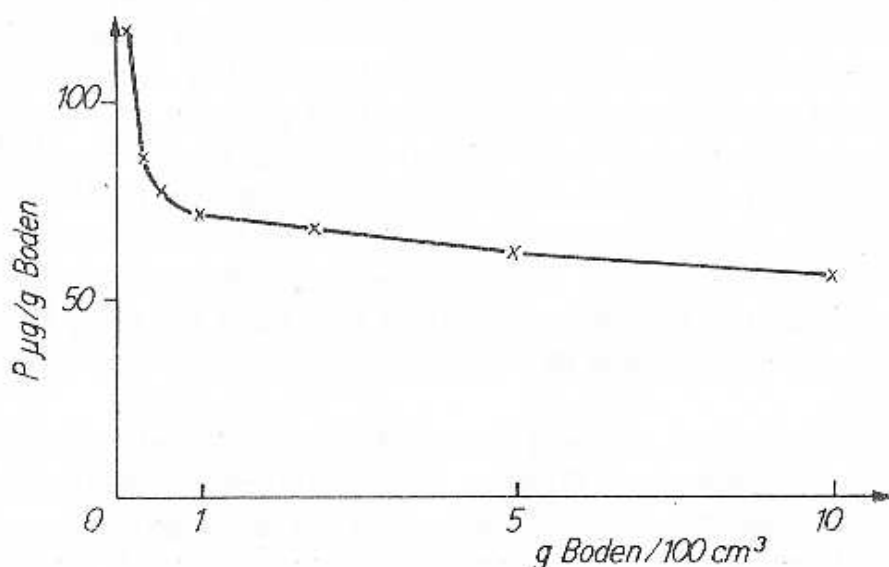


Abb. 2: Aus 1 g Boden durch 1 g Austauschharz adsorbierter Phosphor

Das Gleichgewicht wird durch diese Gleichung charakterisiert, wo  $P_{\text{Harz}}$  die an dem Ionenaustauscherharz,  $P_{\text{Boden}}$  die an der Oberfläche der festen Phase des Bodens anhaftende, und  $P_{\text{Lösung}}$  die in der Bodenlösung vorhandene P-Menge bedeuten.

Da wir den desorbierbaren P-Vorrat des Bodens ( $Q$ ) bestimmen möchten und im Laufe unserer Versuche nur den pH-Wert gemessen haben, müssen die Werte  $P_{\text{Boden}}$  und  $P_{\text{Lösung}}$  auf indirektem Wege durch Berechnungen bestimmt werden.

Den Wert von  $P_{\text{Lösung}}$  können wir in Kenntnis der die Adsorption des Ionenaustauscherharzes beschreibende Isotherme berechnen. Die P-Adsorption des Ionenaustauscherharzes haben wir aus Angaben solcher Systeme berechnet, die aus  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen und aus verschiedenen Mengen (1, 2, 4 g) Ionenaustauscherharz bestanden. Von mehreren, den Meßwerten angepaßten Adsorptionsisothermen erwies sich die sog. BET-Isotherme für die beste (Abb. 3):

$$P_{\text{Harz}} = \frac{A_{\text{Harz}}}{1 - \frac{c}{c_0}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{K}{c}}$$

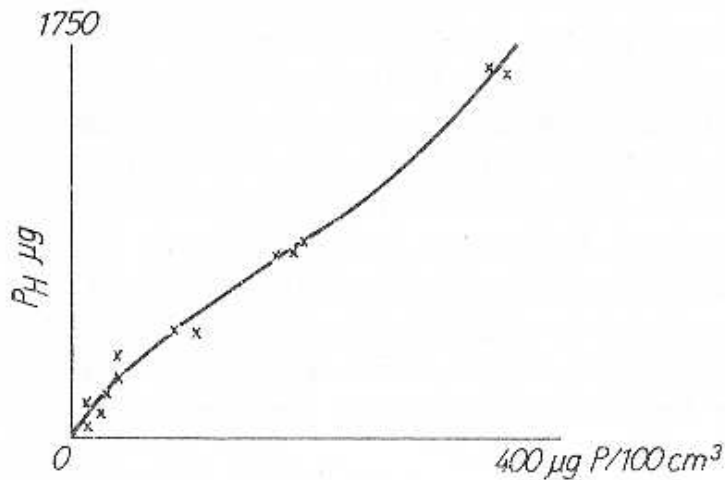


Abb. 3: Die BET-Isotherme

Die Parameter  $A_H$ ,  $K$  und  $c_0$  der Isotherme wurden bestimmt ( $A_H = 1068 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ ,  $K = 656 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ ,  $c_0 = 121 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ ). Die Güte der Anpassung kann dadurch veranschaulicht werden, daß sich die Meßergebnisse auf der mit den berechneten Parametern gezeichneten Isotherme befinden. Durch Umkehren des Zusammenhangs ist – in Kenntnis der durch das Ionenaustauscherharz gebundenen P-Menge – die Konzentration der Gleichgewichtslösung zu berechnen:

$$C = \frac{-(H \cdot A_H - P_H + P_H \cdot K/c_0) + \sqrt{(H \cdot A_H - P_H + P_H \cdot K/c_0)^2 + 4P_H^2 \cdot K/c_0}}{2 P_H/c_0}$$

Auf Grund früherer Untersuchungen und an Hand von Literaturangaben haben wir angenommen, daß die P-Desorption eines Bodens mit Hilfe einer LANGMUIR-Isotherme modelliert werden kann. Da in der Isotherme die Konzentration ( $c$ ), in der das Gleichgewicht beschreibenden Gleichung aber die P-Menge in der Lösung ( $P_{\text{Lösung}}$ ) steht, haben wir die Angaben – im Falle eines Gleichgewichtes – auf  $100 \text{ cm}^3$  Lösung bezogen

$$P_{\text{Boden}} = \frac{T \cdot A}{1 + 1/Kc}$$

Setzt man  $P_{\text{Boden}}$  in die das Gleichgewicht beschreibende Gleichung ein, erhalten wir den für die P-Verteilung im Harz-Boden-Lösung-System charakteristischen Modell-Zusammenhang.

$$T \cdot Q = P_H + \frac{T \cdot A}{1 + 1/Kc} + c$$

Der im Zusammenhang vorkommende A-Wert bedeutet das Sorptionsmaximum im Fall von 1 g Böden.  $K$  ist eine für die Bindungsstärke charakteristische Konstante.  $T$  ist die in 100-cm<sup>3</sup>-Lösung eingewogene Bodenmenge. Der desorbierbare P-Vorrat  $Q$  wird in diesem Fall auch auf 1 g Boden bezogen.

In Kenntnis der  $pH$ -Werte, die in Gegenwart von verschiedenen Boden- und Ionenaustauscherharzmengen bestimmt wurden, wurden die Parameter  $Q$ ,  $A$  und  $K$  mittels nicht-linearer Regressionsgleichungen mit Hilfe eines „Commodore 64“-Computers berechnet. Mit den auf diese Weise berechneten Parametern ist dieses Modell zur Beschreibung der P-Verteilung im System Boden-Lösung-Harz geeignet. Als dieses Modell angewendet wurde, hat sich herausgestellt, daß im Falle von Böden mit größeren desorbierbaren P-Vorräten nur ein Teil des desorbierbaren Phosphors durch das Ionenaustauscherharz adsorbiert wird, eine recht bedeutende Menge bleibt im Boden oder gelangt in die Bodenlösung. Mit Hilfe des Modells sind diese P-Mengen berechenbar, die mittels des Ionenaustauscherharzes adsorbierte P-Menge kann in ihrer Kenntnis korrigiert und der desorbierbare P-Vorrat des Bodens kann genauer festgestellt werden.

### Zusammenfassung

Bei 6 ungarischen Böden wurde der desorbierbare P-Gehalt mit Ionenaustauscherharz bestimmt. Das Verhältnis von Boden : Lösung : Austauscherharz wurde in einem weiten Bereich variiert, der Boden mit Wasser und Harz zusammen bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes geschüttelt, anschließend wurde gefiltert und die vom Harz eluierbare P-Menge bestimmt. Die durch das Harz adsorbierte P-Menge ist von allen drei Faktoren sehr stark abhängig. Mit den Meßwerten konnte ein Modell konstruiert werden, welches im Stande ist, im System Boden – Lösung-Austauscherharz die Menge des an das Harz gebundenen P richtig anzugeben.

### Резюме

Название работы: Определение десорбируемого количества фосфора с помощью ионообменной смолы

С помощью ионообменной смолы установлено десорбируемое содержание Р 6 венгерских почв. Отношение почвы: раствора: ионообменной смолы варьировало в широких пределах; встряхивали почву вместе с водой и смолой до достижения равновесия, затем фильтровали смесь и определяли элюируемое от смолы количество Р. Количество Р, адсорбированное смолой, в значительной мере зависит от всех 3 факторов. На основе измеряемых данных сконструировали модель, позволяющую в системе почва – раствор – ионообменная смола правильно определить связанное смолой количество фосфора.

### Summary

Title of the paper: Determination of the desorbable P amount in soil using ion exchanger resins

The desorbable P amount of 6 Hungarian soils was determined by means of ion exchanger resin. The soil : solution : exchanger resin proportion was varied over a wide range. The soil with water and resin was shaken until a balance had been reached. This was followed by filtration and determination of the P amount extractable by the resin. The P amount adsorbed by the resin was found to depend very much on the three factors. Measuring values were used to construct a model allowing correct indication of the amount of P bound to the resin in the system soil – solution – exchanger resin.

### Literatur

- AMER, F.; BOULDIN, D. R.; BLACK, L. A.; DUKE, F. R.: Characterization of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and P-32 equilibration. *Plant and Soil*, The Hague 6 (1955), 391
- BARROW, N. J.; SHAW, T. C.: Factors affecting the amount of phosphate extracted from soil by anion exchange resin. *Geoderma*, Amsterdam 18(1977), 309–323
- FÜLEKY, G.; TOLNER, L.; DÖMSÖDI, J.: A talaj foszfor szolgáltatója kinetikájának mérése anioncserélő műgyantával. *Agrokémia és talajtan*, Budapest 29(1980), 273
- HISLOP, J.; COOKE, I. J.: Anion exchange resin as a mean of assessing soil phosphate status: a laboratory technique. *Soil Sci.*, Baltimore 105(1968), 8
- MURPHY, J.; RILEY, J. P.: A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam 27(1962), 31

### Anschrift der Verfasser

Dr. LASZLO TOLNER, Dr. GYÖRGY FÜLEKY

Agrartudományi Egyetem

Mezőgazdaság tudományi kar Mezőgazdasági Kémiai Tanszék

H – 2100 – Gödöllő