

5. Nachweismethoden

5.2 Photometrie

5.2.5 Vanadomolybdatgelb: im mittleren Konzentrationsbereich

Dana Zimmer, Theresa Zicker, Rhena Schumann

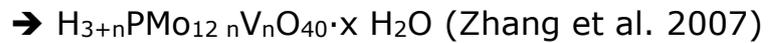
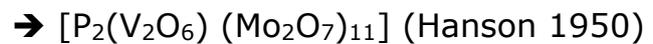
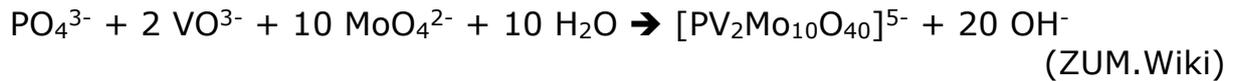
Prinzip

Beim Vanadat-Molybdat-Verfahren reagieren Orthophosphat und Ammoniumvanadat zusammen mit Molybdat zum gelben Ammoniumphosphorvanadomolybdat. Als Entdecker dieser Reaktion wird in älteren Publikationen Misson (1908) angegeben. Diese Quelle ist elektronisch so nicht verfügbar, aber die Methode. Die Methode wurde von Kitson & Mellon (1944), Hill (1947) sowie Gericke & Kurmies (1952) detaillierter untersucht, angepasst und für besser geeignet zur P-Bestimmung in Stahl befunden als die damalige(n) gravimetrische Molybdänmethode oder titrimetrische Methoden, da sie einfacher und schneller zu handhaben war. Eine Zusammenstellung der alten gravimetrischen und titrimetrischen Methoden findet sich beispielsweise bei Huber von Schönenwerd & Solothurn (1950). Derartige Fällungsmethoden mit Molybdän werden beispielsweise bei Lunge (1905) und Neubauer & Lücker (1912) beschrieben.

Der Vanadomolybdat-Farbkomplex hat bereits ohne P eine leicht gelbe Farbe, daher muss der Reagenzienblindwert von allen Messwerten subtrahiert werden. Das Reagenz wird in HNO_3 angesetzt, sodass eine Messung von P auch in HNO_3 -haltigen Lösungen möglich ist. Wie bei der Molybdatmethode muss auch hier mit Interferenzen durch z. B. As(V) gerechnet werden (Gee & Deitz 1953). Die Messung der Extinktion für die P-Bestimmung erfolgt in der Literatur bei unterschiedlichen Wellenlängen (z. B. Cavell 1954, Leonard 1946, Quin & Woods 1976, Singh & Ali 1987), da die optimale Wellenlänge zwischen 380 und 450 nm liegt (Gee & Deitz 1953).

Reaktionsgleichungen

Je nach Rezept variieren Reagenzien und Endprodukte, was auch die Bestimmungsgrenze, Reaktionszeiten u. a. beeinflussen kann. Sehr gebräuchlich ist das Reagenz Ammoniumheptamolybdat: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Allgemeine Reaktionsgleichungen und Endprodukte sind:



http://vanadium.atomistry.com/heteropoly_acids_with_vanadium.html

Wird es allerdings mit NH₄ angegeben: und gleich 2 Formeln:



das als $\text{PO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_3 \cdot \text{VO}_3 \cdot \text{NH}_4 \cdot 16 \text{MoO}_3$ messbar ist (Huber von Schönwerd & Solothurn 1950)

Konzentrationsbereich

Der lineare Bereich der Methode liegt bei einer Wellenlänge von 430 nm zwischen 0,3 (Bestimmungsgrenze) und 20 mg P l⁻¹ (9,7-645 μmol l⁻¹) und entspricht dem in Singh & Ali (1987) angegebenen Bereich. Bei einer Konzentration von 20 mg P l⁻¹ lag die Extinktion bei 0,8. Ab Konzentrationen von 40 mg P l⁻¹ waren die Extinktionen > 1 (Transmission < 10 %) und damit der Leistungsbereich der Photometrie ausgeschöpft.

Damit ist diese Methode jedoch ungeeignet für Seston (Wasserproben) und braucht bei den meisten Sedimenten und Böden auch höhere Einwaagen (vgl. Kapitel 4.1.2 - 4.3.1).

Die hier vorgestellte Methode wurde in der AG Pflanzenbau für die P-Bestimmung in Pflanzenproben nach Veraschung und Aufschluss mit HCl verwendet (sh. Kapitel 4.3). Derzeit wird nach dem Gesamtaufschluss der Phosphor allerdings zusammen mit anderen Elementen am ICP-OES bestimmt. Die Vanadat-Molybdat-Methode wird nur noch für die P-Bestimmung im Doppellactat-Extrakt verwendet.

Der Vorteil der Vanadat-Molybdat-Methode gegenüber Molybdänblau, trotz wesentlich geringerer Empfindlichkeit, liegt in der Stabilität der verwendeten Reagenzien und auch des Farbkomplexes von mindestens einer Woche (Burns & Hutsby 1986). Laut Gericke & Kurmies (1952) ist das Reagenz in einer braunen Flasche auch länger haltbar.

Durchführung

- ▶ **Festlegung der Messwellenlänge:** Messung der Blindwerte und Standards im Bereich von 370-450 nm.
 - ▶ Unter 370 nm in optischen Qualität der Küvette achten (OS: Optisches Spezialglas oder Kunststoffküvetten für den entsprechenden Wellenlängenbereich)!
 - ▶ Abwägung zwischen hohem Signal-Rausch-Verhältnis (nimmt zum UV zu) und noch geringen Blindwerten (nehmen ebenfalls zum UV-Bereich stark zu (Abb. 5.2.1-1, vgl. auch Ma & McKinley 1953).
 - ▶ Am besten sind die Wellenlängen um 400 nm geeignet. Die AG Pflanzenbau entschied sich für 430 nm.

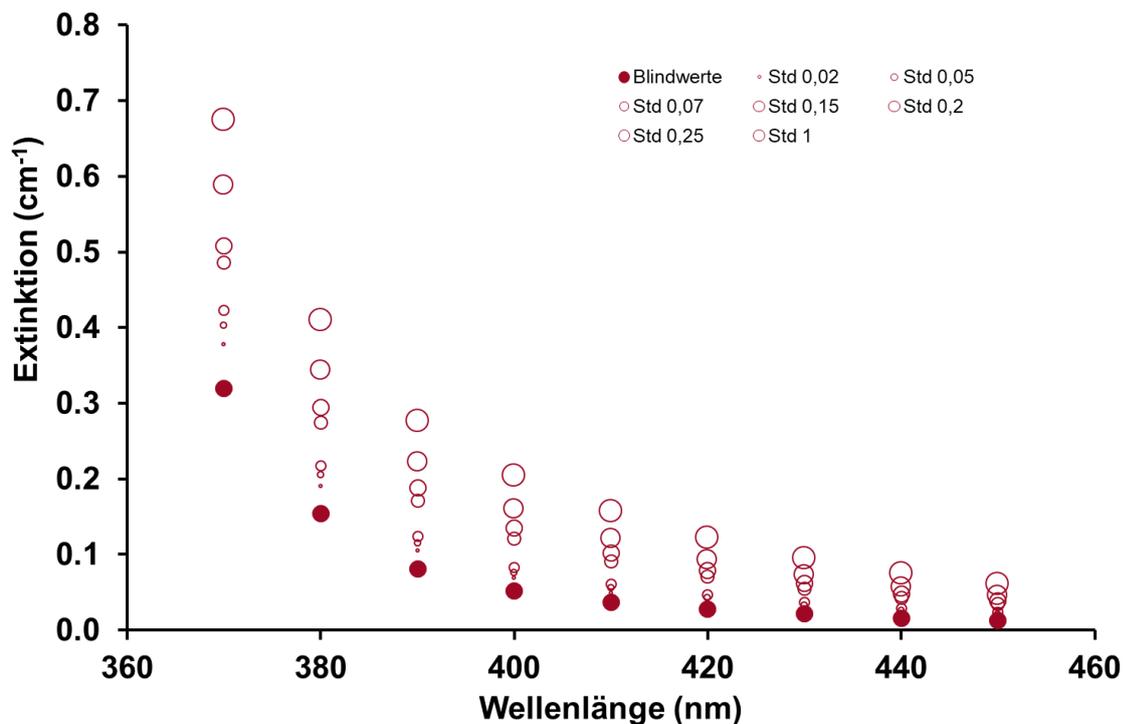


Abbildung 5.2.5-1 Extinktionen des Mittelwertes der Blindwerte und der P-Standards für die Kalibriergeraden bei Wellenlängen zwischen 370 und 450 nm im Experiment zur Ermittlung des linearen Bereichs der Methode

- ▶ **Kalibriergerade für hohe Konzentrationen (1-20 mg P l⁻¹):** In 100 ml Messkolben das entsprechende Volumen (Tab. 5.2.5-1) pipettieren.
 - ▶ Entsprechendes Volumen der Probenmatrix zugeben, z. B. 2 ml 25 % HCl, wenn Pflanzenaschen in siedender HCl aufgeschlossen wurden (Kapitel 4.3.1) und
 - ▶ auffüllen der Kolben mit RW bis zur Eichmarke.
 - ▶ Zur Ermittlung des Messbereichs kann auch nur Reinstwasser ("ohne Matrix", Abb. 5.2.5-3 a) mit der P-Arbeitslösung (s. u.) gemischt werden.

Tabelle 5.2.5-1 Zugabe der Arbeitslösung (in ml), enthaltene mg P und Konzentration P (in mg und mmol P l⁻¹) im 100 ml Messkolben für die Standards der Kalibriergeraden, wie sie in der AG Pflanzenbau verwendet werden

Standard-Nr.	0	1	2	3	4	5
Zugabe Arbeitslösung in ml	0	1	2,5	5	10	20
mg P absolut	0	0,1	0,25	0,5	1	2
mg P l ⁻¹	0	1	2,5	5	10	20
mmol P l ⁻¹	0	0,032	0,081	0,161	0,323	0,646

► **abweichende Kalibriergerade für niedrige Konzentrationen (< 1 mg P l⁻¹):**

- Die Anstiege der Kalibriergeraden bis 1 mg P l⁻¹ und der darüber hinaus waren mehr als 10 % unterschiedlich (Abb. 5.2.5-2). Deshalb müssen die Werte > 1 mg P l⁻¹ mit dem zweiten Faktor (Abb. 5.2.5-2 b) berechnet werden.
- In Abhängigkeit vom messbaren Konzentrationsbereich müssen die Probeneinwaagen angepasst werden.

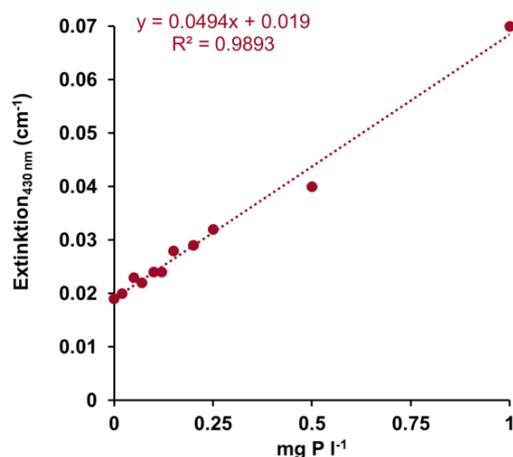


Abbildung 5.2.5-2 a Kalibriergerade des Phosphorvanadomolybdatkomplexes im unteren Konzentrationsbereich in Reinstwasser. Der Faktor zur Berechnung der Konzentration (mg P l⁻¹) aus der Extinktion bei 430 nm (1 cm Küvette) beträgt 20 reziprok zum Anstieg der Geradengleichung.

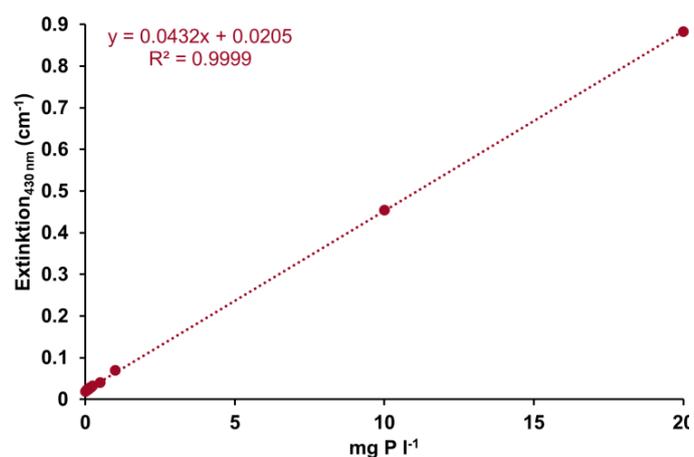


Abbildung 5.2.5-2 b und im oberen Konzentrationsbereich im gleichen Experiment zur Ermittlung des linearen Bereichs. Der Faktor zur Berechnung der Konzentration (mg P l⁻¹) aus der Extinktion beträgt 23 mg P l⁻¹ E_{430nm}⁻¹.

► **Kalibriergerade für andere Matrices (1-20 mg P l⁻¹):**

- Die Anstiege der Kalibriergeraden in farbverändernden Matrices (Abb. 5.2.5-3 b im Vergleich zu Abb. 5.2.5-2) können stark voneinander abweichen.
- Die Farbtiefe von Reagenzien wird sehr stark vom pH-Wert der Lösung und etwas weniger vom Salzgehalt und auch von weiteren Ionen beeinflusst.



Abbildung 5.2.5-3 a Kalibrantenreihe von Vanadomolybdägelb in einer Doppellactat-Extraktionsmatrix

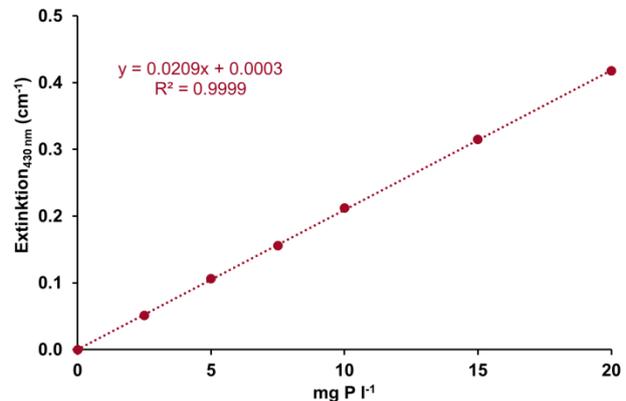


Abbildung 5.2.5-3 b Kalibriergerade von Vanadomolybdägelb (Matrix wie Abb. 5.2.5-3 a). Der Faktor zur Berechnung der Konzentration (mg P l⁻¹) aus der Extinktion beträgt 48 mg P l⁻¹ E_{430nm}⁻¹. Spektralphotometer Specord 40, 1 cm Glasdurchflussküvette, Wellenlänge 430 nm.

► **Proben ansetzen und messen**

- Für jede Probe, jeden Blindwert und jeden Standard für die Kalibriergerade (Tab 5.2.5-1) ein 50 ml Maßkolben aufstellen.
- In jeden Kolben 15 ml VM-Gemisch pipettieren.
- Die Kolben mit dem jeweiligen Filtrat (Proben, Blindwerte) bzw. Standard auffüllen.
- Jeden Kolben mit einem Stopfen versehen und umschwenken, 2 h stehen lassen.
- Direkt vor der Messung die Lösung nochmals umschwenken.
- Extinktion am Spektralphotometer in einer 1 cm Küvette bei 430 nm Wellenlänge messen (Abb. 5.2.5-5).
- Liegt ein Messwert außerhalb der kalibrierten Bereiche, muss die aufgeschlossene Probe in einer größeren Verdünnung neu mit VM-Mischreagenz umgesetzt und gemessen werden.



Abbildung 5.2.5-4 P-Aufschlüsse (DL: Doppellactat und Vanadomolybdägelb-Nachweis). Es gibt kaum Böden in Mecklenburg, die < 3 mg Gesamt-P oder geringe DL-P kg Bodentrockenmasse⁻¹ aufweisen.

Qualitätsmanagement

- ▶ Optimale Wellenlänge für die verwendete Extraktionsmatrix ermitteln (sh. Abb. 5.2.5-1).
- ▶ Pro 10 Proben mindestens 1 Blindwert mitlaufen lassen.
- ▶ Wenn keine echten Probenwiederholungen geplant sind, 2 Messwiederholungen für jede 10. Probe ansetzen.
- ▶ Nur innerhalb des jeweils kalibrierten Bereichs messen.
- ▶ Kontrollkarten nach Kapitel 6.3-6.5 führen.

Berechnung

Die hohe Verdünnung der Proben (35 ml) durch die Reagenzienmischung (15 ml) bedingt, dass beide Volumina genau abgemessen werden müssen. Das ist bei sonst üblichen sehr kleinen Reagenzienmengen (< 5 % Gesamtvolumen) weniger kritisch. Dieses Mischungsverhältnis muss unbedingt für alle Messungen eingehalten werden, um aus der Kalibriergeraden die richtige Konzentration zu berechnen.

Chemikalien

Die angesetzte Menge des Vanadat-Molybdat-Gemischs richtet sich nach dem erwarteten Probendurchsatz. In der AG Pflanzenbau werden 12 Liter Vanadat-Molybdat-Gemisch angesetzt, da nach der Ernte der Gefäß- und Feldversuche der Probendurchsatz entsprechend hoch ist. Sollen nur wenige Proben analysiert werden, werden entsprechend weniger Chemikalien ansetzen.

- ▶ Reinstwasser (RW)
- ▶ **verdünnte HNO₃**: In ein 15 l Glasgefäß 2776 ml RW und dann 1224 ml konzentrierter HNO₃ geben. Die Lösung erwärmt sich nur minimal.
- ▶ **4 l Vanadatlösung**: 2 x 2 l herstellen.
 - ▶ 5 g Ammoniumvanadat (NH₄VO₃) in einen 2000 ml Messkolben einwiegen und in ca. 1000 ml heißem RW lösen.
 - ▶ 40 ml konzentrierter HNO₃ zugeben und nach dem Erkalten mit RW bis zur Eichmarke auffüllen.
- ▶ **4 l Molybdatlösung**: 2 x 2 l herstellen.
 - ▶ 100 g Ammoniummolybdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·2 H₂O) in einen 2000 ml Messkolben einwiegen und in ca. 1000 ml warmem RW lösen.
 - ▶ Nach dem Erkalten mit RW bis zur Eichmarke auffüllen.
- ▶ **VM-Reagenz** (Vanadat-Molybdat-Gemisch) für eine 12 l-Vorratslösung
 - ▶ 4 l verdünnte HNO₃, 4 l Vanadatlösung und 4 l Molybdatlösung mischen.
 - ▶ Das fertige Gemisch im Dunkeln aufbewahren. Es soll vor der ersten Verwendung mindestens 3 Tage, besser eine Woche stehen.
 - ▶ Reicht ca. 3 Monate.
- ▶ **Standards**
 - ▶ KH₂PO₄ bei 105 °C trocknen und im Exsikkator abkühlen lassen.
 - ▶ P-Stammlösung (1 g P l⁻¹): In einen 1000 ml Messkolben 4,394 g des getrockneten KH₂PO₄ einwiegen (Molekularmasse von KH₂PO₄ = 136,09 g l⁻¹)
 - ▶ 500-700 ml RW zugeben, KH₂PO₄ lösen und mit RW bis zur Eichmarke auffüllen.
 - ▶ Alternativ kommerziellen P-Standard verwenden.
 - ▶ P-Arbeitslösung (100 mg P l⁻¹) für die Kalibriergerade aus der P-Stammlösung (1 g P l⁻¹) 1:10 verdünnen. Dafür in einen 100 ml Messkolben 10 ml P-Stammlösung pipettiert und mit RW bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Literatur

- Burns IG, Hutsby W (1986) Critical comparison of the vanadomolybdate and the molybdenum blue methods for the analysis of phosphate in plant sap. *Comm Soil Sci Plant Anal* 17: 839-852, DOI: [10.1080/00103628609367756](https://doi.org/10.1080/00103628609367756)
- Cavell AJ (1954) The colorimetric determination of phosphorus in plant materials. *J Sci Food Agric* 5: 479-480, DOI: [10.1002/jsfa.2740060814](https://doi.org/10.1002/jsfa.2740060814)
- Gee A, Deitz VR (1953) Determination of phosphate by differential spectrophotometry. *Anal Chem* 25: 1320-1324, DOI: [10.1021/ac60081a006](https://doi.org/10.1021/ac60081a006)
- Gericke S, Kurmies B (1952) Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat. *Fresenius' Zeitschr anal Chem* 137: 15-22, DOI: [10.1007/978-3-662-11336-3_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-11336-3_1)
- Hanson W (1950) The photometric determination of phosphorus in fertilizers using the phosphovanado-molybdate complex. *J Science of Food Agric* 1: 1949-1950, DOI: [10.1002/jsfa.2740010604](https://doi.org/10.1002/jsfa.2740010604)
- Hill UT (1947) Colorimetric Determination of Phosphorus in Steels. *Anal Chem* 19: 318-319, DOI: [10.1021/ac60005a010](https://doi.org/10.1021/ac60005a010)
- Huber von Schönenerd und Solothurn AA (1950) Ueber die kolorimetrische Bestimmung von Mangan und Phosphor in Stahl und ihre Verteilung in Elektroschweißungen. Dissertation ETH Zürich, DOI: [10.3929/ethz-a-000096545](https://doi.org/10.3929/ethz-a-000096545)
- Kitson RE, Mellon MG (1944) Colorimetric determination of phosphorus as molybdivanadophosphoric acid. *Industr Engin Chem* 16: 379-383, DOI: [10.1021/i560130a017](https://doi.org/10.1021/i560130a017)
- Leonard JD (1964) [The colorimetric determination of phosphorus in fertilizers](https://doi.org/10.1002/10.1002/jsfa.2740010604). *J South African Chem Inst* 17: 101-113
- Lunge G (1905) Eisenerze-Bestimmung von Phosphorsäure. In *Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden*. Band 2, 5. Auflage, 25-28, Verlag von Julius Springer
- Ma TS, Mc Kinley, JD (1953) Determination of Phosphorus in Organic Compounds: A New Micro Procedure. *Mikrochim Acta* 1-2: 4-13, DOI: [10.1007/BF01215760](https://doi.org/10.1007/BF01215760)
- Misson G (1908) Colorimetric estimation of phosphorus in steel. *Chemiker-Zeitung* 32: 633
- Neubauer H, Lücker F (1912) Über die v. Lorenz'sche Methode der Phosphorsäurebestimmung. *Zeitschr Anal Chem* 51: 161-175, DOI: [10.1007/BF01440989](https://doi.org/10.1007/BF01440989)
- Quin BF, Woods PH (1976) Rapid manual determination of sulfur and phosphorus in plant material. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 7: 415-426, DOI: [10.1080/00103627609366652](https://doi.org/10.1080/00103627609366652)
- Singh V, Ali SZ (1987) Estimation of phosphorus in native and modified starches. Improvement in the molybdovanadophosphoric acid method. *Starch/Stärke* 39: 277-279, DOI: [10.1002/star.19870390806](https://doi.org/10.1002/star.19870390806)

Zhang F, Guo M, Ge H, Wang J (2007) A new method for the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acids and their catalytic activities. *Front. Chem. Sci. Eng* 1 (3), 296-299, DOI: [10.1007/s11705-007-0054-0](https://doi.org/10.1007/s11705-007-0054-0)

For citation: Zimmer D, Zicker T, Schumann R (*year of download*) Kapitel 5.2.5 Vanadomolybdatgelb: im mittleren Konzentrationsbereich (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001

Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben