

OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ZWIĄZKÓW FOSFORU W DREWIE
NASYCONYM ŚRODKAMI OGNIOSCHRONNYMI*Tadeusz Wytwer*

Zakład Ochrony DREWNA SGGW-AR

Kierownik Zakładu: prof. dr hab. Jerzy Ważny

W pracy przedstawiono wyniki badań nad ilościowym oznaczaniem, metodą kwasu molibdenowanadofosforowego, sześciu związków chemicznych fosforu i trzech środków ochrony. Na podstawie uzyskanych wyników można uznać zastosowaną metodę analityczną za w pełni przydatną do ilościowego oznaczania środków ogniochronnych drewna.

WSTĘP

Środki ochrony przeciwogniowej drewna stanowią kompozycje kilku związków chemicznych [7]. W ich skład z reguły wchodzi fosforany, pochodzące od kwasu ortofosforowego. Do najczęściej stosowanych fosforanów, jako składników środków ogniochronnych, należą fosforany amonowe, głównie dwuzasadowy fosforan amonowy. Fosforany wchodzi również lub mogą wchodzić w skład środków ochrony drewna. W badaniach nad środkami ochrony drewna zawierającymi fosforany zachodzi potrzeba ilościowego oznaczania tych związków. W literaturze przedmiotowej opisano stosunkowo mało metod analizy chemicznej oznaczania ortofosforanów. Do podstawowych metod ilościowego oznaczania fosforu należą metody kolorymetryczne — metoda błękitu fosforomolibdenowego [5, 9] i metoda kwasu molibdenowanadofosforowego [6], metody objętościowe [2], metoda z zastosowaniem octanu uranylu [4], metoda pośrednia po strąceniu $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12 \text{MoO}_3$ [8] oraz metody fluorymetryczne [1]. Do ilościowego oznaczania fosforu analitycy polecają metody kolorymetryczne — metodę błękitu fosforomolibdenowego i metodę kwasu molibdenowanadofosforowego. Ilościowe oznaczanie fosforu metodami kolorymetrycznymi w środkach ochrony drewna i ochrony przeciwogniowej drewna przeprowadzili m. in. Lämke [3] i Wytwer [11]. Urbanik oznaczał ilość fosforu w środkach ogniochronnych metodą wagową [10]. Celem pod-

jętej pracy było sprawdzenie przydatności kolorymetrycznej metody kwasu molibdenowanadofosforowego do ilościowego oznaczania związków fosforu w drewnie nasyconym środkami ogniochronnymi.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Drewno. Użyte w badaniach próbki, o wymiarach $5 \times 15 \times 30$ mm (długość), wykonane były z bielastego drewna sosnowego. Wilgotność próbek wynosiła $12 \pm 1\%$. Dla jednakowych warunków nasycania zastosowano trzy próbki. Związki chemiczne fosforu i środki ogniochronne. Przedmiotem badań były następujące związki chemiczne i środki:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| — jednozasadowy fosforan potasowy | KH_2PO_4 czda |
| — dwuzasadowy fosforan potasowy | K_2HPO_4 czda |
| — jednozasadowy fosforan sodowy | $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ czda |
| — dwuzasadowy fosforan sodowy | $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}^*$ czda |
| — jednozasadowy fosforan amonowy | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ czda |
| — dwuzasadowy fosforan amonowy | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ czda |

Silignit RM, zawierający $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ w ilości 69,1%, produkcji krajowej. Fobos M-2, zawierający $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ w ilości 33,3% i $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ w ilości 12,8%, produkcji krajowej. Preparat F-8 (środek ochrony opracowany w SGGW) zawierający K_2HPO_4 w ilości 15%.

Nasycanie próbek drewna przeprowadzono metodą 10 minutowej kąpieli w 5% roztworach wodnych, wymienionych związków fosforu i środków. Ilość roztworów pochłoniętych przez próbki określono metodą wagową, z dokładnością do 0,001 g. Probki po nasyceniu sezonowano przez 14 dni, w warunkach laboratoryjnych.

Ekstrakcja. W celu dokonania wyboru sposobu ekstrakcji związków fosforu i środków z nasyczonego drewna, wykonano następujące próby:

1. Ekstrakcja wodą. Probki rozdrobnione do wymiarów około $1,5 \times 1,5$ mm (przekrój) $\times 15$ mm (długość) nasycano wodą destylowaną w warunkach obniżonego ciśnienia do 30 hPa i pozostawiano w wodzie (100 ml/1 próbkę) na okres 7 dni. Następnie przeprowadzono ilościowe oznaczenie fosforu w ekstrakcie.

2. Ekstrakcja wodą i 1 m NaOH. Ekstrakcję wykonano jak w pkt. 1. i dodatkowo wprowadzono do ekstraktu 0,5 ml 1 m NaOH.

3. Mineralizacja drewna utleniaczem — mieszaniną kwasów stężonych HNO_3 i HClO_4 , w stosunku 5 : 2. Rozdrobnione drewno zalewano utlenia-

* $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zgodny był z krzywą wzorcową KH_2PO_4 w postaci $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Wzór $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ przyjęto w przeprowadzonych badaniach.

czem, w ilości 7 ml/1 cm³ drewna (15 ml/1 próbkę) i pozostawiano do następnego dnia. Następnie utleniacz odparowano, a pozostałość rozpuszczono w wodzie, o objętości 100 ml.

Dla KH_2PO_4 uzyskano następujące wyniki ilości oznaczonego fosforu:

a) wagowo	5,086 mg	c) wagowo	4,597 mg
analitycznie	5,100 mg	analitycznie	4,400 mg
błąd	= +0,27%	błąd	= -4,29%
b) wagowo	5,200 mg		
analitycznie	5,650 mg		
błąd	= +8,65%		

W wykonanych badaniach ekstrakcję związków fosforu i środków z nasyconych próbek drewna przeprowadzono wodą destylowaną — jak w pkt. a). Aby zapobiec zainfekowaniu ekstraktu przez mikroorganizmy, do roztworu każdej próbki wprowadzono jedną kroplę czterochlorku węgla.

Metoda ilościowego oznaczania fosforu. Do ilościowego oznaczania fosforu zastosowano kolorymetryczną metodę kwasu molibdenowanadofosforowego [6]. Krzywą wzorcową wyznaczono dla KH_2PO_4 . Ilość fosforu w roztworach wodnych i ekstraktach badanych związków i środków ochrony odczytywano z krzywej wzorcowej KH_2PO_4 , na podstawie wartości absorpcji badanych roztworów. Różnice w ilości fosforu oznaczonego metodą wagową i metodą analityczną uznano za błąd metody kwasu molibdenowanadofosforowego. Wyniki pomiarów ilości fosforu badanych związków i środków w roztworach mianowanych i w ekstraktach wodnych przedstawiono w tabelach jako średnie arytmetyczne ilości oznaczonych związków chemicznych fosforu, ilości oznaczonych środków ochrony.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

METODA KWASU MOLIBDENOWANADOFOSFOROWEGO

Wprowadzenie molibdenianu do roztworu zawierającego jony ortofosforanowe i wanadowe powoduje powstanie heteropolikwasu molibdenowanadofosforowego o żółtopomarańczowym zabarwieniu. Reakcja barwna zależy od kwasowości roztworu. Optymalna kwasowość odpowiada 0,5 do 1,0 m HNO_3 . W środowisku, w którym stężenie HNO_3 wynosi 0,8 m lub więcej kwas krzemowy przy stosunku P:Si=1:1, nie przeszkadza oznaczaniu fosforu tą metodą. Tylko żelazo (III) w większych ilościach przeszkadza oznaczaniu fosforu.

Odczynniki: siedmiomolibdenian amonowy $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ czda, wanadan amonowy NH_4VO_3 czda, kwas azotowy stężony HNO_3 czda.

Roztwory. Roztwór wzorcowy P: 1 mg P/ml, rozpuszczono 0,439 g KH_2PO_4 .

Tabela 1

Wyniki pomiarów zawartości związków fosforu i środków ochrony drewna w mianowanych roztworach wodnych

Quantity of phosphates and preservatives in standard water solutions

Związek (środek) Chemical compound (preserv.)	Lp. Nr	Zawartość soli, mg Quantity of salt, mg		Wartość błęd Value of error		
		wagowo weighing	analitycznie analytical	mg	%	$\bar{x}\%$
KH_2PO_4	1	21,97	22,00	+0,03	+0,1	-0,1
	2	21,97	21,80	-0,17	-0,8	
	3	21,97	22,07	+0,10	+0,5	
K_2HPO_4	4	28,12	28,42	+0,30	+1,0	+0,6
	5	28,12	28,12	0,0	0,0	
	6	28,12	28,31	+0,19	+0,7	
NaH_2PO_4	7	22,28	22,46	+0,18	+0,8	+2,5
	8	22,28	22,90	+0,62	+2,8	
	9	22,28	23,15	+0,87	+3,9	
Na_2HPO_4	10	37,48	36,15	-1,33	-3,5	-4,3
	11	37,48	35,98	-1,50	-4,0	
	12	37,48	35,42	-2,06	-5,5	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	13	18,57	19,64	+1,07	+5,7	+3,8
	14	18,57	19,50	+0,93	+5,0	
	15	18,57	18,75	+0,18	+0,9	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	16	21,32	22,73	+1,41	+6,6	+7,1
	17	21,32	22,81	+1,49	+7,0	
	18	21,32	23,02	+1,70	+7,9	
Silignit RM	19	26,88	27,91	+1,03	+3,8	+3,0
	20	26,88	28,22	+1,34	+5,0	
	21	26,88	26,98	+0,10	+0,4	
Fobos M-2	22	41,80	43,87	+2,07	+4,9	+5,8
	23	41,80	44,73	+2,93	+7,0	
	24	41,80	44,12	+2,32	+5,5	
Preparat F-8	25	187,97	198,15	+10,18	+5,4	+3,6
	26	187,97	197,36	+9,39	+5,0	
	27	187,97	188,72	+0,75	+0,4	

wysuszonego w temperaturze 110°C , w wodzie i rozcieńczono w kolbie do 100 ml. Roztwór wanadanu amonowego: 0,25%, rozpuszczono 1,25 g NH_4VO_3 w 250 ml gorącej wody. Do ostudzonego roztworu dodano 10 ml stężonego HNO_3 i następnego dnia uzupełniono roztwór do objętości 500 ml. Roztwór molibdenianu amonowego: 5%, rozpuszczono 25 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w 250 ml wody o temperaturze 50°C . Następnego dnia rozcieńczono roztwór do objętości 500 ml. Roztwór kwasu azotowego: 1:1, rozcieńczono 250 ml HNO_3 stężonego wodą destylowaną do objętości 500 ml.

W celu wyznaczenia krzywej wzorcowej dla KH_2PO_4 przeprowadzono pomiary absorpcji roztworów o stężeniach 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400 i 500 μg P/50 ml. Zakres stężeń roztworów ustalono na podstawie pomiarów

Tabela 2

Wyniki pomiarów zawartości związków fosforu i środków ochrony w nasycionym drewnie
Quantity of phosphates and preservatives in extracts

Związek (środek) Chemical compound (preserv.)	Lp. Nr	Zawartość soli, mg Quantity of salt, mg		Wartość Błędu Value of error		
		wagowo weighing	analitycznie analytical	mg	%	$\bar{x}\%$
KH_2PO_4	1	22,65	23,26	+0,61	+2,7	+3,6
	2	32,15	32,26	+0,11	0,3	
	3	21,55	23,26	+1,71	+7,9	
K_2HPO_4	4	24,30	24,77	+0,44	+1,8	+4,5
	5	20,40	21,91	+1,51	+7,4	
	6	22,60	23,60	+1,00	+4,4	
NaH_2PO_4	7	24,45	24,92	+0,47	+1,9	+2,0
	8	27,50	28,92	+1,42	+5,1	
	9	20,40	20,24	-0,16	-0,8	
Na_2HPO_4	10	36,55	39,69	+3,14	+8,6	+7,6
	11	13,95	15,72	+1,77	+12,7	
	12	19,50	19,84	+0,34	+1,7	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	13	21,30	23,00	+1,70	+7,8	+5,4
	14	24,10	25,22	+1,12	+4,6	
	15	23,75	24,67	+0,92	+3,9	
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	16	18,50	20,44	+1,94	+10,3	+8,8
	17	16,25	17,46	+1,21	+7,4	
	18	13,70	14,91	+1,21	+8,8	
Silignit RM	19	20,80	22,01	+1,21	+5,8	+3,6
	20	14,75	15,30	+0,55	+3,7	
	21	23,55	23,89	+0,34	+1,4	
Fobos M-2	22	19,05	22,15	+2,10	+11,0	+8,5
	23	15,40	16,81	+1,41	+9,0	
	24	19,60	20,73	+1,13	+5,7	
Preparat F-8	25	24,60	24,43	-0,17	-0,7	+5,6
	26	20,15	21,43	+1,28	+6,3	
	27	23,55	26,19	+2,64	+11,2	

próbnych. Do kolbek o pojemności 50 ml wprowadzono kolejno: wodę destylowaną, roztwór wzorcowy, 5 ml HNO_3 (1 : 1), 5 ml 0,25% NH_4VO_3 , 5 ml 5% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i uzupełniano wodą roztwór w kolbie do objętości 50 ml, mieszając roztwór po dodaniu każdego odczynnika. Po upływie 30 minut mierzono absorpcję badanych roztworów na spektrofotometrze „Spekol”, przy długości fali $\lambda = 400$ nm. Odnośnikiem pomiarów był roztwór ślepej próby (odczynniki i woda).

Krzywa wzorcowa była linią prostą — spełniała prawo Beera, dla roztworów zawierających od 5 do 500 μg P/50 ml (od 0,1 do 10 μg P/ml). Przeprowadzono również pomiary ilościowe fosforu wszystkich badanych związków chemicznych i środków ochrony w zakresie stężeń jak dla krzywej wzor-

cowej KH_2PO_4 . Uzyskane wyniki pokrywały się w zasadzie z wynikami dla KH_2PO_4 . Odchylenia od wyników krzywej wzorcowej wahały się: w zakresie stężeń 5 do 25 $\mu\text{g P/50 ml}$ od 11,1 do 50%, w zakresie stężeń od 50 do 500 $\mu\text{g P/50 ml}$ od -3,7 do +9,2%.

POMIAR IŁOŚCI ZWIĄZKÓW FOSFORU I ŚRODKÓW OCHRONY

Pomiary ilościowe związków fosforu i środków ochrony w roztworach wodnych i w ekstraktach z nasyconego nimi drewna wykonano zgodnie z opisem dla krzywej wzorcowej. Ilość pobieranych mianowanych wodnych roztworów lub ekstraktów dobierano tak, aby wartość absorpcji badanych roztworów wahała się w granicach od 0,2 do 0,6.

Pomiary w roztworach. Wyniki pomiarów analitycznych w roztworach mianowanych przedstawiono w tabeli 1. Otrzymane wyniki ilości zawartych związków fosforu i środków ochrony w roztworach wodnych były zbliżone do ilości oznaczonych wagowo. Średnia wartość błędu wahała się w granicach od -4,3 do 7,1%. Najmniejszy błąd miał miejsce przy oznaczaniu KH_2PO_4 (0,1%), największy przy oznaczaniu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (7,1%).

Nawet w pojedynczych oznaczeniach błąd nie przekroczył 10%.

Pomiary w ekstraktach. Wyniki pomiarów wagowych i pomiarów analitycznych związków fosforu i środków ochrony pochłoniętych przez drewno przedstawiono w tabeli 2.

Podobnie jak przy pomiarach w roztworach mianowanych, są one również zbliżone do pomiarów wagowych. Błąd w pojedynczych oznaczeniach wahał się w granicach od -0,8 do +12,7% w stosunku do pomiarów wagowych, jednak średni błąd dla przeprowadzonych oznaczeń był mniejszy i osiągnął wartość od +2,0 do +8,8%.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zastosowana w badaniach kolorymetryczna metoda kwasu molibdeno-wanadofosforowego do ilościowego oznaczania fosforu w związkach chemicznych tego pierwiastka jak i w środkach ogniochronnych okazała się w pełni przydatna do tego celu. Uzyskane wyniki oznaczania ilości fosforu w mianowanych roztworach wodnych i w ekstraktach z nasyconego drewna obarczone były błędem od -4,3 do 8,8%. Wartość tego błędu mieści się w granicach praktycznej dokładności metod kolorymetrycznych [5]. Jednocześnie metoda ta umożliwia uzyskiwanie powtarzalnych wyników i jest prosta w wykonaniu. Roztwory barwne zachowują trwałość przez długi okres czasu, co stanowi ułatwienie przy praktycznym wykorzystywaniu tej metody.

LITERATURA

1. Bożewolnow E. A.: Analiza fluorymetryczna substancji nieorganicznych. WNT, W-wa, 1968.
2. Comité P-5. Methods for chemical analysis of preservatives. AWP, 1954, 50.
3. Lämke A.: Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung phosphorhaltiger Kontaktinsektizide in öligen Holzschutzmitteln. Holzforschung, 1967, 21.
4. Lipiec T., Szmal Z.: Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. PZWL, W-wa, 1972.
5. Marczenko Z.: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków. WNT, W-wa, 1968.
6. Marczenko Z.: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków. PWN, W-wa, 1979.
7. Metz L.: Przeciwoogniowe zabezpieczanie drewna. PWT, W-wa, 1953.
8. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. PWN, W-wa, 1963.
9. Silbernel H.: Zur chemischen Analyse salzartiger Holzschutzmittel. 1 Mitt. Qualitative Analyse. Holzforschung und Holzwertung, 1971, 23, 1.
10. Urbanik E.: Badania nad rozmieszczeniem niektórych soli ognioochronnych w impregnowanym drewnie sosny. Zeszyty Naukowe SGGW, Leśnictwo, 1970, 14.
11. Wytwer T.: Mechanizm wnikania nieorganicznych związków grzybobójczych do bielu drewna sosnowego. Rozprawy Naukowe, 47, Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej, W-wa, 1975.

Тадеш Витвер

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФОСФОРА
В ДРЕВЕСИНЕ, ИМПРЕГНИРОВАННОЙ ОГНЕЗАЩИТНЫМИ
СРЕДСТВАМИ

Резюме

Работа содержит результаты исследований количественного определения 6 химических соединений фосфора и 3 защитных средств. Для количественных определений применялись весовой и колориметрический методы молибденово-ванадиево-фосфорной кислоты. Определение количества химических соединений и защитных средств проводилось в титрованных растворах и в экстрактах их насыщенной ими древесины. Полученные результаты количественных аналитических определений были сближены с результатами весового определения.

Tadeusz Wytwer

DETERMINATION OF PHOSPHATES IN TREATED WOOD WITH SOME FIRE-
RETARDANTS SALTS

Summary

It was discussed in this work results of quantity determinations of six phosphates and three preservatives. The amount of phosphates and preservatives was made by weighing and color absorption spectroscopy methods, in water standard solutions and in extracts of wood. Results of the analytical determinations were closed to the weighing method.