
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 26
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok IX

Warszawa–Opole 2016

JOANNA POLUSZYŃSKA*
EWELINA ŚLĘZAK**
IRENA SŁAWIŃSKA***

Oznaczanie fosforu w osadach ściekowych – porównanie metod

Słowa kluczowe: fosfor, osady ściekowe, spektrofotometria, spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS).

W pracy przedstawiono porównanie dwóch metod oznaczania fosforu w osadach ściekowych: referencyjną metodę spektrofotometryczną oraz selektywną metodę spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Wykonano badania materiału certyfikowanego, próbek komunalnych osadów ściekowych oraz popiołów z osadów ściekowych. Ze względu na wysoką czułość i precyzję metody ICP-MS, zoptymalizowano procedurę przygotowania próbek w celu wyeliminowania możliwości interferencji, a tym samym zafałszowania wyniku. Uzyskane wyniki wykazały, że metoda ICP-MS może być alternatywną dla metod referencyjnych oznaczania fosforu w osadach ściekowych, szczególnie przy niskich zawartościach fosforu. Może mieć również zastosowanie jako metoda dodatkowa w celu kontroli poprawności określania stężenia fosforu w osadach ściekowych metodami referencyjnymi.

1. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się coraz większe zainteresowanie odzyskiem surowców z odpadów różnego pochodzenia. Szczególną uwagę zwraca się między innymi na możliwość odzysku fosforu z osadów ściekowych [1]. Fosfor jest cennym składnikiem odżywczym roślin i wbudowuje się we wszystkie struktury komórkowe organizmów żywych. Bierze udział w wielu procesach wpływających na wzrost, rozwój i produktywność roślin: tworzenie jądra komórkowego

* Dr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, j.poluszynska@icimb.pl

** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, e.slezak@icimb.pl

*** Mgr Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, i.slawinska@icimb.pl

i namnażania komórek, syntezę lipidów i białek specyficznych, dziedziczenia, oddychania i fotosyntezy [2–6]. Odzysk fosforu polega na jego wyizolowaniu z odpadu. W procesie odzysku ogromną wagę odgrywa zastosowana metoda odzysku, uzależniona od zawartości fosforu w osadzie, od formy osadu (osad odwodniony, wysuszony lub popiół z osadów) oraz od zawartości niektórych metali, które w procesie odzysku mogą przeszkadzać [2]. W przypadku niskich stężeń fosforu w osadach ściekowych odzysk tego pierwiastka może okazać się nieefektywny. Dla stężeń ok. 1–3% fosforu w przeliczeniu na suchą masę osadu ściekowego jego odzyskiwanie może okazać się nieopłacalne. Stąd tak ważne jest dokładne określenie stężeń tego pierwiastka w materiale, który następnie ma zostać poddany procesowi odzysku. Jak wykazały badania prowadzone w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w 2014 i 2015 r. oraz dane literaturowe, stężenia fosforu w komunalnych osadach ściekowych mogą się znacznie różnić [2–3, 6–13].

W przypadku gdy stężenia fosforu w osadzie ściekowym będą zbyt niskie lepszym sposobem jego wykorzystania może okazać się bezpośrednie wykorzystanie osadu ściekowego, po wcześniejszym przetworzeniu, w celu wyeliminowania możliwości skażenia gleby patogenami i bakteriami chorobotwórczymi [14]. Należy również pamiętać o tym, iż wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych na cele przyrodnicze ograniczone jest ze względu na zawartość metali ciężkich, takich jak: kadm, miedź, nikiel, ołów, cynk, rtęć, chrom [15].

Prawidłowe określenie zawartości fosforu w próbkach środowiskowych jest niezwykle ważne dla nauki i praktyki rolniczej. Fosfor może być oznaczany przy pomocy metod kolorymetrycznych, spektrofotometrycznych, spektrometrycznych oraz metodą chromatografii jonowej. W każdym przypadku próbkę stałą należy wcześniej zmineralizować, a powstałe podczas mineralizacji jony oznacza się w fazie ciekłej.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. [15] w celu oznaczenia fosforu w komunalnych osadach ściekowych należy zastosować metody referencyjne, do których należą: mineralizacja do fosforu (V) oraz oznaczenie przy pomocy metody spektrofotometrycznej lub atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).

2. Materiał i metody badań

Do badań wykorzystano komunalne osady ściekowe oraz popioły powstałe ze spalania komunalnych osadów ściekowych. Osady ściekowe pochodziły z miejskich oczyszczalni ścieków komunalnych.

Próbki komunalnych osadów ściekowych, wysuszone do stałej masy w temperaturze 105°C, rozdrobniono w młynie kulowym z kulami cyrkonowymi i przesiano przez sito 0,7 mm, a następnie ok. 0,2 g próbki poddano mineralizacji

mikrofalowej wodą królewską ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 - 3:1$) zgodnie z PN-EN 13346:2002 – Charakterystyka osadów ściekowych – Oznaczanie pierwiastków śladowych i fosforu – Metody ekstrakcji wodą królewską. Mineralizację przeprowadzono w mineralizatorze Microwave Pro firmy Anton Paar [16].

Fosfor oznaczono przy pomocy dwóch technik analitycznych: referencyjną metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem spektrofotometru Helios Delta oraz niereferencyjną metodą spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) przy pomocy spektrometru firmy Agilent serii 7700x. Metoda ICP-MS jest wysoce czułą i wykorzystywana jest głównie do oznaczania pierwiastków śladowych. Fosfor jest pierwiastkiem występującym w wysokich stężeniach, dlatego też metoda ta nie jest wymieniana jako referencyjna przy jego oznaczaniu.

Przy oznaczaniu spektrofotometrycznym zastosowano normę PN-EN ISO 6878:2006 – Jakość wody – Oznaczanie fosforu – Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu [17]. W próbkach bez rozcieńczenia można oznaczać stężenie fosforu w zakresie od $0,005 \text{ mg/dm}^3$ do $0,8 \text{ mg/l}$, a metodą ekstrakcyjną można oznaczać mniejsze stężenie (do $0,0005 \text{ mg/l}$).

Przy oznaczaniu metodą ICP-MS zastosowano normę PN-EN ISO 17294-2:2006 – Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2 – Oznaczanie 62 pierwiastków [18].

Dla kontroli jakości, w celu wyznaczenia poprawności metody oznaczania fosforu w osadach ściekowych, wykorzystano analizę certyfikowanego materiału odniesienia CRM.

3. Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono wyniki uzyskane z analizy certyfikowanego materiału odniesienia CRM BCR-146R.

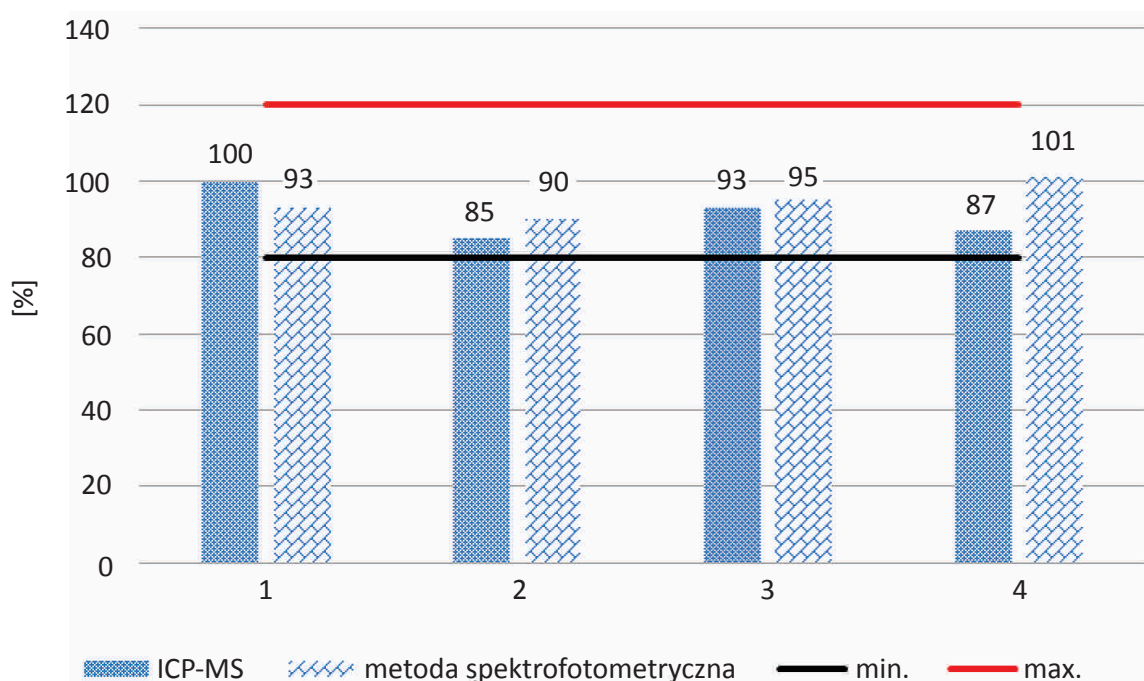
T a b e l a 1

Analiza certyfikowanego materiału odniesienia CRM BCR-146R

| Metoda badań | Analiza 1 | Analiza 2 | Analiza 3 | Analiza 4 |
|-------------------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | mg/kg P_2O_5 | | | |
| Metoda spektrofotometryczna | 71 245 | 69 150 | 72 875 | 77 365 |
| Metoda ICP-MS | 76 745 | 65 367 | 70 829 | 66 807 |
| Wartość certyfikowana [mg/kg] | 76 500 | | | |

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Na rycinie 1 przedstawiono odzysk fosforu z certyfikowanego materiału odniesienia dwoma metodami.



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Odzysk fosforu z osadu ściekowego na podstawie analizy CRM [w %]

Odzysk fosforu dla metody ICP-MS mieścił się w granicach od 85 do 100%. Odzysk dopuszczalny w analizie tą metodą wynosi 80–120%. Odzysk fosforu dla metody spektrofotometrycznej mieścił się w granicach od 90 do 101%. Odzysk dopuszczalny w analizie tą metodą wynosi 90–110%.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań próbek osadów ściekowych i popiołów z osadów ściekowych dla dwóch metod – spektrofotometrycznej oraz ICP-MS.

Tabela 2

Zawartość fosforu ogólnego w próbkach osadów ściekowych oraz popiołów z osadów ściekowych [w %]

| Nr próbki | Rodzaj próbki | Metoda spektrofotometryczna | | | ICP-MS | | |
|-----------|---------------------------|---|------|---------|--------|-------|---------|
| | | % P w przeliczeniu na suchą masę osadu ściekowego | | | | | |
| | | 1 | 2 | średnia | 1 | 2 | średnia |
| 2084 | osad ściekowy | 3,18 | 3,17 | 3,18 | 3,21 | 3,34 | 3,28 |
| 2085 | | 3,16 | 3,18 | 3,17 | 2,92 | 3,04 | 2,98 |
| 2156 | | 2,89 | 2,97 | 2,93 | 2,72 | 2,77 | 2,75 |
| 1273 | | 0,58 | 0,59 | 0,59 | 0,55 | 0,50 | 0,53 |
| 1029 | popiół z osadu ściekowego | 7,19 | 7,09 | 7,14 | 7,56 | 7,38 | 7,47 |
| 2163 | | 5,94 | 5,10 | 5,52 | 6,02 | 5,74 | 5,98 |
| 3409 | | 9,87 | 9,89 | 9,88 | 10,94 | 11,22 | 11,08 |

Źródło: Opracowanie własne.

Wyniki badań zawartości fosforu ogólnego wskazują na niską jego zawartość w próbkach osadów ściekowych (od 0,50 do 3,34%). W trzech próbkach osadów zawartość fosforu wynosiła ok. 3,0%, natomiast w jednej jego zawartość była bardzo niska – ok. 0,5%. Znacznie wyższe zawartości fosforu stwierdzono w próbkach popiołów z osadów ściekowych. Zawartość fosforu wynosiła od 5,10 do 11,22%. Oznaczone zawartości fosforu potwierdzają wyniki uzyskiwane we wcześniejszych badaniach oraz w pracach innych autorów [2–3, 6–13]. Zawartość fosforu w badaniach innych autorów mieściła się w przedziale od 2,62 [13] do 7,6% [9]. Udział fosforu w popiołach był zdecydowanie wyższy z uwagi na koncentrację tego pierwiastka i wynosił u innych autorów od 5,86 [8] do 13,4% [7].

Uzyskane wyniki wskazują na pewne różnice w zawartościach fosforu oznaczonych dwoma różnymi technikami analitycznymi. Dla próbek 2084, 1029, 2163 i 3409 uzyskano wyniki wyższe dla metody ICP-MS, natomiast dla próbek 2085, 2156 i 1273 wyższe wartości uzyskano dla metody spektrofotometrycznej. Obliczone błędy względne z tych wyników badań mieściły się w przedziale 3–11%. Dopuszczalny błąd względny dla obu metod to 15%. Uzyskane wyniki spełniły zatem założone kryterium akceptowalności.

4. Podsumowanie

Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że można uzyskać porównywalne wartości stężeń fosforu ogólnego w osadach ściekowych, stosując w badaniach dwie różne techniki analityczne – metodę spektrofotometryczną oraz ICP-MS. Nieco wyższe zawartości fosforu uzyskano dla tych samych badanych próbek z zastosowaniem metody ICP-MS przy wyższych stężeniach fosforu, a przy niższych stężeniach fosforu w próbkach metoda ta dawała niższe wartości w porównaniu ze spektrofotometryczną. Metoda ICP-MS jest metodą bardziej czułą, stosowaną przy oznaczaniu śladowych zawartości pierwiastków, stąd jest bardziej precyzyjna dla niższych stężeń. Wyznaczona doświadczalnie granica oznaczalności dla metody ICP-MS wynosi 0,000025%, natomiast dla metody spektrofotometrycznej jest znacznie wyższa i wynosi 0,01%.

Przeprowadzone badania potwierdzają, że metoda ICP-MS może być wykorzystana do badań zawartości fosforu w osadach ściekowych jako alternatywa dla metody spektrofotometrycznej wpisanej w Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych [15] obok ICP-OES jako metoda referencyjna*.

* Praca została sfinansowana ze środków na działalność statutową Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

Literatura

- [1] Consultative Communication on the Sustainable Use of Phosphorus, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, (Text with EEA relevance) Brussels, 8.7.2013 COM(2013) 517 final, <http://ec.europa.eu/environment/consultations/pdf/phosphorus/EN.pdf> (15.07.2015).
- [2] Poluszńska J., Ślęzak E., *Możliwości odzysku fosforu z osadów ściekowych*, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2015, nr 20, s. 44–55.
- [3] Acelas N.Y., López D.P., Brilman D.W.F. (Wim), Kersten S.R.A., Kootstra M.J., *Supercritical water gasification of sewage sludge: gas production and phosphorus recovery*, „Bioresource Technology” 2014, Vol. 174, s. 167–175.
- [4] Blocher Ch., Niewersch C., Melin T., *Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration*, „Water Research” 2012, Vol. 46, Issue 6, s. 2009–2019.
- [5] Li R., Yin J., Wang W., Li Y., Zhang Z., *Transformation of phosphorus during drying and roasting of sewage sludge*, „Waste Management” 2014, Vol. 34, Issue 7, s. 1211–1216.
- [6] Xu H., He P., Gu W., Wang G., Shao L., *Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash*, „Journal of Environmental Sciences” 2012, Vol. 24, Issue 8, s. 1533–1538.
- [7] Guedes P., Couto N., Ottosen L.M., Ribeiro A.B., *Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process*, „Waste Management” 2014, Vol. 34, Issue 5, s. 886–892.
- [8] Pettersson A., Amand L.-E., Steenari B.-M., *Leaching of ashes from co-combustion of sewage sludge and wood. P. 1: Recovery of phosphorus*, „Biomass and Bioenergy” 2008, Vol. 32, s. 224–235.
- [9] Atienzae-Martinez M., Arauzo G., Gea J., Kersten S.R.A., Maarten A.K.J., *Phosphorus recovery from sewage sludge char ash*, „Biomass and Bioenergy” 2014, Vol. 65, s. 42–50.
- [10] Biswas B.K., Inoue K., Harada H., Ohto K., Kawakita H., *Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel*, „Journal of Environmental Sciences” 2009, Vol. 21, Issue 12, s. 1753–1760.
- [11] Güney K., Weidener A., Krampe J., *Phosphorus recovery from digested sewage sludge as MAP by the help of metal ion separation*, „Water Research” 2008, Vol. 42, Issue 18, s. 4692–4698.
- [12] Petzet S., Peplinski B., Cornel P., *On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both*, „Water Research” 2012, Vol. 46, Issue 12, s. 3769–3780.
- [13] Shi W., Feng C., Huang W., Lei Z., Zhang Z., *Study on interaction between phosphorus and cadmium in sewage sludge during hydrothermal treatment by adding hydroxyapatite*, „Bioresource Technology” 2014, Vol. 159, s. 176–181.

- [14] P o l u s z y Ń s k a J., *Możliwości zanieczyszczenia gleb wielopierścieniowymi węglowodora-
mi aromatycznymi (WWA) w wyniku zastosowania doglebowego komunalnych osadów ściekowych*,
„Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2014, nr 16, s. 66–77.
- [15] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów
ściekowych, Dz.U. z 2015 r. poz. 257.
- [16] PN-EN 13346:2002 – Charakterystyka osadów ściekowych – Oznaczanie pierwiastków śla-
dowych i fosforu – Metody ekstrakcji wodą królewską.
- [17] PN-EN ISO 6878:2006 – Jakość wody – Oznaczanie fosforu – Metoda spektrometryczna
z molibdenianem amonu.
- [18] PN-EN ISO 17294-2:2006 – Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbu-
dzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2 – Oznaczanie 62 pierwiastków.

JOANNA POLUSZYŃSKA
EWELINA ŚLĘZAK
IRENA SŁAWIŃSKA

DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN SEWAGE SLUDGE
– METHODS COMPARISON

Keywords: phosphorus, sewage sludge, spectrophotometry, inductively
coupled plasma with mass spectrometry (ICP-MS).

The paper presents a comparison of two methods for the determination of phosphorus in sewage sludge: a referenced spectrophotometric method and a selective method of inductively coupled plasma with mass spectrometry (ICP-MS). Tests of certified material, samples of municipal sewage sludge and ash from sewage sludge were made. However, due to the high sensitivity, it requires larger samples dilutions and a special mineralized samples filter. The results showed that the ICP-MS method can be an alternative for the referenced methods for determination of phosphorus in sewage sludge, especially at low levels of phosphorous. It can be also used as an additional method to control the accuracy of determining the concentration of phosphorus in the sewage sludge by referenced methods.