

Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Agnieszka KASPRZYSZAK<sup>1</sup>, Józef HOFFMANN<sup>1</sup>  
i Jakub SKUT<sup>1</sup>

## OZNACZANIE OŁOWIU W PREPARATACH NAWOZOWYCH TYPU PAPR METODĄ WOLTAMPEROMETRII PULSOWEJ RÓŻNICOWEJ

### LEAD DETERMINATION IN FERTILIZERS PREPARATIONS TYPE PAPR BY DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMPEROMETRY METHOD

**Abstrakt:** Użycie nawozów fosforowych na świecie w ostatnich latach ulega ciąglemu zmniejszaniu. Powodem jest wzrost cen jednostkowych składników odżywczych, co skutkuje automatycznym wzrostem cen nawozów fosforowych. Jak wiadomo, fosfor w nawozie przyczynia się nie tylko do wzrostu, ale także do stabilizacji produkcji roślinnej. Dlatego też względy ekonomiczne wymusiły konieczność poszukiwania tańszych rozwiązań dla nawożenia roślin. Nawozy zawierające częściowo rozłożony fosfor, czyli nawozy typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*), wykazują długotrwałe działanie dzięki zawartości fosforu o różnym stopniu rozpuszczalności. Dlatego mogą być one alternatywą dla dotychczasowych źródeł fosforu, takich jak superfosfat. Ważna jest optymalizacja składu nawozów typu PAPR. Zawartość makro- i mikroelementów, takich jak cynk, mangan, miedź, żelazo, determinuje przydatność określonego preparatu do celów nawozowych. Znajomość poziomu stężeń metali ciężkich w danym nawozie może się okazać kluczowa, jeśli chodzi o ekologiczne i zdrowotne aspekty wykorzystywania nawozów fosforowych częściowo rozłożonych. W laboratorium wytwarzano produkty typu PAPR, roztwarzając fosfority z niestechiometryczną ilością kwasu siarkowego. Następnie przeprowadzano mineralizację odpowiednich odważek uzyskanych nawozów w celu oznaczenia stężenia ołowiu. Zawartość ołowiu w nawozach typu PAPR badano za pomocą urządzenia Autolab metodą woltamperometrii pulsowej różnicowej.

**Słowa kluczowe:** fosfority częściowo rozłożone, metale ciężkie, ołów, woltamperometria

Zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi jest obecnie dużym problemem państw uprzemysłowionych [1]. Wysoka koncentracja metali ciężkich w glebach może powodować nie tylko ryzyko dla ekosystemów, ale także dla ludzi. Jak wiadomo, gleby uprawne oraz stosowane nawozy mineralne zawierają pewne ilości metali ciężkich, takich jak kadm, miedź, ołów czy rtęć, pochodzące głównie ze źródeł antropogennych. Zważając na negatywny wpływ tych związków na zdrowie człowieka, zaleca się ograniczanie ich zawartości w stosowanych preparatach nawozowych poprzez odpowiednie monitorowanie poziomu stężeń występujących zarówno w surowcach mineralnych, jak i wyprodukowanych nawozach [1, 2].

Ołów jest jednym z lepiej poznanych metali ciężkich stanowiących duże zagrożenie dla zdrowia człowieka [3]. Średnia naturalna zawartość ołowiu dla gleb Polski wynosi 18 ppm, a przyjmuje się, iż dla większości gleb naturalna zawartość tego metalu nie powinna przekraczać 20 ppm [4]. Ze względu na słabą migrację ołowiu naturalne jego rozmieszczenie w profilu glebowym odzwierciedla zawartość w skałach macierzystych. Jednak występowanie ołowiu w powierzchniowych warstwach gleb związane jest w dużym stopniu z wpływem czynników antropogennych i jest z reguły zawyżone w stosunku do

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wroclawska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 29 94, fax 71 328 29 40, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

naturalnej jego zawartości. Na ogół ołów jest mało mobilny w warunkach glebowych. Metal ten rzadko występuje w postaci kationu  $Pb^{2+}$ , tworzy natomiast jony kompleksowe, jak np.  $Pb(OH)^+$  i  $Pb(OH)_4^{2-}$ , które w znacznym stopniu regulują procesy sorpcji i desorpcji. W glebach kwaśnych dominują formy ołowiu w związkach organicznych, które mogą zarówno zwiększać, jak i zmniejszać jego migrację. Ruchliwe formy ołowiu w glebach kwaśnych występują głównie jako kationy  $Pb^{2+}$  i  $PbHCO_3^+$  oraz kompleksy organiczne. W glebach alkalicznych natomiast dominują:  $Pb(OH)^+$  oraz  $Pb(CO_3)_2^{2-}$ .

Ołów jest silnie wiązany przez większość komponentów glebowych: minerały ilaste, wodorotlenki Fe i Al oraz substancję organiczną. Wytrącanie ołowiu w postaci węglanów i fosforanów jest istotnym procesem decydującym o jego unieruchomieniu w glebach przy  $pH > 6,5$ . Jednakże jest on szczególnie koncentrowany w minerałach fosforanowych, w których może nagromadzić się aż do zawartości około 30% mas. PbO. Zawartość ołowiu w fosforytach używanych do produkcji nawozów fosforowych determinuje jego stężenia w wyprodukowanych materiałach nawozowych. Dlatego ważny jest nie tylko aspekt ekonomiczny dla stosowanych różnych rozwiązań w produkcji nawozów fosforowych, ale także gwarancja, iż otrzymany nawóz niesie jak najmniejsze potencjalne zagrożenie zarówno dla ekosystemów, jak i dla zdrowia człowieka.

Obiecującą alternatywą dla dotychczasowych źródeł fosforu, takich jak nawozy superfosfatowe, stały się w ostatnich latach nawozy typu PAPR (*partially acidulated phosphate rock*). Powstają one poprzez częściowy rozkład fosforytu w wyniku użycia mniejszej niż stechiometryczna ilości kwasu  $H_2SO_4$  lub  $H_3PO_4$ . Stosowanie tego typu nawozów jest ekonomicznie bardziej opłacalne, a dodatkowo fosfor pochodzący z nawozów typu PAPR pozostaje dłużej w formie fosforanu dwuwapniowego, który jest lepiej przyswajalny przez rośliny [5].

Zachowanie się ołowiu w glebach oraz kontrola jego zawartości w stosowanych nawozach jest przedmiotem wielu badań, których podstawowym celem jest określenie jego przyswajalności, migracji do wód gruntowych, toksyczności dla organizmów glebowych oraz stopnia włączania do łańcucha żywieniowego [4].

### Materiały i metody

W pracy oznaczano zawartość ołowiu w preparatach nawozowych typu PAPR, wykorzystując metodę woltamperometrii pulsowej różnicowej zgodnie z Polską Normą PN-92/C-87070/05. Metoda polegała na przeprowadzeniu związków ołowiu znajdujących się w badanej próbce nawozu do roztworu za pomocą kwasu nadchlorowego, a następnie uzyskaniu piku metalu metodą woltamperometryczną [6, 7].

Do produkcji nawozu typu PAPR stosowano odważkę 50 g fosforytu ZIN, który roztwarzano z niestechiometryczną ilością kwasu siarkowego, uzyskując produkty o różnym stopniu normy stechiometrycznej:  $\eta_{PAPR} = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$  i  $0,5$ . Preparaty nawozowe wytwarzano w reaktorze laboratoryjnym Atlas Syrris, umożliwiającym kontrolę temperatury i czasu procesu, pH oraz szybkości mieszania. Po zakończeniu reakcji uzyskany preparat nawozowy suszono w temperaturze pokojowej przez ok. 24 h przed przeprowadzeniem próbki do roztworu. W celu przygotowania próbek nawozów fosforowych odważano około 3 g badanego nawozu, dodawano  $10\text{ cm}^3$  kwasu

nadchlorowego, a następnie zawartość zlewki ogrzewano do wrzenia do wyraźnego rozjaśnienia roztworu. Następnie dodawano 5 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, ponownie ogrzewano do wrzenia, a po ochłodzeniu zawartość zlewki przenoszono ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą destylowaną. Tak przygotowany roztwór mieszano i ponownie sączono i z przesączu pobierano próbki do dalszej analizy. Oznaczenie zawartości ołowiu wykonywano w kolbach pomiarowych pojemności 50 cm<sup>3</sup>, do których wprowadzano 25 cm<sup>3</sup> elektrolitu podstawowego (chlorek sodu i podfosforyn sodowy), 1 cm<sup>3</sup> 0,1% roztworu żelatyny w celu minimalizacji szumów, 4, 6, 8 lub 10 cm<sup>3</sup> przygotowanego roztworu próbki. Stężenia ołowiu w badanych próbkach nawozowych oznaczano w elektrochemicznym urządzeniu Metrohm Autolab. Piki ołowiu rejestrowano w zakresie potencjałów od -0,2 do -0,7 V, otrzymując najbardziej wyraźne piki ołowiu przy wartości półfali około -0,38 V [8].

## Wyniki

W tabeli 1 podano otrzymane uśrednione stężenia ołowiu dla zmieniającego się stopnia normy stechiometrycznej PAPR, obliczone zgodnie ze wzorem zamieszczonym w PN-92/C-87070/05.

Średnia zawartość ołowiu dla fosforowych preparatów nawozowych o zmiennym stopniu normy stechiometrycznej

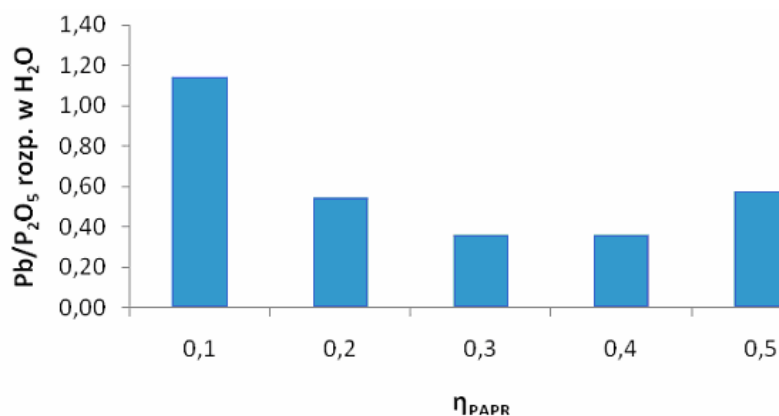
Tabela 1

The average content of Pb in phosphate fertilizer formulations differing in degrees of stoichiometric norm

Nr próbki	Stopień normy stechiometrycznej PAPR $\eta_{\text{PAPR}}$	Stężenie ołowiu [ $\mu\text{g/g}$ ]
1	0,1	0,364
2	0,2	0,368
3	0,3	0,375
4	0,4	0,487
5	0,5	0,948
6	Fosforyt ZIN	1,00375

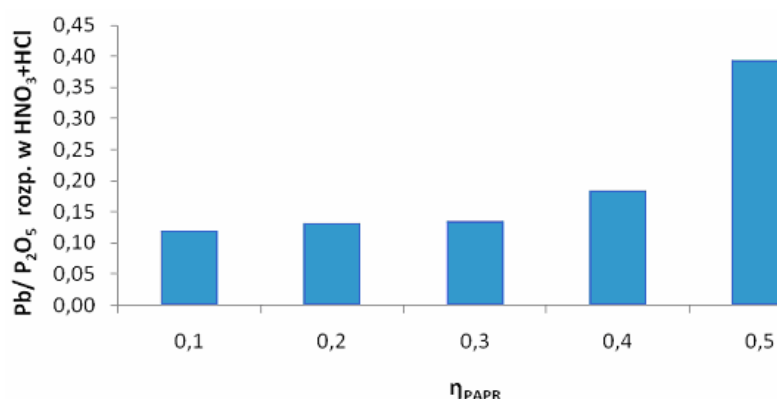
Wraz ze wzrastającym stopniem normy stechiometrycznej  $\eta_{\text{PAPR}}$  obserwuje się wzrastające stężenie ołowiu w badanych próbkach nawozowych. Dodatkowo wykonano oznaczenie zawartości ołowiu w surowcu fosforowym i uśredniono uzyskane poziomy stężenia metalu ciężkiego. Zawartość ołowiu w fosforycie ZIN jest najwyższa w porównaniu z wyprodukowanymi preparatami nawozowymi typu PAPR.

Zawartość ołowiu w otrzymanych preparatach nawozowych typu PAPR porównano z zawartością P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w tych nawozach. Współczynnik Pb/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> uzyskano poprzez podzielenie wartości stężenia ołowiu (tab. 1) przez zawartość fosforu rozpuszczalnego w wodzie lub fosforu całkowitego w otrzymanych nawozach typu PAPR. Fosfor rozpuszczalny w wodzie oznaczano metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem odczynnika wanadomolibdenianowego w fazie wodnej, natomiast tzw. fosfor całkowity oznaczano poprzez wstępną mineralizację preparatów nawozowych mieszaniną kwasów azotowego i solnego w stosunku objętościowym 3:1, a następnie spektrofotometrycznie [9, 10]. Uzyskane współczynniki odniesiono do zmieniającej się normy stechiometrycznej PAPR.



Rys. 1. Porównanie współczynnika zawartości ołowiu do zawartości fosforu rozpuszczalnego w wodzie zgodnie ze zmieniającym się stopniem normy stechiometrycznej PAPR

Fig. 1. Comparison of the ratio of lead to water-soluble phosphorus content in accordance with the various standards of the degree of PAPR stoichiometric norm



Rys. 2. Porównanie współczynnika zawartości ołowiu do zawartości fosforu rozpuszczalnego w mieszaninie kwasów mineralnych HNO<sub>3</sub> + HCl (3:1 v/v) zgodnie ze zmieniającym się stopniem normy stechiometrycznej PAPR

Fig. 2. Comparison of the ratio of lead to phosphorus soluble in mineral acids HNO<sub>3</sub> + HCl (3:1 v/v) content in accordance with the various standards of the degree of PAPR stoichiometric norm

Na podstawie analizy wartości współczynnika zawartości ołowiu do zawartości fosforu rozpuszczalnego w mieszaninie kwasów mineralnych (rys. 2) widać, iż wraz ze wzrastającym stopniem normy stechiometrycznej  $\eta_{\text{PAPR}}$  rośnie ilość ołowiu zawartego w preparatach nawozowych typu PAPR. Ołów pochodzi w tym przypadku w głównej mierze z surowca fosforowego, jakim jest fosforyt ZIN; w niewielkim stopniu można również obserwować kontaminację próbek używanymi odczynnikami, jednak są to śladowe ilości ołowiu wprowadzane wraz z odczynnikiem. Dla zależności współczynnika zawartości ołowiu do zawartości fosforu rozpuszczalnego w wodzie obserwuje się

odwrotną tendencję niż w przypadku fosforanów całkowitych. Wiąże się to z faktem, iż wraz ze wzrostem stopnia normy stechiometrycznej PAPR rośnie zawartość fosforu rozpuszczalnego w wodzie, czyli związków fosforu przyswajalnych dla roślin i organizmów żywych, maleje natomiast zawartość fosforanów całkowitych.

### Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań wynika, że najwyższa zawartość ołowiu występuje w fosforycie ZIN pochodzącym z Izraela, co jest spowodowane właściwościami minerałów fosforanowych do sorbowania tego metalu ciężkiego. Jednakże należy pamiętać, iż fosforyt ZIN wykazuje bardzo małą zawartość ołowiu w porównaniu do fosforytów pochodzących z innych regionów świata, np. fosforyt z Pakistanu o średniej zawartości ołowiu 89  $\mu\text{g/g}$  lub fosforyt ze złóż zlokalizowanych w Afryce Południowej - 35  $\mu\text{g/g}$  [11]. Dzięki częściowemu rozłożeniu surowca fosforowego poprzez użycie mniejszej niż stechiometryczna ilości kwasu siarkowego uzyskano preparaty nawozowe typu PAPR o mniejszej zawartości ołowiu niż surowiec fosforowy. Użycie do analizy kwasu siarkowego spowodowało przekształcenie organicznych związków ołowiu w trudno przyswajalne formy siarczanowe. Dodatkowo analiza polarograficzna wykazała, iż wraz ze wzrastającym stopniem normy stechiometrycznej nieznacznie wzrasta zawartość ołowiu w badanych próbkach w odniesieniu do ilości fosforanów całkowitych. Najkorzystniejsze ze względu na ograniczoną zawartość toksycznego metalu ciężkiego, jakim jest ołów, jest stosowanie jak najniższych norm stechiometrycznych  $\eta_{\text{PAPR}}$  oraz używanie surowca fosforowego o jak najmniejszej zawartości tego metalu ciężkiego. Zawartość ołowiu w wytworzonych nawozach typu PAPR jest na tak niskim poziomie, iż przy stosowaniu ich w celach nawozowych w klimacie umiarkowanym, np. dla kukurydzy, która wykazuje największą reakcję na nawożenie fosforem, zawartość ołowiu na 1 ha upraw wynosiłaby zaledwie 9,61 mg Pb (przy zastosowaniu  $\eta_{\text{PAPR}} = 0,1$ ) [12]. Dlatego też nawozy zawierające częściowo rozłożony fosforyt są konkurencyjne względem innych nawozów fosforowych nie tylko z przyczyn ekonomicznych, gdyż do ich produkcji może być użyty fosforyt o obniżonej zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ale dodatkowo dzięki ich stosowaniu może nastąpić spadek zawartości ołowiu w powierzchniowych poziomach gleb uprawnych, co wpłynie korzystnie na mikroflorę, mikrofaunę oraz zmniejszy potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego.

### Podziękowania

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr NN209213138.

### Literatura

- [1] Zhang M, Pu J. J. Environ. Sci. 2011;23:607-615. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60455-X.
- [2] Hee Park J, Bolan N, Megharaj M, Naidu R. Water Air Soil Pollut. 2012;223:599-608. DOI: 10.1007/s11270-011-0885-7.
- [3] Lena Q, Ma, Gade N, Rao. J Environ Qual. 1997;26:788-794. DOI: 10.2134/jeq1997.00472425002600030028x.
- [4] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1993.
- [5] Hagin J, Harrison R. Fert Res. 1993;35:25-31. DOI: 10.1007/BF00750217.

- [6] Nawozy sztuczne, Badanie zawartości arsenu, kadmu, ołowiu i rtęci w nawozach azotowych i fosforowych. Oznaczanie ołowiu. PN-92/C-87070/05.
- [7] Zajt T. Metody woltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna. Gdańsk: Wyd. Polit Gdańsk; 2001.
- [8] Skut J, Hoffmann J, Hoffmann K. Przem Chem. 2010;89:534-539.
- [9] Rozporządzenie (WE) No. 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 X 2003 r. w sprawie nawozów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 21 XI 2003 r., L 304.
- [10] PN-88/C-87015 - Nawozy sztuczne, Metody badań zawartości fosforanów.
- [11] Sabiha-Javied, Mehmood T, Chaudhry MM, Tufail M, Irfan N. Microchem J. 2009;91:94-99. DOI: 10.1016/j.microc.2008.08.009.
- [12] Potarzycki J. Acta Sci Pol Agricultura. 2008;7:71-79.

### LEAD DETERMINATION IN FERTILIZERS PREPARATIONS TYPE PAPR BY DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMPEROMETRY METHOD

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

**Abstract:** Use of phosphate fertilizers in the world constantly decreases in the last few years. The reason is increase of a unit prices of nutritious components what results in automatic growth of phosphate fertilizers prices. It is a well know fact that phosphorus in a fertilizer causes not only growth but also a stabilization of plant production. That is why economic aspects exacted a necessity of searching cheaper solutions for plant fertilization. Fertilizers containing partially acidulated phosphate rock like PAPR show long-lasting activity thanks to content of phosphorus with different solubility content. Therefore, they can be an alternative for present sources of phosphorus like superphosphate. Very important is an optimization of PAPR composition. Content of macro- and microelements like zinc, manganese, copper, iron determine usefulness of definite preparation for fertilization goals. Knowledge of heavy metals concentration in given fertilizer may turn out fundamental if we are talking about ecological and healthy aspects of using partially acidulated phosphate rocks. Products type PAPR were made in laboratory by dissolving phosphorites with unstoichiometric quantity of sulphuric acid. Next mineralization of appropriate fertilizer weighted amount was conducted in the aim of determine heavy metal concentration. Lead content in fertilizers type PAPR was studied in Autolab device using differential pulse voltamperometry method.

**Keywords:** partially acidulated phosphate rock, heavy metals, lead, voltamperometry