



### Herausforderung

Einfache und normkonforme Bestimmung von Phosphor in Klärschlamm nach mikrowellengestütztem Säureaufschluss.

### Lösung

Spektrophotometrische Bestimmung der Phosphorkonzentration in Klärschlamm mit Hilfe des SPECORD PLUS.

### Zielpublikum

Diese AppNote richtet sich an Anwender aus dem Bereich der Umweltanalytik beispielsweise aus Kläranlagen.

## Bestimmung von Phosphor mittels UV/Vis-Spektroskopie nach DIN EN ISO 6878:2004 <sup>[1]</sup> in Klärschlamm

### Einleitung

Phosphor ist ein essenzieller Nährstoff für alle Organismen und kommt in allen lebenden Zellen vor. Der Makronährstoff ist maßgeblich beteiligt an Prozessen der Energieproduktion und -gewinnung sowie der Regulation des Säure-Basen-Haushaltes. Phosphor ist zudem ein wichtiger Nährstoff für das Pflanzenwachstum und wird daher in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt. Eine Quelle für Phosphor ist Klärschlamm, der als Abfallprodukt bei der Abwasserbehandlung in kommunalen Kläranlagen anfällt. Der Phosphorgehalt im Klärschlamm kann je nach Herkunft stark variieren.

Phosphor wurde von der Europäischen Kommission auf die „Liste der kritischen Rohstoffe für die Europäische Union“ <sup>[2]</sup> als kritischer Rohstoff gesetzt. Im Jahr 2012 hat auch die deutsche Regierung die Notwendigkeit eines nachhaltigen Phosphormanagements für die Ressourcenschonung in relevanten Stoffströmen betont. Darüber hinaus enthält die deutsche Klärschlammverordnung (AbfKlärV) <sup>[3]</sup> die

Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung ab 2029. Hiernach muss Phosphor zurückgewonnen werden, sobald ein Klärschlamm mehr als 20 Gramm Phosphor pro Kilogramm Trockenmasse enthält. Klärschlamm gilt als Abfall, besitzt jedoch durch den hohen Gehalt an wertvollen Nährstoffen wie beispielsweise Calcium und Kalium ein hohes Ressourcenpotential. In Abhängigkeit des Schadstoffgehalts kann Klärschlamm als Dünger auf landwirtschaftlichen Böden oder im Landschaftsbau eingesetzt werden.

Die Europäische Union hat mehrere Richtlinien erlassen, die von den Mitgliedstaaten übernommen werden müssen, um die Ausbringung von Klärschlamm auf Böden zu regeln (z. B. die „Klärschlammrichtlinie 86/278/EWG“ <sup>[4]</sup>). Diese erlauben die Verwendung von Schlämmen aus Kläranlagen zu Düngezwecken nur, wenn die in der AbfKlärV festgelegten Anforderungen erfüllt sind. Um die uneingeschränkte Eignung der für die

Klärschlammaufbringung vorgesehenen Böden zu gewährleisten, sieht die Verordnung regelmäßige Schadstoffuntersuchungen dieser Böden vor und legt diesbezüglich Grenzwerte fest, die nicht überschritten werden dürfen. Infolgedessen muss der Gehalt an Nährstoffen (z. B. P) und Schadstoffen (z. B. Cd, Hg, Pb) in Schlämmen aus der kommunalen und industriellen Abwasserbehandlung regelmäßig kontrolliert werden. Nach der Probenvorbereitung nach DIN EN 16174:2012 (Methode B), einem mikrowellengestützten Säureaufschluss des Klärschlammes, ist die UV/Vis-Spektralphotometrie

eine schnelle und einfache Analysemethode, um die Konzentration an Phosphor in Klärschlämmen zu detektieren. Das Standardverfahren ist in der DIN EN ISO 6878 beschrieben.

Die Genauigkeit der Methode wurde anhand des Referenzmaterials NIST 2781 und einer Klärschlammprobe untersucht, die Teil eines nationalen Ringversuches war.

## Material und Methoden

### Geräte- und Softwareeinstellungen

Alle Messungen wurden mit einem SPECORD 200 PLUS Spektralphotometer durchgeführt, das mit einem Halter für Standardküvetten für Küvetten mit einer Schichtdicke von 10 – 50 mm ausgestattet war. Für die Messungen nach DIN EN ISO 6878 kamen 10 mm Glasküvetten (OS) zum Einsatz. Unter Verwendung der Software ASpect UV wurde die Absorption für den Parameter Phosphor im Modul Photometrie gemessen. Die Softwareeinstellungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Softwareeinstellungen zur Messung nach DIN EN ISO 6878

	Phosphor
Messmodus	Absorption
Wellenlänge [nm]	880
Integrationszeit [s]	0,1

### Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung des Klärschlammes erfolgte gemäß DIN EN 16174:2012 (Methode B) durch einen mikrowellenunterstützten Säureaufschluss. Vor der Entnahme jeder Probe zur Analyse wurde der Inhalt der Probenflaschen durch kopfüber schütteln homogenisiert. Anschließend wurden etwa 0,5 g der homogenisierten Probe auf 0,0001 g eingewogen und in ein Aufschlussgefäß (DAP60) gegeben. Nacheinander wurden 0,5 ml deionisiertes Wasser, 6 ( $\pm 0,1$ ) ml Salzsäure und 2 ( $\pm 0,1$ ) ml Salpetersäure zugegeben. Die Mischung wurde vorsichtig geschwenkt und mindestens 15 Minuten stehen gelassen, wonach das Gefäß verschlossen wurde. Das anschließende Erhitzen bei 175 °C für 10 min erfolgte im Mikrowellenaufschluss-System speedwave XPERT. Anschließend wurden die Gefäße zum Abkühlen auf Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösungen wurden in ein graduiertes Polypropylenröhrchen überführt, mit deionisiertem Wasser auf 50 ml verdünnt und zentrifugiert (1125xg, 10 min).

### Proben und Reagenzien

Für die photometrische Messung erfolgte die Herstellung der Standards gemäß DIN EN ISO 6878:2004. Zunächst wurde eine Orthophosphat-Stammlösung mit 50 mg/l Phosphor hergestellt. Dafür wurden 0,2197 ( $\pm 0,0001$ ) g Kaliumdihydrogenphosphat in ca. 800 ml destilliertem Wasser in einem 1000 ml Maßkolben aufgelöst, mit 10 ml Schwefelsäure versetzt und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Aus der Stammlösung wird die Orthophosphat-Standardlösung hergestellt, es wurden 20 ml der Stammlösung in einem 500 ml Maßkolben pipettiert und bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Standardlösung hat eine Phosphor-Konzentration von 2 mg/l. Für die Herstellung der Kalibrierstandards wurden unterschiedliche Volumina der Orthophosphat-Standardlösung in 50 ml Maßkolben überführt und zunächst mit ca. 40 ml destilliertem Wasser aufgefüllt (siehe Tabelle 2).

Für die Bildung des Farbstoffes wurde jedem Maßkolben kurz vor der Messung unter Schütteln 1 ml Ascorbinsäure sowie 2 ml saure Molybdat-Lösung zugesetzt. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut gemischt.

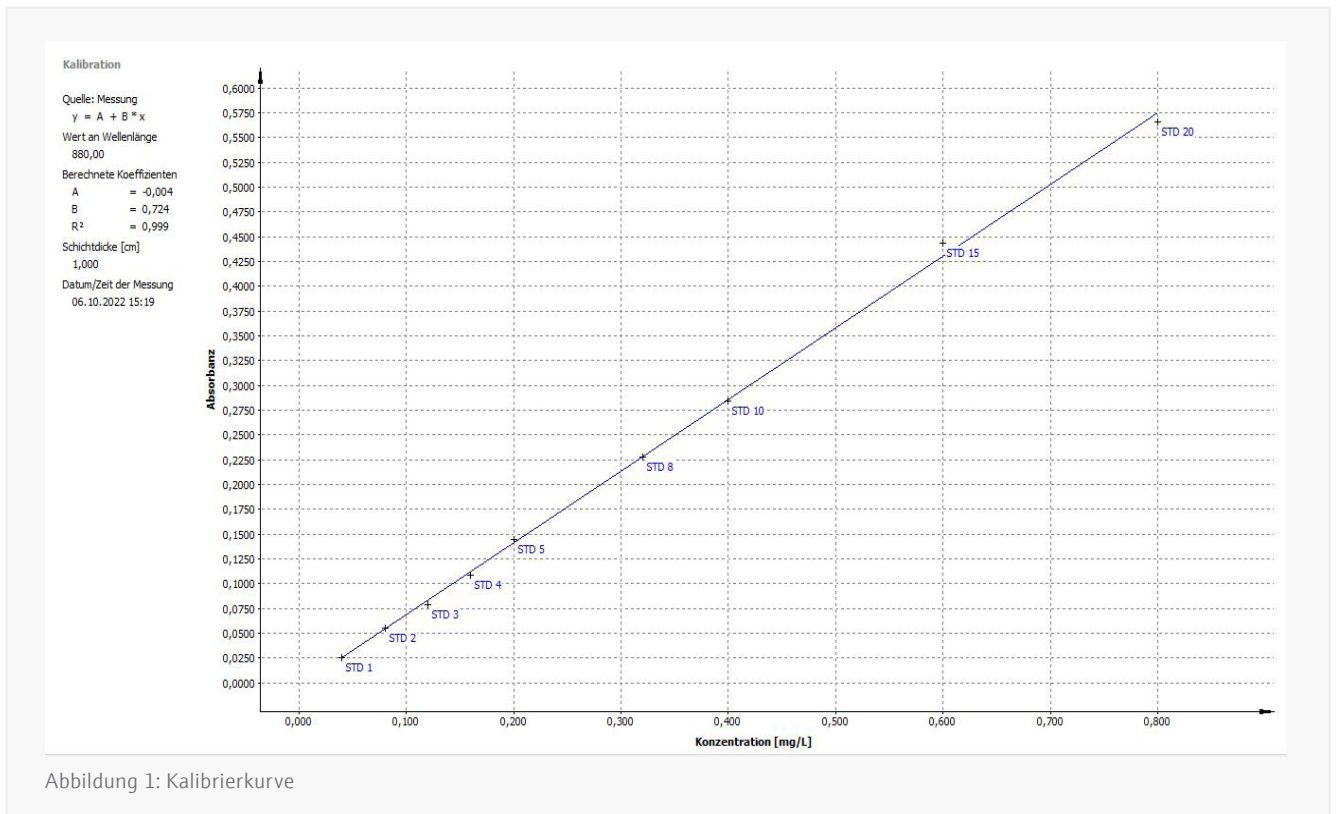
Tabelle 2: Phosphorkonzentration der Kalibrierstandards

Kalibrierstandard	Volumen Standardlösung [ml]	Phosphor-Konzentration [mg/l]
Standard 1	1	0,04
Standard 2	2	0,08
Standard 3	3	0,12
Standard 4	4	0,16
Standard 5	5	0,20
Standard 6	8	0,32
Standard 7	10	0,40
Standard 8	15	0,60
Standard 9	20	0,80

### Kalibrierung

Zur Bestimmung der Phosphorkonzentration wurde zunächst eine Kalibrierkurve erstellt. Die Kalibrierstandards wurden mit den in Tabelle 1 gezeigten Parametern

gemessen. Als Regressionsmodell wurde die lineare Regression gewählt. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 1 dargestellt.



Die Absorbanz der Blindwertmessung mit destilliertem Wasser wird in der Software ASpect UV automatisch von den Absorbanzen der gemessenen Kalibrierstandards subtrahiert. Die berechneten Absorbanzen der Kalibrierstandardlösungen werden als Funktion (y-Achse) der Konzentrationen der Standardlösungen (x-Achse) angegeben. Letztere wird in Milligramm pro Liter (mg/l) angegeben. Die Beziehung zwischen der Absorbanz und der Konzentration zeigt im angegebenen Konzentrationsbereich eine lineare Abhängigkeit. Die Software ASpect UV

berechnet automatisch die Steigung und den  $R^2$ -Wert der Kalibrierkurve. Auch die Konzentration der unbekanntenen Proben wird in Abhängigkeit der gemessenen Absorbanz automatisch berechnet. Darüber hinaus erfolgt eine automatische Berechnung der Konzentration, wenn Informationen über Verdünnung und Einwaage der Probe vorliegen. Dadurch können Berechnungsfehler ausgeschlossen werden und der Anwender spart wertvolle Laborzeit.

### Messungen

Für die Messungen wurden das Referenzmaterial NIST 2781 und eine Klärschlammprobe jeweils 5-fach entsprechend

normkonform auf- und vorbereitet. Die Tabelle 3 zeigt die verwendete Einwaage und das Volumen der Proben.

Tabelle 3: Einwaage und Volumen der Proben

Probe	Einwaage [g]	Volumen Aufschluss [ml]	Volumen Probe [ml]	Volumen Maßkolben [ml]
Referenzmaterial 1	0,5126	50	0,05	50
Referenzmaterial 2	0,4992	50	0,05	50
Referenzmaterial 3	0,5010	50	0,05	50
Referenzmaterial 4	0,5208	50	0,05	50
Referenzmaterial 5	0,5329	50	0,05	50
Ringversuchsprobe 1	0,5390	50	0,05	50
Ringversuchsprobe 2	0,5216	50	0,05	50
Ringversuchsprobe 3	0,5431	50	0,05	50
Ringversuchsprobe 4	0,5324	50	0,05	50
Ringversuchsprobe 5	0,5438	50	0,05	50

Die vorbereiteten Proben wurden innerhalb von 10 bis 30 Minuten gemessen. Es ist zu beachten, dass die Analysenergebnisse zeitabhängig sind und sich die Absorption mit der Zeit erhöht. Daher sollten die Proben nach identischer Reaktionszeit und zügig gemessen werden. Referenz, Blindwert und Proben wurden nacheinander

analysiert. Die Referenz wurde gegen destilliertes Wasser gemessen. Für die Blindprobe wurde destilliertes Wasser verwendet und identisch zu den Klärschlammproben behandelt. Die Absorbanz der Blindprobe wurde automatisch von den nachfolgenden Proben subtrahiert.

## Ergebnisse und Diskussion

Es ist wichtig zu beachten, dass der Einfluss von Störfaktoren auf die Absorption vor der Messung überprüft werden muss. Falls die Probe Arsenat enthält, muss dies gemäß DIN EN ISO 6878:2004 mit Thiosulfat zu Arsenit reduziert werden und erst anschließend kann die weitere Probenvorbereitung wie oben beschrieben erfolgen. Für trübe und gefärbte Proben sieht die DIN EN ISO 6878:2004 eine Behandlung mit einer Kompensationslösung bestehend aus Schwefel- und Ascorbinsäure vor. Wenn das Vorhandensein solcher Störfaktoren ausgeschlossen werden kann, werden die Proben mit den in der Norm beschriebenen Nachweisreagenzien behandelt.

Die Genauigkeit der Methode wurde durch Analyse des Referenzmaterials NIST 2781 untersucht. Tabelle 4 zeigt die Werte und Wiederfindungsraten für das getestete Referenzmaterial sowie für die Ringversuchsprobe. Gemäß dem Analysenzertifikat enthält das Referenzmaterial 24.300 mg/kg Phosphor. Die Phosphorkonzentration wurde entsprechend der Formel 1 berechnet.

$$c_P = \frac{V_A}{m_{EW}} * \frac{V_{MK}}{V_P} * c_{P \text{ gemessen}} \quad (1)$$

$c_P$  = Phosphorkonzentration [mg/g]

$V_A$  = Volumen Aufschluss [l]

$m_{EW}$  = Einwaage [g]

$V_{MK}$  = Volumen Maßkolben [l]

$V_P$  = Volumen Probe [l]

$c_{P \text{ gemessen}}$  = gemessener Konzentrationswert der Software ASpect UV

Tabelle 4: Wiederfindung der Phosphorkonzentration in Referenzmaterial NIST 2781 und Ringversuchsprobe

Probe	Konzentrationswert ASpect UV [mg/l]	Phosphorkonzentration [mg/kg]	Wiederfindung [%]
Referenzmaterial 1	0,2418	23586	97,1
Referenzmaterial 2	0,2371	23748	97,7
Referenzmaterial 3	0,2418	24132	99,3
Referenzmaterial 4	0,2618	25134	103,0
Referenzmaterial 5	0,2642	24789	102,0
<b>Mittelwert</b>	<b>0,2493</b>	<b>24278</b>	<b>99,9</b>
Ringversuchsprobe 1	0,2684	24898	103,0
Ringversuchsprobe 2	0,2530	24252	100,3
Ringversuchsprobe 3	0,2651	24406	100,9
Ringversuchsprobe 4	0,2643	24822	102,7
Ringversuchsprobe 5	0,2626	24145	99,9
<b>Mittelwert</b>	<b>0,2627</b>	<b>24505</b>	<b>101,3</b>

In Tabelle 4 sind die Messwerte für die Wiederfindung der Phosphorkonzentration der vorliegenden Ringversuchsprobe und im Referenzmaterial zusammengefasst. Mit einer Wiederfindung von durchschnittlich 99,9% für das Referenzmaterial und 101,3% für die Ringversuchsprobe zeigt sich die hervorragende Eignung des SPECORD 200 PLUS als präzises Messinstrument für die Bestimmung von Phosphor in Klärschlämmen.

## Zusammenfassung

Das Zweistrahl-Spektralphotometer SPECORD 200 PLUS ermöglicht die schnelle, präzise und einfache Bestimmung der Konzentration von Phosphor in Klärschlamm gemäß DIN EN ISO 6878. Die automatische Berechnung der Konzentration in Abhängigkeit von Verdünnung und Einwaage in der Software ASpect UV stellt die fehlerfreie Ermittlung der Konzentrationswerte sicher. Eine ausgefeilte Zubehörpalette ermöglicht die Verwendung von Küvetten mit verschiedenen Formen und Schichtdicken sowie eine Automatisierung für bis zu 116 Proben.



## Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
SPECORD 200 PLUS	823-0200P-2-R	Leistungsstarkes Zweistrahl-Spektralphotometer für hervorragende Messergebnisse. Analyse von flüssigen, gasförmigen, pulverförmigen und festen Proben möglich.
Kassetten-Sipper-System	820-60141-P	Zur Messung von flüssigen Proben im Durchfluss ohne Wechsel der Messküvette. Mittels Ansaugschlauch und Durchflussküvette können viele Proben in kurzer Zeit nacheinander gemessen werden. Kombinierbar mit dem APG Basis xyz-Probengeber.
APG Basis xyz-Probengeber	820-60300-0	Zur vollautomatischen quantitativen Probennahme und Analyse von bis zu 116 Proben nacheinander innerhalb kürzester Zeit und mit wenig Aufwand. Kombinierbar mit verschiedenen Probenracks (müssen separat bestellt werden).

## Referenzen

- [1] DIN EN ISO 6878:2004; Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat
- [2] Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den Europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen, Brüssel, 2020
- [3] Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung - AbfKlärV), Ausfertigung 2017
- [4] 86/278/EWG Richtlinie des Rates über den Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft, 1986

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

## Headquarters

Analytik Jena GmbH+Co. KG  
 Konrad-Zuse-Strasse 1  
 07745 Jena · Germany

Phone +49 3641 77 70  
 Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com  
 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: SaWu  
 de · 05/2023

© Analytik Jena GmbH+Co. KG | Bild S. 1: Adobe Stock/naiaus