

## Optimiranje analitičkog postupka određivanja fosfata u deterdžentima i otpadnim vodama praonica

Doc.dr.sc. **Branka Vojnović**, dipl.ing.

Prof.dr.sc. **Ljerka Bokić**, dipl.ing.

**Maja Kozina**, dipl.ing.

**Ana Kozina**, dipl.ing.

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet

Zavod za primijenjenu kemiju, Laboratorij za analitičku kemiju

Zagreb, Hrvatska

e-mail: branka.vojnovic@ttf.hr

Prispjelo 07.11.2006.

UDK 677.016:677.042.24:546.18

Izvorni znanstveni rad

*Prisutnost fosfata u prirodnim vodama može imati razoran učinak na ekologiju vode zbog pretjeranog rasta biljaka, a upravo su deterdženti, uz umjetna gnojiva, jedan od najvećih izvora fosfata kao zagađivala. U radu su određeni optimalni uvjeti za spektrometrijsko određivanje fosfata u deterdžentima i otpadnim vodama praonica rublja uz reagens amonijev molibdat tetrahidrat. S obzirom na veliki raspon koncentracija fosfata u navedenim uzorcima i značajan utjecaj matice na određivanje, bilo je potrebno modificirati cjelokupni mjerni postupak te provesti postupak validacije metode. Određene su karakteristike metode (linearnost, točnost i preciznost, donja granica dokazivanja i donja granica kvantifikacije). Određena je i količina EDTA koja uzrokuje smetnje pri spektrofotometrijskom određivanju fosfata metodom molibdenskog plavila. Također je ispitano nekoliko metoda pripreme uzorka praškastog deterdženta za spektrometrijsko određivanje fosfata: direktno određivanje fosfata iz otopine deterdženta, određivanje fosfata nakon hidrolize natrijevog trifosfata s kiselinama i određivanje fosfata nakon oksidativne razgradnje s  $H_2SO_4$  i  $H_2O_2$ . Upotrijebljen je standardni deterdžent točno poznatog sastava (ECE Colour Fastness Test Detergent 77).*

**Ključne riječi:** fosfati, spektrofotometrija, validacija, deterdženti, otpadne vode

### 1. Uvod

Fosfor je jedan od esencijalnih elemenata koji je značajan za rast i razvoj svih živih organizama [1]. Kao mineral potreban je za rast svake stanice u ljudskom tijelu. Zbog svoje velike kemijske aktivnosti nigdje ne dolazi u elementarnom obliku već se susreće uglavnom u obliku fosfata [2]. U prirodnim i otpadnim vodama najčešće se nalazi u obliku ortofosfata, kondenziranih fosfata (polifosfata) i organski vezanih fosfata. **Ortofosfati** su anorganski, u vodi topljiv oblik fosfora, a nastali su najčešće u prirodnim procesima. Također se nalaze u sedimentima, prirodnim vodama, ali i u otpadnim vodama.

**Kondenzirani oblici** (polifosfati) se najviše koriste u deterdžentima, umjetnim gnojivima i kao dodatak kotlovskim vodama u svrhu sprečavanja taloženja kamenca [3, 4]. U vodenoj otopini hidrolizom mogu prijeći u orto-oblik i u tom obliku postaju raspoloživi za organizme. Koji će se ion fosfora nalaziti u vodenoj otopini ovisi o pH vrijednosti otopine. **Organski vezani fosfati** imaju vrlo važnu ulogu u prirodi, u prvom redu u biološkim procesima (očuvanje kiselo-bazne ravnoteže u organizmu, sastavni su dio DNK i RNK, a kao fosfolipidi sudjeluju u izgradnji stanične membrane, sastavni su dio molekula adenozin difosfata (ADP) i adenozin trifosfata (ATP) koji služe za po-

hranu i prijenos energije u organizmu, itd.), a njihova povećana koncentracija u okolišu može biti rezultat razgradnje organskih pesticida koji u svojoj strukturi sadrže fosfor. U otopinama, organski vezani fosfati mogu se pojaviti i kao suspendirana tvar. Svi navedeni oblici fosfora u analitičkim određivanjima čine tzv. ukupni fosfor.

Fosfor, u navedenim oblicima, može potjecati i iz kanalizacijskih i industrijskih ispusta te s poljoprivrednih površina i pašnjaka. Također je komponenta mnogih prehrambenih aditiva koji sadrže polifosfate, a prisutan je i u osvježavajućim pićima u obliku fosforne kiseline.

Prisutnost prevelikih količina fosfata u prirodnim vodama može imati razoran učinak na ekologiju vode zbog pretjeranog rasta planktona i vodenog bilja a upravo su deterdženti, uz umjetna gnojiva, jedni od najvećih izvora fosfata kao zagađivala. Povećana količina fosfata (kao i dušika) u vodama potiče rast planktona, algi i vodenih biljaka što za posljedicu može imati povećanu potrošnju kisika otopljenog u vodi. Tako će zbog prekomjernog razvoja algi i biljaka doći do stvaranja uvjeta sa znatno smanjenim udjelom kisika, dolazi do pomora živih organizama, voda će poprimiti neugodan miris i okus i postaje neprikladna za bilo kakvu namjenu.

Zbog svog štetnog djelovanja na okoliš a time i na čovjeka, zakonom su točno propisane maksimalno dopuštene koncentracije fosfora u vodama za piće kao i u ostalim vodama. U tab.1 prikazane su maksimalno dopuštene koncentracije fosfora, ovisno o kategoriji voda.

Stoga se na rješavanje problema uklanjanja fosfata iz otpadnih voda prije ispuštanja u prirodne prijamnike (rijeke, jezera, mora) troše znatne količine sredstava. Jedan od načina očuvanja okoliša je potpuna zabrana primjene deterdženata za pranje koji sadrže fosfate. Poznato je da je jedna od uloga iona fosfata u deterdžentima vezanje iona kalcija i magnezija (i ostalih prisutnih metala) iz vode. Ioni magnezija i kalcija tvore u vodi topljive stabilne kompleksne spojeve sa fosfatnim

ionima deterdženata. Tvrda voda, osim što znatno smanjuje učinkovitost površinski aktivnih tvari, uzrokuje i taloženje metalnih iona s anionskim tenzidima pri čemu nastaju teško topljivi talozi. Osim toga, pretvrda voda može uzrokovati nastajanje kamenca na dijelovima strojeva.

Zbog negativnog utjecaja na okoliš, danas se fosfati kao bilderi u deterdžentima koriste rjeđe, iako je poznato da se fosfatni ion može ukloniti iz otpadnih voda dodatkom suviška kalcijeva hidroksida pri čemu nastaje netopljivi kalcijev fosfat. Ta je metoda uklanjanja fosfata iz otpadnih voda jednostavna i ekonomski isplativa [7] što opravdava uporabu fosfata kao bildera. Osim anorganskog oblika fosfora, u novije se vrijeme koriste fosfonati kao kobilderi. To su sintetička kompleksirajuća sredstva koja u svojoj strukturi sadrže jednu ili više fosfonatnih skupina,  $R-CP(O)(OH)_2$ . Njihov utjecaj na okoliš još nije u potpunosti istražen, ponajprije zbog nedostatnih analitičkih podataka o ionskim vrstama fosfonata u vodama [8].

Na osnovi iznesenog, uočava se važnost određivanja fosfora u okolišu. S obzirom na to da su deterdženti glavni izvori fosfata u okolišu, vidljivo je da je neophodna analitička kontrola i deterdženata i otpadnih voda nakon procesa pranja na prisutnost fosfornih spojeva. Prije samog analitičkog određivanja neophodno je provesti postupak

uzorkovanja deterdženta. Uzorak se definira kao jedan ili više dijelova uzetih iz populacije da bi se o njoj dobila potrebna informacija na temelju koje se mogu donositi odluke o populaciji ili o procesu kojim je ona proizvedena [9]. Da bi se to postiglo, potrebno je tu cjelinu identificirati i definirati. Pri tome se misli na definiranje kemijskih i fizikalnih parametara uzorkovanog materijala. Poznavanje agregatnog stanja, prosječnog kemijskog sastava i razdiobe veličine čestica pomaže pri ispravnom uzorkovanju. Uzorkovanje je izvor najveće pogreške analitičkog sustava. Kako bi se dobila korisna informacija o ispitivanom materijalu, potrebno je osigurati kvalitetu svakog koraka u lancu analitičkog sustava [10]. Operacije uzorkovanja mogu uključivati sustavne i slučajne pogreške. Analizirani uzorak mora predstavljati cjelinu (reprezentativan uzorak), odnosno mora imati sva bitna obilježja cjeline iz koje je uzet.

Ispitivanja su pokazala da se 67% ukupnog standardnog odstupanja analitičkog procesa odnosi na uzorkovanje, 20% na pripremu uzorka i samo 13% na mjerenje [11].

Gotovo sve analitičke metode za određivanje zahtijevaju određivanje iz vodene otopine. Budući da su uzorci deterdženata složene smjese tvari, potrebno je prije analize uzorak prirediti za analizu, a praškaste deterdžente razgradnjom prevesti u otopinu. Prije samog mjerenja potrebno je utvrditi kako matica (matrica) djeluje na određivanje analita. Postupci razgradnje uglavnom su oksidativni, gdje najčešće dolazi do uklanjanja organske komponente, a preostali mineralni ostatak potrebno je otopiti pri čemu se primjenjuju pravila otapanja za anorganske tvari [12].

Za određivanje fosfora danas postoji više analitičkih metoda, a koja će se metoda odabrati, ovisi o nekoliko čimbenika od kojih su najznačajniji raspoloživa količina

Tab.1 Maksimalno dopuštene koncentracije fosfora, ovisno o kategoriji voda [5, 6]

Pokazatelji tvari	Voda za piće	Voda za ispuštanje u prirodni prijamnik				Voda za ispuštanje u sustav javne odvodnje
		II kat.	III kat.	IV kat.	V kat.	
Ukupni fosfor (mg/dm <sup>3</sup> )		1,0	2,0	4,0	8,0	10,0
Ortofosfati, (mg/dm <sup>3</sup> )	0,3	1,0	2,0	3,0	4,0	-

uzorka potrebnog za analizu, očekivano koncentracijsko područje i oblik fosfora iz uzorka.

Određivanje fosfora može se provesti klasičnim analitičkim metodama i instrumentalnim metodama. Klasične analitičke metode koriste se kada je koncentracijsko područje analita veće od  $10^{-2}$  g/dm<sup>3</sup>. Gravimetrijska metoda određivanja temelji se na taloženju fosfora u obliku teško topljivog magnezijevog fosfata, magnezijevog amonijevog fosfata heksahidrata, amonijevog fosfomolibdata ili nitropentamin kobaltovog fosfomolibdata [13], a volumetrijska metoda na titraciji amonijevog fosfomolibdata s natrijevim hidroksidom.

Zbog slabe osjetljivosti klasičnih metoda, češće se primjenjuju instrumentalne metode.

Spektrometrijske metode bazirane na molekularnoj (UV/VIS spektrometrija, fluorescencija) i atomskoj (AAS, ICP-AES) apsorpciji uobičajene su metode za određivanje fosfata i ukupnog fosfora kao i elektrokemijske metode (potencijometrija, amperometrija, voltometrija) [14]. Kromatografske metode, a naročito ionska kromatografija, pogodne su kada se želi definirati ionski oblik fosfora i koncentracija pojedine ionske vrste [15, 16].

U ovom su radu utvrđeni optimalni uvjeti za spektrometrijsko određivanje fosfata u deterdžentima i otpadnim vodama praonica rublja. Kao reagens je upotrijebljen amonijev molibdat tetrahidrat. Predložena metoda određivanja fosfata u vodama [17]. S obzirom na veliki raspon koncentracija fosfata u navedenim uzorcima i mogućem utjecaju matice na dobivene rezultate, potrebno je optimirati cjelokupni mjerni postupak koji uključuje i utjecaj matice na ukupan rezultat analize te postupak validacije metode.

Također su ispitane metode pripreme uzorka praškastog deterdženta za spektrometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom tetra-

hidratom. Kao standardni deterdžent korišten je deterdžent točno poznatog sastava (ECE Colour Fastness Test Detergent 77) čiji je sastav prikazan u tab.2. Ispitano je nekoliko metoda pripreme uzorka deterdženta i određivanja fosfata u modelnom deterdžentu: direktno određivanje fosfata iz otopine deterdženta, određivanje fosfata nakon hidrolize kondenziranog oblika (natrijev trifosfat) s kiselinama i određivanje fosfata nakon oksidativne razgradnje s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Reagensi i pribor

Sve upotrijebljene kemikalije bile su p.a. čistoće.

#### 2.1.1. Priprava standardnih otopina

##### Fosfat

0,2195 g bezvodnog kalijevog dihidrogenfosfata (prethodno osušenog na 105 °C 1 h) otopi se u destiliranoj vodi i razrijedi do 1 dm<sup>3</sup> s vodom. 1 cm<sup>3</sup> ove otopine sadrži 50 µg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> kao P.

Radna otopina pripremljena je razrjeđivanjem temeljne standardne otopine fosfata i sadrži 1,0 µg P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/cm<sup>3</sup>.

##### Amonijev molibdat tetrahidrat, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O

12,5 g amonijevog molibdata tetrahidrata otopi se u 87,5 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Oprezno se dodaje 140 cm<sup>3</sup> koncentrirane sulfatne kiseline u 200 cm<sup>3</sup> destilirane vode. Ohladi se i dodaje u otopinu amonijevog molibdata te razrijedi do 500 cm<sup>3</sup>.

##### Kositrov(II)klorid dihidrat

2,5 g kositrovog (II) klorida dihidrata otopi se u 100 cm<sup>3</sup> glicerola. Lagano se zagrijava na vodenoj kupelji uz miješanje sa staklenim štapićem do potpunog otapanja.

##### EDTA

Otopina je pripremljena iz titrivala i sadrži 0,01 mol/dm<sup>3</sup>.

##### Deterdžent

Za analizu korišten je deterdžent točno poznatog kemijskog sastava, (ECE Colour Fastness Test Detergent 77). Kemijski sastav i udio pojedinih komponenata deterdženta prikazan je u tab.2.

Tab.2 Sastav deterdženta ECE Colour Fastness Test Detergent 77 (prema ISO 105-C06, HENKEL KgaA, Düsseldorf)

Sastojak	Udio (%)	
Linearni alkilbensulfonat C = 11,5	8,0	
Etoksilirani masni alkohol (14EO)	2,09	
Natrijev sapun	3,5	
	C <sub>12-16</sub>	13-26
	C <sub>18-22</sub>	74-87
Natrijev trifosfat	43,8	
Natrijev silikat (SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 3,3 : 1)	7,5	
Magnezijev silikat	1,9	
CMC (natrijeva karboksimetil celuloza)	1,2	
Natrijev etilendiamintetracetat	0,2	
Natrijev sulfat	21,2	
Voda	9,8	

Tab.3 Sadržaj vlage i pepela u standardnom deterdžentu (standardna otopina deterdženta: 1,0000 g deterdženta/dm<sup>3</sup>, pH 6)

Pepeo	63,1%
Vlaga	12,5%

Određen je sadržaj vlage i pepela ispitivanog deterdženta i prikazan u tab.3.

### 2.1.2. Instrumenti

Za analizu su upotrijebljeni sljedeći uređaji:

- spektrofotometar Lambda 20, Perkin Elmer,
- pH metar, Iskra.

## 2.2. Metodika

### 2.2.1. Spektrofotometrijsko određivanje fosfata metodom molibdenskog plavila

Metoda određivanja o-fosfata i kondenziranih fosfata metodom molibdenskog plavila prihvaćena je kao standardna metoda s primjenom na različite uzorke (pitke, površinske, otpadne, industrijske vode, minerali, sedimenti, tlo, biljke, hrana, biološki uzorci itd.) [18]. Točan mehanizam reakcije još nije u potpunosti razjašnjen, ali se pretpostavlja da se reakcija zbiva u dva koraka:

- prvi uključuje reakciju o-fosfata s ionom molibdata u kiselom mediju pri čemu nastaje molibdofosforna kiselina ( $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ )<sup>3-</sup> [19]
- drugi korak uključuje redukciju do nastajanja plavo obojene heteropoli kiseline uz prikladan reducirajući reagens, najčešće askorbinsku kiselinu, kalijev antimonil tartarat ili  $\text{SnCl}_2$ . U ovom je radu kao reducirajsko sredstvo korišten  $\text{SnCl}_2$ .

Reakcija je specifična samo za o-fosfatni ion.

Da bi se ovom metodom mogli odrediti i kondenzirani fosfati tj. natrijev trifosfat  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$  koji ulazi u sastav deterdženta, potrebno je provesti hidrolizu s kiselinom čime meta-, piro-, i tripolfosfati prelaze u o-fosfate. Pri određivanju na ovaj način dobiva se suma ovih oblika fosfora i već prisutnih o-fosfata te mala količina izreagiranih organskih fosfata (A). Ukoliko se ispituje uzorak koji nije prethodno pod-

vrgnut procesu digestije, određuju se samo o-fosfati i zanemarljiva količina hidroliziranih fosfata (B). Procesom digestije s amonijevim persulfatom u kiselom mediju, svi oblici fosfora (i kondenzirani i organski fosfati) prelaze u o-fosfate i dalje se određuju kao ukupni fosfor spektrometrijski metodom molibdenskog plavila (C). Na ovaj način određuju se svi oblici fosfora osim možda nekih fosfata teških metala iz taloga. Odvajanje otopljenog oblika fosfora od fosfata u obliku čestica postiže se filtracijom (0,45  $\mu\text{m}$ ) s ravnomjernom veličinom pora:

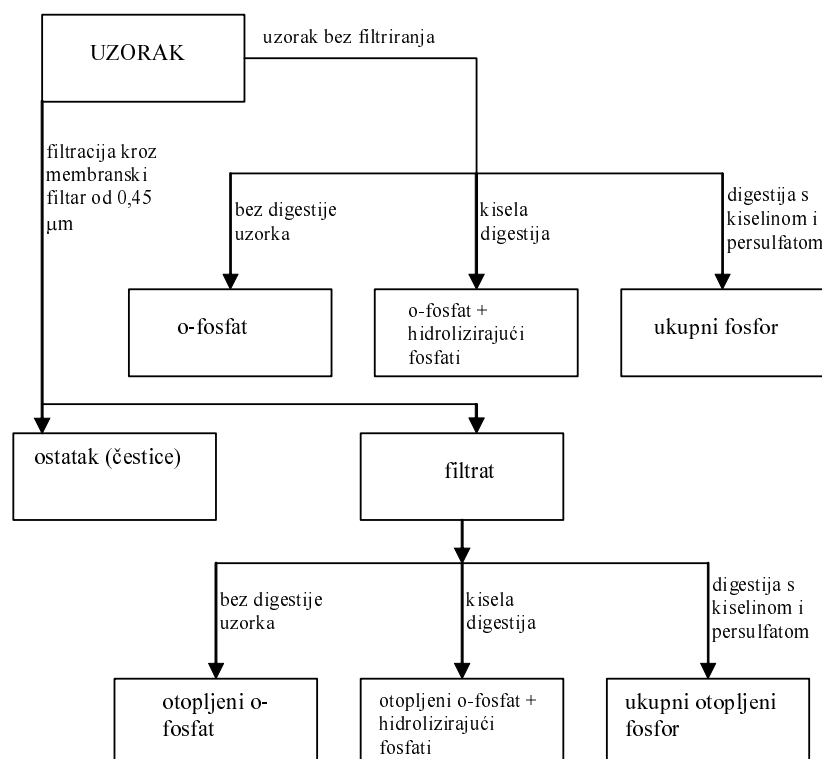
- organski fosfat = C - A
- hidrolizirajući fosfat = A - B
- fosfat na filtru = ukupni fosfat - ukupno otopljeni fosfat.

Mjerenje se mora provesti u točno određeno vrijeme, jer tijekom vremena dolazi do razgradnje molibdenskog plavila. Rezultati se najčešće prikazuju kao fosfatni fosfor ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) ili kao fosfat. Na sl.1 shematski su prikazani oblici fosfora u vodama i njihovo odvajanje.

Silicij također reagira s amonijevim molibdatom pa uz količine silicija veće od 10 ppm dolazi do povećanih vrijednosti fosfata. Količine željeza (III) i bakra do 50 ppm, odnosno 10 ppm neće smetati pri određivanju fosfata [20]. Primijećeno je da smetnje čini EDTA, kromati, vanadati i arsenati. Od navedenih spojeva jedino se EDTA nalazi u sastavu deterdženata, i to u količinama koje mogu značajno utjecati na točnost rezultata. U ovom radu će se odrediti i količina EDTA koja uzrokuje smetnje pri spektrofotometrijskom određivanju fosfata metodom molibdenskog plavila.

### 2.2.2. Priprava sustava za mjerenje

Provedena su ispitivanja koja uključuju optimiranje koncentracije amonijevog molibdata tetrahidrata, koncentracije kositrovog (II) klorida dihidrata, utjecaj vremena na razvijanje molibdenskog plavila te utjecaj EDTA na maksimum apsorpcije molibdenskog plavila, pa se na temelju dobivenih rezultata predložio postupak određivanja fosfata



Sl.1 Analitička shema za određivanje pojedinog oblika fosfora [20]

u deterdžentima i otpadnim vodama.

### Utjecaj koncentracije amonijevog molibdata

Ispitan je utjecaj koncentracije amonijevog molibdata tetrahidrata uz stalnu koncentraciju P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (1,0 μg/cm<sup>3</sup>) i SnCl<sub>2</sub> (0,25 mg/cm<sup>3</sup>), te promjenjivu koncentraciju amonijevog molibdata tetrahidrata (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 i 2,5 μg/cm<sup>3</sup>).

### Utjecaj koncentracije kositrovog (II) klorida

Promjenom koncentracije kositrovog (II) klorida kao redukcijskog sredstva (0; 0,125; 0,250; 0,375 i 0,500 μg/cm<sup>3</sup>) uz stalnu koncentraciju P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (1,0 μg/cm<sup>3</sup>) i amonijevog molibdata (0,50 μg/cm<sup>3</sup>) nastojala se odrediti optimalna koncentracija kositrovog (II) klorida za određivanje fosfata u deterdžentima i otpadnim vodama.

### Stabilnost otopine kositrovog (II) klorida

Određena je i stabilnost otopine kositrovog klorida (25 mg/cm<sup>3</sup>) koji je korišten kao redukcijsko sredstvo pa su snimljene i apsorpcijske krivulje slijepe probe u vremenskom razdoblju po 15 dana, te su uočene promjene.

### Utjecaj vremena razvijanja obojenja molibdenskog plavila

Ispitan je utjecaj vremena razvijanja obojenja na apsorpcijski maksimum krivulje molibdenskog plavila. Mjerena je apsorbanca pri 700 nm tijekom 30 min.

Koncentracija otopine fosfata je 1 μg/cm<sup>3</sup> P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 0,5 μg/cm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> × 4 H<sub>2</sub>O i 0,25 mg/cm<sup>3</sup> SnCl<sub>2</sub>.

### Utjecaj EDTA na maksimum apsorpcije molibdenskog plavila

Ispitan je i utjecaj EDTA na maksimum apsorpcije molibdenskog plavila uz stalnu koncentraciju P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (1,0 μg/cm<sup>3</sup>), 0,5 μg/cm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> × 4 H<sub>2</sub>O i SnCl<sub>2</sub> (0,25 mg/cm<sup>3</sup>) te promjenjivu koncentraciju EDTA (0; 0,002; 0,0004;

Tab.4 Sastav otopina i uvjeti mjerenja za spektrometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom

Područje određivanja fosfata P-PO <sub>4</sub>	0 – 1,0 ppm	1,0 – 5,0 ppm
γ (SnCl <sub>2</sub> ) [g/dm <sup>3</sup> ]	0,25	0,25
γ (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> × 4 H <sub>2</sub> O [g/dm <sup>3</sup> ]	0,5	1,0
λ <sub>max</sub> [nm]	700	700
Širina kivete [mm]	10	10
Volumen otopine [cm <sup>3</sup> ]	50	50
Vrijeme razvijanja [min]	10	10

0,0008; 0,001; 0,0016 i 0,0020 mmol/cm<sup>3</sup>).

### Priprava sustava za spektrometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom tetrahidratom

U odmjernu tikvicu od 50 mL dodaje se određeni volumen standardne otopine (50 ppm otopine P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) i uz snažno miješanje poslije svakog dodavanja reagensa. Sastav otopina prikazan je u tab 4.

### 2.2.3. Priprava uzoraka deterdženata za analizu fosfata

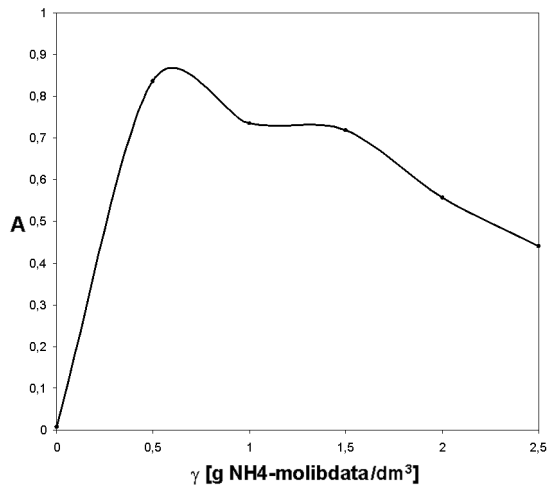
Izvagani uzorak deterdženta (0,1000 g) navlaži se sa konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i zagrije na plameniku. Otopina za vrijeme zagrijavanja po crni. Zatim se dodaje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (w = 0,30) do potpunog obojenja otopine. Spaljuje se do suhoga i po prestanku vrenja pojave se pare SO<sub>2</sub>. Isparni ostatak se otopi u 100 cm<sup>3</sup> vode. U 1 cm<sup>3</sup> otopine se doda 2 cm<sup>3</sup> amonijevog molibdata tetrahidrata i 10 kapi kositrovog (II) klorida i dopuni do 50 cm<sup>3</sup>. Zatim se mjeri apsorpcija pri 700 nm na spektrofotometru (NF-nefiltrirani uzorak). Ostatak otopine od 100 cm<sup>3</sup> profiltrira se kroz filterski papir (bijelu vrpču). Od tih 100 cm<sup>3</sup> pipetira se 1 cm<sup>3</sup> otopine u tikvicu od 50 cm<sup>3</sup> i doda 2 cm<sup>3</sup> amonijevog molibdata tetrahidrata, 10 kapi kositrovog (II) klorida dihidrata i dopuni do oznake destiliranom vodom. Pri valnoj duljini od 700 nm mjeri se apsorpcija (F-filtrirani uzorak).

### 2.2.4. Priprava otpadne vode nakon procesa pranja

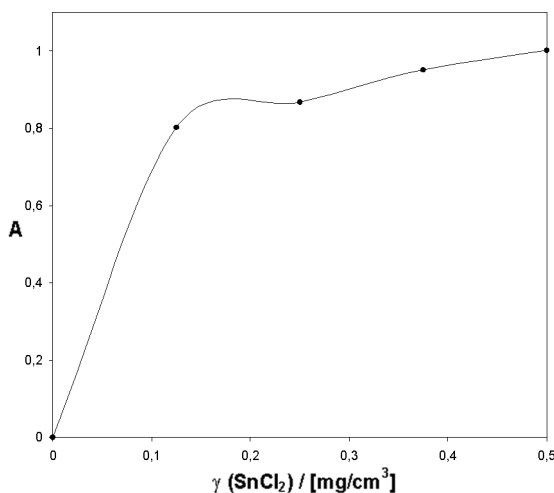
Otpadna voda nakon procesa pranja sadrži sve tvari prisutne u deterdžentima, ostale nečistoće organskog ili anorganskog podrijetla s opranog tekstilnog materijala, otpadna vlakna. Prije analize potrebno je ukloniti prisutne organske spojeve i provesti hidrolizu polifosfata u o-fosfate. Voda se ispari na vodenoj kupelji, a isparni ostatak se razgradi uz dodatak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konc. i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Volumen uzorka vode eksperimentalno se odredi, da bi se dobilo odgovarajuće koncentracijsko područje za fosfate (donja granica kvantifikacije).

## 3. Rezultati i rasprava

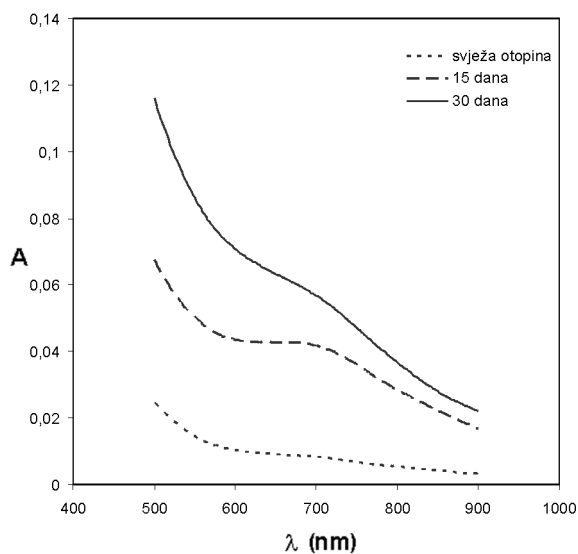
Za kvantitativno određivanje fosfata u uzorcima deterdženata korištena je spektrofotometrijska metoda uz reagens amonijev molibdat tetrahidrat koji s fosfatom iz otopine tvori modro obojenje koje maksimalno apsorpira kod 700 nm. Metoda određivanja fosfata s amonijevim molibdatom tetrahidratom je već opisana u literaturi, a ujedno je i standardna metoda određivanja fosfata u vodama. S obzirom na složeni sastav deterdženata i specifičnost otpadnih voda iz praonica, metodu je bilo potrebno modificirati i ukazati na najčešće smetnje koje mogu utjecati na dobivanje točnih rezultata. Provedena su ispitivanja koja uključuju određivanje optimalne koncentracije amonijevog molibdata tetrahidrata, optimalne koncentracije kositrovog (II) klori-



Sl.2 Utjecaj koncentracije amonijevog molibdata na maksimum apsorpcije



Sl.3 Utjecaj koncentracije kositrenog klorida na maksimum apsorpcije molibdenskog plavila



Sl.4 Apsorpcijske krivulje slijepe probe snimane u različitim vremenskim razmacima

da, utjecaj vremena na razvijanje molibdenskog plavila te utjecaj EDTA na maksimum apsorpcije molibdenskog plavila. Eksperimentalno je određena optimalna koncentracija  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$  za određeno koncentracijsko područje fosfata.

Na sl.2 prikazan je utjecaj koncentracije amonijevog molibdata na maksimum apsorpcije. Porastom koncentracije  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$  a uz stalnu koncentraciju  $\text{P-PO}_4^{3-}$  ( $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) i  $\text{SnCl}_2$  ( $0,25 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ) dolazi do značajnog smanjenja apsorpcijskog maksimuma čime se ujedno smanjuje i osjetljivost metode. Stoga je za daljnja ispitivanja koncentracija  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$  iznosila  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  za koncentracije  $\text{P-PO}_4^{3-}$  do  $1 \text{ mg}/\text{cm}^3$ .

Za koncentracije fosfata od  $1 - 5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  koncentracija molibdata od  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  nije dovoljna za stvaranje molibdenskog plavila pa je u tom slučaju koncentracija molibdata udvostručena tj. iznosila je  $1,0 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ , tab.4. Ispitivanja su nadalje bila usmjerena na pronalaženje optimalne koncentracije sredstva za redukciju ( $\text{SnCl}_2$ ). Promjenom koncentracije kositrovog (II) klorida uz stalnu koncentraciju  $\text{P-PO}_4^{3-}$  ( $1 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) i amonijevog molibdata tetrahidrata ( $0,50 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ) određena je optimalna koncentracija kositrovog (II) klorida za određivanje fosfata u otpadnim vodama i deterdžentima.

S povećanjem koncentracije  $\text{SnCl}_2$  dolazi do povećanja apsorpcijskog maksimuma, sl.3. Daljnjim povećanjem koncentracije tj. do koncentracije od  $0,375 \text{ mg}/\text{cm}^3$  apsorpcijski maksimum više nije izražen kao pri nižim koncentracijama, dok se pri još većim koncentracijama gotovo potpuno izgubio. Otopine s većim koncentracijama  $\text{SnCl}_2$  postaju zamućene što onemogućava daljnje spektrometrijsko određivanje.

Na temelju toga, zaključuje se da optimalna koncentracija  $\text{SnCl}_2$  iznosi  $0,25 \text{ mg}/\text{cm}^3$  i ta je koncentracija  $\text{SnCl}_2$  korištena za sva daljnja mjerenja.

Apsorpcija slijepe probe mijenja se stajanjem otopine, sl.4, što ukazuje

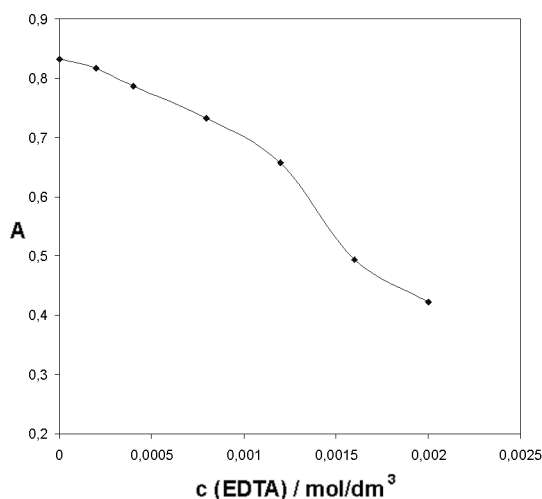
na nestabilnost otopine  $\text{SnCl}_2$ , što se vidi i u promjeni boje otopine koja iz svjetložute boje prelazi u narančastu.

Intenzitet obojenja molibdenskog plavila ovisi o i vremenu razvijanja obojenja. Kako bi se odredilo optimalno vrijeme razvijanja, mjerena je apsorpcija pri 700 nm tijekom 30 min. Apsorpcija stalno raste tijekom vremena, ali nakon 12 min dolazi do značajnijeg zamućenja otopine pa se sva mjerenja moraju odrediti 10 min nakon pripreve sustava za mjerenje. Brzina razvijanja obojenja i njen intenzitet ovisni su, osim o vremenu razvijanja, i o temperaturi uzorka. Svako povećanje temperature za  $1^\circ\text{C}$  uzrokuje 1% jači intenzitet boje. Zbog toga standardne otopine i uzorci moraju biti u temperaturnom području od  $\pm 2^\circ\text{C}$  [18].

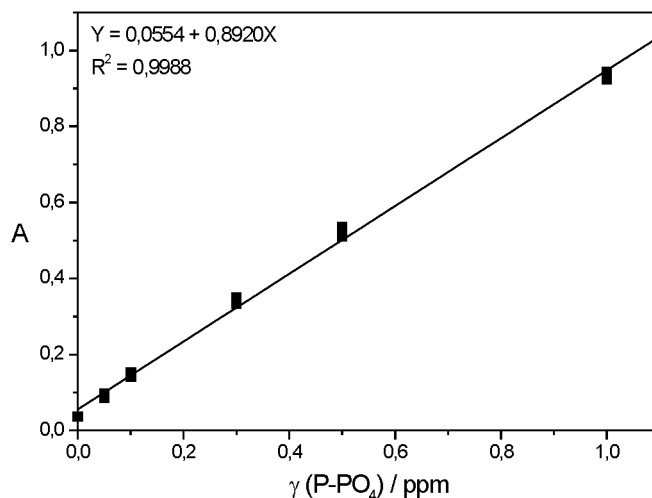
Ispitan je i utjecaj porasta koncentracije EDTA na maksimum apsorpcije molibdenskog plavila uz nepromijenjenu koncentraciju fosfata (1 ppm). Rezultati ispitivanja prikazani su na sl.5. S porastom koncentracije EDTA dolazi do značajnog smanjenja apsorpcijskog maksimuma, njegovog pomaka prema većim valnim duljinama, pa čak i do blage deformacije karakteristične apsorpcijske krivulje molibdenskog plavila. Koncentracije EDTA  $\leq 0,0002$  M ne pokazuju interferencije pri određivanju fosfata.

Optimalni uvjeti za spektrometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom tetrahidratom prikazani su u tab.4.

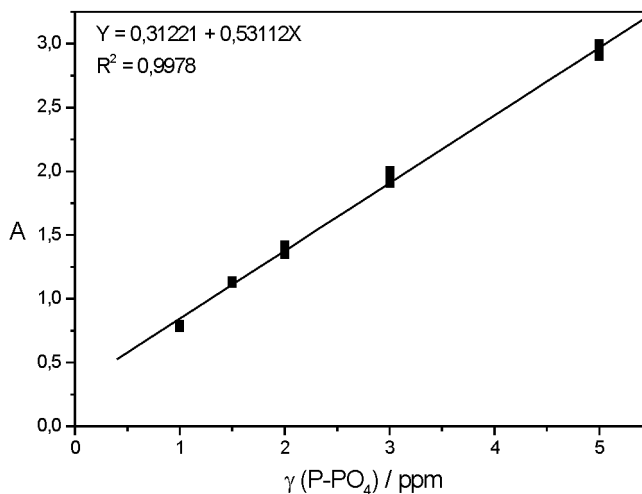
Nakon određivanja optimalnih uvjeta, izrađen je baždarni dijagram. Svaka otopina pripremljena je tri puta, a mjerenje apsorbancije svake otopine ponovljeno je također tri puta ( $n = 9$ ). Baždarni dijagrami, za ispitivano koncentracijsko područje, prikazani na sl.6 i 7 pokazuju linearnu ovisnost apsorbancije o koncentraciji fosfata za navedena koncentracijska područja. Zbog širokog koncentracijskog područja fosfata u realnim uzorcima, pri izradi baždarnog dijagrama korištena su dva koncentracijska područja: za



Sl.5 Utjecaj EDTA na maksimum apsorpcije molibdenskog plavila, uz konstantnu koncentraciju fosfata (1 ppm)



Sl.6 Baždarni dijagram za spektrofotometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom tetrahidratom (0 – 1,0 ppm)



Sl.7 Baždarni dijagram za spektrofotometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom tetrahidratom (1,0 – 5,0 ppm)

niže koncentracije P-PO<sub>4</sub> od 0 – 1,0 ppm te za veće koncentracije od 1,0 – 5,0 ppm. Koncentracija amonijevog molibdata prilagođena je za oba koncentracijska područja, odnosno, za veće koncentracije fosfata potrebna je veća koncentracija amonijevog molibdata. Uslijed toga dolazi do odstupanja vrijednosti apsorbancije za koncentraciju od 1 ppm P-PO<sub>4</sub> u ova dva koncentracijska područja. Korištenje veće koncentracije amonijevog molibdata za oba koncentracijska područja nije povoljno jer se povećanjem koncentracije amonijevog molibdata smanjuje osjetljivost metode, sl.2, što je nepoželjno, osobito kada se određuju niže koncentracije.

Budući da je metoda modificirana, potrebno je provesti postupak validacije, odnosno utvrditi je li ovako modificirana metoda prikladna za određivanje fosfata u deterdžentima. Postupkom validacije metode određene su neke izvedbene značajke metode: točnost, preciznost, linearnost, stabilnost otopina (SnCl<sub>2</sub>), utjecaj interferencija (EDTA) te donja granica dokazivanja (LOD) i donja granica kvantifikacije (LOQ). Rezultati su prikazani u tab.5-7.

Točnost i preciznost su određeni mjerenjem koncentracije fosfora standardnih otopina za navedena koncentracijska područja. Točnost je određena kao postotno iskorištenje standardnih otopina u odnosu na pravu vrijednost i pokazuje da je stupanj podudaranja prosjeka mjerenih vrijednosti (rezultata ispitivanja) s pravom vrijednošću dobar. Preciznost je određena kao standardno odstupanje svih mjerenja za svaku pojedinačnu koncentraciju i također ukazuje da je preciznost rezultata dobra.

Karakteristike metode prikazane su u tab.7. Donja granica dokazivanja (LOD) i donja granica kvantifikacije (LOQ) izračunati su kao trostruka odnosno deseterostruka vrijednost standardnog odstupanja za 9 mjerenja slijepe probe, podijeljeno s vrijednošću nagiba pravca.

Tab.5 Točnost i preciznost spektrometrijske metode za određivanje fosfata (0,05 – 1,0 ppm P-PO<sub>4</sub>)

Prava vrijednost n = 9	0,05 ppm P-PO <sub>4</sub>	0,10 ppm P-PO <sub>4</sub>	0,30 ppm P-PO <sub>4</sub>	0,50 ppm P-PO <sub>4</sub>	1,00 ppm P-PO <sub>4</sub>
Srednja vrijednost (mg P-PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> / dm <sub>3</sub> )	0,0417	0,1040	0,3182	0,5252	0,9822
Standardno odstupanje (mg P-PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> / dm <sub>3</sub> )	0,0062	0,0051	0,0098	0,0118	0,0095
Relativno standardno odstupanje	0,1477	0,0056	0,0309	0,022	0,0097
Iskorištenje (%)	97,0	104,0	106,07	105,04	98,22

Tab.6 Točnost i preciznost spektrometrijske metode za određivanje fosfata (1,0 – 5,0 ppm P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

Prava vrijednost n = 9	1,00 ppm P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,50 ppm P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,00 ppm P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3,00 ppm P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	5,00 ppm P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Srednja vrijednost (mg P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / dm <sub>3</sub> )	0,8901	1,5499	2,0276	3,1046	4,3321
Standardno odstupanje (mg P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / dm <sub>3</sub> )	0,0205	0,0189	0,0606	0,0787	0,0400
Relativno standardno odstupanje	0,0230	0,0122	0,0300	0,0253	0,0092
Iskorištenje (%)	89,01	103,32	101,38	103,49	86,64

Tab.7 Karakteristike metode

Nagib pravca	0,8920
S <sub>y/x</sub>	0,0089
LOD (mg P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / dm <sub>3</sub> )	0,030
LOQ (mg P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / dm <sub>3</sub> )	0,099
Koeficijent varijacije (%)	2,2

Koeficijent varijacije, odnosno relativno standardno odstupanje, dobio je trostrukim mjerenjem standardne otopine čija se koncentracija nalazi na sredini baždarnog pravca i iznosi 2,2%. Ponovljivost rezultata

se kreće od 0,5 do 3% što je u statistički prihvatljivim granicama. Nadalje su određeni uvjeti za spektrometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom tetrahidratom u praškastim deter-



džentima, prethodno modificiranom i validiranom metodom.

Prvo se nastojalo utvrditi je li moguće određivanje fosfata direktno iz otopine deterdženta, iako je poznato da je u sastavu deterdženata fosfor prisutan u obliku natrijevog trifosfata i da je za određivanje ukupnog fosfora potrebno provesti postupak hidrolize. Svaka otopina za mjerenje priređena je tri puta. U tab.8 prikazane su vrijednosti apsorbancija pojedinih mjerenja za nefiltrirane (NF) i filtrirane (F) otopine deterdženta. Uočava se da ne postoji značajna razlika u intenzitetu apsorbancije, kako unutar pojedine skupine mjerenja (filtrirana i nefiltrirana otopina) tako i usporedbom svih krivulja apsorbancije odn. maksimalnih vrijednosti apsorbancije mjerenih pri 700 nm. Rezultati ispitivanja prikazani su u tab.8.

Izmjerena količina fosfata znatno se razlikuje od stvarne vrijednosti što se vidi po iskorištenju od oko samo 11%. Stoga ovaj način određivanja fosfata direktno iz otopine deterdženta nije povoljan. Navedeno se primjenjuje i na otpadne vode praonica kada je prije određivanja potrebno provesti hidrolizu polifosfata s kiselinom čime tripolifosfati prelaze u o-fosfate koji se zatim, prethodno optimiranom metodom, određuju kao ukupni sadržaj o-fosfata.

S obzirom na visok sadržaj fosfata u ispitivanom uzorku, tab.2, mogla bi se koristiti i gravimetrijska metoda, gdje se fosfat taloži u obliku teško topljivog  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , a važe kao  $Mg_2P_2O_7$ . Zbog vrlo dugotrajnog i složenog postupka određivanja (s većim brojem koraka analize proporcionalno raste i pogreška cjelokupnog postupka određivanja) te većeg utroška kemikalija, ova metoda se preporučuje jedino onda kada već postoji iskustvo analitičara u navedenoj metodi te kada je potrebna vrlo velika točnost rezultata.

Najbolji rezultati analize dobiveni su mokrim spaljivanjem u otvorenom sustavu uz dodatak kon-

Tab.8 Vrijednosti apsorbancija za filtrirane i nefiltrirane uzorke otopine deterdženata

Uzorak	$\lambda_{max}$ (nm)	A	$\gamma$ (P-PO <sub>4</sub> ) (ppm)	$\gamma$ (P-PO <sub>4</sub> ) (ppm) <i>prava vrijednost</i>	Iskorištenje (%)
NF 1	700	0,28	0,25	2,21	11,31
NF 2		0,28	0,25		11,31
NF 3		0,29	0,26		11,76
F1		0,29	0,26		11,76
F2		0,29	0,26		11,76
F3		0,29	0,26		11,76

centrirane sulfatne kiseline i vodikovog peroksida. Otopina nakon razaranja mora biti potpuno bistra i ne smije zaostati dodano oksidacijsko sredstvo, jer će oksidirati reagens što dovodi do pogrešnih rezultata analize (isparavanje oksidativnog sredstva). Nakon tako pripremljenog uzorka deterdženta, određuju se fosfati optimiranom i već opisanom metodom s amonijevim molibdatom. Nema značajnijih odstupanja u rezultatima između filtriranih i nefiltriranih otopina.

U tab.9 prikazani su rezultati analize fosfata u deterdžentima nakon postupka mokrog spaljivanja. Prema vrlo dobrom iskorištenju vidi se da je ova metoda pripreme uzorka zadovoljavajuća. Utrošak kemikalija je najmanji kao i vrijeme potrebno za raščinjavanje (8 – 10 min).

Navedene činjenice pokazuju da se prednost treba dati postupku mokrog spaljivanja. Ovim načinom uklanjanja se i EDTA (razori se kod povišene temperature) koja interferira pri određivanju fosfata, a iskorištenje je najbolje u odnosu na druge metode. Također se uklanjaju sve

organske komponente deterdženta koje također mogu imati utjecaj na spektrometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom tetrahidratom. Nema značajne razlike u rezultatima dobivenim za filtrirane i nefiltrirane uzorke pa postupak filtracije nije potrebno provoditi. To ujedno i skraćuje vrijeme analize.

Deterdženti su vrlo složene smjese različitih tvari koje pojedinačno utječu na određivanje fosfata. Silikati koji se redovito nalaze u sastavu deterdženta također reagiraju s amonijevim molibdatom tetrahidratom i mogu praviti velike smetnje kako u analitičkom određivanju tako i toksikološki [22]. Primijećeno je da je za razvoj obojenja silikomolibdenskog plavila potrebno duže vrijeme reakcije nego za stvaranje fosfomolibdenskog plavila. Stoga je neophodno mjerenje apsorbancije u točno određenom vremenu (10 min). Utjecaj silikata se naročito uočava kada se određuje ukupan sadržaj fosfora, uključujući i organski fosfor. Stvarna koncentracija ukupnog fosfora može znatno odstupati od izmjerene vri-

Tab.9 Rezultati analize fosfata u deterdžentima nakon postupka mokrog razaranja (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konc.+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Uzorak	$\lambda_{max}$ (nm)	A	$\gamma$ (P-PO <sub>4</sub> ) (ppm)	$\gamma$ (P-PO <sub>4</sub> ) teoretski (ppm)	Iskorištenje (%)
1-NF	700	1,05	1,11	1,11	100,0
2-NF		1,08	1,15		103,6
3-NF		1,07	1,13		101,8
1-F		1,09	1,16		104,5
2-F		1,09	1,16		104,5
3-F		1,15	1,22		110,0

jednosti ukoliko se ne provede korekcija zbog prisutnosti silikata [21]. Ta korekcija uključuje, osim poznatog sadržaja silicija, i temperaturu i pH vrijednost otopine. Silikati se neće ukloniti postupkom mokrog spaljivanja s  $H_2SO_4 + H_2O_2$  već zaostaju u mineralnom ostatku. Stoga se pretpostavlja da je od tuda i mala pozitivna pogreška u iskorištenju, tab.9. Ali pod uvjetima mokrog spaljivanja, u jako kiselim otopinama, silikati polimeriziraju i pretpostavlja se da u takvom obliku neće reagirati sa molibdatom [23]. U daljnjim će se istraživanjima nastojati metodom ionske kromatografije separirati i odrediti ionske vrste fosfora koje nastaju tijekom razlaganja deterdženata kao i sve ostale anione (i organske i anorganske), a time i interferirajuće silikate i njihov utjecaj na dobiveni rezultat.

#### 4. Zaključak

U ovom radu određeni su optimalni uvjeti za spektrofotometrijsko određivanje fosfata s amonijevim molibdatom tetrahidratom u praškastim deterdžentima i otpadnim vodama praonica. Optimiran je analitički postupak i definirana koncentracija redukcijskog sredstva ( $SnCl_2$ ) s obzirom na koncentracijsko područje fosfata, određen utjecaj EDTA, utjecaj temperature i vremena stajanja otopine na obojenje molibdenskog plavila. Dobiveni rezultati ukazuju na linearnu ovisnost koncentracije i apsorbancije za točno definirano koncentracijsko područje fosfata. Ta se metoda pokazala dobrom i za određivanje fosfata u deterdžentima i otpadnim vodama uz prethodnu obradu deterdženta i njegovo prevođenje u otopinu. Istraživanja su pokazala da je najpogodniji način pripreme deterdženta onaj uz mokro spaljivanje sa  $H_2SO_4$  konc. i  $H_2O_2$  te isparavanjem oksidacijskog sredstva do suha. Ovim načinom uklanja se i EDTA koja ima značajan utjecaj na određivanje fosfata, a iskorištenje je najbolje u odnosu na druge ispitivane metode. Utrošak kemika-

lija je najmanji, kao i vrijeme potrebno za raščinjavanje (8 – 10 min), što ujedno smanjuje i troškove analize. Isparni ostatak otapa se u vodi, a zaostali talog od najvjerojatnije prisutnih polimeriziranih silikata čini pozitivnu pogrešku pri određivanju fosfata. Mjerenjem apsorbancije uvijek u točno određeno vrijeme nakon dodatka reagensa (10 min), moguće je djelomično smanjiti utjecaj silikata zbog duljeg vremena reakcije nastajanja silikomolibdenskog plavila. Zbog navedenih smetnji pri određivanju fosfata, ukazala se potreba daljnjeg istraživanja gdje će se nastojati detaljno ispitati utjecaj silikata koji su uvijek prisutni u deterdžentima.

#### Literatura:

- [1] Corbridge D.E.C.: Phosphorous-An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, fourth ed., Elsevier, Amsterdam, 1990
- [2] Filipović I., S. Lipanović: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1984.
- [3] Baird C.: Environmental chemistry, W.H.Freeman and Co., New York, 1999
- [4] Crosby D.G.: Environmental toxicology and chemistry, Oxford University Press, New York, 1998
- [5] Narodne novine br. **40/99** i **6/01**, Granične vrijednosti pokazatelja, opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama
- [6] Narodne novine br. **46/94**, Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće
- [7] de-Bashan L.E., Y. Bashan: Recent advances in removing phosphorous from wastewater and its future use as fertilizer, *Water Research* **38** (2004) 4222-4246
- [8] Nowack B.: Environmental chemistry of phosphonates, *Water Research* **37** (2003) 2553-2546
- [9] Woodger B.W., D. Cooper: Samples and Standards, J. Wiley & Sons, Chichester, 1987
- [10] Kaštelan-Macan M.: Kemijska analiza u sustavu kvalitete, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
- [11] Shwedt G.: The Essential Guide to Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1997
- [12] Skoog D.A., D.M. West, F.J. Holler: Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb (1999.) 727-767
- [13] Eškinja I.: Vježbe iz kvantitativne kemijske analize, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb, 1986.
- [14] McKelvie I.D.: Handbook of water analysis, Marcel Dekker, New York, 2000, 273-295
- [15] Ruiz-Calero V.; M.T. Galceran, Ion chromatographic separations of phosphorous species, *Talanta* **66** (2005) 376-410
- [16] Estela J.M., V. Cerda: Flow analysis techniques for phosphorous, *Talanta* **66** (2005) 307-331
- [17] HRN ISO 6878, Kakvoća voda – spektrometrijsko određivanje fosfora s amonijevim molibdatom
- [18] Pardo P. et al: Characterization, validation and comparison of three methods for extraction of phosphates from sediments, *Analytica Chimica Acta* **376** (1998) 183-195
- [19] Blomqvist S., S. Westin: Interference from chromate, germanate, tungstate and vanadate when determining phosphate in aqueous solution by the phosphoantimonymolybdennum blue method, *Anal.Chim. Acta* **358** (1998) 245-254
- [20] Poček B.: Voda za piće, Savezni Zavod za zdravstvenu zaštitu, Beograd, 1990
- [21] Zhang J.-Z. et al: Optimization of performance and minimization of silicate interference in continuous flow phosphate analysis, *Talanta* **49** (1999) 293-304
- [22] Warne M.St.J., A.D. Schiffko: Toxicity of a laundry detergent compounds to a freshwater cladoceran and their contribution to detergent toxicity, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **44** (1999) 196-206
- [23] Campbell F.R., R.L. Thomas: Automated method for determining and removing silica interference in determination of soluble phosphorus in lake and stream waters, *Environ.Sci.Technol.* **4** (1970) 602-604

## SUMMARY

### Optimization of the Analytical Method for Determining Phosphates in Detergents and Laundry Effluents

*B. Vojnović, Lj. Bokić, M. Kozina, A. Kozina*

Phosphate presence in natural water bodies may have a destructive effect on water ecology due to an excessive growth of plants. Detergents together with fertilizers are one of the greatest sources of phosphates as pollutants. The paper shows optimum conditions for a spectrophotometric determination of phosphates in detergents and effluents of laundries with the reagent ammonium molybdate tetrahydrate. In view of a large range of phosphate concentration in given specimens and a noticeable influence of the stock solution on the determination, it was necessary to modify the whole measuring method and carry out the validation procedure of the method. The characteristics of the method were determined (linearity, accuracy and precision, limit of detection and limit of quantification). The EDTA quantity, which causes disturbances in the spectrophotometric determination of phosphates using the method of molybdenum laundry bluing, was determined. Several methods for the preparation of a sample of powder detergent for the spectrometric determination of phosphates were studied: direct determination of phosphates from the detergent solution, determination of phosphates after the hydrolysis of sodium triphosphate with acids and determination of phosphates after oxidative degradation with  $H_2SO_4$  and  $H_2O_2$ . A detergent of a well known composition (ECE Color Fastness Test Detergent 77) was used as standard detergent.

**Key words:** phosphates, spectrophotometry, validation, detergents, effluents

*University of Zagreb, Faculty of Textile Technology*

*Department of Applied Chemistry, Laboratory for Analytical Chemistry*

*Zagreb, Croatia*

*e-mail: branka.vojnovic@ttf.hr*

*Received November 7, 2006*

### Optimierung der analytischen Methode zur Bestimmung der Phosphate in Waschmitteln und Wäscherei-Abwässern

Die Phosphat-Anwesenheit in natürlichen Gewässern kann eine zerstörende Wirkung auf die Wasserökologie wegen eines übermäßigen Wachstums von Pflanzen haben. Waschmittel, zusammen mit Düngern, sind eine der größten Quellen von Phosphaten als Schadstoffe. Der Artikel zeigt optimale Bedingungen für eine spektrophotometrische Bestimmung von Phosphaten in Waschmitteln und Wäschereiabwässern mit dem Reagens Ammonium-Molybdat-Tetrahydrat. Im Hinblick auf einen großen Bereich der Phosphat-Konzentrationen in gegebenen Mustern und den beträchtlichen Einfluss des Stammsatzes auf die Bestimmung, war es notwendig die ganze Messmethode zu modifizieren und das Validationsverfahren der Methode auszuführen. Die Eigenschaften der Methode (Linearität, Genauigkeit und Präzision, Nachweisgrenze und Quantifizierungsgrenze) wurden bestimmt. Auch die Menge des EDTA, welche bei der spektrophotometrischen Bestimmung von Phosphaten mittels der Methode der Molybdän-Wäscherei-Bläuung Störungen verursacht, wurde bestimmt. Mehrere Methoden der Vorbereitung einer Probe des Pulverwaschmittels für die spektrometrische Bestimmung von Phosphaten wurden untersucht: direkte Bestimmung von Phosphaten aus der Waschlösung, Bestimmung von Phosphaten nach der Hydrolyse von Natrium-Triphosphate mit Säuren und Bestimmung von Phosphaten nach oxydativem Abbau mit  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$ . Ein Waschmittel mit einer weithin bekannten Zusammensetzung (ECE Color Fastness Test Detergent 77) wurde als ein Standardwaschmittel verwendet.