

MANUELE SPECTROFOTOMETRISCHE BEPALING VAN AMMONIUM STIKSTOF NA DESTILLATIE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.4 van november 2001.

Ammonium stikstof wordt in nagenoeg alle soorten water aangetroffen. De vorm (NH_4^+ of NH_4OH) waarin de stikstof aanwezig is, is afhankelijk van de pH van het watermonster. De parameter geeft een aanduiding omtrent de aanwezigheid van schadelijke verontreinigingen in het onderzochte water (ammoniumstikstof afkomstig van chemische en/of (micro) biologische reacties). Ammoniak wordt door biologische oxidatie verder omgezet naar nitriet of nitraat.

De methode is bruikbaar voor alle (afval)waters tot 1000 mg/l N.

De detectielimiet bedraagt 0,2 mg/l N wanneer vertrokken wordt van 250 ml staal .

2 PRINCIPE

De op pH 6,0 tot 7,4 gebrachte watermonsters worden na toevoeging van magnesiumoxide aan een stoomdestillatie onderworpen om het ammonium af te zonderen. Het destillaat wordt opgevangen in een verdunde zoutzuuroplossing en spectrofotometrisch bepaald volgens de gewijzigde Berthelot kleurreactie. Hierbij reageert ammonium met hypochloriet, wat in situ wordt gevormd door alkalische hydrolyse van natriumdichloroisocyanuraat. Het gevormde chlooramine reageert met salicylaat in aanwezigheid van natriumnitroprusside, wat dienst doet als katalysator. Er ontstaat een blauw gekleurd complex waarvan de intensiteit die evenredig is met de concentratie aan ammoniumionen, gemeten wordt bij 655 nm.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Door een stoomdestillatie gaat men de ammoniak afzonderen uit een milieu waarin stoffen aanwezig zijn die de kleurvorming storen (bv. ijzerconcentraties groter dan 5 mg/l gaan storen bij het niet uitvoeren van de destillatie).

Aniline en ethanolamine (of primaire amines in het algemeen) kunnen storen. In praktijk treft men deze componenten zelden aan in water.

De temperatuur voor de monster- en ijkoplossingen moeten dezelfde zijn bij de kleurontwikkeling.

Het is aan te raden het destillatietoestel tussen elke monsterdestillatie grondig te reinigen, om resten ammonium te verwijderen. Men destilleert minimum 100 ml over.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 stoomdestillatietoestel: voor een schematische voorstelling van het gebruikte toestel wordt verwezen naar de Kjeldahl stikstofbepaling: CMA/2/I/B.5.
- 4.2 spectrofotometer: geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 655 nm.
- 4.3 destillatiekolven (bijgeleverd bij het destillatietoestel)
- 4.4 volpipetten : 10, 20, 50 ml
- 4.5 automatische pipet : 0-1000 μl

- 4.6 maatkolven : 50, 250, 1000 ml
- 4.7 kooksteentjes
- 4.8 erlenmeyer (opvangen destillaat): 250 ml
- 4.9 membraanfilter (0,45 µm)
- 4.10 cuvetten: 1, 4 en 5 cm weglengte
- 4.11 waterbad

5 MONSTERBEHANDELING

De analyse van de stalen dient zo snel mogelijk en bij voorkeur binnen de 24 u na staalname te gebeuren, anders wordt aangezuurd met zwavelzuur (6.1.13) tot pH <2 en bewaard bij een temperatuur lager dan 5°C (bij voorkeur net boven het vriespunt).

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

6.1 Reagentia

- 6.1.1 ultra puur (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm)
- 6.1.2 broomthymolblauw
- 6.1.3 zoutzuur, HCl, 37%, d= 1,19 g/ml
- 6.1.4 natriumhydroxide, NaOH, pro analyse
- 6.1.5 natriumthiosulfaat, Na₂S₂O₃·5H₂O, pro analyse
- 6.1.6 magnesiumoxide, MgO, uitgestookt op 500°C om carbonaten te verwijderen.
- 6.1.7 ammoniumchloride, NH₄Cl
- 6.1.8 tri-natriumcitraat, C₆H₅O₇·2H₂O, p.a.
- 6.1.9 natrium salicylaat, C₇H₅NaO₃, p.a.
- 6.1.10 natriumnitroprusside, Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O, p.a.
- 6.1.11 natriumdichloorisocyanuraat, C₃N₃O₃Cl₂Na·2H₂O
- 6.1.12 ammoniumchloride, 1000 mg/l, commercieel verkrijgbaar
- 6.1.13 zwavelzuur, H₂SO₄, 98%, d= 1.84 g/ml

6.2 Oplossingen

- 6.2.1 broomthymolblauw, 0,5 g/l, indicator
breng 0,5 g broomthymolblauw (6.1.2) in ultra puur water en leng aan tot 1000 ml.
- 6.2.2 zoutzuur, 1% (V/V):
breng 10 ml zoutzuur (6.1.3) in maatkolf van 1000 ml en leng aan .
- 6.2.3 natriumhydroxide, NaOH 1M:
los 40 g natriumhydroxide (6.1.4) op in 1000 ml ultra puur water.
- 6.2.4 ammoniumstockoplossing 1000 mg/l N: Los 3,819 ± 0.004 g ammoniumchloride (6.1.7) voorafgaandelijk 2 uur gedroogd bij 105 °C, op in ultra puur water (6.1.1). Leng deze oplossing aan tot 1000 ml en homogeniseer zorgvuldig. 1 ml van deze oplossing bevat 1 mg N. Deze oplossing is voor tenminste 1 maand houdbaar in een glazen fles.
- 6.2.5 ammoniumstockoplossing 100 mg/l N: Pipetteer 100 ml van de 1000 mg/l N oplossing (6.2.4) in een maatkolf van 1000 ml en leng aan tot maatstreep met ultra puur water (6.1.1) en homogeniseer zorgvuldig. 1 ml van deze oplossing bevat 0.1 mg N. Deze oplossing is voor tenminste 1 week houdbaar in een glazen fles.
- 6.2.6 ammoniumstockoplossing 1 mg/l N: Pipetteer 1 ml van de 100 mg/l N oplossing (6.2.5) in een maatkolf van 100 ml en leng aan tot maatstreep met ultra puur water (6.1.1) en homogeniseer zorgvuldig. 1 ml van deze oplossing bevat 1 µg N. Deze oplossing moet onmiddellijk voor gebruik aangemaakt worden.
- 6.2.7 kleurreagens : Los 130 ±1 g natriumsalicylaat (6.1.9) en 130 ± 1 g trinatriumcitraat di-hydrate (6.1.8) op in water (6.1.1) in een kolf van 1000 ml. Voeg water (6.1.1) toe tot ± 950 ml en

- breng $0,970 \pm 0,005$ g natriumnitroprusside (6.1.10) bij in de maatkolf. Los op en leng aan tot maatstreep. Deze oplossing is tenminste 2 weken houdbaar in een bruin glazen fles.
- 6.2.8 natriumdichloorisocyanuraat –oplossing : Los $32,0 \pm 0,1$ g NaOH (6.1.4) op in 500 ± 50 ml water (6.1.1). Laat de oplossing afkoelen tot kamertemperatuur en voeg $2,00 \pm 0,02$ g natriumdichloorisocyanuraat (6.1.11) toe. Los op en breng de oplossing kwantitatief over in een kolf van 1000 ml. Leng aan tot maatstreep met water (6.1.1). Deze oplossing is tenminste 2 weken houdbaar in een bruin glazen fles.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Reinigingsprocedure destillatieopstelling

Wanneer de destillatieopstelling voor het eerst wordt gebruikt of reeds een lange tijd heeft stil gestaan moet deze gereinigd worden. Breng 350 ml water in een destillatiekolf en voeg een paar kooksteentjes toe. Destilleer 100 ml destillaat over. Verwijder het destillaat en het residu in de kolf.

7.2 Destillatie

Afhankelijk van de ammoniumconcentratie (zie tabel 1) wordt een bepaalde hoeveelheid staal in een destillatiekolf gepipetteerd .

Tabel 1: Hoeveelheid staal afhankelijk van concentratie

Ammoniumconcentratie (mg N/l)	Volume staal (ml)
< 10	250
10-20	100
20-50	50
50-100	25

Breng 50 ± 5 ml verdunde zoutzuuroplossing in de erlenmeyer om het destillaat in op te vangen. Zorg ervoor dat het destillaat wordt opgevangen onder het vloeistofniveau van de zoutzuuroplossing. Breng een juiste hoeveelheid staal (V_1) in de destillatiekolf. Indien er chloor aanwezig is in het staal moeten er enkele kristallen natriumthiosulfaat worden toegevoegd om het aanwezige chloor te verwijderen.

Voeg een paar druppels broomthymolblauw indicator in de kolf toe en pas indien nodig de pH aan (6 - 7,4) met de NaOH-oplossing of de HCl-oplossing.

Voeg water toe tot een eindvolume van 350 ml .

Breng vervolgens $0,25 \pm 0,05$ g magnesiumoxide en enkele kooksteentjes in de destillatiekolf. De kolf onmiddellijk in de destillatieopstelling plaatsen (voor sommige afvalwaters is het nodig om antischuimmiddel toe te voegen).

Verwarm de destillatiekolf zodanig dat men een debiet heeft van ongeveer 10 ml/minuut.

Wanneer er ± 180 ml destillaat is opgevangen in de erlenmeyer, mag de destillatie beëindigd worden. Neutraliseer het destillaat met verdunde natriumhydroxideoplossing, breng over in een maatkolf van 250 ml en leng aan met ultra puur water.

Voer eveneens een blancotest uit, hierbij wordt het staal vervangen door 250 ml ultra puur water en dezelfde procedure als het staal te doorlopen.

7.3 Opstellen ijkcurve

Breng in maatkolven van 50 ml onderstaande volumes van de ammonium stockoplossing, 1 mg/l N, zie tabel 2. De corresponderende concentratie wordt eveneens aangegeven. Leng elk van de kolfjes aan tot ± 40 ml met ultra puur water.

Tabel 2 : ijkstandaarden

Vstock (6.2.6.) ml	Massa van NH ₄ -N µg	Cuvetlengte mm
0,00*	0	10 en 40**
2,00	2	40
4,00	4	40
6,00	6	40
8,00	8	40
10,00	10	10
20,00	20	10
30,00	30	10
40,00	40	10

* = nulpunt ** 50 mm mogen gebruikt worden

7.4 Spectrofotometrische bepaling

Ijkstandaarden :

Breng in de maatkolffjes van de ijkoplossingen $4,00 \pm 0,05$ ml kleurreagens en schud op. Voeg $4,00 \pm 0,05$ ml natriumdichloorisocyanuraatoplossing toe en schud opnieuw. De pH van de oplossing moet $12,6 \pm 0,1$ zijn. Afwijking van deze pH resulteert in afwijkende resultaten.

Leng het kolfje aan tot de maatstreep en schud goed. Zet de maatkolffjes in een waterbad op $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Het waterbad mag ook een andere temperatuur hebben, maar alle bepalingen dienen op dezelfde temperatuur uitgevoerd te worden.

Verwijder na minstens 60 min. de maatkolffjes uit het waterbad en meet de absorbantie van de oplossingen bij een golflengte van 655 nm ten opzichte van ultra puur water en dit met een geschikte cuvetlengte .

Stalen :

Afhankelijk van de ammoniumconcentratie word er een bepaald volume (V) van het staal gepipetteerd in een maatkolffje van 50 ml. Het maximum volume is 40 ml waarbij de maximum te bepalen concentratie van ammonium 1 mg N/l bedraagt. Voor hogere concentraties dient een kleiner volume aan staal te worden genomen, en wordt vervolgens aangelengd tot 40 ml. Vervolg zoals bij de ijkstandaarden.

Blanco en controlestandaard :

Voor de blanco word er 40 ml ultra puur water in een maatkolffje van 50 ml gepipetteerd, voor de controlestandaard wordt er een gepaste verdunning van de ammoniumchloride standaard gemaakt (concentratie = 50 % van de hoogste ijkstandaard) en hiervan 40 ml in een kolfje van 50 ml gepipetteerd. Vervolg zoals bij de ijkstandaarden.

8 CONTROLEANALYSEN

Op regelmatige tijdstippen dient een blanco en een controleoplossing gedestilleerd te worden.

De gemeten absorbantie van de blanco (tov blanco water) wordt telkens vergeleken met vorige meetwaarden. Indien er een afwijking optreedt (mogelijke contaminatie), moeten er de nodige acties ondernomen worden.

De waarde van het controlemonster mag niet meer dan 5 % afwijken van de werkelijke waarde.

9 BEREKENINGEN

Bij de berekening van de ijklijn wordt er eerst gecorrigeerd voor de nulpunt waarde. De absorptantie afkomstig van standaard 0 wordt afgetrokken van de absorptantie van de andere ijklijnoplossingen. Na deze correctie wordt er een kalibratierechte berekend met lineaire regressie. Deze moet lineair zijn en door het nulpunt gaan.

Bij de berekening van de stalen is er steeds een blancocorrectie:

$$A_r = A_s - A_b$$

A_s = de absorptantie van het staal

A_b = de absorptantie van de blanco

Let op : de metingen van A_s en A_b moeten met dezelfde cuvetlengte gebeurd zijn.

Daarna wordt de concentratie m_{Ns} berekend door middel van de kalibratierechte (met dezelfde cuvetlengte). De ammoniumconcentratie (Q_{n1}) in mg/l wordt als volgt berekend:

$$Q_{n1} = m_{Ns} / V$$

m_{Ns} = is de massa van ammonium (μg) in het staal berekend met de kalibratierechte met dezelfde cuvetlengte.

V = volume staal in ml

Vermits het staal een destillatie heeft ondergaan moet er nog een bijkomende berekening plaatsvinden om de ammoniumconcentratie in het oorspronkelijk staal te bekomen.

$$(Q_{n1} \cdot V_2) / V_1$$

V_1 = monstervolume genomen voor de destillatie (ml)

V_2 = aangelengd volume na destillatie (ml), i.e. 250 ml

10 VEILIGHEID

Zoutzuur HCl

R : 34-37

S : 2-26

- bijtend op ogen, huid en ademhalingsorganen
- enkel te gebruiken in zuurkast
- verwijderd houden van sterke oxidatiemiddelen (chloorgas !)

Ammoniumchloride; NH_4Cl

- reageert met sterke zuren onder vorming van zoutzuurgas en met sterke basen onder vorming van ammoniak.
- de stof kan allergische reacties veroorzaken

Zwavelzuur, H_2SO_4

R : 35

S : 2-26-30

- enkel gebruiken in zuurkast
- bijtend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen
- inademing van damp en/of nevel kan ademnood veroorzaken
- niet met de mond pipetteren
- NOOIT water in zuur gieten, bij verdunnen ALTIJD zuur in water gieten

Natriumhydroxide, NaOH

R : 35

S : 2-26-37/39

- enkel gebruiken in de zuurkast
- bijtend op de ogen, de huid en de ademhalingsorganen
- niet met de mond pipetteren
- oplossen van NaOH in water is een exotherme reactie, goed koelen van recipiënten is aan te raden

11 REFERENTIES

- ISO 7150/1: 1984; Water quality – Determination of ammonium – part 1: Manual spectrometric method
- ISO 5664: 1984; Water quality – Determination of ammonium- Distillation and titration method
- Chemiekaarten, Gegevens voor veilig werken met chemicaliën, vijfde editie, 1990
- Standard Methods for the examination of water and waste water, 17th edition, 1989