

~~~~~

***Bepaling van het gehalte aan ammoniakale  
stikstof met behulp van doorstroomanalyse***

~~~~~

**INHOUD**

<b>1</b>	<b>TOEPASSINGSGEBIED</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>PRINCIPE</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>OPMERKINGEN</b> .....	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>APPARATUUR EN MATERIAAL</b> .....	<b>4</b>
4.1	APPARATUUR.....	4
4.2	MATERIAAL.....	4
<b>5</b>	<b>REAGENTIA EN OPLOSSINGEN</b> .....	<b>5</b>
5.1	REAGENTIA.....	5
5.2	OPLOSSINGEN.....	5
<b>6</b>	<b>PROCEDURE</b> .....	<b>6</b>
6.1	MONSTERVEROEBEREIDING.....	6
6.2	METEN.....	6
6.2.1	<i>Opstarten van het toestel</i> .....	6
6.2.2	<i>Starten van de meting</i> .....	7
6.2.3	<i>Afleggen van het toestel</i> .....	7
<b>7</b>	<b>BEREKENING</b> .....	<b>7</b>
<b>8</b>	<b>REFERENTIES</b> .....	<b>8</b>

## 1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft de bepaling van ammoniakale stikstof in water (bijvoorbeeld grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater). Naast de flowinjectieanalyse (FIA) met spectrometrische detectie bestaat er ook een continu-doorstroomanalyse (CFA) met spectrometrische detectie. Deze laatste methode wordt verder beschreven.

Ze is toepasbaar voor concentraties van 0,1 tot 10 mg N/l. Hogere concentraties kunnen worden bepaald door verdunnen van het monster.

## 2 PRINCIPE

De spectrofotometrische bepaling van ammoniakale stikstof in waterige monsters is gebaseerd op de gewijzigde Berthelot kleurreactie. Ammonium reageert met hypochloriet, dat in situ wordt gevormd door alkalische hydrolyse van natriumdichloorisocyanuraat. Hierbij wordt chloor-amine gevormd dat vervolgens met salicylaat reageert in aanwezigheid van natrium-nitroprusside dat dienst doet als katalysator. Hierbij ontstaat een blauw-groen gekleurd complex waarvan de intensiteit gemeten wordt bij 640 tot 660 nm bij 37-50°C. Natriumcitraat wordt gebruikt om mogelijke storende kationen te maskeren. Er wordt gewerkt in gebufferd milieu omdat de kleurintensiteit pH afhankelijk is. De intensiteit van de kleur wordt gemeten in een doorstroomcel.

## 3 OPMERKINGEN

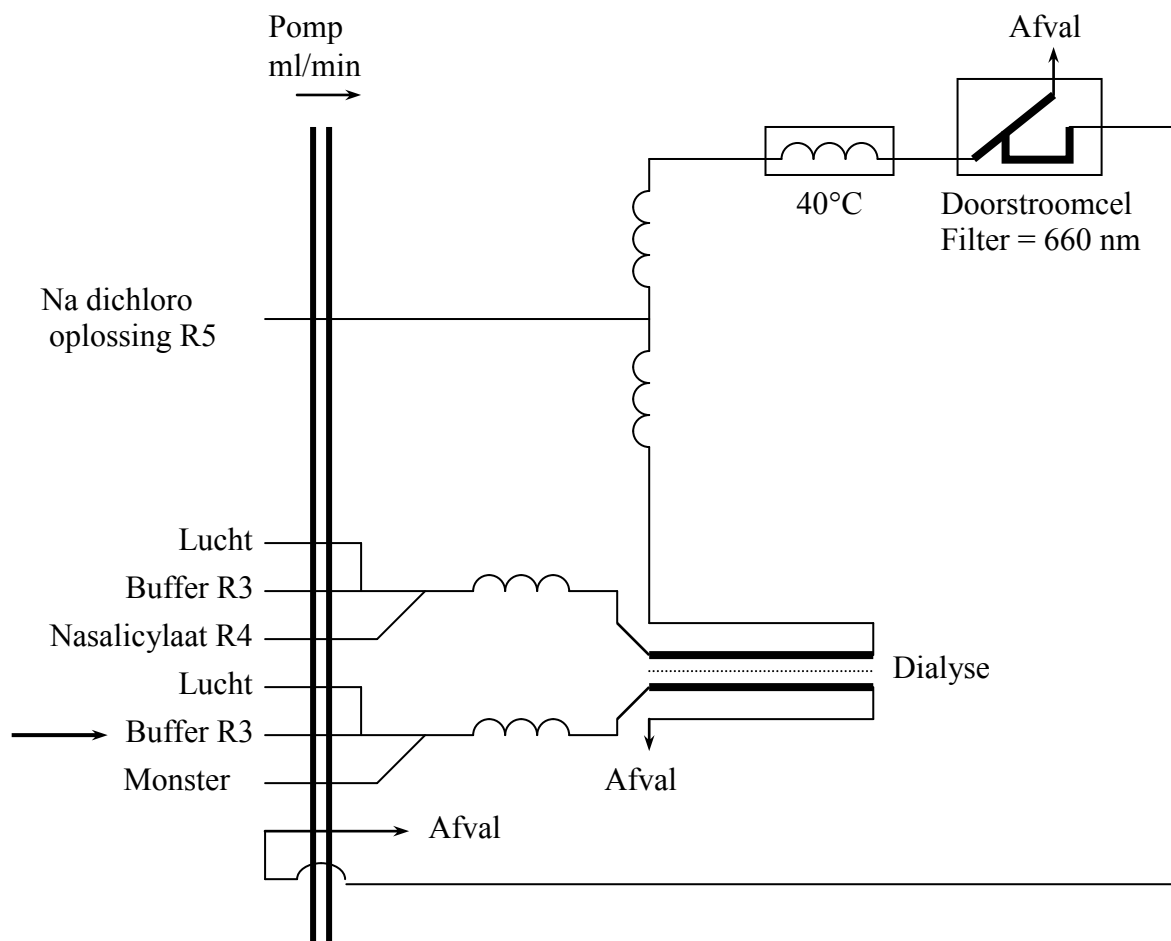
- Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/I/A/010. Aangezien tijdens bewaring stikstofcomponenten omgezet kunnen worden dient de analyse zo snel mogelijk en bij voorkeur binnen 24 uur na de bemonstering gebeuren.
- Indien in de opstelling een dialysemembraan is opgenomen worden de meeste storende componenten tegengehouden. Toch kunnen gekleurde componenten in het monster die niet tegengehouden worden bij de dialyse storen in de fotometer. Indien in de opstelling geen dialyse is voorzien, dan worden de monsters voor analyse best gefiltreerd.
- De kleurintensiteit is afhankelijk van de pH. Om dit effect op te vangen wordt er gewerkt in gebufferd milieu. Sterk gebufferde monsters of monsters met een sterk afwijkende pH (zoals gedestrueerde monsters) kunnen echter problemen geven (zie 6.1.) Indien het reactiemengsel na toevoegen van alle reagentia geen pH heeft van 12,6 treden er interferenties op.
- Bepaalde stikstofverbindingen worden tijdens de analyse zelf gedeeltelijk omgezet in ammonium en geven aanleiding tot een overschatting van de ammoniumconcentratie. Zo zullen aminozuren in zekere mate worden omgezet.
- Metaalionen, welke in hoge concentraties neerslagen als hydroxide, veroorzaken een verlies op de reproduceerbaarheid van de metingen.

## 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

### 4.1 Apparatuur

4.1.1 Een doorstroomanalyzesysteem met

- een module voor de bepaling van ammonium (zie figuur1).
- een autosampler
- een fotometer
- een computer met sturing- en verwerkingssoftware



Figuur 1: Voorbeeld van een doorstroomanalyzesysteem voor de bepaling van ammoniakale stikstof in water

### 4.2 Materiaal

- 4.2.1 5 maatkolven van 100 ml voor het aanmaken van de ijkreeks
- 4.2.2 Maatkolven
- 4.2.3 Automatische pipet van 10-100µl, 200-1000µl voor het aanmaken van ijkreeks en controlestandaarden.
- 4.2.4 Membraanfilters 0.45 µm

## 5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

### 5.1 Reagentia

- 5.1.1 Ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan  $0,1 \text{ mS m}^{-1}$ , equivalent met een weerstand groter dan  $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$  bij  $25^\circ\text{C}$ ). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringsstelsel dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan  $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$  (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).
- 5.1.2 Tri-natriumcitraat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 5.1.3 Detergensoplossing
- 5.1.4 Natriumsalicylaat,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$
- 5.1.5 Natriumnitroprusside,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 5.1.6 Natriumdichloorisocyanuraat,  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 5.1.7 Ammoniumchloride,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- 5.1.8 Natriumhydroxideoplossing,  $\text{Na OH } 5 \text{ mol/l}$

### 5.2 Oplossingen

- 5.2.1 Citraat buffer oplossing: Los 40 g natriumcitraat (5.1.2) op in 800ml ultra puur water voeg 1ml detergensoplossing (5.1.3) toe en leng aan tot 1000ml. De oplossing is gekoeld in een donkere fles houdbaar gedurende 1 week .
- 5.2.2 Natriumsalicylaatoplossing : Los 34 g natriumsalicylaat (5.1.4), 0,4 g natriumnitroprusside (5.1.5) en 1 ml detergensoplossing(5.1.3) op in ultra puur water (5.1.1). Leng aan tot 1000 ml en meng. Deze oplossing is, in het donker bewaard, 1 week houdbaar.
- 5.2.3 Natriumdichloorisocyanuraat: Los 0,8 g natriumdichloorisocyanuraat (5.1.6) en 50 ml natriumhydroxide oplossing(5.1.8) op in ultra puur water(5.1.1). Leng aan tot 1000 ml. Deze oplossing moet dagelijks vers bereid worden.
- 5.2.4 Stockoplossing ammonium 1g N/l: Droog ammoniumchloride bij  $100^\circ\text{C}$  tot constant gewicht. Los 3,819 g gedroogd ammoniumchloride (5.1.7) op in ultra puur water, voeg zwavelzuur toe tot  $\text{pH} = 2$  en leng aan tot 1000 ml. Koel bewaard kan deze stockoplossing 3 maanden gebruikt worden.
- 5.2.5 Standaardoplossing I 100mg N/l: 10 ml stockoplossing 1g N/l (5.2.4) aanlengen naar 100 ml met ultra puur water. Controleer de  $\text{pH} (=2)$  Deze standaard is koel bewaard minstens 1 week houdbaar.
- 5.2.6 Standaardoplossing II 10mg N/l: 1 ml stockoplossing 1g N/l (5.2.4) of 10 ml standaardoplossing I aanlengen naar 100 ml met ultra puur water. Controleer de  $\text{pH} (=2)$  Deze standaard is koel bewaard minstens 1 week houdbaar.

5.2.7 Ijkstandaarden I: ijkgebied gaat van 1 tot 10 mg/l . Bereid de standaarden op analoge wijze als aangegeven in de tabel, uitgaande van de standaardoplossing I 100 mg N/l, en aan te lengen met ultra puur water tot 100ml.

De ijkstandaarden dienen dagelijks vers aangemaakt te worden.

Voor lage concentraties kan gewerkt worden in het gebied van 0,1 tot 1 mg N/l.

ml standaardoplossing I aanlengen tot 100 ml	Ijkstandaard I in mg N/l
1	1
3	3
5	5
7	7
9	9
ml standaardoplossing II aanlengen tot 100 ml	Ijkstandaard II in mg N/l
1	0,1
3	0,3
5	0,5
7	0,7
9	0,9

## 6 PROCEDURE

### 6.1 Monstervoorbereiding

- Indien het doorstroomanalyzesysteem niet beschikt over een dialysemembraan, moeten monsters met vaste deeltjes en monsters met gekleurde componenten gefiltreerd worden. Hierbij moet erover worden gewaakt dat geen verliezen of contaminatie optreden. Verwerp het eerste deel van het filtraat en vang de rest op in een droog recipiënt.
- Verdun de monsters zodat ze in het werkgebied vallen. Indien de concentratie niet gekend is, kan onverdund worden gemeten. Gezien het lage en nauwe werkgebied is het echter dikwijls beter toch te verdunnen vóór de analyse om geheugeneffecten te vermijden.
- De kleurintensiteit is afhankelijk van de pH. Monsters met erg hoge of lage pH moeten voor analyse geneutraliseerd worden. Aangezien het monster gebufferd wordt is een zekere spreiding op de pH toelaatbaar

### 6.2 Meten

#### 6.2.1 Opstarten van het toestel

- Het opstarten gebeurt volgens voorschrift van de fabrikant.
- Pomp eerst water (5.1.1) door het systeem.
- Meet de absorbantie van de basislijn met water (5.1.1) . Nadien hetzelfde herhalen met de reagentia en noteer het verschil in absorbantie. Dit mag niet hoger zijn dan 0,015 /cm padlengte. Vervang de reagentia indien nodig.

Opmerking: De blanco controle van de reagentia is optioneel.

### 6.2.2 Starten van de meting

Pomp reagentia door het toestel gedurende 10 minuten en regel de basislijn tot op nul . Het toestel is klaar vanaf het moment er een stabiele basislijn wordt bekomen.

#### Minimum absorbantie

Meet de absorbantie van de ijkoplossing 0.5 mg/l. De waarde moet minstens 0,1/ cm padlengte zijn. Als de absorbantie niet met het toestel zelf kan bepaald worden, mag deze meting op een extern toestel uitgevoerd worden.

Opmerking: De minimum absorbantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. bovenstaande procedure.

#### Kalibratie

Ijk met minstens 5 ijkoplossingen in het gepaste werkgebied .

#### Meting stalen

Meet de stalen op dezelfde manier als de ijkoplossingen . Als de concentratie te hoog is moeten de stalen verdund worden of dient er een andere ijklijn worden opgesteld in een hoger meetgebied.

#### Kontroler ijklijn

Na elke meetreeks ( na maximum 20 metingen) moet de kalibratie gecontroleerd worden door 2 ijkoplossingen te hermeten met een concentratie gelijk aan 1/3 van boven en onderaan in het gebruikte ijkgebied. Indien deze te sterk afwijken moet er een herijking gebeuren.

### 6.2.3 Afleggen van het toestel

Het afleggen van het toestel gebeurt volgens de voorschriften van de fabrikant.

## 7 BEREKENING

De berekeningen van de ijklijn en de stalen worden door het toestel zelf uitgevoerd. Indien de monsters verdund werden, worden de bekomen concentraties vermenigvuldigd met de verdunningsfactor.

$$c(P)_{vl} = c_v \times f$$

waarbij:

$c(P)_{vl}$  :concentratie van het monster in mg/l

$f$  :verdunningsfactor

$c_v$  :concentratie in mg/l van het verdunde monster aan de hand van de kalibratielij

## 8 REFERENTIES

- ISO 11732:1997 Water Quality – Determination of ammonium nitrogen by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.
- Standard Methods, 1998; for the examination of water and waste water ; 20<sup>th</sup> edition