

~~~~~

***Bepaling van ammoniakale stikstof door manuele  
spectrofotometrie***

~~~~~

INHOUD

1	TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN.....	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL.....	4
4.1	APPARATUUR	4
4.2	MATERIAAL.....	4
5	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5.1	REAGENTIA	4
5.2	OPLOSSINGEN	5
6	PROCEDURE	6
6.1	OPSTELLEN IJKCURVE.....	6
6.2	SPECTROFOTOMETRISCHE METING	6
7	KWALITEITSCONTROLE	7
7.1	OPVOLGING VAN DE ABSORBANTIE VAN DE BLANCO EN DE IJKOPLOSSINGEN.....	7
7.2	CONTROLE VAN DE NAUWKEURIGHEID VAN DE RESULTATEN.....	7
8	BEREKENING.....	8
9	REFERENTIES.....	8

1 TOEPASSINGSGEBIED

Ammoniakale 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 (ammoniakale stikstof afkomstig van chemische en/of (micro) biologische reacties). Ammoniak wordt door biologische oxidatie verder omgezet naar nitriet of nitraat.

Deze methode is bruikbaar voor drinkwater en de meeste afvalwaters.

Sterk gekleurde of gezouten stalen moeten onderworpen worden aan een stoomdestillatie. (WAC/III/E/022)

Bij een staalvolume van 40 ml is de maximaal te meten concentratie 1 mg/l N.

Wanneer een cel van 40 mm en een staalvolume van 40 ml wordt genomen bekomt men een detectielimiet liggende tussen 0,003 en 0,008 mg/l N.

De in deze procedure beschreven referentiemeetmethode is gebaseerd op ISO 7150/1 1984, daarnaast is eveneens de volgende meetmethode toegelaten :

ammonium	• ISO 7501-2 : Determination of ammonium Part 2 : Automated spectrometric method -1986
----------	--

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 chlooramine gevormd dat vervolgens met salicylaat reageert bij een pH van 12,6 , in aanwezigheid van natriumnitroprusside dat dienst doet als katalysator. Hierbij ontstaat een blauw gekleurd complex waarvan de intensiteit gemeten wordt bij 655 nm.

Natriumcitraat wordt gebruikt om mogelijke storende kationen te maskeren (bv Ca en Mg).

Er wordt gewerkt in gebufferd milieu omdat de kleurintensiteit pH afhankelijk is.

3 OPMERKINGEN

Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/I/A/010.

Aniline en ethanolamine (of primaire aminens in het algemeen) storen de bepaling. Deze componenten komen slechts sporadisch voor.

Bij extreem hoge zuur of base gehalten heeft men interferentie op het vormen van de absorptiecomponent .

Ook kunnen bepaalde componenten de reductie van hypochloriet veroorzaken. In sterk gezouten stalen kan de interferentie van de Mg-neerslag stijgen wanneer de complexvorming van de citraat is overschreden.

In het geval van bovenvernoemde interferenties moet er een destillatie voorafgaan aan de spectrofotometrische meting.

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

De monsters moeten vrij zijn van zwevende deeltjes.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

4.1.1. spectrofotometer: geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 655 nm en cuvetten met een optische lengte tussen 10 en 50 mm.

4.2 Materiaal

4.2.1. Volpipetten

4.2.2. Automatische pipet : voor het aanmaken van de ijkreeks en controlestandaard

4.2.4. Maatkolven van 50 ml voor het aanmaken van de ijkreeks

4.2.5. Maatkolven van 1000 ml voor het aanmaken van reagentia.

4.2.6. Bruin glazen flessen voor bewaren van reagentia

4.2.7. Cuvetten : tussen 10-50 mm

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°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Vrij van ammoniak

5.1.2. Natriumhydroxide, NaOH, p.a.

5.1.3. Tri-natriumcitraat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a.

5.1.4. Natriumsalicylaat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$, p.a.

5.1.5. Natriumnitroprusside, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, p.a.

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, NH_4Cl , p.a.

5.1.8. Ammoniumchloride, 1000ppm , commercieel verkrijgbaar

5.2 Oplossingen

- 5.2.1. Kleurreagens : Los 130 ± 1 g Natriumsalicylaat (5.1.4.) en 130 ± 1 g trinitiumcitraat di-hydrate (5.1.3.) op in water (5.1.1.) in een kolf van 1000 ml. Voeg ongeveer 950 ml water (5.1.1.) toe en breng $0,970 \pm 0,005$ g natriumnitroprusside(5.1.5.) bij in de maatkolf. Los op en leng aan tot maatstreep. Deze oplossing is tenminste 2 weken houdbaar in een bruin glazen fles.
- 5.2.3. Natriumdichloorisocyanuraat –oplossing : Los $32,0 \pm 0,1$ g NaOH (5.1.2.) op in 500 ± 50 ml water(5.1.1.) . Laat de oplossing afkoelen tot kamertemperatuur en voeg $2,00 \pm 0,02$ g natriumdichloorisocyanuraat (5.1.6.) toe. Los op en breng de oplossing kwantitatief over in een kolf van 1000 ml . Leng aan tot maatstreep met water (5.1.1.)
Deze oplossing is tenminste 2 weken houdbaar in een bruin glazen fles.
- 5.2.4. Ammoniumstockoplossing 1000 mg/l N : Los $3,819 \pm 0,004$ g ammoniumchloride (5.1.7) , NH_4Cl , voorafgaandelijk 2 uur gedroogd bij 105°C , op in water (5.1.1.). Leng deze oplossing aan tot 1000 ml (5.1.1.) en homogeniseer zorgvuldig . 1 ml van deze oplossing bevat 1 mg N. Deze oplossing is voor tenminste 1 maand houdbaar in een glazen fles.
- 5.2.5. Ammoniumstockoplossing 100 mg/l N : Pipetteer 100 ml van de 1000 mg/l N oplossing (5.2.4.) in een maatkolf van 1000 ml en leng aan tot maatstreep (5.1.1.) 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.
- 5.2.6. Ammoniumstockoplossing 1 mg/l N : Pipetteer 1 ml van de 100 mg/l N oplossing (5.2.5.) in een maatkolf van 100 ml en leng aan tot maatstreep (5.1.1.) en homogeniseer zorgvuldig . 1 ml van deze oplossing bevat $1 \mu\text{g N}$.
Deze oplossing moet onmiddellijk voor gebruik aangemaakt worden .

6 PROCEDURE

6.1 Opstellen ijkcurve

Breng in maatkolven van 50 ml onderstaande volumes van de ammonium stockoplossing (5.2.6.). De corresponderende concentratie wordt eveneens aangegeven (tabel 1).
Leng elk van de kolfjes aan tot 40 mL met ammoniumvrij water (5.1.1.) en homogeniseer.

Vstock (5.2.6.) ml	Massa van NH ₄ -N µg	Cuvelengte 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	10	10

Tabel 1 : ijkoplossingen

* = nulpunt

** 50 mm mogen gebruikt worden

6.2 Spectrofotometrische meting

Ijkoplossingen :

Breng in de maatkolfjes van de ijkoplossingen $4,00 \pm 0,05$ mL kleurreagens (5.2.1.) en schud op . Voeg dan $4,00 \pm 0,05$ mL natriumdichloorisocyanuraatoplossing toe (5.2.3.) en opnieuw opschudden. 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 op. Zet de maatkolfjes in een waterbad op 25 ± 1 °C .Het mag ook op een andere temperatuur het is enkel de bedoeling dat alle bepalingen op dezelfde temperatuur gebeuren.

Na tenminste 60 min. verwijder je de maatkolfjes uit het waterbad en meet je de absorbantie van de oplossingen bij een golflengte van 655 nm en met een geschikte cuvelengte ten opzichte van ultra puur water.(5.1.1.)

Stalen :

Afhankelijk van de ammoniumconcentratie word er een bepaald volume (V) van het staal gepipetteerd in een maatkolfje van 50 ml . Het maximum volume is 40 ml waarbij de maximum te bepalen concentratie van ammonium 1 mg N/l bedraagt. Indien er kleinere volumes aan staal worden genomen moeten deze nadien aangelengd worden tot 40 ml.

Daarna doorloopt het staal dezelfde werkwijze als hierboven bij de ijkoplossingen.

Opmerking : Als de stalen sterk gekleurd of zout belast zijn zodat er fouten kunnen optreden bij de absorptiemeting of wanneer er interferenties kunnen voorkomen omwille van hoge Cl of Mg concentraties moet er een destillatie gebeuren van het staal volgens procedure WAC/III/E/022 . Let wel op dat het destillaat opgevangen wordt in 1 % HCl en niet in boorzuur . Na destillatie moet het staal dan geneutraliseerd worden en aangelengd tot een gekend volume (V_2) in ml. Ook het volume van het staal voor destillatie moet gekend zijn in ml (V_1) . Na deze voorbereidingen kan het staal verder geanalyseerd worden zoals hierboven vermeld.

Blanco en controlestandaard :

Voor de blanco word er 40 ml ultra puur water (5.1.1.) in een maatkolffje van 50 ml gepipetteerd, en voor de controlestandaard wordt er een gepast verdunning van de ammoniumchloride standaard (5.1.6.) gemaakt (concentratie = 50 % van de hoogste ijkstandaard) en hiervan 40 ml in een kolffje van 50 ml gepipetteerd. Daarna wordt dezelfde procedure gevolgd als bij de ijkoplossingen.

7 KWALITEITSCONTROLE

7.1 Opvolging van de absorptie van de blanco en de ijkoplossingen

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

7.2 Controle van de nauwkeurigheid van de resultaten

Tijdens elke reeks van metingen wordt de controle met een controlestandaard (6.2) uitgevoerd. Deze standaard mag niet in de ijkreeks opgenomen worden. Het bekomen resultaat moet aan de volgende vergelijking voldoen:

Resultaat (N) = conc controlestandaard \pm 3 s

(Voor een controlestandaard met conc (N) = 0,500 mg/l is s = \pm 0,021)

Indien het resultaat niet aan dit criteria voldoet moeten er acties ondernomen worden om betere resultaten te bekomen. Nadien moeten de metingen waarin deze controle is opgenomen herhaald worden.

Na minstens 20 controlemetingen kan s herberekend worden.

8 BEREKENING

Bij de berekening van de ijklijn wordt er eerst gecorrigeerd voor de nulpunt waarde. De absorptie afkomstig van standaard 0 wordt afgetrokken van de absorptie 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 absorptie van het staal

A_b = de absorptie 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 doormiddel 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

Opmerking : Indien 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)

9 REFERENTIES

- ISO 7150-1: 1984; Water quality – Determination of ammonium – Part 1 : Manual spectrometric method.