

DE TOEPASBAARHEID VAN EEN SPECIFIEKE NITRAAT-ELEKTRODE
VOOR ANALYSE IN GROND- EN OPPERVLAKTEWATER

J. Harmsen

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking.

ISBN 90 8500 02



I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. THEORIE	1
3. MEETMETHODEN	5
3.1. Direkte methode	5
3.2. Meting bij constante ionsterkte	5
3.3. Standaard toevoegingsmethode	6
4. METINGEN	7
4.1. Meetopstelling	7
4.2. Constante ionsterkte methode	8
4.3. Standaard toevoegingsmethode	8
5. RESULTATEN EN DISCUSSIE	9
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	13
7. LITERATUUR	14

1. INLEIDING

De chemische analyse van nitraat is tamelijk tijdrovend. Een snellere meting is mogelijk door middel van een specifieke nitraat-elektrode. In de literatuur zijn toepassingen beschreven voor de analyse in planten extracten (PAUL en CARLSON, 1968) en in grond extracten (MAHENDRAPPA, 1969).

Het doel van dit onderzoek was het nagaan van de bruikbaarheid en nauwkeurigheid van de elektrode bij metingen in grond- en oppervlaktewater.

2. THEORIE

De nitraatelektrode is een ionselectieve elektrode, dit wil zeggen hij is het gevoeligst voor nitraat en veel minder gevoelig voor andere ionen.

Een organische ionenwisselaar in een organisch oplosmiddel is de elektro-aktieve component. Deze component is aangebracht op een poreus membraan (fig. 1).

De gemeten potentiaal wordt gegeven door:

$$E = E_o - E_{ref} - 2,3 \frac{RT}{F} \log a_{NO_3^-} \quad (1)$$

E = gemeten potentiaal

E_o = standaard potentiaal ($a_{NO_3^-} = 1$)

E_{ref} = potentiaal referentie elektrode

$a_{NO_3^-}$ = aktiviteit NO_3^-

$2,3 \frac{RT}{F}$ = constante van Nernst (0,0592 voor 25°C)

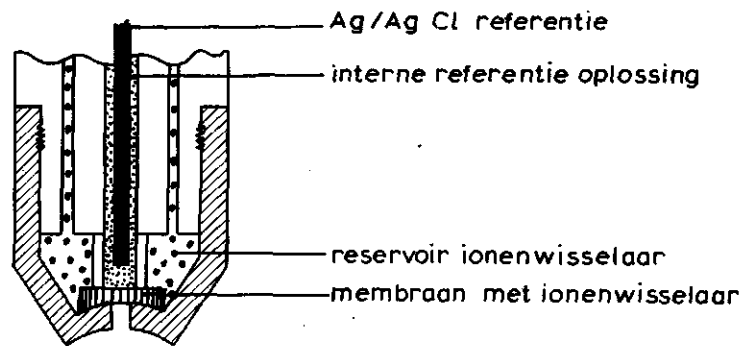


Fig. 1. Schematisch overzicht specifieke nitraatelektrode

Aangezien tijdens de meting binnen in de elektrode alles constant blijft, evenals E_o en E_{ref} , wordt de verandering in potentiaal alleen veroorzaakt door de verandering in nitraat activiteit in het monster. De potentiaal uitgezet tegen de activiteit (op half-logaritmisch papier) geeft een rechte lijn (fig. 2). De helling van deze lijn is ongeveer 59 mV.

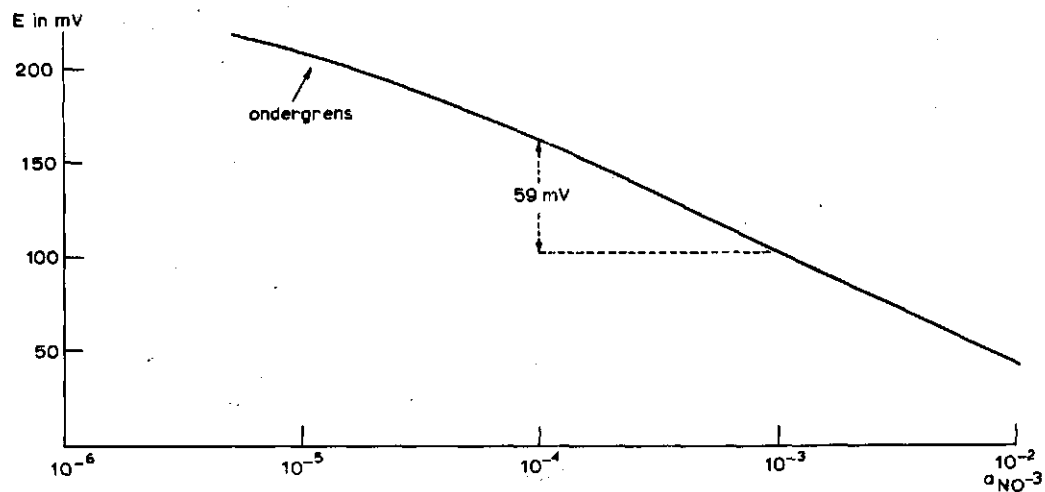


Fig. 2. De potentiaal als functie van de nitraat activiteit

De ondergrens van het meetbereik wordt bepaald door de oplosbaarheid van de ionenwisselaar in water en bedraagt ongeveer 10^{-5} mol nitraat per liter (0,6 mg nitraat per liter). De bovengrens is 10^{-1} mol nitraat per liter (6000 mg nitraat per liter).

In vergelijking (1) staat de activiteit vermeld, terwijl de interesse meestal uit zal gaan naar de concentratie. Het verband tussen de activiteit en de concentratie wordt gegeven door (DEN BOEF, 1968):

$$a = f \times c \quad (2)$$

a = activiteit

f = activiteitscoëfficiënt

c = concentratie

De activiteitscoëfficiënt is afhankelijk van de ionsterkte. De ionsterkte kan berekend worden volgens:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot Z_i^2 \quad (3)$$

I = ionsterkte

c_i = concentratie ion i

Z_i = lading ion i

De activiteitscoëfficiënt kan dan worden berekend volgens (4) of worden afgelezen uit fig. 3 (ORION RESEARCH).

$$-\log f_i = \frac{0,50 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4)$$

Verschillende ionen, zoals chloride, beïnvloeden de potentiaal van de nitraat elektrode. De potentiaal wordt dan gegeven door:

$$E = E_o - E_{ref} - 2,3 \frac{RT}{F} \log \left(a_{NO_3^-} + K_x \cdot a_x^{\frac{1}{z}} \right) \quad (5)$$

K_x = selektiviteits konstante van het storende ion x

a_x = activiteit storende ion x

z = lading storende ion x

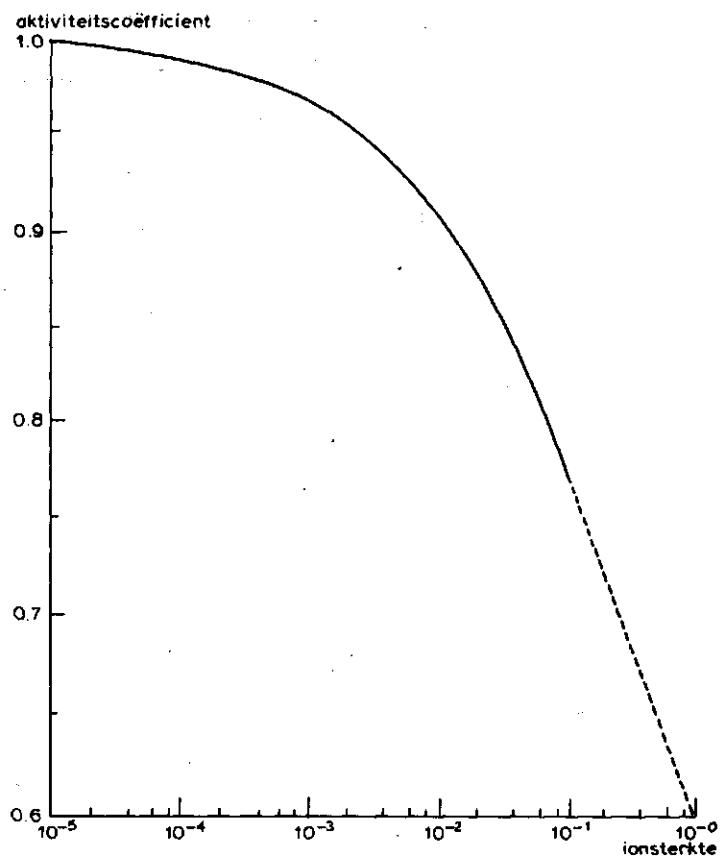


Fig. 3. Aktiviteitscoëfficiënt nitraat ion als functie van de ionsterkte

Het belangrijkste storende ion is chloride ($K=4 \times 10^{-3}$).
De storing van dit ion wordt gegeven door (ORION RESEARCH)

$$\% \text{ storing} = 4 \times 10^{-3} \cdot \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NO}_3^-}} \times 100 = \frac{0,4 [\text{Cl}^-]}{[\text{NO}_3^-]} \quad (6)$$

Vooraf bij lage nitraat- en hoge chloride concentraties kan de storing van belang zijn. Er kan dan met behulp van (6) worden gecorrigeerd voor de chloride storing.

3. MEETMETHODEN

3.1. D i r e k t e m e t h o d e

Als de ionsterkte bekend is, kan de aktiviteit van een oplossing met bekende nitraat concentratie gemakkelijk worden berekend ((2) en (4)). Evenzo kan de concentratie uit de aktiviteit worden berekend.

Door van een aantal oplossingen met bekende ionsterkte en verschillende nitraataktiviteiten de potentiaal te meten en deze op halflogaritmisch papier uit te zetten tegen de nitraataktiviteit wordt een ijklijn verkregen. Via de gemeten potentiaal kan dan direkt de nitraataktiviteit van een monster uit de ijklijn worden afgelezen.

Als de ionsterkte van het monster niet bekend is, wat meestal het geval zal zijn, kan met deze methode de nitraatconcentratie niet nauwkeurig worden bepaald. Wel kan de direkte methode worden gebruikt om snel een grove indicatie te krijgen van de nitraatconcentratie.

3.2. M e t i n g b i j c o n s t a n t e i o n s t e r k t e

Bij deze methode wordt zowel aan de ijkoplossingen als aan het monster een overmaat indifferent elektrolyt toegevoegd. De ionsterkte kan dan bij benadering overal als gelijk worden beschouwd. De aktiviteitscoëfficiënt is dan ook overal gelijk, waardoor de gemeten potentialen alleen afhankelijk zijn van de nitraatconcentraties.

Als indifferent elektrolyt kan natriumsulfaat worden gebruikt. Sulfaat stoort wel bij lage nitraat concentraties, maar doordat de storing zich zowel bij de ijklijn als bij de monsters voordoet kan hij worden verwaarloosd.

De ijklijn wordt gemaakt door de gemeten potentiaal van een aantal oplossingen met bekende concentraties uit te zetten tegen de concentratie (half logaritmisch papier).

3.3. S t a n d a a r d t o e v o e g i n g s m e t h o d e

De potentiaal van het monster wordt gemeten, waarna aan het monster een bekende hoeveelheid van een standaard nitraatoplossing wordt toegevoegd. Uit de verandering in de gemeten potentiaal is dan de oorspronkelijke concentratie te berekenen. Tevens dient de helling van de ijklijn bepaald te worden. Een voorwaarde is dat de ionsterkte voor en na de toevoeging ongeveer gelijk moet blijven, daar alle activiteiten dan vervangen mogen worden door de concentraties.

De nitraatconcentratie van het monster kan worden berekend volgens (VAN OORT, 1972):

$$C_x = C_s \frac{V_s}{V_x + V_s} \cdot \left[10^{-\frac{\Delta E}{s}} - \frac{V_x + V_s}{V_x} \right]^{-1} \quad (7)$$

C_x = nitraatconcentratie monster

C_s = nitraatconcentratie standaard

V_x = volume monster in ml

V_s = volume standaard in ml

ΔE = potentiaal verandering in mV

s = helling ijklijn

4. METINGEN

4.1. Meetopstelling

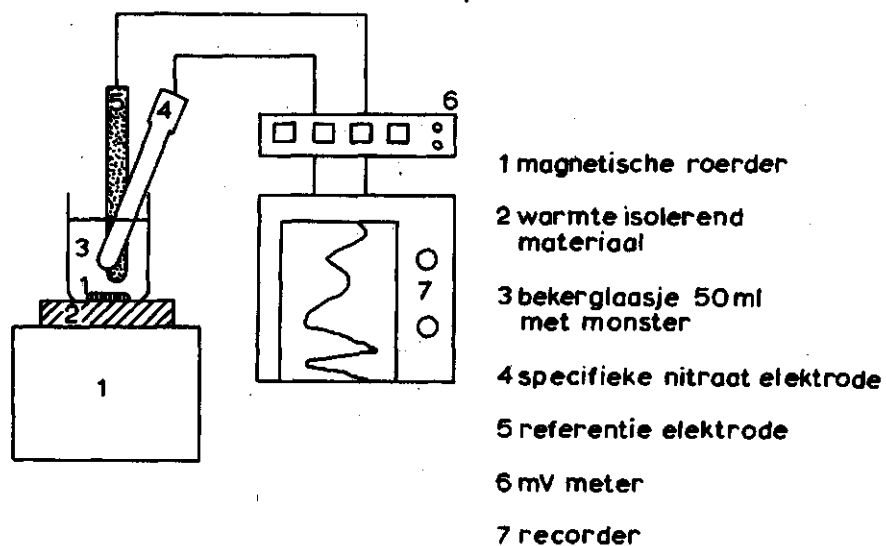


Fig. 4. Opstelling

De gebruikte elektrode is de nitraat ion elektrode model 92-07 van ORION RESEARCH gevuld met de bijgeleverde vulvloeistoffen. De nitraat elektrode staat onder een hoek van 20° met de verticale as, om te voorkomen dat er luchtballen op het membraan gaan zitten. Bij de metingen moet er nog wel op gelet worden, dat er zich geen luchtballen op het membraan vormen.

Als referentie-elektrode is een elektrode met dubbele overgang gebruikt (double junction reference Orion 90-02-00). De double junction referentie-elektrode wordt gebruikt om verschillen in overgangspotentiaal door verschillen in elektrolytische samenstelling van de monsters te verminderen. De buitenste kamer van de referentie-elektrode is gevuld met $0,25 \text{ m K}_2\text{SO}_4$, de binnenste met 'inner filling solution' 90-00-02 van Orion. De metalen contacten moeten goed schoon zijn, omdat dit anders een extra potentiaalsprong

geeft. Vooral na het vullen dient hierop acht te worden geslagen.

De mV-meter is een digitaal pH-mV meter nauwkeurig tot 0,1 mV. Deze is gekoppeld aan een recorder, en zodra op de recorder de aanwijzing constant is, wordt de potentiaal op de mV-meter afgelezen.

Tijdens de meting wordt geroerd met een magnetische roerder. Omdat de roerder warm wordt, is er warmte-isolerend materiaal tussen de roerder en het monster geplaatst.

4.2. C o n s t a n t e i o n s t e r k t e m e t h o d e

Voor de ijklijn wordt uitgegaan van 4 of meer oplossingen met nitraat concentraties die het te verwachten meetgebied bestrijken. Het meetgebied kan liggen tussen 10^{-1} en 10^{-5} mol nitraat per liter. Aan 25 ml ijkoplossing wordt 2 ml natriumsulfaat-oplossing (100 g Na_2SO_4 per liter) toegevoegd. Van de ijkoplossingen wordt dagelijks de potentiaal gemeten en uitgezet tegen de concentratie op half logaritmisch papier. Van het monster wordt eveneens 25 ml gepipetteerd en 2 ml natrium-sulfaat toegevoegd, waarna de potentiaal wordt gemeten. Met behulp van de ijklijn kan de nitraat concentratie dan worden bepaald.

4.3. S t a n d a a r d t o e v o e g i n g s m e t h o d e

Bij deze methode wordt allereerst de helling van de ijklijn bepaald met behulp van oplossingen die 10^{-1} ; 10^{-2} ; 10^{-3} en 10^{-4} mol nitraat per liter bevatten.

In 25 ml monster wordt dan de potentiaal van de nitraatelektrode gemeten. Na toevoeging van 2 ml standaardoplossing (10^{-1} of 10^{-3} mol nitraat per liter) wordt de potentiaal weer gemeten. De toevoeging moet zodanig zijn, dat de potentiaalverandering tussen 15 en 90 mV ligt. Uit de potentiaalverandering kan volgens (7) de aanvangsconcentratie worden berekend.

5. RESULTATEN EN DISCUSSIE

Van een aantal monsters is het nitraatgehalte bepaald volgens de meting bij constante ionsterkte, de standaard toevoegingstechniek en een colorimetrische methode. De colometrische bepaling werd uitgevoerd volgens N.E.N. 3235.

De resultaten staan weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Vergelijking methoden nitraat bepaling. nitraat in mg NO₃⁻/l

No.	Monster	Standaard toevoeging	Constante ionsterkte	Colorimetrisch
1	Grondwater	0	0	0
2	"	0	0	0
3	Drainwater	34,5	37,2	35,4
4	"	48,7	49,6	47,4
5	Oppervlakte water	131;144;143; 139;152	117;124;120; 126;124	119;119
6	"	7,1	6,6	6,2
7	"	0	0	0
8	"	3,9	3,9	3,1
9	"	0	0	0
10	"	7,5	6,6	6,2

Uit tabel 1 blijkt dat de waarden van de 3 methoden over het algemeen redelijk met elkaar in overeenstemming zijn. De standaardtoevoegingsmethode heeft het nadeel, dat er twee keer gemeten moet worden. Bovendien is de berekening tamelijk ingewikkeld en arbeidsintensief. Aangezien de constante ionsterkte methode gemakkelijker werkt is hiermee verder geëxperimenteerd.

Bij een volgende proef zijn aan grondwater en slotwater, waarin weinig nitraat zat, verschillende hoeveelheden nitraat toegevoegd.

Het nitraatgehalte is hierna gemeten volgens de constante ionsterkte methode en de colorimetrische methode. De resultaten staan weer-gegeven in tabel 2. Tussen haakjes staat het berekende theoretische gehalte vermeld, indien ervan wordt uitgegaan dat het nitraatgehalte (x) van het sloot- of grondwater, gemeten via de betreffende methode, juist is.

Tabel 2. Vergelijking nitraatgehaltenes gemeten volgens de constante ionsterkte- en de colorimetrische methode. nitraat in mg NO₃ per liter

theoretisch gehalte	Slootwater				Grondwater			
	constante ionsterkte		colorimetrisch		constante ionsterkte		colorimetrisch	
x	7,8		5,8		11		5,7	
x	7,9		5,9		10,2		5,8	
6,2 + ½x	9,9	(10,1)	9,2	(9,2)	11	(11,8)	6,6	(9,2)
12,4 + ½x	15,3	(16,3)	15,7	(15,4)	17,1	(18)	15,7	(15,4)
18,6 + ½x	20,5	(22,6)	22,5	(21,6)	23,2	(24,2)	21,4	(21,6)
31 + ½x	34,1	(35,0)	37,4	(34,0)	38,8	(36,6)	37,4	(34,0)
62 + ½x	66,3	(66,0)	71,0	(65,0)	72,5	(68,0)	70,9	(65,0)
124 + ½x	133	(128)	135	(128)	141	(130)	136	(128)
186 + ½x	200	(190)	200	(189)	208	(192)	206	(190)

Om bij gehaltenes kleiner dan 15 mg nitraat per liter iets meer te kunnen zeggen over de nauwkeurigheid is aan gedemineraliseerd water nitraat toegevoegd en het nitraatgehalte gemeten. De resultaten staan in tabel 3.

Tabel 3. Vergelijking meting van lage nitraat concentraties volgens de constante ionsterkte- en de colorimetrische methode.
nitraat in mg NO₃⁻ per liter

Theoretisch gehalte	Constante ionsterkte	Colorimetrisch
1,65	3,1	1,9
3,10	4,2	3,5
4,75	5,2	4,9
6,20	6,7	6,7
7,95	7,6	7,7
9,2	8,6 ; 9,3	9,2 ; 10,1
12,4	11,5	12,2
15,5	14,8 ; 14,0	14,0 ; 15,5
18,6	17,1	18,0

Uit tabel 2 en 3 blijkt dat voor nitraat gehalten groter dan 4 mg NO₃⁻/l de meting bij constante ionsterkte even nauwkeurig is als de colorimetrische methode. De fout in beide methoden is dan maximaal 8%. Beneden de 4 mg NO₃⁻/l wordt de elektrode meting minder betrouwbaar. Ook de fout in de colorimetrische methode wordt dan groter.

Bij het bepalen van het nitraatgehalte volgens de meting bij constante ionsterkte werd gebruik gemaakt van een ijklijn. De ijklijn bleek rechtlijnig te zijn tussen 10⁻¹ en 10⁻⁴ mol nitraat per liter. Bij nitraatconcentraties lager dan 10⁻⁴ mol NO₃⁻/l was met een tekenmal nog een bruikbare ijklijn te maken. De ondergrens bleek 10⁻⁵ mol NO₃⁻/l te zijn.

De helling van de ijklijn was meestal 55 mv met een enkele uitschieter tot 64 mV. Theoretisch is de ijklijn 59 mV.

Een stabiele aflezing werd verkregen tussen 1 minuut bij hoge en 5 minuten bij lage nitraatconcentraties.

Bij monstername wordt om de monsters te conserveren wel eens aangezuurd met geconcentreerd zwavelzuur (ca 2,5 ml per liter monster).

Dit geeft bij analyse met de nitraat elektrode een te hoog nitraatgehalte (lagere potentiaal). Neutraliseren van de zwavelzuur met natronloog verbetert het resultaat niet. Het verhogen van het nitraatgehalte wordt dus niet veroorzaakt door het H_3O^+ . Het sulfaat heeft ook geen invloed op de gemeten potentiaal, aangezien eenzelfde hoeveelheid sulfaat toegevoegd als natriumsulfaat de potentiaal niet verandert. Ook bevat het zwavelzuur geen nitraat. Vermoedelijk zal de verhoging van het nitraatgehalte worden veroorzaakt door een verontreiniging in het zwavelzuur. De monsters kunnen dus beter niet worden aangezuurd.

Indien er meer dan één monster gemeten moet worden, kan het best worden gemeten van de laagste naar de hoogste concentratie. Als er andersom wordt gemeten, kan er sprake zijn van een 'carry-over' effect. De elektrode dient dan eerst in gedemineraliseerd water te worden gezet, tot de potentiaal groter is dan de potentiaal veroorzaakt door 10^{-5} mol nitraat per liter. Over het algemeen is de eerste meting van de dag minder correct, zodat de eerste oplossing beter tweemaal kan worden gemeten.

De storing door chloride is vooral van belang bij lage nitraatgehaltenes. Zolang de chlorideconcentratie minder dan 50 maal de nitraatconcentratie is kan er worden gecorrigeerd met (6). Bij hogere chlorideconcentraties is de elektrode niet meer bruikbaar. Er is geprobeerd de chloride te verwijderen met ionenwisselaar geïmpregneerd met zilvernitraat (PAUL en CARLSON, 1968). Dit voldeed echter niet.

De levensduur van de elektrodevulling en het membraan is zeker enkele maanden. Er zijn geen vaste regels op te stellen wanneer de elektrode opnieuw gevuld moet worden. Indicaties voor veroudering van de elektrode zijn, afvlakking van de ijklijn, verschuiving van de ijklijn en een trage instelling. De levensduur kan worden bevorderd, door de elektrode afgesloten van licht te bewaren. Hiertoe is een kokertje gemaakt wat om de elektrode past. Ook het op peil houden van de vulvloeistoffen bevordert de levensduur. Het is verder aan te bevelen de elektrode een dag voor de meting in gedemineraliseerd water of een standaardnitraatmonster te plaatsen, aangezien hierdoor de instelling sneller en stabiel wordt.

6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De bruikbaarheid van de specifieke nitraat-elektrode voor oppervlakte- en grondwater is nagegaan.

De best bruikbare methode is de meting bij constante ionsterkte. Hiervan komen de resultaten bij nitraat gehalten groter dan 4 mg NO_3^- per liter goed overeen met die van de colorimetrische methode volgens N.E.N. 3235. De fout is maximaal 8%. Beneden de 4 mg $\text{NO}_3^-/1$ wordt de nitraat-elektrode minder betrouwbaar.

Als voordelen van de nitraat-elektrode ten opzichte van de colorimetrische methode kunnen worden genoemd:

Als de ijklijn eenmaal is opgesteld, duurt een meting slechts 5 minuten. Het nitraat gehalte is dan bekend. Het biedt hierdoor de mogelijkheid, om bij een proef het nitraatgehalte direct te volgen. Het meetbereik is erg groot, (4-6000 mg $\text{NO}_3^-/1$), zodat er niet hoeft te worden verdund. Er zal dan achteraf niet blijken, dat er te veel of te weinig is verdund. Door direct te meten is het ook mogelijk om meteen een grove indicatie te krijgen van de nitraatconcentratie.

De nadelen ten opzichte van de colorimetrische methode zijn: Bij lage nitraat concentraties (4 mg) is de elektrode minder nauwkeurig.

Ook stoort chloride bij lage concentraties. Hiervoor kan worden gecorrigeerd.

Conserveren van een monster door toevoegen van geconcentreerd zwavelzuur is niet mogelijk, daar het zwavelzuur de te meten potentiaal beïnvloedt.

Het is moeilijk na te gaan of de elektrode verouderd is, en of de elektrode minder goed functioneert door bijvoorbeeld een vuil contact.

Verder levert de elektrode bij 1 à 2 monsters niet minder werk op, omdat de ijklijn elke dag opnieuw moet worden gemaakt.

Het blijft wel mogelijk om het nitraatgehalte binnen een uur te weten.

7. LITERATUUR

- VAN OORT, W., 1972. Werking en gebruiksmogelijkheden van ion-selektieve elektroden, in het bijzonder in de organische elementen analyse. Doktoraalverslag voor het hoofdvak analytische scheikunde Utrecht, april 1972
- ORION RESEARCH. Instruction manual, nitrate ion electrode model 92-07
- PAUL and CARLSON, 1968. Nitrate determination in plant extracts by the nitrate electrode J.Agr.Food Chem. 1968, 16 (5),766
- MAHENDRAPPA, M.K., 1969. Determination of nitrate nitrogen in soil extracts using a specific ion activity electrode. Soil Science 1969. 108 (2) 132-136
- DEN BOEF, G., 1968. Theoretische grondslagen van de analyse in waterige oplossing. Agon Elsevier
- NEDERLANDS NORMALISATIE INSTITUUT, 1972. Methoden voor de analyse van afvalwater. NEN 3235