

SUMMARY

The determination of phosphate contents in water and waste water

For the determination of orthophosphate, polyphosphate and total phosphate contents of water and waste water, a description is given of a modification of the method with ammonium-molybdate and reduction with stannum. This method is a photometric one. The acid hydrolysis step converts all organic phosphorus to orthophosphate, potassium persulfate is used as done by Gales, Julian and Kroner.

De bepaling van orthofosfaat, hydrolyseerbaar fosfaat en totaalfosfaat in water en afvalwater

I. Inleiding

Het chemisch en fysisch onderzoek van oppervlaktewater beperkte zich lange tijd voornamelijk tot bepalingen die een inzicht moesten geven in de mate van belasting van het open water met zuurstofonttrekkende afvalstoffen. Het zuurstofgehalte, het biochemisch zuurstofverbruik en de methyleenblauwproef vormden daarbij de hoofdzaak, zij het dat ook hier en daar wegens verziltingsverschijnselen aan het chloridengehalte aandacht werd geschonken. De belangrijke bemestende werking van de afgevoerde al dan niet afgebroken afvalstoffen in het ontvangende water werd eerst later onderkend. Het toenemen van het gehalte aan fosforverbindingen in open water bleek zelfs als een essentiële factor in het proces van eutrofering te moeten worden aangemerkt. Hieruit vloeit logisch voort een toenemen van de belangstelling voor het onderzoek naar het fosfaatgehalte.

De herkomst en de aard van de naar het open water afgevoerde fosforverbindingen is zeer verschillend. Voor de Bondsrepubliek West-Duitsland is berekend dat in 1963 de totale fosforbelasting van het open water voor 32 % afkomstig was uit huishoudelijke afvalstoffen (faecaliën en wasmiddelen). De rest werd voornamelijk toegeschreven aan de uitspoeling van meststoffen uit akkerbouw- en weidegebieden [1]. Beide hoeveelheden nemen nog voortdurend toe. In ons land met zijn grotere bevolkingsdichtheid zal de fosforbelasting, afkomstig uit afvalwaterlozingen, percentsgewijs in en rond urbane gebieden ongetwijfeld aanmerkelijk hoger zijn dan het voor de Bondsrepubliek gegeven percentage. Toch is ook hier het gehalte aan uitgespoelde fosforverbindingen uit akkerbouw- en weidegebieden vaak groot. Voor de waterafvoer uit een klein agrarisch gebied met ongeveer 2000 inwoners, afvoerend op de Langbroekerwetering in de provincie Utrecht, worden b.v. gemiddelde gehalten aan opgelost orthofosfaat gevonden van 1,3 mg/l. Bij een gemeten gemiddelde waterafvoer van rond 2 m³/s komt dit overeen met een totaal-afvoer per dag

van 225 kg fosfaat; een hoeveelheid die ekwivalent is aan een fosfaatbelasting, veroorzaakt door een bevolking van rond 40.000 inwoners, wanneer ervan wordt uitgegaan dat gewoonlijk 5 à 6 gram PO₄ per dag en per inwoner vrijkomt.

De belangstelling voor het gehalte aan fosforverbindingen in open water en afvalwater vraagt uiteraard geschikte bepalingmethoden. Daarbij zal ervan moeten worden uitgegaan, dat in watermonsters verschillende fosforverbindingen voorkomen en interessant zijn. Voor nader onderzoek naar het probleem van de „overvoeding” van het water met fosfaten kan niet worden volstaan met het meest gangbare onderzoek naar het gehalte aan orthofosfaat (PO₄³⁻-ion).

Met betrekking tot een indeling van de fosforverbindingen in water valt o.a. te wijzen op de door *Ohle* in 1938 gegeven en nog steeds actuele indeling [1]. Hij onderscheidde het totaalfosfaat in twee groepen, namelijk enerzijds het in water opgeloste fosfaat en anderzijds de gesuspendeerde P-verbindingen. In tabel I is zijn indeling weergegeven.

Met de tot nu toe hiertelende toegepaste bepalingmethoden worden vrij vaak niet geheel vergelijkbare resultaten verkregen. Dit is niet zo zeer te wijten aan de zeer uiteenlopende aard van de fosforverbindingen in oppervlaktewater en afvalwater, maar houdt meer verband met de toegepaste behandeling. Met de meeste methoden wordt het gehalte aan orthofosfaat (PO₄-ion), aanwezig in een gefiltreerd watermonster, vastgelegd. Hydrolyseerbare fosforverbindingen worden vrijwel alleen meebepaald, indien een daarop gerichte voorbehandeling wordt toegepast. De uiteenlopende wijzen van voorbehandeling leiden vaak tot aanzienlijke verschillen. Ook vallen zeer moeilijk hydrolyseerbare of slecht oplosbare fosforverbindingen alsmede in levend en/of dood organisch materiaal gebonden fosfor veelal buiten het bereik van de hierbedoelde werkwijzen. Omzetting hiervan vindt eerst plaats onder omstandigheden waarbij destructie van organische stof optreedt. Ook de daarbij gevolgde werkwijzen leiden vaak tot verschillen en afwijkingen (zie hiervoor II.3).

Gesteld moet worden dat het onderzoek van oppervlaktewater in het algemeen zeer gediend is met een regelmatige bepaling van vooral het totaalfosfaatgehalte. Naast de bepaling van het orthofosfaatgehalte zal juist voor het volgen

*) Lid buitengewone normcommissie 44 (ingesteld voor de bepalingsmethodiek voor water en afvalwater).

De publicatie werd verzorgd door genoemde auteur, die de verantwoordelijkheid draagt voor de inhoud. De inhoud werd met leden van de buitengewone normcommissie besproken en waar nodig aangevuld en gewijzigd.

TABEL I - Schema fosfor in water volgens *Ohle* (1938)

P ₂ O ₅ — opgelost		totaal-fosforverbindingen		
		P ₂ O ₅ — gesuspendeerd		
anorg. orthofosfaation (PO ₄ ³⁻)	org. kolloïdaal of aan kolloïdale delen adsorptief gebonden	anorg. zouten en adsorptie-complexen, zoals Fe(OH) ₃ + orthofosfaation	organismen	organisch en adsorptief gebonden fosfor in org. (afval)stof

van de eutrofering van open water aan het totaalfosfaat aanzienlijk meer aandacht moeten worden besteed.

II. Verricht onderzoek

In de buitengewone normcommissie van het NNI (BNC 44), welke de bepalingsmethodiek voor water en afvalwater uitwerkt, is getracht voor de bepaling van het gehalte aan fosforverbindingen in water goed bruikbare methoden te vinden. Zij ging er daarbij vanuit, dat aan betrouwbare en voor seriewerk geschikte, niet te gecompliceerde bepalingen de voorkeur moet worden gegeven boven methoden die aan de voor wetenschappelijk werk vereiste uiterste nauwkeurigheid voldoen, maar veel tijd danwel dure apparatuur en reagentia vragen. Het werd van belang geacht een norm voor te leggen, welke niet alleen geschikt zou zijn voor de bepaling van orthofosfaat (opgelost aanwezig), maar ook van hydrolyseerbare fosforverbindingen alsmede van het totaalgehalte aan fosforverbindingen.

Bij het daarvoor benodigde laboratoriumonderzoek moest behalve aan het beginsel van de bepaling in dit verband uitvoerig aandacht worden besteed aan:

a. de keuze van het reagens en het reductiemiddel;

b. een adequate voorbehandeling van het analysemonster.

Voorafgaand aan de behandeling van de gekozen methode wordt in het navolgende eerst beperkte aandacht besteed aan het beginsel van de bepaling alsmede aan de varianten in de keuze van reductiemiddelen en vervolgens aan de voorbehandeling van het monster.

II.1 Beginsel

Er bestaat een zeer uitgebreide en gevarieerde literatuur over methoden voor de fosfaatbepaling. Door vrijwel alle onderzoekers wordt echter in beginsel aan het analysemonster een hoeveelheid ammoniummolybdaat toegevoegd. Het daarbij ontstane fosformolybdeenzuur kan door verschillende reductiemiddelen worden omgezet, waarbij een meer of minder sterke blauwkleuring optreedt. Bij fotometrische bepaling — waarvan hier verder steeds wordt uitgegaan — is de extinctie van deze blauwgekleurde oplossing een maat voor het gehalte aan orthofosfaat. Andere fosforverbindingen dan orthofosfaat kunnen worden meebepaald, wanneer een daarop gerichte voorbehandeling plaatsvindt.

II.2 Reductiemiddelen

Als reductiemiddel voor de kleurontwikkeling zijn in de loop van de tijd diverse stoffen gebruikt. De meeste van deze stoffen roepen bij het gebruik problemen op. Het is gewenst hierop kort in te gaan.

De in ons land wellicht meest toegepaste reductiestof, een oplossing van *tin(II)-chloride*, blijkt — bij oppervlaktewateronderzoek — vaak kleurafwijkingen te geven. Van dit reductiemiddel werd dan ook na vergelijkend onderzoek met andere mogelijkheden afgezien. Wel werd een vrij intense kleurreactie bereikt. De stof is evenwel zelfs bij oplossen in glycerol weinig stabiel. Czerny koos als verbetering *metallisch tin* om de storingen, ook door hem waargenomen, te ontgaan [2].

De kleurintensiteit verkregen met het door Murphy en Riley aanbevolen *ascorbinezuur* [3] bleek bij golflengten beneden 800 nm slechts ongeveer de helft te bedragen ten opzichte van die verkregen met tin en tinchloride. Deze stof is daarom voor het bepalen van lage gehalten aan fosfaat minder geschikt. De stabiliteit van de stof en de daarmee verkregen kleurreacties bleken mij evenwel groter dan die verkregen met tinchloride-oplossing. Voor gehalten van meer dan 0.3 mg PO₄ per liter vond ik betrouwbare en vergelijkbare cijfers.

Een soortgelijk bezwaar geldt de *aminonaftolsulfonzuur-methode*, o.m. gegeven in „Standard Methods” [4].

De methode waarbij *p-methylaminofenolsulfaat* (metol) wordt gebruikt [5] gaat uit van een ontwikkeling in een waterbad bij ca. 100° C. Hiermee wordt derhalve niet alleen het bij de bemonstering aanwezige orthofosfaat verkregen, maar ook het door hydrolyse onder deze omstandigheden daarin omgezette fosfor. De methode voldoet hierom niet aan het uitgangspunt, dat beoogt over de verschillende bij de bemonstering aanwezige toestandsvormen van fosfor gegevens te verzamelen (t.w. orthofosfaat, hydrolyseerbare fosfaten en totaal-P).

Het gebruik van een *hydrochinon-oplossing* bleek weinig betrouwbare resultaten op te leveren.

De conclusie van Czerny dat bij een verdergaand onderzoek een voorkeur voor het gebruik van *metallisch tin* naar voren komt, mag ook uit eigen ervaring worden onderschreven. Zoals reeds vermeld zag Czerny af van het gebruik van tinchloride, maar ging hij over op metallisch tin als reductiemiddel voor het fosformolybdeenzuur. Hij bracht daarnaast evenwel ook wijziging in de overige reagentia door als fosfaatreagens een oplossing te gebruiken van ammoniummolybdaat en natriumwolframaat [2]. Dit reagens wordt thans o.m. door Ambühl en Schmid toegepast [6]. Troebelingen en kleurafwijkingen bij de fosfaatbepaling in oppervlaktewater kwamen naar hij aangaf niet meer voor bij gebruik van deze reagentia. De praktijk van enkele jaren regelmatig fosfaatonderzoek op de door Czerny gegeven grondslag heeft o.m. bij het laboratorium van de provinciale waterstaat van Utrecht volledig bevredigende resultaten opgeleverd. Op soortgelijke wijze werden gedurende een aantal jaren in het verband van de Internationale Rijncommissie bepalingen van orthofosfaat verricht.

II.3 Voorbehandeling van het analysemonster

Om naast het gehalte aan orthofosfaat ook het gehalte aan *hydrolyseerbare fosfaten* te bepalen dienen deze verbindingen vooraf in de geschikte vorm te worden omgezet. Hiervoor is hydrolyse nodig. Daarbij dient een zodanige behandeling te worden toegepast, dat zo nauwkeurig mogelijk slechts de hier beoogde groep z.g. polyfosfaten wordt omgezet.

Om het *totaalgehalte aan fosforverbindingen* in water te bepalen is vooraf een destructie danwel een totale hydrolyse nodig, zodat alle P-verbindingen (met inbegrip dus van die welke in het organisch materiaal in het watermonster voorkomen) voor bepaling als orthofosfaat beschikbaar komen. Op beide hierbedoelde methoden van voorbehandeling wordt hieronder ingegaan.

II.3.1 Hydrolyse van de z.g. poly-fosfaten

Het door toevoeging van zuur verkregen milieu en de toegepaste kooktijd zijn essentieel voor een hydrolyse die beperkt dient te blijven tot de relatief gemakkelijk om te zetten P-verbindingen welke vooral in de wasmiddelen voorkomen. Kwantitatief zijn van vrij aanzienlijke betekenis o.m. Na₄P₂O₇ („natriumpyrofosfaat”) en Na₅P₃O₁₀ („tripolyfosfaat”).

Bij de verschillende in de literatuur voorkomende hydrolysemethoden voor watermonsters worden zeer uiteenlopende werkwijzen gevolgd. De hoeveelheid zuur (meestal verdund zwavelzuur) welke aan b.v. 100 ml van het monster wordt toegevoegd varieert van 1 ml 4 m tot zelfs 7 ml 18 m. Ook loopt de opgegeven kooktijd uiteen van 15 minuten tot 1½ uur [4], [5], [7], [8], [9], [10] en [14]. Anderen verhitten onder uiteenlopende condities van tijd, milieu en temperatuur in een autoclaaf.

Het nawerken van de hydrolysemethoden bracht aan het licht dat voor oppervlaktewater gemakkelijk hogere waarden voor de som van orthofosfaat en hydrolyseerbare fosfaten worden gevonden dan voor aannemelijk kan worden gehouden. Het totaalgehalte aan fosforverbindingen wordt daarbij echter doorgaans niet bereikt. Hieruit moet worden geconcludeerd, dat de keuze van het milieu en de verdere

behandeling (de kooktijd) in veel gevallen onvoldoende zijn afgestemd op het hydrolyseren van alleen de bovenbedoelde fosfaten. Ook andere minder toegankelijke fosforverbindingen worden soms omgezet.

Na uitvoerig onderzoek werd in het normontwerp voor de hydrolyse uitgegaan van de toevoeging van 1 ml zwavelzuur 6 m, terwijl een kooktijd van 45 minuten werd aangehouden. Onder die omstandigheden wordt b.v. aan oppervlaktewatermonsters toegevoegd $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ volledig omgezet en teruggevonden.

II.3.2 Destructie voor de totaalfosforbepaling

Voor de bepaling van het totaalgehalte aan fosforverbindingen is het nodig alle in het monster voorkomende fosforverbindingen om te zetten in orthofosfaat. Dit kan plaatsvinden door destructie van de in het watermonster aanwezige stoffen.

Diverse auteurs gebruiken tot dit doel geconcentreerd zwavelzuur. Enkelens bezigen andere sterke zuren. Na het indampen wordt het destructuren van de indamprest nog versneld door toevoeging van enkele druppels waterstofperoxyde (Höll [7], Ambühl en Schmid [8]). In weer andere gevallen wordt perchloorzuur gebruikt. Ambühl en Schmid [8] vermelden in navolging van Böttcher terecht, dat bij de destructiemethoden soms aanmerkelijk te lage waarden worden gevonden. De bij de destructie bereikte hoge temperatuur vormt daarbij een oorzaak van belang. Onder verschillende omstandigheden uitgevoerde proeven bleken op enkele laboratoria hier ook weinig eensluidende uitkomsten op te leveren. Ook het aanbevelen standaardiseren van de temperatuur op hoogstens 250 à 260° C [8] leverde bij mijn onderzoek nog geen volstrekt bevredigende uitkomsten op, al werden wel verbeteringen bereikt.

Andere onderzoekers volstaan feitelijk met (soms versterkte) hydrolyse. Het ligt voor de hand dat dan bij een overwegend aantal bepalingen, b.v. met veel organische stof, toch nog te lage waarden worden gevonden.

Hier zij opgemerkt dat een zorgvuldige afbakening van hetgeen onder polyfosfaat behoort te worden verstaan te wensen overlaat. Te gemakkelijk wordt de aanduiding totaalfosfaat gehanteerd. De scheiding tussen polyfosfaat en totaalfosfaat, aangegeven in „Standard Methods” [4] is naar het mij voorkomt eveneens subjectief, en wordt hier voornamelijk bepaald door de vraag of alvorens te hydrolyseren al dan niet een filtratie van het monster heeft plaatsgevonden. In het Duitse Einheitsverfahren [10] is sprake van de bepaling van de z.g. polyfosfaten naast die van orthofosfaat. De bepaling van het totaalfosfaat ontbreekt hier, en in de gevolgde praktijk wordt naar gebleken is de som van deze waarden te licht geïdentificeerd met het begrip totaalfosfaat.

Gunstige ervaringen met betrekking tot de bepaling van het totaalgehalte aan fosforverbindingen werden door Gales e.a. [11] gepubliceerd. Door deze onderzoekers wordt aan 100 ml van het monster water 1 ml zwavelzuur 6 m toegevoegd alsmede 0,4 g kaliumpersulfaat. Vervolgens wordt gedurende enige tijd gekookt. Uit hun zowel als uit eigen vergelijkend onderzoek bleek, dat een moeilijk om te zetten verbinding als adenosine-5'-monofosfaat onder genoemde omstandigheden volledig wordt omgezet en vervolgens vatbaar is voor bepaling als orthofosfaat. Ook in zeer recente publicaties [12] wordt het toepassen van kaliumpersulfaat als de meest doeltreffende werkwijze aangemerkt.

Het hier gegeven principe werd, gelet op de voldoende gevende ervaringen, als voorbehandelingsmethode door de commissie overgenomen. De uitkomsten bleken nu in aanzienlijk sterkere mate vergelijkbaar en reproduceerbaar. Verliezen danwel tekorten werden niet waargenomen. Uit de door mij verkregen en in tabel II weergegeven resultaten blijkt, dat wijzigingen in de hoeveelheid gebruikt zuur en persulfaat geen directe afwijkingen in de uitkomst veroorzaken.

TABEL II - Invloed destructiemiddelen op totaal- PO_4 /liter

	totaal-P als mg PO_4 /liter monster I	monster II
1 ml zuur + 0,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,90	
1 ml zuur + 0,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,86	
1 ml zuur + 0,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,90	
1 ml zuur + 0,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,86	
1 ml zuur + 0,2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,86	
1 ml zuur + 1,0 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,92	
1 ml zuur + 1,5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	2,93	
$\frac{1}{2}$ ml zuur + 0,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$		2,38
$\frac{1}{2}$ ml zuur + 0,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$		2,36
2 ml zuur + 0,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$		2,40
2 ml zuur + 0,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$		2,47

II.4 Onderzoek naar storingen (Cl^- , Fe^{3+} , SiO_2 , NO_3^-)

De reactie, uitgevoerd volgens het onder III gegeven ontwerp, bleek niet te worden gestoord door gehalten aan chloriden tot meer dan 10 g Cl^- /l.

Uit tabel III komt naar voren, dat ook wisselende hoeveelheden in het water voorkomend ijzer, b.v. tot een 20-voudige hoeveelheid ten opzichte van het aanwezige PO_4 -gehalte, binnen de te verwachten nauwkeurigheid geen afwijkingen veroorzaken.

TABEL III - Invloed Fe^{3+} op de fosfaatbepaling

mg Fe in het analysemonster	mg Fe^{3+} /l	gevonden mg fosfaat monster I	monster II
0,0	0,0	0,93	0,39
0,0	0,0	0,95	0,38
0,1	2,0	0,90	0,40
0,1	2,0	0,90	0,40
0,4	8,0	0,85	0,37
0,4	8,0	0,85	0,39

Zoals bekend vormt kiezelzuur (SiO_2) met molybdaat vrij gemakkelijk een complexe verbinding die — evenals bij fosfaat — met behulp van een reductiemiddel blauwkleuring veroorzaakt. Een dergelijke invloed is veelal echter slechts van betekenis bij water met uiterst lage PO_4 -waarden en een relatief hoog SiO_2 -gehalte. Deze invloed kan worden geëlimineerd door aan het analysemonster enig wijnsteen-zuur of citroenzuur toe te voegen. In het ontwerp is hierover evenwel niets opgenomen. De hiergebruikte werkwijze voorkomt de blauwkleuring tengevolge van de aanwezigheid van kiezelzuur. In dit verband werden bij de bepaling van het fosfaatgehalte in de gloeiresten van een uitgestit slib, dat op verschillende wijze was verast, afgerookt en opgelost, de volgende resultaten verkregen:

7 bepalingen volgens het normontwerp	: 36 - 39 mg PO_4
8 bepalingen volgens NEN 1056	: 41 - 42 mg PO_4
8 bepalingen volgens NEN 1056, echter zonder wijnsteen-zuur	: 53 - 67 mg PO_4

Het niet gebruiken van het maskeringsmiddel wijnsteen-zuur bij de methode voor het drinkwateronderzoek [13] had aanmerkelijk hogere uitkomsten tot gevolg. Het toepassen van de ontworpen norm leverde resultaten op van dezelfde orde van grootte als bij de bepaling volgens NEN 1056.

Storing van de fosfaatbepaling door nitraat werd naar Ambühl vermeldt door Boetz waargenomen [6]. Eerstgenoemde die, evenals de commissie, van het reagens volgens Czerny uitgaat, heeft bij zijn metingen echter geen storende werking geconstateerd. In het algemeen zal de verhouding nitraat - fosfaat voor open water, voor afvalwater en voor effluent van zuiveringsinrichtingen maximaal 20 : 1 bedragen. In deze verhoudingen zou nitraat derhalve de bepaling niet

mogen storen. Door mij werd nagegaan in welke mate dit het geval is. De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel. Zij hebben betrekking op een monster oppervlaktewater met ca. 0,5 mg PO_4/l . Aan 25 ml analysemonster werden opklimmende hoeveelheden NO_3^- toegevoegd, waarna de bepaling werd uitgevoerd.

TABEL IV - Invloed van NO_3^- op de PO_4 -bepaling

mg NO_3^- in het analysemonster	totaal mg NO_3^- per l	ext.	$\mu\text{g PO}_4$ in het analysemonster
0,0	0	0,190	12
		0,194	
		0,200	
0,5	20	0,220	13
		0,205	12
1,0	40	0,205	12
		0,205	12
2,0	80	0,215	13
		0,200	12
4,0	160	0,230	14
		0,260	16

De conclusie ligt voor de hand dat de veronderstelde gehalten aan nitraat de gehaltebepaling van fosfaat niet beïnvloeden.

III. Het normontwerp voor de fosfaat-bepaling

In het normontwerp is — zoals uit het voorgaande reeds bleek — gebruik gemaakt van waardevolle elementen van verschillende methoden voor de fosfaatbepaling. Van deze bouwstenen is uit onderzoek komen vast te staan, dat zij in vergelijking met varianten er belangrijk toe bijdragen het gestelde doel te bereiken.

Zoals vermeld kan met de gekozen methode niet alleen informatie worden verkregen over het orthofosfaatgehalte in water, maar ook over het gehalte aan z.g. polyfosfaten alsmede het totaalgehalte aan fosforverbindingen.

De norm is toepasbaar voor de bepaling van geringe zowel als hogere gehalten in water, oppervlaktewater en al dan niet gezuiverd rioolwater.

De bepaling van orthofosfaat, hydrolyseerbare fosfaten alsmede van totaal-fosfaat

1. Doel en toepasbaarheid

Deze norm beschrijft een fotometrische methode voor de bepaling van orthofosfaat in water. Deze methode is — na een voorbehandeling van het monster — geschikt voor de bepaling van orthofosfaat, van hydrolyseerbare fosfaten en van het totaalgehalte aan fosforverbindingen.

De reactie wordt door chloriden, kiezelzuur, ijzer en nitraat in de gewoonlijk voorkomende verhoudingen niet gestoord.

2. Beginsel

Aan het analysemonster wordt een hoeveelheid ammoniummolybdaat en natriumwolframaat toegevoegd, die in zuur milieu met orthofosfaationen complexe verbindingen vormen.

De ontstane verbindingen worden met tin gereduceerd, waarbij een blauwe kleur ontstaat. De extinctie, gemeten bij ca. 660 nm, is een maat voor de hoeveelheid fosfaat.

3. Reagentia

3.1 Fosfaatreagens:

los op 22 g ammoniummolybdaat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, alsmede 440 mg natriumwolframaat, $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in 220 ml water. Vul aan tot 1 liter met zwavelzuur 9 m.

De oplossing is, bewaard in een bruine fles, vrijwel onbeperkt houdbaar.

3.2 Tinstaaaf:

de lengte van de tinstaaaf dient ten minste 10 cm te bedragen; de omtrek 15 tot 20 mm (zie 9.2).

3.3 Zwavelzuur 6 m (1 + 2)

3.4 Kaliumpersulfaat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

3.5 Natronloog 6 m

3.6 Kaliumdiwaterstoffosfaat, KH_2PO_4

4. Hulpmiddelen en toestellen

4.1 Fosforvrije filters

4.2 Nauwmondse conische kolf van 100 ml (zie 9.3)

4.3 Kookkolf van 250 ml

4.4 Fotometer geschikt voor metingen bij ca. 660 nm

4.5 Cuvetten van 5 cm (zie 9.4)

5. Voorbehandeling van het monster

5.1 Handel voor de bepaling van het gehalte aan orthofosfaat als volgt:

Filtreer het water zo spoedig mogelijk en in elk geval op de dag van monsterneming.

Pipetteer in een maatkolf een hoeveelheid (v ml) van het gefiltreerde water, welke ten hoogste 50 μg orthofosfaat bevat. Vul zo nodig aan tot 100 ml (zie 9.5).

Handel verder als beschreven onder 6.

5.2 Handel voor de bepaling van het gezamenlijk gehalte aan orthofosfaat en hydrolyseerbare fosfaten als volgt:

Filtreer het water zo spoedig mogelijk en in elk geval op de dag van monsterneming.

Pipetteer in een kookkolf een hoeveelheid (v ml) van het gefiltreerde water, welke ten hoogste 50 μg van de te bepalen fosfaten bevat.

Voeg 1 ml zwavelzuur 6 m toe. Breng vervolgens het volume door aanvullen met gedestilleerd water of zo nodig door indampen op ongeveer 50 ml. Kook hierna gedurende 45 minuten onder terugvloei-cooling (zie 9.6). Koel af en neutraliseer met natronloog tegen fenolftaleïne als indicator. Breng vervolgens de inhoud over in een maatkolf en vul aan tot 100 ml.

Handel verder als aangegeven onder 6.

5.3 Handel voor de bepaling van het totaal-fosfaatgehalte als volgt:

Pipetteer een hoeveelheid (v ml) van het niet gefiltreerde monster water, welke ten hoogste 50 μg totaal-fosfaat bevat, in een kookkolf. Voeg toe 1 ml zwavelzuur 6 m en 0,4 g kaliumpersulfaat. Breng vervolgens het volume door aanvulling met gedestilleerd water of zo nodig door indampen op ongeveer 50 ml. Kook hierna gedurende 30 minuten onder terugvloeiing. Koel af en neutraliseer met natronloog tegen fenolftaleïne als indicator. Breng de inhoud over in een maatkolf en vul aan tot 100 ml. Handel verder als beschreven onder 6.

6. Werkwijze

Pipetteer 50 ml van het volgens 5.1, 5.2 of 5.3 verkregen analysemonster in een conische kolf. Voeg toe 0,5 ml fosfaat-reagens. Plaats de kolf in schuine stand. Breng vervolgens een tinstaaaf in de kolf en zwenk. Herhaal het zwenken tijdens de reductie elke minuut. Verwijder het tinstaafe 5 minuten na het begin van de reactie. Bepaal hierna direct de extinctie tegen een blanco-bepaling met gedestilleerd water.

7. Opstellen van de ijkgrafiek

Los op 1,433 g kaliumdiwaterstoffosfaat (KH_2PO_4) en vul de gebruikte maatkolf aan tot 1000 ml. Stel een ijkgrafiek op, uitgaande van deze standaard-oplossing. Maak daartoe een reeks verdunningen, waarvan de extinctie wordt bepaald overeenkomstig de onder 6 gegeven werkwijze (zie ook 9.4).

8. Berekening

Het gehalte aan het gezochte fosfaat in mg PO_4^{3-} per liter bedraagt:

2b

waarin:

v

b = mikrogrammen fosfaat in de bepaling bij de verkregen extinctiewaarde;

v = volume van het monster in ml, gekozen bij de onder 5.1, 5.2 of 5.3 gevolgde voorbehandeling.

Geef het resultaat op in 0,01 mg/l voor gehalten beneden 1 mg/l, voor gehalten van 1 tot 10 mg/l in 0,1 mg/l en boven 10 mg/l in mg/l.

9. Opmerkingen

9.1 De bepaling van fosfaat is verhoudingsgewijs bijzonder vatbaar voor infecties. Met infectiekansen moet dan ook sterk worden gerekend. Gewezen zij b.v. op de rijke aanwezigheid van het enzym fosfatase en fosfaat in speeksel.

9.2 De tinstaaftjes worden met fijn, vochtig zand blank geschuurd, afgespoeld en vervolgens nagespoeld met gedestilleerd water.

9.3 Het gebruik van afzonderlijk zuurbestendig glaswerk wordt aanbevolen. Aan de reinheid van het glaswerk dient bijzondere zorg te worden besteed.

9.4 Voor zeer lage fosfaatgehalten is een lichtweg van 4, 5 of 10 cm gewenst. Maak een ijkgrafiek met behulp van de in de hiergegeven tabel vervatte gegevens inzake de benodigde verdunningen.

cuvet	fosfaat-standaard oplossing	bij de bepaling benodigde hoeveelheid fosfaat in 100 ml
1 cm	1 ml = 0,01 mg	50; 100; 150; 200; en 250 μg
2 cm	1 ml = 0,001 mg	10; 20; 40; 60; 80 en 100 μg
4 cm	1 ml = 0,001 mg	5; 10; 15; 25; 40 en 60 μg
5 cm	1 ml = 0,001 mg	5; 10; 15; 25; 35 en 50 μg
10 cm	1 ml = 0,001 mg	3; 5; 10; 15; 20 en 25 μg

9.5 Het gebruik van dubbel gedestilleerd water wordt ten sterkste aanbevolen, zowel voor het maken van oplossingen als voor het aanvullen en het verdunnen van het analysemonster.

9.6 Het koken onder terugvloei-cooling kan worden vervangen door verhitting van de gesloten kolf in een auto-claaf gedurende 20 minuten bij 1 ato.

9.7 Omrekeningsfactoren:

	mg P	mg PO_4^{3-}	mg P_2O_5
1 mg P komt overeen met	1,00	3,06	2,29
1 mg PO_4^{3-} komt overeen met	0,33	1,00	0,75
1 mg P_2O_5 komt overeen met	0,44	1,34	1,00

Literatuur

1. Wernet, J., Phosphate in Oberflächenwasser und in Abwasser. *Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie*, 12 (1965), p. 9-12.
2. Czerny, R., Eine weitere Vereinfachung der Bestimmung von Phosphat im Wasser. *Zeitschr. für Fischerei und deren Hilfswissenschaften*, (1952-1953), p. 373-375.
3. Murphy, J. en Riley, J. P., A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27 (1962), p. 31-36.
4. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste-water*, 12e ed. (1965), p. 230-238.
5. Analytical Methods Committee: *Official, Standardised and Recommended Methods of Analysis* (1965).
6. Ambühl, H. en Schmid, M., Die Bestimmung geringster Mengen von Phosphation im Wasser von Binnenseen. *Schweiz. Zeitschrift für Hydrologie*, 27 (1965), p. 172-183.
7. Höll, K., *Wasser: Untersuchung, Beurteilung, Aufbereitung* (1958), p. 47-48.
8. Ambühl, H. en Schmid, M., Die Bestimmung geringster Mengen von Gesamtphosphor im Wasser von Binnenseen. *Schweiz. Zeitschrift für Hydrologie*, 27 (1965), p. 184-192.
9. Klotter, H. E. en Neussel, R., Orthophosphate und Polyphosphate im Abwasser und Oberflächenwasser. *Vom Wasser*, 26 (1959), p. 110-145.
10. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung*, D 11, (1960).
11. Gales, M. E., Julian, E. C. en Kroner, R. C., Method for Quantitative Determination of Total Phosphorus in Water. *Journal American Water Works Ass.*, 58 (1966), p. 1363-1368.
12. Anoniem, Literature Review 1967. *Journal Water Pollution Control Federation*, 40 (1968), p. 903-904.
13. *Normen voor drinkwateronderzoek*, NEN 1056 (IV.7).
14. AASGP Committee Report: Determination of Orthophosphate, Hydrolyzable Phosphate, and Total Phosphate in Surface Waters. *Journal American Water Works Ass.* (1958), p. 1563-1574.