NN31545.0960 IA 960 april 1977

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

DE TOEPASBAARHEID VAN EEN SPECIFIEKE AMMONIA-ELEKTRODE VOOR ANALYSE IN GROND-, OPPERVLAKTE- EN AFVALWATER

J. VAN DER WAL

1 ex

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.

CENTRALE LANDBOUWCATALOGUS
0000 0447 5303

18 APR. 1984

TEN GELEIDE

Dit stageverslag is tevens geschreven voor het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (I.C.W.), die het in nota-vorm heeft uitgebracht.

Het onderzoekprogramma van het Instituut is van uiteenlopende aard. De afdeling Waterhuishouding houdt zich specifiek bezig met de kwaliteit van het water. Vragen als: "wat voor invloed heeft afvalwater op het milieu?" en "hoe kan dit water onschadelijk worden gemaakt voor dat milieu?" komen hierdoor aan de orde.

Het lab "Waterkwaliteit" houdt zich bezig met analyses in grond,- oppervlakte- en afvalwater maar ook met analyses in grond- en gewasmonsters. Deze monsters worden vaak geanalyseerd op zware metalen, zouten, C.Z.V. (Chemisch Zuurstof Verbruik) en diverse organische bestanddelen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van diverse titrimetrische en colorimetrische meetmethoden. Verder wordt veel gewerkt met een atomaireabsorptiespektrofotometer een gaschromatograaf en apparatuur voor het meten van totaal organisch koolstof in water. Tevens wordt onderzoek gedaan naar welke organische verontreinigingen in afvalwater voorkomen, waarbij gebruik wordt gemaakt van diverse extractie en chromatografische technieken.

Moderne analysemethoden worden uitgetest op de bruikbaarheid en de nauwkeurigheid, die worden vereist bij een bepaald onderzoek. Omdat zo'n onderzoek veel tijd en voorbereiding in beslag neemt, is het noodzakelijk dat de gebruikte apparatuur en analysemethode voldoen aan de gestelde eisen voordat met het onderzoek wordt begonnen.

Dit verslag gaat over het uittesten van een ammoniaelektrode en is mede tot stand gekomen dankzij J. Harmsen, die mij tijdens de stage heeft begeleid.

I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. THEORIE	1
3. MEETMETHODEN	6
3.1. Direkt via ijklijn	6
3.2. Standaard toevoegings methode	6
4. METINGEN	7
4.1. Meetopstelling	7
4.2. Ammonium direkt via ijklijn	8
4.3. Ammonium volgens standaard toevoegings methode	8
4.4. Bepaling van totaal stikstof volgens Kjeldahl	8
5. RESULTATEN EN DISCUSSIE	9
5.1. Ammonium in water	9
5.2. Totaal stikstof volgens Kjeldahl	13
5.3. Levensduur elektrode	17
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	18
7. LITERATUUR	20

1. INLEIDING

Sinds enkele jaren is het mogelijk ammonium te bepalen met een elektrode die specifiek is voor het meten van ammonia. Deze elektrode is weinig gevoelig voor storingen en zou daarom tijdbesparend werken. Daarentegen zijn de colorimetrische- en titrimetrische methoden (beschreven in N.E.N. 3235) tijdrovend doordat storingen d.m.v. destillatie moeten worden opgeheven. Met behulp van de elektrode kunnen analyses worden uitgevoerd in waterige oplossingen en grondextracten (BRANWART, TABATABAI en BREMNER, 1972).

Met de elektrode is het ook mogelijk het totaal stikstof gehalte te meten. Hiertoe wordt het ammonium gehalte gemeten in monsters die volgens KJELDAHL zijn gedestrueerd. Destillatie kan hierbij tevens achterwege blijven. Een toepassing wordt beschreven voor de analyse in grond (BREMNER en TABATABAI, 1972).

Deze nota beschrijft de resultaten die verkregen zijn bij het testen van de elektrode. Ingegaan wordt op de toepasbaarheid van de elektrode bij analyse van ammonium en totaal stikstof in grond-, oppervlakte- en afvalwater en op de levensduur van de elektrode.

2. THEORIE

De ammonia elektrode is een gas-detectie elektrode waarmee opgelost NH_3 kan worden bepaald. Dit in tegenstelling tot een ion selektieve elektrode, waarmee aktiviteiten van ionen in waterige oplossingen worden gemeten. Desondanks wordt de ammonia elektrode vaak gerangschikt onder de ion selektieve elektroden.

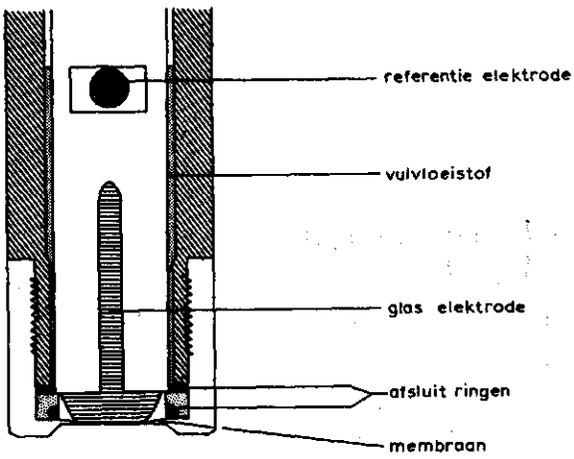


Fig. 1. Schematisch overzicht specifieke ammonia-elektrode

De ammonia elektrode maakt gebruik van een waterafstotend gasdoorlatend membraan, zodat de ammoniumchloride oplossing in de elektrode gescheiden wordt van de monsteroplossing. Opgelost NH_3, in het monster gevormd door het basisch maken, gaat d.m.v. diffusie door het membraan totdat de partiële druk van het NH_3 aan de beide zijden van het membraan (fig. 1) dezelfde is.

De relatie tussen de partiële druk van NH_3 gas en de NH_3 concentratie in de oplossing wordt gegeven door de wet van HENRY.

$$K_h = \frac{[NH_3]_{aqueous}}{P_{NH_3}} \cong 56 \text{ mol/}_{\text{liter-atm.}} \quad (25^oC) \qquad (1)$$

hierin is K_h = de constante van HENRY

$[NH_3]_{aqueous}$ = NH_3 concentratie in de oplossing (mol/l)

P_{NH_3} = partiële druk van NH_3-gas (in atm.)

De constante van HENRY hangt af van de temperatuur en van de hoeveelheid opgeloste stof in het monster.

In de elektrode bestaat het evenwicht

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$\text{met } K = \frac{[NH_4^+]el\ [OH^-]el}{[NH_3]el\ [H_2O]el} \qquad (2)$$

K = evenwichts constante

[ ] el = concentratie in de elektrode (in mol per liter)

Als er NH_3 diffundeert door het membraan verschuift het evenwicht naar rechts. De ammonium concentratie in de elektrode is zo groot dat een verschuiving van het evenwicht hier nauwelijks effect op heeft. De water concentratie wordt per definitie op 1 gesteld. Vergelijking (2) wordt dan:

$$K^1 = \frac{[OH^-]el}{[NH_3]el} \qquad (3)$$

$[NH_3]$el is evenredig met P_{NH_3} el (verg. 1) en deze is gelijk aan P_{NH_3} in het monster. P_{NH_3} is evenredig met de NH_3 concentratie in het monster. Hieruit volgt dat de NH_3 concentratie in het monster direkt evenredig is met de OH^- concentratie in de elektrode: $[NH_3]$ monster $\sim$ $[OH^-]$ elektrode (4). De OH^- concentratie wordt in de elektrode gemeten met behulp van een glaselektrode. De potentiaal van de glaselektrode volgt de vergelijking van NERNST en gezien (4) kan deze worden geschreven als:

$$E_{glas} = E_o - 2{,}3\,\frac{RT}{F}\log\,[NH_3]\ \text{monster} \qquad (5)$$

hierin is: E_{glas} = potentiaal glaselektrode

E_o = standaard potentiaal indien $[NH_3]$ = 1 mol/l

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

De gemeten potentiaal is gelijk aan:

$$E = Eglas - Eref \qquad (6)$$

hierin is: E = gemeten potentiaal

Eref = potentiaal referentie elektrode

Als referentie is een selectieve chloride elektrode ingebouwd. Deze elektrode meet de constante chloride concentratie in de elektrode en geeft daarom een constante potentiaal.

De gemeten potentiaal uitgezet tegen de ammonium concentratie.

geeft een rechte lijn (fig. 2). De helling van deze lijn is ongeveer 59 mV.

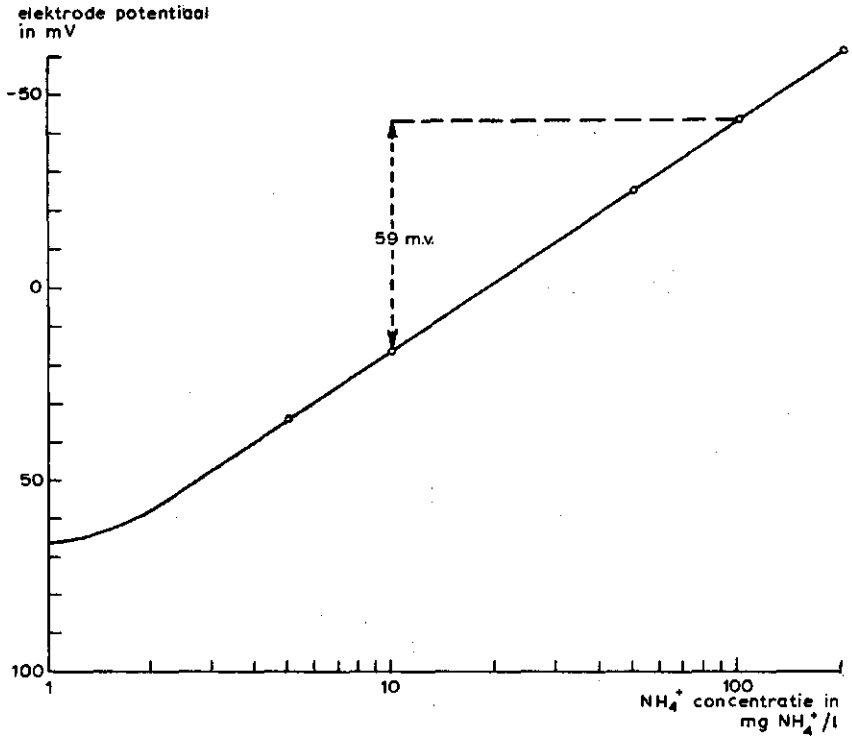


Fig. 2. De potentiaal als functie van de ammonium concentratie

In het monster dat ammonium bevat is het volgende evenwicht aanwezig.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

De evenwichts constante van deze vergelijking is

$$K = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]}\ 10^{-9,2} \qquad (7)$$

Uit 7 volgt:

$$\frac{10^{-9,2}}{[H_3O^+]} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Wordt loog toegevoegd dan verschuift het evenwicht naar rechts omdat de H_3O^+-ionen in de oplossing weggevangen worden door de OH^--ionen

die worden toegevoegd. Bij pH 9,2 d.w.z. de $\left[H_3O^+\right] = 10^{-9,2}$ zijn $\left[NH_3\right]$ en $\left[NH_4^+\right]$ gelijk. Dit houdt in dat bij die pH 50% NH_3 en 50% NH_4^+ aanwezig is. Uit figuur 3 is tevens te zien dat indien de pH afneemt, het ammonium percentage toeneemt en dat het NH_3 percentage afneemt. Bij pH = 7 is vrijwel alleen ammonium aanwezig terwijl bij pH = 11 het percentage NH_3 overheerst. Daarom moeten alle monsters voor meting met een natrium hydroxide oplossing basisch (pH > 11) worden gemaakt. De NH_3 concentratie uit (5) is dan gelijk aan de NH_4^+ concentratie in de oorspronkelijke oplossing.

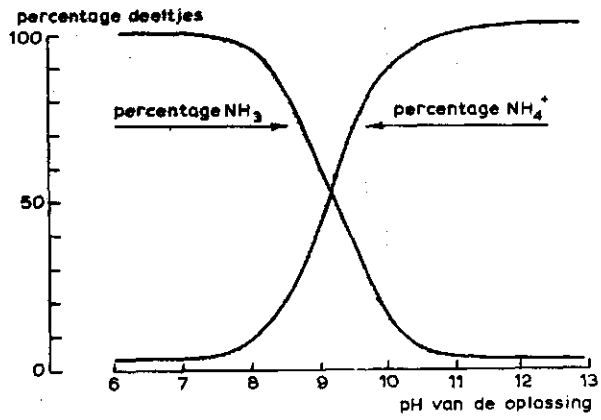


Fig. 3. percentage van NH_3 en NH_4^+-ionen als functie van de pH

Elk gas dat reageert met water stoort de te meten potentiaal, de meeste van deze gassen zijn bij de heersende pH (basisch) in ionvorm aanwezig en storen dus niet, enkele van deze gassen zijn CO_2, HCN, SO_2 en Cl_2.

De hoeveelheid ionen die in de oplossing aanwezig zijn kunnen de oplosbaarheid van NH_3 in enige mate storen (1). Dit effect kan worden opgeheven door overmaat NaOH toe te voegen waardoor alle monsters ongeveer evenveel ionen bevatten.

Kwik vormt met NH_3 een complex, dit kan worden voorkomen door natrium iodide toe te voegen.

Primaire aminen zoals methylamine en ethylamine kunnen wel storen, ze komen echter niet voor in de meeste waterige oplossingen.

3. MEETMETHODEN

Bij alle metingen met de elektrode dienen de monsters basisch te worden gemaakt.

3.1. Direkt via ijklijn

Door van een aantal oplossingen met bekende NH_4^+ concentraties de potentiaal te meten en deze op half logarithmisch papier uit te zetten tegen de ammonium concentratie wordt een rechte lijn verkregen. Via de gemeten potentiaal kan dan direkt de ammonium concentratie van een monster uit de ijklijn worden afgelezen.

3.2. Standaard toevoegings methode

De potentiaal van het monster wordt gemeten, waarna aan het monster een bekende hoeveelheid van een standaard ammonium oplossing wordt toegevoegd. Uit de verandering in de gemeten potentiaal is dan de oorspronkelijke concentratie te berekenen. Tevens dient de helling van de ijklijn te worden bepaald. De ammonium concentratie van het monster kan dan worden berekend volgens (VAN OORT, 1972):

$$C_x = C_s \frac{V_s}{V_x + V_s} \cdot \left(10^{-\Delta E/s} - \frac{V_x + V_s}{V_x}\right)^{-1} \qquad (8)$$

hierin is: C_x = ammonium concentratie monster
C_s = ammonium concentratie standaard
V_x = volume monster in ml
V_s = volume standaard in ml
ΔE = potentiaal verandering in mV
S = helling ijklijn $\frac{\Delta mV}{\Delta \log conc.}$

4. METINGEN

4.1. Meetopstelling

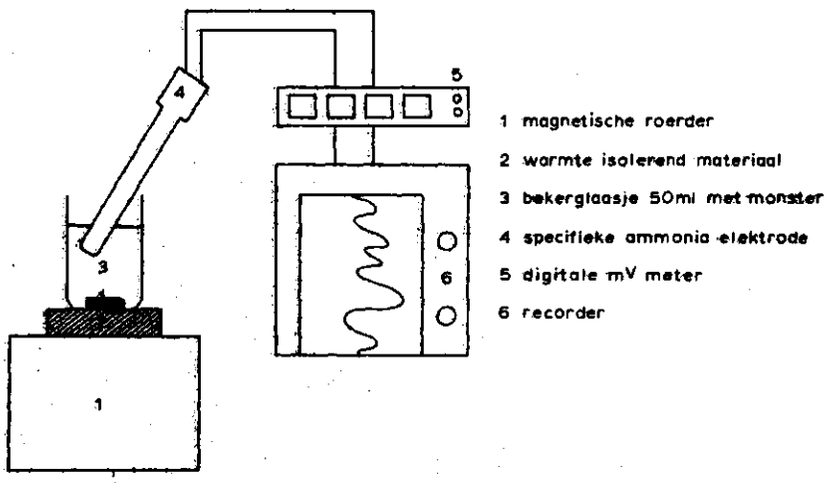


Fig. 4. Opstelling

De gebruikte elektrode is de ammonia elektrode model 95-10 van Orion Research gevuld met bijgeleverde vulvloeistof. De ammonia elektrode staat onder een hoek van 20° met de vertikale as, om te voorkomen en dat er zich luchtbellen op het membraan vormen. Tijdens het meten moet hier tevens op worden gelet.

De referentie elektrode is ingebouwd in de elektrode. De buitenste kamer van de elektrode is gevuld met een geconcentreerde ammonium chloride oplossing, door Orion "internal filling solution" genoemd en te verkrijgen onder nr. 95-10-02.

De mV-meter is een digitale pH-mV meter met een afleesnauwkeurigheid van 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. Ammonium direkt via ijklijn

Voor het opstellen van de ijklijn wordt uitgegaan van 4 of meer oplossingen met NH_4^+ concentraties die het te verwachten meetgebied bestrijken. Het meetgebied kan liggen tussen 0.1 ppm en meer dan 200 ppm NH_4^+. Aan 25 ml ijkoplossing wordt net vóór het meten 1 ml 4 n natriumhydroxide toegevoegd. Al het NH_4^+ wordt dan omgezet in NH_3. Doordat NH_3 goed oplosbaar is in water is het gas dat eventueel nog zou kunnen ontsnappen te verwaarlozen.

Voor elke serie bepalingen moet de ijklijn worden bepaald. De gemeten potentiaal wordt uitgezet tegen de NH_4^+ concentratie op half logarithmisch papier.

Van het monster wordt eveneens 25 ml gepipetteerd en hieraan wordt 1 ml 4 n natriumhydroxide toegevoegd, waarna de potentiaal wordt gemeten. Met behulp van de ijklijn kan de NH_4^+ concentratie dan worden bepaald.

4.3. Ammonium volgens standaard toevoegings methode

Bij deze methode wordt allereerst de helling van de ijklijn bepaald met behulp van de oplossingen die 2 ppm; 5 ppm; 10 ppm en 20 ppm NH_4^+ bevatten. In 25 ml monster wordt dan na toevoeging van 1 ml 4 n loog de potentiaal gemeten. Daarna wordt 2 ml standaardoplossing toegevoegd waarna de potentiaal weer wordt gemeten. De concentratie van de standaardoplossing moet zo worden gekozen dat het potentiaal verschil tussen de 15 en 90 mV ligt. Uit de potentiaal verandering kan volgens (8) de aanvangs concentratie worden berekend.

4.4. Bepaling van totaal stikstof volgens Kjeldahl

Voor de bepaling van totaal stikstof wordt het monster gedestrueerd volgens Kjeldahl (N.E.N. 3235-6.5). Het destruaat wordt over-

gebracht in een maatkolf van 100 ml en zover aangevuld met water totdat er nog een volume loog aan kan worden toegevoegd om het geheel basisch (pH > 11) te maken. De hoeveelheid loog die toegevoegd moet worden hangt af van de hoeveelheid zwavelzuur waarmee gedestrueerd is. De loog dient te worden toegevoegd net voordat wordt gemeten. Na aanvullen en mengen wordt een hoeveelheid oplossing in een droog bekerglaasje (50 ml) gebracht waarna de potentiaal wordt gemeten. Aan de standaardmonsters voor de ijklijn dient evenveel zuur en loog te worden toegevoegd als bij de monsteroplossingen. De NH_4^+ concentratie kan dan volgens 3.1 of 3.2 worden bepaald.

5. RESULTATEN EN DISCUSSIE

5.1. Ammonium in water

De ijklijn bleek rechtlijnig te zijn tussen 2 en tenminste 200 ppm ammonium (fig. 2). Bij ammonium concentraties lager dan 2 ppm NH_4^+ is met een tekenmal nog een bruikbare ijklijn te construeren. Bij ammonium concentraties lager dan 0,1 ppm NH_4^+ waren de gemeten potentialen slecht reproduceerbaar, waardoor de ijklijn in dit gebied weinig exact was.

Een stabiele aflezing wordt verkregen na 2 minuten bij hoge concentraties en na 20 minuten bij lage concentraties (< 1 ppm NH_4^+). In het Rapport Regenwateranalyses (september 1976) wordt geadviseerd de elektrode, voordat wordt gemeten, eerst 5 minuten in 0,1 n loog te zetten en daarna 3 minuten in een acetaatbuffer (pH = 4). Bij trage instelling moet volgens het rapport deze voorbehandeling worden herhaald. Dit blijkt echter de ligging van de ijklijn te kunnen beïnvloeden.

Van een aantal monsters is het NH_4^+ gehalte bepaald volgens de standaard toevoegings methode, de methode m.b.v. de ijklijn en een colorimetrische methode. De colorimetrische methode staat beschreven in N.E.N. 3235-6.1.1. De resultaten staan weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Vergelijking van de meetresultaten bij het gebruik van verschillende methoden voor de bepaling van ammonium. Ammonium in ppm NH_4^+

No	Soort Water	Standaard Toevoeging	IJklijn	Colorimetrisch
1	Afvalwater	19,3	18,2	25,0
2	"	20,3	16,6	23,5
3	Drainwater	5,4	5,3	5,0
4	"	6,9	6,7	6,5
5	"	1,4	1,9	1,6
6	"	3,7	3,7	4,0
7	"	0,7	0,3	0,1
8	"	0,6	0,6	0,5
9	"	8,7	8,7	8,5
10	Oppervlakte water	0,9	0,6	0,5
11	"	0,5	0,4	0,1
12	"	0,5	0,4	0,2
13	"	0,6	0,5	0,3
14	"	0,4	0,3	0,0
15	"	0,4	0,3	0,5
16	"	niet bepaald	0,2	0,1
17	"	"	0,3	0,2
18	"	"	2,6	2,8

Uit tabel 1 blijkt dat de waarden van de drie methoden redelijk met elkaar in overeenstemming zijn. De verschillen in ammonium concentraties van de afvalwater monsters komen in deze nota nog ter sprake (pag. 13). De colorimetrische methode heeft het nadeel dat er bij lage concentraties ($[NH_4^+] < 2$ ppm) onder de detektiegrens wordt gemeten, omdat er vaak te weinig monster aanwezig is.

Bij een andere proef zijn aan slootwater, waarin weinig ammonium zat, verschillende bekende hoeveelheden NH_4^+ toegevoegd. Ook hier is het ammonium gehalte bepaald volgens de eerder vermelde

methoden. Uit de resultaten is te zien of de toegevoegde NH_4^+ wordt teruggevonden en of het gehalte wordt beïnvloed door in het slootwater aanwezige storende verbindingen. Het theoretisch NH_4^+ gehalte is de som van de bekende toegevoegde hoeveelheid en de oorspronkelijke hoeveelheid ammonium (x) aanwezig in het slootwater.

Tabel 2. Vergelijking ammonium gehaltes in slootwater, gemeten volgens de standaard toevoegings methode, de methode m.b.v. de ijklijn en de colorimetrische methode, na toevoeging van verschillende hoeveelheden ammonium. (Ammonium in ppm NH_4^+; x = NH_4^+ concentratie in het slootwater).

Theoretisch Gehalte	Berekend Theoretisch Gehalte	Standaard Toevoeging	IJklijn	Colorimetrisch
x		0,2	0,2	0,2
0,5 + 1/2x	0,6	0,8	0,6	0,6
2,5 + 1/2x	2,6	2,6	2,6	2,4
5 + 1/2x	5,1	5,4	5,5	4,6
12,5 + 1/2x	12,6	13,6	13,4	12,8
25 + 1/2x	25,1	28,6	25,6	26,4
37,5 + 1/2x	37,6	42,4	35,5	34,6
50 + 1/2x	50,1	56,7	46,5	45,6
75 + 1/2x	75,1	101	61,0	71,0
100 + 1/2x	100,1	116	102	91,0

Uit tabel 2 blijkt dat de betrouwbaarheid van de standaard toevoegingsmethode nog al wat te wensen overlaat boven een concentratie van ca 10 ppm NH_4^+. Deze methode heeft bovendien als nadeel, dat er twee keer moet worden gemeten. Ook is de berekening tamelijk ingewikkeld en arbeidsintensief. Aangezien de methode m.b.v. de ijklijn gemakkelijker en betrouwbaarder is, is hiermee verder geëxperimenteerd.

De elektrode is bij lage gehaltes getest door aan gedeminerali-

seerd water verschillende hoeveelheden ammonium toe te voegen. De resultaten gemeten met de elektrode zijn vergeleken met de theoretisch berekende waarden.

Tabel 3. Vergelijking van ammonium gehalten in gedeminiraliseerd water gemeten volgens de methode m.b.v. de ijklijn met de theoretisch berekende waarden in het traject: 0,1-1,0 ppm NH_4^+

ppm NH_4^+ Berekend	ppm NH_4^+ Gemeten	Afwijking van Gemeten t.o.v. Berekend (in %)
0,10	0,11	+10
0,20	0,20	0
0,30	0,27	-10
0,50	0,46	-8
0,60	0,59	-2
0,70	0,76	+9
0,80	0,85	+6
0,90	0,90	0
1,00	0,99	-1

Uit tabel 3 blijkt dat ammonium concentraties gemeten met de elektrode goed met de berekende gehalten overeenkomen.

Uit tabel 1 blijkt dat voor afvalwater monsters de gehalten minder goed overeenkomen. Om na te gaan wat het effect van afvalwater op de elektrode is, is gebruik gemaakt van het vuilste water dat ter beschikking stond en wel perkolatie water van een vuilstort. Dit is water dat door een vuilstort heen is gesijpeld. In dit water is het ammonium gehalte bepaald m.b.v. de elektrode, de colorimetrische methode en bovendien met een titrimetrische methode (N.E.N. 3235-6.1.2.). Deze laatste methode heeft geen last van storende verbindingen en kan dus gebruikt worden als referentie voor de beide andere. In de praktijk wordt de titrimetrische methode weinig gebruikt omdat hiervoor het gehalte groter dan 5 mg NH_4^+/l moet zijn.

Bij zowel de colorimetrische als de titrimetrische methode zijn de storingen opgeheven door stoomdestillatie. Het NH_3-verlies wordt hierdoor tot een minimum beperkt. De resultaten staan weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Ammonium gehalten in afvalwater bepaald met de elektrode, (via ijklijn) de colorimetrische- en de titrimetrische methode

	Elektrode	Colorimetrisch	Titrimetrisch
ppm NH_4^+	2910	2430	2510
standaard afwijking $s_{\bar{x}}$	30	30	20
afwijking van de gebruikte methode t.o.v. de titrimetrische methode in %	+16	-3	0
aantal monsters	5	5	5

Uit de gegevens blijkt dat het gehalte aan annomium gemeten m.b.v. de elktrode aanzienlijk afwijkt van het gehalte gemeten met de titrimetrische methode. Dit verschil kan worden toegeschreven aan storingen door primaire amines aanwezig in het perkolatie water. De colorimetrische methode komt goed overeen met de titrimetrische methode.

Voor verontreinigd water is de elektrode dus minder betrouwbaar en kan beter gebruik worden gemaakt van de colorimetrische methode.

5.2. Totaal stikstof volgens Kjeldahl

Onder totaal stikstof wordt verstaan de som van organisch- en ammoniumstikstof. De organische stikstof bevattende verbindingen die in het te onderzoeken monster aanwezig zijn worden gedestrueerd met geconcentreerd zwavelzuur. Als katalysator wordt een koper-seleenmengsel gebruikt. Na destructie is ook de organische stikstof aanwezig in de vorm van ammonium, dat kan worden bepaald volgens 4.4.

Er is nagegaan of het zwavelzuur alleen, of het zwavelzuur en seleenmengsel storend werkten op de bepaling. Hiertoe is van enkele

monsters de potentiaal gemeten. Aan monsters met dezelfde concentratie aan NH_4^+ is 1 ml geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Na basisch maken hiervan is eveneens de potentiaal gemeten. Aan een 3e reeks is 1 ml zwavelzuur en 0,5 g seleenmengsel toegevoegd (eerst verhit om seleen op te lossen), waarna de potentiaal is gemeten. De resultaten staan in tabel 5.

Tabel 5. De invloed van zwavelzuur en van het zwavelzuur seleenmengsel op de gemeten potentiaal (in mV)

NH_4^+ Concentratie (ppm)	Zonder Toevoeging	$+H_2SO_4$	$+H_2SO_4$ en Seleenmengsel
2	30,0	30,8	30,8
5	11,4	12,1	11,9
10	-6,1	-6,4	-6,4
20	-25,8	-26,1	-25,8

Uit tabel 5 blijkt dat zwavelzuur en seleenmengsel geen invloed hebben op de gemeten potentiaal. De verschillen in potentiaal komen overeen met de verschillen bij identieke monsters. Bij de bepaling van totaal stikstof is het dus niet noodzakelijk aan de standaardmonsters zwavelzuur en seleenmengsel toe te voegen. Toch is zekerheidshalve aan de standaardmonsters eenzelfde hoeveelheid zuur en loog toegevoegd om een zelfde concentratie aan opgeloste stoffen te krijgen.

De betrouwbaarheid van de methode is getest met aceetanilide (C_8H_9NO:10,36% N). De stikstof in aceetanilide wordt bij destructie volledig omgezet in NH_4^+. Monsters met verschillende hoeveelheden aceetanilide zijn gedestrueerd en in het destruaat is het ammonium gehalte bepaald. Deze gehalten zijn vergeleken met de gehalten berekend uit de ingewogen hoeveelheid aceetanilide. De resultaten staan weergegeven in tabel 6.

Tabel 6. Ammonium gehalte (in ppm NH_4^+) in de destruaatmonsters met bekende hoeveelheden aceetanilide, gemeten met de elektrode via de methode m.b.v. de ijklijn

NH_4^+ Berekend uit Inweeggewicht	NH_4^+ Gemeten	Afwijking van Gemeten t.o.v. Berekend (in %)
0,15	0,22	+47
0,30	0,34	+13
0,45	0,49	+9
0,60	0,58	-3
0,75	0,81	+8
0,90	0,90	0
1,05	1,08	+3
1,20	1,21	+1
1,35	1,41	+4
1,50	1,50	0
2,0	2,0	0
5,0	4,9	-2
10,0	10,0	0
20,0	19,0	-5

Uit tabel 6 blijkt dat de gemeten NH_4^+ concentratie voor concentraties in de meetoplossing van meer dan 0,3 mg/l goed overeenkomt met de berekende. Voor betrouwbare analysen zal dus moeten worden uitgegaan van zoveel monster dat de concentratie in de meetoplossing minstens 0,3 mg NH_4^+/l is.

Van verschillende soorten water is het totaal stikstofgehalte bepaald m.b.v. de elektrode en met de colorimetrische methode. De beide methoden zijn met elkaar vergeleken. De resultaten staan in tabel 7.

Tabel 7. Ammonium gehalten gemeten m.b.v. de elektrode (via ijklijn) vergeleken met de colorimetrische methode. (Ammonium in ppm NH_4^+)

No	Monster	Electrode	Colorimetrisch
1	oppervlakte water	0,8	0,8
2	"	0,5	0,6
3	"	7,6	6,2
4	"	11	11,5
5	drainwater	4,8	6,4
6	"	4,3	5,7
7	"	1,8	2,1
8	"	1,8	2,5
9	"	0,4	1,0
10	"	1,2	1,1
11	"	15,8	23,2
12	afvalwater	76	116

Uit tabel 7 blijkt dat de gehalten bij enkele monsters goed overeenkomen en bij andere weer minder goed. Deze laatste monsters bleken vuiler te zijn dan de eersten. Om het effect van vuil water op het totaal stikstof gehalte na te gaan is weer gebruik gemaakt van het perkolatiewater waarvan het totaal stikstof gehalte m.b.v. de elektrode, de colorimetrische en de titrimetrische methode is bepaald. De titrimetrische methode is ook hier als referentie gebruikt voor de andere methoden. De resultaten staan in tabel 8.

Tabel 8. Totaal stikstof in afvalwater bepaalt met de elektrode (via ijklijn), de colorimetrische- en de titrimetrische methode (Totaal stikstof in ppm NH_4^+)

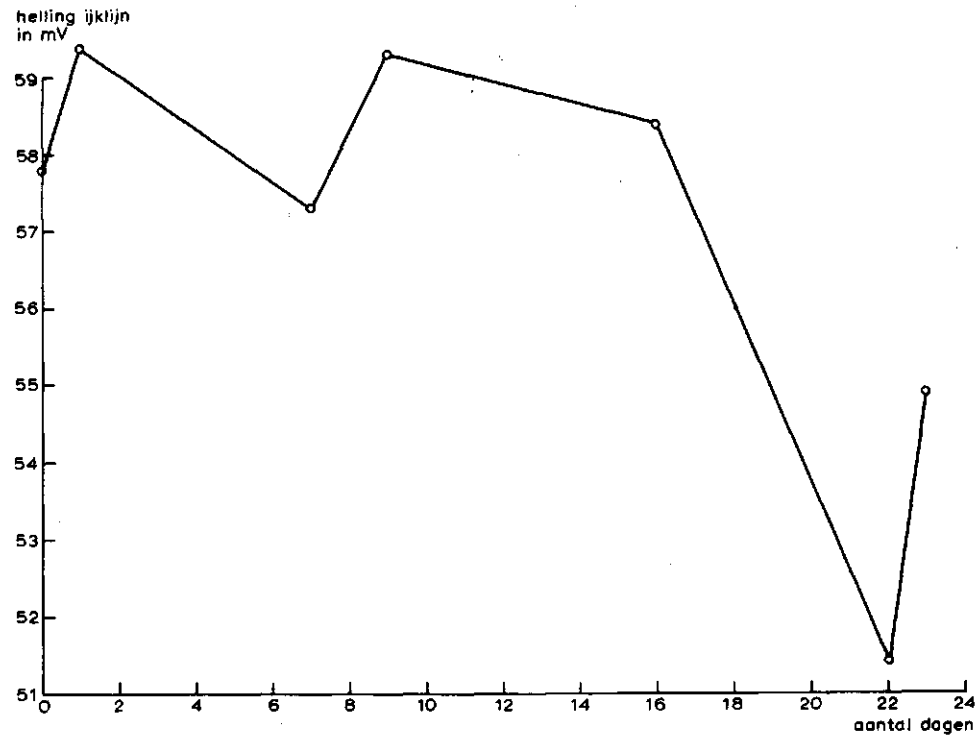
	Elektrode	Colorimetrisch	Titrimetrisch
ppm NH_4^+	3470	3300	3170
standaard afwijking $s_{\bar{x}}$	90	60	20
afwijking van de gebruikte methode t.o.v. de titrimetrische methode in %	+9	+4	
aantal monsters	5	5	5

De elektrode is gezien tabel 7 ook voor totaal stikstof in afvalwater minder betrouwbaar. De primaire amines kunnen nu niet meer storen, omdat ze na destructie omgezet zijn in NH_4^+. Er moeten dus nog andere storingen zijn. De colorimetrische methode komt weer overeen met de titrimetrische methode.

5.3. Levensduur elektrode

Gedurende 23 dagen is regelmatig de ijklijn bepaald m.b.v. de elektrode, die voorzien was van een nieuw membraan en een nieuwe binnenvulling. Er is nagegaan hoe de potentialen bij dezelfde concentraties verlopen (fig. 5) en hoe de helling van de ijklijn verloopt (fig. 6). Uit figuur 5 blijkt dat de potentialen toenemen met de tijd. Het is dus noodzakelijk voor elke serie metingen een nieuwe ijklijn op te stellen. Figuur 6 laat zien dat de helling van de ijklijn na een periode van 16 dagen duidelijk afneemt. Het is dus aan te bevelen na ca. 14 dagen het membraan en de vulvoeistof te vervangen.

De elektrode moet bewaard worden in een 0,1 m NH_4Cl-oplossing.



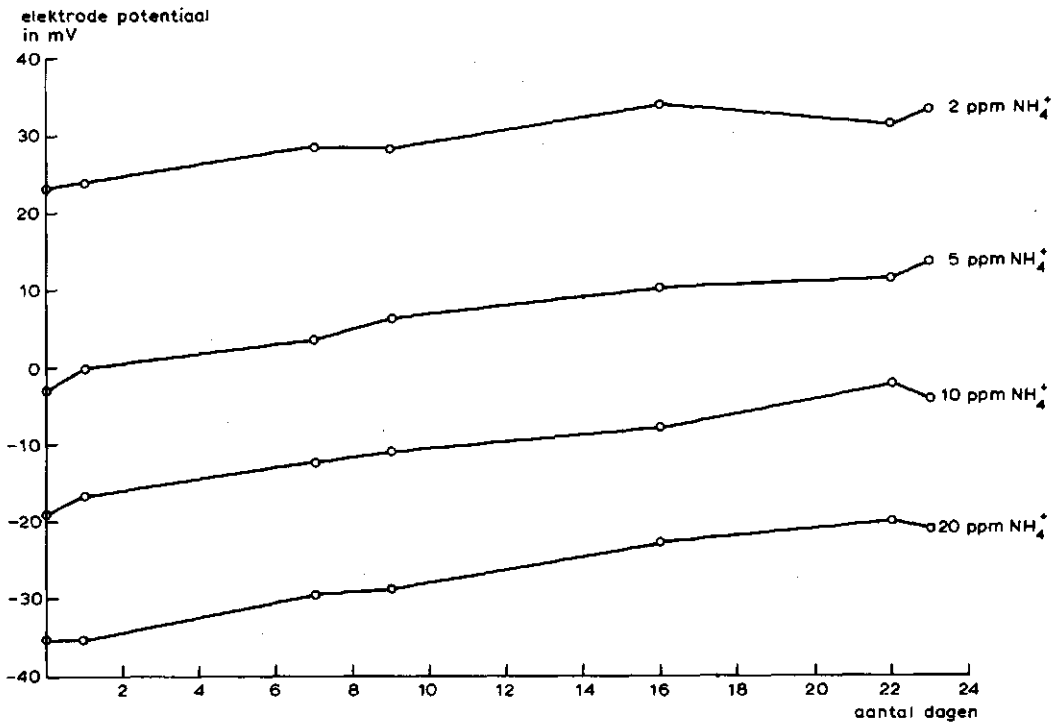


Fig. 5. Gemeten potentialen als functie van de tijd

Fig. 6. Hellingen van de ijklijnen als functie van de tijd

6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

De bruikbaarheid van de specifieke ammonia elektrode voor analyse in oppervlakte-, afval- en grondwater is nagegaan.

De best bruikbare analyse methode is de meting direkt via de

ijklijn. Hiervan komen de resultaten bij meting van ammonium in "schoon" water goed overeen met de colorimetrische methode volgens N.E.N. 3235 6.1.1. De detectie grens is 0,1 mg NH_4^+ per liter. Er kunnen gehaltes gemeten worden tot tenminste 200 mg NH_4^+ per liter. De detectiegrens bij het meten van totaal stikstof volgens KJELDAHL is 0,3 mg NH_4^+ per liter (≅ 0,2 mg N per liter) in de meetoplossing. Ook hier komen voor "schoon" water de resultaten gemeten met de elektrode goed overeen met de colorimetrische methode. De nauwkeurigheid is afhankelijk van het type monster. In afvalwater van vuilstorten geeft de elektrode minder betrouwbare resultaten dan de colorimetrische methode. Gezien de moeilijkheid een duidelijke scheiding te maken tussen "schoon" en "vuil" water is het verstandig voor elk type water na te gaan of de elektrode betrouwbare resultaten geeft.

Bij sommige experimenten (bijv. kolomproeven) is wel eens weinig water beschikbaar voor het doen van analyses. Indien de ammonium concentratie dan laag is (< 2 ppm), is bij gebruik van de colorimetrische methode minstens 200 ml monster nodig om een goed meetbare extinctie (> 0,2) te verkrijgen. De methode m.b.v. de elektrode heeft daarentegen slechts 25 ml monster nodig om goede resultaten te verkrijgen. Hierdoor is de elektrode voor kleine hoeveelheden monster met lage ammonium concentraties beter bruikbaar dan de colorimetrische methode.

De levensduur van de elektrode is nagegaan. Na een periode van 14 dagen is het aan te bevelen het membraan en de vulvloeistof te vervangen.

De elektrode werkt tijdbesparend vergeleken met de colorimetrische methode indien meer dan 10 monsters moeten worden gemeten. Bij lage concentraties gaat de tijdwinst verloren door de trage instelling van de elektrode. Toch zal dan gezien de detectiegrens vaak de voorkeur moeten worden gegeven aan de elektrode.

7. LITERATUUR

BRANWART, W.L., TABATABAI, M.A., BREMNER, J.M., 1972. Determination of Ammonium in Soil Extracts and Water Samples by an Ammonia Electrode; Comm. in Soil Sci. and Plant Anal. 1972, 3 (6) 449-458.

BREMNER, J.M. and TABATABAI, M.A., 1972. Use of an Ammonia Electrode for Determination of Ammonium in Kjeldahl Analysis of Soils; Comm. in Soil Sci. and Plant Anal., 1972, 3 (2) 159-165.

Orion Research. Instruction manual, Ammonia Electrode model 95-10.

VAN OORT, W., 1972. Werking en gebruiksmogelijkheden van ionselektieve elektroden, in het bijzonder in de organische element-en analyse. Doktoraal verslag voor het hoofdvak analytische scheikunde Utrecht, april 1972.

HARMSEN, J., 1976. De toepasbaarheid van een specifieke nitraatelektrode voor analyse in grond- en oppervlaktewater I.C.W. nota 898.

Regenwater analyses, 1976. Studie en Informatiecentrum I.N.O. voor het onderzoek ten dienste van het Milieubeheer, september 1976.

Nederlands Normalisatie Instituut, 1972 Methoden voor analyse van afvalwater. N.E.N. 3235.