

Bepaling van totaal stikstof in drijfmest en zuiveringseffluent

1. Inleiding

In veevoerders en in afvalwater wordt de stikstof meestal volgens Kjeldahl bepaald. De uitvoering verschilt slechts in de soort katalysator (Hg, Cu, Se) en in de ammoniakbepaling (titrimetrie, colorimetrie). Soms gaat een ontsluiting met waterstofperoxyde vooraf.

Bij de gebruikelijke uitvoering gaat van aanwezig nitriet en nitraat ongeveer de helft verloren. Bovendien kan uit de combinatie van tijdens de biologische zuivering gevormd nitriet en ammoniak moleculaire

centreerd zwavelzuur en het mengsel onder herhaald omschudden 30 minuten laten staan.

In ca. 15 minuten het water uit het mengsel koken.

Na afkoelen 7 g natriumthiosulfaat $5 \text{ H}_2\text{O}$ aan het mengsel toevoegen en dit zacht koken gedurende 5 minuten.

Hierna 6 g katalysatormengsel aan de kolf toevoegen en op een flinke vlam destructuren tot de vloeistof helder is, en daarna nog een kwartier op een kleinere vlam.

Laat de kolf afkoelen en voeg voordat natriumsulfaat neerslaat 300 ml water en een paar kooksteentjes toe. Voeg daarna 150 ml natriumhydroxyde 40 % toe en sluit de kolf direct aan op de koeler van de destillatie-opstelling. Gebruik als ontvanger een Erlenmeyer-kolf van 500 ml die 25 ml 0,1 N zwavelzuur met Tashiro indicator-mengsel bevat.

Destilleer de ammoniak uit de destructiekolf over in het standaardzuur totdat het distillaat vrij is van ammoniak blijkens een controle met lakmoespapierje.

Titreer de inhoud van de ontvangerkolf met 0,1 N natriumhydroxyde. Indien het monster minder dan 500 mg N per liter bevat wordt 5 ml standaardzuur voorgelegd en teruggetitreerd met loog uit een microburet.

nitriet en nitraat dan blijkt dat zonder toevoegen van loodacetaat 100 % en met toevoegen van loodacetaat slechts 75 % van de stikstof wordt teruggevonden.

De lage opbrengst na toevoeging van loodacetaat is weer te verhogen door toevoegen van meer salicylzuur of minder loodacetaat. Ook blijft de negatieve invloed van loodacetaat achterwege als het monster enig eiwit bevat. Het verschijnsel berust blijkbaar op de vorming van het moeilijker te nitreren loodsalicylaat. De coagulatie van eiwit met lood zou de loodionenactiviteit dan voldoende verlagen om de vorming van loodsalicylaat toereikend te verminderen. Tabel I illustreert de uitwerking van loodacetaat en waterstofperoxyde afzonderlijk en in combinatie op het analyseresultaat. Na toevoegen van nitriet geeft slechts de gecombineerde toevoeging een bevredigend analyseresultaat. Daar de drijfmest eiwit bevat had loodacetaat geen negatieve invloed op de analyse.

Tabel II toont de invloed van verschillende hoeveelheden toegevoegd loodacetaat op de uitkomst van de analyse van mest waaraan nitriet is toegevoegd. Weer blijkt dat de toevoeging van loodacetaat essentieel is voor een goed analyseresultaat.

Tabel III geeft een vergelijkbaar experiment met het effluent van een experimentele kalvergierverswerkingsinstallatie. Van de ten opzichte van het natuurlijk stikstofgehalte grote hoeveelheid toegevoegd nitriet wordt met een voldoende toevoeging van loodacetaat een bevredigende hoeveelheid nitrietstikstof teruggevonden. Het eiwitgehalte is veel lager dan in de mest van tabel II maar desondanks blijft een negatieve invloed van het loodacetaat achterwege. Uit de tabellen II en III blijkt dat voor een analyseopbrengst van ongeveer 95 % bij de eiwitrijke mest 3 ml 15 % loodacetaat moet worden toegevoegd en bij het eiwitarme effluent 3 ml 3 % loodacetaat reeds voldoende is.

Wanneer het analysemonster veel nitraat bevat wordt de analyseopbrengst van de nitraatstikstof verhoogd door de toevoeging van waterstofperoxyde. Blijkbaar vindt buiten afwezigheid van waterstofperoxyde enige nitraatreductie plaats, waardoor er vluchtige stikstofoxyden ontwijken uit de zwavelzure oplossing voordat de reactie met salicylzuur geheel verlopen is. Daardoor wordt onder dergelijke omstandigheden minder dan 100 % van toegevoegd nitraat teruggevonden. In monsters die weinig nitriet en nitraat bevatten, nadert de analyseopbrengst de 100 %. Tabel IV laat zien dat ook bij afwezigheid van nitriet de analyseopbrengst van aan een mestmonster

N. VERTREGT

Centrum voor Agrobiologisch
Onderzoek
Wageningen

W. VERHAGEN

Centrum voor Agrobiologisch
Onderzoek
Wageningen

stikstof verloren gaan wanneer het monster wordt aangezuurd.

Bij de hierna beschreven werkwijze zijn deze stikstofverliezen voorkomen door eerst aanwezig nitriet tot nitraat te oxyderen, daarna alle nitraat vast te leggen als nitrosalicylzuur en dat te reduceren tot aminosalicylzuur, waarna de stikstof kwantitatief volgens de Kjeldahl-methode wordt bepaald.

2. Reagentia

loodacetaat, 30 % in water

waterstofperoxyde, 30 %

salicylzuur (N-vrij)

zwavelzuur ($d = 1,84$)

natriumthiosulfaat, $5 \text{ H}_2\text{O}$

katalysatormengsel:

950 g natriumsulfaat, watervrij

15 g kopersulfaat, $5 \text{ H}_2\text{O}$

10 g seleenpoeder

zwavelzuur 0,1 N, waaraan het Tashiro

indicator-mengsel reeds is toegevoegd

natriumhydroxyde, 0,1 N

natriumhydroxyde, 40 % in water

3. Methode

In de destructiekolf 10 ml monster goed mengen met 2 ml loodacetaat 30 %.

Wanneer het monster teveel grove deeltjes bevat om het te kunnen pipetteren 10 g monster inwegen.

Toevoegen 2 ml waterstofperoxyde 30 %

en na mengen 30 minuten laten staan.

Vervolgens 1 g salicylzuur en 40 ml gecon-

4. Berekening

Indien is uitgegaan van 10 ml monster plus 2 ml loodacetaat, de titer van standaardzuur en loog beide 0,1000 N is, en 25 ml 0,1 N zwavelzuur is voorgelegd, dan bevat het materiaal: mg N per liter drijfmest of effluent = $(25 \text{ ml verbruikte loog}) \times 0,1 \times 14 \times 100$.

5. Bespreking van de methode

De betekenis van de verschillende toevoeging blijkt uit de volgende analyseresultaten. De toevoeging van loodacetaat als conserveermiddel, om verdere microbiologische omzettingen in het genomen monster te beletten, voorkomt bovendien een te snelle katalytische ontleding van het daarna toe te voegen waterstofperoxyde.

De monsters drijfmest en effluent kunnen niet van te voren ingedampt worden, omdat daarbij stikstof verloren zou gaan. Daar de reactie van nitraat met salicylzuur niet verloopt in verdund zwavelzuur, mag het volume van het monster samen met loodacetaat en waterstofperoxyde niet groter zijn dan 30 % van dat van het zwavelzuur. De onmogelijkheid om het monster van te voren te concentreren of om een groter volume daarvan, bij een zelfde hoeveelheid zwavelzuur in bewerking te nemen, stelt een grens aan de gevoeligheid van de methode. Gaat men uit van standaardoplossingen van

TABEL I.

- (a) Analyse-uitkomst van 10 ml varkensdrijfmest in mg N.
 (b) Idem van 10 ml varkensdrijfmest waaraan toegevoegd 3,16 mg N-nitriet.
 (c) Het verschil a-b in procenten van de toegevoegde nitrietstikstof.

| | (a) | (b) | (c) |
|--|------|------|-----|
| Analyse op totaal stikstof zonder loodacetaat en waterstofperoxyde | 14,0 | 15,8 | 54 |
| idem met 2 ml waterstofperoxyde 30 % | 14,1 | 15,7 | |
| | 14,1 | 16,0 | 61 |
| | 14,2 | 15,9 | |
| idem met 2 ml loodacetaat 30 % | 14,0 | 14,1 | 28 |
| | 13,9 | 15,7 | |
| idem met waterstofperoxyde en loodacetaat | 14,2 | 17,3 | 105 |
| | 14,0 | 17,3 | |

TABEL II.

- (d) Analyse-uitkomsten in mg totaal stikstof voor 7 ml varkensdrijfmest, waaraan toegevoegd:
 a ml waterstofperoxyde (a), b mg loodacetaat in 3 ml water (b) en c mg N-nitriet (c).
 (e) Toename in de analyse-uitkomst in % van de toegevoegde N-nitriet.

| H ₂ O ₂ (a) | Pb (OAc) ₂ (b) | mg NO ₂ -N (c) | (d) mg N | (e) toename van (d) in % van (c) |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 12,7 | |
| 0 | 0 | 0 | 12,7 | |
| 2 | 0 | 0 | 12,5 | |
| 2 | 0 | 0 | 12,3 | |
| 2 | 90 | 25,8 | 22,8 | 40 |
| 2 | 90 | 25,5 | 23,3 | 42 |
| 2 | 225 | 26,1 | 30,0 | 67 |
| 2 | 225 | 25,7 | 31,5 | 74 |
| 2 | 450 | 25,6 | 36,7 | 95 |
| 2 | 450 | 26,2 | 37,0 | 93 |
| 2 | 900 | 25,6 | 36,0 | 92 |
| 2 | 900 | 25,2 | 36,7 | 96 |

TABEL III - Als tabel II maar nu met 7 ml effluent van een experimentele kalvergierverswerkingsinstallatie.

| (a) H ₂ O ₂ | (b) Pb (OAc) ₂ | (c) mg NO ₂ -N | (d) mg N | (e) toename van (d) in % van (c) |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|-------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0,67 | |
| 0 | 0 | 0 | 0,67 | |
| 2 | 0 | 0 | 0,87 | |
| 2 | 0 | 0 | 0,87 | |
| 2 | 90 | 25,5 | 25,6 | 97 |
| 2 | 90 | 25,2 | 25,2 | 96 |
| 2 | 225 | 26,3 | 25,4 | 93 |
| 2 | 225 | 25,5 | 25,5 | 97 |
| 2 | 450 | 25,6 | 25,6 | 96 |
| 2 | 450 | 25,8 | 26,0 | 97 |
| 2 | 900 | 25,1 | 25,2 | 97 |
| 2 | 900 | 24,9 | 25,2 | 97 |

TABEL IV - Analyse van mengsels van mest met nitraat en ammonium.

- (a) Ingewogen mg N-totaal.
 (c) Gevonden mg N-totaal.
 (d) Gevonden mg N (c) als % van de ingewogen hoeveelheid (a).
 (e) Analysetekort, (c) - (a), in % van ingewogen nitraat.
 (b) Toevoegingen in ml bij de bepalingen: 1. Pb(OAc)₂ 30 %, 2. water, 3. waterstofperoxyde 30 %.

| ingewogen mg N als: mest | (a) | | | (b) | | | (c) | | (d) | (e) |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-------|-----|----|---|---------------|--|------|--------|
| | NO ₃ | NH ₄ | som | 1 | 2 | 3 | mg N gevonden | | % | % |
| 13,64 | 13,81 | 13,03 | 40,48 | 0 | 10 | 2 | 39,82 | | 98,4 | — 2,9 |
| 13,23 | 13,70 | 12,82 | 39,85 | 0 | 10 | 2 | 39,37 | | 98,8 | — 3,5 |
| 13,20 | 13,85 | 12,97 | 40,02 | 0 | 10 | 0 | 37,58 | | 93,9 | — 17,6 |
| 13,19 | 13,92 | 13,14 | 40,25 | 0 | 10 | 0 | 37,66 | | 93,6 | — 18,5 |
| 12,90 | 13,94 | 12,97 | 39,81 | 3 | 17 | 2 | 38,70 | | 97,2 | — 8,0 |
| 13,18 | 14,19 | 12,87 | 40,24 | 3 | 7 | 2 | 39,37 | | 97,8 | — 6,2 |
| 13,31 | 13,86 | 13,02 | 40,19 | 3 | 7 | 0 | 37,83 | | 93,0 | — 20,3 |
| 13,80 | 13,99 | 12,96 | 40,75 | 3 | 7 | 0 | 37,91 | | 93,0 | — 20,4 |

toegevoegd nitraat wordt verbeterd door de toevoeging van waterstofperoxyde.

Literatuur

1. Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, Washington 1975 2.049, 2.050.
2. Standard Methods for the Examination of water and waste water. Washington 1971.
3. Nederlandse Norm 3235.6.5.

