

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Kationen (Gruppe E)

Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E5)

DIN
38 406
Teil 5

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; cations (group E); determination of ammonia-nitrogen (E5)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux des eaux résiduaires et des boues; cations (groupe E); dosage d'ammonium-nitrogène (E5)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Allgemeine Angaben

Ammonium-Stickstoff ist in vielen oberirdischen Gewässern, in einigen Grundwässern sowie in allen häuslichen und oft auch in gewerblichen Abwässern enthalten. Die Form, in der Ammonium-Stickstoff vorkommt, ob als NH_4^+ -Ion oder als NH_4OH bzw. NH_3 , hängt vom pH-Wert des Wassers ab.

2 Photometrische Bestimmung**2.1 Anwendungsbereich**

Das Verfahren ist anwendbar auf Wässer mit einem Gehalt an Ammonium-Stickstoff von etwa 0,03 bis 1 mg/l. Bei höheren Konzentrationen muß die Wasserprobe entsprechend verdünnt werden.

Anmerkung: Bei einem Vergleichsversuch (siehe Abschnitt 2.13) war die statistisch ermittelte Bestimmungsgrenze (siehe Abschnitt 2.13, Tabelle 4) $< 0,18$ mg/l.

2.2 Grundlage des Verfahrens

Ammonium-Ionen reagieren bei einem pH-Wert von etwa 12,6 mit Hypochlorit-Ionen und Salicylat-Ionen in Gegenwart von Natriumpentacyanonitrosylferrat (2-)(Nitroprussidnatrium) als Katalysator zu einem blauen Farbstoff. Die Hypochlorit-Ionen entstehen im alkalischen Medium durch Hydrolyse der Ionen der Dichlorisocyanursäure.

2.3 Störungen

Die Tabelle 1¹⁾ gibt Beispiele, in welcher Weise die Anwesenheit häufig in Wasserproben enthaltener Stoffe das Ergebnis beeinflusst. Primäre Amine werden mit erfaßt und ergeben höhere Befunde. Ein 10 000facher Überschuß an Harnstoff stört nicht.

¹⁾ Entnommen dem Draft International Standard ISO/DIS 7150

Fortsetzung Seite 2 bis 14

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

Chloramine werden zumindest teilweise mit erfaßt. Chlorzehrende Stoffe in relevanten Mengen führen zu Minderbefunden.

Bei Anwesenheit von Trübstoffen siehe Abschnitt 2.8.

2.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur photometrischen Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E5) mittels Natriumdichlorisocyanurat und Natrium-salicylat (1)

Verfahren DIN 38 406 – E5 – 1

2.5 Geräte

Alle Glasgeräte müssen ammoniumfrei gespült werden, z. B. mit der Reinigungslösung (nach Abschnitt 2.6.1). Sie werden anschließend gründlich mit Wasser gewaschen.

- Spektralphotometer
- Küvetten, Schichtdicke 1 und 5 cm
- Heizgerät, z. B. Wasserbad, einstellbar auf $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$
- Vollpipette, Nennvolumen 10 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 – VPAS 10, oder Dispenser
- Meßkolben, Nennvolumen 50, 100 und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MSA 50

2.6 Chemikalien

Als Chemikalien sind ausschließlich solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ zu verwenden. Als Wasser wird grundsätzlich „ammoniumfreies“ Wasser benutzt. Zu seiner Herstellung wird destilliertes oder deionisiertes Wasser über eine Austauschersäule, die mit einem stark sauren Ionenaustauscherharz in der H-Form gefüllt ist, gereinigt. Im Handel erhältliche Säulen können unter Berücksichtigung der vom Hersteller empfohlenen Fließgeschwindigkeit und Regenerationsintervalle verwendet werden. Das Wasser sollte am Tag des Gebrauchs zubereitet werden.

2.6.1 Reinigungslösung: 100 g Kaliumhydroxid, KOH, werden in 100 ml Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung werden ihr 900 ml Ethanol zugefügt. Die Lösung wird in einer Polyethylenflasche aufbewahrt.

2.6.2 Salicylat-Citrat-Lösung: 130 g Natrium-salicylat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$, und 130 g Trinatriumcitrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, werden in etwa 800 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man 0,970 g Dinatriumpentacyanonitrosylferrat, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; die Lösung wird nach gründlichem Umschütteln im Meßkolben mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Sie ist, im Dunkeln aufbewahrt, mindestens 2 Wochen haltbar.

2.6.3 Reagenzlösung: 3,2 g Natriumhydroxid, NaOH, werden in 50 ml Wasser gelöst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 0,2 g Natriumdichlorisocyanurat, $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_3\text{Na}$, zugefügt. Nach vollständiger Auflösung der Chemikalien wird die Lösung in einen Meßkolben, Nennvolumen 100 ml, gegeben

Tabelle 1. **Störungen**

Untersuchter Stoff	Massenkonzentration (mg/l) Probevolumen 40 ml	Abweichung vom Sollwert bei der Bestimmung von		
		0,000 mg/l NH ₄ (N)	0,200 mg/l (NH ₄)N	0,500 mg/l NH ₄ (N)
Chlorid	1000	+ 0,002	+ 0,013	+ 0,03
Hydrogencarbonat (HCO ₃ ⁻)	1000	+ 0,002	+ 0,002	- 0,025
Phosphat PO ₄ ³⁻	100	0,0	- 0,001	- 0,015
Sulfat	500	0,0	+ 0,001	-
Fluorid	5	+ 0,002	- 0,001	-
Nitrat (als N)	50	+ 0,006	+ 0,002	-
Silicat (als SiO ₂)	50	+ 0,003	0,0	-
Thiosulfat (S ₂ O ₃ ²⁻)	10	- 0,001	+ 0,007	-
Cyanid	5	+ 0,002	+ 0,019	+ 0,015
Calcium	500	0,0	+ 0,013	- 0,001
Magnesium	50	+ 0,004	- 0,009	+ 0,002
Eisen	10	+ 0,001	+ 0,003	-
Aluminium	5	0,0	+ 0,008	-
Kupfer	5	+ 0,003	+ 0,011	-
Zink	5	+ 0,003	+ 0,006	-
Blei	10	+ 0,001	+ 0,016	+ 0,011
Anilin	1	+ 0,040	+ 0,040	-
2-Aminoethanol	1	+ 0,164	+ 0,114	-

und mit Wasser bis zur Meßmarke aufgefüllt. Die Lösung ist am Tage des Gebrauchs frisch anzusetzen.

2.6.4 Ammonium-Stammlösung, $\beta(N) = 0,1 \text{ g/l}$: 0,4717 g Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet), werden in einem Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, in Wasser gelöst, die Lösung wird mit Wasser bis zur Meßmarke aufgefüllt. In einer verschlossenen Glasflasche aufbewahrt, ist die Lösung eine Woche haltbar.

2.6.5 Ammonium-Standardlösung, $\beta(N) = 1 \text{ mg/l}$: 10 ml der Ammonium-Standardlösung (nach Abschnitt 2.6.4) werden in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettiert, mit Wasser zur Meßmarke aufgefüllt und gut durchmischt. Die Lösung muß unmittelbar vor Gebrauch hergestellt werden.

2.7 Probenahme und Konservierung

Die Wasserprobe wird in einer Glas- oder Polyethylenflasche genommen. Bei höheren Ammonium-Konzentrationen muß sie möglichst sofort analysiert werden. Zur Stabilisierung von Abwasser siehe [1] und [2]. Eine universell anwendbare Methode kann nicht empfohlen werden.

2.8 Durchführung

Proben, die suspendierte Teilchen enthalten, werden durch ein Membranfilter, Porenweite 0,45 µm, filtriert. In einen Meßkolben, Nennvolumen 50 ml, pipettiert man je nach dem zu erwartenden Ammoniumgehalt bis zu 40 ml der Wasserprobe. Bei einem Volumen unter 40 ml wird ein ergänzendes Volumen Wasser zugesetzt. Der pH-Wert sollte zwischen 5 und 8 liegen, andernfalls wird er auf diesen Bereich eingestellt. Nun fügt man 4 ml, Salicylat-Citrat-Lösung (nach Abschnitt 2.6.2) unter Schütteln zu.

Unter gründlichem Schütteln wird die Lösung anschließend mit 4 ml der Reagenzlösung (nach Abschnitt 2.6.3) versetzt. Nach dieser Zugabe sollte der pH-Wert der Lösung 12,6 betragen. Bei vorher neutralen Wässern ist dies im allgemeinen der Fall.

Die Probe wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, erneut gründlich durchmischt und 1 bis 3 Stunden bei 25 °C gehalten.

Frühestens nach 1 Stunde, spätestens nach 3 Stunden wird die Extinktion bei $(655 \pm 2) \text{ nm}$ in einer Küvette geeigneter Schichtdicke gegen Wasser (nach Abschnitt 2.6) in der Vergleichsküvette gemessen.

In gleicher Weise wird eine Blindprobe untersucht, die anstelle der Wasserprobe ein entsprechendes Volumen Wasser (nach Abschnitt 2.6) enthält.

Bei gefärbten Proben wird eine zweite Blindprobe untersucht, bei der auf die Zugabe der Reagenzlösung verzichtet wird.

2.9 Aufstellen einer Eichkurve

In einer Serie von Meßkolben, Nennvolumen 50 ml, wird je eines der in Tabelle 2 angegebenen Volumina V_s der Ammonium-Standardlösung (nach Abschnitt 2.6.5) gegeben. Jedem dieser Volumina wird so viel Wasser zugesetzt, daß sich ein Gesamtvolumen von 40 ml ergibt. Danach wird jede Probe nach den Angaben in Abschnitt 2.8 weiterbehandelt.

Tabelle 2. Ansetzen von Eichlösungen

Eichreihe	Volumina V_s der Ammonium-Standardlösung	Ammonium-Stickstoff (N)	Küvetten schichtdicke
	ml	$\mu\text{g/l}$	cm
1	0,4	10	5
	0,8	20	5
	1,2	30	5
	1,6	40	5
	2,0	50	5
	2,4	60	5
	2,8	70	5
	3,2	80	5
	3,6	90	5
	4,0	100	5
2	4	100	1
	8	200	1
	12	300	1
	16	400	1
	20	500	1
	24	600	1
	28	700	1
	32	800	1
	36	900	1
	40	1000	1

In einem Koordinatensystem werden auf der Abszisse die Massenkonzentrationen der Eichproben an Ammonium-Stickstoff aufgetragen.

Man berechnet diese nach der Gleichung:

$$\beta_E = \frac{V_s \cdot \beta_s}{V_E}$$

Hierin bedeuten:

β_E Massenkonzentration der jeweiligen Eichprobe an Ammonium-Stickstoff (N), in mg/l

V_s angewandtes Volumen der Standardlösung, in ml

V_E maximales Eichprobenvolumen ($V_E = 40$ ml)

β_s Massenkonzentration der Standardlösung an Ammonium-Stickstoff (N), in mg/l

Auf der Ordinate werden die zugehörigen Werte für die Extinktion aufgetragen. Für diese so erhaltene Meßwertreihe ermittelt man die Ausgleichsgrade. Der Reziprokwert der Steigung dieser Geraden ergibt den Faktor f_s mit der