

O-89200

Parallellanalyser av ammonium
og nitrat i avløpsvann fra
Dyno Industrier A/S,
Sætre i Hurum

NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Hovedkontor

Postboks 333
0314 Oslo 3
Telefon (02) 23 52 80

Sørlandsavdelingen

Grooseveien 36
4890 Grimstad
Telefon (041) 43 033

Østlandsavdelingen

Rute 866
2312 Ottestad
Telefon (065) 76 752

Vestlandsavdelingen

Brevikven 2
5035 Bergen - Sandviken
Telefon (05) 25 97 00

Prosjektnr.:	0-89200
Undernummer:	
Løpenummer:	2281
Begrenset distribusjon:	

Rapportens tittel: Parallellanalyser av ammonium og nitrat i avløpsvann fra DYNO Industrier A/S, Sætre	Dato: 18.09.1989	
	Prosjektnummer: 0-89200	
Forfatter (e): Håvard Hovind	Faggruppe: ANA	
	Geografisk område:	
	Antall sider (inkl. bilag): 13	

Oppdragsgiver: DYNO Industrier A/S, Sætre i Hurum	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
--	----------------------------------

Ekstrakt: En serie avløpsprøver fra DYNO Industrier A/S ble analysert parallellt mellom DYNO og NIVA. Det er akseptabel overensstemmelse mellom laboratorienes resultater for både ammonium og nitrat. Ioneselektiv elektrode gir resultater som samsvarer godt med destillasjonsmetoden, og kan brukes som alternativ til denne, ved den daglige egenkontroll.
--

4 emneord, norske:

1. Kontrollanalyser
2. Nitrat
3. Ammonium
- 4.

4 emneord, engelske:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.

Prosjektleder:

Håvard Hovind

For administrasjonen:

Reiner J. Sævi

ISBN 82-577-1582-4

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
Analyseavdelingen

O - 89200

PARALLELANALYSER AV AMMONIUM OG NITRAT I AVLØPSVANN
FRA DYNO INDUSTRIER A/S, SÆTRE I HURUM

Oslo, 18. september 1989

Saksbehandler: Håvard Hovind

For administrasjonen:
Rainer Lichtenthaler

SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Ti døgnblandprøver ble tatt av avløpsvannet fra Dyno Industrier A/S og delt i to delprøver, det ene settet ble analysert ved DYNOs laboratorium mens det andre settet ble analysert ved NIVA. Det ble utført parallelle bestemmelser av ammonium og nitrat/oksidert nitrogen. Bestemmelse av "totalnitrogen" ble også vurdert.

Ammonium ble bestemt ved destillasjonsmetoden og med ioneselektiv elektrode, mens nitrat/oksidert nitrogen ble bestemt både ved destillasjonsmetoden, med ioneselektiv elektrode og fotometrisk ved indofenolblåttmetoden.

Det er akseptabel overensstemmelse mellom resultatene fra de to laboratoriene. De ulike analysemetodene gir resultater som samsvarer godt. Ioneselektiv elektrode kan brukes som alternativ til destillasjonsmetoden ved den daglige egenkontroll av avløpsvannet fra fabrikk.

INNLEDNING

Statens forurensningstilsyn (SFT) har gitt DYNO Industrier A/S, Sætre, pålegg om å utarbeide et forslag til parametre og analysemetoder som oppfyller kravene for en tilfredsstillende egenkontroll av bedriftens utslipp. Forslaget skal inneholde en vurdering av om totalt nitrogen skal bestemmes ved direkte analyse, eller om det er mer hensiktsmessig å bestemme innholdet av ammonium, nitrat og eventuelle andre nitrogenkomponenter i avløpsvannet. Hvis den siste løsningen blir aktuell, skal det vurderes om direkte bestemmelse av ammonium og nitrat med ioneselektive elektroder kan brukes som alternativ til den meget tidkrevende destillasjonsmetoden.

GJENNOMFØRING

I perioden 26. mai - 5. juni 1989 tok DYNO daglig to prøver av avløpsvannet fra bedriften. Prøvene ble oppbevart ved 4 °C inntil alle prøvene var tatt, først da ble de to prøvesettene sendt til analyse. Det ene prøvesettet ble levert til bedriftens eget laboratorium som foretar den løpende egenkontroll, mens det andre prøvesettet ble oversendt NIVA. Det ble avtalt at begge laboratorier skulle bestemme ammonium, nitrat og totalnitrogen i alle prøvene.

RESULTATER

Ammonium

Begge laboratorier bestemte konsentrasjonen av ammonium elektrometrisk med ioneselektiv elektrode etterat prøvene var fortynnet 1:10. Ved DYNO ble ammonium også bestemt ved destillasjonsmetoden (Kjeldahl-nitrogen), som er laboratoriets rutinemetode.

Analyseresultatene for ammonium fra begge laboratorier er sammenstilt i tabell 1, hvor også de relative forskjeller mellom laboratoriene og analysemetodene er gjengitt. I figur 1 er DYNOs resultater fra den elektrometriske bestemmelsen plottet mot resultatene bestemt ved destillasjonsmetoden. Figur 2 gir et bilde av overensstemmelsen mellom laboratorienes resultater bestemt med ioneselektiv elektrode.

Tabell 1. Sammenstilling av analyseresultatene for ammonium, alle verdiene er gitt i mg/l N.

Prøve tatt dato	DYNO			NIVA		
	A	B	C %	D	E %	F %
26/5	316	294	-7,0	246	-16,3	-22,2
27/5	222	197	-11,3	225	14,2	1,4
28/5	184	191	3,8	196	2,6	6,5
29/5	228	237	3,9	224	-5,5	1,8
30/5	82,0	74,1	-9,6	74,2	-0,1	-9,5
31/5	285	282	-1,1	291	3,2	2,1
1/6	26,3	28,2	7,2	30,2	7,1	13,8
2/6	364	353	-3,0	357	1,1	-1,9
4/6	277	222	-19,9	256	15,3	-7,6
5/6	311	265	-14,8	295	11,3	-5,1
Middelverdi			-5,18		3,29	-2,10
Standardavvik			8,86		9,54	9,85
Beregnet t_{95} -faktor .			1,849		1,091	0,674

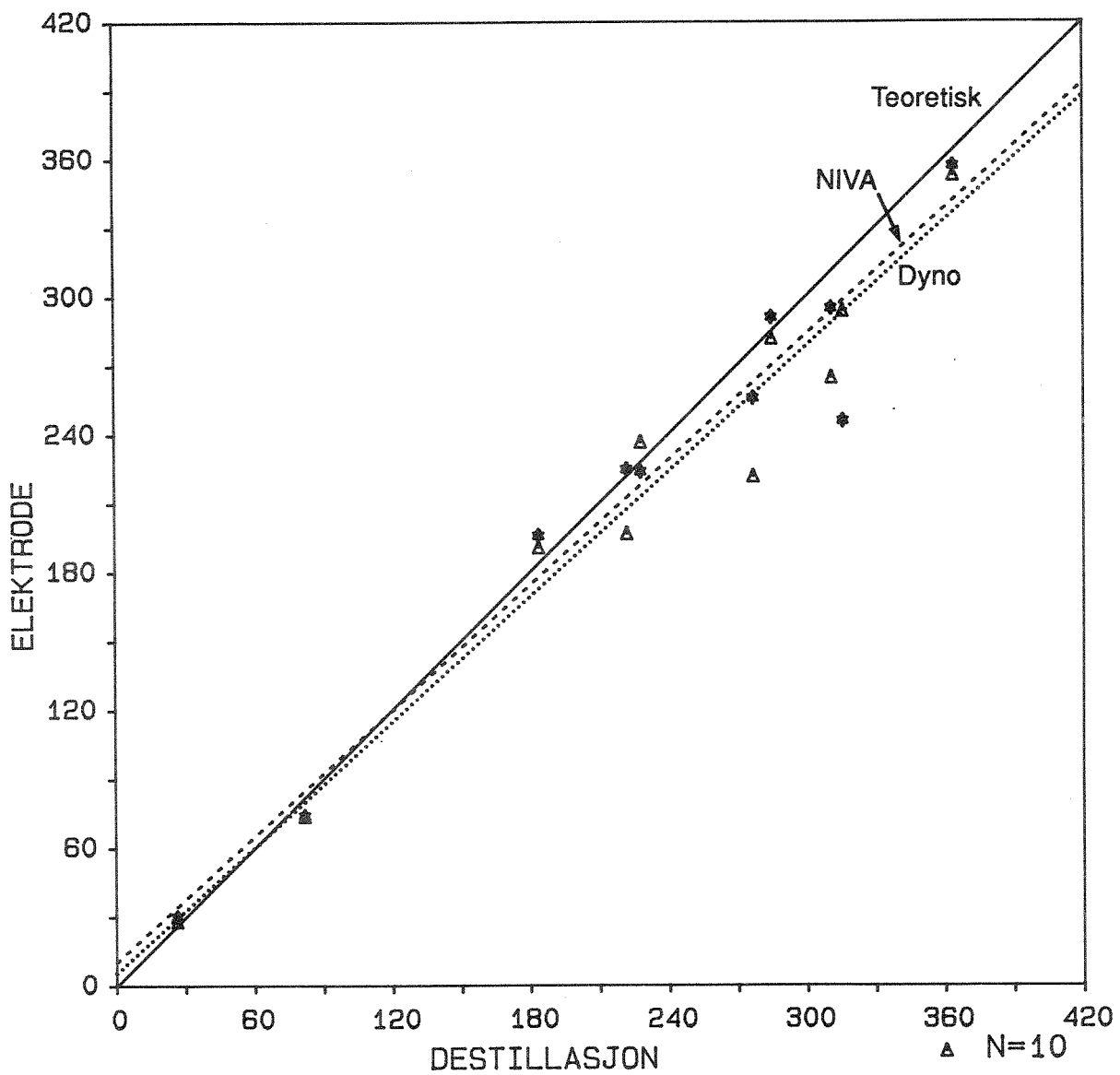
- A - Ammonium bestemt titrimetrisk etter destillasjon fra alkalisk løsning.
- B - Direkte bestemmelse av ammonium med ioneselektiv elektrode etter fortykning av prøven 1:10, utført ved DYNOs laboratorium.
- C - Forskjellen mellom A og B regnet i prosent av resultatene etter destillasjonen (kolonne A).
- D - Direkte bestemmelse med ioneselektiv elektrode etter fortykning av prøven 1:10, utført ved NIVAs laboratorium.
- E - Forskjellen mellom DYNOs og NIVAs resultater for ammonium bestemt med ioneselektiv elektrode, regnet i prosent av DYNOs resultater.
- F - Forskjellen mellom DYNOs resultater fra destillasjonsmetoden og NIVAs elektrodemålinger, regnet i prosent av DYNOs resultater.

Tabell 2. Sammenstilling av analyseresultatene for nitrat, alle verdiene er gitt i mg/l N.

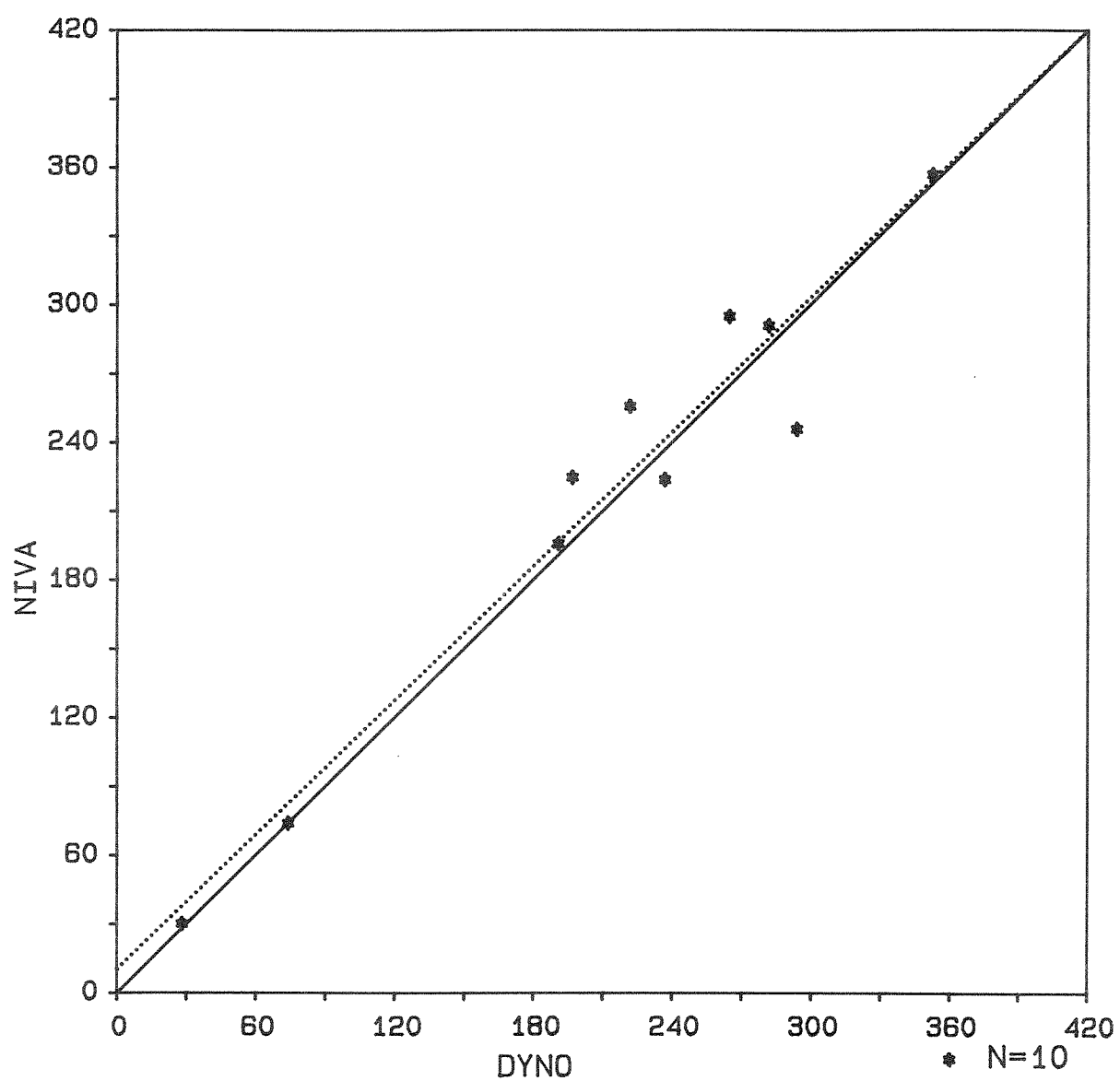
Prøve tatt dato	DYNO			NIVA		
	A	B	C %	D	E %	F %
26/5	584	601	2,9	559	-7,0	-4,3
27/5	418	459	9,8	401	-12,6	-4,1
28/5	360	350	-2,8	322	-8,0	-10,6
29/5	425	404	-4,9	367	-9,2	-13,6
30/5	163,3	130,6	-20,0	128,3	-1,8	-21,4
31/5	492	517	5,1	474	-8,3	-3,7
1/6	55,1	62,3	13,1	54,2	-13,0	-1,6
2/6	611	678	11,0	610	-10,0	-0,3
4/6	490	472	-3,7	429	-9,1	-12,4
5/6	561	553	-1,4	503	-9,0	-10,3
Middelverdi			0,91		-8,80	-8,23
Standardavvik			9,79		3,11	6,58
Beregnet t_{95} -faktor .			0,294		8,948	3,941

- A - Nitrat bestemt titrimetrisk etter reduksjon med Devardas legering og etterfølgende destillasjon av ammonium.
- B - Nitrat bestemt direkte med ioneselektiv elektrode etter fortynning av prøven 1:10, utført ved DYNOs laboratorium.
- C - Forskjellen mellom A og B, regnet i prosent av resultatene etter destillasjonen (kolonne A).
- D - Fotometrisk bestemmelse etter fortynning av prøven 1:100 eller 1:500, utført ved NIVAs laboratorium.
- E - Forskjellen mellom NIVAs fotometrisk bestemte resultater og DYNOs elektroderesultater, regnet i prosent av DYNOs resultater.
- F - Forskjellen mellom DYNOs resultater etter destillasjon og NIVAs fotometrisk bestemte resultater, regnet i prosent av DYNOs verdier.

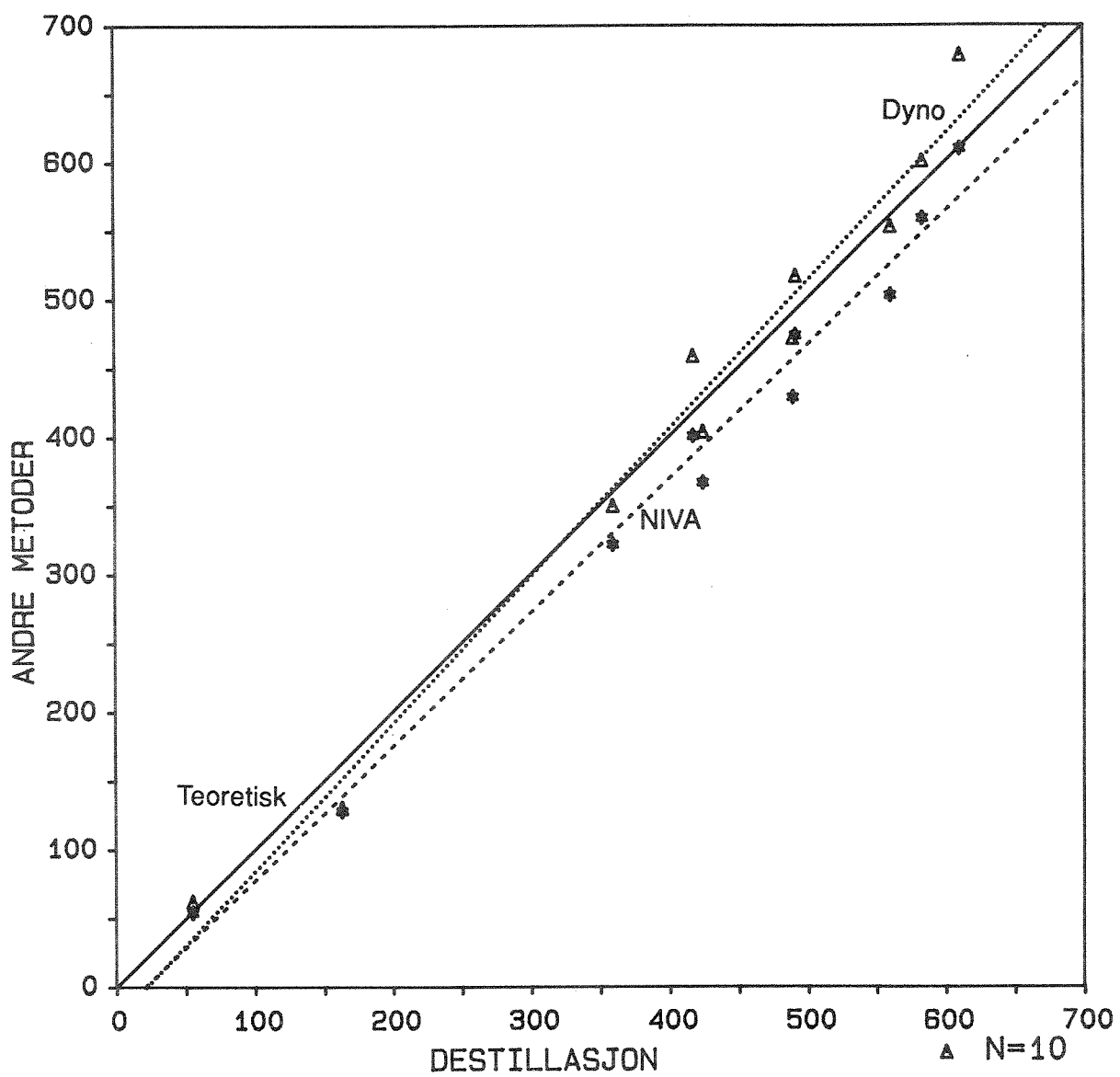
FIGUR 1. PARALLELLANALYSER, AVLØPSVANN FRA DYNO
AMMONIUM



FIGUR 2. PARALLELLANALYSER, AVLØPSVANN FRA DYNO
AMMONIUM ELEKTRODE



FIGUR 3. PARALLELLANALYSE, AVLØPSVANN FRA DYNO
NITRAT



Nitrat

DYNO bestemte nitrat ved to metoder. Rutinemetoden ved laboratoriet er destillasjon av ammonium etter behandling med Devardas legering (reducerende Kjeldahl), og etterfølgende bestemmelse av ammonium i destillatet. Dette gjennomføres ved at ammonium i den opprinnelige prøven først destilleres av separat, deretter tilsettes reduksjonsmiddelet og en ny destillasjon gjennomføres. Denne metoden er beskrevet i Standard Methods (1).

Ved den andre metoden ble prøven fortynnet 1:10 og innholdet av nitrat bestemt med ioneselektiv elektrode.

NIVA benytter en automatisert, fotometrisk metode basert på samme prinsipp som Norsk Standard, NS 4745, til rutinemessig bestemmelse av nitrat. På grunn av de høye konsentrasjonene måtte prøvene fortynnes 1:100 eller 1:500 før bestemmelsen.

Resultatene er gjengitt i tabell 2, som også inneholder differansene mellom DYNOs to metoder, samt mellom DYNO og NIVA. I figur 3 er resultatene fra DYNOs to metoder sammenlignet ved den prikkede linjen, mens den stiplede linjen angir samsvaret mellom NIVAs og DYNOs resultater.

VURDERING AV RESULTATENE

Ammonium

I prøver med høy ammoniumkonsentrasjon - og høyt innhold av andre, interfererende forbindelser, slik som industrielt avløpsvann - har det vært ansett som nødvendig å destillere av ammonium fra alkalisk løsning før selve bestemmelsen. Titrimetrisk bestemmelse av ammonium i destillatet har hittil vært mest vanlig.

Ved destillasjonsmetoden blir prøven bufret til $\text{pH} = 9,5$ med boratbuffer for å redusere eventuell hydrolyse av organiske nitrogenforbindelser. Enkelte lett hydrolyserbare aminoforbindelser kan medbestemmes ved denne metoden. Ammonium destilleres over i et forlag av borsyreløsning. Resten etter destillasjonen benyttes til etterfølgende bestemmelse av nitrat og eventuelle reducerbare forbindelser.

Som alternativ til den titrimetriske bestemmelsen kan man foreta målingen med ioneselektiv elektrode i destillatet. Men det er også mulig å måle ammonium direkte i prøven, og i dette tilfelle er

målingene foretatt etterat prøvene var fortynnet 1:10.

Ved elektrodemetoden blir ammonium i prøven overført til $\text{NH}_3(\text{aq})$ ved å heve pH til 11 gjennom tilsetning av lut. $\text{NH}_3(\text{aq})$ diffunderer gjennom den hydrofobe gassmembranen i ammoniumelektroden, og forandrer dermed pH i innerløsning. Denne forandringen registreres med en pH-elektrode, mens det konstante kloridnivået i innerløsningen måles med en klorid-selektiv elektrode som fungerer som referanseelektrode.

Høye konsentrasjoner av løste ioner kan påvirke elektrodemålingene. Destillasjon er strengt tatt ikke nødvendig ved bruk av elektrode, særlig hvis man benytter standardløsninger med tilnærmet samme nivå løste salter som i prøvene. Organiske løsningsmidler kan også påvirke membranens egenskaper og dermed interferere ved bestemmelsen. Aminer vil kunne føre til positiv interferens.

Som en hovedregel anbefales at prøvene analyseres så snart som mulig etter prøvetaking, slik at konservering ikke er nødvendig. Dette opplegget følges av DYNO. Hvis det ikke er mulig å analysere prøvene innen et døgn etter prøvetaking, anbefales at man konserverer prøvene med svovelsyre slik at pH blir mellom 1,5 og 2, og deretter oppbevarer prøvene ved 4 °C. Dette er rutinen ved NIVAs laboratorium.

Nitrat

Ved destillasjonsmetoden går man videre med den resten som er tilbake etter destillasjon av ammonium. Løsningene tilsettes Devardas legering og de oksiderte nitrogenforbindelser blir redusert under alkaliske betingelser og sterk varme. Dermed dannes ammonium som destillerer av og samles opp i et forlag med borsyre, hvor ammonium kan bestemmes.

Bestemmelse av nitrat kan også utføres med ioneselektiv elektrode direkte i prøvene, som i dette tilfelle ble gjort etter fortynning av prøvene 1:10. Nitrationelektroden er en selektiv sensor som utvikler et potensiale over en tynn, porøs membran som holder på plass en ionebytter som ikke er blandbar med vann. Klorid og bikarbonat interfererer bare når de er tilstede i henholdsvis 10 og 5 ganger så høye konsentrasjoner som nitrat. I de aktuelle prøvene skulle ikke dette være noe problem. Feil kan også oppstå hvis pH varierer for mye fra én prøve til en annen. Siden elektrodens respons er avhengig av nitrataktiviteten istedenfor konsentrasjonen, må ionestyrken være tilnærmet konstant både i prøver og standardløsninger. Bruk av en egnet buffer løser dette problemet.

Ved den fotometriske metoden NIVA benyttes, reduseres nitrat nesten kvantitativt til nitritt i en kolonne av kobberbelagt kadmium. Det dannede nitritt diazoteres med sulfanilamid, og kobles med N-(1-naftyl)-etylendiamin til en sterkt farget forbindelse som måles fotometrisk. Prøver med høyt innhold av partikulært materiale vil interferere både ved at flyten gjennom kolonnen reduseres, og ved at partiklene som slipper igjennom kolonnen sprer lyset i fotometeret. Slike prøver må derfor filtreres eller sentrifugeres før bestemmelsen.

Diskusjon

Det fremgår av tabell 1 (kolonne C) og figur 1 at det er et rimelig godt samsvar mellom analyseresultatene for ammonium bestemt med ioneselektiv elektrode og ved Kjeldahlmetoden, med en middeldifferanse på 5,2 %. Elektrodemetoden gir gjennomgående systematisk noe lavere verdier enn destillasjonsmetoden, noe som kan forklare ved at enkelte aminoforbindelser medbestemmes, f.eks. gjennom spalting under destillasjonen. Forskjellen er for liten til å være statistisk signifikant ($t_{95} = 1,849$). Ved den rutinemessige egenkontroll av avløpsvannet kan derfor ioneselektiv elektrode brukes som alternativ til Kjeldahlmetoden ved bestemmelse av ammonium, men det anbefales at prøven fortynnes før bestemmelsen.

Av figur 2 og kolonne E i tabell 1 fremgår at det er akseptabel overensstemmelse mellom DYNOs og NIVAs analyseresultater for ammonium. Middeldifferansen er 3,3 %, men denne forskjellen er ikke signifikant ($t_{95} = 1,091$).

Nitrat ble bestemt ved ialt tre prinsipielt forskjellige metoder. Av figur 3 og tabell 2 fremgår det at resultatene ved den reduserende Kjeldahlmetoden stemmer godt overens med målingene utført med ioneselektiv elektrode (kolonne C). Det er ingen signifikant systematisk forskjell mellom disse to metodene ($t_{95} = 0,294$). Siden den reduserende Kjeldahlmetoden medbestemmer flere forbindelser enn bare nitrat, viser disse resultatene at de oksiderte nitrogenforbindelser foreligger nesten bare som nitrat i disse prøvene. Bruk av ioneselektiv elektrode må anses som et akseptabelt alternativ til destillasjonsmetoden ved den rutinemessige egenkontrollen.

NIVAs fotometriske metode gir systematisk litt lavere resultater, og forskjellen (gjennomsnittlig 8,8 %) er statistisk signifikant ($t_{95} = 8,98$). Dette må tilskrives det faktum at denne metoden i første rekke er beregnet på lite forurensede vannprøver, og ikke på avløpsvann som derfor må fortynnes sterkt før analyse. Til tross for de metodiske

ulikheter, er det akseptabel overenstemmelse mellom DYNOs og NIVAs resultater.

Det var opprinnelig planlagt at destillasjonsmetoden skulle sammenlignes ved begge laboratorier, men ettersom NIVAs utstyr til denne bestemmelsen var ute av drift i hele den aktuelle perioden, ble dette utelatt. De foreliggende resultater viser akseptabel overenstemmelse både for ammonium og nitrat.

SFT har også bedt om at totalt nitrogen skal tas med i vurderingene. Norsk Standard (2), som benyttes til rutinemessig bestemmelse av "totalt nitrogeninnhold" ved NIVAs laboratorium, er basert på oksidasjon med peroksodisulfat i alkalisk miljø. Det er vel dokumentert at denne metoden slett ikke gir 100 % utbytte for alle organiske forbindelser, spesielt er mange heterosykliske nitrogenforbindelser meget stabile (3). Som det fremgår av en tidligere rapport (4) er det nettopp slike forbindelser som kan ventes å foreligge ved siden av ammonium og nitrat i avløpsvannet. Til gjengjeld er konsentrasjonen av de organiske nitrogenforbindelsene relativt små i forhold til de to nevnte parametre.

Tilsammen gir derfor ammonium og nitrat bestemt ved destillasjonsmetoden et godt bilde av det totale nitrogeninnholdet i prøvene. Men ettersom parallellanalysene har vist at det er god overenstemmelse mellom destillasjonsmetoden og bruken av ioneselektive elektroder, skulle summen av nitrogen fra ammonium og nitrat gi et godt bilde av det totale nitrogeninnhold i avløpsvannet.

LITTERATUR

1. APHA, AWWA, WPCF: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16th ed., 1985.
2. Norges Standardiseringsforbund: Norsk Standard NS 4743 - Vannundersøkelse. Bestemmelse av nitrogeninnhold etter oksidasjon med perokso-disulfat. 1. utg., 1975.
3. F. Nydahl: On the peroxodisulphate oxidation of total nitrogen in waters to nitrate. Water Res. 1978, 12, 1123-30.
4. I. Haugen m.fl.: Avløpsvann fra DYNØ Industrier A/S. Litteraturstudier, biologisk karakterisering og spredningsundersøkelse. NIVA-rapport 1984.