

NITRAT- UND NITRITBESTIMMUNG IN GERBEREIABWÄSSERN

F. KOSINA, J. KUPEC, M. MLÁDEK, E. PODEŠVOVÁ, J. ZAMAZALOVÁ und L. MAŠLÁŇOVÁ

*Technologische Fakultät, Technische Hochschule,
Brno, 762 72 Gottwaldov*

Eingegangen am 13. Dezember 1973

Es wurden Arbeitsverfahren zur Nitrat- und Nitritbestimmung nebeneinander in Gerbereiabwässern ausgearbeitet. Am geeignetesten erwies sich die Reduktion mittels Devardascher Legierung durch Titrations- oder photometrischer Bestimmung des entstandenen Ammoniaks nach Durchlauf der Probe durch eine Kolonne mit starksaurem Kationenaustauscher. Die Methode ist namentlich für solche Typen von Abwässern vorteilhaft, wo die usancemäßigen Verfahren bisher versagten.

Die biologische Abwässerreinigung mit Aktivschlamm nimmt in der Jetztzeit unter den technologischen Reinigungsverfahren einen vorrangigen Platz ein. Der Verlauf des Reinigungsprozesses kann unter anderem auch auf Grund des Nitrifizierungsverlaufs, d.h. auf Grund der Umwandlung der Stickstoffform in den verschiedenen Reinigungsstadien beurteilt werden. Die bei den geltenden Standardmethoden der chemischen Wasseranalysen¹⁻³ angeführten, allgemein benützten Methoden zur Nitrat- und Nitritbestimmung entsprechen den Analysen von Trink-, Oberflächen- und weniger verunreinigten Abwässern. Bei größere Mengen anorganischer und organischer Substanzen enthaltenden Lösungen, zu denen beispielsweise auch Gerbereiabwässer gehören, versagen die bestehenden Verfahren.

Die Störeinflüsse von Ammoniak im starkbasischen Medium in Freiheit setzenden Substanzen wurden vor der eigentlichen Reduktion mit Devardascher Legierung durch entsprechende Vorbehandlung der Probe und Destillation aus dem alkalischen Medium eliminiert^{4,5}, die der eigentlichen Nitratreduktion vorausgehen. Das entstehende Ammoniak wird durch Titration, bei niedrigeren Konzentrationen mit Hilfe des Nesslerischen Reagens photometrisch bestimmt. Die Nitrite wurden bei der Nitratbestimmung mittels Amidosulfonsäure entfernt.

Die unbeständigen Nitrite wurden nach Oxydation zu Nitraten bestimmt^{6,7}. Neben den angeführten Methoden kann bei der Bestimmung relativ kleiner Nitritkonzentration mit Bezug auf die Nitrate mit Vorteil die Photometrie zur Anwendung gelangen^{8,9}. Bei der photometrischen Nitritbestimmung wurde von uns die Griess-Ilosvaysche Reaktion mit dem modifizierten Verfahren nach Rider und Mellon herangezogen¹⁰.

Gegenstand dieser Arbeit war die Ausarbeitung solcher Verfahren zur Nitrat- und Nitritbestimmung in Gerbereiabwässern, welche die Bestimmung mit der gleichen Präzision wie in wenig verunreinigten oder Oberflächenwässern gestatten würde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Reagentien und Apparate

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Zur Herstellung der Lösungen kam destilliertes und demineralisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit $< 3 \mu\text{S cm}^{-1}$ zur Anwendung. Die Nitritlösungen wurden mittels nitrit- und nitratfreiem Natriumhydroxid stabilisiert¹¹.

Es wurden die von Kozák¹³ modifizierte Apparatur nach Roth¹², die laufend verwendeten Austauscherkolonnen und das Zeiss-Spektrophotometer „Spekol“ herangezogen.

Arbeitsgang

Nitratbestimmung. Die Abwasserprobe wird mit Vorteil vorher durch Titration von suspendierten Substanzen befreit. Durch die Kolonne mit dem starksauren Kationenaustauscher „Ostion LG KS“ in H^+ -Form mit einer Körnung von 0,5–0,8 mm wird 1 Liter Probe mit einer Geschwindigkeit von 750 ml auf 50 ml Kationenaustauscher in der Stunde gegossen. Die ersten 200 ml Filtrat werden weggegossen und vom zweiten Anteil werden je 100 ml für die einzelnen Bestimmungen abpipettiert. Bei der Vorbehandlung ist es vorteilhaft, einen neuen Kationenaustauscher zu verwenden oder den Kolonneninhalt zu regenerieren. Die Regenerierung wird mittels Durchgießens von 2M-HCl (60 ml mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,5 ml/min) durch die Kationenaustauschersäule und Waschen der Füllung mit destilliertem und demineralisiertem Wasser bis zur negativen Reaktion des Eluats auf Cl^- durchgeführt. Sind Nitrite zugegen, (Probe mittels Griess-Ilosvayscher Reaktion), werden sie in der Kälte nach entsprechender Behandlung am Kationenaustauscher durch Zugabe von 0,15 g Amidosulfonsäure/100 ml Probe entfernt.

Die entsprechend präparierte Probe wird in einem 250 ml-Destillationskolben eingebracht, worauf mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt wird. Nach Zugabe von 15 ml 40%igem NaOH wird der Kolbeninhalt 40 Minuten im Stickstoffstrom destilliert. Damit wird das aus den alkalilabilen Substanzen freigewordene Ammoniak entfernt. Nach dem Destillationsende wird das Kühlerrohr abgespült, worauf der Titrationskolben mit 2%iger, gegenüber dem Tashiro-Indikator neutraler Borsäure aufgesetzt wird. Die Stickstoffzufuhr wird abgestellt, der Destillationskolbeninhalt auf Normaltemperatur abgekühlt und nach Zugabe von 0,8 g Devardascher Legierung wird der Kolben an die Destillationsapparatur geschaltet. Man läßt 20 Minuten in der Kälte, 10 Minuten bei 50°C und 10 Minuten bei 95°C reduzieren. Danach wird 40 Minuten im Stickstoffstrom langsam destilliert. Nach Abspülen des Kühlerrohrs wird das erfaßte Ammoniak mit 0,02N- H_2SO_4 titriert. Der Blindversuch wird auf analoge Weise durchgeführt.

Für die photometrische Bestimmung wird das Ammoniak in 10 ml 0,02N- H_2SO_4 aufgenommen. Nach Überführen in einen 100 ml-Meßkolben und Zugabe des Nesslerschen Reagens wird das Ammoniak bei 420 nm in einer 1 cm-Küvette photometrisch bestimmt.

Nitritbestimmung. Nach Alkalisieren von 100 ml Abwasser mit 3 Tropfen 20%igem NaOH werden die Nitrite mit Bromwasser zu Nitraten oxydiert. Das Oxydationsende wird durch Änderung der gelbbraunen Farbe des Gerbereiabwassers in Gelb angezeigt. Die Probe wird mit dem Kationenaustauscher auf die bei der Nitratbestimmung beschriebenen Weise präpariert. Der Kationenaustauscher kann nur einmal verwendet werden, da seine Wirksamkeit durch das Brom vermindert wird. Weiter wird auf gleiche Weise wie bei der Nitratbestimmung vorgegangen.

Zur Bestimmung kleiner Nitritkonzentrationen wird zu 20–30 ml Abwasser im Destillationskolben 1 ml 20%iges NaOH zugegeben, worauf mit 70–80 ml Wasser verdünnt und im Stickstoffstrom 30 Minuten destilliert wird. Nach Auffüllen auf 100 ml im Meßkolben wird die Lösung

mit einem Trockenfilter filtriert. Der erste Filtratanteil (30—40 ml) wird weggegossen und in weiteren 50 ml wird das Nitrit nach Rider und Mellon¹⁰ bestimmt.

ERGEBNISSE

Die Exaktheit der Nitratbestimmung in Gerbereiabwässern wird durch gelöste und kolloidale Substanzen anorganischen und organischen Charakters ungünstig beeinflusst. Zur Gewährleistung ihrer vollständigen Beseitigung durch eine einzige Operation wurde von uns ein saurer Austauscher in H^+ -Form herangezogen. Durch den Einfluß einer großen Kationenaustauscherkonzentration in den Proben (bis 30 mval/l) wird durch den Kationenaustausch lokal um die Kunstharzkörner ein starksaures Medium erzielt, das Koagulation der organischen Substanzen verursacht. Eine starksaure Zone bildet sich am Kolonnenbeginn in verhältnismäßig kleinem Volumen, wo die größte Menge von Kationen ausgetauscht wird. Die koagulierten Substanzen verstopfen zwar den Austauscher und verlangsamen den Durchfluß durch die Kolonne, wirken jedoch gleichzeitig als geeignete Filtrations-Trennwand. Wie sich aus unseren Messungen bei der Bestimmung der Standardzugabe von 10 mg $N(NO_3^-)$ /l in die 0—12 mg $N(NO_3^-)$ /l enthaltenden Abwässer ergab, betrug der relative Bestimmungsfehler $\pm 2\%$ und die relative Standardabweichung 1,85% für $n = 100$. Bei der destillativen Nitritbestimmung mit dem Titrationsende auf Grund des beschriebenen Verfahrens können lediglich Nitrite stören. Diese können jedoch, wie bereits vorher angeführt wurde, entfernt werden; es stellen sich keine Nitrat-

TABELLE I

Ergebnisse der photometrischen Nitritbestimmung nach Vorbehandlung der Probe durch Koagulation, gegeben 60,87 $\mu g N(NO_2^-)$

Probe ^a	gefunden ^b $\mu g/l$	Δ	$\Delta, \%$	$s_{rel}, \%$ ^c
A	56,46	— 4,41	— 7,25	9,69
B	50,61	— 10,26	— 16,86	5,59
C	44,18	— 16,69	— 27,41	5,54
A	64,18	+ 3,31	+ 5,44	4,93
B	57,42	— 3,45	— 5,46	1,10
B	58,52	— 2,34	— 3,85	5,44
C	48,88	— 11,99	— 19,84	10,94

^a A Standardlösung, B gereinigtes Wasser, C ursprüngliches unreines Abwasser; ^b die angeführten Werte bezeichnen den Mittelwert von 10 bei der gleichen Probe durchgeführten Analysen; ^c relative Standardabweichung.

verluste ein. Für kleine Konzentrationen ($< 2,5 \text{ mg N}(\text{NO}_3^-)/\text{l}$) waren wir bestrebt, die photometrische Ammoniakbestimmung mit Hilfe des Nesslerischen Reagens einzusetzen.

Bei der Bestimmung der Standardzugabe von $5 \text{ mg N}(\text{NO}_3^-)/\text{l}$ in Abwässern mit einem Gehalt $< 1 \text{ mg N}(\text{NO}_3^-)/\text{l}$ wurde als maximaler Relativfehler $\pm 0,6\%$, als relative Standardabweichung $5,6\%$ für $n = 20$ ermittelt. Wie von uns festgestellt wurde, ist die Abhängigkeit der Färbungsintensität von der Zeit weit größer, als in der Literatur angeführt wird. Daher muß das Zeitintervall zwischen der Zugabe des Nesslerischen Reagens zur Probe und der Absorbanzmessung präzise eingehalten werden.

Mit Rücksicht auf die sehr guten Ergebnisse bei der Nitratbestimmung wurden die instabilen Nitrite in die stabilere Oxydationsform übergeführt und als Nitrate bestimmt, so daß sich keine Nitritverluste durch Zersetzung am Kationenaustauscher einstellten. Am besten bewährte sich die Oxydation mit Brom im basischen Medium und die nachfolgende Behandlung der Probe mit dem Austauscher. Der größte Fehler in einer Bestimmungsserie betrug $-5,0\%$, die relative Standardabweichung $1,6\%$ für $n = 40$. Die Bestimmungsergebnisse sind vom Grad der Abwasserverunreinigung unabhängig, wie dies auch bei anderen, von uns überprüften Verfahren der Probenbehandlung (Klären mit $\text{Al}(\text{OH})_3$, Sorption mit Aktivkohle) der Fall war. Nitrite werden mittels dieses Verfahrens aus der Differenz der Summe und dem Nitratgehalt bestimmt.

Die Verwendung des Kationenaustauschers bei der Probenbehandlung und für die photometrische Bestimmung sehr kleiner Nitritmengen wurde von Papenhagen und Mellon¹⁴ vorgeschlagen. Wie sich jedoch bei unseren Analysen zeigte, zersetzt sich am Kationenaustauscher durch Einfluß der H^+ -Ionen die entstandene Säure, wiewohl bei Raumtemperatur und mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wurde. Daher ist bei der Bestimmung sehr niedriger Nitritkonzentrationen (größenordnungsmäßig $< 0,1 \text{ mg N}(\text{NO}_2^-)/\text{l}$) die Vorbehandlung der Probe mit dem Kationenaustauscher unzumutbar. Bei der Vorbehandlung der Probe machten wir uns in diesem Fall die Tatsache zunutze, daß die im gegebenen Abwassertyp gegenwärtigen Kolloidalsubstanzen im starksauren und basischen Medium koagulieren. Bei Raumtemperatur erfolgte zwar Koagulation durch Hydroxideinwirkung, der Niederschlag war jedoch sehr voluminös und bildete sich langsam. Durch Erhitzen wurde dieser Prozeß wesentlich beschleunigt, so daß sich auch nach fünf- bis zehnminütigem Sieden das Koagulat zusammenballte.

Mit Rücksicht auf die Möglichkeit der Nitritzersetzung im sauren Medium wurde von uns der Einfluß der Reagenszugabe für die photometrische Nitritbestimmung vor und nach der Neutralisation des bei der Koagulation verwendeten Hydroxids untersucht. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, wird mittels dieser Methodik die Abhängigkeit der Korrektheit der Ergebnisse vom Verunreinigungsgrad der Probe nicht beseitigt.

Mit Rücksicht auf den Konzentrationsbereich, in dem die Bestimmungen von uns durchgeführt wurden, ist die Analysenpräzision und -korrektheit vollkommen ausreichend. Auf Grund der zurecht bestehenden Voraussetzung können die angeführten Verfahren auch für andere Typen stark verunreinigter Industrieabwässer Geltung gewinnen.

REFERENCES

1. *Einheitsmethoden für Chemische Wasseranalysen*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1965.
2. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen*, III. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1960.
3. *Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes*. Am. Publ. Health Ass., New York 1969.
4. Sakaki K., Ose Y., Nakamuro K., Tonomura M.: *Eisei Kagaku* 17, 260 (1971); *Chem. Abstr.* 76, 49588 (1972).
5. Kozák P., Jureček M.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické, Pardubice, ČSSR* III/21, 45 (1969).
6. Talalaevskij M. B.: *Nauč. Tech. Sb. Vses. Nauč-Issled. Inst. Istočnikov Cveta* 1968, 145.
7. Agterbendos J.: *Talanta* 17, 238 (1970).
8. Sawicki E., Pfaff J., Stanley T. W.: *Revista de la Universidad Industrial de Santander* 1962.
9. Sawicki E., Stanley T. W., Pfaff J., D'Amico A.: *Talanta* 10, 641 (1963).
10. Rider B. F., Mellon M. G.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18, 96 (1946).
11. Novák V., Kozák P., Matoušek P., Jureček M.: *Mikrochim. Acta* 1962, 1101.
12. Roth H.: *Mikrochemie* 31, 287 (1944).
13. Kozák P., Boháčková-Kašparová Z., Mencl P., Jureček M.: *diese Zeitschrift* 32, 358 (1967).
14. Papenhagen J. M., Mellon M. C.: *Anal. Chem.* 25, 341 (1953).

Übersetzt von K.Grundfest.