

Photometrische Bestimmung von Ammonium

Die wichtigste Ammoniumquelle in Gewässern ist die mikrobielle Ammonifikation. Dabei werden Proteine hydrolysiert und Aminosäuren oxidiert (Aminofunktion abgespalten). Ammonifikation findet überall statt. Große Ammoniummengen reichern sich jedoch selten an: im Interstitialwasser anoxischer Sedimente (keine Nitrifikation) oder im Winter im Pelagial eutropher Gewässer. In der Vegetationsperiode wird Ammonium in oxischen Gewässerkompartimenten selten gefunden, weil Ammonium sowohl vom Phytoplankton als auch von Bakterien inkorporiert und / oder schnell nitrifiziert wird. Treffen hohe Ammoniumkonzentrationen auf hohe pH Werte, z. B. in eutrophen (flachen) Teichen, entsteht toxisches Ammoniak, das zu Fischsterben führen kann.

Beim photometrischen Nachweis reagieren Ammoniumionen in alkalischer Lösung mit Hypochlorit unter Bildung von Monochloramin, das mit Phenol in Gegenwart eines Überschusses an Hypochlorit und unter katalytischer Wirkung von Eisen(III)-Ionen (als Nitroprussid) Indophenolblau ergibt. Die Hydrolyse von Trichlor-(1,3,5)triazintron ("Trion"), liefert laufend das notwendige Hypochlorit.

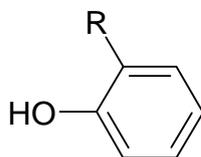
Eine hohe Ammoniumkonzentration weist einen Überschuss an Remineralisationsprozessen organischer Substanzen nach. Die Ammonium verbrauchenden Prozesse sind dann häufig eingeschränkt bzw. relativ gering, z. B. in beschatteten Teichen, in schnell fließenden Gräben, bei hohem allochthonem Biomasseeintrag und unter anoxischen Bedingungen.

Reaktionen:



Hypochlorit

Chloramin

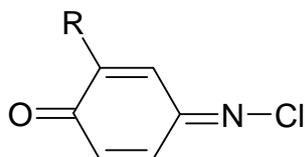
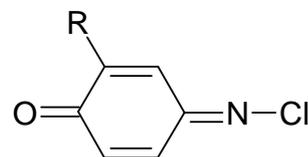


Phenol

+

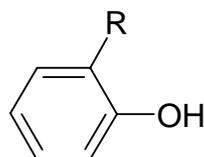


Chinonimin

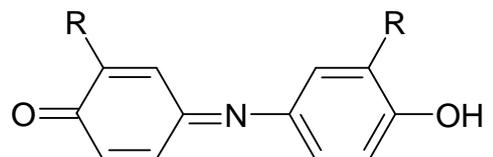
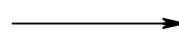


Chinonimin

+



Phenol



Indophenol (blau)

Material:

Photometer

Küvetten (OG) 50mm, 10mm

Erlenmeyerkolben

graduierte Reagenzgläser (**bei 180°C 3 h ausheizen, noch warm verschließen, Trockenschrank zum Abkühlen nicht öffnen, alles verschlossen aufbewahren!**)

Mensur oder Saugkolben-Messpipetten (Fortuna)

Durchführung:

- Probe filtrieren: 0,45 µm Celluloseacetatfilter 50 mm (alternativ bei hohem Gehalt sehr kleiner Partikel: 0,2 µm Celluloseacetat 50 mm, bei gleichzeitiger organischer Analytik: 4 h bei 450°C geglühte Whatman GF/F 47 mm, bei Geldmangel auch: Glasfaservorfilter).
- 17,5 ml der filtrierten Probe
- + 0,5 ml Phenol-Lösung (enthält Fe-III)
- + 0,5 ml Trion
- kräftig schütteln, dunkel stellen,
- Reaktionszeit: 6-24 h.
- Reagenzienblindwerte BW_R : 17,5 ml dest. Wasser + einfache Reagenziendosis,
- Trübungsblindwert BW_T an unbehandeltem Filtrat (Extinktion 630 nm) messen,
- Messung: Extinktionen BW , Probe bei 630nm in 5cm-Küvette,
- falls Extinktion >0,6 Probe verdünnen oder kleinere Küvette verwenden.
- *Alternative BW_R* : 2 Reagenzienblindwerte (einer wie oben und einer mit doppelter Reagenzienmenge, nur die Differenz abziehen).

Kalibrierung:

- bei Nutzung neuer Reagenzien Kalibriergerade erstellen.
- NH_4Cl -Lösung ansetzen: maximale Konzentration (10 µM) als Stammlösung, dann eine 10 Punkte umfassende äquidistante Verdünnungsreihe (z. B. 10, 9, 8, usw., der kleinste Werte soll in der Nähe des BW_R liegen.) herstellen, wie Probe behandeln und messen.
- Extinktionen (Unabhängige=x) und Konzentrationen (Abhängige=y) linear korrelieren.
- Anstieg ist der Umrechnungsfaktor $F_{NH_4^+}$ von Extinktion in Konzentration (µM).

Berechnung:

$$NH_4^+ (\mu mol \cdot l^{-1}) = F_{NH_4^+} \cdot (E_{Probe} - BW_R - BW_T)$$

hier: BW als Extinktionen einsetzen

Vorschrift:

DIN 38406 E5-1

Qualitätssicherung:

- Täglich mehrere Leerproben (Blindwerte) messen und mit älteren vergleichen.
- Täglich (mindestens) einmal einen Referenzwert (5 µM NH_4Cl) messen.
- Sollwert-Zielkarte anlegen. Zulässige Toleranz $\pm 15\%$ ¹ prüfen. Bei 5 µM Zielwert muss die Konzentration der Referenz zwischen 4,25 und 5,75 µmol l⁻¹ liegen.
- Bei Abweichungen
 1. neue Messung derselben Referenz,
 2. neue Referenz herstellen und messen,
 3. Reagenzien prüfen (einfacher und doppelter BW_R),
 4. Kalibrierung prüfen und ggf. erneuern.
- Blindwert-Zielkarte anlegen. Ammonium in der Leerprobe muss kleiner als die Bestimmungsgrenze sein (0,6 µmol l⁻¹)¹. Bei Abweichungen
 1. neues entionisiertes Wasser verwenden,

¹ Zielwerte vom LUNG MV übernommen.

2. saubere Reagenzgläser verwenden,
 3. Reagenzien prüfen.
- *Achtung:* Weder Probenflaschen noch Reagenzgläser lange offen stehen lassen. Gefahr des Ammoniumeintrags aus der Atmosphäre!
 - Am besten in einem Raum arbeiten, in dem nicht mit anderen Chemikalien, vor allem nicht mit Sedimenten, gearbeitet wird.
 - Reagenzgläser separat vom übrigen Abwasch trocknen.

Chemikalien:

- Phenol-Reagenz: 3,5 g Phenol und 0,04 g Nitroprussidnatrium in 100ml Deionat lösen, kühl und dunkel aufbewahren, 1 - 2 Wochen haltbar. Verwerfen, wenn es eine grünliche Färbung annimmt.
- Alkalische Zitratpufferlösung: 280 g Natriumzitat und 22 g Natriumhydroxid in 800 ml Deionat lösen, in einer gut verschlossenen Flasche kühl aufbewahren, nahezu unbegrenzt haltbar.
- Misch-Reagenz: 0,25 g Trion mit der alkalischen Zitratpufferlösung auf 100 ml auffüllen, kühl und dunkel aufbewahren, ca. 1 Woche verwendbar.