

2.1 Vorkommen und Bedeutung

Im Wasser vorkommendes Ammoniak (NH_3) und Ammonium-Ionen (NH_4^+) sind auf das Vorhandensein von organischen Stickstoffverbindungen und bakterielle Aktivitäten zurückzuführen.

Ammoniak ist Teil des Stickstoffkreislaufs (s. Kap. 17) und wird von nitrifizierenden Bakterien mit Sauerstoff leicht zu Nitrit und Nitrat oxidiert. NH_3 ist im Wasser unter Bildung von Ammoniumhydroxid (NH_4OH) gut löslich.

Reines Wasser sollte unter normalen Bedingungen keine bedeutenden und bestimmbaren Mengen von Ammonium enthalten, obgleich Konzentrationen bis zu $0,1 \text{ mg NH}_4^+$ pro Liter vorkommen können. Die Verschmutzung des Wassers durch NH_3 und/oder NH_4^+ kann durch bakterielle Reduktion von Nitraten, Zersetzung von organischen Stickstoffverbindungen und Harnstoff, aus häuslichen und Industrieabwässern, aus der Landwirtschaft (Düngemitteln) sowie aus Sickerwasser von Müllhalden stammen.

In verschmutzten Wässern kann die Konzentration von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ bis zu 10 mg/l erreichen; normalerweise liegt sie zwischen 1 und 3 mg/l . Die Gegenwart von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ in diesem Massenbereich ist ein wichtiger Hinweis für das Fehlen ausreichend guter sanitärer Bedingungen und einer möglichen Verschmutzung durch häusliche Abwässer. Die Wasserqualität kann durch den Gehalt an NH_4^+ -Ionen beurteilt werden (Tab. 2.1).

Im Grundwasser können sich Ammoniak und Ammonium-Ionen durch Reduktion von Nitrat bilden. In Gegenwart von Schwefelwasserstoff H_2S wird Nitrat auch reduziert. Die Reduktion und die Gegenwart von NH_3 und NH_4^+ hängen vom pH-Wert und von der Temperatur des Wassers ab (Tab. 2.2). Bei pH 8 liegen nur 4% des ammoniakalischen Stickstoffs als NH_3 und 96% als NH_4^+ vor. Bei pH 11 kehren sich diese Werte um, und die Gehalte betragen 96% NH_3 und 4% NH_4^+ .

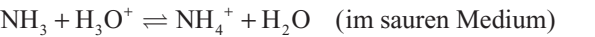
Tab. 2.1 Beurteilung der Wasserqualität durch die NH_4^+ -Konzentration

Konzentration mg NH_4^+ pro Liter	Wasserqualität
<0,01	rein, ohne Probleme
0,1–0,3	leicht verschmutzt
0,3–3	stark verschmutzt
>5	sehr stark verschmutzt

Tab. 2.2 Abhängigkeit des NH_3 -Gehalts vom pH-Wert

pH	NH_3 -Gehalt [%]
6	0
7	1
8	4
9	25
10	78
11	96
12	100

In wässrigen Lösungen hängt das Gleichgewicht zwischen NH_3 und NH_4^+ vom pH-Wert und von der Temperatur ab.



Toxische Effekte auf die menschliche Gesundheit durch NH_4^+ -Ionen wurden bisher nicht festgestellt. Das Vorkommen von NH_3 im Oberflächenwasser ist für Fische giftig, während die Anwesenheit von NH_4^+ keine Folgen hat. Die Konzentration von 1 mg NH_3 pro Liter kann bei längerer Exposition tödlich sein. Gehalte von bis zu 0,2 mg pro Liter können toleriert werden. Die Giftigkeit für Fische hängt auch von den einzelnen Fischarten ab.

2.2 Reaktionen in der Natur

- Zersetzung von Proteinen (Eiweißstoffen)

Die bakterielle Zersetzung findet in mehreren Stufen statt (Abb. 2.1). In Gewässern werden die Proteine leicht mithilfe von Proteinasen hydrolysiert. Nur einige Bruchstücke dieser Moleküle werden durch Bakterien zu Ammoniak (Ammonium), Nitrit und Nitrat umgewandelt.

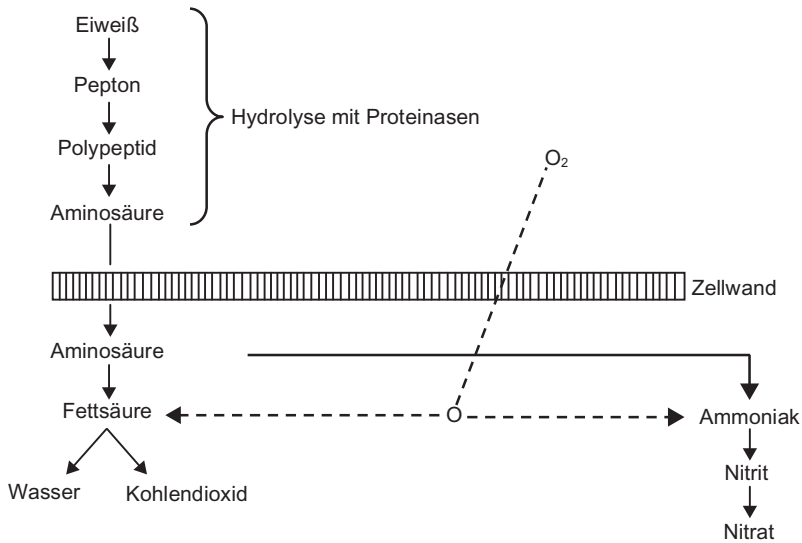
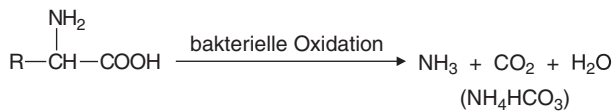


Abb. 2.1 Abbau des Eiweißmoleküls (© Schwoerbel 1979)

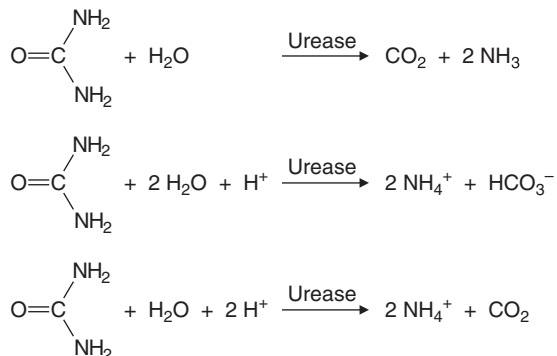
Zersetzung von Proteinen



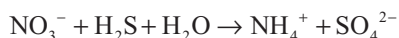
Beispiel einer einfachen Aminosäure



• Zersetzung von Harnstoff durch Hydrolyse



- Reduktion von Nitrat durch Schwefelwasserstoff



- Bakterielle Nitratreduktion



2.3 Analytische Methoden

2.3.1 Photometrisch als Indophenolblau nach der Berthelot-Methode

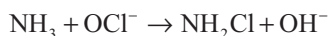
Prinzip

Durch Reaktion von Ammoniak oder Ammonium-Ionen mit Hypochlorit und nach Zusatz von Phenol, Thymol oder Salicylat-Ionen bildet sich im alkalischen Medium ein durch Nitroprussidnatrium katalysierter intensiver blauer Farbstoff (Indophenolblau). Um Störungen durch Ca- und Mg-Ionen zu beseitigen, wird Tri-Natriumcitrat zugegeben, welches das Ausfällen ihrer Hydroxide (Trübung) bei höheren pH-Werten verhindert. Die Farbintensität wird bei 640 nm im Photometer gemessen. Der so erfassbare Massenkonzentrationsbereich liegt zwischen 0,01 und 2 mg NH_4^+ pro Liter.

Chemische Reaktionen

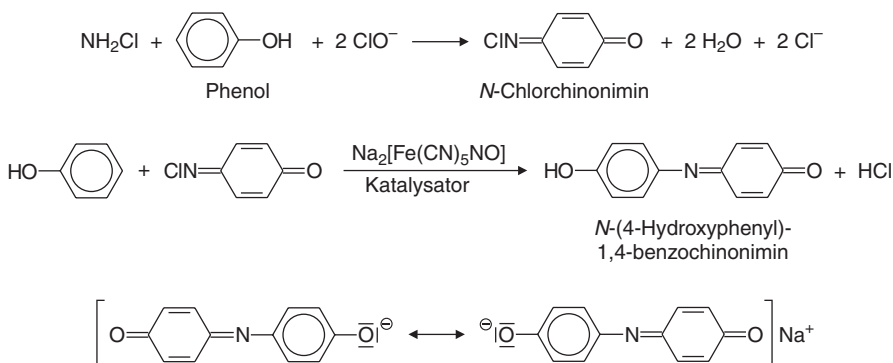
Das Hypochlorit kann als fertige Lösung zugesetzt oder durch Hydrolyse von Chloramin T oder Dichlorisocyanursäure-Natriumsalz (Reaktionen Kap. 11) gebildet werden.

Reaktion von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ mit Natriumhypochlorit



Die Reaktion wird im alkalischen Milieu ($\text{pH} > 12$) durchgeführt, deswegen liegt nur NH_3 vor.

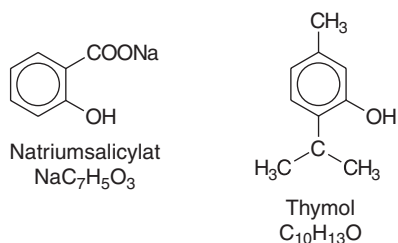
Die Reaktion des Monochloramins mit Phenol führt durch Zusatz von Nitroprussidnatrium (Dinatriumpentacyanonitrosylferrat (III), $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) als Katalysator zur Bildung von Indophenolblau (Reaktion nach Berthelot).



Die Reaktion läuft in zwei Schritten ab:

1. Phenol reagiert mit Monochloramin zu einem Chlorchinonimin.
2. Das Chlorchinonimin reagiert weiter mit Phenol zu einem blauen Farbstoff, dem Indophenolblau, katalysiert durch Nitroprussidnatrium.

Das Indophenol liegt in Form zweier mesomerer Grenzstrukturen vor und verleiht der Lösung eine intensive Blaufärbung. In der DIN-Vorschrift Nr. 38406/5 wird das Chlor aus Natriumdichlorisocyanurat (s. Kap. 11) hergestellt, und anstelle von Phenol wird Natriumsalicylat eingesetzt. In einer anderen Vorschrift wird Thymol (2-Isopropyl-5-methylphenol) angewandt. Die Reaktionsschemata entsprechen sich aber.

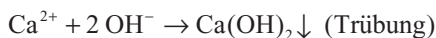


Beseitigung von Störungen

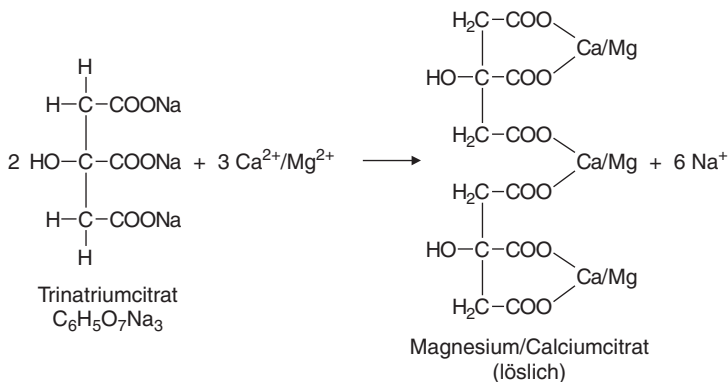
Magnesium und Calcium bilden bei höheren pH-Werten Hydroxide, die eine Trübung der Probe hervorrufen und somit eine genaue Messung im Photometer verhindern. Obgleich die Löslichkeit von Calciumhydroxid höher ist als die des Magnesiumhydroxids, ist es notwendig, ein Komplexierungsmittel zuzusetzen, auch wenn nur Calcium vorhanden ist.

Reaktionen

Reaktionen Gegenwart von Ca- und Mg-Ionen im alkalischen Bereich



Reaktionen von Ca- und Mg-Ionen mit Tri-Natriumcitrat



2.3.2 Photometrisch mit Neßlers Reagenz

Prinzip

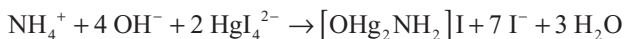
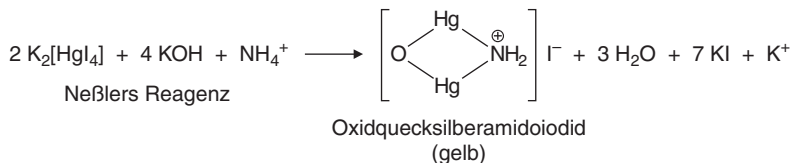
Um Ammonium-Ionen oder Ammoniak zu bestimmen, wird ein aliquoter Teil einer Wasserprobe mit Neßlers Reagenz versetzt. Die dadurch hervorgerufene intensive Gelbfärbung [Salz der Millonschen Base, $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] kann im Photometer bei 420 nm in einer 1-cm-Küvette gemessen werden. Bei hohen Ammonium- oder Ammoniakkonzentrationen fällt ein orange- bis tiefbrauner Niederschlag aus.

Durch Härtebildner und Eisen hervorgerufene Störungen können durch Zusatz von Kaliumnatriumtartrat-Lösung (Seignettesalz) beseitigt werden.

Bei Mg-Konzentrationen ab 30 mg Mg pro Liter wird die Destillation von NH_3 empfohlen. Der Messbereich liegt zwischen 0,02 und 5 mg NH_4^+ pro Liter.

Chemische Reaktionen

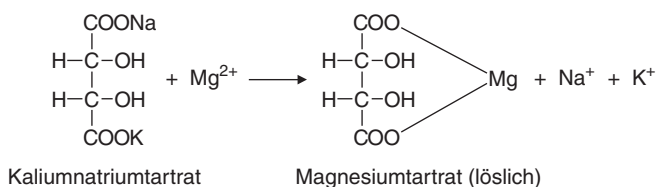
Reaktion von Ammonium-Ionen mit Neßlers Reagenz



Die Reaktion läuft im stark alkalischen Milieu ab.

Beseitigung der Mg-Störungen

In Anwesenheit von Mg-Ionen fällt im alkalischen Milieu Magnesiumhydroxid aus, das eine Trübung in der Wasserprobe hervorruft. Diese Störung kann durch Zusatz von Kaliumnatriumtartrat beseitigt werden.



2.3.3 Acidimetrische Bestimmung nach Destillation

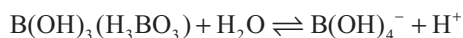
Diese Methode wird in Gegenwart von größeren Magnesiumkonzentrationen (>30 mg/l) und in trüben, stark verschmutzten Wasserproben (>5 mg NH_4^+ pro Liter) empfohlen.

Das bei pH 7,4–9 freigesetzte Ammoniak wird durch Wasserdampfdestillation in eine 3–4%ige Borsäure übergetrieben. Dabei bildet sich ein dissoziiertes Ammoniumtetrahydroxoborat und das absorbierte Ammoniak kann mit 0,01 N oder 0,02 N Salz- oder Schwefelsäure, nach hydrolytischer Spaltung, maßanalytisch gegen Mischindikator bestimmt werden. Das Ammoniak kann auch in normaler Schwefelsäure (0,02 N) aufgefangen und der Schwefelsäureüberschuss mit 0,02 N Natriumhydroxid-Lösung gegen Mischindikator zurücktitriert werden.

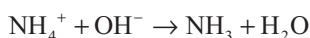
In beiden Fällen kann die Ammoniumkonzentration im Destillat auch durch die Indophenolblau-Methode oder mit Neßlers Reagenz bestimmt werden.

Chemische Reaktionen

Hydrolyse der Borsäure in der Vorlage



Freisetzung von Ammoniak



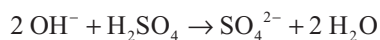
Absorption von NH_3 in Borsäure



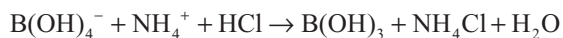
Hydrolytische Spaltung des Tetrahydroxoborats



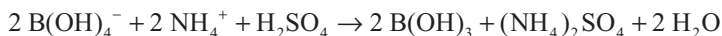
Titration



Gesamtgleichungen



oder



Reaktionen des Mischindikators s. Kap. 34

2.3.4 Instrumentelle Methoden

- Fließinjektionsanalyse (FIA)
- Ionenselektive Elektrode

2.3.5 Fertigtests

Eine große Anzahl von Firmen bietet kolorimetrische Fertigtests an, welche alle Reagenzien enthalten, die mit dem zu bestimmenden Ion eine Farbreaktion eingehen. Der Farbvergleich erfolgt je nach Art des Fertigtests mit einem tragbaren Photometer, einem Drehscheibenkomparator mit Farbscheibe oder mit einem Farbskalen-Schiebekomparator.

Die Chemie der Fertigtests beruht auf der Indophenolblau- oder Neßler-Methode.

<http://www.springer.com/978-3-642-36353-5>

Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse

Pohling, R.

2015, XVIII, 377 S. 29 Abb., Hardcover

ISBN: 978-3-642-36353-5