

Polarographische Nitratbestimmung in Wässern, Boden- und Pflanzenauszügen, Gemüsesäften, Fleisch- und Wurstwaren, Düngemitteln, Jauche usw.

Von Interesse für:

Allgemein analytische Laboratorien; Wasser, Abwasser, Umweltschutz; Lebensmittel, Getränke; Biochemie, Biologie; Dünger, Grund- und Sprengstoffe

B 1, 2, 7, 8, 11

Zusammenfassung

Der photometrischen Nitratbestimmung sind Grenzen gesetzt, da die entsprechenden Methoden (Salicylsäure, Brucin, 2,6-Dimethylphenol, Nessler's Reagenz nach Reduktion des Nitrats zu Ammonium) Störungen unterliegen. Die direktpotentiometrische Bestimmung unter Verwendung einer ionenselektiven Nitratedrode bereitet Schwierigkeiten bei Anwesenheit grösserer Mengen Chlorid oder organischer Verbindungen mit Carboxylgruppen.

Mit der polarographischen Nitratbestimmung steht ein Verfahren zur Verfügung, bei dem mit vergleichsweise geringem Zeitaufwand praktisch störungsfreie und damit genaue Resultate erhalten werden. Die Bestimmungsgrenze ist matrixabhängig und beträgt ca. 1 mg/L.

Geräte und Zubehör

- VA Trace Analyzer 746 mit VA-Stand 747 oder
- VA Computrace 757

Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien sollten von höchstmöglicher Reinheit sein (p.a. oder «suprapur»). Es sollte nur Reinstwasser verwendet werden.

- Schwefelsäure, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 96\%$
- Phenol, puriss. p.a.
- 2-Nitrophenol, puriss. p.a., CAS 88-75-5
- Zinkacetat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
- Kaliumhexacyanoferrat(II) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Gebrauchsfertige Lösungen

Zinkacetat-Lösung	$w[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 30\%$
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung	$w[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] = 15\%$
Aufstocklösung	$\rho(2\text{-Nitrophenol}) = 1 \text{ g/L}$ in Wasser

Probenvorbereitung

- Grund-, Trink- und Oberflächenwässer können direkt analysiert werden, ebenso Lösungen oder Extrakte von Düngemitteln.
- Proben, die unlösliche organische Bestandteile enthalten (z.B. Gemüsesäfte, Abwässer und Pflanzen- oder Lebensmittelaufschlammungen), werden gegebenenfalls mit dest. Wasser verdünnt und anschliessend zentrifugiert. Die überstehende, klare Lösung wird dann für die Analyse eingesetzt.
- Bei Fleisch- und Wurstwaren wird wie folgt vorgegangen:
10 g zerkleinerte Probe werden mit 100 mL dest. Wasser versetzt und im Hochfrequenzmischer 5 min gemixt, dann lässt man 1 h auf dem Wasserbad bei 90 °C stehen. Anschliessend wird die Probe nacheinander mit je 2 mL $w[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2] = 30\%$ sowie $w[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6] = 15\%$ versetzt und gemischt (Carrez-Fällung). Man filtriert zuerst durch ein Papierfilter, anschliessend durch ein Membranfilter (0,45 µm). Die erhaltene klare Lösung wird dann für die Analyse eingesetzt. (Gemäss Application Bulletin Nr. 127 kann in dieser Lösung auch Nitrit bestimmt werden.)

Analyse

1 mL Probenlösung, die 1 ... 200 mg/L N enthalten kann, wird im Polarographiegefäß unter Rühren mit 1 mL verflüssigtem Phenol sowie 4 mL w(H₂SO₄) = 96% versetzt. Nach dem Abkühlen gibt man wiederum unter Rühren vorsichtig 4 mL dest. Wasser zu. Dann lässt man erneut auf Zimmertemperatur abkühlen.

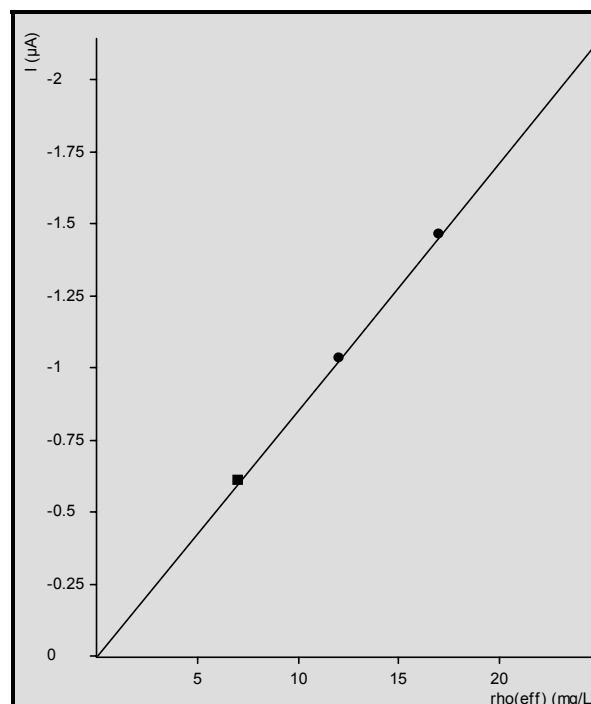
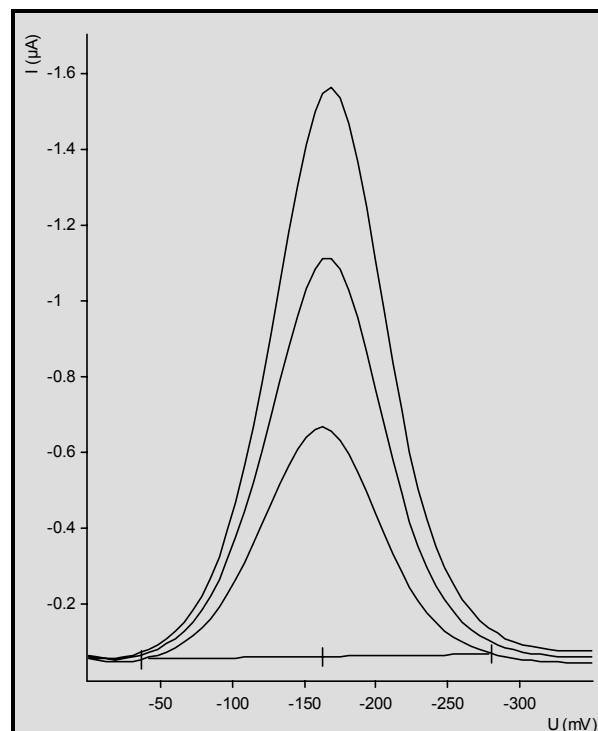
Das Polarogramm wird an der DME unter den folgenden Bedingungen aufgenommen:

Working electrode	DME
Stirrer speed	2000 rpm
Mode	DP
Purge time	300 s
Equilibration time	5 s
Pulse amplitude	50 mV
Start potential	0 mV
End potential	-350 mV
Voltage step	6 mV
Pulse time	40 ms
Voltage step time	0.6 s
Sweep rate	10 mV/s
Peak potential	-170 mV

Die Ermittlung der Konzentration erfolgt durch Standardaddition von 2-Nitrophenol oder mittels Nitratstandard, den man der gleichen Behandlung unterwirft.

Beispiel:

Nitratbestimmung in Trinkwasser



Probenvolumen: 1 mL

Resultat: 70,7 mg/L NO₃⁻

Bemerkungen

- Die Methode funktioniert nicht in proteinhaltigen Lösungen. Diese sind zunächst der oben beschriebenen Fällung zu unterwerfen.
- Interessiert auch der Nitritgehalt, so wird dieses vorab in einer zweiten Probe mit H₂O₂ zu Nitrat oxidiert und dann bestimmt. Alternativ lässt sich Nitrit auch direkt gemäss Application Bulletin Nr. 127 bestimmen.
- Erfolgreich getestet wurde die Methode in Trink- und Mineralwässern, Zu- und Abläufen von Kläranlagen, Gemüsesäften (Tomaten, Kartoffeln, Rote Bete, Sauerkraut), Spinat, Fleisch- und Wurstwaren und belüfteter Jauche.

Literatur

- M. Bartik, J. Kupka
Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 25 (1960) 3356
Ref.: Fresenius Z. Anal. Chem. 183 (1961) 234.
- Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse.

Anhang

Methode für die Bestimmung von Nitrat mit dem VA Trace Analyzer 746

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Method: AB070 .mth OPERATION SEQUENCE
Title : Determination of nitrate
-----

```

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	DOS/M		V.added 9.000 mL	
2	SMPL/M		V.fraction mL	V.total L
3	PURGE			
4	STIR	300.0	Rot.speed 2000 /min	
5	(ADD			
6	PURGE			
7	STIR	30.0	Rot.speed 2000 /min	
8	OPURGE			
9	OSTIR	5.0		
10	SEGMENT		Segm.name Nitrate	
11	ADD>M		Soln.name NO3std	V.add 0.050 mL
12	ADD)2			
13	END			

```

Method: AB070 SEGMENT
Nitrate
-----

```

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	DME			
2	DPMODE		U.ampl -50 mV	t.meas 20.0 ms
			t.step 0.60 s	t.pulse 40.0 ms
3	SWEEP	37.2	U.start 0 mV	U.step 6 mV
			U.end -350 mV	Sweep rate 10 mV/s
4	OMEAS		U.standby mV	
5	END			

```

Method: AB070 SUBSTANCES
NO3 - Nitrate
-----

```

Recognition		Display / Plot	
U.verify	-170 mV	I.scale	auto
U.tol (+/-)	50 mV	U.div	50.00 mV/cm
U.width min	10 mV	U.begin	mV
U.width max	200 mV	U.end	mV
I.threshold	250 pA		

Baseline		Evaluation	
Type	linear	Mode	VA
Scope	whole	Quantity	I.peak
dU.front	auto	Sign. digits	4
S.front	auto		
dU.rear	auto		
S.rear	auto		

Calibration	2000-08-22 13:54:48	Coefficients	
Technique	std.add.	Y.reg	-6.047e-07
Curve type	linear	Slope	-8.55e-05
		Nonlin.	
		Mean dev.	3.178e-09

Additions				
Soln.name	NO3std			
Mass conc.	1 g/L	g/L	g/L	g/L
Range min	g/L	g/L	g/L	g/L
Range max	g/L	g/L	g/L	g/L
M.conc./cm	g/L	g/L	g/L	g/L

```

Method: AB070 CALCULATION
max. 15 lines
-----

```

Quantity	Formula (R##, C##, A##)	Res.unit	Sig.dig.
NO3	R1000=MC:NO3	#g/L	5

Full Report des VA Trace Analyzer 746

```

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Determ.      : 06081659          User:          Date: 1999-06-08
Modified     : 2000-02-04 02:46:25  Run :    0      Time: 16:59:32
Sample table: -
-----
  Pos.  Ident.1/S1  Ident.2/S2  Ident.3/S3  Method.call  Sample size/S0
-----
         water
-----
Method   : AB070
Title    : Determination of nitrate
Remark1  : 1 ml sample + 1 ml phenol + 4 ml H2SO4 + 4 ml water
Remark2  :
-----
Substance : NO3
Mass conc.: 70.73 mg/L          Mass      : 70.73 ug
MC.dev.   : 1.23 mg/L (1.74%)  Add.mass  : 50 ug
Cal.dev.  : -                  V0.sample: 1 mL
-----
          VR   U/mV   I/uA   I.mean  Std.dev.  I.delta  Comments
-----
          00  -163   -0.6060 -0.6060
          10  -167   -1.025  -1.025
          20  -168   -1.447  -1.447
-----
Substance  Techn.   Y.reg/offset  Slope      Nonlin.    Mean deviat.
-----
NO3        std.add.  -6.047e-07   -8.550e-05
-----
C#  Workg.com.var  Remark
-----
Final results
-----
NO3 = 70.732 mg/L          +/- Res.dev.  %      Comments
-----
          1.23  1.74
-----

```