
Application Bulletin

Von Interesse für: Allgemein analytische Laboratorien
Wasser, Umweltschutz; Lebensmittel; Dünger

B 1, 2, 7, 8, 11

Polarographische Bestimmung von Nitrit in Wässern, Fleisch- und Wurstwaren

Zusammenfassung

Nitrit kann nach seiner Umsetzung zu Diphenylnitrosamin (C_6H_5)₂NNO polarographisch bestimmt werden. Damit die Umwandlung schnell und quantitativ erfolgt, wird Kaliumthiocyanat als Katalysator eingesetzt. Die Reaktion erfolgt in saurer Lösung bei ca. pH = 1.5.

Die Bestimmungsgrenze liegt bei 5 µg/L NO₂⁻.

Geräte und Zubehör

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

Elektroden

- Arbeitselektrode (WE):
Multi-Mode-Elektrode MME 6.1246.020
- Bezugselektrode (RE):
Ag/AgCl-Bezugssystem 6.0728.020
Elektrolytgefäß 6.1245.010
mit Zwischenelektrolyt c(LiCH₃COO) = 1 mol/L
- Hilfselektrode (AE):
Platinstift 6.0343.000

Reagenzien

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

- Kaliumthiocyanat KSCN, puriss. p.a., CAS 333-20-0
- Perchlorsäure, w(HClO₄) = 70%, suprapur
- Diphenylamin (C₆H₅)₂NH, p.a., CAS 122-39-4
- Methanol, puriss. p.a., CAS 67-56-1
- Nitrit-Stammlösung, β(NO₂⁻) = 1 g/L (im Handel erhältlich, z.B. Merck Nr. 119899)
- Lithiumacetat-Dihydrat LiCH₃COO x 2 H₂O, MicroSelect, CAS 546-89-4

Gebrauchsfertige Lösungen

- Grundelektrolyt: $c(\text{KSCN}) = 0.05 \text{ mol/L}$, $c(\text{HClO}_4) = 0.2 \text{ mol/L}$:
0.486 g KSCN in Reinstwasser lösen, mit 1.72 mL $w(\text{HClO}_4) = 70\%$ versetzen und mit Reinstwasser auf 100 mL auffüllen.
- Diphenylamin-Lösung, $c((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}) = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$:
0.044 g Diphenylamin in 40 mL Methanol lösen und mit Reinstwasser auf 100 mL auffüllen.
- Nitrit-Standardlösung, $\beta(\text{NO}_2^-) = 10 \text{ mg/L}$
Verdünnte Lösungen täglich frisch mit Reinstwasser ansetzen.

Probenvorbereitung für Fleisch- und Wurstwaren

Reagenzien

- Zinkacetat-Dihydrat $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, puriss. p.a., CAS 5970-45-6
- Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, puriss. p.a., CAS 14459-95-1

Gebrauchsfertige Lösungen

- Zinkacetat-Lösung: $w(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 30\%$ in Reinstwasser
- Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung: $w(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 15\%$ in Reinstwasser

10 g zerkleinerte Probe werden mit 100 mL Reinstwasser 5 min in einem Hochfrequenzmischer behandelt und dann 1 h im Wasserbad bei 90 °C erhitzt. Anschließend versetzt man nacheinander mit je 2 mL $w(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 30\%$ und $w(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 15\%$ und mischt. Man filtriert durch ein Papierfilter und – falls das erhaltene Filtrat nicht vollkommen klar ist – zusätzlich durch ein Mikrofilter 0.45 µm. Die Probenlösung kann neben der Nitritbestimmung und auch für die Bestimmung von Nitrat gemäss Application Bulletin Nr. 70 verwendet werden.

Analyse

Messlösung:

10 mL (verdünnte) Probenlösung
+ 3 mL Grundelektrolyt
+ 1 mL Diphenylamin-Lösung

Falls erforderlich wird der pH-Wert mit $w(\text{HClO}_4) = 70\%$ auf 1.5 ± 0.5 eingestellt.

Das Polarogramm wird mit folgenden Parametern aufgenommen:

working electrode	DME
stirrer speed	2000 rpm
mode	DP
purge time	300 s
equilibration time	5 s
pulse amplitude	50 mV
start potential	-400 mV
end potential	-810 mV
voltage step	6 mV
voltage step time	0.6 s
sweep rate	10 mV/s
peak potential $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNO}$	-660 mV

Die Ermittlung der Konzentration erfolgt durch Standardaddition.

Bemerkung

Bei Verwendung des VA Computrace 757 liegt die Bestimmungsgrenze bei ca. 20 µg/L NO₂⁻.

Literatur

- Shaw-Kong Chang, R. Kozeniauskas, G. W. Harrington
Determination of nitrite ion using differential pulse polarography
Anal. Chem. 49 (1977) 2272–2275

Abbildungen

```
===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.0101) =====
Method: AB127 .mth OPERATION SEQUENCE
Title : Determination of Nitrite. AB127
-----
```

	Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1	SMPL>M		V.fraction mL	V.total L
2	DOS>M		Soln.name electrol	V.add 3.000 mL
3	DOS>M		Soln.name diphenyl	V.add 1.000 mL
4	PURGE			
5	STIR	300.0	Rot.speed 2000 /min	
6	(ADD			
7	PURGE			
8	STIR	10.0	Rot.speed 2000 /min	
9	OPURGE			
10	OSTIR	5.0		
11	(REP			
12	SEGMENT		Segm.name NO2_SEG	
13	REP)1			
14	PURGE			
15	ADD>M		Soln.name NO2_Std	V.add 0.200 mL
16	ADD)2			
17	END			

```
Method: AB127 SEGMENT
NO2_SEG
-----
```

	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	43.2	U.start -400 mV	U.step 6 mV
			U.end -810 mV	Sweep rate 10 mV/s
4	OMEAS		U.standby mV	
5	END			

Abb. 1: Methode für die Bestimmung von Nitrit mit dem VA Trace Analyzer 746.

===== METROHM 757 VA COMPUTRACE (5.757.0020) =====

Determ. : 11171007 NO2 in Salami.dth
 Sample ID : NO2 in Salami
 Creator : --- Date : 1999-11-17 Time: 10:07:23
 Modified by : zu Date : 2001-06-28 Time: 15:13:35
 User : zu Date : 2001-06-28 Time: 15:13:35

Cell volume: 14.000 mL
 Sample amount: 10.000 mL

Method : AB127 2.mth
 Title : AB127_Nitrite
 Remark1 : 10 mL sample solution + 3 mL electrolyte + 1 mL diphenylamine
 Remark2 :

Substance :	NO2	Comments
Mass conc.:	138.980 ug/L	-----
MC.dev. :	8.458 ug/L (6.09%)	
Mass :	1.946 ug	
Add.mass :	2.000 ug	

VR	V	nA	I.mean	Std.Dev.	I.delta	Comments
1-1	-0.664	-13.41	-13.27	0.203		
1-2	-0.664	-13.12				
2-1	-0.664	-25.43	-25.31	0.165	-12.05	
2-2	-0.664	-25.20				
3-1	-0.664	-40.06	-40.10	0.063	-14.79	
3-2	-0.664	-40.15				

Substance	Calibr.	Y.reg/offset	Slope	Std.Dev.
NO2	std.add.	-1.311e-008	-9.434e-005	1.815e-010

Final results	+/-	Res. dev.	%	Comments
NO2: Nitrite	=	194.572 µg/L	11.841	6.086

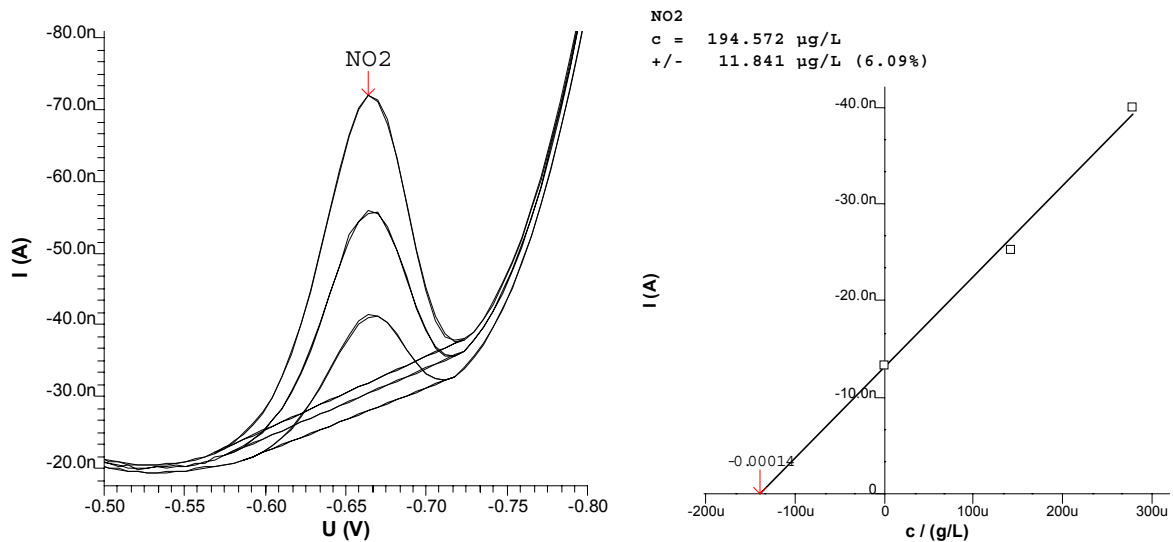


Abb. 2: Bestimmung von Nitrit in Salami mit dem VA Computrace 757.