

Application Bulletin

D'intérêt pour: Laboratoires d'analyses générales
Eaux, protection de l'environnement
Denrées alimentaires; Engrais

B 1, 2, 7, 8, 11

Détermination polarographique du nitrite dans les eaux, la viande et la charcuterie

Résumé

Le nitrite peut être déterminé par polarographie après transformation en diphénylnitrosamine (C_6H_5)₂NNO. Pour obtenir une transformation quantitative et rapide, on utilise le thiocyanate de potassium en tant que catalyseur. La réaction prend place dans une solution acide à environ pH = 1.5.

La limite de détermination est de l'ordre de 5 µg/L NO₂⁻.

Appareils et accessoires

- VA Trace Analyzer 746 avec Poste VA 747 ou
- VA Computrace 757

Électrodes

- Électrode de travail (WE):
Électrode Multi-Mode MME 6.1246.020
- Électrode de référence (RE):
Système de référence Ag/AgCl 6.0728.020
Tube à électrolyte 6.1245.010
avec électrolyte intermédiaire c(LiCH₃COO) = 1 mol/L
- Électrode auxiliaire (AE):
Pointe en platine 6.0343.000

Réactifs

Tous les réactifs utilisés doivent être aussi purs que possible (p.a. ou suprapur). Seule de l'eau extra-pure doit être utilisée.

- Thiocyanate de potassium KSCN, puriss. p.a., CAS 333-20-0
- Acide perchlorique w(HClO₄) = 70%, suprapur
- Diphénylamine (C₆H₅)₂NH, p.a., CAS 122-39-4
- Méthanol, puriss. p.a., CAS 67-56-1
- Solution de base de nitrite, β(NO₂⁻) = 1 g/L (disponible dans le commerce, p.ex. Merck no. 119899)
- Acétate de lithium dihydrate LiCH₃COO x 2 H₂O, MicroSelect, CAS 546-89-4

Solutions prêtes à l'emploi

- Électrolyte de base: $c(\text{KSCN}) = 0.05 \text{ mol/L}$, $c(\text{HClO}_4) = 0.2 \text{ mol/L}$:
Dissoudre 0.486 g de KSCN dans de l'eau extra-pure, ajouter 1.72 mL de $w(\text{HClO}_4) = 70\%$ et compléter à 100 mL avec de l'eau extra-pure.
- Solution de diphénylamine: $c((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}) = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$:
Dissoudre 0.044 g de diphénylamine dans 40 mL de méthanol et compléter à 100 mL avec de l'eau extra-pure.
- Solution standard de nitrite, $\beta(\text{NO}_2^-) = 10 \text{ mg/L}$
Les solutions diluées doivent être préparées fraîchement tous les jours avec de l'eau extra-pure.

Préparation des échantillons de viande et de charcuterie

Réactifs

- Acétate de zinc dihydrate $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$, puriss. p.a., CAS 5970-45-6
- Hexacyanoferrate(II) de potassium trihydrate $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \times 3 \text{ H}_2\text{O}$, puriss. p.a., CAS 14459-95-1

Solutions prêtes à l'emploi

- Solution d'acétate de zinc: $w(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 30\%$ dans de l'eau extra-pure
- Solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium: $w(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 15\%$ dans de l'eau extra-pure

10 g d'échantillon coupés en petits morceaux sont mixés, pendant 5 min, avec 100 mL d'eau extra-pure à l'aide d'un mixeur haute fréquence, puis chauffés au bain-marie pendant 1 h à 90 °C. Ajouter ensuite 2 mL de $w(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 30\%$ et 2 mL de $w(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 15\%$ et mélanger. Filtrer à travers un filtre papier et – lorsque le filtrat obtenu n'est pas complètement clair – filtrer en plus à travers une micro-filtre de 0.45 μm .

En plus de la détermination du nitrite, la solution d'échantillon peut être utilisée aussi pour la détermination du nitrate selon le Bulletin d'application No. 70.

Analyse

Solution de mesure:

- 10 mL de solution d'échantillon (diluée)
- + 3 mL d'électrolyte de base
- + 1 mL de solution de diphénylamine

Si nécessaire, ajuster la valeur pH à 1.5 ± 0.5 avec $w(\text{HClO}_4) = 70\%$.

Le polarogramme est enregistré utilisant les paramètres suivants:

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

La concentration est déterminée par la méthode des additions standards.

Remarque

Avec le VA Computrace 757, on obtient une limite de détermination d'environ 20 µg/L NO₂⁻.

Littérature

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

Figures

```
===== 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	0PURGE			
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			

Fig. 1: Méthode pour la détermination du nitrite avec le 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

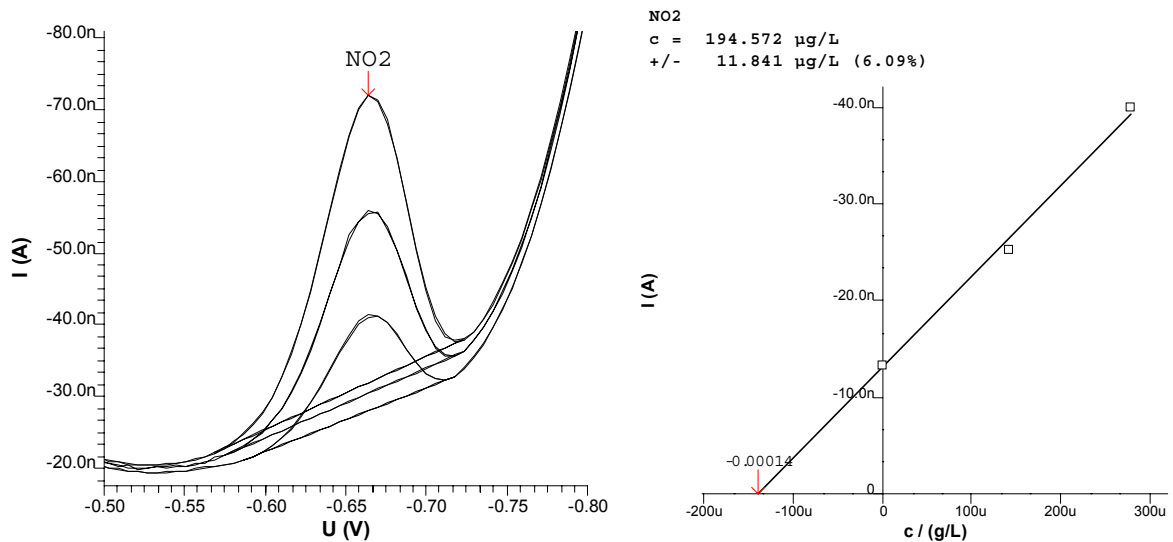


Fig. 2: Détermination du nitrite dans du salami avec le VA Computrace 757.