



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **282 524 A5**

4(51) G C1 N 21/00

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP G 01 N / 327 642 0

(22) 14.04.89

(44) 12.09.90

(71) siehe (73)

(72) Rathsack, Udo, Dipl.-Ing.; Münnich, Anita, Dipl.-Chem.; Münnich, Wolfgang, DD

(73) VEB Wasserversorgung und Abwasserbehandlung Frankfurt (Oder), Oderallee 226, Frankfurt (Oder), 1200, DD

(54) **Analyseverfahren zur Bestimmung von Nitrationen in Wässern**

(55) Analyseverfahren; Nitrationen

(57) Die Erfindung betrifft ein Analyseverfahren zur Bestimmung von Nitrationen in Wässern. Die Bestimmung beruht auf einer Farbreaktion von 1.2.4-Trihydroxy-4.6-disulfonylbenzol mit Nitrationen in konzentrierter Schwefelsäure, wobei die quantitative Bestimmung photometrisch im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 600 nm erfolgt.

Patentansprüche:

1. Analyseverfahren zur Bestimmung von Nitrationen in Wässern, dadurch gekennzeichnet, daß Nitrationen mit 1.2.3-Trihydroxy-4.6-disulfonylbenzol in konzentrierter Schwefelsäure zur Reaktion gebracht werden und anschließend ausgewertet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reagenzien als Mischung oder einzeln dosiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswertung als photometrische Messung im Spektralbereich von 300 nm bis 600 nm durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Analyseverfahren für den Nachweis, die Schätzung und die quantitative Bestimmung von Nitrationen in Wässern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bekannt sind Verfahren, bei denen das Nitrat zu Nitrit reduziert wird und der Nachweis bzw. die Messung als Nitrit erfolgt. Gebräuchliche Reduktionsmittel sind Cadmium, Cadmiumamalgam, Blei, Titan- und Selenverbindungen, Hydrazin u. a. Aus Gründen der z. T. sehr aufwendigen Arbeitsvorschrift, der Reagenzbeschaffung, der ökologischen Bedenklichkeit sowie des Gesundheits- und Arbeitsschutzes sind diese Verfahren zum Einsatz als Schnellbestimmung nicht geeignet. Eine weitere Möglichkeit der Nitratanalyse wäre die Reduktion zum Ammonium mit anschließender Ammoniumbestimmung. Es wurde kein Verfahren gefunden, daß als Schnellbestimmung geeignet und gleichzeitig im erforderlichen Meßbereich anwendbar ist.

Des weiteren sind als Nitratnachweisreaktionen die direkte Nitrierung und/oder Oxidation in konzentrierter Schwefelsäure bekannt. In den Patentschriften EP 0052762, EP 0154152 und DE 2603856 werden quantitative Analyseverfahren zur Nitratanalyse beschrieben, die zur Schnellbestimmung geeignet sind. Diese möglichen Verfahren sind relativ teuer. Das Analyseverfahren auf der Basis der Oxidation von Brucin ist wegen der aufwendigen Arbeitsvorschrift zur Schnellbestimmung nicht geeignet. Die direkte Nitrierung aktivierter Aromaten führt i. a. zu gelben Reaktionsprodukten und ist damit wegen der geforderten Wellenlänge zur photometrischen Auswertung nicht geeignet.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines quantitativen Analyseverfahrens von Nitrationen, das auch für Schnellbestimmungen geeignet ist. Das Verfahren soll sich durch geringe Bestimmungszeiten, geringen apparativem und Chemikalienaufwand sowie unkomplizierte Durchführung auszeichnen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Analyseverfahren zu entwickeln, das geeignet ist, die Prozeßsteuergröße „Nitratkonzentration der Lösung“ schnell und zuverlässig zu bestimmen. Der bei der Nachweisreaktion entstehende Farbkomplex soll bei der Wellenlänge $\lambda = 560 \text{ nm}$ photometrisch auswertbar sein. Die verwendeten Reagenzien sollen sich durch Beständigkeit gegen Alterung auszeichnen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst, indem die nachzuweisenden Nitrationen mit 1.2.3.-Trihydroxy-4.6.-disulfonylbenzol in konzentrierter Schwefelsäure zur Reaktion gebracht werden. Es findet eine Substitution der Sulfonylgruppen durch Nitrylkationen statt. Das entstehende Reaktionsprodukt zeichnet sich durch eine rosa Färbung aus. Die Intensität der Färbung ist der Nitratkonzentration proportional und kann im Spektralbereich von 300 nm bis 600 nm nach etwa 30 min Reaktionszeit photometrisch ausgewertet werden. Die Eichkurve wird durch die Gleichung

$$C(\text{NO}_3) = n \times DE$$

mit $C(\text{NO}_3)$... Konzentration der Nitrationen

n ... Anstieg der Eichkurve

DE ... Meßwert (z. B. Extinktion)

Der Anstieg der Eichkurve n wird durch die Konzentration der Schwefelsäure, des 1.2.3.-Trihydroxy-4.6.-disulfonylbenzols und durch das Mengenverhältnis Reagenz/Probe bestimmt. Die Färbung bleibt etwa 1 Stunde stabil.

Wird der Gehalt an Nitrationen nicht photometrisch ermittelt, kann der qualitative Nachweis durchgeführt werden, indem dem o. g. Reagenz bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure und 1.2.3.-Trihydroxy-4.6.-disulfonylbenzol eine geringe Menge der Probelösung zugesetzt wird. Durch Vergleich der Farbintensität mit vorher hergestellten Farbreihen kann die Nitratkonzentration geschätzt werden.

Die Reaktion wird nicht gestört durch die Ionen, die in Rohwässern zur Trinkwasseraufbereitung üblicherweise vorhanden sind, wie z. B. Chloride < 500 mg/l, Sulfate < 1000 g/l, Nitrit < 1 mg/l. In der Probe enthaltene organische Verbindungen können in Abhängigkeit von ihrer Struktur die Bestimmung beeinflussen. Sind unter den Reaktionsbedingungen weitere nitrierbare Verbindungen vorhanden, führen sie zu Minderbefunden.

Die Anwendung des Verfahrens beschränkt sich auf Lösungen, die keine oder wenig organische Komponenten enthalten, wie natürliche und künstliche Grundwasser Filtrate u. ä.

Ausführungsbeispiel

Es soll bei einer Nitrateliminierungsanlage die Nitratkonzentration des Ablaufs kontrolliert werden, ob der zulässige Grenzwert von 40 mg/l eingehalten wird. Die Bestimmung wird photometrisch mit Hilfe des Küvettenphotometers RECO CM 4 durchgeführt (Wellenlänge 560 nm).

Herstellung des Reagenzes:

1 g 1.2.3.-Trihydroxy-4.6.-disulfonylbenzol werden in 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure gelöst.

Durchführung der Analyse:

10 ml des Reagenzes werden mit 1 ml der Probelösung vermischt. Nach 30 min Reaktionszeit erfolgt die photometrische Auswertung gegen einen Blindwert (Reagenz ohne Probelösung).

Auswertung:

Die photometrische Messung ergibt die Anzeige von 17 DE (digitale Einheiten). Die vorher bestimmte Eichkurve folgt der Gleichung

$$C(\text{NO}_3) = 2 \times \text{DE} \quad [\text{mg/l}]$$

Das bedeutet: Der Aufbereitungsgrenzwert wird eingehalten. Der Nitratgehalt des Ablaufes beträgt $C(\text{NO}_3) = 34 \text{ mg/l}$.