

# **Dosage du nitrite par chromatographie ionique avec détecteur électrochimique : application aux produits carnés = Nitrite determination by ion chromatography using electrochemical detector : application to meat products**

Autor(en): **Kordouba, Valli / Pelletier, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **79 (1988)**

Heft 1

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982576>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Dosage du nitrite par chromatographie ionique avec détecteur électrochimique: application aux produits carnés

Nitrite Determination by Ion Chromatography using Electrochemical Detector: Application to Meat Products

*Valli Kordorouba et M. Pelletier*

Département de chimie minérale, analytique et appliquée  
de l'Université de Genève, Genève

### Introduction

La détermination du nitrite dans les milieux naturels et les denrées alimentaires revêt une importance en raison de sa toxicité. Les méthodes traditionnelles de dosage de cet anion sont essentiellement spectrophotométriques, par diazotation et formation d'un colorant azoïque (limite de dosage 20  $\mu\text{g/l}$ ).

La chromatographie ionique s'est révélée une méthode intéressante pour le dosage des anions par sa rapidité, sa sélectivité et la possibilité de doser simultanément plusieurs anions. Cependant l'utilisation des détecteurs conductométrique et spectrophotométrique ne permet pas d'atteindre, pour le nitrite, une sensibilité aussi élevée que les méthodes traditionnelles (limite de dosage 50-500  $\mu\text{g/l}$ ). Par contre l'emploi d'un détecteur électrochimique augmente considérablement la sensibilité de cet anion (limite de dosage 1  $\mu\text{g/l}$ ).

Nous avons déjà présenté brièvement le dosage du nitrite par chromatographie ionique avec détecteur électrochimique (1). Dans ce travail nous compléterons les informations sur cette méthode et nous l'appliquerons au dosage du nitrite dans les produits carnés.

### Partie pratique

#### *Appareillage*

- Colonne analytique (250  $\times$  4,6 mm) et précolonne (50  $\times$  4,6 mm) à résine échangeuse d'anions Zipax SAX

- Colonnes de suppression (150 × 4,6 mm) à résine échangeuse de cations AG-50W-X12
- Pompe Knaeur 64.00 avec «pulse dampener»; débit de l'éluant: 3 ml/min
- Vanne d'injection Rheodyne 7125; boucle d'injection de 200  $\mu$ l
- Détecteur conductométrique Wescan 213
- Détecteur électrochimique Metrohm 656; volume de la cellule: < 1  $\mu$ l
- Potentiostat Metrohm VA 641; potentiel imposé: + 1,1 V/Ag/AgCl/KCl 3 M
- Enregistreurs intégrateurs Hewlett Packard 3390A

### *Réactifs*

Toutes les solutions sont préparées dans l'eau déminéralisée.

- Eluant: solution aqueuse d'acide succinique  $1,4 \times 10^{-3}$  M; pH 7 (ajusté à l'aide de KOH).
- Solutions standards d'anions préparées à partir de leurs sels de sodium ou de potassium p. a. Merck.
- Solution de régénération des colonnes de suppression; passage de 50 ml de HNO<sub>3</sub> 0,5 M, suivi de 200 ml d'eau déminéralisée.

### **Résultats et discussion**

Les mesures sont effectuées en enregistrant le courant produit par l'oxydation du nitrite, sur l'électrode de travail en carbone vitreux, à potentiel constant. Le potentiel imposé, + 1,1 V/Ag/AgCl/KCl 3 M, correspond au palier de diffusion de la courbe intensité-potentiel du nitrite. La figure 1 montre un exemple de chromatogramme.

La relation entre l'intensité du courant au sommet du pic et la concentration du nitrite est linéaire entre 1,0  $\mu$ g/l et 4,5 mg/l. Nous présentons un exemple de courbe d'étalonnage à la figure 2. Nous avons également calculé la reproductibilité pour cinq concentrations différentes en effectuant cinq mesures successives de chaque solution (tableau 1). La reproductibilité de la mesure dans un laps de temps relativement court, de l'ordre de trente minutes est satisfaisante (tableau 1). Toutefois à une échelle de temps plus longue (une journée) on peut observer une légère fluctuation dans la sensibilité du détecteur.

Pour obtenir une reproductibilité satisfaisante aux faibles concentrations il est nécessaire de contrôler rigoureusement certains paramètres du système chromatographique: le débit de l'éluant doit être le plus stable possible, la cellule électrochimique thermostatée à  $\pm 0,1$  °C et la surface de l'électrode de travail doit être régénérée fréquemment par frottement avec de la poudre d'alumine.

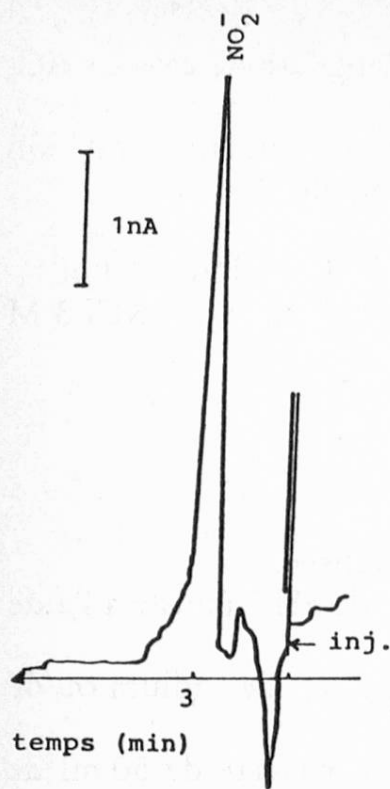


Fig. 1. Chromatogramme de 6,44  $\mu\text{g/l}$  de nitrite; potentiel: + 1,1 V/Ag/AgCl/KCl 3 M

Tableau 1. Reproductibilité du dosage du nitrite à différentes concentrations

Concentration (M)	$s/\bar{x} \cdot 100$
$2,80 \times 10^{-8}$	5,4
$7,00 \times 10^{-8}$	5,1
$1,40 \times 10^{-7}$	4,6
$2,80 \times 10^{-7}$	2,2
$1,40 \times 10^{-6}$	0,7

( $s$  = écart type;  $\bar{x}$  = moyenne de 5 mesures;  $s/\bar{x} \cdot 100$  = déviation standard relative)

## Application aux produits carnés

### Introduction

Les produits carnés avec les légumes et l'eau potable, constituent les principales sources de nitrites et de nitrates dans l'alimentation (en Suisse: produits carnés 6%, légumes 70% et eau potable 21% (2)). La toxicité des nitrites et des nitrates, «réservoir» de nitrites, a amené la plupart des pays à fixer des normes de tolérance de ces anions dans l'eau et les denrées alimentaires.

Actuellement des contrôles systématiques se font dans les produits carnés, les salades et l'eau potable. La détermination des nitrates et des nitrites par spectro-

photométrie permet d'atteindre des limites de dosage de l'ordre de 50 mg/kg pour les nitrates et 5 mg/kg pour les nitrites (3). La difficulté d'obtenir une solution claire pose des problèmes d'interférences lesquelles deviennent critiques pour de faibles concentrations (4, 5).

Récemment plusieurs auteurs ont appliqué la chromatographie ionique (HPLC) à de tels milieux; les détecteurs utilisés sont spectrophotométriques ou conductométriques. La limite de dosage la plus basse obtenue est de l'ordre de 5 mg/kg pour les nitrites et les nitrates (6-8). La chromatographie ionique permet en plus de doser simultanément d'autres anions tels que les phosphates, ajoutés volontairement dans certaines charcuteries.

L'utilisation d'un détecteur électrochimique devrait abaisser la limite de dosage pour le nitrite. Nous proposons donc une méthode de dosage de cet anion dans les produits carnés par chromatographie ionique avec détecteur électrochimique et conductométrique couplés.

## Partie expérimentale

Pour ce travail nous avons pris cinq types de charcuterie différents provenant du commerce. La forte teneur en chlorure de ces échantillons par rapport à celle des autres anions, perturbe le dosage de ces derniers. Dans le but d'éliminer la plus grande partie du chlorure nous avons utilisé une technique proposée par *Paul et Carlson* (9) et *Quinche et Dvorak* (10) pour l'analyse des salades par électrode sélective. Les échantillons sont traités par une résine échangeuse de cations sous forme  $\text{Ag}^+$ , le chlorure d'argent formé est éliminé par filtration.

### *Description de la méthode*

Un gramme de l'échantillon, préalablement hâché dans un mixer, est chauffé au bain-marie avec 25 ml d'une solution aqueuse d'acide succinique  $1,4 \times 10^{-3}\text{M}$  à pH 7,0 (éluant) pendant 30 minutes, temps optimal d'extraction (fig. 3). La solution est filtrée sur un filtre plissé, ce dernier est rincé avec l'éluant. Le filtrat est amené à un volume de 50 ml. On ajoute 1 g de résine sous forme  $\text{Ag}^+$  à 20 ml du filtrat et on agite pendant une demi-heure. On filtre d'abord à travers un filtre plissé et ensuite sur une membrane de  $0,45 \mu\text{m}$  Schleicher et Schuell. La graisse est extraite avec de l'hexane, les phases sont séparées par centrifugation. La phase aqueuse est directement introduite dans le chromatographe ionique.

### *Préparation de la résine sous forme $\text{Ag}^+$*

50 g de résine Bio-Rad AG 50W-X16 (200-400 mesh) sous forme  $\text{H}^+$  sont mis en suspension dans 500 ml d'une solution de nitrate d'argent à 10%. Cette



suspension est agitée pendant une heure, décantée et filtrée sur Büchner. La résine est remise en suspension dans de l'eau déminéralisée sous agitation pendant 30 minutes et filtrée à nouveau; cette opération est répétée au moins six fois afin d'éliminer le plus possible l'excès d'argent. Ensuite la résine est séchée à l'étuve à 60 °C.

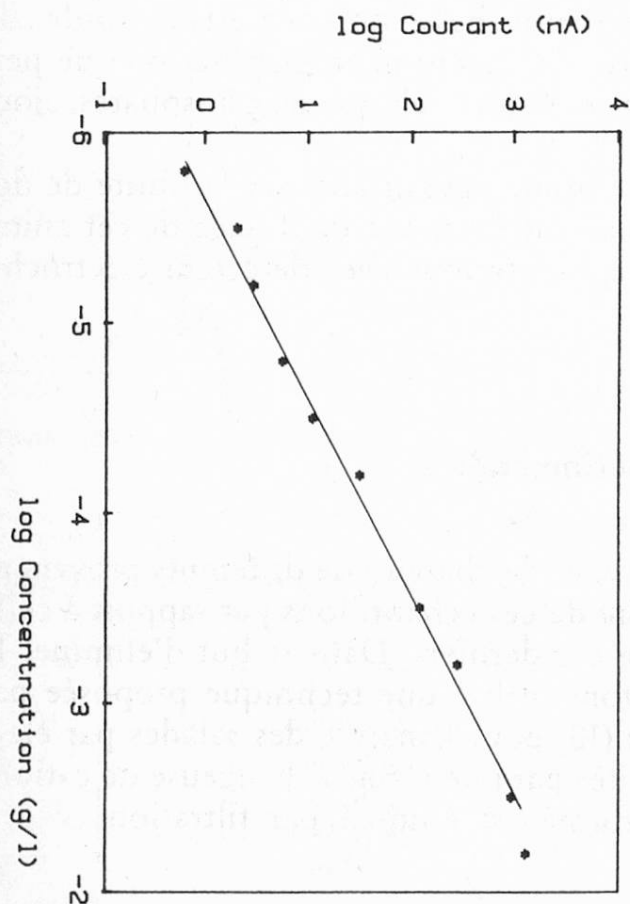


Fig. 2. Droite d'étalonnage du nitrite ( $r: 0,9915$ ); potentiel: +1,1 V/Ag/AgCl/KCl 3 M

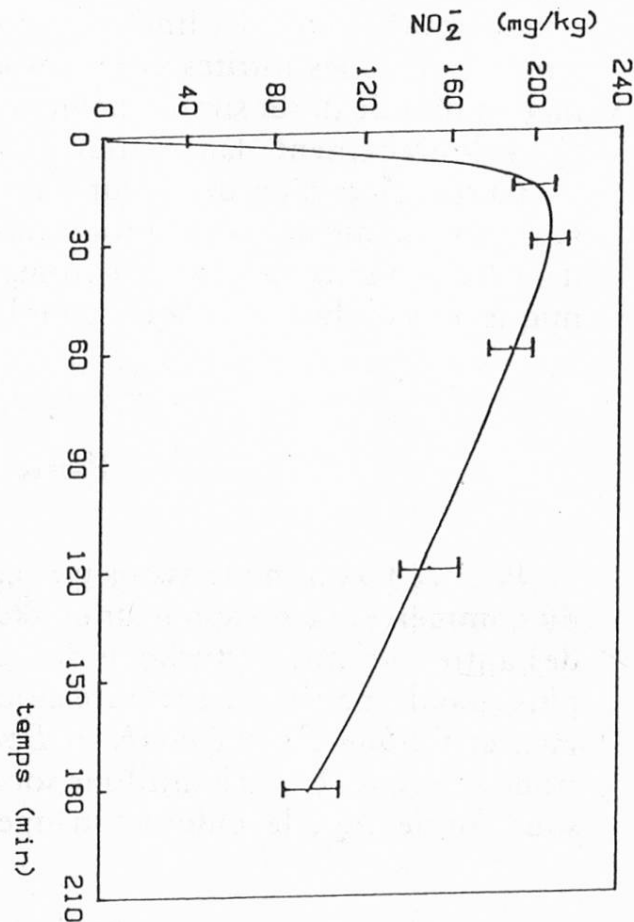


Fig. 3. Extraction du nitrite en fonction du temps; pour chaque durée, deux analyses ont été effectuées

### Résultats et discussion

Nous avons déterminé la durée optimale d'extraction pour le dosage du nitrite en effectuant une série d'analyses sur un échantillon de salami. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.

L'extraction du nitrite se fait très rapidement, toutefois dès que le maximum est atteint, la teneur en nitrite de l'extrait diminue régulièrement. Cette diminution est probablement due à une décomposition bactérienne. Le choix de la durée d'extraction est donc critique. D'après la figure 3 la durée optimale est de 30 minutes.

Nous avons appliqué la méthode proposée à des échantillons de charcuterie de nature différente. Pour chaque échantillon deux analyses ont été effectuées. Les résultats sont consignés dans le tableau 2, ainsi que ceux obtenus par une méthode spectrophotométrique. Ce tableau indique également les concentrations des anions phosphate, nitrate, sulfate (détecteur conductométrique) et du chlorure (volumétrie). Un exemple de chromatogramme d'un extrait de salami est présenté dans la figure 4. Il représente les réponses simultanées des détecteurs conductométrique et électrochimique. Le nitrite n'est pas visible sur le chromatogramme obtenu avec le détecteur conductométrique étant peu sensible et confondu avec le pic du phosphate.

Tableau 2. Analyse de cinq échantillons différents de charcuterie

		mg/kg de produit carné					g/kg
		NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>*</sup>	NO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-**</sup>
Salami	prise 1	198	212	94,6	2140	374	21,2
	prise 2	216	208	102	2000	398	
Saucisson	prise 1	44,9	42,2	63,6	100	358	-
	prise 2	38,9	40,3	67,4	100	326	
Jambon de France	prise 1	34,9	30,8	73,5	2600	594	34,2
	prise 2	30,2	33,5	65,5	2900	568	
Jambon de Suisse	prise 1	22,5	25,4	47,5	3890	337	16,9
	prise 2	20,6	24,3	51,4	4580	359	
Viande séchée	prise 1	22,9	20,7	56,9	5370	670	34,4
	prise 2	20,2	19,8	48,9	5210	716	

\* Méthode spectrophotométrique (11)

\*\* Dosage par volumétrie (méthode de Mohr)

Les normes actuellement en vigueur en Suisse sont: 200 mg pour le nitrite par kilogramme de produits carnés. D'après nos résultats, la teneur en nitrite du salami atteint les normes légales tandis qu'elle est nettement inférieure pour les autres charcuteries étudiées. Les résultats obtenus par chromatographie ionique avec détecteur électrochimique pour le dosage du nitrite sont en très bon accord avec ceux obtenus par spectrophotométrie. La reproductibilité de la méthode proposée est de 5–10%.

Les concentrations de nitrites rencontrées dans les échantillons étudiés sont relativement élevées. Cependant la méthode que nous proposons permet d'atteindre une limite de dosage de 100 µg par kilogramme de produit carné.

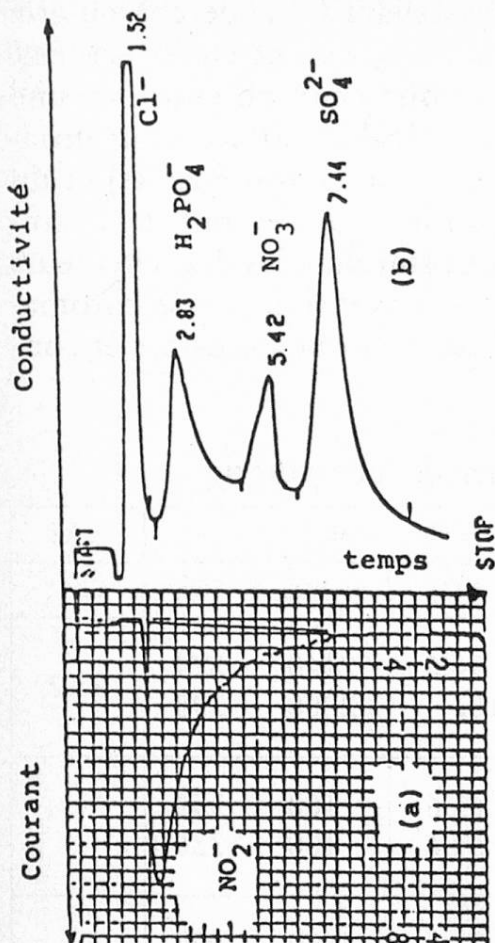


Fig. 4. Réponses du détecteur électrochimique (a) et du détecteur conductométrique (b) pour un extrait d'un échantillon de salami:  $\text{NO}_2^-$ : 216 mg/kg;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ : 2 g/kg;  $\text{NO}_3^-$ : 102 mg/kg;  $\text{SO}_4^{2-}$ : 398 mg/kg de produit carné

Le détecteur conductométrique permet de doser simultanément les anions phosphate, nitrate et sulfate, cependant il existe certaines limitations:

- La résine ayant été mise sous forme  $\text{Ag}^+$  au moyen d'une solution de nitrate d'argent libre par désorption une faible quantité de nitrate, de l'ordre de  $10^{-5}\text{M}$ , lors de l'étape d'élimination du chlorure. Il est donc nécessaire d'effectuer un essai à «blanc» afin de corriger les valeurs obtenues lors de l'analyse des échantillons. Ceci limite les concentrations minimales de nitrate pouvant être dosées dans les produits carnés (limite de dosage de 30 mg/kg; norme en vigueur en Suisse: 60 g de  $\text{NaNO}_3$  par kg de sel ( $\text{NaCl}$ ), utilisé dans la fabrication).
- La concentration en phosphate de l'extrait ne doit pas être supérieur à  $3 \times 10^{-3}\text{M}$  afin d'éviter une éventuelle précipitation du  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ .

## Conclusion

L'adjonction d'un détecteur électrochimique à un système de chromatographie ionique (HPLC) est d'un grand intérêt pour le nitrite. D'une part, sa sensibilité est considérablement augmentée, permettant d'atteindre une limite de dosage de  $1 \mu\text{g/l}$ , avec une reproduc-



tibilité satisfaisante (<5%), d'autre part, la sélectivité du détecteur électrochimique permet le dosage du nitrite en présence de fortes concentrations d'autres anions.

L'application aux produits carnés montre que cette technique peut être appliquée à des milieux divers et complexes en apportant des avantages appréciables par rapport aux méthodes classiques.

La chromatographie ionique (HPLC) à détection multiple deviendra donc, de plus en plus, une méthode de choix pour les analyses de contrôle.

### *Résumé*

La détermination du nitrite par chromatographie ionique avec détecteur électrochimique est décrite, permettant d'atteindre une limite de dosage de 1 µg/l. Son application aux produits carnés abaisse la limite de dosage de 5 mg/kg, méthode spectrophotométrique, à 100 µg/kg.

### *Zusammenfassung*

Die Bestimmung von Nitrit mittels Jonenchromatographie mit elektrochemischer Detektion wird beschrieben. Diese Methode erlaubt eine Bestimmungsgrenze von 1 µg/l; ihre Anwendung auf Fleischprodukte erniedrigt die bisherige Grenze von 5 mg/kg (spectrophotometrische Methode) auf 100 µg/kg.

### *Summary*

The determination of nitrite by ion chromatography, coupled with an electrochemical detector, which permits sensitivity of 1 µg/l to be obtained is described. Its application to meat products enabled the sensitivity attainable with a standard spectrophotometric method (5 mg/kg) to be significantly improved (100 µg/kg).

### *Bibliographie*

1. *Kordorouba, V., Pelletier, M., Balikungeri, A. et Haerdi, W.*: Chromatographie ionique avec détecteur conductométrique et électrochimique couplés: application au dosage de nitrite, nitrate, chlorure et sulfate. *Chimia* **38**, 253–255 (1984).
2. *Tremp, E.*: Die Belastung der schweizerischen Bevölkerung mit Nitraten in der Nahrung. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **71**, 182–194 (1980).
3. *Collet, P.*: Determination of nitrite and nitrate in foods. *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.* **79**, 370–375 (1983).
4. *Usher, C. D. and Telling, G. M.*: Analysis of nitrate and nitrite in foodstuffs: a critical review. *J. Sci. Food Agric.* **26**, 1793–1805 (1975).
5. *Kamiura, T. and Tanaka, M.*: Determination of nitrate in suspended particulate matter by high performance liquid chromatography with U. V. detection. *Anal. Chim. Acta* **110**, 117–122 (1979).

6. *Kleijn, J. P. and Hoven, K.*: Determination of nitrite and nitrate in meat products by high performance liquid chromatography. *Analyst* **109**, 527–528 (1984).
7. *Jackson, P. E., Haddad, P. R. and Dilli, S.*: Determination of nitrite and nitrate in cured meats using high performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* **295**, 471–478 (1984).
8. *Eggers, N. J. et Cattle, D. L.*: High performance liquid chromatographic method for the determination of nitrite and nitrate in cured meat. *J. Chromatogr.* **354**, 490–494 (1986).
9. *Paul, J. L. and Carlson, R. M.*: Nitrate determination in plant extracts by nitrate electrode. *J. Agric. Food Chem.* **16**, 766–768 (1986).
10. *Quinche, J. P. et Dvorak, V.*: Le dosage des nitrates dans les légumes, les plantes condimentaires et les terres par ionométrie et par chromatographie gaz-liquide. *Revue suisse vitic. arboric. hortic.* **12**, 7–20 (1980).
11. ALPHA, *Standard Methodes*, thirteenth edition (1974).

Valli Kordorouba  
Dr M. Pelletier  
Département de chimie minérale,  
analytique et appliquée de l'Université de Genève  
Sciences II  
30, quai Ernest Ansermet  
CH-1211 Genève 4