

OBJET DE L'ETUDE :

Azote DUMAS : l'impact des fortes prises d'essai sur le coût d'analyse et sur l'environnement



Par le Dr. Werner Küppers, Königswinter, Allemagne



Special reprint 2015

“Mühle + Mischfutter” (Broyeurs + aliments composés)

152. Année · revue 10 · 21 mai 2015 · Pages 302-305

La question de la rapidité et de l'efficacité en termes de coûts semble plus que jamais d'actualité à la lumière de la question de la préservation des ressources. L'analyseur d'azote « DUMATHERM® » de C. Gerhardt GmbH & Co. KG, Königswinter, qui fonctionne selon la méthode de Dumas, montre que ces deux exigences ne sont plus obligatoirement en contradiction. Des catalyseurs de combustion sans composants chromés, des absorbants non toxiques pour l'eau et le CO₂ ainsi que des solutions brevetées, sans produits chimiques, pour séparer le dioxyde de carbone des flux de gaz de l'analyse démontrent cela de façon impressionnante. Si en outre, des prises d'essai réduites peuvent remplacer les échantillons en grammes grâce à une technologie d'analyse intelligente, l'analyse par combustion apparaît sous un nouveau jour, dans la mesure où elle est devenue une véritable alternative aux méthodes secondaires et à la méthode de référence Kjeldahl.

Cet article tente d'explorer si les fortes prises d'essai (grammes) sont toujours appropriées ou si une technologie de détection intelligente alliée à une conception efficace du dispositif

ne permet pas de s'en passer. Des matrices d'échantillons de farine et de soja ont été prises en exemples.

1. Principe général des appareils de combustion

Pour la détermination de l'azote / de protéines, des échantillons sont transformés en leurs oxydes par combustion à des températures élevées et en présence de catalyseurs. L'oxyde nitrique en résultant (NO₂) est réduit en azote élémentaire grâce à du cuivre. Les sous-produits, l'eau et le dioxyde de carbone, sont séparés complètement avant que l'azote seul soit analysé par un détecteur de conductivité thermique (voir équation). À partir de la teneur en azote, la teneur en protéines est déterminée par calcul grâce au facteur de protéine connu dans la littérature : teneur en protéines = teneur en azote x facteur de protéine.



Les analyseurs fonctionnant selon ce principe respectent les normes et dispositions nationales et internationales concernant les analyses et

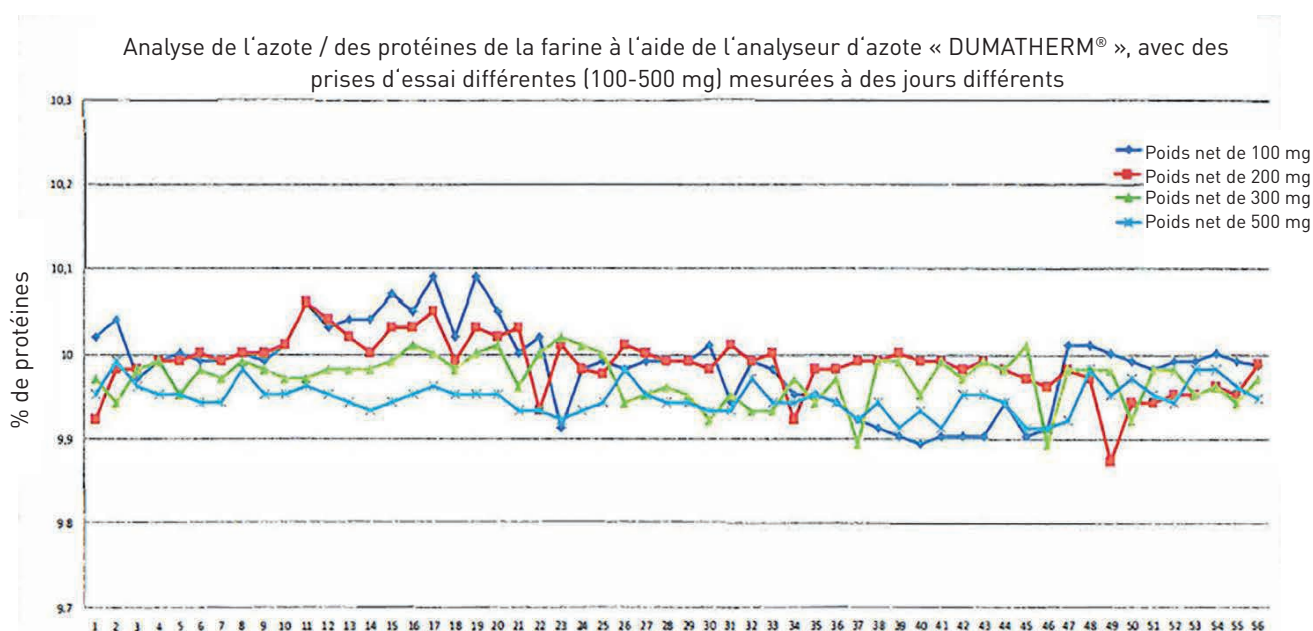


Fig. 1 : Teneur en protéines de farine (type 405), mesurées sur 56 jours différents avec le « DUMATHERM® ». Les indications comprennent le jour et la teneur en protéines. Le facteur de protéines est 6,25.

se conforment aux qualités d'analyse qui y sont stipulées. Il est possible d'utiliser les analyseurs Dumas dans de nombreux domaines de la production et de la transformation de la farine : dans la méthode de référence pour les paramètres azote / protéines, bien sûr, mais aussi dans le contrôle de production avec la méthode de référence Dumas. La rapidité de la méthode de Dumas, qui soit trois à quatre minutes par analyse, présente alors un grand avantage.

La préparation des échantillons joue un rôle crucial pour les dispositifs Dumas, comme dans tous les systèmes d'analyse. Ainsi, une prise d'essai d'au moins 100 mg est requise dans de nombreuses normes allemandes DIN, par exemple dans la norme DIN EN ISO 166 341. La mesure du poids doit de plus être effectuée sur une balance analytique avec une précision de lecture de 0,0001 g.

Les tests suivants montreront que des échantillons conventionnels de céréales avec des poids modérés peuvent être mesurés facilement avec

une excellente répétabilité. Ainsi, les exigences de fortes prises d'essai (grammes) peuvent être définitivement abandonnées sans hésitation, afin de se concentrer sur un débit élevé, une grande rapidité et la préservation des ressources.

2. Répétabilité dans la teneur en protéines de la farine

Si, en routine, on mesure sur une longue période (56 jours de mesure en un total de onze semaines avec plus de 200 mesures) un même échantillon de farine (farine type 405, sans aucune autre préparation de l'échantillon) avec différents poids (100, 200, 300 et 500 mg), on obtient les résultats représentés sur la Fig. 1 comme valeurs moyennes des quatre déterminations correspondantes

La Fig. 1 permet de tirer les conclusions suivantes :

- Les fluctuations des valeurs mesurées sont plus élevées pour les faibles poids (100,

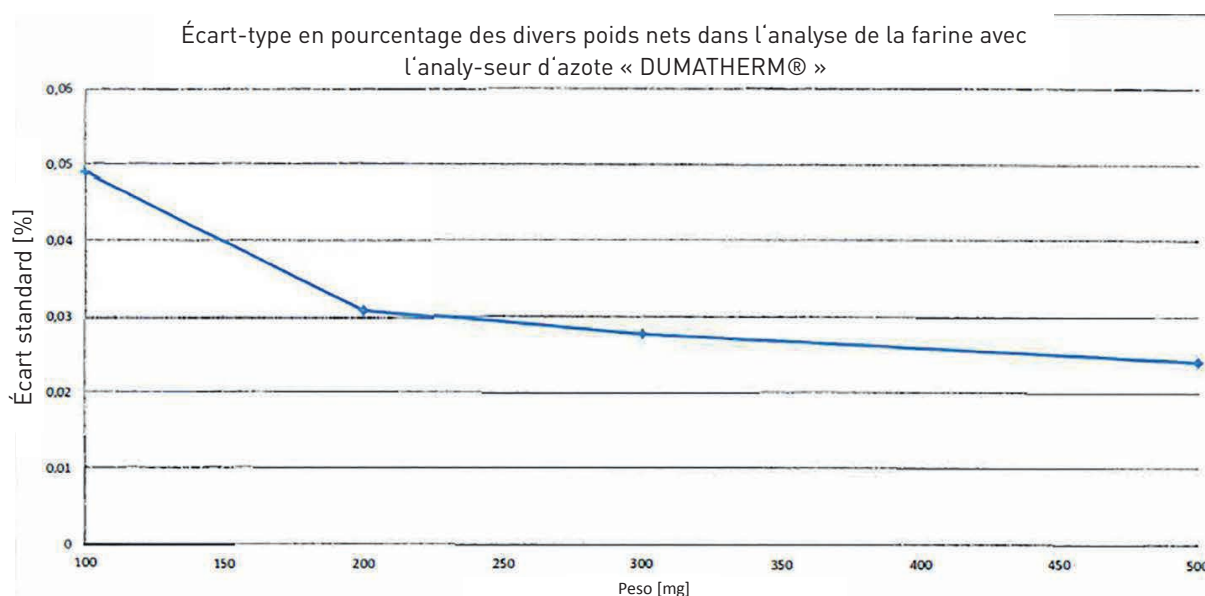


Fig. 2. : Comparaison des écarts-types relatifs à différents poids nets, déterminés à partir de six répétitions successives

200 mg) que pour les grands (300, 500 mg), comme on peut s'y attendre.

- La moyenne de toutes les mesures pour les différents poids est presque identique, il n'y a donc pas d'effet de matrice détectable.

Si l'on prend en compte l'écart-type en pourcentage par rapport au poids initial, on met en évidence la grande précision de mesure de ce type d'instrument. (Fig. 2).

Bilan : À partir de 200 mg de poids net et plus, l'écart-type relatif change de manière négligeable et un bon écart-type, uniforme et reproductible, est garanti. Par conséquent, on peut abandonner les prises d'essai plus importantes - ainsi que pour des questions des coûts. Les interactions avec l'air du laboratoire et la matrice de l'échantillon doivent également être prises en compte en cas de récipients de pesée ouverts.

Visuellement, le volume d'une prise d'essai de 500 mg apparaît sur l'image suivante (fig. 3). Une pièce de 1 centime d'euro est présentée en comparaison.



Fig. 3. : 200 mg de farine comparés à 500 mg de farine et à une pièce de 1 centime

Les dispositifs de combustion fonctionnent généralement avec des pièges à cendres (Fig. 4) permettant de séparer la cendre inévitablement produite lors de la combustion. Ce sont des frittés céramiques perméables aux gaz, qui sont disposés dans le réacteur de combustion, juste sous le passeur d'échantillons.

Afin d'éviter ici encore de forts coûts en raison de la taille de la prise d'essai et de la forte teneur en cendres, limiter la prise d'essai présente un avantage certain. De plus, ceci permet de travailler en capsule fermée et non plus en navette de pesée ouverte et éviter ainsi la dispersion des échantillons pulvérulents. L'énergie libérée lors de la

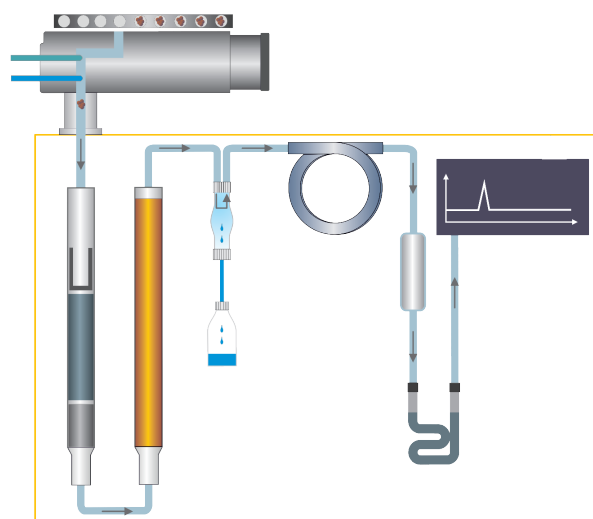


Fig. 4. : Principe d'analyse d'un appareil de combustion selon Dumas avec passeur d'échantillons, réacteur de combustion à piège à cendres et réacteur de réduction rempli de cuivre et de systèmes de séparation de l'eau et du dioxyde de carbone. Ensuite, détecteur de conductivité thermique et ordinateur externe pour l'évaluation des données

combustion du film peut encore être utilisée pour la réduction de la température de combustion. Ainsi les analyseurs les plus évolués peuvent-ils être utilisés à 950 ° C au lieu de 1000 ° C et plus.

3. Observations individuelles

Pour une plus grande précision, les résultats des différentes mesures doivent être examinées plus en détail. Si la farine est mesurée en série pour une détermination multiple sur un jour avec prises d'essai identiques, on obtient un excellent écart-type de 0,01% en valeur absolue (Fig. 5).

Dumatherm Nitrogen / Protein Analyser

Serial Number : 159
Software Version: DUMATHERM MANAGER V4.11

Submitter :
Operator : Serviceman

Date	Time	Sample name	Weight [mg]	Protein factor	Nitrogen Peak Area [mV*s]	N Weight [mg]	Nitrogen [%]	Protein [%]
04.09.2013	13:19:20	Mehl	200,781	5,70	1,333E+04	3,517	1,752	9,98
04.09.2013	13:23:42	Mehl	200,160	5,70	1,328E+04	3,505	1,751	9,98
04.09.2013	13:28:04	Mehl	200,539	5,70	1,332E+04	3,516	1,753	9,99
04.09.2013	13:32:21	Mehl	199,964	5,70	1,329E+04	3,507	1,754	10,00
04.09.2013	13:36:39	Mehl	200,368	5,70	1,332E+04	3,516	1,755	10,00
04.09.2013	13:40:59	Mehl	200,342	5,70	1,331E+04	3,512	1,753	9,99
04.09.2013	13:45:19	Mehl	200,599	5,70	1,333E+04	3,518	1,754	10,00

Average	1,753	9,99
Standard Deviation	0,001	0,01
RSD [%]	0,070	0,09

Calibration number for N 3385 August 2013 (L-Q-Q) EDTA
and standard name :

Method : B 1,2

Series Name : Aug 13

Temperatures:
Combustion Reactor 979 °C
Reduction Reactor 650 °C
Degassing Oven 299 °C

Flow Rates:
He I 193,0 sccm
He II 199,0 sccm
O₂ 300,0 sccm

Times:
Sample Delay 7 s
Sample Stop 11 s
Run Time Auto

Fig. 5. : Résultats de mesure avec 200 mg de farine de blé, type 405

3.1 Pesée de 200 mg de farine de blé, type 405
Dans la détermination multiple, l'écart-type est inférieur à 0,01 % (fig. 5). Les prises d'essai de 200 mg sont apparemment suffisantes pour obtenir des résultats précis et surtout représentatives avec de la farine de type 405.

3.2 Divers poids nets : Exemple du soja
Pour les aliments présentant une grande hétérogénéité, le problème est que la répétabilité à travers l'échantillon est souvent mauvaise pour

Poids net, mg	Valeur de protéines, %	Écart-type, %
200	45,91	0,65
300	46,56	0,32
400	46,44	0,25

Tableau 1 : moyennes de la détermination des protéines dans l'exemple du soja (directement à partir de la production), en variant la prise d'essai. Moyenne à partir de huit mesures.

les faibles prises d'essai. Pour résoudre le problème, on peut augmenter celle-ci ou – mieux – moudre l'échantillon plus finement.

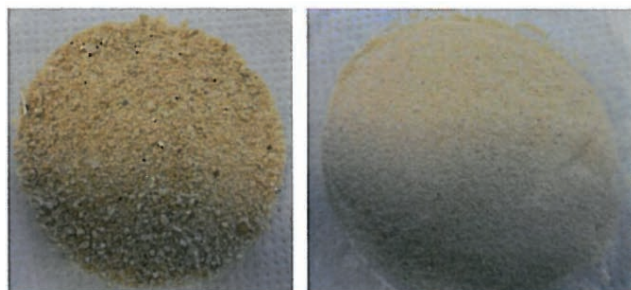
Résultats selon la stratégie 1 :
augmenter la prise d'essai

Alors que les valeurs moyennes restent pratiquement inchangées, les écarts-types diminuent comme prévu pour des prises d'essai plus importantes. L'hétérogénéité de l'échantillon apparaît clairement dans les valeurs.

Résultats selon la stratégie 2 :
Échantillon plus fin

La fig. 6 montre le résultat de la mouture à une granulométrie de 0,5 mm (droite). L'amélioration est directement reconnaissable à l'œil nu.

En conséquence, l'écart-type devrait être meilleur avec un broyage plus fin. Le tableau 2 affiche les résultats.



Échantillon de soja
provenant directe-
ment de la production

Échantillons de soja, moulus
à 0,5 mm avec le moulin de
laboratoire « Pulverisette 14 »

Fig. 6. : Échantillons de soja préparés différemment

Donc, comme prévu, une mouture plus fine réduit l'écart-type relatif de façon spectaculaire. Les moyennes, cependant, sont pratiquement les mêmes en raison des déterminations multiples effectuées. Le temps nécessaire et le coût de la détermination multiple par rapport au broyage plus fin doivent donc être considérés.

Une détermination de Kjeldahl effectuée à titre de comparaison avec des poids d'échantillonnage élevés de l'ordre du gramme présente une valeur moyenne de 46,42% de protéines. La comparaison des méthodes montre donc des valeurs identiques, sans qu'on ait à mener une discussion à propos des résultats différents.

Degré de mouture	Valeur de protéines, %	Écart-type, %
Mouture de production, poids net de 200 mg	45,91	0,65
Broyage 0,5 mm, poids de l'échantillon 200 mg	46,45	0,14

Tableau 2 : Comparaison de différentes moutures : Mouture de production et mouture de 0,5 mm. Moyenne à partir de huit mesures.

Par conséquent, il existe toujours différents moyens d'optimiser les résultats de mesure pour les produits non homogènes. Pour éviter des discussions approfondies sur les statistiques dans les résultats d'analyse, la mouture plus fine offre la solution la plus pragmatique et la plus rapide.

4. Bilan

Le « DUMATHERM® » est un analyseur très efficace, précis et rapide pour la détermination des protéines, et représente une réelle alternative aux méthodes classiques (par exemple Kjeldahl) pour la plupart des échantillons. Dans le procédé de combustion selon Dumas, le matériau de l'échantillon est brûlé à haute température et les gaz résultant de la combustion sont analysés.

Grâce à sa conception intelligente, le « DUMATHERM® » présente très peu de pièces d'usure, ce qui réduit les coûts d'entretien à un minimum. La commande et la surveillance du dispositif s'effectuent entièrement via un PC en utilisant le logiciel de commande « DUMATHERM® Manager » et le résultat est disponible après environ trois minutes selon la méthode de référence.

5. Littérature

Céréales, légumineuses, produits de mouture de céréales, oléagineux, résidus oléagineux et aliments - Détermination de la teneur en azote total par combustion selon Dumas et calcul de la teneur en protéines brutes. - ISO/DIS 16634:2006 ; version allemande PrEN 16634:2006 ; DIN EN ISO 16634 - Ébauche

C. Gerhardt – Qualité et fiabilité

AUTOMATISER LES METHODES REFERENCES

Les systèmes d'analyse de laboratoire entièrement automatiques de C. Gerhardt sont des appareils extrêmement évolués. Ils automatisent les processus d'analyse récurrents conformément aux standards et normes nationaux et internationaux. Ils fournissent rapidement des résultats d'analyse précis et reproductibles, à moindre coût, tout en préservant les ressources.

Extrait de notre gamme de produits

+ HYDROLYSE ENTIÈREMENT AUTOMATIQUE

HYDROTHERM – Système d'hydrolyse acide automatique pour la détermination des matières grasses selon Weibull-Stoldt. En association avec SOXTHERM®, HYDROTHERM est une solution système idéale pour la détermination des matières grasses totales.

+ EXTRACTION DES MATIÈRES GRASSES ENTIÈREMENT AUTOMATIQUE

SOXTHERM® – Système d'extraction automatique rapide pour la détermination des matières grasses.

+ DÉTERMINATION DE L'AZOTE ENTIÈREMENT AUTOMATIQUE

DUMATHERM® – Détermination de l'azote/des protéines à partir d'échantillons solides et liquides selon la méthode de combustion de Dumas. Une alternative confortable et rapide à la méthode classique Kjeldahl pour presque toutes les matrices.

+ EXTRACTION DE CELLULOSE BRUTE TOTALEMENT AUTOMATIQUE

FIBRETherm® - déroulement totalement automatique des opérations d'hydrolyse et de filtration lors de la détermination de la cellulose brute et des résidus ADF et NDF.

Edition 11/2015 | Sous réserve de modifications techniques

