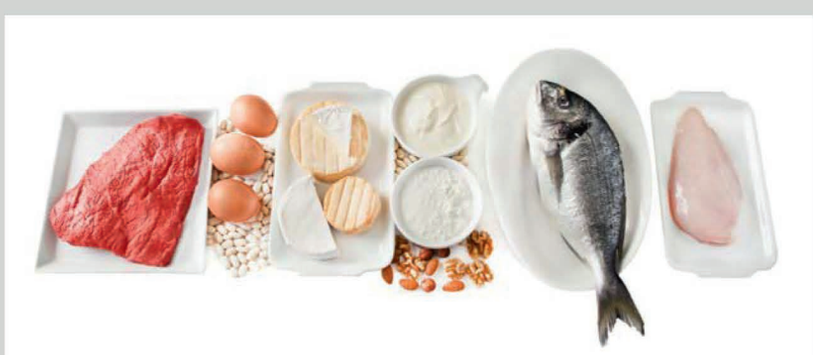
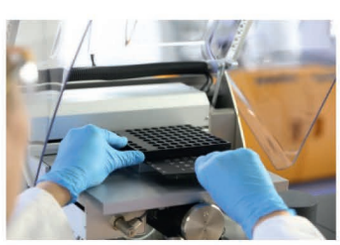
ESTUDIO SCIENTIFICO

Coste e impacto ambiental de pesos elevados de la muestra en el análisis de nitrógeno según el método Dumas





Dr. Werner Küppers, Königswinter, Alemania

Separata / Special reprint 2015

"Mühle + Mischfutter" (Molienda + piensos compuestos)

Año 152 · Número 10 · 21 de mayo de 2015 · Paginas 302-305

La cuestión relativa a la rapidez y a la eficiencia de costes es más que relevante para la preservación de los recursos. El analizador de nitrógeno "DUMATHERM®" de C. Gerhardt GmbH & Co. KG, Königswinter, trabaja siguiendo el método Dumas y demuestra que los dos requisitos anteriores no tienen por qué suponer un obstáculo infranqueable. Los catalizadores de combustión sin componentes cromados, los compuestos absorbentes no tóxicos para agua y CO_2 así como las soluciones sin sustancias químicas para separar el dióxido de carbono del flujo de gas del análisis demuestran lo anterior. Puesto que son posibles pesos pequeños en lugar de pesos en gramos gracias a la técnica de análisis inteligente, el análisis de combustión cambia mucho ya que se crea una verdadera alternativa a los métodos secundarios e incluso al método de referencia Kjeldahl.

Este artículo intenta indagar si los pesos en gramos están acorde con los tiempos o si ya no son necesarios debido a la técnica de detección inteligente acompañada de una construcción eficiente de los aparatos. Como ejemplos se han examinado matrices de muestras de harina y soja.

1. Principio general de aparatos de combustión

Para la determinación de nitrógeno y de proteínas las muestras se convierten en óxidos mediante la combustión a altas temperaturas y la presencia de catalizadores. El óxido de nitrógeno resultante (NO_2) se transforma en nitrógeno elemental por medio de cobre. Los subproductos agua y dióxido de carbono se separan completamente antes de que el nitrógeno remanente se analice con un detector de conductividad térmica (véase la ecuación). A partir del contenido de nitrógeno se calcula el contenido de proteínas a través del factor de proteína, siendo el contenido de proteínas = contenido de nitrógeno x factor de proteína.

$$(CxHyN_2)(s/l) + O_2\ (g) \rightarrow x\ CO_2\ (g) + y\ H_2O\ (g) + z\ NO_2\ (g)$$

Siguiendo este principio, los analizadores funcionan conforme a las normas y directivas de análisis nacionales e internacionales y cumplen la calidad analítica que estas exigen. Las posibilidades de uso de los aparatos Dumas abarcan muchas áreas de producción y procesamiento de

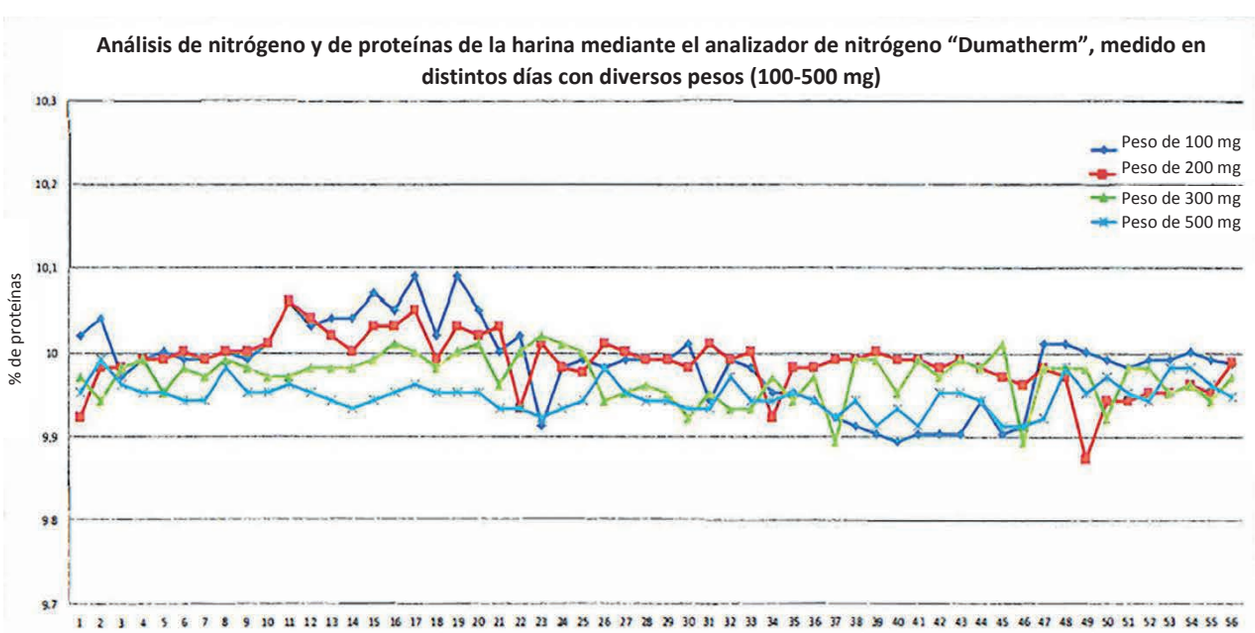


Fig. 1.: Proteínas de la harina (tipo 405) medidas en 56 días diferentes con "DUMATHERM®". Aquí se indican el día y el contenido de proteínas; el factor de proteína es 6,25.

harina; se da por sentado su uso en la analítica de referencia para el parámetro nitrógeno/proteína, pero también en control directo de la producción con el método de referencia Dumas. La ventaja aquí es la rapidez del método Dumas: entre tres y cuatro minutos por cada análisis.

Al igual que en todos los sistemas de análisis, la preparación de la muestra juega un papel decisivo en los aparatos Dumas. En numerosas normas alemanas DIN (p. ej. en la DIN EN ISO 166341) se requiere un peso de al menos 100 mg. La medición del peso debería realizarse adicionalmente con una balanza analítica con una precisión de consulta de 0,0001 g.

Los siguientes experimentos pretenden demostrar que las muestras de cereales convencionales con pesos moderados pueden medirse sin problemas con una excelente repetibilidad. De esta forma puede darse carpetazo, sin objeción alguna, a las exigencias de pesos en gramos y hacerse hincapié en el alto rendimiento, la rapidez y la preservación de los recursos.

2. Repetibilidad en el contenido de proteínas con harina

Si se mide durante un largo periodo de tiempo (56 días de medición en un total de once semanas con más de 200 mediciones), diariamente y de forma rutinaria, la misma muestra de harina (harina de tipo 405, sin preparación de la muestra) en diversos pesos (100, 200, 300 y 500 mg), se obtienen los resultados representados en la fig. 1 como valores medios a partir de cada una de las cuatro determinaciones.

De la fig. 1 pueden sacarse las siguientes conclusiones:

- Según lo esperado, las oscilaciones en los valores de medición son mayores en los pesos pequeños (100, 200 mg) que en los grandes (300, 500 mg).
- El valor medio resultante de todas las mediciones en los distintos pesos es prácticamente el mismo; por lo tanto no se ha detectado ningún efecto matricial.

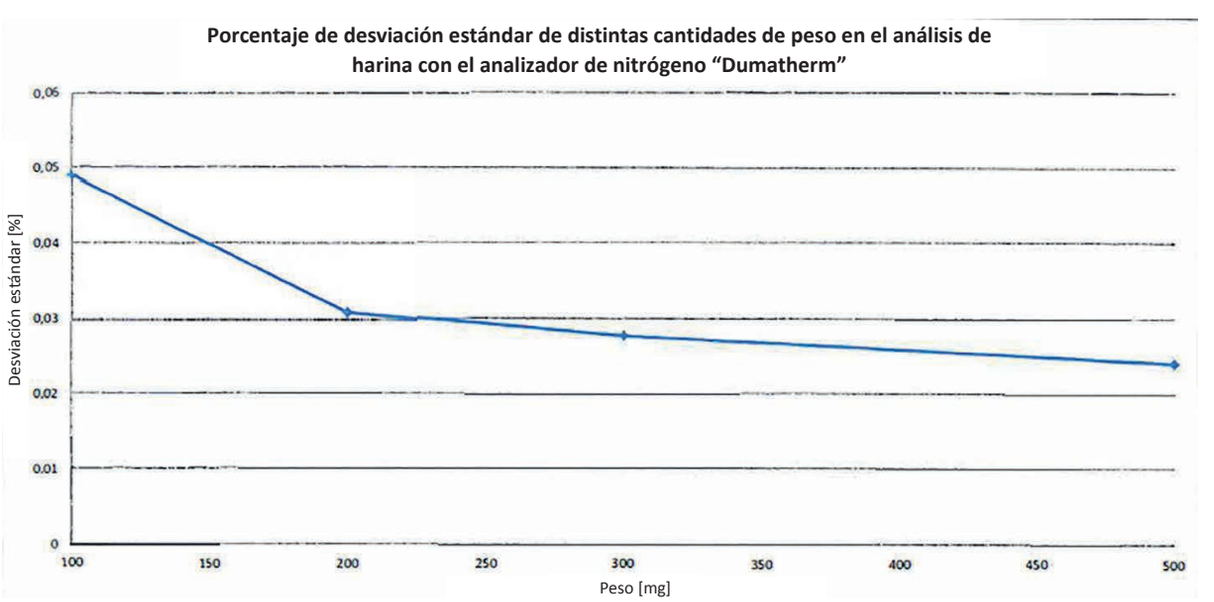


Fig. 2.: Comparación de las desviaciones estándar relativas con distintos pesos, determinadas a partir de las seis repeticiones sucesivas

Si se aplica el porcentaje de desviación estándar frente al peso, se obtiene una prueba importante para la precisión de los aparatos de análisis modernos (fig. 2).

Conclusión: A partir de 200 mg de peso, casi no se modifica la desviación estándar relativa y queda garantizada una buena desviación estándar reproducible y uniforme. De ahí que se pasen por alto los pesos mayores (y no solo desde el punto de vista de los costes). También deberían tenerse en cuenta las interacciones con el aire del laboratorio y la matriz de la muestra en recipientes de pesaje abiertos.

A simple vista, la cantidad de peso con 500 mg se muestra en la siguiente imagen (fig. 3). Como referencia para la comparación de tamaño se representa la imagen de una moneda de 1 céntimo.

Los aparatos de combustión suelen trabajar con compartimentos para ceniza (fig. 4) para separar la ceniza resultante durante la combustión. Estos son fritas de cerámica permeables a los gases que están montadas en el reactor de combustión, justo por debajo del automuestreador.

Fig. 3.: 200 mg de harina en comparación con 500 mg de harina y una moneda de 1 céntimo

Para evitar de nuevo en este punto los costes elevados debido a los pesos elevados y al alto contenido de ceniza, se prefieren los pesos más bajos posibles. La matriz de muestra arremolinada supone aquí una desventaja durante la combustión en el recipiente de pesaje abierto. Todo esto queda excluido con la lámina cerrada, especialmente la energía liberada durante la combustión de la lámina que aún puede utilizarse para reducir la temperatura de combustión. Así, los aparatos de combustión modernos pueden funcionar a 950 °C en vez de a 1 000 °C e incluso a mayor temperatura.

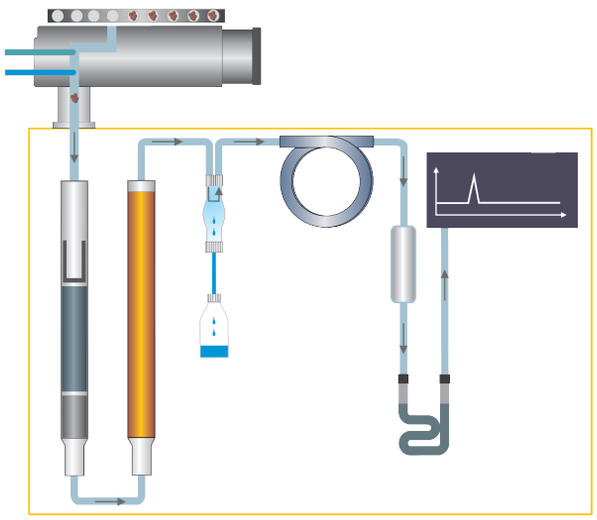


Fig. 4.: Principio de análisis de un aparato de combustión según el método Dumas con automuestreador, reactor de combustión con compartimento para cenizas así como reactor de reducción relleno de cobre y sistemas para separar el agua y el dióxido de carbono. Por último, detector de conductividad térmica y PC externo para evaluar los resultados.

3. Exámenes individuales

Para una mayor precisión, los resultados de las distintas mediciones deben examinarse de nuevo. Si se mide en serie la harina como determinación múltiple en un día y con peso constante, se obtiene una desviación estándar excelente del 0,01 % absoluto (fig. 5).

3.1 Peso de 200 mg de harina de trigo de tipo 405

En la determinación múltiple, la desviación estándar es inferior al 0,01 % (fig. 5). Los pesos de 200 mg son claramente suficientes para obtener resultados precisos y, sobre todo, representativos con harina de tipo 405.

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 Weidht [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 and standard name : for N 3385 August 2013 (L-Q-Q) EDTA
Method : B 1,2
Series Name : Aug 13

Temperatures:		Flow Rates:		Times:	
Combustion Reactor	979 °C	He I	193,0 sccm	Sample Delay	7 s
Reduction Reactor	650 °C	He II	199,0 sccm	Sample Stop	11 s
Degassing Oven	299 °C	O_2	300,0 sccm	Run Time	Auto

Fig. 5.: Resultados de medición con 200 mg de harina de trigo de tipo 405

3.2 Pesos diversos: Ejemplo con soja

En el caso de piensos con gran heterogeneidad existe el problema de que, con pesos pequeños, la repetibilidad es mala a través de la muestra. Para solucionar el problema puede aumentarse el peso o (incluso mejor) triturar la muestra más fina.

Resultados siguiendo la estrategia 1: Aumentar el peso

Peso, mg	Proteínas, %	Desviación estándar, %
200	45,91	0,65
300	46,56	0,32
400	46,44	0,25

Tabla 1: Valor medio en la determinación de proteínas en el ejemplo con soja (directamente tomado de la producción) con pesos diferentes. Valor medio a partir de ocho mediciones.

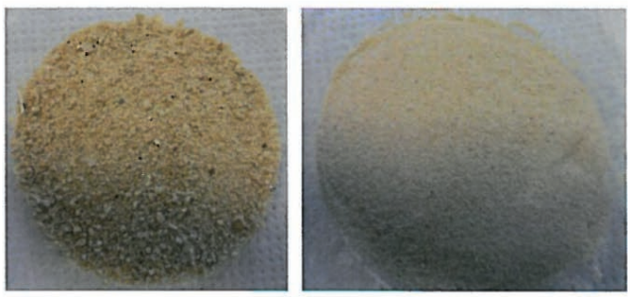
Mientras que los valores medios quedan casi inalterados, con pesos mayores disminuyen las desviaciones estándar según lo esperado. En los valores se detecta claramente la heterogeneidad de la muestra.

Resultados siguiendo la estrategia 2: Triturar la muestra más fina

La fig. 6 muestra el resultado de la trituración con un tamaño de tamiz de 0,5 mm (a la derecha). La mejora se detecta a primera vista.

Como consecuencia, mejoraría la desviación estándar gracias al grado de molienda más fino.

La tabla 2 muestra los resultados.



Muestra de soja tomada directamente de la producción

Muestras de soja, trituradas a un tamaño de tamiz de 0,5 mm con el molino de laboratorio "Pulverisette 14"

Fig. 6.: Muestras de soja preparadas de distinta forma

Grado de molienda	Proteínas, %	Desviación estándar, %
Trituración de la producción, peso de 200 mg	45,91	0,65
Grado de molienda 0,5 mm, peso de 200 mg	46,45	0,14

Tabla 2: Comparación de distintas trituraciones: Trituración de la producción y trituración de 0,5 mm. Valor medio a partir de ocho mediciones.

Una trituración más fina reduce drásticamente, conforme a lo esperado, la desviación estándar relativa. Los valores medios son prácticamente los mismos debido a las determinaciones múltiples efectuadas. Por lo tanto, hay que contrastar el tiempo empleado y los costes de la determinación múltiple frente a la trituración más fina.

Una determinación según el método Kjeldahl efectuada como comparación con pesos en el área de gramos dio como resultado un valor medio del 46,42 % de proteína. La comparación de métodos muestra valores idénticos, eliminando la necesidad de discutir sobre los resultados divergentes.

Por ello siempre hay distintas posibilidades para optimizar los resultados de medición en el caso de productos heterogéneos. Para evitar discusiones serias sobre la estadística en los resultados de los análisis se ofrece la trituración más fina como la solución más pragmática y rápida.

4. Conclusión

"DUMATHERM®" es un analizador altamente eficiente, preciso y rápido para la determinación de proteínas que representa una alternativa real para la mayoría de matrices de muestras frente a los procedimientos clásicos (p. ej. Kjeldahl). En el método de combustión según Dumas, el material de la muestra se quema a altas temperaturas y se analizan los gases de combustión resultantes. Debido a su construcción inteligente, "DUMATHERM®" dispone de muy pocas piezas de desgaste y así se reduce al mínimo la necesidad de mantenimiento. El manejo y la supervisión del aparato se realiza completamente mediante un PC con el software de control "Dumatherm Manager"; el resultado se obtiene pasados unos tres minutos tras la realización del método de referencia.

5. Bibliografía

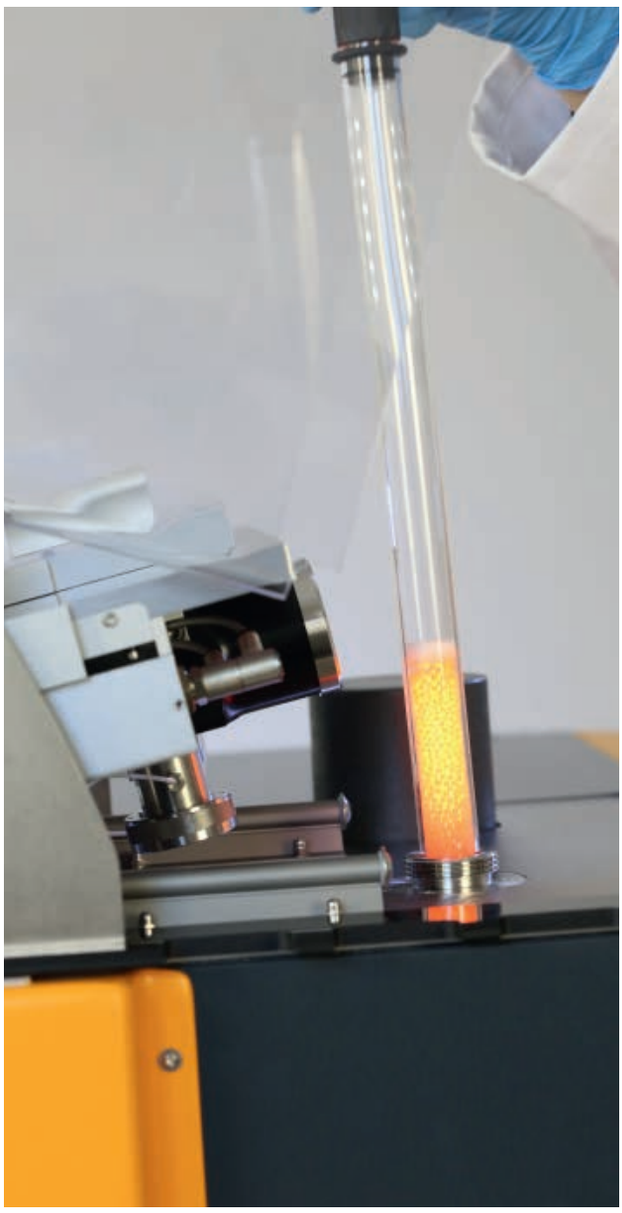
Cereales, legumbres, harinas de cereales, semillas oleaginosas y alimentos para animales. Determinación del contenido en nitrógeno total por combustión de acuerdo con el principio de Dumas y cálculo del contenido de proteína bruta. - ISO/DIS 16634:2006; versión en alemán PrEN 16634:2006; DIN EN ISO 16634 - Borrador

Entregado por:

C. Gerhardt – Qualität made in Germany

AUTOMATIZACIÓN DE ANÁLISIS NORMALIZADOS

Los sistemas de análisis para laboratorio completamente automáticos de C. Gerhardt son equipos especiales altamente desarrollados. Permiten automatizar procesos recurrentes de análisis conforme a los estándares y normas nacionales e internacionales, proporcionando continuamente resultados precisos y reproducibles de forma rápida y económica con un reducido consumo de recursos y un alto rendimiento.



Estos son algunos de nuestros productos

HIDRÓLISIS COMPLETAMENTE AUTOMÁTICA

HYDROTHERM – Sistema automático de hidrólisis de ácidos para la determinación de grasa según el método Weibull-Stoldt. En combinación con SOXTHERM® es una solución de sistema ideal para la determinación de la grasa total.

EXTRACCIÓN DE GRASA COMPLETAMENTE AUTOMÁTICA

SOXTHERM® – sistema de extracción rápida automático para la determinación de grasa.

ANÁLISIS DE NITRÓGENO COMPLETAMENTE AUTOMÁTICO

DUMATHERM® – Determinación de nitrógeno y proteínas en muestras sólidas y líquidas utilizando el método de combustión de Dumas. Una alternativa rápida y cómoda al clásico método de Kjeldahl para casi cualquier tipo de matriz.

EXTRACCIÓN COMPLETAMENTE AUTOMÁTICA DE FIBRA BRUTA

FIBRETHERM® - ejecución completamente automática de los procesos de ebullición y filtración en la determinación de fibra bruta, ADF y NDF.

Gerhardt
Analytical Systems

C. Gerhardt GmbH & Co. KG
Cäsariusstraße 97 · 53639 Königswinter · Alemania
Tel.: +49 (0) 2223 2999-0 · www.gerhardt.de