

Compendium C. Gerhardt

# ANALYSE DE L'AZOTE

## LA MÉTHODE DE JEAN DUMAS

### Développement historique

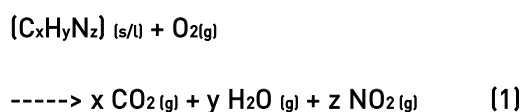
Outre la minéralisation acide, la méthode de combustion selon Dumas s'est établie depuis les années 80 du siècle dernier. La méthode Dumas est une alternative confortable et rapide à la méthode Kjeldahl classique pour presque tous les échantillons solides et liquides.

Dès 1848, Jean Dumas avait publié à Paris sa méthode de combustion (Fig. 1). Cette méthode est donc nettement plus ancienne que la minéralisation Kjeldahl. Dans la recherche de la composition des huiles naturelles, Dumas avait essayé de réaliser la combustion de ses échantillons, tout d'abord, afin d'analyser la teneur en carbone et en hydrogène. La combustion permet donc l'analyse de plusieurs paramètres, tandis que la minéralisation selon Kjeldahl ne convient que pour l'azote

L'objectif était alors d'obtenir un contrôle des conditions de réaction rigides grâce à des solutions concernant les appareils, c.-à-d.

- d'effectuer la combustion contrôlée des échantillons à des températures aussi élevées que possible
- d'utiliser un oxygène extrêmement pur pour la combustion
- de récupérer de manière sélective les produits résultant de la combustion
- de calculer la composition de l'échantillon initial en raison de la variation de poids des séparateurs d'eau.

Si, lors de la combustion, on suppose l'utilisation d'oxygène pur, on peut établir l'équation suivante pour la réaction de combustion d'échantillons organiques (équation 1) :



Le carbone et l'hydrogène des échantillons solides ou liquides ( $C_xH_yN_z$ ) sont entièrement transformés dans les produits correspondants, à savoir dioxyde de carbone  $CO_2$  et eau  $H_2O$ , l'azote est oxydé pour former du  $NO_2$ .



Fig. 1 : Jean Dumas, 1848

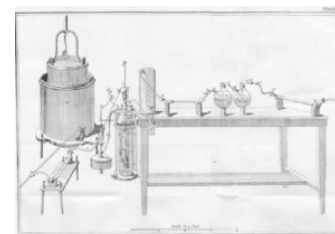


Fig. 2 : appareillage de combustion selon Lavoisier 1789



Fig. 3 : système d'analyse selon Dumas, DUMATHERM de C. Gerhardt 2021

## Première transposition dans un appareil

Un premier appareil de décomposition permettant d'effectuer une pyrolyse à haute température au fonctionnement contrôlé (décomposition sans addition d'oxygène) avec analyse ultérieure des gaz formés fut construit par Antoine Lavoisier en 1789. Ce faisant, il fut en mesure de résoudre quatre problèmes principaux :

- l'obtention d'une température suffisamment élevée pour la combustion complète
- la génération d'un oxygène extrêmement pur et d'une chaleur suffisante sans impuretés d'azote pour la combustion
- la récupération sélective de dioxyde de carbone et d'eau sans perturbation réciproque
- une balance suffisamment précise pour déterminer les différences de poids avant et après la combustion.

Lavoisier générait l'énergie / la température nécessaire par une lampe à décharge de gaz (Fig. 2, milieu). Il dirigeait l'énergie / la chaleur résultant dans l'appareil contenant l'échantillon et réussissait ainsi à décomposer ce dernier. Les gaz étaient recueillis dans des séparateurs d'eau (Fig. 2, droite). Une pesée différentielle avant et après la combustion permettait de tirer des conclusions quantitatives sur la composition de l'échantillon.[1]

Mais la haute pression lors de la formation des produits de combustion, à laquelle les verres des appareils ne résistaient pas toujours, restait problématique. À ce sujet, Justus Liebig fit en 1789, dans son laboratoire de Giessen, la découverte révolutionnaire que de l'oxygène pur peut également être généré *in situ* et utilisé directement pour la combustion des échantillons organiques. Son appareil était beaucoup plus facile et moins dangereux à manipuler que celui de Lavoisier. Liebig utilisait des sels métalliques riches en oxygène qui libéraient de l'oxygène gazeux lors de l'alimentation en énergie produite par la combustion de charbon (Figure 4, à gauche).

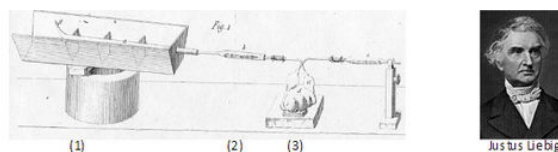


Fig. 4 : appareil de combustion selon Liebig avec production *in situ* d'oxygène pur dans le tube de combustion (1). Les gaz formés sont analysés avec des pièges absorbants pour l'eau (2) et le dioxyde de carbone (3).

Le séparateur pour le dioxyde de carbone (point 3 de la Fig. 4), qui se composait d'un corps de 5 ballons en verre, à moitié rempli d'une solution d'hydrate de potassium, était lui aussi révolutionnaire. Le dioxyde de carbone de l'échantillon pouvait ainsi se transformer en carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) et être donc totalement séparé du flux gazeux des produits de combustion. Une pesée différentielle des pièges absorbants (2) et (3) avant et après l'analyse aboutissait à des conclusions quantitatives sur la teneur en hydrogène et en carbone de l'échantillon brûlé. L'American Chemical Society reconnut l'importance de cette découverte de Liebig en adoptant jusqu'à aujourd'hui le condenseur de gaz à 5 sphères dans son logo (Fig. 5, droite).

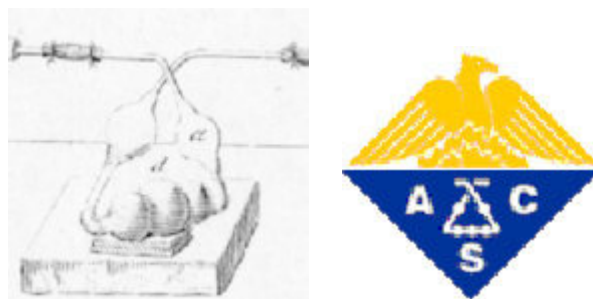


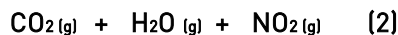
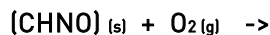
Fig. 5 : le séparateur de dioxyde de carbone à 5 ballons de Liebig et le logo de l'American Chemical Society (à droite) avec l'aigle et le condenseur.

## Appareils modernes de combustion

### Amenée des échantillons et combustion

Tandis que la minéralisation acide selon Kjeldahl détruit l'échantillon organique d'une manière assez rustique, la combustion propose une méthode plus élégante et plus rapide. L'échantillon est oxydé de manière contrôlée et les produits gazeux résultants sont soumis à une analyse ultérieure. Le but est la transformation complète de l'échantillon dans les principaux produits dioxyde de carbone, eau et dioxyde d'azote (équation 2) sans que

les sous-produits tels que le monoxyde de carbone CO et le monoxyde d'azote NO ne soient formés à partir d'une combustion incomplète.



Étant donné que l'air contient environ 70% d'azote, il faut d'abord veiller à ce que l'azote de l'air, perturbateur, soit complètement séparé de l'échantillon avant l'analyse. À cette fin, un échantillonneur puissant est nécessaire pour garantir l'étanchéité de l'échantillon par rapport à l'air ambiant de manière fiable et l'échantillon doit être suffisamment rincé avant combustion.

Des dispositifs de combustion modernes utilisent la technologie à l'hélium pour expulser l'azote de l'air et atteindre en même temps la plus grande précision possible dans l'analyse. En outre, l'échantillon doit être emballé de telle sorte que l'air ambiant ne fausse pas les valeurs de l'analyse.

L'échantillon solide ou liquide enveloppé dans une feuille d'étain est brûlé dans le réacteur de combustion dans le courant d'oxygène pur et les cendres formées sont recueillies dans le piège à cendres.

Grâce à deux catalyseurs, les produits gazeux de la combustion réagissent complètement pour former les oxydes désirés.

Les oxydes d'azote sont ensuite réduits en azote élémentaire, tandis que les deux autres produits, l'eau et le dioxyde de carbone, sont séparés en tant que sous-produits dans des séparateurs spéciaux. Dans le flux gazeux restant, composé d'hélium et d'azote, l'azote peut ensuite être mesuré avec un détecteur de conductivité thermique.

La commande moderne par ordinateur permet l'évaluation directe des données de l'analyse et une utilisation pratiquement exempte d'entretien des appareils.

## Réaction de combustion

Lors de la combustion, une alimentation suffisante en oxygène doit être assurée, mais en même temps, en termes économiques et écologiques, un excès d'oxygène doit être évité.

Dans les appareils modernes, on calcule l'alimentation optimale en oxygène en fonction de la composition de l'échantillon, à l'aide d'un facteur de combustion spécifique à l'échantillon (équation 3) :

**Poids de l'échantillon[mg] \* facteur de combustion a**

$$= \text{quantité d'oxygène [ml]} \quad (3)$$

Des aides supplémentaires à la combustion, telles que la feuille d'étain utilisée pour le conditionnement de l'échantillon et les catalyseurs de combustion, favorisent la combustion à haute température et déplacent l'équilibre réactionnel vers les produits souhaités, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et l'eau H<sub>2</sub>O. Le sous-produit indésirable monoxyde de carbone CO est inhibé de cette manière, ce qui évite les excès d'oxygène.

Un autre effet des catalyseurs à haute température est la réduction de l'énergie d'activation. De cette manière, la réaction est accélérée de façon spectaculaire et ne nécessite plus qu'un peu moins de 3 minutes.

## Réduction par copeaux de cuivre

La deuxième réaction chimique dans la détermination de l'azote est la réduction de l'oxyde d'azote NO<sub>2</sub> en azote élémentaire (équation 4). À cet effet, une surface métallique de cuivre a fini par s'imposer face au tungstène.



Alors que le tungstène est oxydé en oxyde de tungstène, avec un volume en expansion, et présente ainsi le risque de briser le verre alors que le réacteur de réduction est chaud, le cuivre ne présente pas ce problème et a également un rendement beaucoup plus élevé. Une fois que les oxydes d'azote ont été convertis en azote, il ne reste plus qu'à retirer les produits de combustion, le dioxyde de carbone et l'eau, du flux gazeux avant que la détection de l'azote puisse avoir lieu.



## Séparation de l'eau

L'eau doit être complètement retirée du flux gazeux afin d'éviter les interactions dans la détection de l'analyte azote. La séparation de l'eau des gaz d'analyse azote N<sub>2</sub> et hélium He, s'effectue par exemple, dans l'analyseur Dumas de C. Gerhardt (Fig. 4), par l'intermédiaire d'un système de membrane intelligent.

## Séparation du dioxyde de carbone

Des pièges particulièrement efficaces doivent être utilisés pour la séparation du dioxyde de carbone, parce que le dioxyde de carbone est détecté en plus de l'azote et conduit donc à des distorsions dans le résultat de l'analyse.

## Détection et évaluation

Des détecteurs de conductivité thermique sont utilisés pour la détection de l'azote. Ici, il est recommandé d'utiliser en particulier de l'hélium en tant que gaz porteur, car il a une conductivité thermique très réduite par rapport à l'azote à mesurer. Le tableau 1 indique la conductivité thermique des gaz couramment utilisés dans l'analyse élémentaire.

Plus la différence de conductivité thermique est grande, meilleure seront la capacité de détection et la précision de l'appareil. L'hélium comme gaz porteur et l'azote comme substance à analyser représentent la combinaison idéale. Un flux de gaz de référence dans le détecteur (comme cela est toujours nécessaire dans les détecteurs classiques à base d'un circuit en pont de Wheatstone) est donc inutile.

Désignation des gaz	$\lambda_{300\text{ K}}$ [W/m*K]
Hélium He	156,7
Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	16,8
Azote N <sub>2</sub>	26,0
Monoxyde de carbone CO	16,8

Tab. 1 : conductivités thermiques  $\lambda$  des gaz utilisés dans l'analyse élémentaire à 300 K.

## Bilan

L'analyse d'azote / de protéines selon Dumas est une alternative sérieuse à la méthode de minéralisation acide selon Kjeldahl, si l'échantillon répond à toutes les conditions nécessaires (homogénéité suffisante, manipulation simple, ...) qui sont nécessaires pour une analyse réussie avec un dispositif de combustion. Le procédé de combustion s'établit de plus en plus comme une deuxième méthode de référence en plus de la méthode Kjeldahl, notamment parce que les appareils modernes n'ont rien à envier à la méthode Kjeldahl en termes de précision et d'applicabilité universelle.

## C. GERHARDT GMBH & CO. KG

Cäsariusstraße 97  
53639 Königswinter  
GERMANY

+49 2223 2999 - 0  
info@gerhardt.de  
[www.gerhardt.de](http://www.gerhardt.de)

