

Compendio C. Gerhardt

ANÁLISIS DE NITRÓGENO

EL MÉTODO DE JEAN DUMAS

Evolución histórica

El método de combustión según Dumas se lleva usando junto a la digestión ácida desde los años 80 del siglo pasado. El método Dumas es una alternativa rápida y cómoda al método clásico según Kjeldahl para casi todas las muestras sólidas y líquidas.

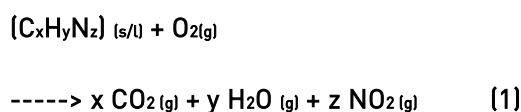
En 1848 Jean Dumas (fig. 1) publicó en París su método de combustión. Por lo tanto, este método es claramente anterior a la digestión Kjeldahl. Al investigar la composición de aceites naturales, Dumas intentó primero quemar sus muestras para después analizar el carbono y el hidrógeno allí contenidos.

La combustión permite analizar varios parámetros mientras que la digestión Kjeldahl solo es apropiada para el nitrógeno.

Por entonces, el objetivo era alcanzar un control sobre las condiciones de reacción rígidas mediante aparellaje, es decir,

- quemar las muestras de forma controlada a las temperaturas más elevadas posibles,
- utilizar oxígeno de alta pureza para la combustión,
- capturar de forma selectiva los productos de combustión resultantes y,
- debido a la modificación del peso de los dispositivos de absorción de condensación, calcular de forma retroactiva la composición de la muestra inicial.

Partiendo de la combustión de oxígeno puro, para la reacción de combustión de muestras orgánicas puede tomarse como base la siguiente ecuación de reacción (ecuación 1):



El carbono y el hidrógeno de la muestra sólida o líquida $[C_xH_yN_z]$ se transforman completamente en los productos correspondientes dióxido de carbono CO_2 y agua H_2O ; el nitrógeno se oxida primero a NO_2 .



Fig. 1: Jean Dumas, 1848

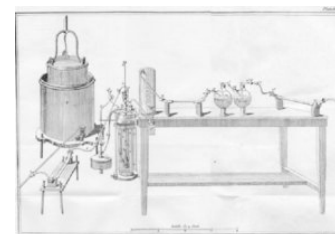


Fig. 2: Aparato de combustión según Lavoisier de 1789



Fig. 3: Sistema de análisis según el método Dumas DUMATHERM de C. Gerhardt 2021

Primera transformación con aparellaje

Antoine Lavoisier construyó en el año 1789 el primer instrumento para descomposición destinado a efectuar una pirólisis controlada a altas temperaturas (descomposición sin adición de oxígeno) con el análisis posterior de los gases resultantes. Con él pudo resolver cuatro problemas clave:

- La obtención de altas temperaturas suficientes para la combustión completa
- La generación de oxígeno de alta pureza o de suficiente calor para la combustión sin contaminación por nitrógeno
- La captura selectiva de dióxido de carbono y agua sin que interfieran entre sí
- Una balanza lo bastante precisa para determinar las diferencias de peso antes y después de la combustión

Lavoisier obtuvo la energía/temperatura necesaria mediante una lámpara de descarga gaseosa (fig. 2, centro). A continuación condujo la energía y el calor resultantes al instrumento con la muestra y la descompuso con éxito. Los gases resultantes se capturaron mediante dispositivos de absorción de condensación (fig. 2, derecha). Una pesada por diferencia antes y después de la combustión permitía obtener conclusiones sobre la composición de la muestra. [1]

El principal problema residía en la alta presión generada durante la formación de los productos de combustión, ya que los instrumentos de vidrio de ese tipo no siempre podían resistirla. Ese mismo año, Justus Liebig hizo en su laboratorio de la ciudad alemana de Gießen un descubrimiento revolucionario: el oxígeno puro también se genera *in situ* y puede utilizarse directamente para la combustión de muestras orgánicas. El manejo de su aparellaje era además mucho más fácil y menos peligroso que el de Lavoisier. Liebig utilizó sales metálicas ricas en oxígeno que liberan oxígeno con la alimentación de energía mediante la combustión de carbón (figura 4, izquierda).

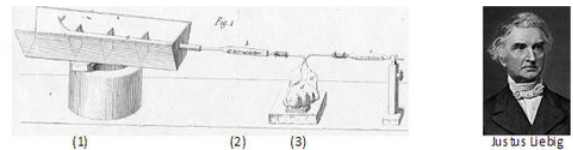


Fig. 4: Aparato de combustión según Liebig con generación *in situ* de oxígeno puro en el tubo de combustión (1). Los gases emitidos pueden analizarse con trampas de enfriamiento para agua (2) y dióxido de carbono (3).

También supuso una revolución el dispositivo de absorción de condensación para dióxido de carbono (punto 3 en fig. 3), compuesto de un cuerpo de vidrio de 5 esferas relleno hasta la mitad de potasa cáustica. El dióxido de carbono de la muestra podía reaccionar al carbonato potásico (K_2CO_3) y separarse completamente de la corriente de gas de los productos de combustión. Una pesada por diferencia de las trampas de enfriamiento (2) y (3) antes y después del análisis ofreció conclusiones cuantitativas sobre el contenido de hidrógeno y de carbono de la muestra quemada. La American Chemical Society reconoció la importancia de este descubrimiento adoptando el condensador de gas de 5 esferas de Liebig en su logotipo, vigente en la actualidad (fig. 5, derecha).

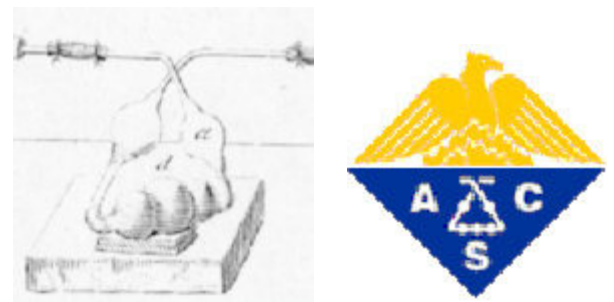


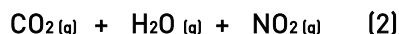
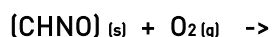
Fig. 5: Dispositivo de absorción de condensación de 5 esferas para dióxido de carbono de Liebig y logotipo de la American Chemical Society (derecha) con el águila y el condensador de gas.

Aparatos de combustión modernos

Introducción de muestras y combustión

Mientras que la digestión según el método Kjeldahl destruye la muestra orgánica de una forma más bien rústica, la combustión es un proceso algo más elegante y que tarda menos tiempo. La muestra se oxida de forma controlada y los productos gaseosos resultantes se someten a análisis. El

objetivo es convertir completamente la muestra en los productos principales dióxido de carbono, agua y dióxido de nitrógeno (ecuación 2), sin que se originen los subproductos monóxido de carbono CO y monóxido de nitrógeno NO debido a una combustión incompleta.



Puesto que el aire contiene más del 70 % de nitrógeno, primero debe garantizarse que el molesto nitrógeno atmosférico se separe completamente de la muestra antes del análisis. Para ello es necesario un automuestreador potente que hermetice de forma fiable la muestra frente al aire ambiente y, además, enjuagar bien la muestra antes de la combustión.

Los aparatos de combustión modernos utilizan la tecnología de helio para expulsar el nitrógeno atmosférico y alcanzar simultáneamente la mayor precisión posible en el análisis. Adicionalmente la muestra debe envasarse para que el aire ambiente no falsee los valores del análisis.

La muestra sólida o líquida envuelta en estaño se quema en el reactor de combustión en corriente de oxígeno puro y la ceniza resultante se recoge en el compartimento para cenizas.

Los productos de combustión gaseosos reaccionan completamente a los óxidos deseados con ayuda de dos catalizadores.

A continuación, los óxidos de nitrógeno resultantes se reducen a nitrógeno elemental mientras que los otros dos productos, agua y dióxido de carbono, se separan como subproductos en trampas especiales. En la corriente de gas remanente de helio y nitrógeno, el nitrógeno puede medirse con un detector de conductividad térmica.

El moderno control por ordenador permite la evaluación directa de datos de análisis y un uso de los aparatos que casi no requiere mantenimiento.

Reacción de combustión

En la combustión debe quedar garantizada la alimentación de suficiente oxígeno; al mismo tiempo debería evitarse un exceso de oxígeno,

tanto desde el punto de vista económico como ecológico.

En los aparatos modernos la alimentación óptima de oxígeno se calcula, dependiendo de la composición de las muestras, con ayuda de un factor de combustión específico para muestras (ecuación 3):

Peso [mg] * Factor de combustión a

= Cantidad de oxígeno [ml] (3)

Las ayudas adicionales para la combustión, como el estaño utilizado para envolver las muestras y los catalizadores de combustión, favorecen la combustión a altas temperaturas y desplazan el equilibrio de reacción en dirección a los productos deseados dióxido de carbono CO₂ y agua H₂O. De este modo se contrarresta el subproducto no deseado monóxido de carbono CO y se evitan excedentes de oxígeno.

Otro efecto de los catalizadores a alta temperatura es la reducción de la energía de activación. A causa de ello la reacción se acelera de forma drástica y dura menos de 3 minutos.

Reducción mediante virutas de cobre

La segunda reacción química en la determinación de nitrógeno es la reducción del óxido de nitrógeno NO₂ a nitrógeno elemental (ecuación 4). Para ello se ha impuesto una superficie metálica de cobre en lugar de de wolframio.



Mientras que el wolframio se oxida a óxido de wolframio bajo una dilatación cúbica, lo que conlleva el riesgo de que se rompa el vidrio en el reactor de reducción caliente, el cobre no presenta este problema y además es mucho más eficiente. Una vez que el óxido de nitrógeno se haya transformado con éxito en nitrógeno, solo habrá que retirar de la corriente de gas los productos de combustión dióxido de carbono y agua antes de poder efectuar la detección de nitrógeno.



Evacuación de agua

El agua debe retirarse completamente de la corriente de gas para descartar interacciones en la detección del nitrógeno analizado. La separación del agua de los gases analizados nitrógeno N₂ y helio He se efectúa, p. ej., con el sistema analítico Dumas de C. Gerhardt (fig. 4) mediante un sistema de membrana inteligente.

Separación de dióxido de carbono

Para la separación de dióxido de carbono deben utilizarse trampas especialmente eficientes, puesto que hay que detectar el dióxido de carbono junto al nitrógeno y esto puede conllevar resultados falsos de análisis.

Detección y evaluación

Para la detección de nitrógeno se emplean detectores de conductividad térmica. Aquí se recomienda especialmente helio como gas portador, ya que este presenta una conductividad térmica muy reducida en comparación con el nitrógeno a medir. La tabla 1 muestra la conductividad térmica de los gases corrientes en el análisis elemental.

Cuanto mayor sea la diferencia en la conductividad, mejor será la capacidad de detección y la precisión del aparato. La combinación ideal en este caso es el helio como gas portador y el nitrógeno como analizado. Ya no hace falta un flujo de gas de referencia en el detector (como sigue siendo necesario en los detectores clásicos basados en un puente de Wheatstone).

Denominación del gas	$\lambda_{300\text{ K}}$ [W/m ² *K]
Helio He	156,7
Dióxido de carbono CO ₂	16,8
Nitrógeno N ₂	26,0
Monóxido de carbono CO	16,8

Tab. 1: Conductividades térmicas λ de los gases empleados en el análisis elemental a 300 K.

Conclusión

El análisis de nitrógeno/proteínas según el método Dumas es una alternativa seria al método de digestión ácida según Kjeldahl, si el material de la muestra cumple todas las condiciones exigidas (homogeneidad suficiente, fácil manipulación...), necesarias para el análisis con éxito con un aparato de combustión. El método de combustión se asienta cada vez más como segundo método de referencia junto al método Kjeldahl, debido a que los aparatos modernos ofrecen la misma precisión y aplicabilidad universal que el método Kjeldahl.

C. Gerhardt GmbH & Co KG

Cäsariusstraße 97
53639 Königswinter
ALEMANIA

+49 2223 2999 - 0
info@gerhardt.de
www.gerhardt.de

