

STICKSTOFFANALYSE

DIE METHODE VON JEAN DUMAS

Historische Entwicklung

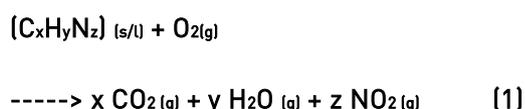
Die Verbrennungsmethode nach Dumas ist seit den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts neben dem Säureaufschluss etabliert. Für fast alle festen und flüssigen Proben ist die Dumas Methode eine schnelle und komfortable Alternative zur klassischen Kjeldahl Methode.

Bereits 1848 hatte Jean Dumas (Abb. 1) in Paris seine Verbrennungsmethode veröffentlicht. Damit ist diese Methode deutlich älter als der Kjeldahlaufschluss. Bei der Erforschung der Zusammensetzung von natürlichen Ölen hatte Dumas versucht, seine Proben zu verbrennen, zunächst, um den enthaltenen Kohlenstoff und Wasserstoff zu analysieren. Die Verbrennung erlaubt somit die Analyse mehrerer Parameter, während der Kjeldahlaufschluss nur für den Stickstoff geeignet ist

Ziel war damals aber zunächst, eine Kontrolle über die rigiden Reaktionsbedingungen durch apparative Lösungen zu erreichen, d.h.

- die Proben kontrolliert bei möglichst hohen Temperaturen zu verbrennen
- für die Verbrennung hochreinen Sauerstoff zu verwenden
- die entstehenden Verbrennungsprodukte selektiv aufzufangen
- aufgrund der Gewichtsveränderung von Kondensationsfallen auf die Zusammensetzung der Ausgangsprobe zurückzurechnen.

Geht man bei der Verbrennung vom Einsatz von reinem Sauerstoff aus, kann für die Verbrennungsreaktion von organischen Proben die folgende Reaktionsgleichung zugrunde gelegt werden (Gleichung 1):



Kohlenstoff und Wasserstoff der festen bzw. flüssigen Probe $[C_xH_yN_z]$ werden vollständig in die korrespondierenden Produkte Kohlendioxid CO_2 und Wasser H_2O umgesetzt, Stickstoff wird zunächst zu NO_2 oxidiert.



Abb 1: Jean Dumas, 1848

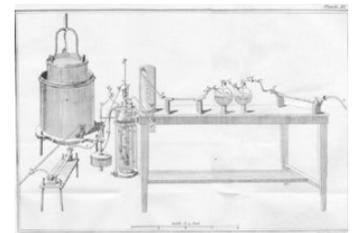


Abb. 2: Verbrennungsapparatur nach Lavoisier 1789



Abb. 3: Dumas-Analysensystem DUMATHERM von C. Gerhardt 2021

Erste apparative Umsetzung

Eine erste Zersetzungsapparatur zur Durchführung einer kontrolliert ablaufenden Hochtemperaturpyrolyse (Zersetzung ohne Zusatz von Sauerstoff) mit nachfolgender Analyse der entstandenen Gase konstruierte Antoine Lavoisier im Jahre 1789. Hierbei konnte er vier entscheidende Probleme lösen:

- das Erreichen einer ausreichend hohen Temperatur zur vollständigen Verbrennung
- die Generierung von hochreinem Sauerstoff bzw. ausreichender Hitze ohne Stickstoffverunreinigungen für die Verbrennung
- das selektive Auffangen von Kohlendioxid und Wasser ohne sich gegenseitig zu stören
- eine ausreichend präzise Waage zur Bestimmung der Gewichtsunterschiede vor und nach der Verbrennung.

Die notwendige Energie / Temperatur erzeugte Lavoisier über eine Gasentladungslampe (Abb. 2, Mitte). Die entstehende Energie/ Hitze führte er in die Apparatur mit der Probe und zersetzte diese damit erfolgreich. Die entstandenen Gase wurden über Kondensationsfallen (Abb. 2, rechts) aufgefangen. Eine Differenzwaage vor und nach der Verbrennung ließ quantitative Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe zu. [1]

Problematisch war aber immer noch der hohe Druck bei der Entstehung der Verbrennungsprodukte, dem derartige Glasapparaturen nicht immer standhielten. Dazu machte Justus Liebig in seinem Gießener Laboratorium 1789 die revolutionäre Entdeckung, dass reiner Sauerstoff auch *in situ* erzeugt und direkt zur Verbrennung organischer Proben verwendet werden kann. Seine Apparatur dazu war deutlich einfacher und ungefährlicher handhabbar im Vergleich zur der Lavoisiers'. Liebig verwendete sauerstoffreiche Metallsalze, die bei Energiezuführung durch eine Kohleverbrennung Sauerstoffgas freisetzen (Abbildung 4, links).

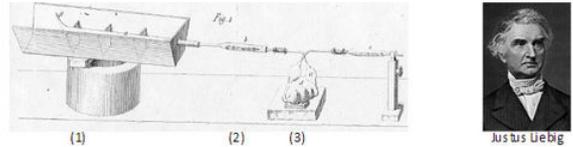


Abb. 4: Verbrennungsapparatur nach Liebig mit *in situ*-Erzeugung von reinem Sauerstoff im Verbrennungsrohr (1). Austretende Gase können mit Absorptionsfallen für Wasser (2) und Kohlendioxid (3) analysiert werden.

Revolutionär war auch die Kondensationsfalle für Kohlendioxid (Punkt 3 in Abb. 4), die aus einem 5-Kugel-Glaskörper bestand, der zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt war. Das Kohlendioxid aus der Probe konnte hiermit zu Kaliumcarbonat (K_2CO_3) reagieren und somit vollständig aus dem Gasstrom der Verbrennungsprodukte abgetrennt werden. Eine Differenzwaage der Absorptionsfallen (2) und (3) vor und nach der Analyse lieferte quantitative Rückschlüsse auf den Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt der verbrannten Probe. Die American Chemical Society würdigte die Bedeutung dieser Entdeckung mit der Aufnahme des Liebigschen 5-Kugel-Gas-Kondensers in ihr bis heute noch aktuelles Logo (Abb. 5, rechts).

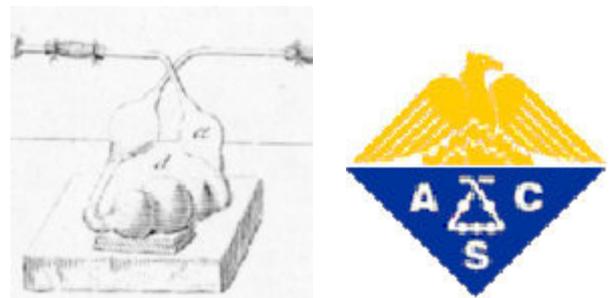


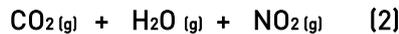
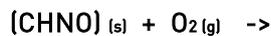
Abb. 5: 5-Kugel-Kondensationsfalle für Kohlendioxid von Liebig und das Logo der American Chemical Society (rechts) mit Adler und Gaskondenser.

Moderne Verbrennungsgeräte

Probenzuführung und Verbrennung

Während der Säureaufschluss nach Kjeldahl die organische Probe auf eher rustikale Art und Weise zerstört, bietet sich mit der Verbrennung eine etwas elegantere und zeitsparende Möglichkeit. Die Probe wird kontrolliert oxidiert und die resultierenden, gasförmigen Produkte der weiteren Analyse unterzogen. Ziel ist die vollständige Konversion der Probe in die Hauptprodukte Kohlendioxid, Wasser und Stickstoffdioxid (Gleichung 2), ohne

dass die Nebenprodukte Kohlenmonoxid CO und Stickstoffmonoxid NO aus unvollständiger Verbrennung heraus entstehen.



Da Luft über 70 % Stickstoffanteile enthält, muss zunächst sichergestellt werden, dass der störende Luftstickstoff vor der Analyse vollständig von der Probe separiert wird. Hierzu ist ein leistungsfähiger Probengeber notwendig, der die Probe gegenüber der Umgebungsluft zuverlässig abdichtet, und, die Probe muss vor der Verbrennung ausreichend gespült werden.

Moderne Verbrennungsgeräte nutzen die Heliumtechnologie, um den Luftstickstoff zu vertreiben und gleichzeitig die größtmögliche Präzision in der Analyse zu erreichen. Zusätzlich muss die Probe verpackt werden, damit keine Umgebungsluft die Analysenwerte verfälscht.

Die in Zinnfolie eingepackte feste oder flüssige Probe wird im Verbrennungsreaktor im reinen Sauerstoffstrom verbrannt und die entstehende Asche im Ascheinsatz gesammelt.

Die gasförmigen Verbrennungsprodukte reagieren unter Zuhilfenahme zweier Katalysatoren vollständig zu den gewünschten Oxiden. Im Anschluss werden die Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert, während die beiden anderen Produkte Wasser und Kohlendioxid als Nebenprodukte in speziellen Fällen abgetrennt werden. Im verbleibenden Gasstrom aus Helium und Stickstoff kann dann der Stickstoff mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen werden.

Moderne Computersteuerung ermöglicht die direkte Auswertung der Analysendaten und einen nahezu wartungsfreien Einsatz der Geräte.

Verbrennungsreaktion

Bei der Verbrennung muss die Zufuhr von ausreichend Sauerstoff sichergestellt sein, zugleich sollte aus ökonomischer und ökologischer Sicht ein Überschuss an Sauerstoff vermieden werden.

Bei modernen Geräten berechnet man die optimale Sauerstoffzufuhr je nach Probenzusammensetzung mit Hilfe eines probenspezifischen Verbrennungsfaktors (Gleichung 3):

Einwaage[mg] * Verbrennungsfaktor a

= Sauerstoffmenge [ml] (3)

Zusätzliche Verbrennungshilfen, wie die zur Probenverpackung eingesetzte Zinnfolie und Verbrennungskatalysatoren unterstützen die Hochtemperaturverbrennung und verschieben das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der gewünschten Produkte Kohlendioxid CO₂ und Wasser H₂O. Das nicht erwünschte Nebenprodukt Kohlenmonoxid CO wird auf diese Weise unterbunden und somit Überschüsse an Sauerstoff vermieden.

Ein weiterer Effekt der Hochtemperaturkatalysatoren ist die Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Hierdurch wird die Reaktion drastisch beschleunigt und benötigt nur noch weniger als 3 Minuten.

Reduktion über Kupferspänen

Die zweite chemische Reaktion bei der Stickstoffbestimmung ist die Reduktion des Stickoxids NO₂ zu elementarem Stickstoff (Gleichung 4). Hierfür hat sich eine metallische Oberfläche an Kupfer gegenüber Wolfram durchgesetzt.



Während Wolfram noch unter Volumenausdehnung zu Wolframoxid oxidiert wird und damit die Gefahr des Glasbruchs beim heißen Reduktionsreaktor mit sich bringt, zeigt Kupfer diese Problematik nicht und hat zudem noch eine viel höhere Leistungsfähigkeit. Nachdem die Stickoxide erfolgreich zu Stickstoff umgewandelt wurden, sind nur noch die Verbrennungsprodukte Kohlendioxid und Wasser aus dem Gasstrom zu entfernen, bevor die Detektion des Stickstoffs erfolgen kann.

Wasserabtrennung



Das Wasser muss vollständig aus dem Gasstrom entfernt werden, um Wechselwirkungen bei der Detektion des Analyten Stickstoff auszuschließen. Die Abtrennung des Wassers von den Analysengasen Stickstoff N₂ und Helium He erfolgt beispielsweise beim Dumas-Analysensystem von C. Gerhardt (Abb. 4) über ein intelligentes Membransystem.

Kohlendioxidabtrennung

Für die Abtrennung des Kohlendioxids müssen besonders leistungsfähige Fallen verwendet werden, weil Kohlendioxid neben Stickstoff detektiert wird und somit zu Verfälschungen im Analysenergebnis führt.

Detektion und Auswertung

Für die Detektion des Stickstoffs werden Wärmeleitfähigkeitsdetektoren eingesetzt. Hier empfiehlt sich insbesondere Helium als Trägergas, da dieses eine stark reduzierte Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum zu messenden Stickstoff aufweist. Tabelle 1 zeigt die Wärmeleitfähigkeit der in der Elementaranalyse gebräuchlichen Gase.

Je größer der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit ist, desto besser sind die Detektionsfähigkeit und die Präzision des Gerätes. Helium als Trägergas und Stickstoff als Analyt sind hier die ideale Kombination. Ein Referenzgasfluss im Detektor (wie in klassischen Detektoren basierend auf einer Wheatstoneschen Brückenschaltung noch notwendig) wird damit überflüssig.

| Gasbezeichnung | $\lambda_{300\text{ K}}$ [W/m*K] |
|------------------------------|----------------------------------|
| Helium He | 156,7 |
| Kohlendioxid CO ₂ | 16,8 |
| Stickstoff N ₂ | 26,0 |
| Kohlenmonoxid CO | 16,8 |

Tab. 1: Wärmeleitfähigkeiten λ der in der Elementaranalyse eingesetzten Gase bei 300 K.

Fazit

Die Stickstoff-/Proteinanalyse nach Dumas ist eine ernstzunehmende Alternative zur Säureaufschlussmethode nach Kjeldahl, wenn das Probenmaterial alle notwendigen Voraussetzungen (ausreichende Homogenität, einfache Handhabung, ...) erfüllt, die für eine erfolgreiche Analyse mit einem Verbrennungsgerät notwendig sind. Die Verbrennungsmethode etabliert sich immer mehr als zweite Referenzmethode neben der Kjeldahlmethode, auch, weil moderne Geräte der Kjeldahlmethode in Präzision und universeller Einsetzbarkeit in nichts nachstehen.

C. Gerhardt GmbH & Co. KG

Cäsariusstraße 97
53639 Königswinter
GERMANY

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

