

Eine neue Methode zur Stickstoff-Bestimmung im Tabak

Die Anwendung des „Coleman“ Stickstoff-Analysators*

von A. J. Artho und A. Cossy

F. J. Burrus & Cie., Boncourt, Schweiz

Der Gesamt-Stickstoffgehalt eines Tabaks spielt eine wesentliche Rolle bei der Qualitätsbeurteilung. Je nach Tabaktyp, Anbaugesbiet, Witterungseinflüssen, Blattstand, Reifegrad, Trocknung und Behandlung weisen die angelieferten Rohabake verschieden hohe Gehalte auf.

Die klassische Bestimmungsmethode nach *Kjeldahl* liefert bei Verwendung geeigneter Katalysatoren reproduzierbare und meistens befriedigend genaue Ergebnisse. In einzelnen Fällen wird allerdings der Stickstoffgehalt nur zum größten Teil, aber nicht vollständig erfaßt. Daneben weist die Methode auch andere Nachteile auf, zum Beispiel:

- relativ große Platzbeanspruchung der Apparaturen,
- hoher Verbrauch an Reagenzien,
- hoher Arbeitsaufwand für die Reinigung der Glaswaren.

Andererseits ist die Mikro-*Dumas*-Methode relativ kompliziert und eignet sich wenig für Routine-Analysen. Daher ist das *Kjeldahl*-Verfahren trotz seiner Nachteile bisher in der Tabak-Analyse allgemein benutzt worden.

Seit einiger Zeit befindet sich nun ein Gerät auf dem Markte, das in kompakter Anordnung alle für die Mikro-*Dumas*-Methode notwendigen Bauelemente enthält. Bei dieser Apparatur, dem „Nitrogen Analyzer“ der Firma Coleman, Maywood, Illinois, USA, werden alle wesentlichen Variablen der Bestimmung (Verbrennungstemperatur, Verbrennungszeit, Gasdurchflußmenge, Betrieb des Rührers) automatisch gesteuert. Der Analysengang wird damit für das

ABBILDUNG 1

Stickstoffbestimmungs-Apparatur „Coleman“

Rechts befindet sich das vertikal eingesetzte Verbrennungsrohr, umgeben vom Verbrennungssofen, links oben das mit Kalilauge gefüllte Nitrometer; darunter befinden sich die Bedienungsknöpfe zum Einstellen der gewünschten Analysenbedingungen.



* Vortrag anlässlich des VII. Tabak-Kolloquiums, Basel, Mai 1965

Personal erheblich vereinfacht, und Fehlerquellen werden weitgehend ausgeschaltet. Die offensichtlichen Vorteile des Gerätes haben uns veranlaßt, seine Eignung für die routinemäßige Stickstoffbestimmung im Tabak zu prüfen.

Im folgenden sei kurz die Arbeitsweise des von uns verwendeten „Coleman Nitrogen Analyzer“, Modell 29 (Abb. 1), beschrieben. Alsdann seien einige Einflüsse auf die Bestimmung diskutiert.

ANALYSENGANG

Ein Verbrennungsrohr aus Quarzglas wird bis auf eine bestimmte Höhe mit Kupferoxid (Drahtform) gefüllt. Die fein gemahlene Tabakprobe wird in ein Verbrennungs-Schiffchen aus Porzellan eingewogen und das Schiffchen seinerseits in das Verbrennungsrohr eingeführt. Nun wird das Rohr vollständig mit Kupferoxid gefüllt und in die Halterung im Apparat eingesetzt. Die Automatik, welche die verschiedenen Stufen des Verbrennungszyklus ein- und ausschaltet, wird in Betrieb gesetzt.

Der Zyklus umfaßt im wesentlichen folgende 3 Stufen:

- | | |
|---------------------|---|
| Reinigungs-Spülung: | Gereinigtes CO_2 treibt alle Luft (bzw. Stickstoff) aus dem Verbrennungssystem. |
| Verbrennung: | Die Probe wird bei hoher Temperatur pyrolysiert und in ihre elementaren Bestandteile zerlegt. |
| Spülung: | Die Verbrennungsgase werden über Oxydationsmittel (CuO) und Reduktionsmittel (Cu) geleitet und im Nitrometer über Kalilauge (zur Bindung des CO_2) aufgefangen. |

Am Ende des Zyklus, der insgesamt ca. 10 Minuten dauert, stellt die Apparatur automatisch ab. Das N_2 -Volumen wird daraufhin am Zählwerk einer Mikrobürette abgelesen und umgerechnet in Gewichtseinheiten, wobei Korrekturen für die Temperatur, für den Luftdruck sowie für den Dampfdruck der Kalilauge notwendig sind. Vorgängig der Analyse muß ferner ein Nullwert bestimmt werden, der dann bei der Berechnung in Abzug gebracht wird.

UNTERSUCHUNGSMATERIAL

Für die Untersuchungen wurden folgende 5 Tabaktypen verwendet:

- | | |
|---|---|
| A | Rhodesischer Virgin: ca. 1,3% N; ca. 40% lösliche Kohlehydrate (<i>Anthron</i> -Methode) |
| B | USA — Maryland: ca. 1,7% N; ca. 1% KH |
| C | Griechischer Orient (Saloniki): ca. 2% N; ca. 25% KH |
| D | USA — Burley: ca. 4% N; ca. 1% KH |
| E | Inland: ca. 5% N; ca. 2% KH. |

Die Proben wurden vor der Analyse bei 40° C getrocknet und anschließend fein gemahlen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Reinheit des im Nitrometer gemessenen Stickstoffs

Namentlich bei Tabaken mit einem hohen Gehalt an Kohlehydraten und organischen Säuren besteht die Gefahr, daß der Gasstrom außer N_2 zum Beispiel noch Methan enthält, die Meßergebnisse also zu hoch ausfallen. In unseren ersten Versuchen mit dem Gerät haben wir denn auch nur eine ungenügende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und zum Teil große Abweichungen von den *Kjeldahl*-Werten festgestellt.

Diese Tatsache hat uns bewogen, an drei Tabakmustern bei verschiedenen Untersuchungsbedingungen die Reinheit des im Nitrometer anfallenden N_2 auf gaschromatographischem Wege zu prüfen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die unter den verschiedenen Bedingungen auftretenden Verunreinigungen durch Kohlenstoffverbindungen, berechnet als Methan.

Es zeigt sich, daß der Fehler bei einer Temperatur von ca. 900° C und 30 mg Probenmenge vernachlässigt werden kann; bei 20 mg Einwaage verschwindet er ganz.

Wird die Verbrennungstemperatur wesentlich über 900° C erhöht (z. B. 950° C), so besteht die Gefahr, daß die Verbrennungsrohre infolge Überhitzung zerbrechen. Eine Verlängerung der Verbrennungszeit oder eine Erhöhung der Temperatur des Cu im Reduktionsrohr hat keinen meßbaren Einfluß auf die Resultate ergeben.

Auf Grund dieses Tatbestandes haben wir in den nachfolgenden Versuchen eine Verbrennungstemperatur von ca. 900° C (890–910) und eine Temperatur im Reduktionsrohr von 520 bis 540° C eingehalten.

2. Einfluß der pro Analyse verwendeten Tabakmenge

Vom Hersteller der Apparatur wird empfohlen, die Größe der Analysenprobe so zu wählen, daß die darin enthaltene Stickstoffmenge um 0,5 mg beträgt und 4 mg in keinem Fall übersteigt. An zwei Tabakmustern mit besonders niedrigem bzw. hohem Stickstoffgehalt haben wir diese Frage noch näher überprüft, indem Proben von je 20, 30 und 40 mg analysiert wurden. Die gefundenen Stickstoffwerte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Wie bereits erwähnt worden ist, kann die Richtigkeit der Meßwerte offenbar bei ± 20 mg Einwaage am besten gewährleistet werden. Wir stellen auch in Tabelle 2 mit steigender Tabakmenge eine deutliche Tendenz zu höheren Werten fest. Die absoluten Unterschiede sind gering, bestätigen aber den möglichen Einfluß von Verunreinigungen wie Methan.

Andererseits ist die Reproduzierbarkeit bei 30 mg etwas besser als bei 20 mg. Auf Grund unserer Beobachtungen schließen wir aber, daß dies nicht so sehr eine Frage der Analysenbedingungen als vielmehr eine Frage der Homogenität des Untersuchungsmaterials sowie der Wägegenauigkeit ist. In der Folge haben wir auch bei stickstoffarmen Tabaken um 20 mg eingewogen.

3. Vergleich der Meßwerte mit den Ergebnissen der Kjeldahl-Methode

An vier Tabakmustern, deren Stickstoffgehalt zwischen 1,3 und 4,3% lag, haben wir den Stickstoffgehalt einerseits mit dem „Analysator“, andererseits mit Hilfe des Kjeldahl-Verfahrens bestimmt, wobei beim letzteren die Probenmenge 500 mg betrug. Da bekanntlich der Katalysator bei der Kjeldahl-Bestimmung eine wesentliche Rolle spielt, haben wir zwei verschiedene, nämlich Selen (Wieninger) und HgO (Willits) bei den Untersuchungen berücksichtigt. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

TABELLE 2

Einfluß der Tabakmenge auf das Meßergebnis

s = Standardabweichung
v = Variationskoeffizient
(relative Standardabweichung)

TABELLE 1

Reinheit des im Nitrometer aufgefangenen Stickstoffs
1 μ l entspricht 0,0036% N bei 30 mg Tabak und
0,0054% N bei 20 mg Tabak.

Temperatur des Verbrennungssofens	Verunreinigung (Methan) in Mikroliter		
	Tabak A	Tabak C	Tabak D
30 mg Tabak/Analyse			
740–750° C	264	116	180
820–840° C	56	91	68
860–880° C	2	11	12
890–910° C	4	1	0
20 mg Tabak/Analyse			
890–910° C	0	0	0

	N. %	s (5 Wiederholungen)	v %
Tabak A			
20 mg	1,298	0,0312	2,4
30 mg	1,316	0,0207	1,6
40 mg	1,328	0,0217	1,6
Tabak E			
20 mg	4,988	0,0356	0,7
30 mg	5,016	0,0089	0,2
40 mg	5,024	0,0351	0,7

TABELLE 3

Vergleich der Ergebnisse mit der Kjeldahl-Methode

	% N „Nitro- gen Analyzer“ (20 mg/ 890 bis 910° C)	s (5 Wie- derho- lungen)	v %	% N – Kjeldahl Katalysator	
				Selen (Wienin- ger)	HgO (Willits)
Tabak A	1,298	0,0312	2,4	1,290	1,193
Tabak B	1,702	0,0192	1,1	1,620	1,503
Tabak C	2,084	0,0378	1,8	2,067	2,000
Tabak D	4,310	0,0367	0,9	3,973	3,796

s = Standardabweichung

v = Variationskoeffizient (relative Standardabweichung)

beim Burley beobachteten niedrigeren *Kjeldahl*-Werte seien auf einen unvollständigen Nitrat-Aufschluß zurückzuführen.

Mit dem Selengemisch nach *Wieninger* wird offensichtlich ein merklich besserer Aufschluß erreicht als mit Quecksilberoxid. Bei den beiden hellen Tabaken (A und C) erhält man mit dem „Analyse-ator“ die gleichen Ergebnisse wie mit der *Kjeldahl*-Methode (Selen-Katalysator). Hingegen stellt man beim Maryland (B), namentlich aber beim Burley (D) einen Unterschied zwischen den beiden Verfahren fest. Aus Untersuchungen über den Nitratgehalt (z. B. 1 und 2) geht aber hervor, daß dunkle Tabake, namentlich Burley, einen höheren Gehalt aufweisen als helle Typen. Daher liegt die Vermutung nahe, die beim Maryland und

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über die Anwendung der von der Firma *Coleman* entwickelten, automatisch gesteuerten Stickstoffbestimmungs-Apparatur in der Tabakanalyse berichtet. Auf Grund von Versuchen mit verschiedenen Tabakmustern wurden die optimalen Untersuchungsbedingungen ermittelt, bei welchen richtige und reproduzierbare Analysenwerte erzielt werden können. Die so bestimmten Stickstoffgehalte sind gleich hoch oder wenig höher als jene, die mittels der *Kjeldahl*-Methode bei Verwendung eines wirksamen Katalysators erhalten werden.

SUMMARY

The present paper gives an account of tests carried out with the automatic "*Coleman*" apparatus to determine the nitrogen content of tobacco. Preliminary experiments made with different tobacco types led to the determination of optimum operating conditions which give exact and reproducible results. The values obtained by this procedure are the same as, or slightly superior to, those obtained by using the *Kjeldahl* method associated with the use of an efficient catalyst.

RÉSUMÉ

Les auteurs rendent compte d'essais effectués avec l'appareil automatique "*Coleman*" pour la détermination quantitative de l'azote présent dans le tabac. Des expériences préliminaires faites avec des types différents de tabac ont conduit à la détermination des conditions opératoires optimales qui donnent des résultats exacts et reproductibles. Les valeurs obtenues par ce procédé sont égales ou légèrement supérieures à celles qui résultent de l'emploi de la méthode de *Kjeldahl* associée à l'utilisation d'un catalyseur efficace.

LITERATUR

1. Neurath, G., und Ehmke, H.: Beitr. Tabakforsch. 2 (1964) 333.
2. Lipp, G., und Dölberg, U.: Beitr. Tabakforsch. 2 (1964) 345.

Fräulein M.-T. Wicht und Fräulein E. Saner danken wir für ihre gewissenhafte Mitarbeit.

Anschrift der Verfasser:

F. J. Burrus & Cie., Boncourt, Schweiz