

# MEJORAS EN LA DETERMINACION DE AMONIO POR DESTILACION

M. Richter (1)

## RESUMEN

Se describe un equipo de destilación económico para la cuantificación de  $\text{NH}_4^+$  que permite efectuar, junto con una microbureta manual con lectura al 0,1 microlitro una determinación (destilación-titulación) de  $\text{NH}_4^+$  cada 70 seg. El equipo se adapta a digestos de suelos, material vegetal, aguas, etc. Tanto la digestión como la destilación y titulación se efectúan en tubos de ensayos estándar de 16 mm de diámetro y 150 mm de largo.

## SUMMARY

An economical apparatus for the distillation of ammonia from soil and plant digests, water, etc. is described. Using a microburette for the subsequent titration, the mean time necessary for each  $\text{NH}_4^+$  determination is 70 seg. The Kjeldahl digestion as well as the distillation of the  $\text{NH}_4^+$  are effected in standard test tubes, 150 mm long and 16 mm dia.

## INTRODUCCION

Desde el advenimiento de los procedimientos de digestión Kjeldahl en tubos calentados en bloques de aluminio, el proceso de destilación y titulación del amonio se ha convertido en el paso más lento del análisis. La cuantificación directa (sin destilación), colorimétrica y potenciométrica, del  $\text{NH}_4^+$  en digestos y otras soluciones es posible (Conti *et al*, 1976; Eastin, 1976). Sin embargo se requiere para ello, en general, un ajuste bastante delicado de las condiciones de la solución a medir para lograr una buena reproducibilidad y eliminar interferencias.

Este trabajo describe un equipo para la destilación de amonio que, conservando las ventajas de seguridad y libertad de interferencias inherentes a este procedimiento, es considerablemente más rápido y económico que los implementos habitualmente en uso.

## MATERIAL

### Destilador

El destilador se describe esencialmente a través de las figuras 1 a 10. Los diversos elementos del equipo se abrevian en el texto con la misma clave que en las figuras.

Los materiales a usar son:

- Madera terciada de 5 mm de espesor para *ta* y *tp*, *stt* y *c*.
- Vidrio borosilicato para *t*, *r*, *sd*, *pv*, la caldera (frasco Erlenmeyer de 500 ml de boca ancha) y el dispositivo para el rebalse de la caldera (frasco Erlenmeyer de 500 ml de boca normal).
- Vidrio sódico común para *sv*, los tubos que atraviesan el tapón de la caldera (*re*,

(1) Investigador del CONICET. Facultad de Agronomía. Cátedra de Edafología. Av. San Martín 4453, Capital Federal.

Figura 1: Destilador visto de frente.

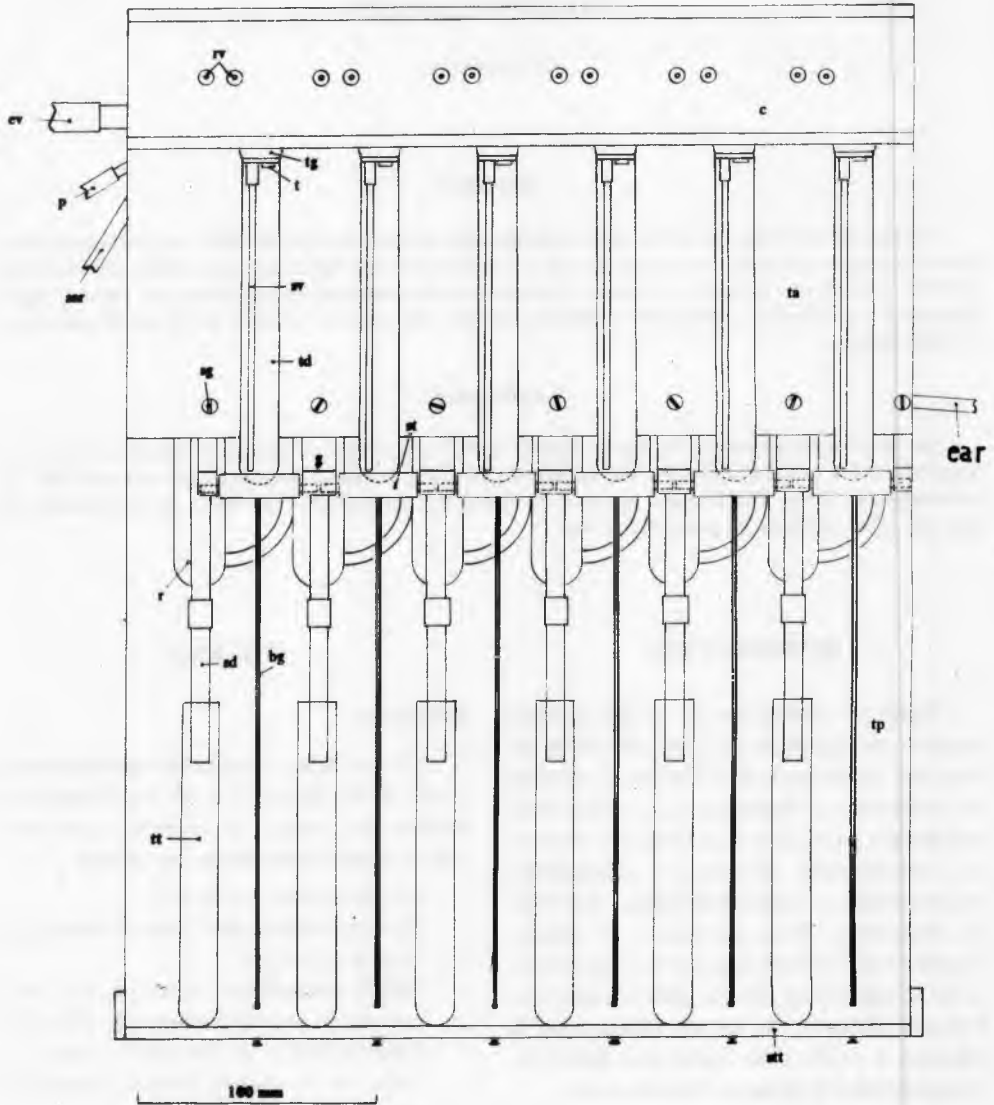
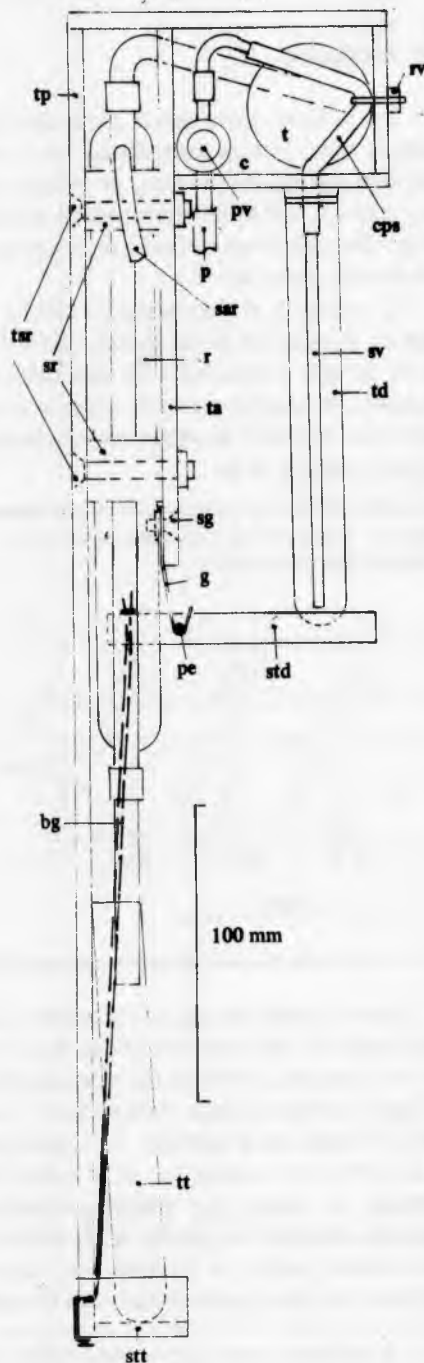


Figura 2: Destilador visto de costado, sin la tapa lateral de la c.



v y eac) y del dispositivo para el rebalse de la caldera (re, d y ve) y el codito que une pv con cps (Fig. 2, sin sigla).

- Tapones de goma roja para los sitios de destilación (tg), la caldera y el dispositivo de rebalse.
- Listones de pino o madera similar para sr.
- Tablitas de pino o madera similar para st.
- Tubo de goma roja para re, d, eac, ear, sar, las conexiones de los refrigerantes entre sí, que no están señaladas en las figuras y p.
- Tubo de caucho de siliconas para v, cps, las uniones entre t y r (sin sigla en los dibujos) y las uniones entre r y sd.
- Goma de 4 mm x 4 mm para bg.
- Varilla de aluminio de 4 mm de diámetro para pe.
- Chapa de aluminio de 1,5 mm de espesor para g.
- Chapa de acero inoxidable de 1 mm de espesor para e.
- Plancha de teflon de 2 mm de espesor para pt.
- Llave, ficha, tomacorriente, cable y terminales para la alimentación eléctrica de la caldera, para 20 A a 220 V.
- Robinetes para conectar eac y ear a la línea de agua.
- Pinzas de Hoffmann para la regulación de la alimentación de la caldera (sobre eac) y para la regulación de la entrega global de vapor (sobre v).
- Pinzas para hematología para rv.
- Tornillos de bronce, con cabeza fresada, arandelas y tuercas, de los siguientes diámetros (para conocer el largo y la cantidad, ver las figuras):  
3 mm para armar los e con las pt y las te.  
4 mm para sg.  
6 mm para tsr.
- Abrazaderas para asegurar las cañerías de goma ear, eac, v, re, d y las uniones entre refrigerantes.
- Tubos de ensayos de vidrio borosilicato, tipo estándar, de 16 mm de diámetro y 150 mm de largo. Conviene uniformar el diámetro de los tubos que se usen como

td, seleccionando un lote de modo que el diámetro de dos tubos cualesquiera no difiera más de 1 mm. Según nuestra experiencia, un 30% de los tubos de 16 mm de diámetro nominal se hallan en el intervalo de 15,5 a 16,5 mm.

- Lana de vidrio o lana mineral para rellenar c.

#### Código de las abreviaturas (por orden alfabético)

- a: Línea de agua
- bg: banda de goma
- c: caja para las t y la distribución de vapor
- ca: cable
- cd: cuña para el desnivel de pv
- cps: conexión de pv a sv
- d: desagüe
- e: electrodo
- eac: entrada de agua a la caldera
- ear: entrada de agua a los refrigerantes
- ev: entrada de vapor al destilador
- g: gancho
- oar: orificio para el paso de los tubos que comunican a los refrigerantes entre sí
- bg: orificio para la fijación de bg
- ot: orificio para calzar el td
- p: purga
- pe: perno
- pt: planchas de teflon
- pv: peine de distribución de vapor
- r: refrigerante
- re: rebalse
- rv: regulación de la salida de vapor (x)
- sar: salida del agua de los r
- sd: tubo de salida del destilado
- sg: sujeción del g
- sr: sujeción de los r
- st: soporte para el td
- stt: soporte de los tt
- sv: salida del vapor
- t: trampa del destilador
- ta: tabla anterior del bastidor
- te: terminales
- td: tubo de digestión y destilación
- tg: tapón de goma
- tp: tabla posterior del bastidor

tsr: tornillo que fija las sr

tt: tubo de recepción del destilado y titulación

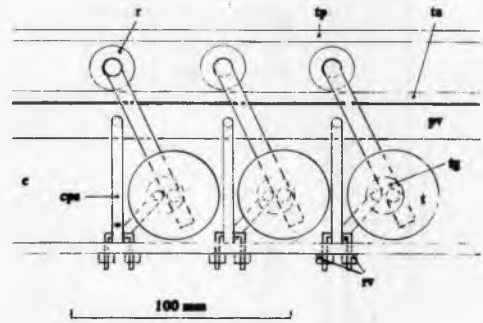
v: vapor

ve: ventilación

Las tablitas que arman la c van clavadas, salvo la tapa, que va atornillada. La c, una vez armados sus contenidos, se rellena con lana mineral o lana de vidrio. stt va clavada en tp. Las sujeciones de las bg en el extremo inferior de tp son clavos.

La caldera y el dispositivo de rebalse se fijan en la pared mediante pinzas, a su vez fijadas en tarugos empotrados. El destilador se engancha en sendos tornillos (fijados en la pared con tarugos) en ojales practicados en la parte superior de tp.

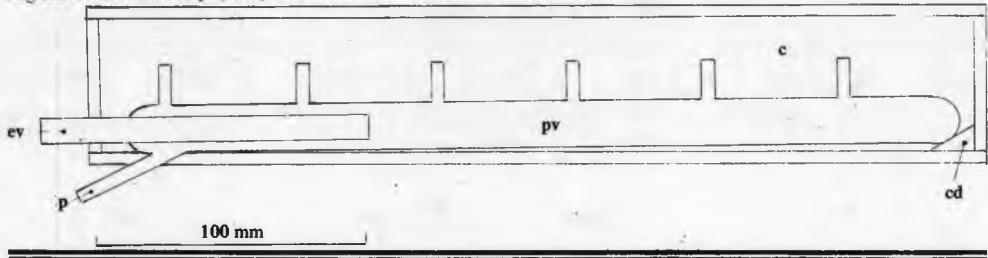
Figura 3: Detalle de las conexiones entre t y r y de cps. Vista desde arriba.



Entre el nivel de agua en la caldera y la punta superior del caño de rebalse debe haber una distancia de 40 a 60 cm; la columna de agua correspondiente determina la presión del vapor en el sistema. La regulación de la caldera es automática: si se reduce el consumo de vapor, por ejemplo, aumenta momentáneamente la presión en la caldera; como consecuencia, se expulsa una mayor cantidad de agua por el rebalse, con lo cual

(x) La rv individual es una mejora introducida por Peter Daniel, Laboratorio de Química Geológica y Edafológica, FECYC.

Figura 4: Detalle de pv, cd y sus ubicaciones en la c. Vista de frente.



baja el nivel de agua en la caldera, lo cual determina a su vez una menor inmersión de los electrodos y un menor desarrollo de vapor. Si aumenta el consumo de vapor, se reduce la presión en la caldera, y por algún tiempo no se expulsa agua por el rebalse; en consecuencia, sube el nivel de agua en la caldera, los electrodos cobran una mayor superficie inmersa y aumenta la producción de vapor. En todo caso, la alimentación de agua de la caldera debe ser aproximadamente el doble de la extracción de agua como vapor; de tal modo, cuando el sistema está en régimen, la concentración de sales en el agua de la caldera es aproximadamente el doble de la del agua de alimentación. En caso de disponerse de una fuente de corriente eléctrica trifásica, pueden usarse tres electrodos cilíndricos de acero inoxidable, de 8 mm de diámetro y unos 70 mm de largo, con los ejes orientados como las aristas de un prisma de base triangular equilátera, de 12 mm de lado (4 mm de luz entre cada par de electrodos).

Cuando el equipo no está en uso, conviene desenganchar los st para prolongar la vida de las bg.

### Equipo para las titulaciones

Microbureta con lectura al 0,1 microlitro (Metrohm E 457 o similar). La agitación de la solución se efectúa mediante un catéter de polietileno fijado cerca del extremo de la bureta, a través del cual burbujea aire impulsado por una bomba de pecera. Para eliminar el  $\text{CO}_2$  atmosférico se intercala un cartucho con cal sodada entre la bomba y el catéter.

Confinar la cal sodada entre tapones de algodón bastante gruesos para evitar el arrastre de partículas alcalinas hacia la solución. Montar la microbureta sobre un soporte a una altura que permita colocar y retirar cómodamente los tubos de ensayos, que son mantenidos en posición adecuada para la titulación mediante un taco de madera, preferentemente pintado de blanco, que se retira cada vez que se cambian los tubos.

Figura 5: Detalle del st. Vista de arriba y de perfil.

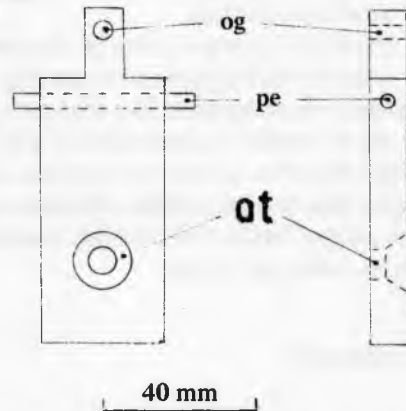


Figura 6: Trampa (t).

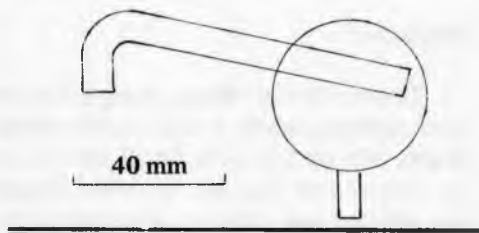
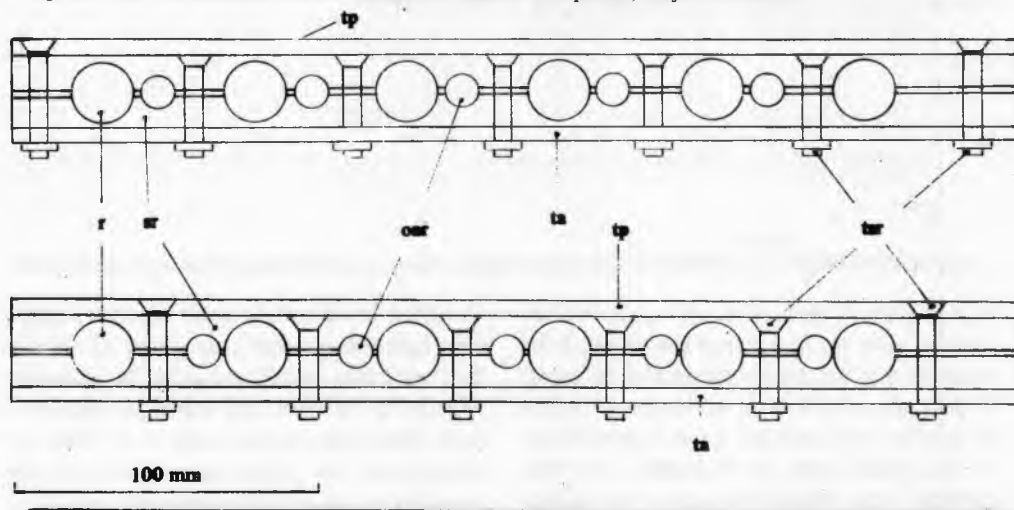


Figura 7: Detalle de los sr. Vista desde arriba. Arriba: sr superior; abajo: sr inferior.



## METODO

### Reactivos

HCl 0,1 N, preparado por dilución de HCl patrón azeotrópico.

NaOH 10 N, técnico, libre de nitrógeno.

Solución  $H_3BO_3$ -indicador: mezclar íntimamente en un mortero 50 g de  $H_3BO_3$  pa, 230 mg de verde de bromocresol y 270 mg de rojo de metilo; disolver 2,5 g de esta mezcla en 1 litro de agua destilada. En caso necesario, agregar NaOH ó HCl diluido hasta obtener un color rojo vinoso.

### Procedimiento

#### a) N total en suelos

Digestión: Conti *et al.*, 1976.

Destilación:

Dejar enfriar el digesto, agregar 2 ml de agua destilada, agitar y dejar enfriar nuevamente. Agregar 2,5 ml de NaOH 10N, dejando escurrir por la pared del tubo. Destilar por arrastre con vapor en el equipo arriba

descripto, recibiendo el destilado en el tt provisto de 1 ml de solución de ácido bórico-indicador. Regular la salida de vapor mediante la pinza en v y rv de modo que destilen ca. 2 ml en 90 segundos en cada tubo. (Alimentación de la caldera: 16-20 ml/min, que equivale a un goteo rápido). Apagar la caldera, cerrar la alimentación de la misma, retirar los td y tt y comenzar con un nuevo ciclo de destilación.

#### Titulación:

El procedimiento es obvio de acuerdo con la descripción del equipo de titulación. La solución a titular no debería tener menos de 20°C, ya que a temperaturas menores la reacción del ácido bórico con los  $H^+$  es suficientemente lenta como para retardar la titulación, o sea, la obtención del punto final.

En cada serie de determinaciones se incluyen algunos blancos, cuyo consumo de ácido se resta al de las muestras.

b) Amonio en digestos de material vegetal y fertilizantes, hidrolizados, aguas, soluciones provenientes de la determinación de capacidad de intercambio catiónico en suelos por saturación con amonio, etc.

Figura 8: Caldera.

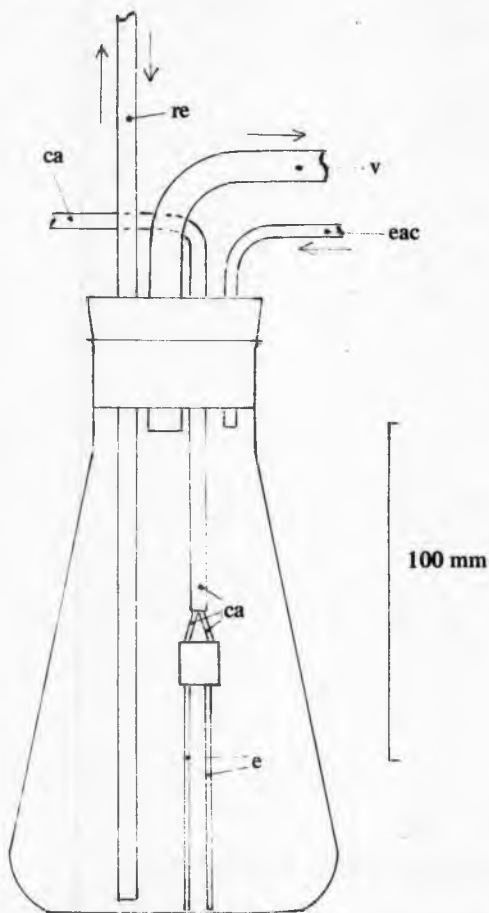
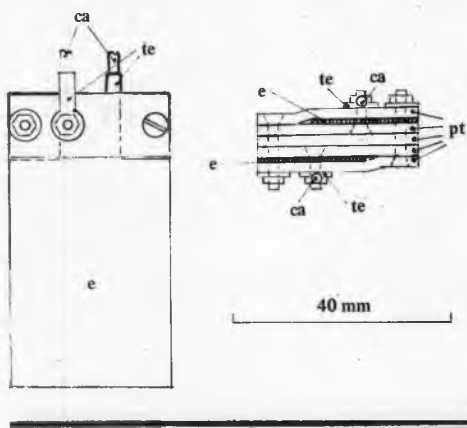


Figura 9: Detalle de los e.

**Destilación:**

En todo caso deben verificarse las siguientes condiciones:

- Que la cantidad de  $\text{NH}_4^+$  a destilar se encuentra en el rango  $\text{NH}_4^+$  0,2 a 80 microequivalentes.
- Que la acidez inicial de la solución no supere el límite de 7,5 N (de lo contrario existe peligro de proyecciones al agregar el NaOH).
- Que la cantidad de NaOH agregado sea suficiente para alcalinizar la solución a destilar.
- Que el volumen final en td luego del agregado del álcali no supere 5 ml (de lo contrario existe peligro de arrastre de gotitas alcalinas más allá de t).

Titulación: como para N total en suelos.

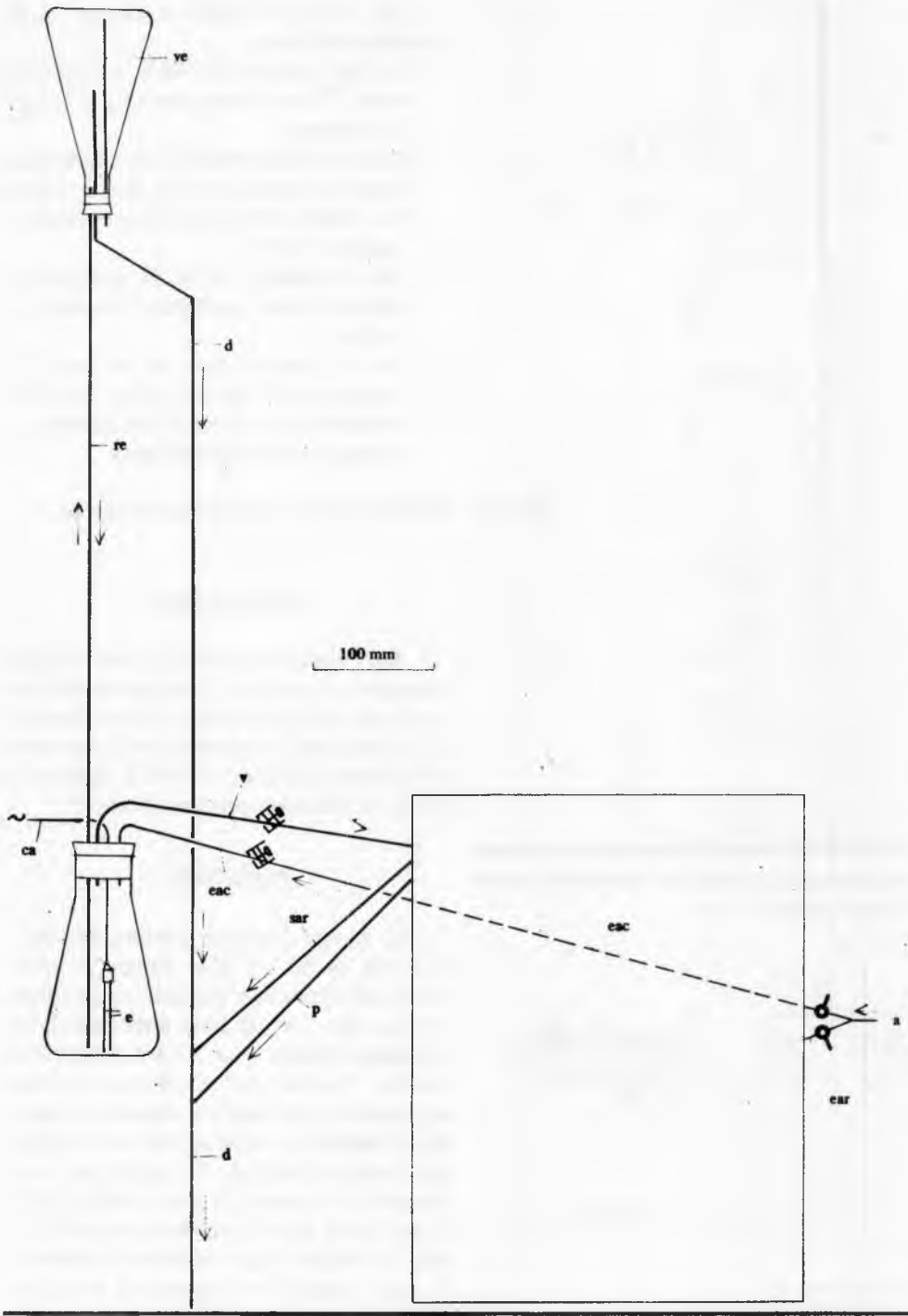
**RESULTADOS**

Los resultados a obtenerse con el equipo descrito son análogos a los que se obtienen con los equipos habituales. A título ilustrativo se presentan los valores de recuperaciones de distintas cantidades de  $\text{NH}_4^+$  destilado a partir de soluciones patrón (Cuadro 1).

**DISCUSION**

El equipo descrito permite destilar 6 muestras en 90 seg. Este tiempo es justamente suficiente para preparar los próximos 6 tubos con 1 ml de ácido bórico-indicador y agregar el álcali a los 6 tubos siguientes a destilar. Por ello, no se obtienen ventajas adicionales aumentando el número de plazas en el destilador, mientras este sea atendido por un solo operario. El cambio de tubos demanda, a lo sumo, 1 min., con lo cual el tiempo total para 6 destilaciones es de 2,5 min. La caldera llega a régimen en menos de 3 min. a partir de temperatura ambiente. Después de las breves interrupciones necesari-

Figura 10: Equipo armado.





CUADRO 1: Recuperación y precisión de las determinaciones de amonio por destilación y titulación.

Patrón destilado, $\mu\text{M}$ de $\text{NH}_4$	Blanco	0,25	1,00	4,00	20,0	80,0
$\mu\text{l}$ de HCl	0,4	2,2	6,9	27,1	136,0	524,3
	0,7	2,2	6,9	27,5	136,5	545,5
0,1454 N	0,5	2,0	6,9	27,2	135,6	539,3
	0,5	2,0	7,0	27,3	135,3	539,1
gastados	0,7	2,1	6,9	26,1	133,0	534,6
	0,7	2,2	7,0	27,0	132,8	525,9
Recuperación promedio, %	-	89,8	92,8	96,6	97,5	97,2
Coefficiente de variación, %	-	6,6	0,8	1,8	1,1	1,4

Para determinaciones de 4 a 80  $\mu\text{M}$  de  $\text{NH}_4^+$  se asume, de acuerdo con los datos precedentes, una recuperación del 97% y un CV de 1,4%.

rias para cambiar los tubos, llega a régimen en forma prácticamente instantánea.

La titulación, usando una microbureta manual tipo Metrohn E 457, demanda ca. 45 seg. por muestra, siempre que la temperatura de la solución no sea inferior a 20°C (ver procedimiento). Un digesto proveniente de un suelo que contiene ca. 0,15% de N total consume ca. 50 microlitros de ácido 0,1 N; por lo tanto, en esas condiciones pueden efectuarse unas 10 titulaciones sin recargar la bureta (capacidad: 0,5 ml).

Resulta, entonces, un tiempo promedio por muestra, para destilar y titular, de (90:6) seg + (60:6) seg + 45 seg = 70 seg. Este valor es inferior al de todos los dispositivos análogos de nuestro conocimiento; en esta circunstancia radica el interés principal del equipo descrito. A título comparativo, el método (Brenmer, 1965), usando cuatro unidades de destilación con titulación automática simultánea (el máximo recomendado para un operador), permite efectuar una destilación-titulación cada 2,5 min. El costo de este equipo es 3 a 5 veces mayor que el del equipo aquí descrito, sin contar los balones

Kjeldahl (ni los tubos de ensayos correspondientes) ni los tituladores automáticos (ni la microbureta correspondiente). Queda establecido de este modo otro ejemplo de las ventajas que pueden obtenerse mediante una reducción de la escala de las operaciones analíticas: la elevada velocidad de la destilación es posible merced al reducido volumen de la solución a destilar y del trayecto que deben barrer los vapores. La reducción de los costos de equipo se debe, por un lado, a la reducción de sus dimensiones y por el otro al ejemplo de tubos de ensayos de uso corriente en lugar de balones Kjeldahl.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1) Brenmer, J.M. 1965. En: Methods of Soil Analysis, Agronomy Nr. 9, American Society of Agronomy, Inc, Madison, Wisconsin; Part 2: 1195-1196.
- 2) Conti, M., M. Richter y L. Giufre. 1976. Método de determinación rápida de nitrógeno en suelo. *IDIA*, Julio-Diciembre 1976: 119-122.
- 3) Eastin, E.F. 1976. Use of ammonia electrode for total nitrogen determination in plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 7 (5): 477-481.