



PROCESO SELECTIVO INGRESO
ESCALA DE AYUDANTES DE INVESTIGACIÓN DE LOS
ORGANISMOS PÚBLICOS DE INVESTIGACIÓN
ESPECIALIDAD LABORATORIOS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS
QUÍMICO-ADUANERO
3^{er} EJERCICIO
(27 DE NOVIEMBRE DE 2021)

SUPUESTO PRÁCTICO DE ANÁLISIS QUÍMICO-ADUANERO

Los Laboratorios Aduaneros de la Unión Europea aplican los métodos de análisis que se necesitan para calcular los derechos de importación de determinados productos agrícolas transformados a partir de su contenido en materias grasas de leche y proteínas de leche.

Al objeto de determinar dichos valores para un producto en polvo en cuya composición se declaran distintos productos lácteos, se aplican los siguientes métodos:

Método A:

Para la determinación del contenido de las materias grasas de leche, se aplicará un método que utilice la extracción con éter de petróleo, precedido por una hidrólisis con ácido clorhídrico y seguido de una cromatografía en fase gaseosa (CG) de los ésteres metílicos de los ácidos grasos, adicionada de una cantidad conocida de valerato de metilo.

Responder razonadamente las siguientes cuestiones:

- 1.- Elaborar un esquema detallando las etapas del método A, nombrando los reactivos y equipos utilizados en cada una de ellas ¿qué calidades deberían tener los diferentes reactivos químicos empleados?**
- 2.- La extracción señalada en el método se realiza mediante Soxhlet. Describa dicho proceso de extracción.**
- 3.- ¿Cómo se denomina y en qué consiste la obtención de los esterios metílicos de los ácidos grasos para su separación cromatográfica? ¿Por qué es necesaria llevarla a cabo? Indicar el material de laboratorio necesario para realizar esta etapa a temperatura ambiente**

Como paso preliminar al análisis gascromatográfico correspondiente a la muestra, se realiza el siguiente experimento:

En un frasco provisto de cierre hermético, se pesa exactamente 202,9 mg de butirato de metilo y 203,4 mg de valerato de metilo. A continuación, se añaden 95 mL de n-heptano y 5 mL de metanol anhidro (Disolución patrón).

Seguidamente se inyecta 1 mL de esta disolución en el cromatógrafo de gases en las mismas condiciones experimentales que la muestra a ensayar, obteniéndose el cromatograma que aparece en la figura 1,

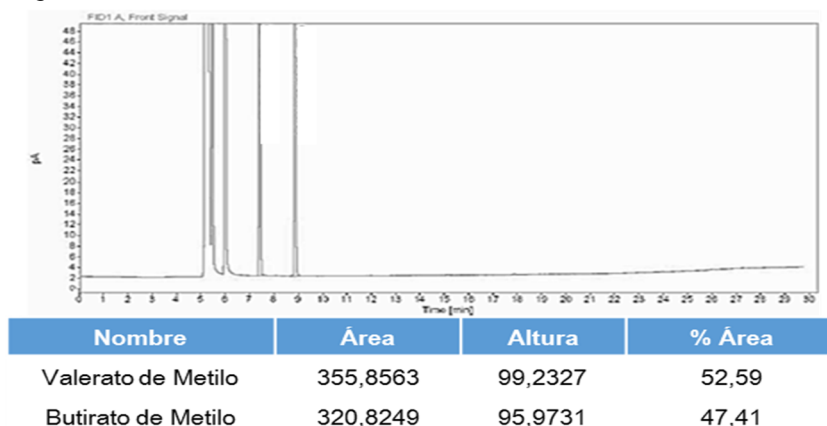


Fig.1.- Cromatograma de la disolución patrón de butirato de metilo y valerato de metilo

- 4.- ¿Qué objeto tiene la adición de una cantidad exacta de valerato de metilo? Justifique la elección del valerato de metilo y del butirato de metilo para el fundamento del método.
- 5.- Justifique a quién le corresponderá el menor tiempo de retención entre butirato de metilo y valerato de metilo. ¿Por qué aparecen más picos en el cromatograma?
- 6.- ¿Qué es el factor de respuesta K en una determinación analítica por cromatografía de gases?
Calcule el factor de respuesta K_r relativo del butirato de metilo frente a valerato de metilo de acuerdo a los resultados anteriores.

La aplicación del método A sobre 10,6000 gramos de la muestra problema arrojó los siguientes datos experimentales:

- Producto resultante de la extracción Soxhlet: 3,0500 gramos
- En un tubo de cierre hermético se pesan 203,3 mg del extracto anterior y 20,0 mg de valerato de metilo, añadiéndose a continuación 95 mL de n-heptano y 5 mL de KOH (2 M disuelta en metanol anhidro).
- Tras agitar enérgicamente 1 min y dejar reposar de 15 a 30 min, se centrifuga durante 2 min a 2500 rpm, transfiriendo finalmente el líquido sobrenadante a un vial de CG.
- Tras la inyección de 1 mL de esta disolución en el cromatógrafo de gases, en idénticas condiciones a las de la disolución patrón, se obtuvo el cromatograma de la figura 2.

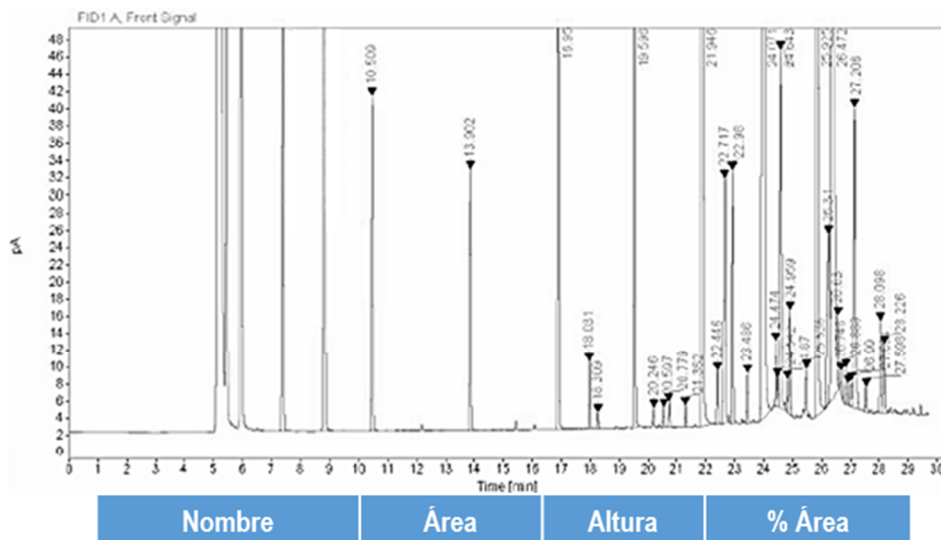


Fig.2.- Cromatograma de la muestra

- 7.- ¿Cuál es el porcentaje en peso de materia grasa en el producto?
- 8.- ¿Cuál es el porcentaje en peso de butirato de metilo en la materia grasa?

- 9.- El contenido de materias grasas de leche se calcula con arreglo al porcentaje de la concentración de ácido butírico en la grasa de leche pura, que ha sido establecido en el 3,45%.

¿Cuál es el factor de conversión del butirato de metilo a grasa láctea si los pesos moleculares del ácido butírico y del butirato de metilo son respectivamente 88,11 y 102,13 g/mol?

- 10.- Teniendo en cuenta el factor de conversión calculado anteriormente, ¿Cuál es el porcentaje en peso de materia grasa de leche de la muestra?

Método B

Para determinar el contenido de proteínas, la muestra se disuelve completamente en agua y se ajusta su pH hasta 4,6, obteniéndose un precipitado de proteínas lácticas. Este se separa por centrifugación y sobre el líquido sobrenadante se realizan los ensayos de Biuret y Ninhidrina siendo el resultado de ambos, negativo.

Sobre otra porción del mismo, tras la fusión alcalina (prueba de Lassaigne), la reacción con sulfato ferroso y ácido sulfúrico no se aprecia la aparición de un precipitado de color azul de prusia, por lo que su resultado también se considera negativo.

Responder razonadamente las siguientes cuestiones:

- 11.- ¿Qué conclusiones se pueden extraer de los ensayos realizados sobre el líquido sobrenadante?
- 12.- Para la cuantificación de las proteínas se utiliza el método Kjeldahl, en la que una de sus etapas es una destilación por arrastre de vapor
- ¿En qué consiste la destilación con arrastre de vapor?
¿Cómo sería el montaje necesario para llevarla a cabo?
- 13.- Sobre 3,000 g de la muestra problema se aplica el método de Kjeldahl, haciéndose destilar en su última etapa el amoníaco sobre 50,0 ml de una disolución de HCl 0,1210 M, valorándose el exceso de ácido con otra disolución de NaOH 0,1540 M, de la que se gastaron 32,2 ml.
- ¿A qué técnica de valoración correspondería este modo de trabajo? ¿qué método se habrá empleado para preparar las disoluciones valorantes utilizadas, HCl y NaOH?
- 14.- En el caso del análisis anterior calcula el porcentaje de Nitrógeno en la muestra. (Peso atómico del Nitrógeno = 14,007 g/mol).
- 15.- Siguiendo con el caso del análisis anterior, si el factor de conversión de Nitrógeno en proteína es 6,38, ¿qué cantidad de proteínas hay en la porción de muestra tomada?