

固体生物质燃料中氮的测定方法改进探讨

沈国新

(中煤浙江检测技术有限公司, 浙江杭州311115)

摘要：固体生物质燃料及其原料中氮含量的准确测定，对于指导生物质燃料的生产及控制大气污染具有重要的意义。采用凯氏定氮法测定固体生物质燃料中氮含量时，样品的消化催化剂中含有硫酸汞和硒粉等有毒成分，其大量使用易导致环境污染的风险。探讨采用硫酸铜作为催化剂以替代硫酸汞与硒粉并将其用于消化固体生物质燃料样品，针对催化剂量及消化温度等条件进行试验，探讨消化温度与消化时间的关系、不同消化温度下检测结果的精密度、催化剂量对检测结果的影响以及预烘干法对消泡的作用。通过对样品的含氮量进行国标方法及改进方法的对比测定分析，并对检测数据进行差异显著性统计量t值校验，证明2种方法的检测结果无显著差异。试验结果表明，固体生物质燃料样品经110℃预处理除去水分、以硫酸铜替代硫酸汞与硒粉作为催化剂、采用浓硫酸在390℃温度下进行消化时能缩短消化时间，且采用改进方法测定生物质中氮含量的结果符合国标方法对精密度的要求。

引言

燃烧产生NO_x有热力型、快速型和燃料型3种模式，固体生物质燃料因燃烧温度较低，故燃烧产生的NO_x主要来自燃料型。固体生物质燃料中的氮元素主要存在于植物蛋白中，以有机物方式存在的氮元素在燃烧过程中发生复杂的化学反应，最终以一氧化氮、二氧化氮等氮氧化物的形式排入大气从而对环境造成污染[1-4]。大气中的NO_x与其它挥发性有机物在太阳光作用下会形成有毒的光气，对人体健康造成危害。在一定条件下形成酸雨，对建筑物与农业生产造成伤害[5-7]。对于固体生物质燃料来说，其燃烧产生NO_x的多少与固体生物质燃料中氮元素的含量有直接的关系。目前我国的生物质燃料来源复杂多样，不同的植物及不同的植物部位的原料其含氮量差异均较大[8]，因而准确测定固体生物质燃料及其原料中氮含量对于指导生物质燃料的生产及控制大气污染具有重要的意义。

目前国内对燃料、饲料、食品中氮的测定方法主要有红外热导法、凯氏定氮法、比色法等，而固体生物质燃料氮元素测定的国家标准采用凯氏定氮法。煤中氮的测定国标方法有凯氏定氮法和基于红外热导测定原理的仪器法。饲料与食品中氮普遍使用凯氏定氮法[9-12]。国内有孙刚[13]采用微量凯氏法与红外热导法对固体生物质燃料氮元素的测定方法进行了专门的研究，试验证明2种方法测定结果一致性良好。凯氏法因其使用成本低、易于掌握、检测准确度较高，因而其仍为目前广泛使用的测氮方法。

固体生物质燃料测氮的国家标准中，使用的混合催化剂中含有硫酸汞、硒粉等有毒成分，大量使用则有环境污染风险[14-16]。而在饲料的国家标准中采用毒性较低的硫酸铜作为催化剂。生物质燃料与饲料的主要成分都来自植物，具有一定的相似性。以下尝试采用硫酸铜作为催化剂替代硫酸汞与硒粉对生物质燃料样品实施消化，并对检测过程中适宜采用的条件及检测结果的准确度进行探讨。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：SH-20F型石墨消解仪，可控温0~500℃；凯氏消解管、玻璃漏斗、K9840型自动凯氏定氮仪。

试剂：滴定用硫酸标准溶液（约0.01mol/L）、浓硫酸、无水硫酸钠、五水硫酸铜、由370g氢氧化钠和30g硫化钠溶于1L水中配成的混合碱液、1%硼酸溶液、甲基红与亚甲基蓝混合指示剂。

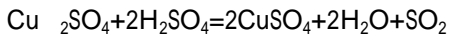
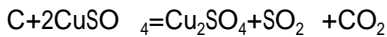
1.2方法原理

测氮采用凯氏定氮法，在催化剂硫酸铜、无水硫酸钠和浓硫酸的作用下，含氮化合物在加热下分解，并与硫酸反应生成 NH_4HSO_4 ， NH_4HSO_4

在含过量氢氧化钠和硫化钠的混合碱液中加热蒸馏释放

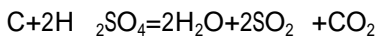
出 NH_3 ，馏出的 NH_3 用硼酸溶液吸收，用硫酸标准溶液定量滴定 NH_3 量从而计算得氮含量。

硫酸铜在消化中作为催化剂，在高温的硫酸溶液中能促进有机物的分解，其催化作用机理如下：



无水硫酸钠溶于浓硫酸后可提高硫酸的沸点。硫酸的沸点为337℃，加入无水硫酸钠后，可将沸点提高至400℃以上。

浓硫酸分解有机物的机理：浓硫酸将有机物中的氢与氧按比例生成水从而使有机物分解，另外在高温下浓硫酸将碳氧化成二氧化碳，其反应式如下：



有机物被分解过程中，氨基基团及其它含氮化合物发生复杂的化学反应，高价氮被高温下的二氧化硫还原形成氨，并与过量硫酸生成硫酸氢铵溶于消化液中。

混合碱液加入消化液中，其中含有过量的硫化

钠可与消化液中 Cu_2^{+} 形成稳定的沉淀物 CuS ，破坏氨与铜形成稳定的铜氨络离子，使氨易于被馏出。

1.3试验方法

称取制备到通过1mm筛的(0.2~0.5)g固体生物质燃料试样，用擦镜纸包裹后装入凯氏消化管中，加入0.2g五水硫酸铜和2g无水硫酸钠，再加入5mL浓硫酸后置于石墨消解炉中。将炉温从室温升到设定的温度，消解至黑色消失，成清透的蓝色溶液即为消化完成[13]。

冷却后用80mL水将蓝色溶液转移至凯氏蒸馏瓶中，加入25mL混合碱液。通水蒸气蒸馏，将馏出液收集于装有20mL硼酸溶液的200mL锥形瓶中，而硼酸溶液中需预先滴加混合指示剂。用硫酸标准溶液滴定溶液，当溶液颜色由绿色突变为灰色时为终点。计算扣除空白试验后的氮含量。

2结果与讨论

2.1消化温度与消化时间的关系

样品消化时，加入浓硫酸后形成黑色混合物，加热到设定温度后保温一定时间，含碳有机物在浓硫酸及催化剂作用下完全分解，形成淡蓝色悬浊物。凯氏测氮的消化温度根据消化目标物的不同其消化温度的设定各不相同。文献[9]中设定为350℃，文献[10]设定为420℃。以下尝试采用不同温度消化不同样品，其中消化时间指从室温加热开始到消化液黑色全部消失为止所消耗的时间。样品A、样品B在不同的消化温度下所消耗的时间情况见表1、表2。

表 1 样品 A 消化温度对时间的影响**Table 1 Effect of digestion temperature on time for sample A**

序号	消化温度/℃	消化时间/min
1	350	54
2	370	50
3	390	45
4	420	43

表 2 样品 B 消化温度对时间的影响**Table 2 Effect of digestion temperature on time for sample B**

序号	消化温度/℃	消化时间/min
1	350	48
2	370	45
3	390	40
4	420	38

由表1、表2可看出，温度升高可减少消化时间。由于频繁取出消化中的样品以观察消化情况从而易导致失温，因而在实际情况中升高温度使消化时间缩短的效果应更明显。

2.2不同消化温度下检测结果及其精密度

对不同温度下消化的样品进行5次平行测定，其结果见表3、表4。

表 3 样品 A 消化温度、测定结果与精密度 ($n=5$)
Table 3 Digestion temperature, test results and precision ($n=5$) of sample A

序号	消化温度/℃	干物质含氮量/%	RSD/%
1	350	0.98	—
2	370	0.98	2.2
3	390	1.00	2.3
4	420	0.96	3.6

表 4 样品 B 消化温度、测定结果与精密度 ($n=5$)
Table 4 Digestion temperature, test results and precision ($n=5$) of sample B

序号	消化温度/℃	干物质含氮量/%	RSD/%
1	350	0.51	—
2	370	0.54	2.7
3	390	0.53	2.8
4	420	0.52	3.3

文献[9]中氮测定值的重复性限为0.08%，不同温度下测定的含氮量结果之间的差值均小于重复性限，表明只要消化至黑色消失，不同消化温度对氮元素的最终检测结果无明显影响。缩短消化时间对降低能耗与提高工作效率都有一定的积极作用，但420℃已接近硫酸-硫酸钠混合物的沸点，发烟较剧烈。根据实际情况，此方法中将消化温度确定为390℃。

2.3 催化剂用量对检测结果的影响

设定消化温度在390℃，试验加入不同五水硫酸铜质量，对照消化时间见表5。由表5可看出，增加催化剂用量对消化速度无提升作用，此试验方法确定五水硫酸铜的用量为0.2g。

表 5 催化剂用量与消化时间**Table 5 Catalyst dosage and digestion time**

类别	五水硫酸铜用量/g	消化时间/min
样品 A	0.2	45
样品 B	0.2	40
样品 A	0.3	45
样品 B	0.3	39
样品 A	0.4	45
样品 B	0.4	39

2.4 预烘干法对消泡的作用

样品在消化过程中会形成黑色泡沫状物并附在消化管内壁上，需人为摇振将泡沫带入消化液中，一方面会加长消化时间，另一方面附着在壁上的样品若未消化完全则会引起检测结果的偏低。费丽娜[17]采用加入辛醇、液体石蜡、硅油等方法消泡，具有良好的效果。黑色泡沫产生可能的原因是固体生物质燃料经浓硫酸脱水后形成较多空隙的碳骨架，碳骨架包裹了产生的二氧化碳及水蒸汽泡后形成泡沫漂浮在消化液表面。因试样空气干燥基水分较高，笔者试探不外加消泡剂而仅采用降低样品含水率的方法来减少泡沫的产生。方法是将固体生物质样品称取于擦镜纸中，包裹后置于玻璃皿中，于预先恒温于110 的干燥箱中烘干1h后立即转入消化管中，加硫酸与催化剂进行消化。试验表明，经过烘干的样品在消化过程中产生的黑色泡沫相比于未烘干的样品有明显减少。

2.5 与国标方法对照试验结果

选取10个不同的氮含量及不同原材料的固体生物质燃料样品，以国标法测定氮含量作为标准组，采用改进法测定氮含量作为对照组，并对标准组与对照组结果间的差异进行显著性t检验，数据结果见表6、表7。

表 6 氮含量测定结果对照表

Table 6 Comparison on nitrogen test results

序号	样品	国标法测定含氮量(N _d)/%	改进法测定含氮量(N _d)/%	差值
1	A(成品 1)	0.98	1.02	-0.04
2	B(成品 2)	0.52	0.54	-0.02
3	C(茶叶)	1.60	1.56	0.04
4	D(树枝)	0.78	0.85	-0.07
5	E(竹根粉)	0.43	0.41	0.02
6	F(木片 1)	2.48	2.52	-0.04
7	G(秸秆)	1.84	1.86	-0.02
8	H(竹粉)	0.30	0.27	0.03
9	I(树皮)	0.42	0.44	-0.02
10	J(碎木片 2)	1.81	1.83	-0.02

表 7 氮含量测定结果的差异显著性结果

Table 7 Results of difference significance on nitrogen test results

M/个	μ_0	\bar{X}	d	S	t	$t_{0.05,9}$ 临界值
10	1.116	1.130	-0.014	0.034 4	1.288	2.262

3结论

(1) 采用凯氏法测定固体生物质燃料中氮含量时，在样品消化过程中采用硫酸铜作为催化剂为可行，用毒性相对较低的硫酸铜代替高毒性的汞盐与硒粉，对环境保护与职业健康具有重要意义。

(2) 将固体生物质样品在消化前于110 温度下预干燥除去空气干燥基水分，在消化时对减少起泡有显著的作用。

(3) 样品在不同的温度进行消化，试验发现在390 温度下的消化速度较快，且测定氮含量结果较稳定。

(4) 采用上述改进方法对多个样品进行含氮量的测定，结果准确可靠，复现性较好。与标准方法对照，检测结果经差异显著性统计量t检验，无显著性差异。综上所述，改进方法是1种可行的替代方法，适用于固体生物质燃料及其原料中氮含量的测定。与国标方法相比能提高检测效率并减少有毒化学试剂的使用，具有一定的社会效益。

参考文献:

- [1]周建强, 高攀, 董长青, 等.固体生物质燃烧中氮氧化物产生机理综述[J].热力发电, 2018, 47(12):1-9.
- [2]苟进胜, 常建民, 任学勇.生物质热解过程中氮元素迁移规律研究进展[J].科技导报, 2012, 30(14):70-74.
- [3]聂虎, 余春江, 柏继松, 等.生物质燃烧中硫氧化物和氮氧化物生成机理研究[J].热力发电, 2010, 39(9):21-26.
- [4]高仰东.降低生物质锅炉排放氮氧化物及硫化物的控制分析[J].科技与创新, 2019(8):140-141.
- [5]李国亮.氮氧化物对环境的危害及污染控制技术[J].山西化工, 2019, 39(5):123-124.
- [6]王禹苏, 张蕾, 陈吉浩, 等.大气中氮氧化物的危害及治理[J].科技创新与应用, 2019(7):137-138.
- [7]王旭睿.氮氧化物危害及处理方法[J].当代化工研究, 2018(10):116-117.
- [8]毛洪钧, 李悦宁, 林应超, 等.生物质锅炉氮氧化物排放控制技术研究进展[J].工程科学学报, 2019, 41(1):1-11.
- [9]全国煤炭标准化技术委员会.固体生物质燃料中氮的测定方法:GB/T30728—2014[S].北京:中国标准出版社, 2014:10.
- [10]全国饲料工业标准化技术委员会.饲料中粗蛋白的测定凯氏定氮法:GB/T6432—2018[S].中国标准出版社, 2019:04.
- [11]全国煤炭标准化技术委员会.煤中碳氢氮的测定仪器法:GB/T30733—2014[S].北京:中国标准出版社, 2014:10.
- [12]李杉杉.凯氏定氮法测定蛋白质的方法分析[J].现代食品, 2018(21):140-142.
- [13]孙刚.半微量开氏法在固体生物质燃料氮含量测定中的应用[J].山东科技大学学报(自然科学版), 2011, 30(1):88-91.
- [14]黄树杰.硒的环境污染特征及其防控技术[J].再生资源与循环经济, 2017, 10(4):30-33.
- [15]朱彦丞.环境汞污染问题分析[J].科技风, 2016(20):80.
- [16]张银玲, 龙燕, 罗仙平, 等.环境汞污染及研究动态[J].有色冶金设计与研究, 2012, 33(4):65-68.
- [17]费丽娜.浅谈凯氏定氮法测定食品中蛋白质的原理及注意事项[J].中国药物经济学, 2014, 9(1):171-172.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/164692.html>