

半微量开氏法在固体生物质燃料氮含量测定中的应用

孙 刚

(煤炭科学研究总院 检测研究分院,北京 100013)

摘 要:研究了半微量开氏法测定固体生物质燃料中氮含量的适用性。研究表明,应用于煤中氮测定的半微量开氏法经测定条件优化后可适用于固体生物质燃料中氮含量的测定,测定结果与欧盟标准 CEN/TS 15104 的规定方法无显著性差异,精密度“相同”,达到同等技术水平;将样品放置一定时间后重新测定的结果证明半微量开氏法测定固体生物质燃料中氮的复现性好,结果稳定可靠。

关键词:生物质;燃料;氮;测定

中图分类号:TB302.2

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2011)01-0088-04

The Application of Semi-micro Kjeldahl Method in Determination of Nitrogen in Solid Bio-fuels

SUN Gang

(Branch of Testing Research, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: The applicability of nitrogen determination in solid bio-fuels by using the semi-micro Kjeldahl method was studied in this paper. After the measuring condition optimized, the semi-micro Kjeldahl method could be applied to nitrogen determination in bio-fuels with no significant difference to the method stipulated by EU Standard CEN/TS 15104. The nitrogen contents in bio-fuels were analyzed by using semi-micro Kjeldahl method at different time intervals. The reliability of semi-micro Kjeldahl method has been proved.

Key words: biomass; fuel; nitrogen; determination

氮是生物质中重要的非金属无机元素,是作物成长不可缺少的营养物质,不同生物质中的氮含量差别很大。氮氧化物是大气污染的主要来源之一,生物质造成氮污染的潜在能力并不低于煤^[1],测定生物质中氮的含量可指导生物质燃料的加工利用^[2-3],对环境保护也有重要意义。

目前,测定固体生物质燃料中氮的标准方法为欧盟标准方法——热导池法^[4]。国内尽管有很多固体(尤其是植物)样品中总氮含量测定技术的探讨,但还没有形成测定固体生物质燃料中氮含量的规范方法,大多仍参照煤中氮的测定方法(多是采用半微量开氏法)开展试验工作。

国内外应用的煤中氮的测定方法主要有三种:半微量开氏法、半微量蒸汽法和热导池法^[5-8]。煤与固体生物质燃料存在诸多差异,如固体生物质燃料的挥发分高,试样被加热时气体产物释放速度很快,易喷溅,因此适用于煤的氮测定方法对于固体生物质燃料的适用性需要进一步研究,方法需要改进,以保证测定结果的准确可靠。

本文应用半微量开氏法测定固体生物质燃料中的氮含量,首先进行了试验条件的优化,进而确定方法的精密度、准确性和可靠性。

1 半微量开氏法测定条件的优化

半微量开氏法是经典的氮测定方法,对于不同种类的物质,由于基体和氮含量的不同,测定条件差别很

大。考虑到固体生物质中氮含量与煤相似,但基体不同,故以文献[5]规定的半微量开氏法为基础,优化该方法中的样品消化条件,后续的蒸馏和滴定过程采用测定煤中氮的试验条件即可。

1.1 样品消化完成的判据

1.1.1 研究方法

1)以下述三种试验现象分别作为消化完全的判据进行试验研究:

- ①消化样品至溶液透澈、无黑色颗粒;
- ②消化样品至溶液透澈、无黑色颗粒后再消化 10 min;
- ③消化样品至溶液透澈、无黑色颗粒后再消化 20 min。

2) 在每一判据下,对于若干样品(玉米秆、小麦秆、稻秆、棉秆、各类蔬菜秆及森林废弃物树木等各选取数个样品),每个样品重复测定 2 次。

3)比较不同判据下试验结果的系统趋势和重复性,确定样品消化完全的判据。

1.1.2 试验结果

表 1 给出了 3 种消化完全判据的试验结果及其与热导池法测定结果的比较。

表 1 样品消化完全的判据试验表

Tab.1 Experiment of criterion for complete digestion of samples

序号	品种	$N_{d,1}$ (清澈)	$N_{d,2}$ (清澈+10 min)	$N_{d,3}$ (清澈+20 min)	$N_{d,4}$ (热导池法)	d_1 ($N_{d,2}-N_{d,1}$)	d_2 ($N_{d,3}-N_{d,1}$)	d_3 ($N_{d,3}-N_{d,2}$)	d_4 ($N_{d,4}-N_{d,1}$)
1	玉米秸	0.86	0.78	0.78	0.84	-0.08	-0.08	0.00	-0.02
2	棉花秸	0.80	0.74	0.75	0.86	-0.06	-0.05	0.02	0.06
3	棉花秸	0.97	0.93	0.91	1.04	-0.04	-0.06	-0.02	0.07
4	玉米秸	0.75	0.70	0.68	0.76	-0.05	-0.07	-0.03	0.01
5	木薯秸	0.21	0.15	0.15	0.23	-0.06	-0.06	0.00	0.02
6	松木	0.25	0.12	0.11	0.19	-0.12	-0.14	-0.02	-0.06
7	松木	0.14	0.14	0.10	0.18	0.00	-0.04	-0.04	0.04
8	松木	0.43	0.37	0.48	0.41	-0.06	0.04	0.11	-0.02
9	玉米秸	1.01	1.05	1.03	1.16	0.03	0.02	-0.01	0.15
10	玉米秸	0.64	0.53	0.54	0.58	-0.12	-0.10	0.02	-0.06
11	棉花秸	0.87	0.72	0.75	0.78	-0.15	-0.12	0.03	-0.09
12	树枝	0.57	0.52	0.53	0.55	-0.04	-0.04	0.01	-0.02
13	玉米秸	0.58	0.59	0.60	0.67	0.00	0.02	0.02	0.09
14	玉米秸	0.53	0.52	0.51	0.58	-0.01	-0.02	-0.01	0.05
15	玉米秸	0.58	0.60	0.56	0.67	0.03	-0.01	-0.04	0.09
16	葵花秸	0.33	0.31	0.34	0.34	-0.02	0.00	0.02	0.01
17	玉米秸	0.91	0.97	0.93	0.94	0.06	0.02	-0.04	0.03
18	果木秸	0.80	0.76	0.82	0.83	-0.04	0.01	0.06	0.03
19	植物	0.79	0.77	0.74	0.78	-0.02	-0.05	-0.03	-0.01
20	树杈	0.84	0.84	0.85	0.95	0.00	0.01	0.00	0.11
21	麦秆	0.60	0.59	0.61	0.64	-0.01	0.02	0.02	0.04
22	豆秆	0.70	0.69	0.69	0.75	-0.02	-0.01	0.01	0.05
23	玉米秸	0.82	0.78	0.82	0.96	-0.04	0.00	0.05	0.14
24	高粱秸	0.73	0.70	0.77	0.79	-0.04	0.04	0.08	0.06
25	稻秆	1.02	0.97	1.01	1.02	-0.05	-0.01	0.04	0.00
26	皇竹草	0.52	0.47	0.53	0.57	-0.05	0.02	0.07	0.05
27	棉花秸	0.78	0.87	0.80	0.80	0.10	0.02	-0.07	0.02
28	树皮	0.56	0.52	0.58	0.66	-0.04	0.02	0.06	0.10
29	松枝	0.54	0.52	0.55	0.61	-0.02	0.00	0.02	0.07
30	杂灌	0.69	0.57	0.66	0.60	-0.11	-0.03	0.08	-0.09
31	万寿菊	0.91	0.86	0.92	0.89	-0.05	0.01	0.06	-0.02
32	树皮	0.84	0.85	0.87	0.84	0.01	0.03	0.02	0.00
平均值						-0.046	-0.031	0.015	0.017
S_d						0.088 5	0.083 5	0.040 2	0.085 7
t_c						2.940	2.100	2.111	1.122
$t_{0.05,31}$						2.040	2.040	2.040	2.040

1.1.3 结果分析

t 检验表明(表 1),消化完全的判据为“溶液清澈后再消化一定时间”比消化完全的判据为“溶液清澈”的样品氮测定值显著偏低(t 检验均有显著性差异)。这说明“溶液清澈”时样品已完全消化,若再消化一段时间,样品中氮含量会有明显损失。原因可能是随消化时间的延长,消解的氮随蒸汽溢出而损失。

F 检验表明(表 2),各判据测定结果间精密度没有显著性差异。

由上述分析可知,虽测定精密度“相同”,但各消化完全的判据的测定结果间有显著性差异,证明样品清澈时已消化完全,若再消化一段时间,将造成样品中氮明显损失,故选择样品清澈时为消化完全的判据。

1.2 消化样品过程中加入铬酸酐或高锰酸钾的必要性

对于高变质程度的无烟煤,消化样品时间过长或无法消化完全,造成测定值偏低,通常加入铬酸酐或高锰酸钾以促进样品消化。固体生物质燃料未经煤炭变质过程,易消化分解,消化固体生物质燃料时可考虑不必加入铬酸酐或高锰酸钾。

在进行 1.1 试验时观察各种生物质燃料样品消化情况,如各种样品在不加入铬酸酐或高锰酸钾时即可在短时间内消化完全,则可取消测定步骤中对于难消化样品加入铬酸酐或高锰酸钾的规定,如部分样品在不加入铬酸酐或高锰酸钾时消化时间较长或无法消化完全,则应保留此规定。

试验表明,在 32 个样品的 64 次试验中,未发现有消化不完全的现象,说明固体生物质燃料不含有难消化的物质。故加入铬酸酐或高锰酸钾进行样品消化是不必要的。

1.3 样品消化时间对测定结果的影响

固体生物质燃料密度小、挥发分高,易消化分解,似易飞溅。因此,应注意消化固体生物质燃料样品时的升温速度,严格控制升温消化时间,防止消化时样品中氮的损失。

为此,在保证样品不喷溅的情况下,考察从室温至 350 °C,升温时间分别为 60、80 和 100 min 时消化时间对测定结果的影响,试验结果列在表 3 中。

表 2 精密度分析表

Tab. 2 The analysis of precision

项目	清澈	清澈+10 min	清澈+20 min	热导池法
$S/\%$	0.023 4	0.020 3	0.019 6	0.020 2
$r/\%$	0.066	0.057	0.055	0.057
最大 F 值			1.45	
$F_{0.05,31}$			1.82	

注:S为重复测定标准差。

表 3 样品消化时间对氮含量测定结果的影响

Tab. 3 Effect of digested time on nitrogen content of samples

序号	$N_{d,1}(60 \text{ min})$	$N_{d,2}(80 \text{ min})$	$N_{d,3}(100 \text{ min})$	$D_1(N_{d,1} - N_{d,2})$	$D_2(N_{d,1} - N_{d,3})$	$D_3(N_{d,2} - N_{d,3})$	%
1	0.78	0.74	0.75	0.04	0.03	-0.01	
2	0.13	0.11	0.13	0.02	0.00	-0.02	
3	0.52	0.54	0.53	-0.02	-0.01	0.01	
4	0.71	0.73	0.75	-0.02	-0.04	-0.02	
5	0.51	0.53	0.53	-0.02	-0.02	0.00	
6	0.82	0.84	0.79	-0.02	0.03	0.05	
7	0.74	0.74	0.73	0.00	0.01	0.01	
8	0.55	0.54	0.54	0.01	0.01	0.00	
9	0.59	0.59	0.57	0.00	0.02	0.02	
10	0.13	0.11	0.12	0.02	0.01	-0.01	
	平均值			0.001	0.004	0.003	
	S_d			0.021	0.022	0.021	
	t_c			0.151	0.575	0.452	
	$t_{0.05,9}$			2.262	2.262	2.262	
	差值在 95%置信水平下的置信限			-0.041~0.043	-0.040~0.048	-0.039~0.045	

由表 3 可知,消化样品时不同消化时间(从 60 min 到 100 min)的氮测定结果间无显著性差异;差值的 95%置信水平下最大置信限为 -0.041%~0.048%,小于 GB/T 19227 规定的重复性限 $r=0.08\%$ 。说明升温时间不少于 60 min 时,消化样品的升温消化时间对测定结果无显著影响。

2 半微量开氏法的精密度

2.1 试验方法

通过对各种固体生物质燃料所做的独立重复测定试验,估计该方法测定固体生物质燃料中氮含量的方法精密度。

采用式(1)计算方法测定的重复性限 r :

$$r=2\sqrt{2}S。 \quad (1)$$

2.2 试验结果分析

根据 32 个固体生物质燃料样品的氮含量重复测定值,计算方法测定的重复性限,如表 2 所示。

由表 2 可知,半微量开氏法测定固体生物质燃料中氮质量分数的重复性限为 0.06%~0.07%,与测定煤中氮的精密度水平($r=0.08%$)相近。生物质燃料中氮的质量分数为 0.2%~3.5%,此测定方法的精密度可满足测定固体生物质燃料中氮的需要。

3 半微量开氏法的复现性

通过对已测样品放置一定时间后的重新测定,来评估该方法测定结果的复现性。

固体生物质燃料测定后,样品密封保存在阴凉干燥处,1 个月后重新按半微量开氏法测定其氮含量,试验结果列在表 4 中。

由表 4 可知,间隔 1 个月后对样品重新测定,氮含量测定值与 1 个月前的测定值相比,无显著性差异;差值的 95% 置信水平下的置信限为 -0.09%~0.06%,最大端值的绝对值 0.09%,基本与 GB/T 19227 规定的重复性限(0.08%)一致。说明半微量开氏法的测定结果复现性好,稳定可靠。

4 半微量开氏法与热导池法的比较

t 检验(表 1)和 F 检验(表 2)表明,半微量开氏法与热导池法测定固体生物质燃料中氮含量时其测定结果间没有显著性差异,且精密度“相同”。热导池法是目前唯一标准化的测定固体生物质燃料中氮含量的方法,说明研究确定

的半微量开氏法与欧盟标准 CEN/TS 15104:2005 测定的固体生物质中氮含量结果的一致性,且证明了半微量开氏法用于测定固体生物质燃料中氮含量没有系统误差的存在。

应用于固定生物质燃料中氮的测定,半微量开氏法是绝对测定方法,测量稳定可靠,仪器设备不复杂,但操作较为繁琐,分析效率较低;热导池法随碳、氢、氮联测仪的问世在一些实验室中应用,具有操作简单、分析速度快的特点,但因分析成本高,测定结果不够稳定而应用不够广泛。此外,热导池法仍是需进行校准的测定方法。

可见,半微量开氏法在我国应用更广泛,不仅适用于日常测定,而且可作为定值方法用于计量标准值的确定。

5 结论

1) 经测定条件优化的半微量开氏法与热导池法测定固体生物质燃料中氮含量结果间没有显著性差异、

(下转第 102 页)

表 4 半微量开氏法复现性试验表

Tab. 4 Experiment for the repeat occurrences of semi-micro Kjeldahl method

序号	样号	$N_{d,2}$ (1 个月后)	$N_{d,1}$ (首次)	d_1 ($N_{d,2}-N_{d,1}$)
1	070057	0.81	0.86	-0.05
2	070058	0.75	0.80	-0.05
3	080231	0.16	0.21	-0.05
4	070306	0.10	0.14	-0.04
5	070307	0.38	0.43	-0.05
6	070401	0.57	0.58	-0.01
7	070402	0.53	0.53	0.00
8	070404	0.28	0.33	-0.05
9	070580	0.72	0.70	0.02
10	070582	0.80	0.82	-0.02
11	072211	0.71	0.73	-0.02
12	072718	0.59	0.56	0.03
13	072802	0.56	0.54	0.02
14	073018	0.93	0.91	0.02
15	073031	0.89	0.84	0.05
	平均值			-0.013
	S_d			0.035
	t_c			1.439
	$t_{0.05,14}$			2.145
	差值在 95% 置信水平下的置信限			-0.083~ 0.057