

凯氏定氮仪测定十三碳二元酸中间品及成品中的氮含量

一、前言

十三碳二元酸（Brassylic Acid）作为一种重要的长链二元酸，是合成高级香料、高性能聚酰胺（如尼龙 1313）、耐寒增塑剂及特种涂料的关键中间体。其纯度与杂质含量直接决定了下游产品的性能与品质。在工业生产中，尤其在生物发酵法制备工艺中，氮源（如铵盐、有机含氮营养素）的残留或微生物代谢产生的含氮副产物，可能以无机氮或有机非蛋白氮的形式存在于产品中。这些残留氮杂质不仅可能影响最终产品的色度、热稳定性及聚合性能，更是衡量生产工艺纯化效率与产品质量等级的核心指标之一。

因此，建立准确、可靠的氮含量检测方法，对于工艺开发（如发酵液后处理工艺优化）、质量控制（如洗涤、结晶等纯化步骤的效果评估）以及成品分级都具有至关重要的指导意义。凯氏定氮法作为经典的氮元素定量方法，具有适用性广、准确度高、重现性好的特点，是测定有机化合物及化工产品中总氮含量的权威方法之一。

本方案参考《T/CIEP-0034-2023 中国工业环保促进会团体标准 长链二元酸》，应用凯氏定氮法，对洗涤前粗品、洗涤后中间品及最终成品十三碳二元酸中的氮含量进行系统测定，为十三碳二元酸生产与研发过程中的氮含量监控提供一套完整、可行的解决方案。

二、仪器与试剂

2.1、仪器

K1100 全自动凯氏定氮仪、SH520 自动消解仪、分析天平等。

2.2、试剂

甲基红、溴甲酚绿、硼酸、氢氧化钠、无水硫酸钾、五水合硫酸铜、浓硫酸。

2.3、样品

十三碳二元酸洗涤前、十三碳二元酸洗涤后、十三碳二元酸成品。

三、实验方案

3.1、试剂配制

- (1) 甲基红溶液 (1g/L): 称取 100mg 甲基红溶于 95%乙醇, 用 95%乙醇稀释至 100mL。
- (2) 溴甲酚绿溶液 (1g/L): 称取 100mg 溴甲酚绿溶于 95%乙醇, 用 95%乙醇稀释至 100mL。
- (3) 甲基红-溴甲酚绿溶液: 将甲基红试液与溴甲酚绿试液按照体积比为 1:5 进行混合。
- (4) 硼酸溶液 (20g/L): 称取 100g 硼酸, 加水溶解后并稀释至 5L。按照 100:1 的比例向 5L 硼酸溶液中加入 50mL 甲基红-溴甲酚绿试液并搅拌均匀。

- (5) 氢氧化钠溶液 (400g/L): 称取 2000g 氢氧化钠加水溶解后, 冷却, 并稀释至 5L。

3.2、样品称量

使用差减法准确称取 3g (精确至 0.1mg) 左右的样品, 转移至洁净的消化管中。

3.3、消解

向样品消化管中加入 2 个 3.2g 催化剂片 (无水硫酸铜: 硫酸钾为 1: 15) 或 0.4g 硫酸铜、6g 硫酸钾和 35mL 浓硫酸, 空白管则加入 0.4g 硫酸铜、6g 硫酸钾和 15mL 浓硫酸, 随后上机消解, 消解程序如表二:

表二 SH520 自动消解仪消解程序设置

阶段	温度梯度/°C	保温时间/min
1	180	40
2	210	30
3	250	30
4	300	30
5	420	180

注：①由于十三碳二元酸样品碳链较长，且取样量较大，故消解过程样品碳化剧烈产生较多的气体可能会出现爆沸情况，故需设置曲线升温程序以改善上述情况。

②经过多次消解摸索实验发现，样品在升至 210℃时由于碳化产生浮沫较多，会有浮沫上冲的现象，为避免浮沫上冲较高造成样品损失，建议在第一阶段至第二阶段升温过程注意观察，若出现浮沫上冲至消化管 1/2 处时，可使用消解仪控制面板的上升按钮将消化管架上升，冷却静置 3min 左右以缓解上述现象，随后继续消解即可。

3.4、蒸馏与滴定

待消解程序完成，消化管冷却并无酸雾后，使用 K1100 全自动凯氏定氮仪进行检测，定氮仪参数设置如表三：

表三 K1100 全自动凯氏定氮仪试验参数设置

滴定酸浓度/ (H ⁺) mol/L	硼酸/mL	氢氧化钠/mL	稀释水/mL	蒸馏时间/min
0.0218	25	45	30	3

四、测试结果

表四 样品氮含量测试结果

样品名称	称样量/g	空白体积/mL	滴定体积/mL	氮含量/%	氮含量/ppm	均值/ppm
未洗涤	3.0040	0.1550	0.4735	0.0032	32.3589	35.0880
	3.0708		0.5355	0.0038	37.8171	
洗涤后	3.0213		0.5670	0.0042	41.6186	38.0720
	3.0586		0.5010	0.0035	34.5253	
成品	3.0279		0.3028	0.0015	14.8976	12.3504
	3.0199		0.2520	0.0010	9.8031	

五、注意事项

- 1、多次消解实验发现，由于该十三碳二元酸样品碳链较长且较难消解，取样量为 5g 时样品碳化结块严重且无法消解完全。故对于此类样品建议将取样量设置为 3g 以消解完全。
- 2、由于十三碳二元酸样品消解过程耗酸量较大，建议样品管中加入 35mL 浓硫酸进行消解，空白管中则加入 15mL 浓硫酸以保证消解结束后样品管和空白管硫酸剩余量基本一致。
- 3、由于该样品取样量较大且碳链较长，在消解升温过程需格外注意，尤其在 210°C 时注意观察，若出现碳化浮沫上冲可将样品架上升静置 3min 左右，以冷却降温。随后再将消化管架下降继续消解即可。

六、实验结论

由测试结果可知，K1100 全自动凯氏定氮仪可用于十三碳二元酸类中间品及成品中的氮含量。