

DOI:10.11918/202311060

微量生物炭表面酸性官能团质量摩尔浓度定量分析方法

李峻雪¹, 崔邴晗², 尚宏儒², 曹永娜^{1,2}, 程泽斌², 于艳玲^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 郑州研究院, 郑州 450000; 2. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 表面官能团是生物炭的重要组成部分, 其种类与数量对生物炭的性质、性能和应用有很大影响。现有碳材料表面官能团定量分析主要方法为 Boehm 滴定法, 该方法耗炭量大、操作步骤多、耗时长。为此, 通过构建质子消耗模型、编写 Python 程序、进行酸碱滴定实验、调试模型参数, 建立一种微量生物炭表面官能团质量摩尔浓度定量分析方法, 能够快速测量微量生物炭的表面官能团质量摩尔浓度与对应的酸解离常数 pK_a 。通过调整参数、训练模型, 分析此方法适用的生物炭质量范围, 发现测试样品质量为 50 mg 时模型的均方误差 $E_{MS} < 0.002$, 迭代次数设置为 20 000 时模型的 $E_{MS} < 0.001$, 表明测量结果准确度较高。该方法测定的生物炭表面官能团总量与 Boehm 滴定法的相对误差在 2% 以内, 且生物炭用量缩减 95%、测量时间缩短 10 h 以上、实验操作步骤大幅简化, 满足生物炭表面官能团定量分析微量、快速的技术需求。

关键词: 生物炭; 表面官能团; 酸碱滴定; 定量分析方法

中图分类号: X712

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2025)02-0065-08

Quantitative analysis of acidic functional groups content on the surface of biochar

LI Yinxue¹, CUI Binghan², SHANG Hongru², CAO Yongna^{1,2}, CHENG Zebin², YU Yanling^{1,2}

(1. Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Zhengzhou 450000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Surface functional groups are important components of biochar, and their species and content have a great influence on the properties, performance and applications of biochar. Current quantitative analysis methods for surface functional groups in carbon materials is the Boehm titration method with large sample consumption, multiple operation steps and time-consuming procedures. To address these limitations, we developed a quantitative analysis method for mass molar concentration of trace surface functional groups content of biochar by constructing a proton depletion model, writing a Python program, carrying out acid-base titration experiments, and debugging model parameters. This method enables rapid measurement of the surface functional group content and their corresponding acid dissociation constant pK_a for trace amounts of biochar. By adjusting parameters and training the model, the mass range of biochar applicable to this method was analyzed. It was found that the E_{MS} of the model was less than 0.002 when the sample mass was 50 mg, and the E_{MS} of the model was less than 0.001 when the iteration number was set to 20 000. This indicates a high level of accuracy of the measurement results. The relative error between the total amount of surface functional groups on biochar determined by this method and the Boehm titration method was within 2%. In addition, this method reduces biochar used by 95%, shortens the measurement time by more than 10 hours, and greatly simplifies the experimental procedures. It meets the technical requirements for micro-trace and rapid quantitative analysis of surface functional groups on biochar.

Keywords: biochar; surface functional groups; acid-base titration; quantitative analysis method

生物炭 (biochar) 是由生物质原料在限氧条件下经热解生产的一类难熔、高度芳香化、富含碳素的炭化产物^[1-2]。生物炭的生产是废弃生物质资源化利用的重要技术之一^[3-4], 同时, 作为一种二氧化碳

负排放技术, 生物炭的封存在实现“双碳”目标中起到重要作用^[5-6]。生物炭价格低廉、性能独特, 与农业、环境和能源可持续发展息息相关^[7-8], 其在不同应用中的性能主要取决于其结构性质。生物炭具有

收稿日期: 2023-11-21; 录用日期: 2024-01-31; 网络首发日期: 2024-03-27

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/23.1235.T.20240325.1013.002>

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFF1300504); 国家自然科学基金 (2197020577)

作者简介: 李峻雪 (1993—), 女, 博士后, 助理教授; 于艳玲 (1981—), 女, 副教授, 博士生导师

通信作者: 于艳玲, yy10206@163.com

丰富多样的表面官能团,包括羧基、酚羟基、羰基、内酯基、吡喃酮和酸酐等^[9-10],使得生物炭有别于活性炭、石墨烯等常见碳材料,拥有更广阔的应用场景^[11-12]。生物炭表面官能团的种类与数量是生物炭产品的重要评价指标之一^[13]。

但目前对生物炭表面官能团质量摩尔浓度的定量研究较少。碳材料表面官能团定量分析方法有酸碱中和法、氧化还原法和光谱法等^[14-15]。其中,红外光谱法只能进行半定量分析^[16],碘量法只能检测部分含氧官能团的总量^[17]。目前,应用最广泛的碳材料表面官能团定量方法是 Boehm 滴定法,由德国化学家 H P Boehm 于 1962 年提出。2010 年,加拿大达尔豪斯大学 Andreas 团队进行了标准化^[18-19]。Boehm 滴定法利用不同强度的碱与表面官能团进行中和反应,根据消耗的碱量计算相应的官能团质量摩尔浓度^[20]。然而,Boehm 滴定法对于实验室规模的生物炭研究制备负担较大、实验步骤过多、测量时间较长、人为误差较大。为此,建立了一种基于质子消耗质量守恒定律的酸碱滴定方法,通过 Python 编程语言对数据进行处理与分析,制定了准确有效的操作程序,实现对生物炭表面官能团质量摩尔浓度的微量、快速定量分析。

1 实验

1.1 实验材料

使用自制生物炭作为表面官能团测量样品。其中,未活化玉米芯生物炭的制备方法为:玉米芯经粉碎机粉碎、过筛,取 0.18 ~ 0.38 mm 段,将适量玉米芯粉放入刚玉坩埚舟内,在管式炉中,采用 N_2 为保护气,以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热解 2 h,得到生物炭 CC400 ~ CC800。磷酸活化生物炭的制备方法为:将 5 g 小麦秸秆浸渍在 100 mL 25% (质量分数)磷酸水溶液中,将浆料混合物于室温下搅拌 5 h 后 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥过夜,混合物在管式炉中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热解 2 h,去离

子水洗涤生物炭至中性, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后记为 PB600。氨基化生物炭的制备方法为:1 g 玉米芯生物炭 CC600 浸渍在 50 mL 5% $NH_3 \cdot H_2O$ 中, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下 140 r/min 恒温振荡 12 h,去离子水冲洗至中性, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后记为 NH600。

1.2 酸碱滴定实验

采用间歇平衡酸碱滴定法测定生物炭的表面官能团质量摩尔浓度。首先准确称取一定量生物炭于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯内,加入 50 mL 超纯水。分别使用 0.01 mol/L 的 NaOH、HCl 标准溶液通过滴定仪匀速缓慢地逐滴滴定,滴定在 N_2 气氛下进行,以消除空气中 CO_2 对体系 pH 的影响,记录初始 pH (pH_0) 与加入每滴酸/碱后的 pH。

以本实验所用自滴定仪为例(图 1),每滴液滴体积标定为 0.04 mL,设定所耗 HCl 标准溶液的体积为负、NaOH 标准溶液体积为正。

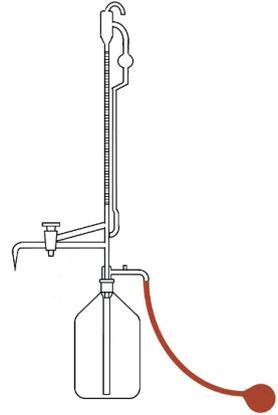


图 1 自滴定仪示意

Fig. 1 Schematic diagram of self-titrator

1.3 模型计算程序

基于质量守恒定律建立质子消耗模型,将建立的消耗模型通过 TensorFlow 平台使用 Python 脚本语言进行编译,采用非线性回归以及随机梯度下降 (SGD) 优化算法进行拟合,并对未知参数进行参数辨识,具体输入如下:

```
import tensorflow as tf
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
data = pd.read_excel('data.xlsx', sheet_name = 'Sheet1')
n = np.array(data["V"]).shape[0]
V = np.array(data["V"]).reshape(n,1,1)
pH = np.array(data["pH"]).reshape(n,1,1)
m = tf.constant(0.05, dtype = tf.float32)
Ca_b = tf.constant(0.01, dtype = tf.float32)
pH_0 = tf.constant(4.24, dtype = tf.float32)
```

```

for i in range(1,10):
    pK_ai = tf.Variable(tf.random.truncated_normal(shape=(1,i,1),mean=4.,stddev=4.,dtype=tf.
dtypes.float32))
    C_i = tf.Variable(tf.random.truncated_normal(shape=(1,i,1),mean=0.001,stddev=1,dtype=tf.
dtypes.float32))
    variables = [pK_ai,C_i]
    num_epoch = 8000
    optimizer = tf.keras.optimizers.SGD(learning_rate = 0.1)
    for epoch in range(num_epoch):
        with tf.GradientTape() as tape:
            y_pred = tf.reduce_sum((m * C_i/Ca_b) * ((1/(tf.pow(10,(pK_ai - pH)) + 1) - 1/(tf.pow(10,pK_
ai - pH_0) + 1))))),1)
            mse = tf.keras.losses.MeanSquaredError()
            loss = mse(V,y_pred)
            grads = tape.gradient(loss,variables)
            optimizer.apply_gradients(grads_and_vars = zip(grads,variables))
            if epoch % 100 == 0:
                print("i = " + str(i) + " " + "epoch = " + str(epoch) + "loss = " + str(loss))
print(pK_ai,C_i,loss)
y_pred_raw = np.array(y_pred).reshape(n,1)
plt.figure()
plt.scatter(V,pH,color = "red")
plt.scatter(y_pred_raw,pH,color = "black")
plt.xlabel("V")
plt.ylabel("pH")
plt.show()
zeros = np.hstack((zeros,y_pred_raw))
zeros = DataFrame(zeros)
zeros.to_excel('y_pred_raw.xlsx')

```

在编写好计算模型后,进行拟合计算,详细步骤如下:

- 1) 导入酸碱滴定数据,即生物炭所消耗的酸/碱的累积体积 V (mL) 与对应溶液 pH;
- 2) 输入计算常量参数:生物炭质量 m (g)、酸/碱溶液浓度 $c_{a,b}$ (mol/L) 以及初始 pH (pH_0);
- 3) 设置计算变量参数:表面官能团种类个数 i 和迭代次数,训练模型,得到拟合数据:表面官能团质量摩尔浓度 b_i (mmol/g)、对应酸解离常数 $\text{pK}_{a,i}$ 与均方误差 E_{MS} 。

1.4 方法验证实验

本测量方法通过 Boehm 滴定法进行准确度验证,具体操作步骤如下^[21]:精确称取 4 份 0.5 ~ 1.0 g 样品于 100 mL 三角瓶中,分别加入 20.0 mL 0.01 mol/L $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 、 NaOH 、 NaHCO_3 标准溶液与 10.0 mL Na_2CO_3 标准溶液,30 °C 恒温振荡 24 h 后,加入过量的 0.01 mol/L HCl 标准溶液,煮沸 5 min

以除去溶液中溶解的 CO_2 ,冷却至室温后,以酚酞为指示剂,用 0.01 mol/L NaOH 标准溶液反滴定至微红。

Boehm 滴定法的计算方法:

$$\text{碱溶液消耗量} = \frac{c_0 \times V_0 - (c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} - c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})}{m} \quad (1)$$

式中: c_0 为初始加入的标准溶液浓度, mol/L; V_0 为初始加入的标准溶液体积, mL; V_{NaOH} 为消耗的 NaOH 体积, mL; m 为试样质量, g。

$$\text{酸性基团量} = \text{NaOC}_2\text{H}_5 \text{ 溶液消耗量} \quad (2)$$

$$\text{羧基量} = \text{NaHCO}_3 \text{ 溶液消耗量} \quad (3)$$

$$\text{内酯基量} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 溶液消耗量} - \text{NaHCO}_3 \text{ 溶液消耗量} \quad (4)$$

$$\text{酚羟基量} = \text{NaOH 溶液消耗量} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 溶液消耗量} \quad (5)$$

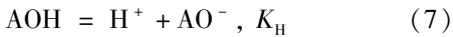
$$\text{羧基量} = \text{NaOC}_2\text{H}_5 \text{ 溶液消耗量} - \text{NaOH 溶液消耗量} \quad (6)$$

2 结果与讨论

生物炭表面官能团的类型和水平影响生物炭的性能,本研究通过建立质子消耗模型、进行酸碱滴定实验、调试模型参数、验证方法准确性,实现对微量生物炭表面官能团质量摩尔浓度及其对应酸解离常数的快速定量分析。

2.1 计算模型的建立

假设生物炭表面的表面官能团质子化位点为一元弱酸 AOH, 则质子位点的离解反应可以写成^[22-23]:



式中: K_{H} 为表面酸性常数, $K_{\text{H}} = \frac{[\text{H}^+][\text{AO}^-]}{[\text{AOH}]}$ 。

根据质量守恒定律,被酸碱中和的生物炭表面官能团的摩尔量应与消耗的酸/碱摩尔量相当,因此,酸碱滴定过程的质量平衡方程为

$$\Delta V \cdot c_{\text{a/b}} = V_0 \cdot \Delta[\text{AO}^-] \quad (8)$$

式中: ΔV 为消耗的酸/碱的累积体积, mL, 设定酸添加量为负, 碱添加量为正; $c_{\text{a/b}}$ 为酸/碱溶液浓度, mol/L; V_0 为滴定前体系的总体积, mL; $\Delta[\text{AO}^-]$ 为滴定前后表面位点的浓度变化, mol/L。

而总表面位点浓度 $S_{\text{T}} = [\text{AOH}] + [\text{AO}^-]$, mol/L。

经公式转化, $[\text{AO}^-] = \frac{S_{\text{T}}K_{\text{H}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{H}}}$, 因此, 有

$$\begin{aligned} \Delta[\text{AO}^-] &= [\text{AO}^-] - [\text{AO}^-]_0 = \frac{S_{\text{T}}K_{\text{H}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{H}}} - \frac{S_{\text{T}}K_{\text{H}}}{[\text{H}^+]_0 + K_{\text{H}}} \\ \frac{S_{\text{T}}K_{\text{H}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{H}}} &= S_{\text{T}}K_{\text{H}} \left(\frac{1}{[\text{H}^+] + K_{\text{H}}} - \frac{1}{[\text{H}^+]_0 + K_{\text{H}}} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

式中 $[\text{H}^+]_0$ 为初始质子浓度的对数值。

代入酸碱质量平衡方程式(8)有

$$\begin{aligned} \Delta V &= \frac{V_0 S_{\text{T}} K_{\text{H}}}{c_{\text{a/b}}} \left(\frac{1}{[\text{H}^+] + K_{\text{H}}} - \frac{1}{[\text{H}^+]_0 + K_{\text{H}}} \right) = \\ &= \frac{V_0 S_{\text{T}}}{c_{\text{a/b}}} \left(\frac{1}{\frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{H}}} + 1} - \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]_0}{K_{\text{H}}} + 1} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

又因为 $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$, 令位点浓度 $C = \frac{V_0 S_{\text{T}}}{m}$, mmol/L, 其中, m 为生物炭质量, g。代入方程(10)有

$$\Delta V = \frac{mC}{c_{\text{a/b}}} \left(\frac{1}{10^{\text{pK}_{\text{a}} - \text{pH}} + 1} - \frac{1}{10^{\text{pK}_{\text{a}} - \text{pH}_0} + 1} \right) \quad (11)$$

如果生物炭表面含有多种(i)类型的位点, 则酸/碱消耗量与溶液 pH 之间的关系可表示为

$$\Delta V = \sum_{i=1}^n \frac{mC_i}{c_{\text{a/b}}} \left(\frac{1}{10^{\text{pK}_{\text{a},i} - \text{pH}} + 1} - \frac{1}{10^{\text{pK}_{\text{a},i} - \text{pH}_0} + 1} \right) \quad (12)$$

式中的 ΔV 与 pH 可以通过酸碱滴定实验获得, 位点浓度 C_i 和酸解离常数 $\text{pK}_{\text{a},i}$ 可以通过非线性回归拟合计算确定。

2.2 模型参数的调试

在模型拟合计算中, 需要设置常量参数——样品质量、酸/碱溶液浓度、初始 pH, 以及变量参数——表面官能团种类数 i 和迭代次数来训练模型, 并通过均方误差 (mean squared error, E_{MS}) 评价拟合结果的准确性。 E_{MS} 越大, 预测效果越差, 通常认为 $E_{\text{MS}} < 0.01$ 时, 拟合结果较为准确。将分别对表面官能团种类数、样品质量与迭代次数等设置参数对模型拟合结果的影响进行评估。

2.2.1 表面官能团种类数的选择

选择 400 °C 热解玉米芯生物炭 CC400 作为检测样本, 生物炭质量 $m = 0.05$ g, 酸/碱溶液浓度 $c_{\text{a/b}} = 0.01$ mol/L, $\text{pH}_0 = 7.52$, 设置表面官能团种类数 i 为 [1, 6], 迭代次数为 10 000, 进行拟合计算, 滴定拟合曲线如图 2 所示, 拟合结果如表 1 所示。从图 2 可以看出, 假设 CC400 只有一种表面官能团时 ($i = 1$), 拟合曲线偏离实际数据较远; 假设 $i > 2$ 后, 各拟合曲线间相差不大。

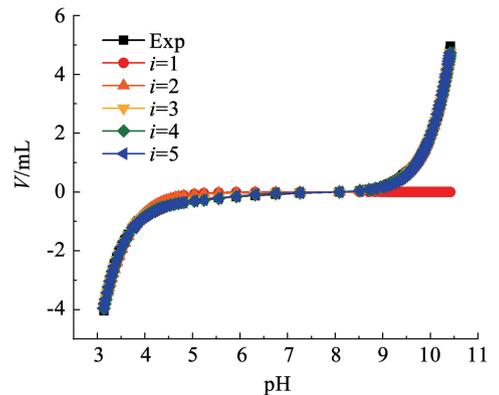


图 2 CC400 的滴定拟合曲线

Fig. 2 Titration fitting curve of CC400

比较各假设表面官能团种类数对应的 E_{MS} (表 1) 可以看出, $i = 5$ 时 E_{MS} 最小, 但 $i = 3 \sim 5$ 的 E_{MS} 差值在 0.001 之内, 可认为拟合数据的准确度较为相近。分析 $i = 3 \sim 5$ 时拟合得到的官能团 pK_{a} 可以看出, 以上 3 种假设都获得了 pK_{a} 为 12.3 和 6.8 的官能团, 根据 pK_{a} 判断分别为酚羟基—OH 与内酯基—O=C—O—^[15]。其余基团的 pK_{a} 均为 1.3 ~ 1.6, 且数值极为相近, 根据 pK_{a} 判断为羧基—COOH。因此, 可以认为 CC400 含有 3 种表

面官能团, 质量摩尔浓度从高到低为羧基、酚羟基、内酯基。后续将 i 值设置为 3, 继续优化测试模型。

表 1 不同表面官能团种类数 CC400 的表面官能团滴定拟合数据

Tab. 1 Titration fitting data of surface functional groups species in CC400

表面官能团种类数 i	pK_a	$b/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	E_{MS}
1	2.535	2.070	1.859 447
	2.531	2.082	0.011 647
2	12.071	3.215	
	1.609	12.039	
3	6.831	0.066	0.001 507
	12.290	2.977	
4	1.525	5.808	
	1.525	5.808	0.002 251
5	6.813	0.072	
	12.257	2.534	
6	1.339	4.758	
	1.439	5.400	
7	1.446	8.228	0.001 473
	6.813	0.067	
8	12.275	2.727	

2.2.2 样品质量的选择

为确定此方法适用的生物炭质量区间, 分别准确称取 30、40、50、60、70、80、90、100 mg CC400 进行实验, 设置 i 为 [3, 4], 迭代次数为 10 000, 进行拟合运算, 拟合结果如表 2 所示。

分析拟合结果发现 (图 3), CC400 的表面官能团总量随样品质量的增加呈波浪式变化, 在样品质量为 50 mg 时测得的官能团质量摩尔浓度最高, E_{MS} 约为 0.001, 准确度较高。随着样品质量的增加, 测得的羧基质量摩尔浓度先升后降, 酚羟基与内酯基质量摩尔浓度先降后升。样品量为 30、90、100 mg 时拟合的 $E_{MS} > 0.01$, 这是因为 30 mg 炭量过低, 而 90 mg 以上的样品质量对于 50 mL 体系固液比过高, 表面官能团无法全部与酸/碱进行中和反应。综合模型的 E_{MS} 与官能团质量摩尔浓度拟合数据, 可认为样品质量为 [40, 80] mg 时, 本方法的拟合结果准确度更高; 样品质量为 50 mg 时, 模型 E_{MS} 最小、官能团质量摩尔浓度最高。因此, 本方法的推荐生物炭用量为 50 mg。

表 2 不同质量 CC400 的表面官能团滴定拟合数据

Tab. 2 Titration fitting data of different masses of CC400 surface functional groups

样品质量/mg	pK_a	$b/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	E_{MS}
30	2.029	7.281	
	2.966	0.811	0.012 355
40	11.435	5.922	
	1.828	11.171	
50	7.195	0.112	0.001 722
	11.387	3.567	
60	1.609	13.528	
	6.831	0.066	0.001 507
70	12.290	2.419	
	1.402	12.039	
80	7.050	0.066	0.003 104
	11.448	2.419	
90	1.735	10.031	
	7.054	0.038	0.002 060
100	11.702	1.712	
	1.851	8.605	
30	5.173	0.041	0.005 613
	11.407	1.83	
40	1.540	7.370	
	6.291	0.053	0.011 761
50	11.374	2.765	
	1.643	6.395	
60	6.428	0.056	0.021 087
	12.444	5.233	

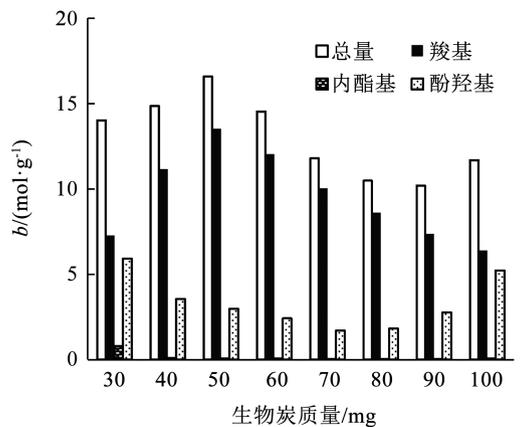


图 3 不同质量滴定的 CC400 表面官能团质量摩尔浓度

Fig. 3 Mass molar concentration of surface functional groups in CC400 at different masses by titration

2.2.3 迭代次数的选择

通常, 测试的准确度会随着迭代次数的增加而升高, 到达某一迭代次数后, 模型达到过拟合状态,

准确度会随着迭代次数的增加而下降,并且迭代次数越大,拟合时间越久。设置样品质量为 50 mg, i 为 [3,4), 迭代次数为 5 000 ~ 100 000, 训练计算模型, 校正拟合结果。如表 3 所示, 模型 E_{MS} 随迭代次数的增加而降低, 在 20 000 次时达到最低 (<0.001), 之后 E_{MS} 随迭代次数的增加而升高, 说明迭代次数为 20 000 时拟合结果更贴近真实值。因此, 测量时可以迭代次数 20 000 为基准, 在前后取点进行调试。

本方法设置生物炭质量为 50 mg、表面官能团种类数为 3、迭代次数为 20 000 时, 生物炭 CC400 经检测含有 3 种表面官能团, 分别为 $pK_a = 1.6$ 、质量摩尔浓度为 23.79 mmol/g 的羧基, $pK_a = 6.8$ 、质量摩尔浓度为 0.07 mmol/g 的内酯基, $pK_a = 12.3$ 、质量摩尔浓度为 3.20 mmol/g 的酚羟基。

2.3 方法准确性验证

Boehm 滴定法是目前最常用的碳材料表面官能团定量分析方法, 通过 Boehm 滴定法验证本方法的

准确度。使用本方法与 Boehm 滴定法分别检测了 CC400、CC600、CC800 的生物炭表面官能团质量摩尔浓度, 结果见表 4。

表 3 不同迭代次数下 CC400 的表面官能团滴定拟合数据
Tab. 3 Titration fitting data of surface functional groups in CC400 at different iteration counts

迭代次数	b (羧基)/ (mmol·g ⁻¹)	b (内酯基)/ (mmol·g ⁻¹)	b (酚羟基)/ (mmol·g ⁻¹)	E_{MS}
5 000	9.074	0.057	2.871	0.010 528
10 000	13.528	0.066	2.419	0.001 507
20 000	23.791	0.070	3.203	0.000 837
30 000	29.788	0.070	3.203	0.009 228
40 000	33.045	0.071	3.085	0.023 185
50 000	41.616	0.071	2.636	0.030 159
100 000	59.650	0.072	2.372	0.038 467

表 4 本方法与 Boehm 滴定法测定的生物炭表面官能团质量摩尔浓度

Tab. 4 Mass molar concentration of biochar surface functional groups determined by this method and Boehm titration method

方法	生物炭	b /(mmol·g ⁻¹)				总量
		羧基	酚羟基	内酯基	羰基	
Boehm 滴定法	CC400	23.37	2.98	0.17	0.11	26.63
	CC600	19.88	3.03	0.14	0.10	23.15
	CC800	13.46	3.65	0.09	0.11	17.31
本方法	CC400	23.79	3.20	0.07	—	27.06
	CC600	20.26	3.22	0.06	—	23.54
	CC800	13.67	3.94	0.06	—	17.67

随着热解温度的升高, 生物质原料逐渐脱水、脱羧、脱羰^[25], 生物炭的羧基质量摩尔浓度减少、羟基质量摩尔浓度增加。两种方法测定的生物炭官能团质量摩尔浓度变化趋势均符合这一规律。表 5 计算了本方法与 Boehm 滴定法的相对误差。

表 5 本方法与 Boehm 滴定法测量值的相对误差

Tab. 5 Relative error between this method and Boehm titration method

生物炭	质量摩尔浓度误差/%			
	羧基	酚羟基	内酯基	总量
CC400	1.78	7.38	58.82	1.61
CC600	1.91	6.27	57.14	1.68
CC800	1.56	7.95	44.44	2.02

与 Boehm 滴定法相比, 本方法测定的表面官能团总量略高, 相对误差为 1.6% ~ 2.0%。其中, 羧基与酚羟基的测量值略高于 Boehm 滴定法, 相对误

差分别为 1.8% ~ 1.9% 与 6.3% ~ 7.9%, 差值波动较为稳定; 内酯基测量值较低, 羰基未测出, 但本实验使用的生物炭的内酯基与羰基质量摩尔浓度较低, 仅占表面官能团总量的 0.4% ~ 0.7%。

将 Boehm 滴定法的样品量与试剂量都缩减 1/10 后测量 CC400 的表面官能团质量摩尔浓度 (缩减至与本方法同为 50 mg/份的样品量), 测得 CC400 的羧基、酚羟基质量摩尔浓度分别为 10.22、0.82 mmol/g, 内酯基、羰基未测出, 表面官能团总量为 11.34 mmol/g, 远小于 500 mg × 4 次滴定的 Boehm 滴定法测量值与 50 mg × 2 次滴定的本方法测量值 (表 4)。因此, 可以认为通过以上 Boehm 滴定法的验证, 在 mg 级的微量生物炭表面官能团质量摩尔浓度测量方面, 本方法的准确度较准确。

生物炭原料包括农业废弃物 (秸秆、果壳、粪便等)、林业废弃物 (枝叶、锯屑、树皮等) 和市政废弃物 (生活垃圾、污泥等) 等, 且以农、林业生物质废弃

物为主。除市政废弃物外,绝大多数生物质原料的主要成分为纤维素、半纤维素、木质素等,只是具体组成比例不同。未经过特殊功能化处理生物炭的表面官能团种类与原料组成成分相关,以羧基、羟基等含氧官能团为主,不同原料、热解条件对生物炭表面官能团的种类影响不大,对质量摩尔浓度影响较大^[24-25]。

为检测本方法对生物炭的普适性,使用本方法与 Boehm 滴定法分别测量了磷酸活化生物炭 PB600 与氨基化生物炭 NH600 的表面官能团质量摩尔浓度,结果见表 6。与 Boehm 滴定法相比,对于改性生物炭质量摩尔浓度 $< 0.2 \text{ mmol/g}$ 的内酯基、羰基,本方法未能测出,羧基、羟基测量值偏高,但均高 5% 左右。另一方面,Boehm 滴定法测定 NH600 的内酯基质量摩尔浓度为 49.22 mmol/g (表 6)、CC600 的内酯基质量摩尔浓度为 0.14 mmol/g (表 4),但 NH600 由 CC600 经氨水浸渍氨基化处理得到,如此大的内酯基增加量实际应该属于氨基。

表 6 本方法与 Boehm 滴定法测定的 PB600 与 NH600 的表面官能团质量摩尔浓度

Tab. 6 Mass molar concentration of surface functional groups in PB600 and NH600 determined by this method and Boehm titration method

方法	样品	$b/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$					总量
		羧基	酚羟基	内酯基	羰基	氨基	
本方法	PB600	38.88	10.59	—	—	—	49.47
	NH600	19.72	6.41	—	—	52.67	78.80
Boehm 滴定法	PB600	36.91	9.89	0.09	0.15	—	47.04
	NH600	19.53	6.27	49.22	0.09	—	75.11

表 7 本方法与 Boehm 滴定法对比(无平行实验的情况下)

Tab. 7 Comparison between this method and Boehm titration method (without parallel experiments)

类别	耗样(品量)	测试设备	操作时长/h	配制试剂	滴定次数	滴定终点
Boehm 滴定法	$0.5 \text{ g} \times 4 \text{ 份} = 2 \text{ g}$	无	12~24	5 种标准溶液	4	酸碱指示剂变色
本方法	$0.05 \text{ g} \times 2 \text{ 份} = 0.1 \text{ g}$	pH 计、电脑	1~2	2 种标准溶液	2	无标准滴定终点,滴定 pH 区间覆盖 1~12

但本方法仍有一定局限性,首先,本方法仅适用于微量生物炭的表面官能团测量,样品量超出 $[40, 80] \text{ mg}$,本方法的测量结果准确度不高;其次,本方法对质量摩尔浓度较低的官能团测量困难,如本文所测生物炭的内酯基与羰基质量摩尔浓度占官能团总量 $< 1\%$,本方法难以给出数据响应;最后,本方法只能给出待测生物炭的表面官能团 pK_a 与质量摩尔浓度,需要测试人员进一步查阅文献并结合待测炭的制备条件将 pK_a 与官能团种类一一对应。

3 结 论

本文建立了一种微量生物炭表面官能团质量摩尔浓度定量分析方法,缩减了样品用量、操作步骤与

本方法则可以由此官能团的 $pK_a = 9.6$ 判断为氨基,并测得氨基质量摩尔浓度为 52.67 mmol/g ,因此,可以认为本方法在测量微量生物炭质量摩尔浓度较多的表面官能团时具有普适性。

通过对比本方法与 Boehm 滴定法的操作流程(表 7)可以看出,本方法的耗炭量缩减了 95%,与 XRD、BET、FT-IR 等分析方法的使用量相当,更适于实验室微量测量使用。与 Boehm 滴定法的反滴定、手动滴定、指示剂指示滴定终点等操作相比,本方法使用自滴定仪自动滴定,记录加入每滴酸/碱后的溶液 pH,减小了个人误差,提高了测定结果的精确性,并且大幅缩短了操作时长与操作步骤,与 Boehm 滴定法相比具有明显优势。本方法能够计算出表面官能团对应的 pK_a ,适用的生物炭表面官能团范围更广,理论上可以获得除含氧官能团羧基、酚羟基、内酯基、羰基外其他基团如氨基等官能团的质量摩尔浓度,是一种方便、快捷、操作性强的微量生物炭表面官能团质量摩尔浓度定量分析方法。

测量时间,并得到以下结论:

1) 通过调整参数、训练模型,测量了生物炭材料的表面官能团质量摩尔浓度及其对应酸解离常数。玉米芯生物炭 CC400 经本方法测定含有 3 种表面官能团,分别为 $pK_a = 1.6$ 、质量摩尔浓度为 23.79 mmol/g 的羧基, $pK_a = 6.8$ 、质量摩尔浓度为 0.07 mmol/g 的内酯基, $pK_a = 12.3$ 、质量摩尔浓度为 3.20 mmol/g 的酚羟基。

2) 通过分析表面官能团种类数、样品质量和迭代次数对模型的影响,确定了本方法在生物炭样品量为 50 mg/次 滴定(模型 $E_{MS} < 0.002$)、迭代次数为 20 000 (模型 $E_{MS} < 0.001$) 时测量结果的准确度较高。

3) 本方法测定的表面官能团总量对比 Boehm 滴定法的相对误差在 2% 以内, 羧基与酚羟基质量摩尔浓度相对误差分别在 2% 与 8% 以内。与 Boehm 滴定法相比, 本方法的生物炭用量缩减了 95%、测量时间缩短 10 h 以上、实验操作步骤大幅简化、适用范围更广泛, 达到了生物炭表面官能团定量分析微量、快速的检测需求。

参考文献

- [1] TENENBAUM D J. Biochar: carbon mitigation from the ground up [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(2): A70. DOI: 10.1289/ehp.117-a70
- [2] MARRIS E. Putting the carbon back: black is the new green [J]. *Nature*, 2006, 442(7103): 624. DOI: 10.1038/442624a
- [3] IBI. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil [R]. New York: Int Biochar Initiat, 2015
- [4] MONISHA R S, MANI R L, SIVAPRAKASH B, et al. Green remediation of pharmaceutical wastes using biochar: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20: 681. DOI: 10.1007/s10311-021-01348-y
- [5] 王琳. 农田土壤-生物炭固碳减排的影响因素及潜力估算 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021
WANG Lin. Influencing factors and potential estimation of the carbon sequestration and emission reduction from farmland soil with biochar amendment [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2021.000438
- [6] GUPTA M, SAVLA N, PANDIT C, et al. Use of biomass-derived biochar in wastewater treatment and power production: a promising solution for a sustainable environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 825: 153892. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153892
- [7] LI Yinxue, SHANG Hongru, CAO Yongna, et al. High performance removal of sulfamethoxazole using large specific area of biochar derived from corn cob xylose residue [J]. *Biochar*, 2022, 4(1): 1. DOI: 10.1007/s42773-021-00128-9
- [8] LI Yinxue, WANG Bin, SHANG Hongru, et al. Influence of adsorption sites of biochar on its adsorption performance for sulfamethoxazole [J]. *Chemosphere*, 2023, 326: 138408. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138408
- [9] LENG Lijian, XIONG Qin, YANG Lihong, et al. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 763: 144204. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144204
- [10] ZHANG C, ZHANG Z, ZHANG L, et al. Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 304: 123002. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123002
- [11] YUAN Jinhua, XU Renkou, ZHANG Hong. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3488. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.11.018
- [12] KAH M, SIGMUND G, XIAO F, et al. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials [J]. *Water Research*, 2017, 124: 673. DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.070
- [13] 邢佳. 污泥基生物炭的制备优化及其对重金属污染土壤的修复 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021
XING Jia. Research on preparation and optimization of sludge-based biochar and its remediation of heavy metal contaminated soil [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021. DOI: 10.27061/d.cnki.ghgdu.2021.000152
- [14] WANG Jianlong, WANG Shizong. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 227: 1002
- [15] CHEN Zaiming, XIAO Xiao, CHEN Baoliang, et al. Quantification of chemical states, dissociation constants and contents of oxygen-containing groups on the surface of biochars produced at different temperatures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49: 309. DOI: 10.1021/es5043468
- [16] 张明洋, 朱兆龙, 李好好, 等. 不同傅里叶变换红外光谱法研究土壤光谱特征的比较与应用 [J]. *水土保持研究*, 2022, 29(6): 121
ZHANG Mingyang, ZHU Zhaolong, LI Haohao, et al. Comparison and application of different Fourier transform infrared spectroscopy to soil spectral characteristics analysis [J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2022, 29(6): 121. DOI: 10.13869/j.cnki.rswc.20220414.006
- [17] 冯励. 浅谈碘量法在碳制品检测中的应用 [J]. *黑龙江科技信息*, 2007(4): 38
FENG Li. Brief introduction to the application of iodometric method in the detection of carbon products [J]. *Heilongjiang Science and Technology Information*, 2007(4): 38
- [18] GOERTZEN S L, THÉRIAULT K D, OICKLE A M, et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO expulsion and endpoint determination [J]. *Carbon*, 2010, 48(4): 1252. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.050
- [19] OICKLE A M, GOERTZEN S L, HOPPER K R, et al. Standardization of the Boehm titration—Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant [J]. *Carbon*, 2010, 48(12): 3313. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.05.004
- [20] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. *Carbon*, 1994, 32(5): 759. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90031-0
- [21] 毛磊, 董仕唐, 王宇. 对用于活性炭表面含氧官能团分析的 Boehm 滴定法的几点讨论 [J]. *炭素技术*, 2011, 30(2): 17
MAO Lei, TONG Shitang, WANG Yu. Discussion on the Boehm titration method used in analysis of surface oxygen functional groups on activated carbon [J]. *Carbon Techniques*, 2011, 30(2): 17. DOI: 10.14078/j.cnki.1001-3741.2011.02.009
- [22] WANG Jianmin, HUANG C P, ALLEN H E, et al. Acid characteristics of dissolved organic matter in wastewater [J]. *Water Environment Research*, 1998, 70(3): 1041. DOI: 10.2175/106143098X123372
- [23] WANG Jianmin, HUANG C P, ALLEN H E. Surface physical-chemical characteristics of sludge particulates [J]. *Water Environment Research*, 2000, 72(5): 545. DOI: 10.2175/106143000X138120
- [24] STREZOV V, VLADIMIR S, EVANS T, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 1126. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185
- [25] OLIVEIRA F R, PATEL A K, JAISI D P, et al. Environmental application of biochar: current status and perspectives [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246: 110. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.08.122