

اندازه گیری میزان نیتروژن در نفت خام و فراوردهای نفتی پالایشگاه اصفهان با استفاده از سه روش تیتراسیون مستقیم، تیتراسیون pH متری و نسلر و مقایسه نتیجه‌های آن‌ها

مسعود کیخوائی*⁺، مasha'allah رحمانی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

محسن مرادمند

آزمایشگاه مرکزی، پالایشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

مجتبی صدر ارجامی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

چکیده: در این پژوهش، اندازه گیری نیتروژن با سه روش در فرآوردهای نفتی و نفت خام خوارک و روودی پالایشگاه اصفهان انجام شد و نتیجه‌های به دست آمده با یکدیگر مقایسه شدند. در روش نخست (تیتراسیون pH متری) نیتروژن نمونه‌ها پس از هضم و تقطیر توسط دستگاه میکروکجلاال، توسط تیتراسیون pH متری اندازه گیری شد. در روش دوم (روش نسلر)، نیتروژن نمونه‌ها پس از تقطیر میکروکجلاال، با دستگاه اسپکتروفوتومتر و در حضور معرف نسلر اندازه گیری شد و در روش سوم (اندازه گیری توسط تیتراسیون مستقیم) پس از انجام میکروکجلاال، تیتراسیون با سولفوریک اسید در حضور شناساگر متیل سرخ، انجام شد. پیش از اندازه گیری نیتروژن در برಶن‌های نفتی سبک، استخراج توسط روش استخراج مایع-مایع با سولفوریک اسید غلیظ در یک قیف جدا کننده انجام می‌گرفت. نتیجه آماری جواب‌های تجزیه‌های مگر با هر سه روش نشان داد که از نظر درستی اندازه گیری، هر سه روش یاد شده دارای درستی یکسانی می‌باشند و زمان صرف شده برای تجزیه با روش تیتراسیون مستقیم از همه بیش تر و روش نسلر کوتاه‌تر است؛ اما پیچیدگی روش نسلر از روش‌های تیتراسیون بیش تر است. مقدار نیتروژن نفت در خوارک و روودی با توجه به روش نسلر بین ۰/۱-۱/۰ گرم بر لیتر بود و این مقدار در فراوردهای نفتی بین ۰/۴۳-۰/۱ میلی گرم بر لیتر در نوسان بود که در بازه‌ی استاندارد جهانی می‌باشد. در پایان، نتیجه آماری جواب‌ها نشان داد که روش اندازه گیری تیتراسیون pH متری روشی مناسب برای چنین اندازه گیری‌ها است و دارای دقت قابل پذیرشی نیز می‌باشد. سپس روش رنگ سنجی نسلر جواب قابل پذیرشی برای نمونه‌های با نیتروژن کم تر دارد ولی دقت روش پایین است و در سرانجام تیتراسیون مستقیم قرار می‌گیرد که دقت آن از دو روش دیگر کم تر است.

واژه‌های کلیدی: اندازه گیری نیتروژن؛ میکروکجلاال؛ ترکیب‌های نفتی؛ نسلر؛ تیتراسیون.

KEYWORDS: Nitrogen assay; Micro-kjeldahl; Oil Compounds; Nessler; Titration.

+E-mail: kaykhaii@chem.usb.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

مقدمه

برتری‌ها و عیوب‌هایی دارد که بهترین آن‌ها تابناکی شیمیایی است که هیچ‌گونه اسیدی در آن استفاده نمی‌شود [۸]. در روش لومینسانس شیمیایی، نمونه هیدروکربن بر روی یک قایق نمونه در دمای اتاق قرار داده می‌شود. سپس نمونه و قایق در یک لوله احتراقی پیشرفت و در دمای بالا قرار می‌گیرد که طی این عمل نیتروژن، اکسید می‌شود. در این زمان نیتروژن اکسید تهییج می‌شود و نور تابیده شده از آن توسط آشکارساز تکثیر کننده نور خلاء شناسایی می‌شود. پس از آن سیگال اندازه گیری می‌شود. روش لومینسانس برای آزمایشگاه‌های مجهز کاربرد زیادی دارد و از حساسیت خوبی برخوردار است [۹]. متدالوی ترین روش برای تعیین مقدار نیتروژن در مواد آلی که بر اساس تیتراسیون‌های خنثی شدن استوار است، روش کجلال می‌باشد. از پرتو فروسخ نیز برای تعیین میزان نیتروژن استفاده می‌شود اما هنوز هم برستنجی این روش‌ها بر اساس روش کجدال صورت می‌گیرد. روش کجلال، روش استاندارد و پذیرفته شده برای اندازه گیری نیتروژن موجود در پروتئین گشت، غلات و سایر مواد زیستی است. پروتئین‌ها به تقریب دارای درصد یکسانی از نیتروژن هستند [۱۰]. روش تجزیه نیتروژن کل کجلال برای تعیین هر دو نیتروژن آلی و معدنی قابل استفاده است. این روش شامل، استخراج توسط سولفوریک اسید غلیظ و هضم اولیه برای تبدیل نیتروژن آلی به آمونیاک و سپس تقطیر کل آمونیاک جذب شده با افزودن سدیم هیدروکسید و آب مقطر به محلول اسید بوریک است. پس از آن اندازه گیری آمونیاک به روش مناسب از جمله pH متری یا روش تیتراسیون و یا رنگ سنجی می‌باشد [۱۱، ۱۲]. روش رنگ سنجی نسلر نیز فناوری دیگری است که برای تعیین نیتروژن استفاده می‌شود. در این روش از معرف نسلر استفاده می‌شود که با افزودن این معرف به نمونه تقطیر شده توسط دستگاه کجلال، یک رنگ در بازه‌ی زرد کمرنگ تا رنگ قهوه‌ای بسته به میزان آمونیاک تولید می‌شود. در صورتی که رنگ زرد کم رنگ ایجاد شود، سطح نیتروژن آمونیاک در یک نمونه ۵۰ میلی لیتری ۲۰ میلی گرم بر لیتر است. اندازه گیری در صد عبور نور از نمونه توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر در مقایسه با نمونه شاهد (آب مقطر و معرف نسلر) در طول موج انتخاب شده صورت می‌پذیرد [۱۳، ۱۴]. از آنجا که طول موج مورد استفاده وابسته به غلظت آمونیاک است، طول موج بیشینه باقی می‌باشد. این روش به صورت تجربی تعیین شود و پس از آن برای استانداردها و نمونه ثابت باقی می‌ماند.

نیتروژن در بدن همه موجودهای زنده و در بسیاری از مواد صنعتی، کشاورزی و شیمیایی یافت می‌شود. به عنوان نمونه، این عنصر در اسیدهای آمینه، مواد غذایی، نفت، پروتئین‌ها، داروهای سنتزی، کودهای شیمیایی، مواد منفجره، خاک، آب آشامیدنی و رنگ‌ها موجود می‌باشد. اندازه گیری نیتروژن در نفت و فراورده‌های نفتی از اهمیت بهسازی بخوردار است. یکی از اهمیت‌های بسیار مهم آن آلدگی زیست محیطی و ورود آن به هوا و آب می‌باشد که خطرهای زیان‌باری را به همراه دارد [۱]. دیگر اهمیت بیشتر اندازه گیری نیتروژن، خوردگی می‌باشد که در لوله‌های انتقال و حمل و نقل ایجاد می‌کند. برای جلوگیری از آلدگی هوا و آب و خوردگی در انتقال نفت و فراورده‌های نفتی نیاز به اندازه گیری مقدار دقیق نیتروژن می‌باشد [۲]. به همین دلیل است که روش‌های تجزیه‌ای برای تعیین مقدار نیتروژن به ویژه در مواد آلیاز اهمیت خاصی برخوردارند. برای تعیین مقدار نیتروژن می‌توان از روش‌های کجلال [۳]، دوما [۴]، روش نورتابی شیمیائی [۵] و در همان حال از روش‌های تیتراسیون و نسلر استفاده نمود.

روش اصلی کجلال طی استفاده‌های چندباره و همچنین با توجه به تحول‌های زیست محیطی و شخصی و همچنین جنبه‌های ایمنی، افزایش سرعت و تطبیق پذیری روش بهبود یافته است. روش کجلال دارای سه مرحله گوناگون، هضم، تقطیر و تیتراسیون است. از این مرحله‌ها، مرحله هضم اولیه، مهم‌ترین و پیچیده‌ترین مرحله است. روش کجلال روشی مناسب و در حال پیشرفت و نیاز واقعی برای آزمایشگاه‌های مورد نیاز، دستگاه کجلال به دلیل طیف گسترده‌ای از آزمایش‌های مورد نیاز، دستگاه کجلال می‌تواند مقدار زیادی از نمونه‌ها را در برگیرد همچنین این روش بسیار مطلوب و بهینه می‌باشد. این روش نیازی به اپراتور ماهر ندارد همچنین این‌که روشی با دقت دلخواه و رضایت بخش با مدت زمان معقول می‌باشد. برای ساده‌تر شدن روش استاندارد کجلال، روش کجلال فوس ارایه شد که این روش نیز کارآمد و ساده برای به تقریب همه نوع نمونه است [۶]. تعیین مقدار نیتروژن به وسیله کجلال در مواد غذایی مانند نوشابه، گوشت، خوراک، دانه و همچنین پساب، خاک، نفت و بسیاری از نمونه‌ها انجام می‌شود [۷].

نیتروژن به روش‌های دیگری از جمله لومینسانس شیمیایی و سیال فوق بحرانی اندازه گیری شده است. هر کدام از این روش‌ها

در دستگاه تقطیر خودکار با بخار آب، سه مخزن تعییه شده است: مخزن آب مقطر، مخزن سدیم هیدروکسید ۵۰٪ وزنی - حجمی، مخزن اسید بوریک ۴۰٪ وزنی - وزنی. وقتی دستگاه با آب مقطر، به طور کامل شستشو شد، فلاسک کجلال دارای محلول هضم شده در جای ویژه گذاشته شده و تقطیر آغاز می‌شد. سپس ۶۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید و ۷۰ میلی لیتر آب مقطر به فلاسک کجلال افزوده شد و در همین زمان نیز ۶۰ میلی لیتر بوریک اسید به ظرف خروجی کندانسور افزوده شد. بوریک اسید برای به دام انداختن آمونیاک استفاده می‌شود که با آمونیاک کمپلکس آمونیوم بورات می‌دهد. سپس تقطیر به مدت ۲۰۰ ثانیه انجام شده و حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ میلی لیتر محلول دارای آمونیاک جمع آوری می‌شد.

پس از آن که محلول تقطیر شده آمونیاک در بوریک اسید جمع آوری شد، به آرامی و با احتیاط لازم اسید سولفوریک ۰٪ نرمال به محلول آمونیاکی افزوده می‌شد تا pH به ۴ برسد. ۵ میلی لیتر مصرفی سولفوریک اسید برای محاسبه‌های بعدی تعیین مقدار نیتروژن در نمونه نفتی یادداشت شد.

ب) اندازه گیری با روش تیتراسیون مستقیم

روش تیتراسیون برای تعیین نیتروژن آمونیاکی را می‌توان تنها برای نمونه که توسط تقطیر اولیه کجلال انجام شده است، استفاده کرد. درنتیجه مرحله اول این روش، مانند روش pH متری می‌باشد. در این روش، غلظت آمونیاک در محلول هضم و تقطیر شده توسط میکروکجلال تا نقطه پایان رنگ زرد توسط سولفوریک اسید ۰٪ نرمال تیتر شد. بدین منظور ۱۰۰ میلی لیتر نمونه تقطیر شده توسط میکروکجلال در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری جمع آوری شد. به محلول بهدست آمده ۵ قطره قرمز متیل افروده و با سولفوریک اسید ۰٪ نرمال تیتر شد. میلی لیتر مصرفی به عنوان نتیجه برای محاسبه‌ها استفاده شد.

پ) اندازه گیری با روش نسلر

این روش می‌تواند برای آب‌های نوشیدنی تمیز و پساب‌های پساب بدون رنگ و نفت که کمترین مقدار آمونیاک آن‌ها بیش از ۲۰ میکرو گرم در لیتر باشد استفاده شود [۱۷]. معرف نسلر در یک نمونه بی‌رنگ بسته به میزان وجود آمونیاک رنگ زرد کمرنگ تا قهوه ای تولید می‌کند. رنگ زرد کم رنگ در صورتی حضور خواهد داشت که سطح نیتروژن آمونیاک در یک نمونه

روش تیتراسیون برای تعیین نیتروژن آمونیاک را می‌توان تنها برای نمونه‌ای که توسط تقطیر اولیه با دستگاه میکروکجلال جذب بوریک اسید به دست آمده است، انجام داد. در این روش، غلظت آمونیوم جذب شده با بوریک اسید که با متیل قرمز به رنگ قرمز در آمده توسط تیترانت اسید سولفوریک تا رنگ زرد تیتر می‌شود [۱۵].

روش‌های بیان شده در بالا (تیتراسیون pH متری، نسلر و تیتراسیون مستقیم) در این پژوهش برای اندازه گیری میزان نیتروژن در نفت خام و فراوردهای نفتی با تلفیقی از روش میکروکجلال مورد استفاده قرار گرفته اند و نتیجه‌های بهدست آمده با یکدیگر مقایسه شدند. باید توجه داشت که در این پژوهش به جای سامانه کجلال معمول، از یک میکروکجلال استفاده شده است که برای هضم نمونه‌های کوچک (حدود ۲ میلی لیتر) طراحی شده و در آن از لوله‌های آزمایش ۳۰ تا ۱۰۰ میلی لیتر استفاده می‌شود.

بخش تجربی مواد و دستگاه‌ها

کلیه مواد شیمیائی در این پژوهش، شامل معرف نسلر، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. دستگاه اسپکتروفوتومتر هاج مدل DR ۲۸۰۰ ساخت آمریکا بود. دستگاه میکروکجلال، بوخی ساخت سوئیس مدل ۴۳۶ مجهز به دستگاه تقطیر مدل ۳۳۹ بود.

الف) اندازه گیری به روش تیتراسیون pH متری شرح آزمایش

نخست روش میکروکجلال در سه مرحله اصلی انجام شد: نخست نمونه در سولفوریک اسید غلیظ قرار گرفته و پس از افزایش کاتالیست (مخلوط ۲ گرم پتابسیم کربنات و ۱ گرم اسید جیوه)، برای یک ساعت در دمای جوش نگه داشته شد. بخارهای به دست آمده از جوشش به بیرون هدایت شدند. نتیجه نهایی، محلول آمونیوم سولفات است [۱۶]. در مرحله بعد، تقطیر انجام شد به این صورت که به مخلوط بهدست آمده از هضم، محلول هیدروکسید سدیم ۵۰٪ وزنی - حجمی افزوده شد که سبب تبدیل NH_3 به NH_4^+ شده و آمونیاک به صورت گاز، تقطیر و در بوریک اسید حل شد. برای این عملیات، از یک سیستم خودکار تقطیر با بخار آب به صورت زیر بهره گرفته شد.

جدول ۱ - مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از نمونه‌های مورد آزمایش واحد تقطیر (عددهای درون پرانتز، انحراف استاندارد نسبی برای ۶ بار آزمایش مکرر را بر حسب درصد نشان می‌دهند).

نمونه نفتی	واحد	روش تیتراسیون مستقیم	روش نسلر	متري pH روش تیتراسیون
شارژ کاتالیستی	سبک	(۸,۵۸) ۰,۴۲۰	(۵,۳۰) ۰,۴۷۰	(۵,۳۰) ۰,۴۷۰
بازگردانی کاتالیستی		(۷,۸۲) ۰,۲۶۵	(۶,۷۱) ۰,۲۰۰	(۴,۰۷) ۰,۲۴۱
کاهش گرانوی گازوئیل		(۱۸,۲۰) ۰,۲۳۶	(۱۰,۲۰) ۰,۱۸۳	(۸,۸۲) ۰,۲۳۵
کروسین	سنگین	(۷,۱۳) ۱۳۵	(۴,۱۹) ۱۳۶	(۳,۲۴) ۱۲۵
ترکیب کتنده نفتا		(۸,۶۲) ۰,۵۰۰	(۵,۱۹) ۰,۴۸۰	(۴,۶۶) ۰,۴۸۳
نفت خام		(۱,۵۵) ۱۱۱۷	(۰,۷۱) ۱۱۰۴	(۰,۱۶) ۱۱۴۸
باقی مانده تقطیر		(۰,۰۵۶) ۳۶۸۴	(۰,۰۳۹) ۳۷۳۱	(۰,۰۱۲) ۳۷۴۵

از روش تیتراسیون، از مقدار قابل قبول دور است و این روش دقت لازم

برای اندازه گیری مقدار نیتروژن موجود در واحد تقطیر را ندارد.

جدول ۲ مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از مقدار نیتروژن موجود در ترکیب‌های واحد آیزوماکس را نشان می‌دهد. با توجه به این جدول، دوباره تکرار پذیری روش pH متری بسیار خوب است ولی در روش‌های نسلر و تیتراسیون اختلاف از میانگین بسیار زیاد و انحراف استاندارد نسبی نیز روش را تایید نمی‌کند. در این ترکیب‌ها روش نسلر اختلاف کمی با روش تیتراسیون دارد ولی محاسبه‌ها نشان می‌دهد که این دو روش مورد قبول نمی‌باشد.

جدول ۳ مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از مقدار نیتروژن موجود در ترکیب‌های واحد آیزوماکس را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، روش pH متری جزو روش‌های مورد پذیرش است که محاسبه‌های اختلاف کمی از میانگین را نشان می‌دهد ولی روش‌های نسلر و تیتراسیون انحراف استاندارد نسبی خوبی ندارند. باید توجه داشت که روش pH متری دارای انحراف استاندارد نسبی پایین‌تر از دو روش دیگر می‌باشد که این موضوع دارای اهمیت است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش سه روش اندازه گیری نیتروژن در نفت و ترکیب‌های نفتی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مطالعه شده و محاسبه‌ها انجام شده می‌توان نتیجه گرفت که روش تیتراسیون pH متری نتیجه‌های قبل پذیرش و با دقت بالایی را هم در نمونه نفت خام و هم در فراورده‌های نفتی سبک و سنگین در بر دارد که می‌توان حتی در آزمایشگاه‌های نه چندان پیشرفته

حدود ۲۰ میلی گرم بر لیتر باشد [۱۸]. برای این روش ۵۰ میلی لیتر از نمونه تقطیر شده با میکروکجلدال، با ۵۰ میلی لیتر آب مقطر در یک ارلن ۲۵۰ میلی لیتری رقيق شد. ۲ میلی لیتر معرف نسلر و سدیم هیدروکسید برای رساندن محلول به pH نزدیک ۷ افزوده شد دلیل این pH عمل کردن معرف نسلر می‌باشد. در پوش ارلن با درپوش لاستیکی تمیز بسته شد و به شدت به هم زده شد. ۱۰ دقیقه اجازه داده شد تا رنگ ایجاد شده، پایدار شود. سپس در حضور محلول شاهد (محلول نسلر)، اندازه گیری در طول موج ۴۲۵ نانومتر انجام شد. برای سنجش غلظت، منحنی واسنجی به همان صورت تهییه شد. از NH₄Cl که به مدت ۳ ساعت در ۱۰۳ °C خشک شده بود، استانداردهای NH⁺ در بازه‌ی ۱-۵ گرم در لیتر ساخته شدند.

نتیجه‌ها و بحث

نمونه‌های ترکیب‌های نفتی توسط کارشناسان در محل پالایشگاه و در مقاطع گوناگون زمانی برداشته شدند. برای هر سه روش در یک دوره آزمایش از نمونه گیری یکسان استفاده شد. جدول ۱ مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از نمونه‌های مورد آزمایش واحد تقطیر را نشان می‌دهد. از نظر مقدار نیتروژن موجود، نمونه‌ها به دو قسمت سبک و سنگین طبقه بندی می‌شوند. میانگین ۶ اندازه گیری محاسبه شد و انحراف استاندارد نسبی بدست آمد. در نمونه‌های واحد تقطیر دیده می‌شود که روش pH متری تکرار پذیری خوبی را نشان می‌دهد. ولی روش نسلر با کمی اختلاف، دارای نتیجه‌های به دست آمده نزدیک به نتیجه‌های روش pH متری می‌باشد ولی انحراف استاندارد نسبی به دست آمده

جدول ۲- مقایسه نتیجه های به دست آمده از مقدار نیتروژن موجود در ترکیب های واحد آیزو ماکس (عدد های درون پرانتز، انحراف استاندارد نسبی برای ۶ بار آزمایش مکرر را بر حسب درصد نشان می دهند).

واحد	نمونه نفتی	روش تیتراسیون مستقیم	روش نسلر	متري pH روش تیتراسیون
سبک	نفتای سنگین	(۴/۳۷) ۵/۲۶	(۳/۲۴) ۴/۸۶	(۰/۹۷) ۴/۴۶
	نفتای سبک	(۱۹/۸) ۱/۱۳	(۱۵/۸) ۱/۲۱	(۱۴/۹) ۱/۰۳
	خوارک و رویدی	(۹/۱۶) ۹/۹۷/۰	(۴/۷۳) ۱۲/۱۰	(۲/۹۹) ۱/۱۴۸
سنگین	خوارک برگشتی	(۳/۲۸) ۶/۰/۰	(۲/۲۳) ۶/۱/۳	(۰/۹۰) ۶/۰/۵
	واحد کراکینگ کاتالیزوری	(۰/۴۴) ۱۱/۹۸	(۰/۳۲) ۱۱/۹۵	(۰/۰۶) ۱/۱۹۹
	واحد ترکیب خوارک	(۱/۰/۹) ۸/۴۸	(۰/۰/۷۴) ۸/۵۵	(۰/۳۴) ۸/۵۰

جدول ۳- نمونه های مورد آزمایش واحد تصفیه هیدروژنی (عدد های درون پرانتز، انحراف استاندارد نسبی برای ۶ بار آزمایش مکرر را بر حسب درصد نشان می دهند).

واحد	نمونه نفتی	روش تیتراسیون مستقیم	روش نسلر	متري pH روش تیتراسیون
سبک	نفتای سنگین	(۱۰/۴۰) ۰/۴۵۲	(۹/۴۳) ۰/۴۶۰	(۵/۳۴) ۰/۴۸۳
	نفتای سبک	(۱۰/۰) ۰/۳۰۰	(۶/۵۲) ۰/۴۰۰	(۳/۱۳) ۰/۳۵۰
سنگین	خوارک و رویدی	(۳/۱۶) ۱/۱/۶	(۲/۲۰) ۱/۱/۸	(۱/۶۲) ۱/۲/۱

قدرتانی

این پژوهش با حمایت مالی و پشتیبانی فنی و آزمایشگاهی شرکت پالایش نفت اصفهان به شماره قرارداد پ ن الف/۰۰۴/۲۸۸۷/۹۳۰۰۴ د مرخه ۰/۷۰۱۰/۱۳۹۳ انجام شده است که نویسندها مراتب قدردانی خود را از شرکت مذبور ابراز می دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۲۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۲۶

هم نتیجه های خوبی به دست آورد که با مقدارهای استاندارد جهانی مطابقت خوبی دارد ولی روش نسلر از دقت خوبی بر خوردار نیست و خطاهای آزمایشگاهی در آن بیشتر به چشم می خورد و در نمونه های سبک که مقدار نیتروژن بسیار کم است روش نسلر با خطای بیشتری همراه است. روش تیتراسیون مستقیم نیز با توجه به اینکه مرحله تقطیر به روش کجلاال انجام می شود ولی به دلیل استفاده از وسائل آزمایشگاهی و جا به جایی بیش از حد و گرمای غیر قابل کنترل نمی تواند برای اندازه گیری نیتروژن در نفت و فراوردهای نفتی استفاده شود.

مراجع

- [1] Gaffney J.S., Marley N.A., The Impacts of Combustion Emissions on Air Quality and Climate – From Coal to Biofuels and Beyond., *Atmospheric Environment*, 43(1): 23–36 (2009).
- [2] Maruthamuthu S., Mohanan S., Rajasekar A., Muthukumar N., Ponmarippan S., Subramanian P., Palaniswamy N., Role of Corrosion Inhibitor on Bacterial Corrosion in Petroleum Product Pipelines., *Indian Journal of Chemical Technology*, 12(5): 567-575 (2005).

- [3] Campins-Falco P., Meseguer-Lloret S., Climent-Santamaria T., Molins-Legua C., A Microscale Kjeldahl Nitrogen Determination for Environmental Waters., *Talanta*, **75**(4): 1123–1126 (2008).
- [4] Li Y., Chen Y., Wu C.Y., Tang X., Ji X.J., Determination of Optimum Nitrogen Application Rates in Zhejiang Province, China, Based on Rice Yields and Ecological Security., *Journal of Integrative Agriculture*, **14**(12): 2426-2433 (2015).
- [5] Singh D., Chopra A., Patel M.B., Sarpal A.S., A Comparative Evaluation of Nitrogen Compounds in Petroleum Distillates., *Chromatographia*, **74**(1): 121-126 (2011).
- [6] Zhan T.L.T., Guan C., Xie H.J., Chen Y.M., Vertical Migration of Leachate Pollutants in Clayey Soils Beneath an Uncontrolled Landfill at Huainan., *Science of The Total Environment*, **471**: 290–298 (2014).
- [7] McKenzie H.A., The Kjeldahl Determination of Nitrogen: Retrospect and Prospect., *Trends in Analytical Chemistry*, **13**(4): 138-144 (1994).
- [8] Zhang L., Li L., Ma C., Ge S., Yan M., Bian C., Detection of α -Fetoprotein with an Ultrasensitive Electrochemiluminescence Paper Device Based on Green-Luminescent Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **221**: 799–806 (2015).
- [9] Wang X., Lin J.M., Liu M.L., Cheng X.L., Flow-based Luminescence-Sensing Methods for Environmental Water Analysis., *Trends in Analytical Chemistry*, **28**: 75–87 (2009).
- [10] Templeton D.W., Laurens L., Nitrogen-to-Protein Conversion Factors Revisited for Applications of Microalgal Biomass Conversion to Food, Feed and Fuel., *Algal Research*, **11**: 359–367 (2015).
- [11] Pontes F.V., Carneiro M.C., Vaitsman D.S., da Rocha G.P., Neto A.A., da Silva L.L., Monteiro M.L., Simplified Version of the Total Kjeldahl Nitrogen Method Using an Ammonia Extraction Ultrasound-Assisted Purge-and-Trap System and Ion Chromatography for Analyses of Geological Samples., *Analytica Chimica Acta*, **632**(2): 284–288 (2009).
- [12] Agbede J.O., Aletor V.A., Chemical Characterization and Protein Quality Evaluation of Leaf Protein Concentrates from Glycicidia Sepium and Leucaena Leucocephala., *Journal of Food Science & Technology*, **39**(3): 253-261 (2004).
- [13] Morrison G.R., Microchemical Determination of Organic Nitrogen with Nessler Reagent., *Analytical Biochemistry*, **43**(2): 527-532 (1971).
- [14] Zhou L., Boyd C.E., Comparison of Nessler, Phenate, Salicylate and Ion Selective Electrode Procedures for Determination of Total Ammonia Nitrogen in Aquaculture., *Aquaculture*, **450**: 187-193 (2016).
- [15] Casalta E., Salmon J.M., Sablayrolles J.M., Comparison of Different Methods for the Determination of Assimilable Nitrogen in Grape Musts., *Journal of Food Science and Technology*, **54**: 271-277 (2013).

- [16] Bojana B., Jovana M., Ivan M., Jovanov P., Misan A., Saric L., *Rapid Method for Determination of Protein Content in Cereals and Oilseeds: Validation, Measurement Uncertainty and Comparison with the Kjeldahl Method.*, *Accreditation and Quality Assurance*, **15**(10): 555-561 (2010).
- [17] Pavlova A., Dobrev D.S., Ivanova P., *Determination of Total Nitrogen Content by Different Approaches in Petroleum Matrices.*, *Journal of Fuel*, **88**: 27-30. (2009).
- [18] Mohidin H., Hanafi M.M., Rafli Y.M., Abdullah S.N.A., Idris A.S., Man S., Idris J., Sahebi M., *Determination of Optimum Levels of Nitrogen, Phosphorus and Potassium of Oil Palm Seedlings in Solution Culture.*, *Journal of Bragantia*, **74**: 3-7 (2015).