

## • 分析测试 •

## 凯氏定氮仪快速测定山区农用地土壤全氮含量

赵娜娜<sup>1,2</sup>, 王帅飞<sup>1,2</sup>, 刘楠华<sup>1,2</sup>, 李影影<sup>1,2</sup>, 施娅颖<sup>1,2</sup>, 申扎根<sup>1,3\*</sup>

(1. 河南省有色金属地质勘查总院, 河南 郑州 450052; 2. 河南省有色金属深部找矿勘查技术研究重点实验室, 河南 郑州 450052; 3. 河南省有色金属地质矿产局 中国科学院地球化学研究所 绿色土地工程重点实验室, 河南 郑州 450052)

**摘要:**通过开展实验条件的优化和方法准确度方面的试验研究,建立了一种全自动凯氏定氮仪测定土壤中全氮含量的分析方法。该方法采用 420 °C 土壤样品消解最佳温度和 180 s 的蒸馏时间,简化了加速剂中硒粉的用量,改善了样品称量包裹方式。对方法准确度、精密性进行测试,结果显示测定结果与传统方法无显著性差异。该方法操作简便、数据可靠、分析效率高、试剂量少,适用于山区农用地土壤中全氮的大规模分析测定。

**关键词:**农用地土壤; 凯氏定氮仪; 全氮; 快速测定方法

**中图分类号:** O655      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1003-3467(2022)11-0054-03

**DOI:**10.14173/j.cnki.hnhg.2022.11.015

## 0 前言

植物生长所吸收的氮中有 30% ~ 60% 来自土壤,可见土壤中的氮含量对作物营养的重要作用<sup>[1]</sup>。山区地形复杂,在农用地中,常常采用全氮含量作为土壤氮素丰缺指标<sup>[2]</sup>。为了了解土壤氮素含量并使土壤保持肥力,定期测定农用地土壤氮素含量是十分必要的。测定土壤中元素的方法很多,传统的测定土壤样品中全氮的含量是采用经典的凯氏定氮法。凯氏定氮法是国家标准方法,虽然不需要复杂的仪器设备,但存在步骤多、操作复杂,实验结果受操作环节和人为因素影响大,分析效率低等问题,已不能满足快速批量测试的要求<sup>[1]</sup>。而全自动凯氏定氮仪具有智能化程序控制,样品在加速剂的参与下,加入浓硫酸进行消解时,各种含氮有机化合物,经过复杂的高温分解反应,转化为铵态氮,碱化后蒸馏出来的氨用硼酸吸收,以酸标准溶液滴定,计算土壤的含氮量,可自动打印输出结果,全程无需人为干预,从而大大提高了工作效率<sup>[3-4]</sup>。笔者对消解过程和碱蒸馏过程进行条件优化,改善了加速剂用量和称样样品包裹方式,目的是可以大批量高效测定含氮量不高的山区农用地土壤中全氮

含量。

## 1 仪器与试剂

**仪器:**海能 K1160 全自动定氮仪、石墨消解仪、天平(感量 0.1 mg)。

**试剂:**氢氧化钠溶液 400 g/L; 硼酸溶液 20 g/L; 盐酸标准溶液 0.010 0 mol/L; 混合加速剂 [m(硫酸钾) : m(硫酸铜) = 10 : 1]; 甲基红-溴甲酚绿指示剂 [0.1 g 甲基红 + 0.5 g 溴甲酚绿 / (500 g 乙醇)]; 硼酸-指示剂混合液 [1 mL 甲基红-溴甲酚绿指示剂 / (100 mL 硼酸溶液)]。实验中用到的试剂,均为优级纯或分析纯; 实验用水为无氨蒸馏水。

土壤标准参考样 GBW07401a、GBW07402a、GBW07403a、GBW07405a、GBW07407a,均为地矿部物化探研究所研制。

## 2 实验方法

### 2.1 取样

实验样品均来自地球化学调查样品洛阳伊川、郑县“两绿一特”试验地、信阳罗山等农用地土壤。将土壤样品进行烘干、研磨、过筛(0.25 mm)、标记和装袋密封处理。准确称取土壤样品 1.000 0 g 左

收稿日期: 2022-06-25

基金项目: 河南鑫利源地矿公司 2020 年度科研项目

作者简介: 赵娜娜(1985—),女,硕士研究生,从事地质和环境分析检测工作, E-mail: 1960340581@qq.com; 通信作者: 申扎根(1964—),男,教授级高工,从事矿产地质勘查、环境地质和农业调查科研工作, E-mail: 1359704089@qq.com。

右,用无氮称量纸完全包裹折叠后,小心放入消解管底部,分别加入硫酸铜-硫酸钾加速剂 2 g 和浓硫酸 5 mL,盖上弯颈漏斗。

## 2.2 消解

将样品置于石墨消解仪上消解,直至消解管内溶液为颜色较浅的蓝绿色或灰白色。消解完毕后,取下消解管冷却至室温,置于全自动定氮仪上待蒸馏。每批次随同做两个试剂空白试验。

## 2.3 条件设置

工作条件和实验条件: 20 mL 硼酸-指示剂混合液, 30 mL 水和 25 mL 氢氧化钠溶液, 蒸汽流量 100%, 自动滴定并计算结果, 打印测试结果。

# 3 结果与分析

## 3.1 仪器条件优化

### 3.1.1 土壤样品消解最佳温度

表 1 不同消解炉温温度下的实验结果

土壤标准物质和测试样品	标准值与不确定度 /%	平均值/%			
		350 °C	400 °C	420 °C	450 °C
GBW07401a	0.32 ± 0.03	0.27	0.30	0.34	0.31
GBW07402a	0.075 ± 0.006	0.056	0.067	0.070	0.062
GBW07405a	0.059 ± 0.005	0.044	0.052	0.058	0.047
GBW07407a	0.13 ± 0.02	0.080	0.11	0.13	0.10
样品 1		0.118	0.142	0.153	0.123
样品 2		0.078	0.091	0.093	0.089

### 3.1.2 碱液加入量的探讨优化

加入浓度 400 g/L NaOH 碱液, 加入后消解管内溶液颜色会变为浑浊黑色。NaOH 加入量如果太大, 容易消耗试剂用量; 加入量如果太小, 会导致无法完全中和加入的浓硫酸, 最后实验测得数据就会存在误差。当前普遍认为碱液加入量约为加入浓硫酸量的 4 倍为宜, 因此 NaOH 溶液加入量为 20 ~ 25 mL 比较合理, 本实验考虑碱液输入管管道滞留误差, 故均采用 25 mL 碱液加入量<sup>[5]</sup>。

### 3.1.3 土壤样品蒸馏时间优化

表 2 不同蒸馏时间的实验结果

土壤标准物质和测试样品	标准值与不确定度 /%	平均值/%			
		120 s	180 s	240 s	300 s
GBW07401a	0.32 ± 0.03	0.26	0.33	0.33	0.34
GBW07402a	0.075 ± 0.006	0.060	0.073	0.074	0.071
GBW07405a	0.059 ± 0.005	0.042	0.061	0.060	0.062
GBW07407a	0.13 ± 0.02	0.10	0.13	0.13	0.13
样品 1		0.123	0.152	0.153	0.150
样品 2		0.072	0.096	0.094	0.091

实验采用全自动凯氏定氮仪配套的石墨消解仪, 保温性能好且温度可控。将消解管轻放在石墨消解仪上进行消解。消解过程中, 加入的 2.0 g 催化剂和 5 mL 浓硫酸足够让土壤样品反应充分<sup>[4]</sup>。本实验消解过程采用直线升温模式, 选取 4 个不同土壤标准样品及 2 个农用地采样土壤样品, 分别设定 4 个不同温度的炉温梯度 350、400、420、450 °C, 消解保持时间为 80 min 进行实验。对实验结果进行对比, 从而选出最佳消解炉温温度。

实验测定结果见表 1 ( $n=5$ )。从测试结果数据来看, 在 350 ~ 420 °C, 随着消解炉温的不断升高, 数据值也在明显升高, 但当消解炉温上升至 450 °C 时, 测定值反而呈现下降态势。

实验结果表明: 炉温在 420 °C 时测定值与标准值的偏差在不确定度范围内, 可以说明最佳测定炉温温度为 420 °C。

在 NaOH 加入量充足的前提下, 蒸馏时间长短决定了氮是否能够完全蒸出和批量生产时间的长短。本实验分别采用不同蒸馏时间 120、180、240、300 s 做比对试验, 从而选出土壤样品最佳蒸馏时间。实验结果见表 2。

结果表明: 蒸馏时间为 120 s 时结果偏低, 表明氮未能完全蒸出, 180、240、300 s 时结果相近, 都在标准物质的不确定度范围内, 故确定蒸馏适宜时间为 180 s, 以此确定缩短批量生产检测的最佳蒸馏时间。

### 3.2 方法性能评价

#### 3.2.1 准确度实验

在优化条件下测定系列标准物质样品,看其结果及准确度如何。选择 2 种标准物质 GBW07401a 和 GBW07405a,在消解温度 420 °C,蒸馏时间为 180 s 的优化条件下进行测试,分别测定 7 次,计算测定结果见表 3,结果均在不确定度范围内,证明优化条件下结果准确可靠。

表 3 准确度测定数据

项目	GBW07401a	GBW07405a
总氮含量 / %	0.319	0.059 7
	0.317	0.056 6
	0.315	0.055 8
	0.317	0.058 1
	0.315	0.062 1
	0.316	0.057 5
	0.315	0.056 3
平均值 / %	0.32	0.058
推荐值 / %	0.32	0.059

#### 3.2.2 精密度实验

在优化条件下对标准物质 GBW07402a、GBW07403a、GBW07405a 和 GBW07407a 均进行 7 次测定,以测量方法的精密度。7 组数据结果分析见表 4。标准偏差和相对标准偏差,可以看出实验测试数据平行性良好,符合精密度标准要求。并且具有操作简单、安全性高、节省人力等优点。

表 4 精密度测试数据

项目	GBW07402a	GBW07403a	GBW07405a	GBW07407a
总氮含量 / %	0.071 1	0.087 9	0.059 7	0.128 2
	0.073 8	0.087 1	0.056 6	0.128 8
	0.074 2	0.088 3	0.055 8	0.126 3
	0.075 1	0.083 8	0.058 1	0.127 6
	0.074 2	0.084 3	0.062 1	0.132 5
	0.073 6	0.083 9	0.057 5	0.133 0
	0.074 0	0.083 4	0.056 3	0.130 1
	平均值 / %	0.073 7	0.085 5	0.058 0
推荐值 / %	0.075	0.085	0.059	0.13
标准偏差	0.002	0.002	0.002	0.003
RSD / %	2.49	2.60	4.18	1.97

#### 3.2.3 与行业标准对比优势

通过本实验条件优化后,对比国家行业标准 NY/T 1121.24—2012《土壤检测第 24 部分:土壤全氮的测定自动定氮仪法》标准。本实验具有的优势:①用无氮称量纸将土壤样品全包裹轻放入消解管底部,可以有效避免土壤样品留滞消解管的管壁,有效减少误差,也不会拖延大批量样品测试效

率。②标准上采用混合加速剂 [ $m$ (硫酸钾): $m$ (五水合硫酸铜): $m$ (硒粉)=100:10:1],硫酸钾起提高硫酸溶液沸点的作用,五水合硫酸铜起催化剂作用,加速有机氮的转化,硒粉是一种高效催化剂,用量不宜过多,否则会引起氮素损失<sup>[6-7]</sup>。本实验的消解过程中未加入 1 g 硒粉加速剂,仅采用硫酸钾-五水合硫酸铜加速剂进行试验,测试结果显示对氮的测定值、准确度及精密度不影响。对于该农用地大批量土壤全氮含量检测来讲,既提高了检测效率,又节约了试剂,节省了资金。

### 4 结语

全自动凯氏定氮仪简化了土壤中氮含量测定的步骤,缩短了分析检测时间,整个测定的过程仅需要约 6 min,提高了工作效率。山区农用地土壤中含氮量一般为 0.1%~0.5%。通过对山区农用地土壤中氮含量条件的优化,消解炉温温度控制在 420 °C、蒸馏时间调整为 180 s,减少使用方法标准上 1 g 硒粉加速剂,采用全包裹称样。综合来看,实验条件优化后的方法,可有效提高检测效率,节约试剂和资金,可以采用本方法大批量快速测定农用地土壤氮的含量,为科学合理施肥提供技术支持。

#### 参考文献:

- [1] 谢小玲,李海锋,李雪莹,等.土壤全氮半微量定氮法与自动定氮仪定氮法的比较分析[J].生态环境学报,2012,21(6):1071-1074.
- [2] 方万东.氮元素在生物-地球-化学循环过程中的生态环境问题[J].陕西教育学院学报,1999(2):85-87.
- [3] WARD D, MULLER K, SHARADER AM. Soil fertility on granite and sedimentary soils is associated with seasonal differences in foraging by elephants[J]. Plant and Soil, 2017, 443(1): 73-81.
- [4] 黎冬容,张世庆,甘世端,等.全自动凯氏定氮仪测定土壤全氮含量[J].南方国土资源,2015(8):38-39.
- [5] NY/T1121.24—2012 土壤检测第 24 部分土壤全氮的测定自动定氮仪法[S].
- [6] 王磊,李艳红,袁婕.全自动凯氏定氮仪测定干旱区土壤中全氮含量[J].中国无机分析化学,2014,4(3):31-34.
- [7] 汪欣,向兆,李策,等.全自动凯氏定氮仪测定土壤全氮含量方法的优化探索[J].山东农业大学学报,2020,51(3):438-440,446.