

# 凯氏定氮仪测定土壤全氮方法优化

聂晶晶, 杨翠, 陈文昶, 余夏艳

云南省生态环境应急调查投诉中心, 云南 昆明

收稿日期: 2023年10月26日; 录用日期: 2023年12月4日; 发布日期: 2024年2月4日

## 摘要

土壤样品在加速剂的参与下, 用浓硫酸消煮时, 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, 求出土壤全氮含量。通过方法优化是解决了人工滴定存在的人为误差、消解完全、操作简单、污染小。

## 关键词

全氮, 凯氏定氮仪, 土壤

# Optimization of Kjeldahl Method for Determination of Total Nitrogen in Soil

Jingjing Nie, Cui Yang, Wenchang Chen, Xiayan Yu

Yunnan Eco-Environmental Emergency Investigation and Complaint Center, Kunming Yunnan

Received: Oct. 26<sup>th</sup>, 2023; accepted: Dec. 4<sup>th</sup>, 2023; published: Feb. 4<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

When soil samples are cooked in concentrated sulfuric acid with the help of accelerant, various nitrogen-containing organic compounds undergo a complex decomposition reaction at high temperature to convert into ammonium nitrogen. The ammonia distilled after alkalization was absorbed by  $\text{HBO}_4$ , and the total nitrogen content in soil was determined by titration with acid standard solution. By means of method optimization, the artificial error, complete digestion, simple operation and less pollution in manual titration are solved.

## Keywords

Total Nitrogen, Kjeldahl Auto Analyzer, Soil

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

氮作为一种主要的生命元素和自然组分,对生命体乃至整个生态系统起着重要作用,是农业、生物和环境等领域分析研究的重要化学元素之一。土壤中的全氮含量反映了土壤中氮循环的状况,是衡量土壤肥力、评价土壤资源的一项重要指标。植物中的全氮含量是衡量植物的生长发育、品质和质量的一个重要标准。全氮量是土壤氮素养分的贮备指标(或容量指标),在一定程度上反映土壤氮的供应能力,作物所吸收的氮素50%~70%来自土壤。土壤全氮通常采用半微量开氏法(GB 7173-87)测量,但常规凯氏法不能全部回收土壤中各种形态的氮,某些土壤中,特别是粘土和底土中,有相当多的氮是以铵的形式被固定在粘土矿物的晶格中。常规凯氏法会使测定结果偏低,除非在 $H_2SO_4$ 消化之前预先用研磨充分破坏粘土晶格或加水顶处理使晶层空间扩张来释放这部分固定态铵。而现有的资料表明,在凯氏消化前,样品经氧化剂处理破坏粘土矿物后,能使其测定结果有所提高[1]。然而这种结果在粘粒含量较多的土壤上并未得到充分肯定,故对常规凯氏消煮法开展样品称样量、消煮时间、加速剂、氧化剂等预处理,对传统的凯氏法进行了优化实验。

## 2. 材料与方方法

### 2.1. 仪器

瑞士步琪公司 K-370 型全自动凯氏定氮仪(联用步琪 K-370 型自动消解仪)。

### 2.2. 试剂

所有试剂均用不含氮的蒸馏水配制。① 硫酸铜( $CuSO_4$ )优级纯,硫酸钾( $K_2SO_4$ )优级纯,硫酸钠( $Na_2SO_4$ )优级纯;② 硼酸( $HBO_4$ )优级纯;③ 硒( $Se$ )优级纯;④ 硫酸( $H_2SO_4$ )优级纯;⑤ 水杨酸( $HClO_4$ )优级纯;⑥ 10 mol/L 氢氧化钠溶液;⑦ 0.05 mol/L 硫酸标准溶液或 0.05 mol/L 盐酸标准溶液;⑧  $H_2O_2$  30% 优级纯;⑨ 盐酸(HCL)优级纯;⑩ 氢氟酸(HF)优级纯。

### 2.3. 样品处理

精密称取 0.2~2.0 g 固体样品移入干燥的 300 ml 定氮瓶中,用水湿润样品。含氮的物质与硫酸和催化剂一同加热消化,使其分解,分解的氮与硫酸结合生成硫酸铵。然后碱化蒸馏使氮游离,用硼酸稀释放液吸收后再以硫酸或盐酸标准溶液滴定,根据酸的消耗量乘以换算系数,根据凯氏定氮原理测定氮需要三个步骤,即消解、蒸馏、滴定;取与处理样品相同量的催化剂同一方法做试剂空白试验。

### 2.4. 样品滴定

将已经消解好的样品,放在仪器上进行蒸馏,仪器根据 pH 显示,滴定到终点 pH4.65 (2%硼酸作为吸收液)。仪器自动显示滴定的量,根据滴定量计算出氮含量。

$$\text{土壤全氮}(\%) = (V - V_0) \times C_H \times 0.014 \times 100/m$$

式中:  $V$ ——样品消耗硫酸或盐酸标准液的体积, ml;  $V_0$ ——试剂空白消耗硫酸或盐酸标准液的体积, ml;  $C_H$ ——硫酸或盐酸标准溶液的摩尔浓度; 0.014~1 mol/L 硫酸或盐酸标准溶液 1 ml 相当于氮克数;  $m$ ——样品的质量或体积(g 或 ml)。

## 2.5. 实验方法

实验模拟在不同称样量、消煮时间、加速剂、氧化剂等影响因素进行对比实验，优化传统的凯氏法。

### 2.5.1. 消解时间实验

称取 0.5 g、1.0 g、1.7 g、1.9 g、2.0 g、2.2 g、2.4 g (样品精确到小数点后 4 位) 7 种不同重量的样品加入，样品自开始加热起计时，加热 30 min 达到 200℃，保温 30 min 后，消煮管泡沫消失，继续升温至 380℃；然后恒温 380℃消煮至液体变清亮保持 60 min，验证高低浓度标准样品称样量对于全氮测定结果的影响。

### 2.5.2. 加速剂实验

凯氏法消煮，蒸馏法测定。试验设 7 种处理[2]，即浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 分别加入混合加速剂 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub>，CuSO<sub>4</sub> + Se，K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Se，Na<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> + Se，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub>，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Se，成品商业化催化片(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Se) (表 1)，对云南不同地区采集的典型土壤消煮测定，重复 3 次。对 7 种处理分别作试剂空白试验(只加药品不加样品)，用成品商业化催化片(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub> + Se)对分析纯(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作氮的回收率检验[3]，并对样品进行消煮，消煮使用步琪 K-370 型自动消解仪(瑞士)。

Table 1. Quantity and ratio of catalyst mixture

表 1. 混合加速剂比例及用量

代号	混合加速剂	比例	加入量
Code	Catalyst mixture	Ratio	Quantity
A	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub>	10:1	1.8 g
B	CuSO <sub>4</sub> + Se	100:1	1.8 g
C	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> + Se	100:10:1	1.8 g
D	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Se	100:1	1.8 g
E	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub>	10:1	1.8 g
F	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> + Se	100:10:1	1.8 g
G	成品商业化催化片(K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CuSO <sub>4</sub> + Se)	100:10:1	2 片

添加 7 种不同混合加速剂，样品自开始加热起计时，加热 30 min 达到 200℃，保温 30 min 后，消煮管泡沫消失，继续升温 38 min 至 380℃，累计用时约 90 min；然后恒温 380℃消煮至液体变清亮。计算不同加速剂对于消解时间的影响。消煮时间分别设消煮清亮后继续恒温 10 min，20 min，40 min，60 min，90 min，120 min 以确定消煮完全所需的最短时间。

### 2.5.3. 氧化剂试验

同上步骤加入浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mL，在消化炉上缓缓升温，以防消煮液上溢，当温度上升至 380℃，消煮液全部呈深棕色溶液时，从消化炉上取下消化管，稍冷，逐滴加入 300 s/L 双氧水 10 滴，边加边摇动消化管，以利于充分反应(见表 2)。继续加热微沸 10~30 min，取下稍冷后再加入 0.5~10 滴，继续消煮，重复 2~3 次，逐次减少 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量，直至消煮液呈无色或清亮后，再加热 60 min [1]。

**Table 2.** Different catalyst mixture and quantity  
**表 2.** 不同氧化剂种类及用量

代号	氧化剂	用量
Code	Catalyst mixture	Quantity
A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 mL
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 mL + 2 滴
C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 水杨酸 + 硫代硫酸钠 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 mL + 10 滴 + 0.5 g + 2 滴
D	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 水杨酸 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 mL + 10 滴 + 2 滴
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HF + HCL	5 mL + 2 滴 + 2 滴
F	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 重铬酸钾	5 mL + 2 滴 + 2 滴

### 3. 结果与分析

#### 3.1. 样品称量分析

称取标准样品低含量(0.046%)、中等含量(0.142%)、高含量(0.249%)三种含量值标准样品测定的结果分析(见表 3)。

**Table 3.** Determination results of different weighing samples  
**表 3.** 不同称样量测定结果

称样量(g) weighing sample (g)	测定结果(%) determination result (%)	标准偏差 standard deviation
0.5000	0.048	4.3%
	0.137	-3.5%
	0.244	-2.0%
1.0000	0.043	-6.5%
	0.139	-2.1%
	0.248	-0.4%
1.7000	0.047	2.2%
	0.139	-2.1%
	0.246	-1.2%
1.9000	0.044	-4.3%
	0.140	-1.4%
	0.246	-1.2%
2.0000	0.045	-2.2%
	0.142	0.0%
	0.245	-1.6%

续表

	0.042	-8.7%
2.2000	0.139	-2.1%
	0.244	-2.0%
	0.043	-6.5%
2.4000	0.138	-4.2%
	0.243	-2.4%

综合分析高低含量土壤样品中 2 g 作为称样量能满足大部分含量值对于标准偏差的要求, 在实际样品分析中需要用高低不同浓度的已知标准样品考核该批次样品的准确度, 如出现标准偏差超过容许范围值, 该批次样品需要重新测定, 应采用适当增加、减少称样量保证测定准确度[4]。

### 3.2. 混合加速剂比较结果

7 种混合加速剂消煮结果差异性比较对土壤材料测定结果(见表 4)。说明不同处理消化分解的氮差异极显著, 处理 G 消化分解出的氮最多, 处理 A 氧化分解出的氮最少, A、B、E 间差异不显著, 而 A、B、E 与 C、F、G 差异显著, 说明加入加速剂 Se 消化更为彻底, 硒粉是高效催化剂, 可缩短反应时间。升温剂( $K_2SO_4$ )用于提高消煮液的沸点, 催化剂(Se 和  $CuSO_4$ )加快反应速度, 催化剂和增温剂共同作用效果比氧化剂更为强烈。用不加入加速剂的浓  $H_2SO_4$  与分别加入 A, B, C, D, E, F, G 混合加速剂的浓  $H_2SO_4$  一起消煮测定, 结果表明几种混合加速剂本身均不含氮, 排除了试剂中含氮影响测定结果的可能性。样品的消化以  $H_2SO_4$  加商业化催化片( $K_2SO_4$ - $CuSO_4$ -Se)方法较为柔和, 不易出现爆沸、不易引起氮的损失。因而准确度和精密度均较高。其中硫酸钾在消煮过程中可提高硫酸沸点, 硫酸铜起催化作用, 以加速有机氮的转化。商业化催化片( $K_2SO_4$ - $CuSO_4$ -Se)的应用较好的解决了加速剂混合配置的难度, 保证了消化效果, 操作更为简单便捷。

**Table 4.** The analytical results on total nitrogen of different catalyst mixtures

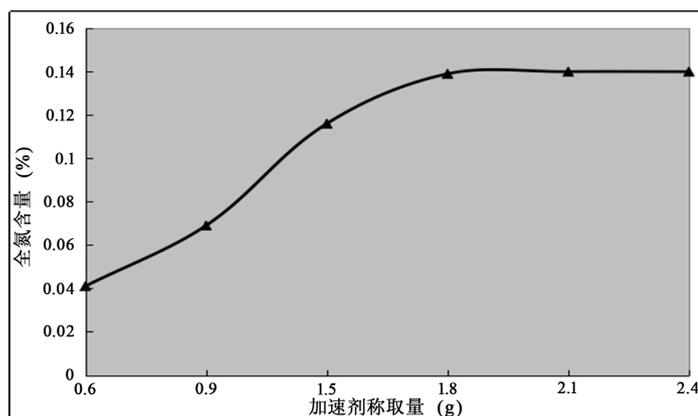
**表 4.** 不同混合加速剂全氮测定结果

代号	混合加速剂	标准土壤样品		
		1 次	2 次	3 次
Code	Catalyst mixture	R1	R2	R3
A	$K_2SO_4 + CuSO_4$	0.141	0.139	0.141
B	$CuSO_4 + Se$	0.142	0.141	0.142
C	$K_2SO_4 + CuSO_4 + Se$	0.144	0.145	0.145
D	$Na_2SO_4 + Se$	0.144	0.143	0.144
E	$Na_2SO_4 + CuSO_4$	0.141	0.142	0.141
F	$Na_2SO_4 + CuSO_4 + Se$	0.145	0.145	0.144
G	商用催化片( $K_2SO_4 + CuSO_4 + Se$ )	0.146	0.144	0.145

#### 3.2.1. 混合加速剂用量比较结果

称取同一标准样品(标准样品值  $0.142\% \pm 0.009\%$ ), 在不同加速剂质量下 0.6 g、0.9 g、1.5 g、1.8 g、

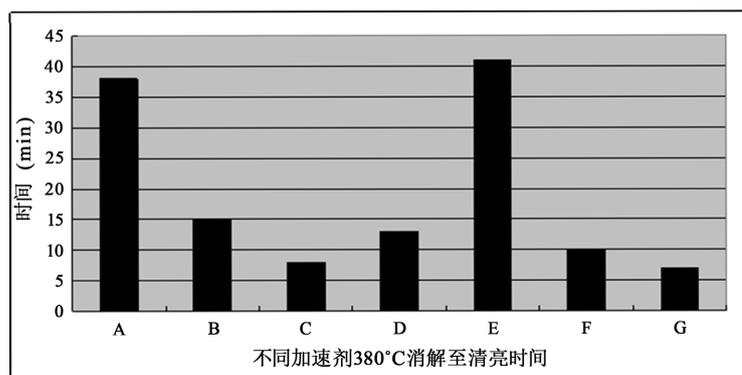
2.1 g、2.4 g 统计出保证消化完全需要的加速剂的质量, 通过图 1 加速剂称取量与含 N 量的变化曲线, 结果显示, 加速剂 1.8~2.0 g 能够保证测定准确度。



**Figure 1.** The relationship between the amount of different accelerants and the results of nitrogen  
**图 1.** 不同加速剂称取量与含氮结果关系

### 3.2.2. 不同加速剂消煮至清亮所用时间比较

综合分析不同加速剂消解至清亮时间(见图 2), 不同加速剂中添加含 Se 的加速剂在 380℃ 消煮清亮所需时间最短, 其中商业化催化片( $K_2SO_4 + CuSO_4 + Se$ )的消煮液恒温 7 min 即呈清亮鲜绿色, 时间用时最短;  $Na_2SO_4 + CuSO_4$  消解至液清亮时间最长 41 min;  $Na_2SO_4 + Se$  消煮液恒温 13 min 由黑色转为清亮淡黄色, 表明 Se 的催化作用最强, 但 Se 加入较多会造成 N 的部分损失。综合分析时间成本和试剂配备的便利性, 建议采用商业化催化片( $K_2SO_4 + CuSO_4 + Se$ )。



**Figure 2.** Digestion time of different accelerants  
**图 2.** 不同加速剂消解时间

### 3.2.3. 消煮液清亮后的消化时间

用商业化催化片( $K_2SO_4 + CuSO_4 + Se$ )消煮, 消化清亮后恒温 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 90 min, 120 min, 重复测定 3 次, 测定结果平均值分别为 0.134%, 0.135%, 0.140%, 0.142%, 0.142%, 0.141% (标准样品值  $0.142\% \pm 0.009\%$ ), 说明 40 min 以内的测定结果是一个逐渐增高的趋势, 消煮液清亮后恒温 60min 测定结果趋于稳定, 与消化 120 min 结果基本相同, 消化时间过长会造成测定结果偏低。所以为了消煮完全, 尤其是结构较复杂的待测样本要求在 380℃ 恒温较长时间。通过改变消煮时间、温度和试剂比例, 就要进行相关对照试验, 确保结果准确的基础上对以上方法进行优化。

### 3.3. 消解强氧化性剂选择

加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  消煮时管内冒白烟少且会冒气泡, 需要通过冷凝水使酸雾尽量停留在消化管底部, 滴加  $\text{H}_2\text{O}_2$  后, 管内冒气泡较多, 且较易冲至消煮管中部, 并会产生一些油状黑点, 添加时需要停温冷却, 避免反应过于激烈, 造成 N 的损失。在水杨酸方法中, 水杨酸/硫酸试剂须加到干样品中, 因为湿法会使土壤中粘粒结合态 N 全部释放, 故不推荐使用。此外, 硝基化需几十小时的时间, 且在随后启用硫代硫酸盐还原硝基水杨酸时会产生大量泡沫影响测定准确度。采用 HF-HCL 处理使固定态铵释放出来后用凯氏法进行测定[4]; 另一种是用凯氏法测定土壤全氮含量后, 再测定残余土壤中的固定态铵。一部分土壤的 HF-凯氏法测定值与凯氏法基本一致, 一部分土壤的测定值高于凯氏法, 个别土壤测定值略低凯氏法, 两种测定方法测定值基本一至[5]。  $\text{KCrO}_4$  或  $\text{HClO}_4$  氧化能力太强, 易使反应速度过快而产生爆沸危险。过氧化氢具有较强的氧化能力, 与浓硫酸、硫酸铜组成混合消化剂, 消化效果最好常用于难以消解复杂样品。  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  法不适合测定包括硝态氮和亚硝态氮的样品。通过查阅国内外最新研究成果, 人们在测定植物 N, P, K 等元素时常选用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  消煮, 但必须控制好  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 加入的时间、用量、滴加的次数和滴加的速度, 防止氮的损失[6]; 在具备良好的与消煮管连接的流水抽空管道时, 推荐使用  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Se}$  作为同时测定植物 N, P, K 的加速剂, 因 Se 不溶于水, 其消煮后过滤液中的离子对测定无干扰, 该方法现被北美一些国家用于全自动分析仪对 N, P 的测定以及原子吸收测所以为了消煮完全, 尤其是结构较复杂的材料要求在  $380^\circ\text{C}$  恒温较长时间[7]。

## 4. 结论

凯氏定氮法是测定全氮量的经典方法, 由于设备简单易得, 且有商业化消解加蒸馏一体联用测定仪器, 结果可靠至今尚无别的方法能与其相比拟或将其取代, 本试验选择了 7 个不同的称样量、6 个不同的消煮时间、常用的 7 种混合加速剂, 6 种不同的氧化剂, 对不同 N 含量的土壤样品消煮。结果表明:

1) 测定土壤样品精密称量 2.0 g 固体样品能够满足大部分土壤测定范围[4] (云南省土壤调查报告显示, 16 个州市土壤中全氮含量范围为 0.006%~0.5%)及准确度的要求, 但测定植物等其他复杂样品时可根据待测物含量减少称样量, 可以通过改变消煮时间、梯度温度和试剂比例, 进行相关对比试验调整称样量; 其中硫酸钾在消煮过程中可提高硫酸沸点, 硫酸铜起催化作用, 以加速有机氮的转化。

2) 通过实验比较分析显示,  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Se}$ , 商业化催化片( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Se}$ )之间消煮结果差异不显著; 而  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 + \text{Se}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  较其他 3 种处理测定结果低, 差异较显著不推荐使用; 强氧化剂的选取应避免消化过程剧烈反应, 在土壤消解过程中推荐使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 复杂且难消解土壤建议少量添加  $\text{H}_2\text{O}_2$  保证土壤晶格完全破坏充分释放其中的 N, 其他 4 种强氧化剂要根据不同待测样品的复杂程度和需要测定 N, P, K 等元素时采用。含 Se 的加速剂添加使得消煮样品所需的时间最短, 商业化催化片( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Se}$ )升温到  $380^\circ\text{C}$  后 7 min 清亮, 7 种混合加速剂中所需时间最短。推荐使用市面上出售的成品商业化催化片, 能满足测定准确度及降低空白值的要求, 较好的解决了混合加速剂配置难度, 避免了两次称量, 极大的缩短了样品测定前处理的时间。

3) 使用瑞士步琪公司 K-370 型全自动凯氏定氮仪联动步琪 K-370 型自动消解仪, 通过梯度升温能够较好的控制样品消煮的时间, 全自动蒸馏滴定较人工显色滴定避免了人为误差, 且滴定量精确到 0.001 mL, 在大量样品测定过程中较为稳定, 保障精密度和准确度的要求。

## 基金项目

国家重大专项课题——云南省土壤污染调查专项课题。

---

## 参考文献

- [1] 张琳, 邹国元, 李新慧. 测定土壤全氮两种消煮法的比较[J]. 北京农业科学, 1997, 15(3): 38-39.
- [2] 陈淑萍, 等. 几种凯氏氮加速剂对植物全氮消煮时间和结果的比较分析[J]. 华北农学报, 2006, 21(增刊): 19-22.
- [3] 杨义法. 刍议提高土壤全氮测定的准确度[J]. 现代农业科技, 2007(10): 129.
- [4] 周敏, 李欣红. 开氏消煮-常量蒸馏-纳氏试剂光度法测定土壤中的全氮量[J]. 现代科学仪器, 2004(1): 26-27.
- [5] 张崇玉, 李生秀. 凯氏全氮与固定态铵之间的关系[J]. 中国农业科学, 2004, 37(12): 1879-1885.
- [6] 王卫东, 廖少琳. 两种测定植株全氮样品消化方法的比较[J]. 四川林业科技, 1996, 18(1): 46-48.
- [7] 陈宝三, 黄春兰, 张丽华. 土壤全氮测定中消化方法对分析结果的影响[J]. 宁夏农林科技, 1997(3): 30-31.