

DOI:10.19948/j.12-1471/P.2024.04.12

曾江萍,王娜,刘义博. 2024. 利用全自动凯式定氮仪测定岩石中的全氮含量[J]. 华北地质, 47(4): 106-109.

Zeng Jiangping, Wang Na, Liu Yibo. 2024. Determination of total nitrogen in rock by automatic Kjeldahl nitrogen analyzer[J]. North China Geology, 47(4):106-109.

# 利用全自动凯式定氮仪测定岩石中的全氮含量

曾江萍,王娜,刘义博

(中国地质调查局天津地质调查中心(华北地质科技创新中心),天津 300170)

**摘要:**【研究目的】本文通过开展优化消解程序、蒸馏时间等实验条件和方法准确度等方面的研究,建立了一种全自动凯氏定氮仪测定岩石中全氮含量的分析方法。【研究方法】该方法在消解过程中加入硫酸,样品中的含氮有机物转变为无机氮硫酸铵,在由硫酸钾与五水硫酸铜制成的催化片作用下加速反应进行,与氢氧化钠作用释放出氨气,收集于硼酸溶液中用标准盐酸溶液进行全氮的滴定。【研究结果】结果显示,方法检出限为23.90  $\mu\text{g/g}$ ,用国家一级标准物质GBW07729进行验证,本方法的相对标准偏差RSD(n=4)为1.07%,实验的回收率在95.40%~103.8%之间。【结论】本方法利用全自动凯式定氮法测定岩石中全氮含量,操作简单、准确,完全能够满足地质行业的测试要求。

**关键词:**岩石;全氮;全自动凯式定氮仪**创新点:**1.通过优化实验条件,建立了岩石中全氮含量的测定方法;2.利用全自动凯氏定氮仪,消除了人为因素判定滴定终点所产生的误差,提高了准确度。

中图分类号: P585

文献标志码: A

文章编号: 2097-0188(2024)04-0106-04

## Determination of total nitrogen in rock by automatic Kjeldahl nitrogen analyzer

ZENG Jiangping, WANG Na, LIU Yibo

(Tianjin Center, China Geological Survey(North China Center for Geoscience Innovation), Tianjin 300170, China)

**Abstract:** This paper is the result of titration of total nitrogen content in rocks.

**[Objective]** This article established an analytical method for determining total nitrogen content in rocks using a fully automatic Kjeldahl nitrogen analyzer by conducting research on optimizing digestion procedures, distillation time and other experimental conditions, as well as accuracy of methods. **[Methods]** This method added sulfuric acid during the digestion process, and the nitrogen-containing organic matter in the sample was transformed into inorganic ammonium nitrosulfate. Under the action of a catalytic plate that made of potassium sulfate and pentahydrate copper sulfate, the reaction was accelerated, and ammonia gas was released by reacting with sodium hydroxide which was collected in a boric acid solution and titrated with standard hydrochloric acid solution for total nitrogen. **[Results]** The results showed that the detection limit of the method was 23.90  $\mu\text{g/g}$  and the method was validated using the national first-class standard material GBW 07729, with a relative standard deviation (RSD) of 1.07% (n=4), and the recovery rate of the experiment was between 95.40% and 103.8%. **[Conclusions]** This method used a fully automatic Kjeldahl nitrogen analyzer to determine the total nitrogen content in rocks which is simple and accurate, and could fully meet the testing requirements of the geological industry.

**Key words:** rock; total nitrogen; automatic Kjeldahl nitrogen analyzer

收稿日期: 2024-01-12

基金项目: 中国地质调查局项目:“地质调查标准化与标准制修订”(DD20190472)

作者简介: 曾江萍(1983—), 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析研究, E-mail: zengjiangping@163.com。

\*通讯作者: 王娜(1985—), 硕士, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析研究, E-mail: 1078260360@qq.com。

**Highlights:** 1. By optimizing the experimental conditions, a method for determining the total nitrogen content in rocks has been established. 2. The use of fully automatic Kjeldahl nitrogen analyzer eliminated the errors caused by human factors in determining the titration endpoint, and improved the testing accuracy.

**About the first author:** Zeng Jiangping, female, born in 1983, senior engineer, mainly engaged in rock and mineral analysis research, E-mail: zengjiangping@163.com.

**About the corresponding author:** Wang Na, female, born in 1985, senior engineer, mainly engaged in rock and mineral analysis research, E-mail: 1078260360@qq.com.

**Fund support:** Geological Survey Project of China Geological Survey (No.DD20190472).

氮进入到地质循环中多以 $\text{NH}_3$ 的形式储存在矿物中,比如含钾硅酸盐(长石和云母类),由于成岩作用期间含氮有机物质的分解作用,氮广泛分布在沉积岩和低级变质岩中,而有机物的缺乏导致了岩浆岩的氮浓度明显不同于沉积物和变沉积岩(谢建成等,2007a;薛莲花等,2000;张成君等,2000)。因而,利用氮的浓度可鉴别火成岩、变质岩和沉积岩的类型及其有机质的来源。随着氮的地壳循环理论不断成熟,岩石中全氮的测定可以作为一种示踪剂应用到对地幔和壳源流体的示踪、变质脱气和水岩作用的示踪等方面的研究(Tomáš Chuman等,2003; Ralf Halama等,2021;JoAnn M. Holloway等,2002)。

全氮含量的测定方法有杜马斯法(洪流等,2018;徐振,2020)、凯氏法(刘宗超,2022;赵娜娜,2022;荣国华,2023)、光谱法(周侣燕等,2017;吴昊等,2021;任朝兴等,2020)、色谱法(杨雪,2015;欧阳钧,2014)等,其中凯氏法是各实验室常用的分析方法,但其前处理复杂、步骤多,人为判断滴定终点也会影响分析结果的准确性。随着分析技术的发展,全自动凯氏定氮仪拥有高精度传感器以及智能化程序控制,具有精准判断终点,全程自动滴定无需人为干预,较好的消除了人为误差,提高了测定的准确性(汪欣等,2020;冯敏玲等,2022;黄环等,2019;刘敬上等,2024)。关于岩石中全氮测定的文献较少,报道较早的是谢建成(谢建成等,2007b)等利用离子色谱法测定矿石和岩石中的氮,不仅步骤多而且耗时长,近来吴少青等(吴少青等,2024)利用全自动凯氏定氮仪对水系沉积物、土壤、岩石全碳含量进行了研究,但文中并没有给出所列岩石标准物质的全氮含量,也没有对岩石中全氮含量测定效果的讨论,其他文献基本上是关于土壤中全氮含量的全自动凯氏法测定。基于以上研究,本文利用K1100型全自动凯

氏定氮仪测定岩石中的全氮含量,通过优化实验条件,得到了一种适合岩石中全氮含量的方法,可以帮助地质人员更好地研究成矿作用。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

全自动凯氏定氮仪(山东海能,型号K1100)。

石墨消解仪(山东海能,型号SH220F)

浓硫酸(优级纯,天津渤海化工),催化片( $m[\text{K}_2\text{SO}_4]/m[5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CuSO}_4]=9/1$ ,山东海能)。

甲基红与溴甲酚绿指示剂:称取0.1 g甲基红,用无水乙醇定容至100 ml;称取0.1 g溴甲酚绿,用无水乙醇定容至100 ml;将1份甲基红乙醇溶液与5份溴甲酚绿乙醇溶液混合,摇匀。

硼酸—指示剂混合溶液(20 g/L):准确称取分析纯硼酸40 g溶于2 000 ml无氨蒸馏水中,摇匀。测定时将混合指示剂与硼酸溶液按1/100混合,摇匀。

氢氧化钠溶液(400 g/L):称取400 g氢氧化钠溶解于1 000 mL无氨蒸馏水中,摇匀。

盐酸标准溶液(0.02 mol/L):准确移取1.8 mL浓盐酸,用蒸馏水稀释定容至1 L的容量瓶中,摇匀,用无水碳酸钠基准进行标定。

### 1.2 实验方法

准确称取1.000 0 g样品于无氮称量纸上,将称量纸折成小方块包好后移入消化管底部,加入一片催化片(质量为4 g),加入8 mL浓硫酸,摇匀后放入消解仪中。消解仪采用直线升温模式,当温度上升至400℃后保持90 min,消解至溶液变为透明的蓝绿色或灰白色。取下冷却至室温,将消化管放入凯氏定氮仪上,按照程序蒸馏进行测定。每批次随同做3~5个试剂空白。

蒸馏条件:在仪器上选择自动测试,设定加入20

mL 硼酸—指示剂混合溶液, 15 mL 蒸馏水和 30 mL 氢氧化钠溶液, 蒸馏时间为 5 min。先进行试剂空白的滴定, 根据多个试剂空白的体积数确定空白体积, 随后进行样品的测定, 仪器自动记录盐酸标准溶液滴定的消耗体积, 最终自动计算出样品中的含氮量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的选择

凯式法中, 一般使用硫酸钾与硫酸铜的混合物作为催化剂加快反应进行, 文献 17 及文献 22 中均对硫酸钾与无水硫酸铜的比例展开了研究, 结果显示, 当硫酸钾与五水硫酸铜质量比为 9/1 时, 结果最佳。因此, 本文选择采购自仪器公司的瓶装催化片, 其硫酸钾与五水硫酸铜质量比为 9/1, 每片催化片的质量为 4 g, 除了操作方便、节省时间外, 还可以降低人为配制出现的空白差异。

### 2.2 消解温度与时间的选择

岩石样品消解在全自动凯氏定氮仪配套的石墨消解仪中进行, 一次可进行 20 个样品的消解。本实验消解时间设为 30 min、60 min、90 min、120 min, 实验结果显示, 30 min 时会出现消解不完全的情况, 当消解时间达到 60 min 后溶液澄清, 考虑到岩石样品较为复杂, 性质差异较大, 设置消解时间为 90 min, 可以保证绝大多数的岩石样品被完全消解。

实验采用直线升温模式, 分别设置 5 个消解温度 350℃、380℃、400℃、420℃、450℃。从结果上来看, 消解温度达到 380℃ 后测定结果达到稳定, 在达到 450℃ 后数据反而呈下降趋势(表 1), 所以本实验采用 400℃ 为消解温度。

表 1 消解温度的实验结果

Table 1 Experimental results of digestion temperature

标准物质/ 实际样品	参考值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值( $\mu\text{g/g}$ )				
		350℃	380℃	400℃	420℃	450℃
GBW 07729	2 200	1 975	2 188	2 241	2 264	2 130
1#	-	894	997	1 038	1 011	943
2#	-	2 314	2 498	2 533	2 512	2 441

### 2.3 硫酸与碱液加入量的选择

选择标准物质 GBW 07729(氮含量为 2 200  $\mu\text{g/g}$ ) 进行硫酸加入量试验。当称样量为 1 g 时, 选择加入硫酸的量为 3 mL、5 mL、8 mL、10 mL、12 mL, 在 400℃ 时消解 90 min。结果显示, 3 mL 加入量时, 样

品消解不完全, 消解完成后消解管内的硫酸剩余很少, 5 mL 加入量的测定值为 2 056  $\mu\text{g/g}$ , 测定值偏低, 当加入量达到 8 mL 后, 测定值基本与标准值一致, 因此, 本实验选择 8 mL 为硫酸的加入量。

碱液即氢氧化钠溶液。碱液的加入是为了将无机氮硫酸铵转化为氨气释放出来以及中和加入剩余的浓硫酸。碱液加入量过大会造成试剂的浪费; 碱液加入量过小会导致无法完全中和浓硫酸, 造成测得的数据产生误差。根据仪器公司给出的碱液量, 碱液加入量一般为加入浓硫酸酸量的 4 倍为宜, 因此本实验中碱液加入量为 30 mL。

### 2.4 蒸馏时间的选择

蒸馏时间的长短决定了样品中的氮是否能够完全蒸出。为了选出最佳的蒸馏时间, 本实验考察了 5 个蒸馏时间 120 s、180 s、240 s、300 s、360 s。从实验结果(表 2)可以看出, 蒸馏时间 120 s 时滴定结果明显偏低, 当蒸馏时间到达 180 s 后结果达到稳定, GBW 07729 的测定结果与参考值也能吻合, 考虑到样品的多样性, 适当增加蒸馏时间可以保证样品的完全蒸馏, 最终本实验确定蒸馏时间为 300 s。

表 2 蒸馏时间的实验结果

Table 2 Experimental results of distillation time

标准物质/ 实际样品	参考值 ( $\mu\text{g/g}$ )	测定值( $\mu\text{g/g}$ )				
		120 s	180 s	240 s	300 s	360 s
GBW 07729	2 200	1 994	2 190	2 215	2 230	2 221
3#	-	1 245	1 367	1 380	1 391	1 377
4#	-	663	774	791	799	781

### 2.5 方法检出限

按照本实验方法, 制备 12 份全流程空白溶液, 以测定结果标准偏差 3 倍所对应的浓度值作为方法的检出限, 方法检出限低至 23.90  $\mu\text{g/g}$ 。

### 2.6 精密度和准确度实验

由于岩石标准物质中有氮含量的很少, 实验过程中除了用 GBW07729 来进行方法的验证, 还采用了加标回收的方式来验证方法的正确性。确定了实验条件后, 对标准物质 GBW 07729 和实际样品进行了精密度和准确度实验, 每个样品平行分析 4 次, 以 4 次结果的标对标准偏差(RSD)来表示方法的精密度, 以分析结果与参考值之间的相对误差(RE)来表示方法的准确度。从结果(表 3)可知, GBW07729 的相对误差为 1.14%, 方法精密度小于 2.40%, 结果良好, 方

表3 精密度和准确度实验  
Table 3 Precision and accuracy experiments

组分	GBW07729	1#	2#
全氮 / $\mu\text{g/g}$	2 254	1 051	2 541
	2 218	1 006	2 518
	2 231	997	2 491
	2 197	1 025	2 533
平均值 / $\mu\text{g/g}$	2 225	1 020	2 521
参考值 / $\mu\text{g/g}$	2 200	-	-
相对误差 RE / %	1.14	-	-
相对标准偏差 RSD / %	1.07	2.34	0.87

法的准确度和精密度能够满足岩石样品中全氮含量的要求。

为了验证本方法的准确度,对4个岩石样品进行加标回收试验。在最优实验条件下,根据样品中全氮的含量,于同样品中加入一定量的氮标准溶液进行测定,将加标后测定值扣除原始值后,计算回收率(表4),回收率为95.40%~103.8%之间,表明本方法稳定、准确。

表4 加标回收实验结果

Table 4 Experimental results of standard recycling

实际样品	原始值 / $\mu\text{g/g}$	加入量 / $\mu\text{g/g}$	加标后测定值 / $\mu\text{g/g}$	回收率 / %
1#	1 033	1 000	2 071	103.8
2#	2 546	2 000	4 465	95.95
3#	1 388	1 000	2 342	95.40
4#	821	1 000	1 798	97.70

### 3 结语

本文建立了一种利用自动凯氏定氮仪测定岩石中全氮含量的方法,采用全自动凯氏定氮仪减小了人为因素判断滴定终点所产生的误差,能够更加准确地测定全氮含量。从岩石国家标准物质GBW07729的精密度和准确度看出,本方法具有很好的正确性,实验的回收率也能达到检测方法的要求。本方法将凯氏法应用到岩石中全氮含量的测定,结果准确,对地质人员研究成矿作用有所帮助。在实验过程中发现,氮很容易被污染,所以进行全氮测定的房间不能有含氮试剂的存在,称量完成的样品也应尽快消解和测试。

#### 中文参考文献

冯敏铃,刘铭扬,李盛安,等.2022.全自动凯氏定氮仪测定有机肥中全氮含量[J].安徽农业科学,50(8):169-170,186.

洪流,索卫国,李福龙,等.2018.杜马斯燃烧法测定烟草中总氮的含量[J].理化检验—化学分册,54(10):1207-1209.

黄环,谷娟平,张芳,等.2019.全自动凯氏定氮仪测定土壤中阳离子交换量的一种改进方法[J].矿产与地质,33(2):373-376.

刘敬上,陈庆芝,姜云军.2024.酸性氯酸钾处理—水浴加热全自动凯氏定氮仪测定土壤矿物中的固定态铵[J].中国无机分析化学,14(3):319-323.

刘宗超,蔡兴,文田耀,等.2022.石墨消解仪—凯氏定氮法测定土壤中全氮量[J].化学分析计量,31(12):55-58.

任朝兴,黄国娟,刘燕,等.2020.气相分子吸收光谱法测定海水中总氮[J].分析仪器,(2):40-43.

荣国华,周景云,吴鸿宇,等.2023.流动分析仪与凯氏定氮仪测定土壤全氮含量之比较研究[J].水土保持研究,30(1):204-208.

汪欣,向兆,李策,等.2020.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(自然科学版),51(3):438-440,446.

吴昊,朱红霞,袁懋,等.2021.气相分子吸收光谱法测定土壤中铵态氮和硝态氮的含量[J].岩矿测试,40(1):165-171.

吴少青,夏祥,向治宇,等.2024.全自动凯氏定氮仪测定水系沉积物、土壤、岩石全氮含量方法的优化探索[J].当代化工研究,(4):47-49.

谢建成,杨晓勇.2007a.铵(氮)在岩石和矿物中地球化学行为研究进展[J].地质找矿论丛,22(1):1-8.

谢建成,杨晓勇.2007b.矿物和岩石中氮( $\text{NH}_4^+$ )分析方法的研究进展[J].安徽地质,17(1):5-8+12.

徐振.2020.杜马斯燃烧法测定钒氮合金中氮[J].冶金分析,40(9):48-52.

薛莲花,陈国俊,朱玉双,等.2000.含油气岩系中含铵矿物研究现状与前景[J].沉积学报,18(2):319-323.

杨雪.2015.离子色谱法测定地表水中总氮和总磷[J].理化检验—化学分册,51(11):1619-1620.

欧阳钧.2014.离子色谱法测定水中总氮[J].理化检验—化学分册,50(7):906-907.

张成君,文启彬.2000.中国东北地区中生代花岗岩中氮含量及其同位素特征[J].地球化学,29(2):202-207.

赵娜娜,王帅飞,刘楠华,等.2022.凯氏定氮仪快速测定山区农用地土壤全氮含量[J].河南化工,(39):54-56.

周侣艳,余海霞,徐伟,等.2017.碱性过硫酸钾氧化—气相分子吸收光谱法测定土壤中全氮含量[J].理化检验—化学分册,53(4):468-469.

#### References

JoAnn M. Holloway, Randy A. Dahlgren. 2002. Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications[J]. Global Biogeochemical Cycles, 16(4),1118.

Ralf Halama, Gray Bebout. 2021. Earth's Nitrogen and Carbon Cycles[J].Space Science Reviews,217:45.

Tomás Chuman, Marie Plasová, Nikola Derková, et al. 2003. Carbon and nitrogen sequestration during primary succession in granodiorite quarries[J].Research Article,4224-4235.