

# 修正的凯氏法 - 纳氏试剂光度法测定固体废物中总氮

袁静,张益民,陈蕾,季平扬,袁艺  
(扬州市环境监测中心站,江苏 扬州 225007)

**摘要:**采用修正的凯氏法消解、凯氏定氮仪定氮、纳氏试剂分光光度法测定固体废物中的总氮,对催化剂、硝基化试剂、消解时间、消解温度等试验参数作了优化,方法检出限为 0.012 5 g/kg, RSD 3.5%,加标回收率为 90.9%~109%。

**关键词:**总氮;凯氏法;纳氏试剂;分光光度法;固体废物

**中图分类号:** O657.32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2007)06-0036-04

## Determination of Total Nitrogen in Solid Waste by Modified Kjeldahl-Nessler' Reagent Colorimetric Method

YUAN Jing, ZHANG Yiming, CHEN Lei, JI Ping-yang, YUAN Yi  
(Yangzhou Environmental Monitoring Central Station, Yangzhou, Jiangsu 225007, China)

**Abstract:** The method was established for determination of total nitrogen in solid wastes by modified Kjeldahl-Nessler' reagent spectrophotometry. The experiment parameters were optimized in catalyzer, nitrified reagent, time and temperature of digestion. The detection limit of the method was 0.012 5 g/kg, RSD less than 3.5%, the recoveries from 90.9% to 109%.

**Key words:** Total nitrogen; Modified Kjeldahl; Nessler reagent; Spectrophotometry; Solid wastes

固体废物中的氮包括无机氮和有机氮,无机氮包括氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮,有机氮包括蛋白质、氨基酸、核酸、尿素,以及大量合成的负三价态氮的有机氮化合物、叠氮化合物、联氮、偶氮、胂、腈、硝基、亚硝基、胍及半卡巴腈类的含氮化合物等。随着固体废物综合利用、无害化处理研究工作的开展,固体废物中的总氮成为一个重要的检测指标。固体中总氮的测定有不同的标准方法<sup>[1-4]</sup>,今采用修正的凯氏法消解,凯氏定氮仪定氮,纳氏试剂分光光度法测定固体废物中的总氮,结果令人满意。

### 1 试验

#### 1.1 方法原理

样品中的硝态氮经水杨酸-硫酸固定后,用还原剂硫代硫酸钠将被固定的硝基还原成氨基,再以硫酸钾-硫酸铜-二氧化钛混合物作催化剂将有机氮转化为铵态氮,经碱化后蒸馏出来的氨用硼酸吸收,再用纳氏试剂分光光度法测定铵态氮。

#### 1.2 主要仪器与试剂

凯氏自动蒸馏定氮仪;消煮管(长 30 cm,直径 40 mm);接收瓶(250 mL 容量瓶);1 000 W 电子可调式电炉。

浓硫酸;混合催化剂<sup>[4]</sup>:称取 100.0 g 硫酸钾、3.0 g 五水合硫酸铜、3.0 g 二氧化钛于研钵中研成粉末,混合均匀;五水合硫代硫酸钠:于研钵中研成粉末装瓶;25 g/L 水杨酸 硫酸溶液<sup>[4]</sup>:称取 25.0 g 水杨酸溶解于 1 L 浓硫酸中;350 g/L 氢氧化钠溶液;20 g/L 硼酸溶液;纳氏试剂<sup>[5]</sup>;500 g/L 酒石酸钾钠溶液;1 000 mg/L 铵氮标准贮备液<sup>[5]</sup>;10.0 mg/L 铵氮标准使用液<sup>[5]</sup>,临用前配制;以上试剂除另有规定,均使用优级纯;水为无氨水。

#### 1.3 试验方法

##### 1.3.1 样品消解<sup>[4]</sup>

称取风干固体废物(通过 60 目筛)0.100 0 g~

收稿日期:2007-02-14;修订日期:2007-08-16

作者简介:袁静(1971—),女,江苏南通人,工程师,学士,从事环境监测工作。

0.500 0 g(含氮约 1 mg)于消解管中,同时测定水分。在消解管中加入 5 mL 水杨酸 - 硫酸混合液,转动消解管使酸与样品充分混合,放置几小时或过夜。称取 0.65 g 五水合硫代硫酸钠,通过干燥长颈漏斗加入消解管底部,在电炉上低温加热至不冒泡,取下冷却。称取混合催化剂 1.40 g,通过干燥长颈漏斗加入消解管底部,在电炉上加热,消解温度以溶液微沸、硫酸冷凝液在距消解管底部约 1/3 处为宜。待样品消解至灰绿色、样品溶液澄清时,再继续消解至少 2 h,使铵盐反应完全。消解完毕,取下冷却,待蒸馏。

1.3.2 氨的蒸馏

蒸馏前先检查蒸馏装置是否漏气,并取一支空消煮管加入少量去离子水,通过自动加液加入约 28 mL 氢氧化钠溶液,在吸收瓶内加入约 30 mL 硼酸吸收液,启动凯氏定氮仪,通过水蒸汽蒸馏,利用馏出液将管道洗净。

消解液冷却后,将消煮管接入凯氏定氮仪,通过自动加液加入约 28 mL 氢氧化钠溶液,使溶液呈强碱性 (pH 值 > 10),在吸收瓶内加入约 30 mL 硼酸吸收液,将冷凝管末端插入吸收液 1 cm 以下,启动凯氏定氮仪,通过水蒸汽蒸馏至馏出液不含氨(馏出液不与纳氏试剂发生显色反应),停止蒸馏,取下容量瓶定容待测。

1.3.3 铵的测定

移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、10.0 mL 铵氮标准使用液于 50 mL 比色管中,加水至标线,加入 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液和 1.5 mL 纳氏试剂后混匀,放置 10 min 后,在波长 420 nm 处,用光程 20 mm 比色皿,以水为参比,测量吸光值。此吸光值减去零浓度空白吸光值后得校正吸光值,将铵氮质量与校正吸光值作线性回归,得标准曲线方程<sup>[5]</sup>。

取适量样品馏出液于 50 mL 比色管中,加一定量 1 mol/L 氢氧化钠溶液中和硼酸,稀释至标线,显色后分光光度测定。

1.3.4 空白试验

消解样品的同时应做两份实验室全程序空白,除不加样品外,其他操作同样品测定。取适量空白馏出液于 50 mL 比色管中,代替样品馏出液测定,分取体积应与样品馏出液一致。

1.3.5 结果计算

将样品吸收液吸光值减去空白试验吸光值后,由标准曲线方程计算铵氮质量  $m_1$  ( $\mu\text{g}$ )。

固体废物中总氮质量比  $w$  (g/kg) 的计算公式如下:

$$w = m_1 / V_1 \times V_2 / [m_2 \times (1 - f)] / 1000$$

式中,  $V_1$  为分取样品馏出液的体积 (mL);  $V_2$  为样品馏出液的体积 (mL);  $m_2$  为样品质量 (g);  $f$  为样品含水率 (%)。

2 结果与讨论

2.1 试验样品的选择

选择城市污水处理厂污泥、经腐化的城市生活垃圾、某制药厂中间固体废物氯化可的松菌丝残渣、某农药厂碱 - 碱絮凝污泥、含氮土壤标准样品作为试验样品。

2.2 催化剂的选择

选择催化剂 A [ $m(\text{TiO}_2) : m(\text{CuSO}_4) : m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 3 : 3 : 100$ ]<sup>[4]</sup>与 B [ $m(\text{Se}) : m(\text{CuSO}_4) : m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 1 : 10 : 100$ ]<sup>[2]</sup>,对成分复杂、较难消解的城市生活垃圾和国家土壤标准样品 GSS - 7 作对比试验,结果见表 1。

表 1 催化剂对比试验结果

样品	催化剂	催化剂质量 $m / \text{g}$	消解时间 $t / \text{min}$	测定值 $w / (\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$
生活垃圾	A	1.4	160	5.84
	B	2.0	135	5.88
GSS - 7	A	1.4	155	0.622
	B	1.46	130	0.616

垃圾测定值中不含硝态氮。

试验结果表明,催化剂 A 的消解时间比催化剂 B 长 25 min,两种催化剂的测定结果无显著差异。因催化剂 B 在消解过程中放出的氧化硒、硒化氢易引起中毒,故优先选择催化剂 A。

2.3 硝基化试剂的选择

比较硝基化试剂水杨酸 - 硫酸 - 硫代硫酸钠<sup>[4]</sup>与高锰酸钾 - 硫酸 - 铁粉<sup>[2]</sup>的硝基化效率。分别用这两种硝基化试剂,按照修正的凯氏消解法测定固体硝酸钾、亚硝酸钠的含氮量,计算回收率,结果见表 2。

表 2 两种硝基化试剂硝基化效率比较

化合物	硝酸钾			亚硝酸钠			硝酸钾			亚硝酸钠	
含氮质量 $m/mg$	6.27	7.22	9.32	11.86	14.15	8.99	7.56	7.58	7.56	9.97	10.15
测定值 $m/mg$	6.08	6.63	8.83	5.43	5.52	3.33	7.19	7.45	7.58	7.06	7.03
回收率 / %	97.0	91.8	94.7	45.8	39.0	37.0	95.1	98.3	100	70.8	69.3
硝基化试剂	水杨酸 - 硫酸 - 硫代硫酸钠						高锰酸钾 - 硫酸 - 铁粉				
操作方法	在样品中加入水杨酸 - 硫酸溶液, 放置过夜后, 加入还原剂硫代硫酸钠, 加热约 10 min ~ 15 min 至不冒泡, 冷却后加入催化剂继续消解 <sup>[4]</sup>						在样品中加入高锰酸钾、50%硫酸溶液, 放置 5 min 后加入 1 滴辛醇, 再加入铁粉, 待反应缓和后 (约 5 min) 低温加热 45 min, 冷却后加入浓硫酸和催化剂继续消解 <sup>[2]</sup>				
分析时间	放置过夜后 1 d						1.5 d				

试验结果表明, 两种硝基化试剂均能较完全地将硝态氮转化为氨态氮, 转化率 > 90%; 均不能完全地将亚硝态氮转化为氨态氮, 水杨酸 - 硫酸 - 硫代硫酸钠的转化率低于高锰酸钾 - 硫酸 - 铁粉。考虑到固体废物中亚硝态氮含量较低, 水杨酸 - 硫酸 - 硫代硫酸钠硝基化法较高锰酸钾 - 硫酸 - 铁粉硝基化法操作简便, 因而选择前者作硝基化试剂固定硝态氮。

2.4 消解时间的选择

当样品中有机质分解完毕, 样品溶液刚刚由黑色变为灰绿色或清彻的蓝绿色时, 并不表示所有的氮均已转化为铵。因此, 仍需继续消解至铵盐转化完全, 消解时间长短直接影响氮的测定值。用较难分解的生活垃圾和 GSS - 7 土标作试验样品, 比较样品消解液由黑色转化为灰绿色后的消解时间对测定值的影响, 结果见表 3。

表 3 不同消解时间样品总氮的测定结果

样品	测定值 $w/(g \cdot kg^{-1})$				
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h
生活垃圾	5.64	6.32	6.46	6.10	6.18
GSS - 7	0.616	0.644			

GSS - 7 样品消解 3 h 后, 消解时间过长, 消解液溅失、干结, 测定值超出标准限值。

试验结果表明, 消解液转为灰绿色或清彻的蓝绿色后, 继续消解 2 h 或 3 h 为宜。消解时间过长, 硫酸蒸发过多, 消解液易溅失、干结, 测定结果反而会偏低。消解液转为灰绿色或清彻的蓝绿色后, 继续消解 2 h 能将所有的氮转化为铵。因此, 该试验

选择消解时间为 2 h。

2.5 消解温度的控制

消解时应严格控制温度<sup>[6]</sup>。消解液温度宜在 360 ~ 410 之间, 低于 360, 消解不完全, 高于 410, 则易引起氮的损失。消解温度以溶液微沸、硫酸冷凝液在距消解管底部约 1/3 处为宜。消解完毕, 消解液不宜干涸。

2.6 检出限

以扣除空白值后 0.010 吸光值对应的测定值确定方法检出限为 0.0125 g/kg。

2.7 精密度与准确度

选取 4 种固体废物样品测定。加标方法为: 称取于 105 烘干的氯化铵固体试剂加入样品, 按样品分析步骤测定, 加标量根据氯化铵中氮的质量换算。实际样品测定与加标回收试验结果见表 4。

用该方法测定 GSS - 7 土标 ( $n = 6$ ), 测定均值为 0.641 g/kg, 在标准值 ( $0.660 \pm 0.062$ ) g/kg 范围内, RSD 为 3.7%, 加标回收率为 94.2%。

3 结语

采用修正的凯氏法 - 纳氏试剂分光光度法测定固体废物中的总氮, 精密度和准确度均能满足要求。当样品中有机物含量较高或 pH 值较高时, 可酌情增加水杨酸 - 硫酸、五水合硫代硫酸钠及催化剂的用量, 蒸馏时氢氧化钠的用量也应相应增加, 确保溶液呈强碱性, 氨完全馏出。蒸馏时冷凝管末端应插入吸收液面下最少 1 cm, 冷凝水温度不宜高, 否则易导致氨吸收不完全。

表 4 实际样品测定与加标回收试验结果 (n = 6)

样品	生活垃圾		污水处理厂 污泥		制药厂氯化可 的松菌丝渣		农药厂絮凝 污泥		空白		
测定值	6.31	6.31	28.84	28.58	37.83	39.60	66.16	66.97			
w / (g · kg <sup>-1</sup> )	6.48	6.35	28.26	28.31	37.55	40.63	67.73	67.47			
	6.61	6.62	28.83	29.15	37.73	38.90	68.77	66.85			
	6.47	6.31	29.14	29.30	38.80	38.04	68.64	66.56			
	6.35	6.11	28.03	28.68	38.41	38.83	65.24	65.67			
	6.62	6.18	28.22	28.48	38.50	36.65	65.14	64.16			
测定均值 w / (g · kg <sup>-1</sup> )	6.47	6.31	28.55	28.75	38.14	38.78	66.95	66.28			
RSD / %	2.0	2.8	1.6	1.4	1.3	3.5	2.5	1.8			
样品含氮质量 m / mg	3.148	3.155	2.862	2.964	3.882	3.948					
加标量 m / mg	2.566	5.604	2.671	2.147	2.880	2.749			0.367	0.812	0.786
回收量 m / mg	2.762	5.092	2.716	2.082	2.626	2.991			0.343	0.747	0.723
回收率 / %	108	90.9	102	97.0	91.2	109			93.5	92.0	92.0

[参考文献]

[1] ISO 13878, Soil quality determination of total nitrogen content by dry combustion[S].

[2] 中华人民共和国农业部. NY/T 53 - 1987 土壤全氮测定法(半微量开氏法)[S]. 北京:中国标准出版社, 1987.

[3] 中华人民共和国建设部. CJ/T 103 - 1999 城市生活垃圾全氮的测定 半微量开氏法[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.

[4] ISO 11261. 1995, Soil quality determination of total nitrogen-modified kjeldahl method[S].

[5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[6] 苏晓燕. 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水中总氮的几点体会[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(S2): 45.

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 14 页)

waters[J]. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1980, 9(1): 219 - 296.

[44] 梁淑轩, 孙汉文. 痕量元素形态分析技术及其应用研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2003, 39(7): 434 - 438.

[45] 李艳廷, 李方. 环境中无机铬形态分析研究进展[J]. 化学研究与应用, 2000, 10(12): 476 - 481.

[46] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844 - 851.

[47] SZPUNAR J, LOBNSKI R. Speciation in the environmental field-trends in analytical chemistry[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999, 363(5): 550 - 557.

[48] 谢华林, 张萍, 贺惠, 等. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布[J]. 环境工程, 2002, 20(6): 55 - 58.

[49] 吕玄文, 陈春瑜, 黄如, 等. 大气颗粒物中重金属的形态分析与迁移[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2005, 33(1): 75 - 78.

[50] 刘咸德, 贾红, 齐建兵, 等. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别[J]. 环境科学研究, 1994, 7(3): 10 - 17.

[51] 张红, 侯涛, 范文标. 晋城市大气颗粒物的电镜分析及来源鉴别[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2000, 23(2): 182 - 185.

[52] 董树屏, 刘涛, 孙大勇, 等. 用扫描电镜技术识别广州市大气颗粒物主要种类[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 202 - 207.

[53] LIU X D, DONG S P, LI Y W. Characterization of atmospheric aerosol: single particle analysis with scanning electron microscope[J]. 环境化学, 2003, 22(3): 223 - 226.

[54] DENISM S, SONG X J, LU J Y, et al Atmospheric gaseous elemental mercury in downtown Toronto[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 4016 - 4026.

[55] 商立海, 冯新斌, 郑伟, 等. 贵阳市大气中气态汞形态分布特征的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 156 - 158.

[56] XIAO Z, SOMMER J, WEISS, et al Sampling and determination of gas phase divalent mercury in the air using a KCl coated denuder[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1997(358): 386 - 391.

[57] FENG X B, SOMMER J, GGRDFELDT K, et al Improved determination of gaseous divalent mercury in ambient air using KCl coated denuders[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000(366): 423 - 428.

[58] SZPUNAR J, LOBNSKI R. Multidimensional approaches in biochemical speciation analysis[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2002(373): 404 - 411.

[59] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499 - 1502.

[60] 黎刚. 环境遥感监测技术进展[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 8 - 11.

本栏目责任编辑 姚朝英