

水中凱氏氮檢測方法

中華民國95年3月31日環署檢字第0950025578號公告

自中華民國95年7月15日起實施

NIEA W451.51A

一、方法概要

在硫酸、硫酸鉀及以硫酸銅為催化劑的消化條件下，樣品中許多含氨基氮的有機物質會轉換為硫酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 。樣品在消化過程中，先形成銅銨錯合物，而後被硫代硫酸鈉 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 分解，分解產生的氮，在鹼性溶液中蒸餾出，被吸收於硫酸溶液，再依水中氮氣檢測方法測定氮氣的濃度即稱為凱氏氮。

二、適用範圍

本方法適用於放流水、廢(污)水、地下水及地面水體中凱氏氮含量之檢測。

三、干擾

- (一) 硝酸鹽：樣品中若硝酸鹽含量超過 10 mg/L 時，在消化過程中可能會氧化部份由已消化之有機氮釋出的氮，產生 N_2O 造成負干擾；當過多的低氧化態的有機物存在時，硝酸鹽會被還原成氮造成正干擾。但因造成干擾之原因未被詳細探討，故本方法亦沒有消除此干擾之方法。
- (二) 無機鹽及固體：本方法中添加消化試劑之目的是將消化溫度提升至 375 至 385°C 左右。但若樣品中含有大量的溶解性鹽類或無機固體時，則在消化過程中溫度可能會提升至 400°C 以上，導致氮化物在此高溫下熱解生成氮氣，而造成漏失。為了避免消化溫度過高，可加更多的 H_2SO_4 以保持酸-鹽平衡。雖然並非所有鹽類造成之溫度上升情況相同，但每克鹽加入 1 mL H_2SO_4 可得到較合理結果。除了加過量的酸於樣品外，亦須加於試劑空白中。過多的酸將造成消化溫度低於 360°C，導致不完全的消化及低回收率。必要時在蒸餾前可多加入氫氧化鈉-硫代硫酸鈉溶液以中和過多的酸。大量的鹽或固體亦可能造成蒸餾過程之突沸，若有此情況發生，可在樣品消化後即以多量的水予以稀釋。
- (三) 有機物質：在消化過程中，硫酸會將有機物氧化成二氧化碳及水。樣品中若含有大量之有機物，則會消耗大量的酸，導致鹽類對酸的比例增加，造成消化溫度上升。如果有有機物質過量，

溫度將超過 400°C，造成 N₂ 之熱分解漏失。為避免此現象發生，於消化瓶中每 3 克化學需氧量加入 10 mL 濃硫酸（對大部份有機物質而言，3 克化學需氧量約等於 1 g 有機物質），或是每 1 克化學需氧量額外加入 50 mL 消化試劑。消化結束後，為了提高蒸餾時樣品之 pH 值，必須額外加入氫氧化鈉-硫代硫酸鈉。因所加入之試劑可能含有微量的氮，所以試劑空白必須與樣品做同樣前處理。

四、設備

本方法所使用之器皿均應以試劑水（調整 pH 值為 9.5）清洗，以去除殘餘之氮。

- （一）蒸餾裝置：準備 1000 mL 平底或圓底玻璃燒瓶，連結至一直立式冷凝裝置，接口處以磨砂口銜接，其出口尖端須浸於酸吸收溶液之液面下；使用全硼矽玻璃裝置或以錫（或鋁）質的管子連接組成的冷凝裝置。
- （二）pH 計。
- （三）消化裝置：1000 mL 凱氏或蒸餾燒瓶及加熱器（應可提供 375 至 385°C 溫度，且將 250 mL 水由室溫（25°C）加熱至沸騰約 5 分鐘，以有效消化），並置於能除去水蒸氣及三氧化硫氣體之排煙櫃中。
- （四）加熱裝置：加熱包或加熱板等尺寸適宜之加熱裝置。
- （五）分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- （六）電磁攪拌器：磁石需是熱絕緣且外裹鐵氟龍。
- （七）移液管或經校正之自動移液管。
- （八）定量瓶。

五、試劑

- （一）試劑水：不含氮之二次蒸餾水或去離子水，以其配製試劑、清洗或稀釋樣品，使用前製備，並需時常藉由空白分析來查核試劑水，是否含有氮。
- （二）硫代硫酸鈉溶液（去氮試劑）：溶解 3.5 g 硫代硫酸鈉（Na₂S₂O₃·5H₂O）於試劑水中，再稀釋至 1000 mL，須每週配製（註 1）。
- （三）沸石：以分子篩沸石效果較佳，使用前須於清洗蒸餾裝置時一同清洗。
- （四）消化試劑：溶解 100 g 硫酸鉀於 650 mL 試劑水及 200 mL 濃硫酸中，再加入 40 g 硫酸銅（CuSO₄·5 H₂O），並予以搖晃，最後以試劑水定容至 1 L。

- (五) 氫氧化鈉-硫代硫酸鈉試劑：溶解 500 g 氫氧化鈉及 25 g 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 於試劑水中並定容至 1 L。
- (六) 氫氧化鈉，6 M：溶解 240 g 氫氧化鈉於試劑水，再定容至 1 L。
- (七) 氫氧化鈉溶液，10 M：取 40 g NaOH 溶解於 80 mL 試劑水中，並攪拌待溶解後，稀釋至 100 mL。
- (八) 氫氧化鈉溶液，1 M：取 4 g NaOH 溶解於 80 mL 試劑水中，並攪拌待溶解後，稀釋至 100 mL。
- (九) 硫酸溶液，0.5 M：稀釋 25 mL 濃 H_2SO_4 至 1 L。
- (十) 硫酸（吸收）溶液，0.02 M：稀釋 1 mL 濃 H_2SO_4 至 1 L。
- (十一) 氫氮儲備溶液（檢量線製備用）：取 3.819 g NH_4Cl （預先於 110°C 乾燥）溶解於試劑水中，並稀釋至 1000 mL（此溶液 $1.00\text{ mL} = 1.00\text{ mg N}$ ）。
- (十二) 凱氏氮儲備溶液（查核樣品分析及添加樣品分析用）：溶解 1.050 g 經 103°C 乾燥一小時之麩胺酸（Glutamic acid）於 900 mL 試劑水中，加入 2 mL 濃 H_2SO_4 ，再以試劑水稀釋至 1 L（此溶液 $1.00\text{ mL} = 0.10\text{ mg N}$ ）或購買經濃度確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液。

六、採樣與保存

- (一) 採樣：使用清潔並經試劑水清洗過之塑膠瓶或玻璃瓶。在取樣前，採樣瓶可用擬採集之水樣洗滌二至三次。如果樣品中含有餘氯，則採樣時應立即添加適量的硫代硫酸鈉溶液（去氯試劑）處理（添加量請參考註 1）。
- (二) 保存：樣品儘速分析可得到最可靠之分析結果，如果無法立即分析，用濃硫酸將樣品酸化至 pH 值為 1.5 至 2.0，並冷藏保存於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 。在此條件下，樣品可保存 14 天。

七、步驟

- (一) 量取經去氯後之水樣 250 mL，或適量經去氯後水樣稀釋至 250 mL，將樣品移入 1000 mL 燒瓶中。同時以試劑空白、查核、重複、添加等品保品管樣品，執行所有包括前處理消化及蒸餾等檢測步驟，註 2。
- (二) 消化

將上述樣品小心的慢慢加入約 42 mL 消化試劑及少許沸

石。在排煙櫃中加熱進行消化，當藍色之硫酸銅褪色，並產生大量白煙（如樣品有機物含量多則可能是黑煙）後，再繼續加熱消化 30 分鐘。消化結束後，靜置冷卻，以試劑水稀釋至 250 mL（溶液變藍色），移入蒸餾燒瓶中。傾斜燒瓶，並小心的慢慢加入約 42 mL 氫氧化鈉 - 硫代硫酸鈉試劑，使燒瓶底部形成鹼液層。接著將燒瓶連接於蒸餾裝置，搖動燒瓶以使溶液混合均勻，此時將出現硫化銅黑色沈澱物，溶液的 pH 值應在 11.0 以上。

（三）蒸餾

蒸餾上述溶液，以每分鐘 6 至 10 mL 速率蒸餾，收集氫蒸餾液至 250 mL 定量瓶或其他適用的蒸餾接收容器，上述量瓶內須置放約 42 mL 0.02 M 的硫酸吸收溶液（注意：冷凝管須伸至吸收液面下）；收集蒸餾液至少 150 mL 於氫蒸餾液的接收容器內，再將蒸餾裝置的輸送管末端離開吸收液面，不再與其接觸，然後繼續蒸餾數分鐘，以洗滌冷凝器及輸送管線至蒸餾液約 200 mL，再以試劑水定量至 250 mL。

（四）氨氮濃度測定

將前處理完成之樣品，依照水中氨氮檢測方法測定，求得的氨氮即稱為凱氏氮。

八、結果處理

依後續水中氨氮檢測個別方法之結果處理方式，以計算樣品中凱氏氮的濃度(mg/L)。當由檢量線求得溶液中氨氮的濃度(mg/L)後，可依下式計算樣品中凱氏氮的濃度(mg/L)。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中凱氏氮的濃度(mg/L)。

A'：由檢量線求得樣品溶液中氨氮的濃度(mg/L)。

F：稀釋倍數。

九、品質管制

（一）檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數(r 值)，應大於或等於0.995。檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，其相對誤差值

應在±15%以內。

- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在±15%以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 15% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析。回收率應在 80 ~ 120% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析。其回收率應在 75 ~ 125% 範圍內。

十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室針對凱氏氮市售參考樣品，先以本方法執行消化、蒸餾等前處理檢測後，再依水中氮氮檢測方法 (NIEA W448) 執行比色上機分析，其檢測結果見表一。
- (二) 國內某實驗室以凱氏氮儲備溶液配製查核樣品及添加樣品，其檢測結果如表二。

十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 4500-Norg B, pp. 4-123 ~ 4-125, APHA, Washington, D.C., USA, 1998.
- (二) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 4500-NH₃, pp. 4-103 ~ 4-109, APHA, Washington, D.C., USA, 1998.
- (三) Environmental Sciences Section (ESS), Total Phosphorus and Total Kjeldahl Nitrogen, Semi-Automated Method, Method 230.1, 1992.

註 1：在 500 mL 水樣中，使用 1 mL 硫代硫酸鈉溶液，可去除 1 mg/L 餘氯。

註 2：若樣品有設備污染之慮則應執行設備的清洗準備，依照水中
氮氮檢驗方法（NIEA W448）中所述之步驟進行，並於樣品
開始進行前處理蒸餾之前，須避免設備污染。

註 3：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般有機廢液處理。

註 4：本文引用之公告方法之內容及編碼，以環保署最新公告者為
準。

表一 凱氏氮參考樣品檢測結果

配製值 (mg/L)	檢測值 (mg/L)	準確度 (%)	精密度 RSD (%)
0.50	0.524	108.8 ± 5.8	5.3
	0.513		
	0.582		
	0.520		
	0.555		
1.48	0.570	105.1 ± 2.8	2.7
	1.486		
	1.582		
	1.575		
	1.588		
8.193	1.545	103.7 ± 4.6	4.4
	8.921		
	8.527		
	8.104		
	8.816		
	8.127		

註1：本數據由環保署環境檢驗所測定。
 註2：本凱氏氮參考樣品之檢測結果，係將水樣先經過消化、蒸餾等前處理檢測後，再以水中氮氮檢測方法-靛酚比色法（NIEA W448.50B）執行上機比色分析。

表二 凱氏氮查核樣品及添加樣品分析檢測結果

查核樣品分析			添加樣品分析	
配製值 (mg/L)	檢測值 (mg/L)	回收率 (%)	添加量 (mg/L)	回收率 (%)
0.20	0.218	109.0	0.40	103.7
	0.217	108.5		102.7
	0.175	87.5		106.5
	0.187	93.5		94.1
	0.204	102.0		91.9
	0.193	96.5		—
	0.211	105.5		—
	0.201	100.5		—
	0.184	92.0		—
平均值	0.199	99.4	平均值	99.8
RSD (%)	7.62		RSD (%)	6.41

註：查核樣品及添加樣品係以凱氏氮儲備溶液配製。