

廢棄物中凱氏氮含量檢測方法

中華民國 93 年 12 月 22 日環署檢字第 0930094520 號公告

自中華民國 94 年 3 月 15 日起實施

NIEA R410.21C

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，被吸收於硫酸溶液後，再依水中氮氮檢測方法（NIEA W437；NIEA W446；NIEA W448）測定氮氮的濃度即可以定量。

二、適用範圍

本方法適用廢棄物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，部份有機氮在消化過程中釋出的氮可能氧化，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，故尚無消除此干擾之方法。

（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，可加較多的 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，但每克鹽類物質加入 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。大量的鹽類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 g 化學需氧量加入 10 mL 濃硫酸（對大部份有機物質而言，3 g 化學需氧量約等於 1 g 有機物質），或是每 1 g 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、設備及材料

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) 循環送風式烘箱，附排氣設備且可設定 105±5°C 者。
- (二) 乾燥器（或乾燥箱，附濕度顯示計）。
- (三) 分析天平，可精稱至 0.1 mg。
- (四) 消化裝置：1000 mL 分解瓶（凱氏瓶）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。
- (五) pH 計。
- (六) 蒸餾裝置：1000 mL 燒瓶，接口處以磨砂口銜接，如圖一。

五、試劑

- (一) 試劑水：去離子蒸餾水或將 1 L 之蒸餾水加入 0.2 mL 6 M 氫氧化鈉溶液，再蒸餾收集蒸出液。試劑水應於使用前備製。
- (二) 氫氧化鈉，6 M：溶解 240 g 氫氧化鈉於試劑水，再定容至 1 L。
- (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) 硫酸 (吸收) 溶液 0.02 M：稀釋 1 mL 濃 H_2SO_4 至 1 L。

(五) 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 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)，並予以搖晃，最後以試劑水定容至 1 L。

(六) 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。

(七) 凱氏氮標準溶液：(查核及添加分析用)，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、採樣及保存

(一) 所有樣品依循採樣計畫執行，採樣計畫請參照環保署公告之「一般廢棄物 (垃圾) 採樣方法 (NIEA R124)」或「事業廢棄物採樣方法 (NIEA R118)」撰擬。

(二) 為避免大氣濕度之干擾，樣品需妥善以乾燥箱保存。若樣品為液態，則保存於 4°C 冷藏。實驗分析之動作應儘速，讓樣品與大氣之接觸時間縮短。

七、步驟

(一) 將粉碎後之各類樣品，各取約 2 g 置於坩鍋中，於 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱中乾燥 2 小時，置於乾燥器中冷卻，以分析天平精稱其重 W ；或精稱均勻的廢棄物樣品進行以下步驟。

(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，收集氨蒸

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 於氨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

廢棄物中凱氏氮含量分析值計算如下：

$$A = A' \times F$$

$$Ni(\%) = A \times 0.25 / 1000 / W \times 100(\%)$$

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

W：樣品乾重(g)

N(%)：氮含量(%)

i：一般廢棄物組成種類

九、品質管制

(一) 檢量線：製備檢量線時，至少應包括五種不同濃度之標準溶液，其線性相關係數 (R 值) 應大於或等於 0.995 以上。

(二) 空白分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析 (依樣品前處理步驟消化及蒸餾)，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。

(三) 查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析。選擇至少一種濃度之凱氏氮標準溶液，依樣品前處理步驟消化及蒸餾，以檢核消化及蒸餾過程之回收率。

(四) 重複分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個重複分析（依樣品前處理步驟消化及蒸餾）。

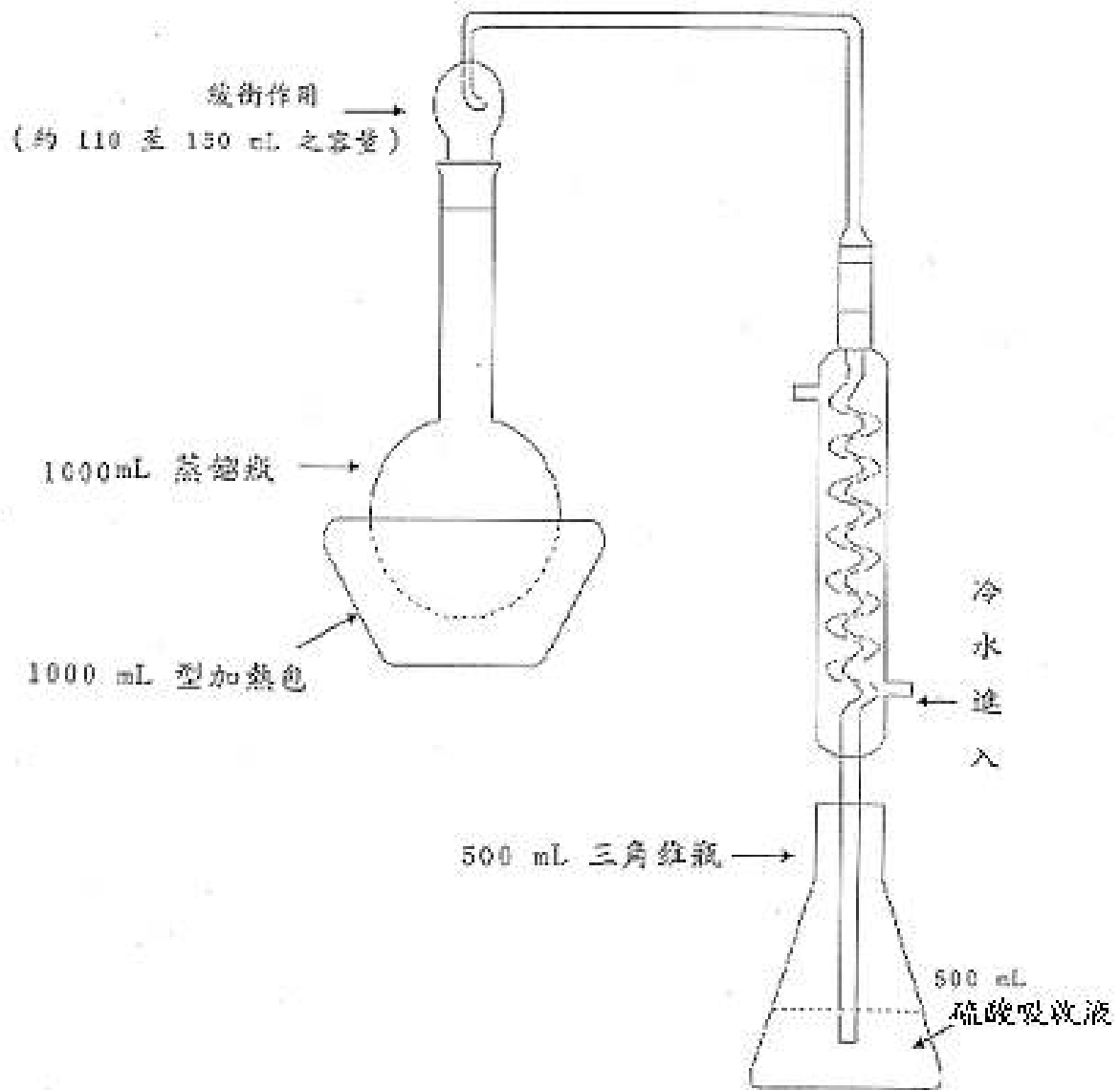
(五) 添加標準品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個添加已知量標準溶液之樣品分析（依樣品前處理步驟消化及蒸餾）。

十、精密度與準確度

略。

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) Standard Test Methods for Nitrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke, ASTM D3179-89, 1993。
- (四) 行政院環境保護署公報，水中凱氏氮檢測方法，NIEA W451.50B，93年3月（2004）。



圖一 蒸餾裝置