

重新公告「水中凱氏氮檢測方法—分光光度計法」為適用之檢測方法

發文機關：行政院環境保護署

發文字號：行政院環境保護署 93.03.08. 環署檢字第0930016606號

發文日期：民國93年3月8日

主旨：重新公告「水中凱氏氮檢測方法—分光光度計法 (NIEA W420.51B)」為適用之檢測方法，並自公告日起實施。

依據：「水污染防治法」第六十八條、「飲用水管理條例」第十二條之一第三項及「海洋污染防治法」第九條第三項。

公告事項：

一、檢測方法內容詳如附件。

二、「水中凱氏氮檢測方法—分光光度計法 (NIEA W420.51B)」其適用期間自公告日起至九十三年十月十五日止。

附件：水中凱氏氮檢測方法—分光光度計法

NIEA.W420.51B

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 [(NH₄)₂SO₄]，銨離子亦同樣會轉變為硫酸銨。樣品在消化過程中，先形成銅銨錯合物，而後被硫代硫酸鈉 (Na₂S₂O₃) 分解，分解產生的氮，在鹼性溶液中蒸餾出，被吸收於硼酸溶液後，即可以分光比色法定量。由此方法求得的氮即稱為凱氏氮。

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，其偵測極限為 0.046 mg/L。

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 N₂O 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 H₂SO₄ 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 H₂SO₄ 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1g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，以去除殘餘之氮氣。

- (一) 消化裝置：1000 mL 凱氏燒瓶及加熱器（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。
- (二) pH計。
- (三) 蒸餾裝置：1000 mL 燒瓶，接口處以磨砂口銜接，如圖一。
- (四) 分光光度計：使用波長 425 ± 1 nm，1 cm 或較長之樣品槽。
- (五) 分析天平：可精秤至0.1 mg。

五、試劑

- (一) 試劑水：去離子蒸餾水或將1L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。試劑水應於使用前製備。
- (二) 消化試劑：溶解100g 硫酸鉀於650 mL 試劑水及200mL 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。
- (三) 氫氧化鈉—硫代硫酸鈉試劑：溶解500g 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。
- (四) 硼酸鹽緩衝溶液：加88 mL 0.1 M 氫氧化鈉溶液於500 mL 0.025 M 四硼酸鈉溶液（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 9.5 g/L），再以試劑水定容至1 L。
- (五) 氫氧化鈉，6 M：溶解240 g 氫氧化鈉於試劑水，再定容至1 L。
- (六) 納氏試劑（Nessler reagent）：溶解160g 氫氧化鈉於500 mL 試劑水中，冷卻之。另溶解100g 碘化汞（ HgI_2 ）與70 g 碘化鉀於少量試劑水中，混和後將其緩慢加入氫氧化鈉溶液中，並攪拌均勻，定容至1 L。如溶液有混濁現象出現，則以玻璃纖維濾紙過濾，儲存於棕色玻璃瓶並避免光照。
- (七) 氮氣儲備溶液：在1000mL 量瓶內，溶解經烘乾之3.819g 試藥級之無水氯化銨於試劑水，再定容至標線，1.00 mL = 1.00 mg 氮氣。
- (八) 氮氣標準溶液：取10.0mL 氮氣儲備溶液至1000mL 量瓶內定容至標線，1.00 mL = 10.00 μg 氮氣。
- (九) 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。
- (十) 去氯試劑：溶解3.5g 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，稀釋至1 L。
- (十一) 凱氏氮標準溶液：購買市售凱氏氮標準溶液。
- (十二) 硼酸吸收溶液：溶解20 g 硼酸（ H_3BO_3 ）於試劑水，稀釋至1L。

六、採樣與保存

- (一) 採樣：使用經試劑水清洗過之清潔塑膠瓶或玻璃瓶。在取樣前，採樣瓶要用擬採集之水樣洗滌二至三次。若水樣中含有餘氯，則應於採樣現場加入去氯試劑。
- (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，並儲存於4°C。在此條件下，樣品可保存1

4 天。

七、步驟

(一) 樣品前處理 (消化及蒸餾)

1. 量取適量樣品，若有需要可將樣品稀釋至 300mL，以進行如氮氮檢驗方法 (NIEA W416.50A) 中所述之去氯步驟。同時以試劑空白執行所有步驟，以備結果做適當修正。
2. 消化：將上述樣品繼加入 50mL 消化試劑 (或以 10mL 濃硫酸、5 克硫酸鉀及 2 克硫酸銅取代)，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，以水稀釋至 300 mL (溶液變藍色)。傾斜燒瓶，並加入 50mL 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。
3. 蒸餾：蒸餾上述溶液，收集 200mL 蒸出液於裝有 50 mL 硼酸溶液之收集瓶中 (注意：冷凝管須伸至吸收液面下)，最後將收集瓶降低，並離開延伸管，再持續加熱 1 至 2 分鐘以清洗冷凝器。

(二) 檢量線製備及樣品分析：

1. 取 50.0mL 試劑水，加入 2.0 mL 納氏試劑，以此溶液將分光光度計於波長 425 nm 處歸零。
2. 取氮氮標準溶液 (10.00 $\mu\text{g/mL}$) 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 及 5.00 mL 定量至 50.0 mL。
3. 加入 2.0 mL 納氏試劑混和均勻，靜置 20 分鐘後，以分光光度計在波長 425 nm 處，讀取吸光度。繪製吸光度—氮氮含量 (μg) 之檢量線。並使用一種與檢量線不同來源或批次之標準品確認檢量線之適用性。
4. 取 50mL 蒸出液或適量蒸出液稀釋至 50 mL，依七、(二) 3 步驟操作，讀取吸光值。

八、結果處理

$$\text{凱氏氮濃度 (mg/L)} = \frac{\text{檢量線求得凱氏氮含量 (mg/L)} \times \text{稀釋倍數} \times \text{蒸出液體積 (mL)}}{\text{樣品取量 (mL)}}$$
$$\text{稀釋倍數} = \frac{50 \text{ mL}}{\text{納氏化中蒸出液取用體積 (mL)}}$$

九、品質管制

- (一) 選擇至少一種濃度之凱氏氮標準溶液，依水樣前處理步驟消化及蒸餾，以檢核消化及蒸餾過程之回收率。
- (二) 空白試液、標準溶液、檢量線確認之標準溶液與樣品需同時測定。(三) 每批樣品或每十個樣品至少執行一個重覆分析。
- (四) 每批樣品或每十個樣品至少執行一個添加已知量標準溶液之樣品，以檢核回收率。

十、精密度與準確度

單一實驗室分析添加凱氏氮標準品於地下水及地表水之結果如下表所示：

十一、參考資料

- (一) 水中污染檢驗方法之開發及驗證—水中總氮檢驗方法，1996，EPA-85-E3S3-09-03，行政院環境保護署環境檢驗所，台北。

(二) American Public Health Association , American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Waste-water, 19th ed. , Method 4500-Norg, pp. 4-91~ 4-94. APHA , Washington, D. C. U. S. A.