

# 水中凱氏氮檢測方法

中華民國 111 年 10 月 7 日環署授檢字第 1117106230 號公告

自中華民國 112 年 1 月 15 日生效

NIEA W451.52A

## 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，再依水中氮氮檢測方法測定氮氮的濃度即稱為凱氏氮 (Kjeldahl-N)。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、放流水、廢（污）水、地下水及地面水體中凱氏氮檢測。

## 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分由已消化之有機氮釋出的氮，產生一氧化二氮造成負干擾；當過多的低氧化態有機物質存在時，硝酸鹽會被還原成氮造成正干擾。
- (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 °C 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。為避免消化溫度過高，可加更多硫酸以保持酸—鹽平衡。雖然並非所有鹽類造成之溫度上升情況相同，但每 1 g 鹽加入 1 mL 硫酸可得到較合理結果。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試劑水予以稀釋。
- (三) 有機物質：在消化過程中，硫酸會將有機物質氧化成二氧化碳及水。樣品中若含有大量有機物質，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，造成氮之熱分解漏失。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（對大部分有機物

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、設備與材料

- (一) 消化裝置：一般大型消化裝置 (Macro-Kjeldahl digestion apparatus) 含 1 L 蒸餾瓶（或凱氏瓶）及加熱裝置（應可提供 375 °C 至 385 °C 溫度，且約 5 分鐘內將 250 mL 水由室溫加熱至沸騰，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。亦可以使用功能相同之小型消化裝置 (Semi-micro Kjeldahl digestion apparatus)，包含容量為 200 mL 或適當體積之消化管並搭配有效消化需求之加熱裝置。
- (二) 蒸餾裝置：一般大型蒸餾裝置 (Macro-Kjeldahl distillation apparatus) 係以 1 L 平底或圓底玻璃蒸餾瓶，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。亦可以使用功能相同之小型蒸餾裝置 (Semi-micro Kjeldahl distillation apparatus)。小型蒸餾裝置包含蒸餾容器、連接管、小型冷凝管、冷凝接收管、吸收瓶或其他承接容器、加熱裝置（配合蒸餾容器並可加熱至沸騰之裝置）。
- (三) pH 計：附溫度補償裝置。
- (四) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (五) 電磁攪拌器：磁石須是熱絕緣且外裹鐵氟龍。

#### 五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少必須為試藥級。使用之溶液，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：電阻率  $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 硫代硫酸鈉溶液（去氯試劑）：溶解 3.5 g 硫代硫酸鈉五水合物 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 或 2.3 g 硫代硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 於試劑水中，再定容至 1 L，保存期限為 1 週。
- (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 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ )，並予以搖晃，最後以

試劑水定容至 1 L。

- (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 氫氧化鈉於試劑水後，定容至 1 L。
- (七) 氫氧化鈉溶液，10 M：取 40 g 氫氧化鈉溶解於 80 mL 試劑水中，並攪拌待溶解後，定容至 100 mL。
- (八) 氫氧化鈉溶液，1 M：取 4 g 氫氧化鈉溶解於 80 mL 試劑水中，並攪拌待溶解後，定容至 100 mL。
- (九) 硫酸溶液，0.5 M：取 25 mL 濃硫酸，以試劑水定容至 1 L。
- (十) 硫酸吸收溶液，0.02 M：取 1 mL 濃硫酸，以試劑水定容至 1 L。
- (十一) 凱氏氮儲備溶液（查核樣品分析及添加樣品分析用）：購買經濃度確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液，或依下列方式配製，溶解 1.050 g 麩胺酸 (Glutamic acid)（或 0.8790 g 菸鹼酸 (Nicotinic acid)）（經 105 °C 乾燥 1 小時）於 900 mL 試劑水中，加入 2 mL 濃硫酸，再以試劑水定容至 1 L（此溶液 1.00 mL = 0.10 mg N）。
- (十二) 氨氮濃度測定所需試劑及標準品：請參照「水中氨氮之流動分析法—靛酚法 (NIEA W437.5)」(註 1)、「水中氨氮檢測方法—氨選擇性電極法 (NIEA W446.5)」、「水中氨氮檢測方法—靛酚比色法 (NIEA W448.5)」或「水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法 (NIEA W457.5)」五、試劑。

## 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。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（註 2）。
- (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，採樣後應加入適量的濃硫酸，調整 pH 值於 1.5 至 2.0 之間，並於 4 °C ± 2 °C 下暗處冷藏。在此條件下，樣品可保存 14 天。

## 七、步驟

### (一) 樣品消化和蒸餾

下列一般大型或小型消化及蒸餾裝置擇一使用

#### 1. 使用一般大型消化及蒸餾裝置

- (1) 取水樣 250 mL，或適量水樣稀釋至 250 mL，將樣品移入 1 L 蒸餾瓶中（註 3）。
- (2) 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（如樣品有機物質含量多則可能是黑煙）後，再繼續加熱消化 30 分鐘。
- (3) 消化結束後，靜置冷卻，以試劑水稀釋至 250 mL（溶液變藍色）。傾斜蒸餾瓶使瓶口遠離實驗人員，並慢慢加入約 42 mL 氫氧化鈉—硫代硫酸鈉試劑，使蒸餾瓶底部形成鹼液層。
- (4) 將蒸餾瓶連接於蒸餾裝置，搖動蒸餾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。
- (5) 蒸餾上述溶液，以每分鐘 6 mL 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 硫酸吸收溶液（注意：冷凝管須伸至吸收液面下）。
- (6) 收集蒸餾液約 200 mL 後，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 1 分鐘至 2 分鐘，以洗滌冷凝器及輸送管線，再以試劑水定容至 250 mL。

## 2. 使用小型消化及蒸餾裝置

- (1) 量取水樣 50 mL，或適量水樣稀釋至 50 mL，將樣品移入 200 mL 消化管中（註 3）。
- (2) 慢慢加入約 8.5 mL 消化試劑及少許沸石。將消化管置於消化裝置中，在中溫設定下加熱，直至觀察到藍色之硫酸銅褪色變透明，並產生大量白煙，然後升溫至高溫設定，再繼續加熱消化 30 分鐘。
- (3) 消化結束後，從消化裝置中移除消化管並靜置冷卻。以試劑水稀釋至 50 mL（溶液變藍色）。
- (4) 慢慢加入約 8.5 mL 氫氧化鈉—硫代硫酸鈉試劑，使消化管底部形成鹼液層。搖動消化管以使溶液混合均勻，此時將出現硫化銅黑色沈澱物。
- (5) 將消化管連接於蒸餾裝置。蒸餾上述溶液，以每分鐘 0.6 mL 至 1 mL 速率蒸餾收集氨蒸餾液至 50 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 5 mL 0.02 M 硫酸吸收溶液，並保持蒸餾液滴出口在硫酸（吸收）溶液之液面

下。

(6) 收集蒸餾液約 30 mL 後停止蒸餾，以適量試劑水洗滌輸送管線並收集至蒸餾液中，再以試劑水定容至 50 mL。

## (二) 氨氮濃度測定

1. 將樣品經消化和蒸餾完成之蒸餾液，可參照「水中氨氮之流動分析法—靛酚法 (NIEA W437.5)」、「水中氨氮檢測方法—氨選擇性電極法 (NIEA W446.5)」、「水中氨氮檢測方法—靛酚比色法 (NIEA W448.5)」或「水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法 (NIEA W457.5)」等方法測定，求得的氨氮即稱為凱氏氮。
2. 各方法檢量線製備，檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995，檢量線製備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  $\pm 15\%$  以內。

## 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 TKN/L)。當由檢量線求得溶液中氨氮的濃度 (mg NH<sub>3</sub>-N/L) 後，可依下式計算樣品中凱氏氮的濃度 (mg TKN/L)。

$$\text{水樣中凱氏氮濃度 (mg/L)} = A \times F \times \frac{V_1}{V}$$

A：由檢量線求得蒸餾液中氨氮的濃度 (mg NH<sub>3</sub>-N/L)。

F：稀釋倍數。

V<sub>1</sub>：水樣取樣體積 (mL)。

V：蒸餾液最終定量體積 (mL)。

## 九、品質管制

- (一) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 1 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  $\pm 15\%$  以內。
- (二) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (三) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 15% 以內。

(四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析。回收率應在 80 % 至 120 % 範圍內。

(五) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次添加樣品分析。其回收率應在 75 % 至 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，以一般大型消化及蒸餾裝置前處理後，其檢測結果見表一。

(二) 單一實驗室以一般大型消化及蒸餾裝置前處理，執行以凱氏氮儲備溶液配製查核樣品及添加樣品之檢測分析，其檢測結果見表二。

(三) 單一實驗室以小型消化及蒸餾裝置前處理，進行市售品管樣品之凱氏氮檢測 5 次，其檢測結果見表三。

(四) 單一實驗室以小型消化及蒸餾裝置前處理執行真實水樣之檢測，包括放流水及河川水，每個樣品執行 3 次檢測分析及 3 次添加樣品分析之檢測結果見表四。

#### 十一、參考資料

(一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard method for the examination water and wastewater, Method 4500-Norg, APHA, Washington, DC., USA, 2021.

(二) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard method for the examination water and wastewater, Method 4500-NH<sub>3</sub>, APHA, Washington, DC., USA, 2021.

(三) Environmental Sciences Section (ESS), Total Phosphorus and Total Kjeldahl Nitrogen, Semi-Automated Method, Method 230.1, 1992.

註 1：本文引用之所有公告方法名稱及編碼，以行政院環境保護署最新公告者為準。

註 2：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 3：若樣品有設備污染之慮則應執行設備的清洗準備，依照「水中氨氮檢測方法—靛酚比色法 (NIEA W448.5)」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。

表一 凱氏氮參考樣品檢測結果

配製值 (mg TKN/L)	檢測值 (mg TKN/L)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)
0.50	0.52	109	5.5
	0.51		
	0.58		
	0.52		
	0.56		
	0.57		
1.48	1.49	105	2.7
	1.58		
	1.58		
	1.59		
	1.54		
8.19	8.92	104	4.5
	8.53		
	8.10		
	8.82		
	8.13		

註：1.資料來源：行政院環保署環境檢驗所。  
 2.本凱氏氮參考樣品之檢測結果，係將水樣先經過一般大型消化及蒸餾等前處理後，再以「水中氮氮檢測方法-靛酚比色法 (NIEA W448.5)」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 TKN/L)	檢測值 (mg TKN/L)	回收率 (%)	添加量 (mg TKN/L)	回收率 (%)
0.20	0.22	110	0.40	104
	0.22	110		103
	0.18	90.0		107
	0.19	95.0		94.1
	0.20	100		91.9
	0.19	95.0		—
	0.21	105		—
	0.20	100		—
	0.18	90.0		—
平均值	0.20	99.4	平均值	100
RSD (%)	7.7		RSD (%)	6.6

註：1.查核樣品及添加樣品係以凱氏氮儲備溶液配製。  
2.資料來源：行政院環保署環境檢驗所。

表三 市售查核樣品之檢測結果 (n=5)

市售品管樣品	確認值 (mg TKN/L)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)
ERA-P314-525	30.6	98.6	1.4

註：1.市售品管樣品 ERA-P314-525 係依使用說明以試劑水配製後使用。  
2.資料來源：行政院環保署環境檢驗所。  
3.本凱氏氮查核樣品之檢測結果，係將水樣先經過小型消化及蒸餾等前處理後，再以「水中氮氮檢測方法一分立分析系統比色法 (NIEA W457.5)」執行上機分析。

表四 真實樣品檢測結果 (n=3)

基質	樣品名稱	樣品檢測 平均值 (mg TKN/L)	相對標準 偏差 RSD (%)	添加量 (mg TKN/L)	樣品添加平 均回收率 (%)	樣品添加 RSD (%)
放流水	放流水 A	15.4	4.0	20	105	12.5
	放流水 B	18.4	1.7	20	90.0	1.8
河川水	河川水 A	1.08	4.5	0.5	100	8.9
	河川水 B	5.19	1.6	5	98.1	4.7

註：1.資料來源：行政院環保署環境檢驗所。

2.本凱氏氮真實樣品之檢測結果，係將水樣先經過小型消化及蒸餾等前處理後，再以「水中氮氮檢測方法一分立分析系統比色法 (NIEA W457.5)」執行上機分析。