

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

凱氏氮檢測方法與元素分析儀法測定垃圾中氮含量之比較探討

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：CNEV-92-26

執行期間：92 年 1 月 1 日至 92 年 12 月 31 日

計畫主持人：林健榮

共同主持人：

計畫參與人員：許豐億、劉僑育、張簡懿德、劉興瑄、陳奕臺

執行單位：環境工程與科學系

中華民國 93 年 02 月 16 日

# 凱氏氮檢測方法與元素分析儀法測定垃圾中氮含量之比較探討

## 一、中英文摘要

廢棄物之排出量隨國民所得、人口之成長及產業之集中化、大型化而日益增加且性質亦日趨複雜。為求有效清理垃圾，行政院於民國 73 年 9 月通過「都市垃圾處理方案」，前行政院衛生署環境保護局據此訂定「都市垃圾處理計畫」，計畫中除積極整、新建垃圾處理廠（廠）外，並將建立都市垃圾基本特性資料列為重點工作項目，作為垃圾管理政策制定、處理處置系統規劃與操作管理之參考；此後，各級政府逐年編列預算委託國內各學術機關辦理垃圾採樣分析工作，迄今已建立台灣地區垃圾基本資料，提供大型都市垃圾焚化廠設計及操作所需基本資料。然而，國內目前相關計畫進行有關垃圾採樣分析工作時，針對元素組成分析項目，大多參考前行政院衛生署環境保護局於民國 73 年 5 月公佈之“垃圾採樣分析手冊”。針對垃圾中之氮分析該手冊建議可採用凱氏氮及元素分析法，因不同方法之分析原理、分析條件不盡相同常導致分析結果差異甚鉅，亟待環境檢驗所儘速訂定公告標準檢驗法。

氮之元素分析儀法係將垃圾中之有機氮於 1150°C 條件下燃燒氧化成  $\text{NO}_2$ ，再藉銅於 600°C 下還原成  $\text{NO}$ ，最後以 TCD 進行定量；而凱氏氮分析法係添加硫酸及硫酸銅等於 350°C 左右消化，將有機氮轉換成氨氮，再以水質分析中氨氮之測定方法進行定量。前述二種分析方法分析原理與方法設備皆不同，亟待比較探討二者應用於垃圾氮分析之差異性與應用可行性。

本研究將採集台灣地區垃圾樣品經過破碎、球磨後，分別以凱氏氮分

析法及元素分析法分析樣品中之乾基氮含量，藉測定垃圾樣品重複分析之偏差及標準樣品之回收率，進行二種垃圾中氮含量分析方法之比較探討，提供有關機關進行相關標準檢測方法研擬之參考。

## Abstract

The generation amount of municipal solid waste (MSW) depends on the capital of the citizen and the condition of the industrial development, with a tendency of increasing complexity. The EPA in Taiwan has devoted to proposing the corresponding policy for the treatment of increasing MSW. To obtain the information about the MSW physical and chemical characteristics, sampling and analysis projects have been conducted for twenty years. The analysis of the nitrogen content in the MSW was suggested to use elemental analyzer and TKN method, according to the handbook of MSW sampling and analysis issued by EPA, 1984. However, these two methods are found to be based on different principles and equipments. The results of N analysis by these two methods varied. Therefore, it is important to evaluate the feasibility and difference between two methods. In this study, elemental analyzer and TKN method were used to investigate the precision and error of analysis results with MSW and standard as samples.

## 二、緣由與目的

廢棄物是人類日常生活與各種生產活動的副產物，其排出量隨國民所得、人口之成長及產業之集中化、大型化而日益增加且性質亦日趨複雜，而其中又常夾雜各種化學物質、重金屬等有害成分，若不加以妥善處理即予任意棄置，不但將產生惡臭污染空氣、土壤及地面、地下水體，甚至將滋生病媒或引發毒性物質於環境中累積而危害人體健康。

為求有效清理垃圾，行政院於民國 73 年 9 月通過「都市垃圾處理方案」，前行政院衛生署環境保護局據此訂定「都市垃圾處理計畫」，計畫中除積極整、新建垃圾處理廠（廠）外，並將建立都市垃圾基本特性資料列為重點工作項目，作為垃圾管理政策制定、處理處置系統規劃與操作管理之參考；此後，台灣省、台北市、高雄市政府及各縣市政府，分別逐年編列預算委託國內各學術機關辦理垃圾採樣分析工作，迄今已建立台灣地區垃圾基本資料，提供大型都市垃圾焚化廠設計及操作所需基本資料。

然而，國內目前相關計畫進行有關垃圾採樣分析工作時，針對元素組成分析項目，大多參考前行政院衛生署環境保護局於民國 73 年 5 月公佈之“垃圾採樣分析手冊”。針對垃圾中之氮分析原則建議可凱式氮分析及元素分析法，前者係採重量分析法而後者採用分光光度法，分析原理、設備規格及分析條件之不同常導致分析結果差異甚鉅，亟待環境檢驗所儘速訂定公告標準檢驗法。

本研究特別採集高雄市垃圾樣品經過破碎、球磨後，分別以凱式氮分

析法及元素分析法分析樣品中之乾基氮含量，藉重複分析之偏差及標準樣品測定之回收率，進行凱式氮與元素分析儀分析垃圾氮含量之比較探討，提供有關機關進行相關標準檢測方法研擬之參考。

## 三、結果與討論

### 3.1 實驗材料

#### 1. 標準樣品

標準品採用 sulphanilic acid (Merck, USA), sulfanilamide((Merck, USA)、Ammonium Chloride(昭和化學株式會社)、其理論氮含量分別為 8.09%、16.26%及 26.17%。

#### 2. 垃圾樣品

本研究以高雄市 91 年度第一二季及 92 年度第一季垃圾樣品經過破碎、球磨後，分別以凱式氮比色法(NIEAW 420.51B 及元素分析法分析樣品中之乾基氮含量，藉重複分析之偏差及標準樣品測定之回收率，進行凱式氮分析法與元素分析儀分析垃圾氮含量之比較探討，提供有關機關進行相關標準檢測方法研擬之參考。

### 3.2 實驗設備與方法

#### 1. 元素分析儀

各取球磨後之各類樣品及標準樣品 sulfanil acid 約 5mg，以 Tin Boat 包封妥當，再以微量天平精秤其重後，置於自動進料設備。元素分析儀(Vario EL III, Germany)之操作條件如下：氧化管溫度 1150°C、還原管溫度 850°C、水分及二氧化碳吸收管脫附溫度分別為 150 及 110°C、助燃氧氣純度 99.995% (250mL/min)、攜帶氣體 He 純度 99.996% (200mL/min)。元素分析儀進行樣品測定前，先以標準品進行校正即測定迴歸檢量線多項式關係函數之係數。

## 2 凱式氮分析法

凱式氮分析法原理為利用高溫消化，目的為將垃圾中的有機物含有的有機氮轉化成氨氮利用 340°C 的溫度進行消化，在消化的過程將過量的水份逐出，使濃硫酸與有機物反應，當硫酸達到沸點，燒瓶充滿白煙，此時消化開始，緊接著混合物變黑，碳開始氧化極小的氣泡不斷溢出，樣品逐漸成澄清顯示有機物已遭破壞，再繼續 20 分待冷卻即可進行蒸餾。

蒸餾加蒸餾水加強鹼使 pH 高 NH<sub>3</sub> 自 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> 釋出，以冷卻系統冷卻蒸餾產生之水蒸氣及氨氣，以硼酸吸收。再加入指示劑呈色利分分光光度計讀出數值。

$$\text{氨氮}(mg/L) = \frac{\text{檢量線求得氨氮}(\mu g)}{\text{比色用蒸出液體積}(ml)}$$

### 2. 評估指標

本研究為比較探討元素分析儀法與凱式氮分析法分析垃圾樣品中氮含量之差異，選定分析樣品之相對偏差 (Relative standard deviation, RSD) 及標準樣品分析之回收率 (Recovery) 作為評估指標，其定義說明如下：

$$RSD\% = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} / \bar{X} * 100$$

$$\text{Recovery}(\%) = \frac{X}{X_i} * 100$$

其中 x、X：測定值， $\bar{x}$ ：平均值， $X_i$ ：理論值，n：分析樣品數。

## 四、結果與討論

元素分析儀分析標準樣品之回收率測定結果發現元素分析儀分析標準樣品(sulfanilic acid 進行 factor 測定校正)之回收率為 91.35~92.68 % (平均為 92.10%)，顯示元素分析儀分析氮含量

數據品質良好。

### 3.1 標準樣品回收率

以元素分析儀法與凱式氮分析法分析標準樣品(NH<sub>4</sub>Cl、sulfanilamide)中氮含量回收率之差異整理如表 1-1。針對氮分析而言，元素分析儀分析標準品(NH<sub>4</sub>Cl ;26.17% as N)之回收率平均為 102.78%，分析品質良好；而凱式氮分析法之回收率則僅為 15.214 %，推測可能有高溫消化不全，若垃圾中的有機物含有的有機氮轉化成氨氮不完之情形發生。

在分析標準品 (sulfanilamide; 16.26% as N)以元素分析儀法與凱式氮分析法分析標準樣品中氮含量回收率之差異整理如表 1-2。針對氮分析而言，元素分析儀分析標準品之回收率平均為 100.94%，分析品質良好；而凱式氮分析法之回收率則僅為 15.214 %。

表 1-1 分析方法及標準品測定

| 分析方法:標準品(NH <sub>4</sub> Cl ;26.17% as N) |       |        |          |        |        |
|---|-------|--------|----------|--------|--------|
| 凱式氮分析                                     |       |        | 元素分析儀    |        |        |
| 樣品重 (mg)                                  | 氮%    | 回收率%   | 樣品重 (mg) | 氮%     | 回收率%   |
| 5   | 0.396 | 1.513  | 1.659    | 25.13  | 96.05  |
| 20  | 3.06  | 11.693 | 1.717    | 26.10  | 99.73  |
| 50  | 4.56  | 17.425 | 2.548    | 29.46  | 112.57 |
| 100                                       | 7.91  | 30.225 | -        | -      | -      |
| 平均值                                       | -     | 15.214 | -        | 26.897 | 102.78 |

表 1-2 分析方法及標準品測定

| 分析方法:標準品(sulfanilamide;16.26% as N) |       |        |          |       |        |
|-------------------------------------|-------|--------|----------|-------|--------|
| 凱式氮分析                               |       |        | 元素分析儀    |       |        |
| 樣品重 (mg)                            | 氮%    | 回收率%   | 樣品重 (mg) | 氮%    | 回收率%   |
| 5                                   | 0.300 | 1.845  | 2.8260   | 16.59 | 102.02 |
| 10                                  | 1.02  | 6.273  | 2.3320   | 16.52 | 101.59 |
| 20                                  | 1.32  | 8.087  | 3.4610   | 16.17 | 99.45  |
| 50                                  | 2.54  | 15.621 | 3.3740   | 16.37 | 100.68 |
| 100                                 | 4.31  | 26.507 | -        | -     | -      |
| 平均值                                 | 1.634 | 11.678 | -        | 16.41 | 100.94 |

### 3.2 元素分析儀重複分析樣品中氮含量之結果

元素分析儀重複分析垃圾樣品中氮含量之結果整理如表 2。發現分析對象垃圾中氮含量分別介於 0.8806~1.8974% (平均 1.182%) 及相對偏差介於 1.32~13.23% (平均 6.803%)，若考慮樣品取樣之誤差因子，以元素分析儀分析垃圾樣品中氮之結果應屬良好。

以凱式氮分析法重複分析 7 個垃圾樣品中氮量之結果整理如表 2。元素分析儀分析垃圾中氮重複分析 RSD 介於 1.32~13.23% (平均 6.803%) 凱式氮分析法 RSD 介於 0.7~10.10% (平均 3.943%)，兩者的 RSD 值皆符合環保署 QA/QC 規定的 15% 的範圍內，若只以 RSD 評估兩分析方法則兩者皆可採用。

表 2 元素分析儀分析高雄市垃圾氮含量分析結果

| 分析法<br>編號 | 元素分析儀   |        | 凱式氮分析法  |        |
|-----------|---------|--------|---------|--------|
|           | 平均值 (%) | 偏差 (%) | 平均值 (%) | 偏差 (%) |
| 1         | 1.897   | 1.32   | 0.503   | 0.90   |
| 2         | 1.415   | 11.94  | 0.428   | 0.70   |
| 3         | 0.880   | 1.93   | 0.285   | 10.10  |
| 4         | 1.195   | 11.63  | 0.420   | 4.40   |
| 5         | 0.929   | 13.23  | 0.319   | 2.60   |
| 6         | 0.977   | 1.94   | 0.426   | 7.80   |
| 7         | 0.977   | 5.63   | 0.379   | 1.40   |
| 最大值       | 1.897   | 13.23  | 0.503   | 10.10  |
| 最小值       | 0.880   | 1.32   | 0.319   | 0.700  |
| 平均        | 1.182   | 6.803  | 0.395   | 3.943  |

### 3.3 元素分析儀法與凱式氮分析法分析垃圾樣品中氮含量之比較

元素分析儀法與凱式氮分析法分析分析垃圾樣品中氮含量之差異整理如表 2。

由表 2 可發現分別以元素分析儀法與凱式氮分析法重複分析 7 個垃圾樣品中氮含量之最大值、最小值及平均值分別為 1.897、0.880、1.182%，而凱式氮分析法則為 0.503、0.319 及 0.395 若觀察平均值，發現凱式氮分析法測值較元素分析法低估達 36.25%。

### 四、結論與建議

本研究分別以凱式氮及元素分析儀測定標準品及高雄市第一二季垃圾樣品中之氮含量，研究結果發現不論從標準品之回收率或鄉鎮市垃圾樣品中之氮含量重複分析結果及相對偏差等指標觀之，元素分析儀之表現皆優於凱式氮分析法。因此，元素分析儀應用於垃圾中氮組成之測定；然而，利用凱式氮分析法分析垃圾中氮含量，垃圾中氮含量之回收率分析不良

可能有高溫消化不良，若垃圾中氮含量較低時，有機物含有氮不充份情形發生。在分析過程凱式氮的檢量線配製及樣品的消化，都必須經過再次的確認。有時由於所測氮較高時需將經消化後樣品再一次稀釋才能符合檢量線範圍，且由於垃圾氮含量約為 0.8~3.1% 所以消化後之樣品需多次稀釋才能符合檢量線之範圍，故經稀釋後因此可能造成誤差，所以經由以上分析得知，選定垃圾中氮含量之測定方法時由於元素分析儀擁有同時量測多種元素(碳、氫、氮、硫)且可量測較高的濃度，若經費允許，元素分析儀應為一較佳之選擇。

## 五、參考文獻

1. 垃圾採樣分析手冊，行政院衛生署環境保護局，73年5月。
2. 一般及事業廢棄物抽樣檢驗技術，公民營廢棄物清除處理機構清除處理技術員訓練班教材，行政院環境保護人員訓練所，87年3月。

