

**F-HZ-HJ-SZ-0037**

水质—凯氏氮的测定

本方法参照采用国际标准 ISO 5663—1984《水质-凯氏氮的测定-硒催化矿化法》。

**1 范围**

**1.1 主题内容**

本方法以凯氏法(Kjeldahl)测定氮含量。它包括了氨氮和在此条件下能被转化为铵盐的有机氮化合物。此类有机氮化合物主要是指蛋白质、肽、氨基酸、核酸、尿素及其他合成的氮为负三价态的有机氮化合物。它不包括叠氮化合物、连氮、偶氮、腈、硝酸盐、亚硝基、硝基、亚硝酸盐、腈、肟和半巴胺类的含氮化合物。

**1.2 适用范围**

本方法适用于测定工业废水、湖泊、水库和其他受污染水体中的凯氏氮。

**1.3 测定范围**

凯氏氮含量较低时，分取较多试样，经消解和蒸馏，最后以光度法测定氮。含量较高时，分取较少试样，最后以酸滴定法测定氮。

**1.4 最低检出浓度**

试样体积为 50mL 时，使用光程长度为 10mm 比色皿，最低检出浓度为 0.2mg/L。

**2 原理**

水中加入硫酸并加热消解，使有机物中的胺基氮转变为硫酸氢铵，游离氨和铵盐也转为硫酸氢铵。消解时加入适量硫酸钾提高沸腾温度，以增加消解速率，并以汞盐为催化剂，以缩短消解时间。

消解后液体，使成碱性并蒸馏出氨，吸收于硼酸溶液中，然后以滴定法或光度法测定氮含量。

汞盐在消解时形成汞铵络合物，因此，在碱性蒸馏时，应同时加入适量硫代硫酸钠，使络合物分解。

**3 试剂**

本方法所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂。实验用水均为无氨水。

**3.1 无氨水制备**

**3.1.1 离子交换法：**将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂（氢型）柱，流出液收集在带有磨口玻塞的玻璃瓶中，密塞保存。

**3.1.2 蒸馏法：**于 1L 蒸馏水中，加入 0.1mL 浓硫酸，并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去 50mL 初馏液，然后集取约 800mL 馏出液于具磨口玻塞的玻璃瓶中，密塞保存。

**3.2 硫酸，** $\bar{n}_{20}=1.84\text{g/mL}$ 。

**3.3 硫酸钾 ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )。**

**3.4 硫酸汞溶液：**称取 2g 红色氧化汞 ( $\text{HgO}$ ) 或 2.74g 硫酸汞 ( $\text{HgSO}_4$ )，溶于 40mL (1+5) 硫酸溶液中。

**3.5 硫代硫酸钠—氢氧化钠溶液：**称取 500g 氢氧化钠溶于水，另称取 25g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于上述溶液中，稀释至 1L，贮于聚乙烯瓶中。

**3.6 硼酸溶液：**称取 20g 硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 溶于水，稀释至 1L。

**3.7 硫酸标准溶液，** $c(1/2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4) = 0.02\text{mol/L}$ ：分取 11 mL (1+19) 硫酸，用水稀释至 1L。按下述操作进行标定。

称取经 180°C 干燥 2 小时的基准试剂级碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 约 0.5 克（称准至 0.0001g），溶于新煮沸放冷的水中，移入 500mL 容量瓶内，稀释至标线。

移取上述 25.00mL 碳酸钠溶液于 150mL 锥形瓶中，加 25mL 新煮沸放冷的水，加 1 滴甲

基橙指示液 (0.5g/L)，用硫酸标准溶液滴定至淡橙红色止，记录用量。

计算：

$$c = \frac{m \times 1000}{V \times 53} \times \frac{25}{250} \dots \dots \dots (1)$$

式中：c—硫酸标准溶液浓度，mol/L；

m—称取碳酸钠质量，g；

V—硫酸标准溶液滴定消耗体积，mL；

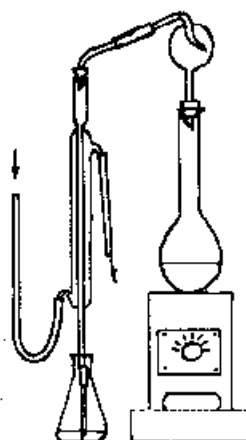
53—碳酸钠 ( $1/2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 摩尔质量。

3.8 甲基红—亚甲蓝混合指示液：称取 200mg 甲基红溶于 100mL95%乙醇。称取 100mg 亚甲蓝溶于 50mL95%乙醇。以两份甲基红溶液与一份亚甲蓝溶液混合后供用。每月配制。

#### 4 仪器

##### 4.1 凯氏定氮蒸馏装置

参见下图。



4.1.1 500mL 凯氏瓶。

4.1.2 氮球。

4.1.3 直形冷凝管(300mm)

4.1.4 导管

4.2 10mL 酸式微量滴定管

#### 5 采样和样品贮存

实验室样品可贮于玻璃瓶或聚乙烯瓶中。

如不能及时进行测定，应加入足够的硫酸(3.2)，使 pH 小于 2，并在 4℃保存。

#### 6 操作步骤

##### 6.1 试料

分取 250mL 试样，经消解、蒸馏后所得馏出液，取试料最大体积为 50.0mL，可测定凯氏氮最低浓度为 0.2mg/L(光度法)。分取 25.0mL 试样，经消解、蒸馏后所得的馏出液全部作为试料，可测定凯氏氮浓度高至 100mg/L(酸滴定法)

##### 6.2 测定

6.2.1 试样体积的确定：按下表分取适量，移入凯氏瓶中。

水样中凯氏氮含量(mg/L)	试样体积(mL)
~10	250
10~20	100
20~50	50.0
50~100	25.0

6.2.2 消解:加 10mL 硫酸(3.2), 2.0mL 硫酸汞溶液(3.4), 6.0g 硫酸钾(3.3)和数粒玻璃珠于凯氏瓶中, 混匀, 置通风柜内加热煮沸, 至冒三氧化硫白色烟雾并使液体变清(无色或淡黄色), 调节热源使继续保持沸腾 30min, 放冷, 加 250mL 水, 混匀。

6.2.3 蒸馏:将凯氏瓶斜置使成约  $45^{\circ}$  角, 缓缓沿瓶颈加入 40mL 硫代硫酸钠—氢氧化钠溶液(3.5), 使在瓶底形成碱溶液层, 迅速连接氮球和冷凝管, 以 50mL 硼酸溶液(3.6)为吸收液, 导管管尖伸入吸收液液面下约 1.5cm, 摇动凯氏瓶使溶液充分混合, 加热蒸馏, 至收集馏出液达 200mL 时, 停止蒸馏。

6.2.4 氨的测定: 加 2~3 滴甲基红—亚甲蓝指示液(3.8)于馏出液中, 用硫酸标准溶液(3.7)滴定至溶液颜色由绿色至淡紫色为终点, 记录用量。

### 6.3 空白试验

按 6.2 所述步骤进行空白试验, 以与试样相同体积的水代替试样。

## 7 结果计算

凯氏氮含量按式(2)计算:

$$C_N = (V_1 - V_0) \times C \times 14.01 \times \frac{1000}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $C_N$  —凯氏氮含量, mg/L;

$V_1$  —试样滴定所消耗的硫酸标准溶液体积, mL;

$V_0$  —空白试验滴定所消耗的硫酸标准溶液体积, mL;

$V$  —试样体积, mL;

$C$  —滴定用硫酸标准溶液浓度, mol/L;

14.01—氮(N)的摩尔质量。

## 8 对特殊情况的说明

8.1 氨的测定除酸滴定法外, 亦可采用纳氏试剂比色法或水杨酸一次氯酸盐分光光度法。馏出液移入 250mL 容量瓶中, 加水至标线, 混匀后, 分取适量(使氨氮含量不超过 0.1mg)移入 50mL 比色管中, 滴加 1mol/L 氢氧化钠溶液至 pH7~9, 用水稀释至标线, 以纳氏试剂比色法(见 GB7479 《水质 铵的测定 蒸馏和滴定法》)测定氨量。

如以水杨酸一次氯酸盐分光光度法(见 GB7481 《水质 铵的测定 水杨酸分光光度法》)测氨, 则应以 50mL 0.02mol/L 硫酸标准溶液代替硼酸溶液为吸收液, 其余操作步骤相同。

8.2 蒸馏后残液中, 含硫化汞沉淀, 应过滤分离后作妥善处理。

## 9 参考文献

GB 11891-1989。