

水中硫酸鹽檢測方法—分立式分析系統濁度法草案

NIEA W465.50B

一、方法概要

分立式硫酸鹽分析系統 (Discrete sulfate analysis system) 為自動化的取樣、加藥及濁度分析系統。在一系列各自獨立的反應槽 (Reaction cell)，分注預設體積且經前處理之樣品及試劑，經均勻混合後，含硫酸鹽水樣在酸性環境中加入氯化鋇，會生成大小均勻之懸浮態硫酸鋇沉澱，以分立式分析系統於 420 nm (註 1) 處測其吸光度定量之，即可求得樣品中硫酸鹽濃度。

二、適用範圍

本方法適用於地面水體、廢(污)水、放流水、地下水、飲用水及飲用水水源中硫酸鹽檢測。

三、干擾

- (一) 矽濃度超過 500 mg SiO₂/L 時，產生干擾。
- (二) 水樣若含有大量干擾性有機物，硫酸鋇沉澱效果不佳。
- (三) 如樣品具有潛在顏色干擾，可執行樣品空白 (Sample blank) 分析，將樣品背景予以扣除。樣品空白係指樣品未添加反應試劑前，先測定吸光度。最終溶液測得的吸光度應扣除樣品空白吸光度，檢量線亦須以相同方式進行檢測。

四、設備與材料

- (一) 分立式分析系統通常包含下列裝置：
 1. 樣品注入器，可自動或手動操作。
 2. 樣品容器。
 3. 試劑容器，可設定冷藏或常溫。
 4. 可溫控之恆溫箱，能保持固定的溫度，例如：37°C。
 5. 紫外光/可見光偵測器或可在波長 420 nm (註 1) 偵測的偵測器。
 6. 控制及數據處理單元。
- (二) 分析天平：可精稱至 0.0001 g。

(三) 定量瓶：100 mL、500 mL。

(四) 移液管或量筒。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則必須至少為試藥級。

(一) 試劑水：電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之試劑水。

(二) 濁度試劑：在約 80°C 熱水中溶解 0.125 g 明膠，攪拌至少 1 小時，冷卻後倒入 500 mL 量瓶中，加入 5 g 氯化鋇 ($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 及 2.5 mL 濃鹽酸，俟完全溶解後，以試劑水定容至標線，可適當加入儀器用清潔劑，如聚氧乙烯月桂醚 (Polyoxyethylene lauryl ether)，以避免樣品與試劑混合時在反應槽中產生氣泡附著於容器壁上，例如可於配製溶液 500 mL 中加入原廠所附之清洗液 2 mL 至 2.5 mL (註 2)。

(三) 緩衝溶液：溶解 7.5 g 氯化鎂 ($\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1.25 g 醋酸鈉 ($\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、0.25 g 硝酸鉀 (KNO_3) 及 5 mL 醋酸 (99% CH_3COOH) 於約 200 mL 蒸餾水中，並稀釋至 250 mL。可適當加入儀器用清潔劑，如聚氧乙烯月桂醚，以避免樣品與試劑混合時在反應槽中產生氣泡附著於容器壁上，例如：可於配製溶液 250 mL 中加入原廠所附之清洗液 1 mL 至 1.25 mL (註 2)。

(四) 氯化鋇溶液：取氯化鋇 ($\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 40 g 溶於 100 mL 試劑水中。可適當加入儀器用清潔劑，如聚氧乙烯月桂醚，以避免樣品與試劑混合時在反應槽中產生氣泡附著於容器壁上，例如：可於配製溶液 100 mL 中加入原廠所附之清洗液 0.4 mL 至 0.5 mL (註 2)。此溶液於室溫保存，勿冷藏保存。

(五) 硫酸鹽標準溶液：在 100 mL 定量瓶內，溶解 0.1479 g 無水硫酸鈉 (Na_2SO_4) 於蒸餾水，並定容至標線，其濃度為 $1000 \text{ mg/L SO}_4^{2-}$ ；或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、採樣與保存

(一) 採集至少 100 mL 之水樣於乾淨之玻璃或塑膠瓶中，取樣前採樣瓶先以採集水樣洗滌 2 次至 3 次。

(二) 採樣後樣品不可加酸保存，於 $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下冷藏，並於 28 日內進行檢測。

七、步驟

(一) 如果水樣中含有懸浮固體或顆粒，可以先行過濾、沉降、離心或透析等方式去除。

(二) 使用分立式分析系統濁度法量測水樣中硫酸鹽濃度：以濁度試劑法或緩衝溶液法擇一進行檢測。

1. 濁度試劑法：建議設定加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數，參數可依實際需要適當調整：

(1) 反應溫度在 20°C 至 40°C 間。

(2) 最多取 1 份體積之待測樣品，加入 1 份體積之濁度試劑，混合均勻後，靜置 240 秒（註 3）。

(3) 反應後之樣品溶液於波長 420 nm（註 1）處量測吸光度。

2. 緩衝溶液法：建議設定加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數，參數可依實際需要適當調整：

(1) 反應溫度在 20°C 至 40°C 間。

(2) 最多取 3 份體積之待測樣品，加入 (0.6 ± 0.1) 份體積之緩衝溶液與 (1 ± 0.2) 份體積之氯化鋇溶液，混合均勻後，靜置 240 秒（註 3）。

(3) 反應後之樣品溶液於波長 420 nm（註 1）處量測吸光度。

(三) 檢量線製備

1. 配製 1 個空白及至少 5 種濃度之標準溶液，檢量線濃度範圍如 5 mg/L 至 100 mg/L，或其他適當範圍（如樣品濃度低於 5 mg/L，建議檢量線最高濃度不超過 20 mg/L），亦可以儀器自動配製檢量線，依七、（三）之步驟測定其吸光度。以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度與硫酸鹽濃度 (mg/L) 之檢量線圖，此檢量線為二次校正模式。

2. 檢量線確認：完成檢量線製作後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度來作確認，檢量線確認相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(四) 依樣品分析序列放置檢量線儲備液（或檢量線各點標準溶液）、反應試劑及經前處理後之樣品等，依設定參數自動執行取樣、加藥及反應，最後於波長 420 nm（註 1）處量測其吸光度，求得硫酸鹽之濃度。

八、結果處理

由樣品溶液測得之吸光度，代入檢量線可求得溶液中硫酸鹽的濃度 (mg/L)，再依下式計算樣品中硫酸鹽的濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中硫酸鹽濃度 (mg/L)。

A'：由檢量線求得樣品溶液中硫酸鹽濃度 (mg/L)。

F：稀釋倍數。

九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 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，以檢量線中點濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於方法偵測極限之 2 倍；如使用檢量線最低點濃度為 5 mg/L 以上，則空白分析值應小於 5 mg/L。
- (四) 重複樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每 10 個或每批次之樣品至少執行 1 個查核樣品分析，其回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 80% 至 120% 範圍內。

十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室以試劑水為樣品所測得本方法之方法偵測極限為 0.5 mg/L。
- (二) 單一實驗室以分立式分析系統分析硫酸鹽，進行試劑水添加標準品及市售品管樣品之精密度與準確度分析結果如表一。
- (三) 單一實驗室執行真實水樣之硫酸鹽檢測，包括放流水、河川水、高鹽度水樣、地下水及飲用水等，每個樣品執行 3 次分析。操作條件 (註 4) 及檢測結果分別如表二至表三所示。

十一、參考資料

- (一) International Standard ISO 15923-1. Water quality — Determination of selected parameters by discrete analysis systems — Part 1: Ammonium,

nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection, 2013-12-15.

(二) 行政院環保署，水中硫酸鹽檢測方法—濁度法 NIEA W430.51C，民國 89 年。

註 1：若樣品顏色有異，可使用不同波長進行檢測，亦可依個別儀器之操作手冊或該儀器廠商建議為之。

註 2：如購置儀器廠商提供之反應試劑，其使用相同原理並經檢驗室驗證可符合方法品質規範後，亦可使用。

註 3：反應時間可依個別儀器之操作手冊或該儀器廠商建議為之。

註 4：此為單一實驗室分立分析系統之操作條件，可依七、(三)及儀器相關規範作適當調整。

註 5：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依無機廢液處理。

表一 單一實驗室使用分立式分析系統分析硫酸鹽之精密度與準確度

基質	配製值	濁度試劑法		緩衝溶液法		市售濁度試劑		執行次數
	(mg/L)	準確度(%)	精密度 RSD(%)	準確度(%)	精密度 RSD(%)	準確度(%)	精密度 RSD(%)	
試劑水	10.0	101.6±5.4	2.6	98.0±4.1	2.1	94.1±1.4	0.7	7 ^{*3}
3%NaCl	10.0	98.0±7.1	3.6	107.2±1.6	0.8	—	—	7 ^{*3}
試劑水	5.0	97.9±11.4	5.8	104.8±3.6	1.7	96.5±11.1	5.7	7 ^{*3}
試劑水	5.0	99.5±8.0	4.0	104.1±9.5	4.6	96.1±6.8	3.6	7 ^{*4}
試劑水	2.5	97.3±14.6	7.5	115.0±15.0	6.5	97.7±16.9	8.6	7 ^{*4}
市售品管樣品 ^{*1}	87.5	101.4±10.6	1.5	103.1±9.2	4.1	99.9±3.0	1.5	5 ^{*3}
市售放流水品管樣品 ^{*2}	7.88	101.4±10.6	5.2	100.6±9.9	4.1	92.0±5.2	2.8	5 ^{*3}
		100.0±7.3	3.6	107.8±11.7	5.4	99.1±7.0	3.5	5 ^{*4}

*1：以市售品管樣品 ERA-S243-698 進行檢測。

*2：以市售放流水品管樣品 ERA-1249 進行檢測。

*3：以檢量線濃度 5 mg/L 至 100 mg/L 進行檢測。

*4：以檢量線濃度 2 mg/L 至 20 mg/L 進行檢測。

表二 某單一實驗室以分立式分析系統建立之儀器操作條件

一、濁度試劑法			
參數設定條件	樣品		濁度試劑
取用體積(μL)	300		300
靜置時間(sec)	—		252
二、緩衝溶液法			
參數設定條件	樣品	緩衝溶液	氯化鋇溶液
取用體積(μL)	300	60	100
靜置時間(sec)	—	36	252

表三 真實樣品之硫酸鹽檢測

基質	樣品名稱	樣品檢測平均值(mg/L)	樣品檢測 RSD(%)	添加量 (mg/L)	樣品添加平均回收率(%)	樣品添加 RSD(%)
放流水	放流水 A	21.6	3.4	20	87.5	1.2
	放流水 B	98.6	0.1	50	96.6	1.7
	放流水 C	452	0.1	200	98.6	4.2
河川水	河川水 A	809	0.1	400	101.3	0.7
	河川水 B	45.9	1.3	20	87.9	1.4
	河川水 C	125	0.7	50	95.1	0.7
高鹽度水樣	家用飲水*	1.2	— [#]	10	84.3	0.4
	河川水 B*	44.6	0.4	50	104.0	0.2
	放流水 B*	93.9	0.1	50	102.6	1.7
地下水	地下水	53.8	2.1	20	97.8	1.5
飲用水	自來水	34.2	0.2	20	105.7	0.2
	飲水機飲水	N.D	— [#]	5.0	96.9	2.6
	包裝飲用水	15.2	9.5	10	105.6	1.5
	家用飲水	1.1	— [#]	10	100.7	2.4

*：高鹽度水樣係於水樣中加入氯化鈉使溶液中含 3%氯化鈉。

#：本方法偵測極限值為 0.5 mg/L，因樣品濃度低於可定量極限 1.5 mg/L，不計算其相對差異百分比。