

# 水中總氮之流動注入分析法—線上 UV / 過氧焦硫酸消化氧化法

中華民國 89 年 11 月 30 日(89)環署檢字第 71165 號公告

自中華民國 90 年 3 月 2 日起實施

NIEA W439.50C

## 一、方法概要

含氮化合物在流動注入分析 (Flow injection analysis, FIA) 系統線上經預熱之過氧焦硫酸鹽溶液 (Persulfate solution) 與紫外線照射氧化與消化為硝酸鹽氮 ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ) 再經鎘金屬管柱 (Cadmium column) 還原為亞硝酸鹽氮 ( $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ); 而亞硝酸鹽氮在酸性條件下被磺胺 (Sulfanilamide) 偶氮化後, 接著和 N - 1 - 萘基乙烯二氮二鹽酸鹽 (N - (1 - naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride, NED) 偶合形成水溶性粉紅色之染料 (dye) 化合物, 於 540 nm 波長量測其波峰吸收值並定量水樣中之總氮量。

本方法涵蓋了所有的有機與無機氮, 還原態氮及氧化態氮, 如氨氮、硝酸鹽氮與亞硝酸鹽氮等之檢測。本方法和 NIEA W438.50C "凱氏氮之流動注入分析法" 不同處在於後者未涵蓋氧化態氮。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水、地面水、地下水及廢(污)水中總氮之檢測。FIA 系統中如使用 70  $\mu\text{L}$  樣品環 (Sample loop), 其方法偵測極限 (MDL) 為 0.020 mg N / L。但是本線上消化裝置不適用於某些工業廢水中之胺類 (amines)、硝基化合物 (nitro-compounds)、三氮(胍類) 化合物 (hydrazones)、縮胺基尿 (semicarbazones) 以及一些不易消化的三級胺 (tertiary amines)。

## 三、干擾

(一) 水中若含有高濃度之  $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{PtCl}_6^{2-}$  及  $\text{VO}_3^{2-}$  在檢測時會產生沈澱而造成干擾。銅離子會催化偶氮鹽之分解而降低測定值。上述情形, 可在緩衝溶液中添加乙二胺四乙酸二鈉鹽 (Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, EDTA) 而降低其影響。

(二) 水樣中較大及纖維性之粒子會造成干擾, 可使用玻璃棉濾除之。

- (三) 殘留餘氯會氧化鎘金屬管柱而造成干擾。由於化學性質不相容，亞硝酸鹽、自由氯及三氯化氮 ( $\text{NCl}_3$ ) 不太可能同時存在。當加入呈色試劑時，三氯化氮的存在會產生誤導性的紅色。
- (四) 含大量高濃度油脂之水樣會包覆鎘金屬表面，這種干擾可將水樣以有機溶劑作前萃取 (pre-extracting) 而去除。

#### 四、設備

流動注入分析系統之設備包含下列各樣裝置：

- (一) 附有樣品環或同等裝置之 FIA 注入閥。
- (二) 多管式蠕動泵。
- (三) 流動注入分析設備：具管式加熱套，線上紫外線消化管與除氣裝置，此除氣裝置包含了 TFE 透氣膜和其固定架與流穿式樣品槽 (Flow cell) 等之 FIA 設備，組裝架構如圖一。圖中所示之各管徑體積及相對流率可視實際需要依其相對比例調整。組裝之管材 (除蠕動泵使用 Tygon 管外) 應使用惰性材質，如 TFE (鐵氟龍或同級品)。標示 " UV " 之單元須使用 TFE 管材而以汞放電燈管於 254 nm 照射之。
- (四) 具 540 nm 波峰吸收度之偵測器，光學狹縫寬 10 nm。
- (五) 含注入閥之控制以及數據拮取系統。
- (六) 天平：可精稱至 0.1 mg。
- (七) pH 計：附有溫度補償裝置。

#### 五、試劑

- (一) 試劑水：比電阻值  $\geq 16 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，以其配製載流液與所有之溶液。
- (二) 用氮氣吹除載流液與緩衝溶液中之氣體並防止氣泡生成。氮氣之使用壓力為 140 kPa (20 psi)，流經一氮氣除氣管，一升溶液之除氣時間約為一分鐘。
- (三) 硼酸鹽溶液 (Borate solution) : 1 L 定量瓶中置入 38.0 g 四

硼酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) 及 3.0 g 氫氧化鈉 ( $\text{NaOH}$ ) 後再加入約 900 mL 試劑水，使用磁子攪拌並溫和地加熱以加速溶解，並以  $\text{NaOH}$  或濃鹽酸調整至 pH 9.0，最後加試劑水至標線，混合均勻之。

(四) 過氧焦硫酸鹽溶液 (Persulfate solution): 一升容器中置入 975 g 試劑水及 49 g 過氧焦硫酸鉀 ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )，使用磁子攪拌直到溶解，再加試劑水至標線，混合均勻之。

註：過氧焦硫酸鉀固體試劑通常都含有氮的污染，高污染者會呈現出較大的空白波峰。

(五) 氯化銨緩衝溶液 (Ammonium chloride buffer): 一升定量瓶中置入 500 g 試劑水、105 mL 濃鹽酸及 95 mL 濃氫氧化銨 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )，再加試劑水至標線，混合均勻之。以 1 N 氫氧化鈉或 1 N 鹽酸調整至 pH 值為 8.5。

註：配製本溶液時會產生固體微粒煙霧，應於抽風罩中操作。

(六) 磺胺呈色劑 (Sulfanilamide color reagent): 一升深色容器中置入 876 g 試劑水、170 g 85 % 磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、40.0 g 磺胺及 1.0 g (N - (1 - naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride, NED)，以磁子攪拌 30 分鐘直到溶解。本溶液可保存至 1 個月，若溶液變成暗紅色時應丟棄。

(七) 鎘金屬管柱 (Cadmium column):

1. 鹽酸 ( $\text{HCl}$ )，1 M: 100 mL 容器中置入 92 g 試劑水後加入 9.6 g 濃鹽酸混合均勻之。

2. 硫酸銅溶液，2%: 1 L 容器中置入 20 g 硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 後再加入 991 g 試劑水，攪拌至溶解。

3. 銅化之顆粒狀鎘金屬 (Copperized cadmium granules): 250 mL 燒杯中置入 10 - 20 g 顆粒狀鎘 (直徑 0.3 - 1.5 mm)。依序以丙酮、試劑水、然後二次 50 mL 上述 1 M 鹽酸洗淨之，再以試劑水潤洗數次。

註：鎘金屬具有毒性及致癌性，所有廢置之鎘金屬均應收集並保

管。處理鎘金屬時應穿戴手套，並依據其物質安全資料表 (Material safety data sheet, MSDS) 上所記載之預防事項操作。

4. 添加 100 mL 上述 2 % 硫酸銅溶液，於上列準備之鎘金屬顆粒中，旋轉 5 分鐘後倒出液體，然後再重複添加另一新鮮之 100 mL 2 % 硫酸銅溶液，直到銅離子之藍色保留不變。倒出並以氯化銨緩衝溶液 (見五之 (五) 小節) 潤洗至少 5 次，以去除膠狀之銅。鎘顏色應是黑色或深灰色。已銅化之顆粒狀鎘金屬可儲存於浸有氯化銨緩衝溶液之瓶子中。

(八) 硝酸鹽氮儲備溶液， $1000 \text{ mg NO}_3^- - \text{N} / \text{L}$ ：一升定量瓶中置入 7.221 g 硝酸鉀 ( $\text{KNO}_3$ ，先行以  $60^\circ\text{C}$  乾燥 1 小時) 或 4.93 g 硝酸鈉 ( $\text{NaNO}_3$ )，加入約 800 mL 試劑水，溶解混合均勻後以試劑水定量至標線。本儲備溶液若冷藏可保存 3 個月。

(九) 硝酸鹽氮標準溶液：使用 (五之 (八) 小節) 之硝酸鹽氮儲備溶液，再稀釋到所需之工作範圍濃度。

註：試劑之劑量配製方式可選擇"重量/體積"代替"重量/重量"。

## 六、採樣與保存

(一) 使用乾淨並經試劑水洗淨之塑膠管或玻璃瓶，取樣前採樣瓶先以採集水樣洗滌 2 ~ 3 次。樣品不可加酸保存，須於採樣後儘速或於 48 小時內分析以避免細菌將亞硝酸鹽轉化為硝酸鹽或氮氣。

(二) 若水樣中有含餘氯之虞，可於採集現場加入亞硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 以去除干擾。

(三) 樣品之運送及保存須在  $4^\circ\text{C}$  及暗處下進行。

## 七、步驟

(一) 建立如同圖一之 FIA 設備組裝架構或同等裝備。

(二) 首先樣品 (或標準品) 注入定體積之樣品環中，然後藉注入閥注入多管式 FIA 載流液內，依設計目的混合、緩衝、反應、呈色，最後流經流穿式樣品槽而於 540 nm 波長檢測定量。

- (三) 依據本法及儀器製造廠商之指引所建立之標準操作程序 (SOP) 指示操作，標準品與水樣均依此程序進行。若水樣是儲存在硫酸溶液中則標準品亦同。水樣可能是均勻的。基於含氮粒狀物之消化效果不明，濁狀液可過濾；但是有機氮化合物可能於過濾時遺失。

## 八、結果處理

製作以本 FIA 設備組裝架構所建立總氮濃度對應 540 nm 吸光度之檢量線，此檢量線為線性。

## 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) 空白分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (三) 重覆分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次重覆分析，其差異百分比應在 10 % 以內。
- (四) 查核樣品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 85 ~ 115 % 範圍內。
- (五) 添加標準品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次添加標準品分析，其回收率應在 85 ~ 115 % 範圍內。
- (六) 以尿素 (urea)、麩胺酸 (氨基戊二酸, glutamic acid) 或菸鹼酸 (nicotinic acid) 為標準品驗證消化效率，上述化合物之回收率均可達 95 % 以上 (見表一)。

## 十、精密度與準確度

- (一) MDL：上述 FIA 系統中如使用 70  $\mu$ L 樣品環，並以 U.S. EPA 公告之"方法偵測極限之定義與測定步驟"重覆分析 0.20 mg N / L 標準品 21 次，得到其平均值為 0.18 mg N / L，標準偏差為 0.008 mg N / L，MDL 為 0.020 mg N / L。
- (二) 精密度：分別各注入 10 次 4.00 mg 以及 10.0 mg N / L 標準品，所得之相對標準偏差為 0.6 %。

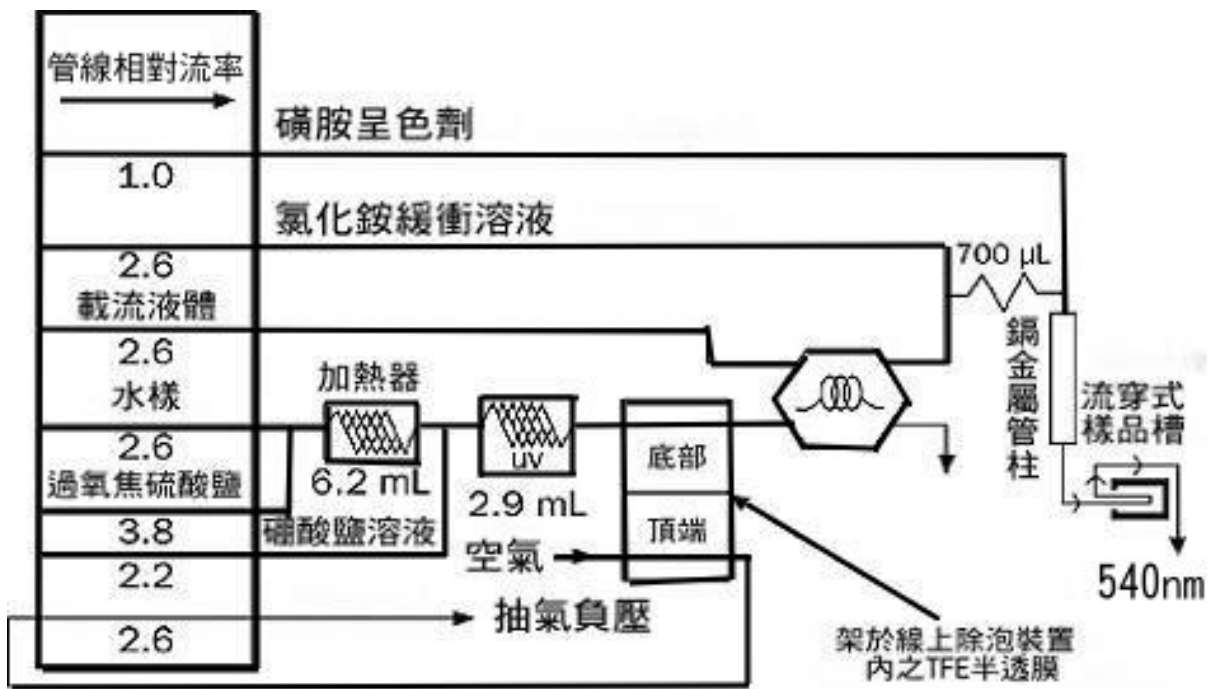
- (三) 總氮回收率：表一顯示各種氮化合物在 4.00 mg 以及 10.0 mg N / L 之回收率。所有化合物均作三重覆。
- (四) 廢水處理廠出口水樣中氮之回收率 (已知添加量)：以廢水處理廠出口水樣個別加入 2.50 以及 5.00 mg N / L 之氯化氮，其三重覆之回收率分別為 96 % 與 95 %。無添加之水樣稀釋為 1 / 2 後，其三重覆之回收率為 99 %。

#### 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, 20th ed., Method 4500-N B. , pp. 4-100~4-102, APHA, Washington, DC., USA, 1998.
- (二) U. S. Environmental Protection Agency. "Definition and Procedure for the Determination of Method Detection Limits." Appendix B to 40 CFR 136 rev. 1.11 amended June 30, 1986. 49 CFR 43430, 1989.

註 1. 廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註 2. 本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。



圖一 總氮之 FIA 線上消化設備組裝架構

表一 含氮化合物之總氮回收率

化合物	平均回收率 (%) *	
	10 mg N/L	4 mg N/L
氯化氨(Ammonium chloride)	98.1	99.7
亞硝酸鈉(Sodium nitrite)	100.5	101.8
甘胺酸(Glycine)	101.0	100.8
麩酸(Glutamic acid)	99.7	99.2
對-甲苯磺酸銨 (Ammonium p-toluenesulfonate)	99.6	97.4
對-甲苯磺酸甘胺酸 (Glycine p-toluenesulfonate)	101.4	102.3
菸鹼酸(nicotinic acid)	98.6	102.0
尿素(Urea)	94.9	98.0
EDTA	89.4	89.4

\* 分析次數 10 次。