

水中氯鹽檢測方法—硝酸汞滴定法

中華民國95年6月30日環署檢字第0950051861號公告

自中華民國95年10月15日起實施

NIEA W406.52C

一、方法概要

水樣調整 pH 值至 2.3 ~ 2.8 範圍內，以硝酸汞溶液滴定，滴定過程中，氯離子與硝酸汞生成不易解離之氯化汞，當到達滴定終點時，多餘之汞離子即與指示劑二苯卡巴脞（Diphenylcarbazone）形成藍紫色複合物。水樣中氯離子濃度可由滴加之硝酸汞標準溶液體積及濃度求得。

二、適用範圍

本方法適用飲用水水質、飲用水水源水質、地面水體（除海水外）、地下水、放流水及廢(污)水中氯鹽之檢驗。

三、干擾

- (一) 溴離子及碘離子亦與硝酸汞溶液起相同反應，形成干擾。
- (二) 鉻酸根離子、鐵離子或亞硫酸根離子之含量超過 10 mg/L 時，形成干擾（註 1）。

四、設備及材料

微量滴定管。

五、試劑

- (一) 試劑水：蒸餾水或去離子水。
- (二) 指示劑—酸化試劑（氯離子濃度低於 100 mg/L 時適用）：依序加入 250 mg 二苯卡巴脞，4.0 mL 濃硝酸及 30 mg 酸鹼型指示劑（Xylene cyanol FF）於 100 mL 95%（含）以上乙醇（Ethyl alcohol）或異丙醇（Isopropyl alcohol）中，貯存於棕色玻璃瓶並置入冰箱保存。
- (三) 混合指示劑（氯離子濃度高於 100 mg/L 時適用）：溶解 0.5 g 二苯卡巴脞及 0.05 g 溴酚藍（Bromophenol blue）於 75 mL 95%（含）以上乙醇或異丙醇中，再以相同溶劑稀釋至 100 mL，貯存於棕色玻璃瓶。

- (四) 硝酸溶液，0.1 M：稀釋 7 mL 濃硝酸至 1 L。
- (五) 氫氧化鈉溶液，0.1 M：取 4 g 氫氧化鈉於 800 mL 試劑水中，攪拌溶解後稀釋至 1 L。
- (六) 氯化鈉標準溶液，0.0141 M (0.0141 N)：溶解 0.8240 g 氯化鈉 (NaCl, 140 °C 乾燥隔夜) 於試劑水中，並稀釋至 1 L (1.00 mL = 500 µg Cl⁻)。
- (七) 硝酸汞滴定溶液 (氯離子濃度低於 100 mg/L 時適用)，0.00705 M (0.0141 N)：溶解 2.5 g Hg(NO₃)₂·H₂O 或 2.3 g Hg(NO₃)₂ 於 100 mL 試劑水，加入 0.25 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1 L，貯存於棕色玻璃瓶。
標定方式：
取 5.00 mL 氯化鈉標準溶液，加入 10 mg 碳酸氫鈉，以試劑水稀釋至 100 mL，依步驟七、(一) 做兩重複標定。

$$\text{硝酸汞滴定溶液當量濃度 (N)} = \frac{C \times V}{(A - B)}$$

C：氯化鈉標準溶液當量濃度 (N)

V：氯化鈉標準溶液取用體積 (mL)

A：標準溶液消耗之硝酸汞滴定溶液體積 (mL)。

B：空白消耗之硝酸汞滴定溶液體積 (mL)。

- (八) 硝酸汞滴定溶液 (氯離子濃度高於 100 mg/L 時適用)，0.0705 M (0.141 N)：溶解 25 g Hg(NO₃)₂·H₂O 或 23 g Hg(NO₃)₂ 於 900 mL 試劑水，加入 5.0 mL 濃硝酸，以試劑水稀釋至 1 L，貯存於棕色玻璃瓶。
標定方式：
取 25.00 mL 氯化鈉標準溶液，以試劑水稀釋至 50 mL，依步驟七、(二) 做兩重複標定。

$$\text{硝酸汞滴定溶液當量濃度 (N)} = \frac{C \times V}{(A - B)}$$

C：氯化鈉標準溶液當量濃度 (N)

V：氯化鈉標準溶液取用體積 (mL)

A：標準溶液消耗之硝酸汞滴定溶液體積 (mL)。

B：空白消耗之硝酸汞滴定溶液體積 (mL)。

(九) 對苯二酚溶液：溶解 1 g 純對苯二酚 (Hydroquinone) 於 100 mL 試劑水，使用時配製。

(十) 過氧化氫 (H₂O₂)，30%。

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。在取樣前，採樣瓶可用擬採集之水樣洗滌二至三次。

(二) 保存：樣品保存期限為 28 天。

七、步驟

(一) 氯離子濃度低於 100 mg/L 時之滴定：

1. 取水樣 100 mL 或適量水樣稀釋至 100 mL，使其氯離子含量低於 10 mg。
2. 加入 1.0 mL 指示劑—酸化試劑 (此時溶液應呈綠—藍色，綠色表示 pH < 2，藍色表示 pH > 3.8)；對多數飲用水水樣，於加入指示劑—酸化試劑後，pH 值應為 2.5 ± 0.1 ，對酸性或鹼性水樣 (即加入 1.0 mL 指示劑—酸化試劑後，溶液未呈綠—藍色之水樣)，在加入指示劑—酸化試劑之前應調整 pH 值至 8 左右 (註 2)。
3. 使用 0.00705 M (0.0141 N) 硝酸汞滴定溶液滴定水樣至藍紫色終點。
4. 使用 100 mL 含 10 mg 碳酸氫鈉試劑水依同樣步驟做空白試驗。

(二) 氯離子濃度高於 100 mg/L 時之滴定：

1. 取水樣 50 mL 或適量水樣稀釋至 50 mL，使其消耗 0.0705 M (0.141 N) 硝酸汞滴定溶液以不超過 5 mL 為原則。
2. 加入 0.5 mL 混合指示劑，混合均勻，此時溶液應呈紫色 (若溶液呈黃色則逐滴加入氫氧化鈉溶液至溶液呈藍紫色)。
3. 逐滴加入 0.1 M 硝酸溶液至溶液呈黃色。
4. 使用 0.0705 M (0.141 N) 硝酸汞滴定溶液滴定水樣至藍紫色終點。

5. 使用 50 mL 試劑水依同樣步驟做空白試驗。

八、結果處理

氯離子濃度 (mg Cl⁻/L) = (A - B) × N × 35450 / 水樣體積 (mL)

A：水樣消耗之硝酸汞滴定溶液體積 (mL)。

B：空白消耗之硝酸汞滴定溶液體積 (mL)。

N：硝酸汞滴定溶液當量濃度(N)。

九、品質管制

(一) 空白樣品分析：每批次或每 10 個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。

(二) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，相對差異百分比應在 15 % 以內。

(三) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，回收率應在 80 ~ 120 % 範圍內。

(四) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次添加樣品分析，回收率應在 75 ~ 125 % 範圍內。

十、精密度及準確度

一合成水樣，內含 241 mg Cl⁻/L、108 mg Ca/L、82 mg Mg/L、3.1 mg K/L、19.9 mg Na/L、1.1 mg NO₃⁻-N/L、0.25 mg NO₂⁻-N/L、259 mg SO₄²⁻/L，總鹼度 42.5 mg/L (以 NaHCO₃ 配製)，經十個實驗室以本方法分析氯鹽，相對標準偏差為 3.3%，相對誤差為 2.9%。

十一、參考資料

(一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., Method 4500 - Cl⁻, pp.4 - 68 ~ 4 - 69, APHA, Washington, DC., USA, 1998.

註 1：若鉻酸根離子濃度大於 100 mg/L，鐵離子不存在時，加入 2 mL 對苯二酚溶液去干擾；當鐵離子存在時，使用適量水樣使其鐵離子含

量少於 2.5 mg，加入 2 mL 對苯二酚溶液去干擾；當亞硫酸根離子存在時，於 50 mL 水樣加入 0.5 mL 過氧化氫，混合 1 分鐘。

註 2：以 0.1M 硝酸或氫氧化鈉調整水樣 pH 值，且所使用 pH 計之參考電極須為非氯鹽形式，若實驗室中只有一般氯鹽形式之參考電極可供使用，則需做備份實驗，即先決定水樣調整 pH 至 8 左右時所需酸或鹼添加量後，捨棄該樣品，再重新取樣並添加剛剛決定之酸或鹼量後繼續分析。

註 3：本檢測方法產生之廢液，依無機汞廢液處理原則處理。