

# 水中氨氮檢測方法—分立分析系統比色法

中華民國104年11月3日環署檢字第1040090260號公告

自中華民國105年2月15日生效

NIEA W457.50B

## 一、方法概要

本方法利用分立分析系統（Discrete Analysis System）進行自動化取樣、加藥等操作，並利用比色法測定水樣中氨氮濃度。每個樣品的呈色反應皆使用分立的反應槽（Reaction cell），將預設體積之樣品及試劑分注於反應槽中混合均勻後，以分光比色分析法測定。水樣中氨氮及銨離子與水楊酸鹽（Salicylate）及二氯異氰尿酸鈉（Sodium dichloroisocyanurate）於鹼性條件下，水解形成次氯酸鹽（Hypochlorite），在亞硝醯鐵氰化鈉（Sodium nitroprusside）催化下反應產生藍色化合物。經此呈色反應後，將反應槽依序列方式於 660 nm 波長處（註 1）量測此藍色物質之吸光值，以定量水樣中之氨氮濃度。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢（污）水中氨氮之分析。

## 三、干擾

- （一）樣品中若含有餘氯，會對樣品造成干擾（註 2）。
- （二）鈣、鎂類離子在高 pH 值狀態下會產生沉澱造成干擾，可利用檸檬酸鹽（Citrate）形成鈣、鎂離子錯合物，去除干擾。
- （三）濁度會形成干擾，可藉由蒸餾、過濾、沉澱、透析或離心去除。
- （四）如有硫化氫存在時，可用稀鹽酸酸化樣品使 pH 值至 3，然後再劇烈曝氣，直至硫化物臭味不被偵測到。
- （五）如樣品具有潛在顏色干擾，可執行樣品空白分析，扣除樣品背景基質干擾予以修正。樣品空白（Sample blank）係指樣品加完分析試劑後，添加呈色試劑前，先測定吸光值。最終溶液測得

的吸收光值應扣除樣品空白吸收光值，檢量線亦須以相同方式進行檢測。

#### 四、設備與材料

(一) 分立分析系統通常包含下列裝置 (示意圖如圖一)：

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，可於 340 至 880 nm 波長範圍下偵測，或具有波長 660 nm (註 1) 濾光片的偵測器。
6. 控制及數據處理單元。

(二) 蒸餾裝置：可使用「水中氨氮檢測方法—靛酚比色法」(NIEA W448) 之蒸餾設備或小型蒸餾設備，小型蒸餾設備包含蒸餾管、傾斜式 T 型連接管、小型冷凝管、冷凝接收管、50 mL 量筒或其他承接容器、加熱裝置 (配合蒸餾管並加熱至沸騰之裝置)，設備組裝示意圖如圖二。

(三) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。

(四) 移液管或自動移液管。

(五) 定量瓶。

(六) 電磁攪拌器：磁石需是熱絕緣且外裹鐵氟龍。

(七) pH 計或窄範圍 (Narrow-range) pH 試紙 (pH 變色間隔為 0.5 以內)。

#### 五、試劑

(一) 試劑水：不含氨氮之試劑水，比電阻值  $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。

(二) 0.4 % 硝酸溶液：取 4 mL 濃硝酸加入 800 mL 試劑水中，以試劑水稀釋至 1 L。

- (三) 分析試劑：溶解 32.5 g 水楊酸鈉及 32.5 g 檸檬酸鈉於 200 mL 試劑水中(確認 pH 值是否小於 8，若否，則可加 0.4% 硝酸溶液予以酸化)，再加入 0.243 g 亞硝鹽鐵氰化鈉，待溶解後，以試劑水定量至 250 mL，此溶液約可保存 1 週。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(註 3)。
- (四) 呈色試劑：溶解 8.0 g 氫氧化鈉於約 200 mL 試劑水中，冷卻後，加入 0.5 g 二氯異氰尿酸鈉 ( $\text{Cl}_2\text{Na}(\text{NCO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，俟溶解後以試劑水定量至 250 mL，約可保存 1 週(註 3)。
- (五) 氮氮儲備溶液：取 3.819 g 氯化銨 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，預先於 105°C 乾燥 2 小時)，或取 4.717 g 硫酸銨 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，預先於 105°C 乾燥 2 小時)，或取 8.075 g 二氫氰檸檬酸 ( $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ，預先於 105°C 乾燥 2 小時) 溶解於試劑水中，並稀釋至 1000 mL (此溶液 1.00 mL 含有 1.00 mg N 或 1.22 mg  $\text{NH}_3$ )，亦可使用經確認之市售氮氮儲備溶液。
- (六) 硫代硫酸鈉溶液：溶解 3.5 g 硫代硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 於約 500 mL 試劑水中，再稀釋至 1000 mL，須每週配製。

## 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 2 至 3 次。如果樣品中含有餘氯，則採樣時應立即添加適量的硫代硫酸鈉溶液處理 (註 2)。
- (二) 保存：樣品之運送及保存須在  $4 \pm 2^\circ\text{C}$  暗處冷藏，並於 24 小時內檢測。若樣品為含有機性及含氮性物質高的樣品或需保存較長時間之樣品，採樣後應加入適量 (勿過量) 的濃硫酸，調整 pH 值至小於 2，在此條件下樣品可保存 7 天。

## 七、步驟

- (一) 蒸餾：若樣品為廢污水或有干擾物之水樣，則應執行蒸餾步驟，但如果樣品為經常檢測之相同基質來源水樣，各檢驗室必須曾執行至少 1 至 2 批該類樣品之蒸餾與不蒸餾的同步驗證檢測，其結果必須在可接受之範圍 (相對差異比小於 15%，且未

蒸餾樣品檢測的添加回收率界於 85 至 115% 之內），並留有紀錄，以證明或支持爾後該來源樣品可不執行蒸餾前處理，否則皆應執行樣品之前處理蒸餾步驟。蒸餾步驟請參考「水中氨氮檢測方法—靛酚比色法（NIEA W448）」七、步驟之（一）蒸餾步驟，亦可以小型蒸餾設備進行此步驟，所需樣品及相關試劑為原來加藥量之 1/10。

（二）pH 值會影響呈色反應，若樣品未蒸餾且採樣時已加酸保存，可先取適量樣品，調整其 pH 值至約中性（注意勿過分稀釋水樣）；如經蒸餾後則於檢量線製備時調整標準溶液之 pH 值至與樣品相當。

（三）依下列建議設定加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數：

1. 反應溫度在 30 至 40°C 間。

2. 檢測樣品依下列體積比例及程序製備：先取 10 份體積之樣品溶液，加入 1 份體積之分析試劑，混合均勻，再取  $(1 \pm 0.2)$  份體積之呈色試劑，待混合均勻後，靜置 480 秒（註 4）。

3. 呈色反應後之樣品溶液於波長 660 nm（註 1）處量測吸光度。

（四）檢量線製備

1. 配製一空白及至少 5 個濃度之標準溶液，濃度範圍如 0 至 2.0 mg/L，或其他適當範圍，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，繪製一吸光度與氨氮濃度（mg/L）之檢量線圖。

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之標準品確認。

（五）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）、分析試劑、呈色試劑及樣品（或經前處理之樣品）等，依設定參數自動執行取樣、加藥及呈色反應，最後於波長 660 nm（註 1）處量測其吸光值，檢測定量。

## 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氮氮的濃度 (mg/L)，再依下式計算樣品中氮氮的濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中氮氮的濃度 (mg/L)。

A'：由檢量線求得樣品溶液中氮氮的濃度 (mg/L)。

F：稀釋倍數。

## 九、品質管制

- (一) 檢量線：線性相關係數應大於或等於 0.995，檢量線確認相對誤差值應在 ±15% 以內。
- (二) 檢量線查核：每批次分析結束時/或每隔 10 個樣品後，檢量線必須以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行檢量線查核，其相對誤差值應在 ±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，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (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，其差異百分比應在 15% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 85~115% 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 85~115% 範圍內。

## 十、精密度與準確度：

- (一) 單一檢驗室分析試劑水未經蒸餾，方法偵測極限為 0.005 mg/L。
- (二) 單一檢驗室試劑水添加分析與參考物質分析之精密度及準確度 (未經蒸餾) 如表一、二所示。

- (三) 單一檢驗室參考物質分析（以小型蒸餾設備進行蒸餾）之精密  
度及準確度如表三所示。
- (四) 單一檢驗室進行飲用水、河川水與高鹽度河川水等真實樣品檢  
測，每個樣品各執行 3 次分析，結果如表四，操作條件如表  
五。

## 十一、參考資料

- (一) International Standard, Water quality – Determination of selected  
parameters by discrete analysis systems – Part 1: Ammonium,  
nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with  
photometric detection. ISO 15923-1, 2013.
- (二) USEPA, Determination of ammonia nitrogen by semi-automated  
colorimetry, Method 350.1, 1993.
- (三) 行政院環境保護署，水中氨氮檢測方法－靛酚比色法 NIEA  
W448.51B，中華民國 94 年。
- (四) 行政院環境保護署，凱氏氮之消化與流動注入分析法－類靛酚  
法 NIEA W438.50C，中華民國 89 年。

註 1：檢測波長依個別儀器之操作手冊或該儀器廠商建議為之。

註 2：在 500 mL 水樣中，使用 1 mL 硫代硫酸鈉溶液，可去除 1 mg/L 餘  
氯。

註 3：如購置儀器廠商提供之分析及呈色試劑，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 4：呈色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 5：廢液分類處理原則－本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

表一、氮氮試劑水添加分析之精密度及準確度（未經蒸餾）

配製值 (mg/L)	準確度(回收率) (%)	精密度(RSD) (%)	執行 次數
0.05	102.0 ± 3.1	1.5	10
0.02	110.1 ± 4.9	2.2	10

表二、氮氮參考物質分析之精密度及準確度（未經蒸餾）

參考物質編號	確認值 (mg/L)	準確度(回收率) (%)	精密度(RSD) (%)	執行 次數
ERA-216-505	15.1	102.8 ± 5.0	2.5	5
ERA-Q033-505	13.5	104.5 ± 2.6	1.2	5

表三、氮氮參考物質分析（以小型蒸餾設備進行蒸餾）之精密度及準確度

參考物質編號	確認值 (mg/L)	準確度(回收率) (%)	精密度(RSD) (%)	執行 次數
ERA-216-505	15.1	96.7 ± 3.2	1.5	8
ERA-Q033-505	13.5	100.9 ± 8.8	4.8	8

表四、氮氮真實樣品檢測結果

基質	樣品名稱	平均檢測值，3重 複分析 (mg/L)	樣品檢測 RSD(%)	添加量 (mg/L)	添加樣品分 析平均回收 率(%)	樣品添加 RSD(%)
飲用水	飲水機	0.006	—	0.1	100.3	0.4
	自來水	N.D	—	0.1	95.3	0.7
	家用飲用水	0.009	—	0.1	102.0	2.0
河川水及放 流水	河川水	0.016	—	1	99.8	0.8
	放流水 A	0.007	—	1	99.6	0.7
	放流水 B	3.13	0.4	1	90.4	1.2
	放流水 C	4.33	0.1	1	93.1	0.6
高鹽度水樣	高鹽度河川水*	0.068	4.5	1	112.4	0.6
	高鹽度放流水*	0.015	—	0.1	112.9	0.9

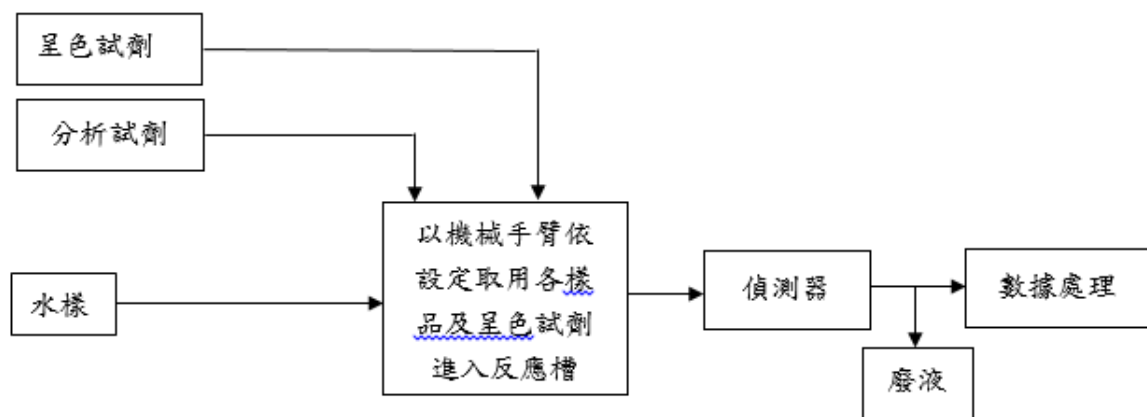
註：此實驗未經蒸餾直接呈色所得結果。

\*：高鹽度河川水及高鹽度放流水係於河川水和放流水中加入氯化鈉使溶液中含3% 氯化鈉。

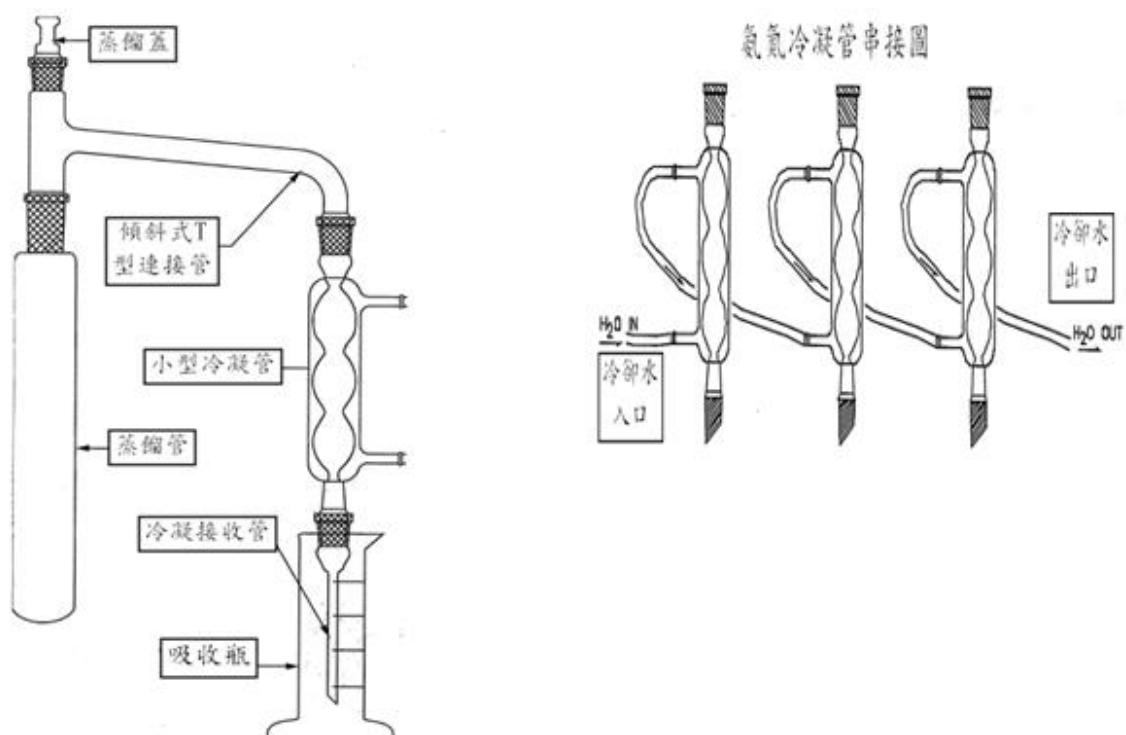
表五、單一檢驗室之分立分析儀設定條件

樣品及試劑 設定參數	樣品	分析試劑	呈色試劑
取用體積(μL)	400	40	48
靜置時間(sec)	—	72	486





圖一 分立分析系統示意圖



圖二 小型蒸餾設備組裝示意圖