

# 水中氨氮檢測方法—氨選擇性電極法

中華民國 93 年 12 月 27 日環署檢字第 0930095814 號公告

自中華民國 94 年 4 月 15 日起實施

NIEA W446.52C

## 一、方法概要

先調整水樣使 pH 值大於 11，此時溶解於水樣中之氨 ( $\text{NH}_3$  (aq)) 包括溶解性氨 ( $\text{NH}_3$  (aq)) 與銨離子 ( $\text{NH}_4^+$ ) 全部變成溶解性氨 ( $\text{NH}_3$  (aq))，透過氨選擇性電極的膜，藉此改變其 pH 值，再利用氨選擇電極及參考電極來測定其電位值，以決定氨氮濃度。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水水源、放流水及河川水中氨氮之檢驗，濃度範圍為 1.0 至 1400 mg  $\text{NH}_3\text{—N/L}$ 。

## 三、干擾

- (一) 有胺類存在時會形成正干擾，尤其在酸性下干擾程度會更大。
- (二) 汞離子及銀離子會與氨氮生成錯合物，形成干擾，可加入 NaOH / EDTA 混合溶液去除其干擾。
- (三) 高濃度之溶解離子會影響測值，但顏色 (色度) 及濁度不會造成干擾。

## 四、設備及材料

- (一) 蒸餾裝置：準備 1000 至 2000 mL 平底或圓底玻璃燒瓶，連接至一直立式冷凝裝置，接口處以磨砂口銜接，其出口尖端須浸於酸吸收溶液之液面下。
- (二) 加熱裝置：加熱包或加熱板等尺寸適宜之加熱裝置。
- (三) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (四) 電位測定器：可使用 pH 計，惟需附有電位量測裝置 (在 -700 mV 至 700 mV 量測範圍，其解析度不得差於 0.1 mV)，或其他可量測離子電位裝置。
- (五) 電磁攪拌器：磁石需是熱絕緣且外裹鐵氟龍。
- (六) 氨選擇性電極：Beckman Model 511142 或其它同等級產品。
- (七) pH 計。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：以不含氨氮之二次蒸餾水或去離子蒸餾水，做為

所有試劑配製、清洗和樣品稀釋用途，由下二法製備之。

- 1、離子交換法：將蒸餾水經由離子交換管柱，可得不含氨氮之試劑水。離子交換管柱係以強酸型陽離子交換樹脂混合強鹼型陰離子交換樹脂組成；為避免干擾氨氮檢測，必須選擇能去除有機物之樹脂；另有些陰離子交換樹脂傾向於釋放出氨氮，如果發生此狀況時，須以強酸型陽離子樹脂來製備試劑水。離子交換樹脂管柱的再生須依製造商的指引操作，並需時常藉由空白分析來查核試劑水是否含有氨氮。
  - 2、蒸餾法：添加 0.1 mL 濃硫酸於 1 L 蒸餾水後再蒸餾，可得不含氨氮試劑水；或另將蒸餾水以充分的溴或氯處理，使產生 2 至 5 mg/L 的游離餘溴或氯，然後靜置至少 1 小時再蒸餾，並丟棄前 100 mL 蒸餾液。需時常藉由空白分析來查核試劑水是否含有氨氮。
- (二) 硼酸鹽緩衝溶液：加 88 mL 0.1 N 氫氧化鈉溶液於 500 mL 0.025 M 四硼酸鈉溶液( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  5.0 g/L 或  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  9.5 g/L)以試劑水稀釋至 1L。
  - (三) NaOH / EDTA 溶液，10 N：將 400 克 NaOH 溶解於 800 mL 試劑水中，再加 45.2 g  $\text{Na}_4\text{EDTA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  並攪拌待溶解，冷卻後稀釋至 1000 mL。
  - (四) 去氯試劑：溶解 3.5 g 硫代硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )於試劑水中，再稀釋至 1000 mL。須每週配製新鮮液。在 500 mL 水樣中，使用 1 mL 去氯試劑，可去除 1 mg /L 的餘氯。
  - (五) 氫氧化鈉溶液，6 N：將 240 g NaOH 溶解於試劑水中，並攪拌待溶解後，稀釋至 1000 mL。
  - (六) 氫氧化鈉溶液，10 N：將 40 g NaOH 溶解於 80 mL 試劑水中，並攪拌待溶解後，稀釋至 100 mL。
  - (七) 中和試劑：氫氧化鈉(1 N)，硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 N)。
  - (八) 硫酸吸收液，0.04 N：取 1.0 mL 濃  $\text{H}_2\text{SO}_4$  並以試劑水定量至 1000 mL。
  - (九) 氨氮儲備溶液：將 3.819 g 試藥級之無水氯化銨  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (先於 100°C 乾燥)溶解於試劑水中，並稀釋至 1000 mL (1.00 mL = 1.00 mg N = 1.22 mg  $\text{NH}_3$ )。
  - (十) 氨氮標準溶液：參考七、步驟(二)。
  - (十一) 沸石：以分子篩沸石效果較佳，需於使用前，連同清洗蒸餾裝置一同清洗。

## 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。如果樣品中含有餘氯，則採樣時應立即添加去氯試劑處理。
- (二) 保存：樣品之運送及保存須在 4 °C 以下暗處冷藏，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，採樣後應加入濃硫酸調整 pH 值至 2 或以下。

## 七、步驟

- (一) 蒸餾：樣品之蒸餾並非必要，若需較高準確度或避免干擾時則應執行蒸餾步驟。
  - 1、取 500 mL 試劑水於燒杯中，加入 20 mL 硼酸鹽緩衝溶液，以 6 N 氫氧化鈉溶液調整 pH 至 9.5 後，移入蒸餾燒瓶中，加數粒沸石，加熱蒸餾直至蒸出液無氨氮為止。將蒸餾裝置的連接裝配移開，保留沸石於蒸餾瓶中，倒出殘留溶液，捨棄之。直至樣品開始蒸餾前，須避免污染。
  - 2、樣品的準備：於經上述處理之蒸餾瓶中，加入 500 mL 去氯樣品或適當量樣品以試劑水稀釋至 500 mL，當氨氮含量低於 100  $\mu\text{g/L}$  時，樣品體積宜使用 1000 mL；再添加去氯試劑以移除餘氯量。如果需要，以稀釋的酸或鹼溶液調整 pH 值至 7 左右。再添加 25 mL 硼酸鹽緩衝溶液，然後以 6 N 氫氧化鈉溶液調整 pH 值至 9.5。
  - 3、蒸餾：以每分鐘 6 至 10 mL 速率蒸餾，收集氨蒸餾液至 500 mL 量瓶或其他適用的蒸餾接收容器，並於上述量瓶內須置放 50 mL 0.04 N 的硫酸吸收液；保持蒸出液滴出口在酸吸收溶液之液面下 2 公分；收集蒸餾液至少 200 mL 於氨蒸餾液的接收容器內，再將蒸餾裝置的輸送管末端離開吸收溶液面，不與其再接觸，然後繼續蒸餾數分鐘，以洗滌冷凝器及輸送管線至蒸餾液約 300 mL，再以試劑水稀釋定量至 500 mL。
- (二) 標準溶液配製  
取氨氮儲備溶液，以試劑水配製成濃度分別為 0.1、1、10、100、1000 mg/L 的氨氮標準溶液或配製成其它適當濃度範圍之系列檢量線氨氮標準溶液各 100.0 mL。
- (三) 電位測定器之校正

- 1、取 100.0 mL 上述各標準液，放置於 150 mL 燒杯中，將電極置入最低濃度標準溶液中，並以電磁攪拌器攪拌(註一)，再加入足夠量（通常加入 1 mL 已足夠）的 10 N NaOH 溶液(註二)，若必要時加入大於 1 mL 的體積，則需記錄實際加入的量以利結果計算，務使 pH 大於 11。保持電極於溶液中，直至得到穩定之毫伏特讀值，重複上述步驟，由低濃度標準液至高濃度的順序測定，惟當待測物濃度低於 1 mg/L 時，則至少需停留 2～3 分鐘，直到讀數穩定時，再讀取電位（mV）。
- 2、每次測定後均需以蒸餾水淋洗電極並輕拭使乾。
- 3、特殊離子電位測定器之校正：  
若使用特殊離子電位測定器，參閱各製造廠商之操作手冊、指引及同上的程序校正之。

註 在檢量線及樣品檢測過程，須限制攪拌速度，以減少氨由溶液中逸出，應維持相同攪拌速度及大約 25°C 水溫狀況。

註 在置入電極之前，不要加入 NaOH 溶液，因為氨在鹼性溶液中會逸出，如果水樣中含有汞、銀等離子，則改加入 10 N NaOH/EDTA 溶液約 1 mL。

#### (四) 檢量線製備

將七、步驟（三）所測得之各氨氮濃度的電位值結果，使用半對數格紙繪製成檢量線。氨氮濃度以（mg NH<sub>3</sub>-N /L）為單位，放置在對數軸上，而電位值(mV)置於線性軸上。如果電位測定器運作功能正常，則當氨氮濃度每改變 10 倍時，電位應改變約 59 mV。

#### (五) 樣品的測量

取七、步驟(一)水樣經前處理蒸餾並已定量的餾出液或不須蒸餾的原水樣 100.0 mL（若樣品中氨氮濃度超過檢量線，則須先適當稀釋），放置於 150 mL 燒杯中，再同七、步驟（三）檢測，並記下 NaOH 溶液（10 N）之加入量，則可由檢量線求得氨氮濃度。

### 八、結果處理

$$\text{氨氮濃度 (mg NH}_3\text{—N/L)} = A \times B \times \boxed{\text{圖示符號}}$$

A：稀釋倍數

B：檢量線求得之氨氮濃度 (mg NH<sub>3</sub>—N/L)

C：NaOH 溶液 (10 N)加入檢量線標準溶液之體積 (mL)

D：NaOH 溶液 (10 N)加入樣品之體積 (mL)

## 九、品質管制

- (一) 檢量線：製備檢量線時至少應包括五種不同濃度(不包括空白零點)的標準溶液。
- (二) 空白分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (三) 查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析，並求其回收率。
- (四) 重覆分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個重覆分析。
- (五) 添加標準品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個添加已知量標準溶液之樣品，以檢核回收率。

## 十、精密度與準確度

以氨選擇性電極檢測蒸餾水和放流水樣品，在十二個實驗室間的研究結果，列於下表。

		Mean	Precision	
Level mg/L	Matrix	Recovery %	Overall	Single
			% RSD	Operator % RSD
0.04	Distilled water	200	125	25
	Effluent water	100	75	0
0.10	Distilled water	180	50	10
	Effluent water	470	610	10
0.8	Distilled water	105	14	5
	Effluent water	105	38	7.5
20	Distilled water	95	10	5
	Effluent water	95	15	10
100	Distilled water	98	5	2
	Effluent water	97	—	—
750	Distilled water	97	10.4	1.6
	Effluent water	99	14.1	1.3

Source：American Society for Testing and Materials . Method 1426 - 79.

American Soc . Testing & Materials,Philadelphia , Pa .

## 十一、參考資料

APHA , Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater , 20th Edition , Method 4500-NH3 , page 4-106 ~ 4-107. APHA, Washington,D.C.,USA, 1998.

註三：廢液分類處理原則一本檢驗廢液依一般無機廢液處理。