

水中氨氮之流動分析法－靛酚法

中華民國101年10月24日環署檢字第1010096377號公告

自中華民國 101 年 11 月 30 日生效

NIEA W437.52C

一、方法概要

將含有氨氮或銨離子之水樣注入自動連續式流動分析系統，於載流液（Carrier）中依序混入緩衝溶液、鹼性酚鈉、次氯酸鈉等溶液，進行本貝洛氏（Berthelot）反應產生深藍色高吸光度之靛酚染料（Indophenol dye）。此溶液之顏色於混入亞硝醯鐵氰化鈉（Nitroprusside）後會更加強烈，此深藍色物質於波長 630 nm 處（註 1）量測其波峰吸光值並定量水樣中之氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）濃度。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質、飲用水水源水質、地面水體、地下水、放流水、廢（污）水及海域水質中氨氮之檢測。

三、干擾

- （一）水樣中較大及纖維性之粒子會造成干擾，可藉由蒸餾或過濾去除之。
- （二）若其他胺類濃度超過氨氮濃度之 10 倍以上或厭氧水體中之硫化氫濃度超過氨氮濃度皆會產生干擾。
- （三）當鈣、鎂、亞鐵、三價鉻及亞錳離子之含量達到毫克數量時，會因沉澱而產生正干擾。銅離子具有遮光效應易造成負干擾。加入乙二胺四乙酸（Ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA）可以防止這些干擾。亞硝酸鹽氮和亞硫酸鹽含量超過氨氮濃度之 100 倍時亦會造成干擾。
- （四）樣品中若含有餘氯，會對樣品造成干擾。

四、設備

- （一）流動分析系統之設備（註 2）：包含下列各項裝置，組裝架構如圖一或圖二。圖中所示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，如鐵氟龍（TFE）或同級品。

1. 可使用流動注入式（Flow Injection Analysis, FIA, 如圖一）或

氣泡分隔式 (Segmented Flow Analysis, SFA, 如圖二) 之流動分析進樣方式。

2. 多管式蠕動泵。
3. 管式加熱套與流穿式樣品槽 (Flow cell)。
4. 具波長 630 nm 吸收度之偵測器，光學狹縫寬 ≤ 10 nm。
5. 注入閥之控制以及數據擷取系統。

(二) 天平：可精稱至 0.1 mg。

(三) pH 計。

五、試劑

- (一) 試劑水：比電阻值 ≥ 16 M Ω -cm，作為載流液 (註 3) 並以其配製所有溶液。
- (二) EDTA 溶液 (註 3, 註 4)：適當容器中置入 50.0 g EDTA 二鈉鹽 (disodium ethylenediamine tetraacetate)、5.5 g 氫氧化鈉 (NaOH) 及 968 mL 試劑水，以磁子攪拌直到溶解。
- (三) 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。
- (四) 酚鹽溶液 (Phenolate)：適當容器中置入 888 mL 試劑水後，添加 90 mL 88% 之液化酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 或置入 83 g 之結晶酚。攪拌時慢慢加入 32 g 氫氧化鈉，冷卻後混合均勻 (註 5)。
- (五) 次氯酸鈉 (Hypochloride)：適當容器中置入 210 mL 約 5% 次氯酸鈉 (NaOCl) 與 250 mL 試劑水，攪拌混合均勻，使用前配製。
- (六) 亞硝醯鐵氰化鈉 (Nitroprusside)：適當容器中置入 3.50 g 亞硝醯鐵氰化鈉 (Sodium nitroferricyanide, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 及 1000 mL 試劑水，溶解後混合均勻，貯存於棕色瓶，最長一個月。
- (七) 氮氮儲備溶液，1000 mg NH_3 -N/L：適當容器中置入 3.819 g 經 110 $^\circ\text{C}$ 乾燥二小時之氯化銨 (NH_4Cl)，加入約 800 mL 試劑水，溶解混合均勻後以試劑水定量至 1000 mL。
- (八) 氮氮標準溶液：使用上述之氮氮儲備溶液，再稀釋到所需之工作範圍濃度。

六、採樣與保存

- (一) 採樣：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，採樣時應立即添加適量的去氯試劑處理（註6）。
- (二) 保存：樣品之運送及保存須於暗處， $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏，並於 24 小時內檢測。若樣品為含有機性及含氮性高之物質或需保存較長時間，採樣後應加入適量（勿過量）的濃硫酸，pH 值調至小於 2，在此條件下樣品可保存七天。

七、步驟

- (一) 蒸餾：樣品之蒸餾並非必要，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一至二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前處理蒸餾，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。
- (二) pH 值會影響呈色反應，故上機前檢量線標準溶液與樣品之 pH 值需相當，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），或於檢量線製備時調整標準溶液之 pH 值至與樣品相當。
- (三) 建立如同圖一或圖二之設備組裝架構或同等裝備。
- (四) 首先將樣品（或標準品）注入一定體積於分析系統中，依設計目的混合、緩衝、反應、加熱、呈色，最後流經流穿式樣品槽並於 630 nm 波長檢測定量。
- (五) 檢量線製備：配製一空白及至少五個濃度之標準溶液，依七、(三) 至（四）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。

八、結果處理

略

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，檢量線製備完成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，其相對誤差值應在±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。
- (四) 重複分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- (五) 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。
- (六) 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。

十、精密度與準確度

單一實驗室分析特定基質樣品之精密度、準確度及方法偵測極限如表一及註 7 所示。

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, 22th ed., Method 4500-NH₃ G and H., pp.4-116~4-119, APHA, Washington, DC., USA, 2012.
- (二) U.S.EPA, 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.
- (三) 行政院環境保護署，水質檢測方法總則 (NIEA W102.51C)，中華民國 94 年。
- (四) 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。

- 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：本方法之「流動分析系統之設備」僅為示意圖，其組裝或架構只要能符合本方法原理之連續式流動分析系統，進行儀器設定校正或操作，並以品管樣品及真實樣品進行操作條件之準確度與精密度驗證後，始得進行樣品之檢測。有關驗證文件需留存備查。
- 註 3：用氮氣吹除載流液與 EDTA 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。
- 註 4：對於高鹽度水樣若 EDTA 無法防止陽離子沉澱，應改用酒石酸鉀鈉溶液，製備方法如下：
- 酒石酸鉀鈉溶液：溶解 100 g 酒石酸鉀鈉(Sodium potassium tartrate, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 於 900 mL 試劑水，加入 2 g 氫氧化鈉(NaOH)及數粒沸石，緩和沸騰 45 分鐘。上蓋待其冷卻後，以試劑水稀釋至一升。用硫酸將此溶液之 pH 值調整至 5.2 ± 0.05 ，靜置隔夜後過濾，加入 0.5 mL 聚氧乙烯十二烷基醚 (polyoxyethylene 23 lauryl ether, Brij-35)，儲存於上緊瓶蓋之瓶中。
- 註 5：酚（石碳酸）接觸皮膚時會引起嚴重之化學灼傷，且會快速滲入體內，故操作時須戴手套、護眼裝置並在排煙櫃下可減少曝露於此劇毒揮發性物質之危險。且此溶液具有強烈異味，不可吹除氣泡。
- 註 6：在 500 mL 水樣中，使用 1 mL 去氯試劑，可去除 1 mg/L 餘氯。
- 註 7：方法偵測極限(MDL)會因樣品基質、所使用之儀器設備及操作條件而異，FIA 系統中如使用 650 μL 樣品環(Sample loop)並以 U.S. EPA 公告之"方法偵測極限之定義與測定步驟"重複分析 0.020 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 標準品 21 次，得到其平均值為 0.0204 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ ，標準偏差為 0.0007 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ ，MDL 為 0.002 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 。
- 註 8：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般有機廢液處理。

表一 單一實驗室以 FIA 分析特定水樣基質之研究結果

樣品種類	樣品/空白	已知添加濃度 mg NH ₃ -N/L	回收率 %	相對標準偏差 RSD%
廢水處理廠 進水口水樣	參考樣品 ^a	—	104	—
	空白 ^b	0.4 0.8	100 102	— —
	取樣點 A ^{cd}	0.0 0.4 0.8	— 108 105	0.5 — —
	取樣點 B ^{cd}	0.0 0.4 0.8	— 105 105	0.5 — —
	取樣點 C ^{cd}	0.0 0.4 0.8	— 109 107	1.1 — —
廢水處理廠 出水口水樣	參考樣品 ^a	—	106	—
	空白 ^b	0.4 0.8	105 105	— —
	取樣點 A ^{ce}	0.0 0.4 0.8	— 90 88	— — —
	取樣點 B ^{ce}	0.0 0.4 0.8	— 93 94	<0.1 — —
	取樣點 C ^{ce}	0.0 0.4 0.8	— 89 91	<0.1 — —
垃圾掩埋場 滲漏水	參考樣品 ^a	—	106	—
	空白 ^b	0.4 0.8	105 106	— —
	取樣點 A ^{cf}	0.0 0.4 0.8	— 125 114	1.9 — —
	取樣點 B ^{cf}	0.0 0.4 0.8	— 96 106	0.4 — —
	取樣點 C ^{cf}	0.0 0.4 0.8	— 102 107	0.2 — —

a. 美國環保署品管樣品，1.98 mg NH₃-N/L。

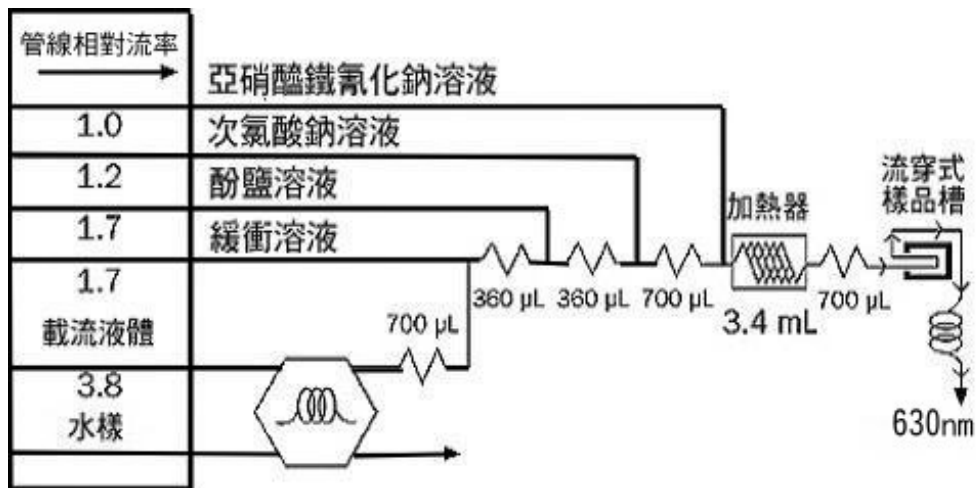
b. 重複樣品

c. 樣品未添加已知濃度者測定四次，添加已知濃度者測定二次。

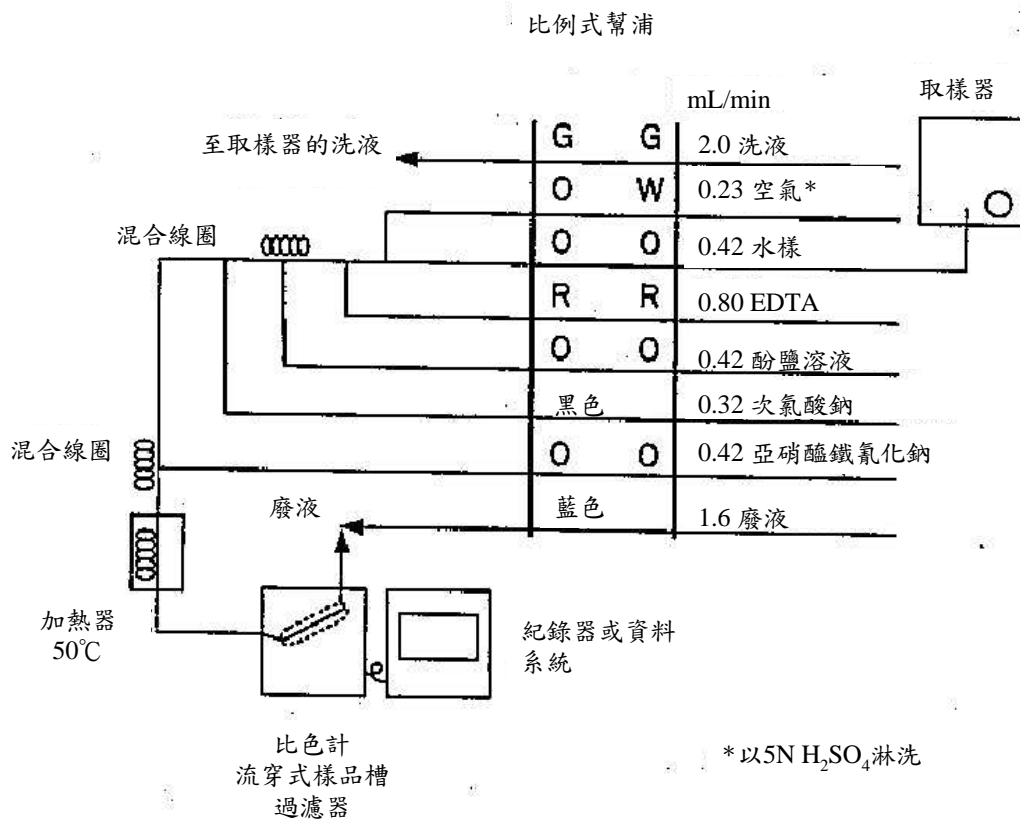
d. A 與 C 取樣點樣品稀釋成 1/20，取樣點 B 樣品稀釋 1/100，重複樣品間之相對差異值為 0.2%。

e. 樣品未作稀釋，重複樣品間之相對差異值<1%。

f. A 與 C 取樣點樣品稀釋成 1/50，取樣點 B 樣品稀釋成 1/150，重複樣品間之相對差異值為 0.3%。



圖一 氨氮之 FIA 設備組裝架構



圖二 氨氮之 SFA 設備組裝架構