

水中亞硝酸鹽氮檢測方法—比色法

中華民國104年7月29日環署檢字第1040061044號公告

自中華民國104年11月15日生效

NIEA W418.53C

一、方法概要

水樣中之亞硝酸鹽氮 (NO_2^- -N)，經磺胺 (Sulfanilamide) 偶氮化後，再與 N-1 - 萘基 乙 烯 二 胺 二 鹽 酸 鹽 (N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride, NED) 偶合形成水溶性紫紅色偶氮化合物，在波長543 nm 處量測其波峰吸收值，可定量水樣中亞硝酸鹽氮之濃度。

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)水中亞硝酸鹽氮之檢驗。使用分光光度計時檢測範圍為 0.01 ~ 1.0 mg/L；若使用5公分樣品槽或綠色濾光鏡時範圍為 0.005 ~ 0.05 mg/L之亞硝酸鹽氮。

三、干擾

- (一) 由於化學性質不相容，亞硝酸根、自由氯 (Free chlorine) 及三氯化氮 (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。
- (二) 水中若含有高濃度之 Sb^{3+} 、 Au^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 PtCl_6^{2-} 及 VO_3^{2-} 在測試條件下會產生沈澱，而造成干擾。
- (三) 銅離子會催化偶氮鹽之分解，而降低測定值。
- (四) 有色離子會改變呈色系統，而造成干擾。
- (五) 對於含較大及纖維性粒子之混濁樣品，須經0.45 μm 孔徑的濾膜或玻璃棉過濾。

四、設備與材料

- (一) 比色計，可選用下任一種比色計

1. 分光光度計：可使用波長543 nm \pm 1 nm，樣品槽1 cm或以上。

2. 濾光鏡片光度計：光徑至少在 1 cm 或以上，配有在波長 540 nm 附近有最大穿透度之綠色濾光鏡。

(二) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。

(三) 過濾裝置：孔徑 0.45 μm 之濾膜過濾裝置。

五、試劑

(一) 試劑水（不含亞硝酸鹽之水）：比電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之純水。如果無法確定所使用之試劑水不含有亞硝酸鹽時，應按照下述任一方式製備。

1. 於 1 L 試劑水中加入一小粒高錳酸鉀結晶，再加入一小粒氫氧化鋇或氫氧化鈣結晶。於硼矽材質之玻璃設備中再蒸餾之，捨棄最初 50 mL 餾出液，再收集不含有高錳酸鹽之餾出液。（當餾出液含有高錳酸鹽時，加入 DPD 試劑後，將會產生紅色）。N,N-二乙基對苯二胺（N,N-Diethyl-p-phenylenediamine，簡稱DPD）試劑之製備：溶解 1.0 g DPD 草酸鹽或 1.5 g 含五個結晶水 DPD 硫酸鹽或 1.1 g 無水之 DPD 硫酸鹽於含有 8 mL 1+3 硫酸及 200 mg 乙二胺四乙酸二鈉鹽（Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, EDTA-2Na）之試劑水中，定容至 1 L。貯存於含有玻璃瓶蓋之棕色瓶中，並置於暗處，當試劑褪色時即應捨棄。（草酸鹽具毒性，應小心避免吸入）

2. 加入 1 mL 濃硫酸及 0.2 mL 硫酸亞錳溶液（36.4 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / 100 \text{ mL}$ 試劑水）於 1 L 試劑水中，再加入 1 至 3 mL 高錳酸鉀溶液（400 mg KMnO_4 / L 試劑水）使其呈粉紅色，同五、試劑（一）1.之蒸餾步驟再蒸餾之。

(二) 呈色試劑：於 800 mL 試劑水中加入 100 mL 85 % 磷酸及 10 g 磺胺，待其完全溶解後，加入 1 g N-1-萘基乙烯二胺二鹽酸鹽，混合溶解後，以試劑水稀釋至 1 L。若將溶液裝入棕色玻璃瓶內且貯存於冰箱中，約可保存一個月。

(三) 草酸鈉（Sodium oxalate）溶液，0.025M (0.05N)：取適量一級標準品（primary standard）之草酸鈉於 105°C 烘乾至恒重，移入乾燥器放冷後，精秤 3.350 g 草酸鈉，將它溶於適量之試劑水

中，稀釋至 1 L。

- (四) 菲羅啉 (Ferrouin) 指示劑：溶解 1.485 g 1,10-二氮雜菲 (1,10-phenanthroline monohydrate) 及 0.695 g 硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 於試劑水中，稀釋至 100 mL。
- (五) 重鉻酸鉀標準溶液，0.00833 M：溶解 2.452 g 經 105°C 乾燥 2 小時之一級標準品重鉻酸鉀於試劑水中，稀釋至 1 L。
- (六) 硫酸亞鐵銨溶液，0.05 M (0.05 N)：將 20 mL 濃硫酸緩慢加入適量試劑水中，再將 19.607 g 硫酸亞鐵銨 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 加入此溶液，待溶解後，定量至 1,000 mL，使用前標定之。

標定方法：

稀釋 10.0 mL 0.00833 M 重鉻酸鉀標準溶液至 100 mL，加入 30 mL 濃硫酸，冷卻至室溫，加入 2 至 3 滴菲羅啉指示劑，再以 0.05 M 硫酸亞鐵銨滴定溶液滴定之，當溶液由藍綠色變為紅棕色時即為終點。

$$A = \frac{10.0 \times 0.00833 \times 6}{B}$$

A：硫酸亞鐵銨滴定溶液莫耳濃度 (M)

B：硫酸亞鐵銨滴定溶液消耗體積 (mL)

- (七) 高錳酸鉀標準溶液，0.01 M：按照下述之任一方式配製，至少每 2 週標定一次。
1. 溶解 1.6 g 高錳酸鉀於 1 L 試劑水中，貯存於附有玻璃瓶蓋之棕色玻璃瓶中，至少靜置 1 週後，小心倒出或以吸量管吸取上層澄清液，勿使沈澱物質受到攪動。
 2. 溶解 1.6 g 高錳酸鉀於 1 L 試劑水中，和緩煮沸 1 至 2 小時，置於冷暗處，隔夜後以玻璃濾器過濾之（過濾前後不可水洗），濾液貯存於附有玻璃瓶蓋之棕色玻璃中。

標定方法：

取 20.0 mL 0.025M 草酸鈉溶液，稀釋至 100 mL，加入 10.0 mL 1+1 硫酸，快速加熱至 90 至 95°C，攪拌並以欲標定之高錳酸鉀標準溶液快速滴定之，至淡粉紅色之滴定終點至少維持一分鐘以上。另以試劑水進行空白實驗。

$$A = \frac{20 \times 0.025 \times 2}{(B - C) \times 5}$$

A：高錳酸鉀滴定溶液莫耳濃度 (M)

B：標定時高錳酸鉀滴定溶液所需體積 (mL)

C：空白實驗高錳酸鉀滴定溶液所需體積 (mL)

- (八) 亞硝酸鹽氮儲備溶液：溶解 1.232 g 亞硝酸鈉於適量不含亞硝酸鹽之試劑水中，並加入 1 mL 氯仿溶解混合均勻後，定量至 1L；即得 1.00 mL = 250 µg 之亞硝酸鹽氮。因為亞硝酸根在濕氣存在下容易被氧化，一般而言，試藥級亞硝酸鈉之純度低於 99% 故需標定；亦可購買經濃度確認，並附保存期限說明之市售標準儲備溶液。

標定方法：

以吸量管依序吸取 50.0 mL 0.01M 高錳酸鉀溶液、5 mL 濃硫酸和 50.0 mL 亞硝酸鹽氮儲備溶液，置於附有玻璃瓶蓋之三角錐瓶或玻璃瓶中。在加入亞硝酸鹽氮儲備溶液時，吸管尖端須浸入高錳酸鉀溶液液面之下。輕輕搖動玻璃瓶，然後在加熱板上加熱至 70 至 80°C，每次加入 10 mL 0.05 N 草酸鈉溶液，直到高錳酸鉀之紫紅色褪色為止。再以 0.01M 高錳酸鉀溶液滴定過量之草酸鈉至淡粉紅色之滴定終點。以試劑水重複上述步驟進行空白實驗，並於最後計算亞硝酸鹽氮濃度時作必要之修正。

若以 0.05 M 硫酸亞鐵銨溶液取代草酸鈉溶液時，則可省略上述加熱步驟，但在最後高錳酸鉀滴定前，高錳酸鉀與亞鐵離子之反應時間需延長至 5 分鐘。

亞硝酸鹽氮儲備溶液濃度之計算公式如下：

$$A = \frac{[(B \times C) - (D \times E)] \times 7}{F}$$

A：亞硝酸鹽氮儲備溶液之濃度 (mg/mL)

B：高錳酸鉀標準溶液所使用之總體積 (mL)

C：高錳酸鉀標準溶液之當量濃度 (N) = 莫耳濃度 (M) × 5

D：草酸鈉或硫酸亞鐵銨標準溶液加入之總體積 (mL)

E：草酸鈉標準溶液之當量濃度 (N) = 莫耳濃度 (M) × 2
或硫酸亞鐵銨標準溶液之當量濃度 (N) = 莫耳濃度 (M) × 1

F：滴定時亞硝酸鹽儲備溶液取用之體積 (mL)

(九) 亞硝酸鹽氮中間溶液：精取亞硝酸鹽氮儲備溶液 12.5 / A mL (約 50 mL)，再以試劑水定量至 250 mL；即得 1.00 mL = 50.0 μg 之亞硝酸鹽氮。每日使用前配製。

(十) 亞硝酸鹽氮標準溶液：精取亞硝酸鹽氮中間溶液 10.00 mL，稀釋至 1,000 mL；即得 1.00 mL = 0.500 μg 之亞硝酸鹽氮。每日使用前配製。

(十一) 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。

六、採樣及保存

(一) 採集至少 100 mL 之水樣於乾淨之玻璃或塑膠瓶中，取樣前採樣瓶先以採集水樣預洗 2 至 3 次。

(二) 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。

(三) 樣品之運送及保存須在 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 及暗處下進行。若水樣中含有餘氯，可於採集現場加入硫代硫酸鈉溶液以去除干擾 (註 1)。

七、步驟

(一) 操作步驟

- 1.如果水樣中含有懸浮固體，以孔徑 0.45 μm 之濾膜過濾之。
- 2.取 50.0 mL 或適量體積之水樣，視需要以 1 N 鹽酸或氫氧化銨調整水樣之 pH 值在 5 和 9 之間，稀釋至 50.0 mL，加入 2 mL 呈色試劑，充分混合之。
- 3.水樣在加入呈色試劑後 10 分鐘至 2 小時之間，使用適當光徑長度之樣品槽，以光度計在波長 543 nm 處測其吸光度。

(二) 檢量線製備

視實際需要配製 5 種以上不同濃度之亞硝酸鹽氮標準溶液，取 50.0 mL 依 (一) 操作步驟 2 至 3 操作，繪製吸光度與亞硝酸鹽氮濃度 (mg/L) 之檢量線。

八、結果處理

依下式計算樣品中亞硝酸鹽氮 (mg/L) 之濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中亞硝酸鹽氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$) 的濃度 (mg/L)。

A'：由檢量線求得樣品溶液中亞硝酸鹽氮的濃度 (mg/L)。

F：稀釋倍數。

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品應重新製作檢量線，其線性相關係數 (r 值) 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 $\pm 15\%$ 以內。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 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。
- (四) 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，其相對差異百分比應在20%以內。

(五) 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。

(六) 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，其回收率應在75 ~ 125%範圍內。

十、精密度與準確度

某一檢驗室以含 0.04、0.24、0.55 和 1.04 mg/L 亞硝酸鹽氮和硝酸鹽氮之廢水樣品進行檢驗，其標準偏差分別為 ± 0.005 、 ± 0.004 、 ± 0.005 和 ± 0.01 mg/L。某一檢驗室以 0.24、0.55 和 1.05 mg/L 亞硝酸鹽氮和硝酸鹽氮之廢水樣品進行檢驗，其回收率分別 100%、102% 和 100%。

十一、參考資料

(一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 22nd Ed., Methods 4500-NO₂⁻ B, PP.4-120~4-121, APHA, Washington, DC, USA, 2012.

(二) U.S. EPA. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Method 354.1, Environmental Monitoring and Support laboratory, Cincinnati Ohio, 1983.

註1：在 500 mL 水樣中，添加 1 mL 硫代硫酸鈉溶液，可去除 1 mg/L 餘氯。

註2：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註3：本文引用之公告方法之內容及編碼，以環保署最新公告者為準。