

水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分立式分析系統比色法

中華民國 105 年 4 月 1 日環署檢字第 1050023666 號公告

自中華民國 105 年 7 月 15 日生效

NIEA W458.50B

一、方法概要

本方法利用分立式分析系統(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亞硝酸鹽濃度。每個樣品的呈色反應皆使用分立的反應槽(Reaction cell)，將預設體積的樣品及試劑分注於反應槽中混合均勻後，以比色分析法測定。含有亞硝酸鹽水樣，在酸性環境下與水中磺胺(Sulfanilamide)起偶氮化反應(Diazotation)而形成偶氮化合物，此偶氮化合物續再與 N-1-萘基乙烯二胺二鹽酸鹽(N-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride, NED)偶合，形成紫紅色偶氮化合物。經此呈色反應後，將反應槽依序列方式於 540 nm (註1) 波長處量測此紫紅色物質之吸光值，即可求得亞硝酸鹽氮之濃度。

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測。

三、干擾

- (一) 高鹼度樣品會形成干擾。若樣品中碳酸氫鹽之鹼度超過 300 mg/L，可稀釋或事先添加磷酸以確保添加呈色試劑後之 pH 為 1.9。
- (二) 自由氯、氯胺、高濃度磷酸鹽及硫代硫酸鈉會對樣品形成干擾。
- (三) 銅離子會催化偶氮鹽之分解，而降低測定值。
- (四) 濁度會形成干擾，可藉由蒸餾、過濾、沉澱、透析或離心去除之。
- (五) 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-} 在檢驗時會產生沈澱，而造成干擾。
- (六) 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)係指樣品在添加呈色

試劑前，先測定吸光值。最終溶液測得的吸光值應扣除樣品空白吸光值，檢量線亦須以相同方式進行檢測。

四、設備與材料

(一) 分立式分析系統通常包含以下幾個部份：

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，可保持固定的溫度，例如：37°C。
5. 紫外光／可見光偵測器：可在波長 540 nm (註 1) 偵測的偵測器。
6. 控制及數據處理單元。

(二) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。

(三) 移液管或自動移液管。

(四) 定量瓶。

(五) 過濾裝置：孔徑 0.45 μm 濾膜之過濾裝置。

五、試劑

(一) 試劑水：不含亞硝酸鹽氮之試劑水。

(二) 呈色試劑 (NED 試劑)：取 10 mL 85% 磷酸(H_3PO_4)加入 100 mL 試劑水中，秤取 1.0 g 磺胺(sulfanilamide, $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$)加入溶解之，再加入 0.05 g N-1-萘基乙二胺二鹽酸鹽(N-(1-naphtyl) ethylenediamine dihydrochloride, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2$)，俟溶解後，定量至 200 mL。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(註 2)。

(三) 亞硝酸鹽氮儲備溶液，200.0 mg NO_2^- -N/L：200 mL 定量瓶中置入 0.1972 g 亞硝酸鈉(NaNO_2)或 0.2428 g 亞硝酸鉀(KNO_2)，加入約 160 mL 試劑水及 0.4 mL 氯仿，溶解混合均勻後加試劑水至標線並冷藏之。標定方法可參考「水中亞硝酸鹽氮檢測方法—比色

法 NIEA W418」或「水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法－鎘還原法 NIEA W452」或市售經確認之亞硝酸鹽氮儲備溶液。

- (四) 使用上述五、(三)之亞硝酸鹽氮儲備溶液，以試劑水稀釋到所需之工作範圍濃度。
- (五) 硫代硫酸鈉溶液：溶解 0.7 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 200 mL，須每週配製。
- (六) 鹽酸(HCl)溶液，1.0 N：將 16.6 mL 濃鹽酸緩慢加入約 160 mL 試劑水中，定容至 200 mL。
- (七) 濃氨水。

六、採樣與保存

- (一) 使用乾淨並經試劑水洗淨之塑膠瓶或玻璃瓶採集水樣，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氨氣。
- (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3)。

七、步驟

- (一) 如果水樣中含有懸浮固體，以孔徑 $0.45 \mu\text{m}$ 之濾膜過濾之。
- (二) 取適量體積之水樣，視需要以 1 N 鹽酸或濃氨水調整水樣之 pH 值在 5 至 9 之間。
- (三) 依下列建議設定分立式系統之加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數：
 1. 反應溫度在 20 至 40°C 間。
 2. 取 1 至 5 份體積之待測樣品，加入 1 份體積之 NED 呈色試劑，混合均勻後，靜置 360 秒(註4)。
 3. 呈色反應後之樣品溶液於波長 540 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 1.0 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，繪製一吸光度與亞硝酸鹽氮濃度(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標準品進行確認。
- (五) 依樣品分析序列放置檢量線儲備液（或檢量線各點）、呈色試劑、樣品（或經前處理之樣品）等。

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亞硝酸鹽氮的濃度(mg/L)，再依下式計算樣品中亞硝酸鹽氮的濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中亞硝酸鹽氮的濃度(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：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 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 ± 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 至 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 至 125% 範圍內。

十、精密度與準確度：

(一) 單一檢驗室建立之方法偵測極限為 0.0010 mg/L。

(二) 單一檢驗室分析試劑水之及參考物質精密度、準確度如表一、二所示。

(三) 單一檢驗室分析進行飲用水、河川水及池塘水每個樣品各執行 3 次檢測，結果如表三，操作條件如表四。

十一、參考資料

(一) International Standard ISO 15923-1. "Water quality — Determination of selected parameters by discrete analysis systems — Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection", 2013-12-15.

(二) 行政院環保署，水中亞硝酸鹽氮檢測方法—比色法 NIEA W418.53C，中華民國 104 年。

(三) 行政院環保署，水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法—鎘還原流動分析法 NIEA W436.52C，中華民國 104 年。

(四) 行政院環保署，水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法—鎘還原法 NIEA W452.52C，中華民國 104 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：可於呈色試劑中適當加入儀器用清潔劑，如聚氧乙烯月桂醚 (polyoxyethylene lauryl ether)，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。另如購置儀器廠商提供之呈色試劑，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 3：在 100 mL 水樣中，添加 0.2 mL 硫代硫酸鈉溶液，可去除 1 mg/L 餘氯。

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 本分析系統對試劑水之精密度、準確度(n=7)

配製值 (mg/L)	準確度 (%)	精密度 (RSD) (%)
0.02	106.6±5.9	2.7
0.05	97.2±2.5	1.3

表二 市售查核樣品之精密度、準確度(n=5)

市售查核樣品	確認值 (mg/L)	準確度 (%)	精密度 RSD (%)
ERA-213-770	1.84	98.5±5.5	2.8

表三 真實樣品檢測之結果(n=3)

基質	樣品名稱	樣品檢測分析		添加樣品分析	
		平均值(mg/L)	RSD(%)	平均回收率(%)	RSD(%)
飲用水	飲用水 A	N.D.	—	96.9	1.4
	飲用水 B	N.D.	—	89.2	2.8
	飲用水 C	N.D.	—	92.0	3.2
河川水及 池塘水	池塘水 A	0.0048	4.4	99.4	1.8
	河川水 B	0.0551	1.2	94.8	0.7
	河川水 C	0.0463	2.0	101.5	0.9
高鹽度河 川水	高鹽度河川水 A	0.0204	1.0	100.8	0.4
	高鹽度河川水 B	0.0193	2.9	103.1	1.5
	高鹽度河川水 C	0.0066	14.2	104.6	1.8

註：1. 高鹽度河川水係於河川水中加入氯化鈉使溶液中含 3% 氯化鈉。

2. 添加樣品量為 0.04 mg/L。

表四 某單一實驗室之分立分析儀設定條件(參考用)

樣品及試劑 設定參數	樣品	NED 呈色試劑
取用體積 (μL)	300	60
靜置時間 (sec)	—	360