

水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法－鎘還原法

中華民國 104 年 7 月 28 日環署檢字第 1040060441 號公告
自中華民國 104 年 11 月 15 日生效
NIEA W452.52C

一、方法概要

水樣中之硝酸鹽氮(NO_3^- -N)，流經已被硫酸銅溶液處理過之顆粒狀鎘金屬玻璃管柱，使水樣中硝酸鹽被鎘還原成亞硝酸鹽(NO_2^-)，此亞硝酸鹽氮與原水樣中之亞硝酸鹽氮，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，並定量水樣中硝酸鹽氮加亞硝酸鹽氮之總量，亦即總氧化氮 ((Total oxidized nitrogen, TON)之濃度。

另水樣未經裝有顆粒狀鎘金屬玻璃管柱之還原，直接經偶氮化後呈色檢測，可測得樣品中亞硝酸鹽氮濃度。樣品總氧化氮濃度扣除水樣亞硝酸鹽氮濃度，即為樣品中硝酸鹽氮之濃度。

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）水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之檢測。

水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮的適用範圍皆為 0.01 至 1.0 mg/L。

三、干擾

- (一) 懸浮固體在管柱中會阻擾樣品的流動。對於含較大及纖維性之粒子之混濁樣品，須經 0.45 μm 孔徑的濾膜或玻璃棉過濾。
- (二) 鐵、銅或金屬的濃度在數 mg/L 以上時，會降低還原效率（銅離子會催化偶氮鹽之分解，而降低測定值），可添加乙二胺四乙酸二鈉鹽(Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, EDTA-2Na)於樣品中以去除這種干擾。
- (三) 含高濃度油脂之水樣，油脂會包覆鎘金屬表面，可先以有機溶劑萃取(Pre-extracting)鎘金屬顆粒之表面以去除干擾。
- (四) 餘氯會氧化鎘金屬，而降低管柱的還原效率，可添加硫代硫酸鈉

溶液方式，去除餘氯干擾（註 1）。

（五）樣品顏色若會吸收 540 nm 波長時，也會造成干擾。

四、設備及材料

（一）還原管柱：購買或以 100 mL 移液管 1 支，去除頂部以製造管柱，如（圖一）所示，此管柱亦可以由二支管子連結，以一（直徑 5 cm × 長 10 cm）之管子連結至另一（直徑 3.5 mm × 長 25 cm）之管子。加上一鐵氟龍活栓作為定量閥，以控制流量。

（二）比色計，可選用下任一種比色計

1. 分光光度計：可使用波長 $543 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ ，樣品槽光徑 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。

（三）濾紙：0.45 μm 孔徑。

（四）分析天平：可精秤至 0.1 mg。

（五）pH 計：附有溫度補償裝置。

（六）烘箱。

五、試劑

所有檢測時使用的試劑化合物除非另有說明，否則必須是分析試藥級以上之等級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，干擾物最少，使檢測結果的準確度不致降低。

（一）試劑水：比電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ，作為載流液並以其配製所有之溶液。

（二）銅化之顆粒狀鎳金屬：在 250 mL 燒杯中置入 25 g 新的或已用過之鎳顆粒（20 至 100 篩網），依序以 6 N 鹽酸溶液和試劑水清洗。然後，加入 100 mL 2% 硫酸銅溶液，持續旋轉 5 分鐘或直到藍色部分消褪。然後再將溶液棄置，並重複加入另一新鮮之硫酸銅溶液旋轉，直至棕色膠狀沈澱開始形成，再以試劑水緩慢

淋洗，以去除所有的沈澱膠狀之銅。銅化處理過之顆粒狀鎘金屬可儲存於浸有氯化銨緩衝溶液之瓶子中。

註：鎘金屬具有毒性及致癌性，所有廢棄之鎘金屬均應收集並保管。處理鎘金屬時應穿戴手套，並依據物質安全資料表 (Material safety data sheet, MSDS) 上所記載之預防事項操作。

- (三) 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，再加入 1 g N-1-萘基乙烯二胺二鹽酸鹽 (N-(1-Naphthyl)ethylenediamine dihydrochloride, NED)，待其溶解後，以試劑水定量至 1 L。將溶液裝入棕色玻璃瓶內，且貯存於冰箱中，約可保存 1 個月。
- (四) 氯化銨緩衝溶液：溶解 13 g 氯化銨(NH_4Cl)和 1.7 g EDTA 二鈉鹽($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)於 900 mL 試劑水中，以濃氨水調整 pH 至 8.5，再以試劑水定量至 1 L。

註：配製本溶液時會產生固體微粒煙霧，應於抽風罩中操作。
- (五) 稀氯化銨緩衝溶液：取 300 mL 氯化銨緩衝溶液，並以試劑水定量至 500 mL。
- (六) 鹽酸溶液，6 M：取 500 mL 濃鹽酸緩慢加入適量試劑水中，定量至 1 L。
- (七) 氫氧化鈉溶液，1 M：取 4 g NaOH 溶解於 80 mL 試劑水中，待攪拌溶解後，以試劑水定量至 100 mL。
- (八) 硫酸溶液，0.5 M：取 28 mL 濃 H_2SO_4 緩慢加入適量試劑水中，定量至 1 L。
- (九) 硫酸銅溶液，2%：溶解 20 g 硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)於 500 mL 試劑水中，以試劑水定量至 1 L。
- (十) 硝酸鹽氮儲備溶液：精秤經 105°C 烘箱 24 小時隔夜乾燥之硝酸鉀(KNO_3)0.7218 g，溶於試劑水中，再加入 2 mL 氯仿(CHCl_3)於溶液中，以試劑水並定量至 1 L；1.00 mL = 100 μg 硝酸鹽氮。此溶液可保存至少 6 個月。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。

- (十一) 硝酸鹽氮中間溶液：以試劑水定量 100 mL 硝酸鹽氮儲備液至 1L 量瓶； $1.00\text{ mL} = 10.0\text{ }\mu\text{g}$ 硝酸鹽氮。加入 2 mL 氯仿，此溶液可保存 6 個月。
- (十二) 草酸鈉(Sodium oxalate)溶液，0.025 M：取適量一級標準品 (Primary standard)之草酸鈉於 105°C 烘乾，移入乾燥器放冷後，精秤 3.350 g 草酸鈉，將它溶於適量試劑水中，定量至 1,000 mL。
- (十三) 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，定量至 100 mL。
- (十四) 重鉻酸鉀標準溶液，0.00833 M：溶解 2.452 g 經 105°C 乾燥 2 小時之重鉻酸鉀於試劑水中，定量至 1 L。
- (十五) 硫酸亞鐵銨溶液，0.05 M：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。標定方法可參考「水中亞硝酸鹽氮檢測方法—比色法 NIEA W418」。
- (十六) 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。標定方法可參考「水中亞硝酸鹽氮檢測方法—比色法 NIEA W418」。
- (十七) 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 1 L；即得 $1.0\text{ mL} = 250\text{ }\mu\text{g}$ 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。標定方法可參考「水中亞硝酸鹽氮檢測方

法一比色法 NIEA W418」。

- (十八) 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 1.0 mL = 50 µg 之亞硝酸鹽氮。每日使用前配製。
- (十九) 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 1.0 mL = 0.50 µg 之亞硝酸鹽氮。每日使用前配製。
- (二十) 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洗滌 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) 還原管柱製備（若樣品僅檢測亞硝酸鹽氮，則不需執行本步驟）如（圖一）將玻璃棉填充於還原管柱之底部，加入銅化之顆粒狀鎘金屬於管柱中約 18.5 cm 高，再加入試劑水使水位維持在 Cu—Cd 顆粒之上，以防止空氣進入。再以 200 mL 稀氯化銨-EDTA 溶液清洗管柱。再以至少 100 mL 含有 25% 硝酸鹽氮 1.0 mg/L 標準溶液及 75% 氯化銨緩衝溶液之混合溶液，以每分鐘 7 至 10 mL 流經管柱，以活化鎘金屬。
- (二) 樣品前處理及分析
 - 1. 濁度去除：如果水樣中含有懸浮固體，以孔徑 0.45 µm 之濾膜過濾之。
 - 2. pH 調整：如有需要，以 pH 計和稀鹽酸或氫氧化鈉溶液，調整適量水樣之 pH 值至 7 至 9 之間，使樣品進行七、(二)、3、

步驟時加入氯化銨緩衝溶液後，pH 值能維持在 8.5。

3. 樣品還原（若樣品僅檢測亞硝酸鹽氮，則不需執行本步驟）

取 25.0 mL 或適量樣品稀釋至 25.0 mL，加入 75 mL 氯化銨緩衝溶液混合均勻後倒入還原管柱內，再以每分鐘 7 至 10 mL 的流速接收樣品；前 25 mL 溶液丟棄，收集流經還原管柱之剩餘混合液；樣品與樣品間不需清洗管柱（但如果管柱經數小時或更長時間不再使用時，由頂端倒入 50 mL 稀氯化銨緩衝溶液流洗管柱，並將 Cu—Cd 還原管柱保存於此溶液中，且使管柱保持溼潤狀態）。

4. 呈色及測量樣品

取 50 mL 樣品或適量樣品（含未經鎘還原和經鎘還原之樣品；若樣品係經還原之樣品，應儘速於還原後 15 分鐘內，執行下列步驟），加入 2.0 mL 呈色試劑充分混合，並在加入呈色試劑後 10 分鐘至 2 小時之間，使用適當光徑長度之樣品槽，以比色計在波長 543 nm 處測其吸光度，再予定量之。（測量還原樣品時，如果硝酸鹽氮濃度超過 1 mg/L，則以剩下之還原樣品，取適量稀釋定量後再測定之。）

（三）檢量線製備

分別如下建立亞硝酸鹽氮濃度及總氧化氮濃度對應 543 nm 吸光度之檢量線，其檢量線應皆為線性。

以亞硝酸鹽氮標準溶液，由低濃度至高濃度序列稀釋成至少五組不同濃度之檢量線製備用溶液。如：0.02、0.05、0.10、0.20 和 0.3 mg/L 或其他適當之序列濃度。並依七、（二）、4 檢測步驟使標準溶液，直接呈色檢測，繪製出吸光度與亞硝酸鹽氮濃度之檢量線，並計算樣品中亚硝酸鹽氮濃度(mg/L)。

以硝酸鹽氮標準溶液，由低濃度至高濃度序列稀釋成至少五組不同濃度之檢量線製備用溶液。如：0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.0 mg/L 或其他適當之序列濃度（檢量線配製濃度不可大於 1.0 mg/L）。並確實依七、（二）節檢測步驟，使標準溶液樣品如同樣品經過還原、呈色等相同檢測步驟，繪製出吸光度與硝酸鹽氮經還原成亞硝酸鹽氮濃度(mg/L)之檢量線（註 2），並計算樣品

中總氧化氮之濃度。

八、結果處理

(一) 亞硝酸鹽氮之計算

未經過還原管柱之樣品，由溶液測得之吸光度，代入亞硝酸鹽氮(NO_2^- -N)檢量線，可求得溶液中亞硝酸鹽氮的濃度，再依下式計算樣品中亞硝酸鹽氮之濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中亞硝酸鹽氮(NO_2^- -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

(二) 總氧化氮之計算

經過還原管柱被還原之樣品，由溶液測得之吸光度，代入硝酸鹽氮(NO_3^- -N)經還原成亞硝酸鹽氮檢量線可求得溶液中總氧化氮(NO_3^- -N及 NO_2^- -N之總和)的濃度，再依下式計算樣品中總氧化氮的濃度。

$$B = B' \times F$$

B：樣品中總氧化氮(NO_3^- -N+ NO_2^- -N)的濃度(mg/L)

B'：由檢量線求得樣品溶液中總氧化氮的濃度(mg/L)

(三) 硝酸鹽氮之計算

由樣品測得之總氧化氮的濃度，扣除測得之樣品中亞硝酸鹽氮的濃度，再修正還原管柱之轉化效率，則可求得樣品中硝酸鹽氮(NO_3^- -N)的濃度。

$$C = B - (A/n) \times 100$$

C：樣品中硝酸鹽氮(NO_3^- -N)的濃度(mg/L)

n：還原管柱之轉化效率(%)

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 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。
- (七) 每週或使用前應檢測一次還原管柱之轉化效率（註 3），若效率低於 75% 時，Cu—Cd 顆粒須以七、（一）步驟再活化。

十、精密度與準確度

在單一實驗室使用廢水樣品在 0.04、0.24、0.55 和 1.04(NO_3^- -N + NO_2^- -N mg/L)，標準偏差為 ± 0.005 、 ± 0.004 、 ± 0.005 和 ± 0.010 。在同一實驗室使用廢水樣品添加於 0.24、0.55 和 1.05(NO_3^- -N + NO_2^- -N mg/L)，回收率為 100%、102% 和 100%。

十一、參考文獻

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard methods for the examination of water and wastewater, 22nd Ed., Method 4500- NO_3^- E, pp. 4-125~4-127, APHA, Washington, DC, USA, 2012.

- (二) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard method for the examination of water and wastewater, 22nd Ed., Method 4500-NO₃⁻ I, pp. 4-129~4-131, APHA, Washington, DC, USA, 2012.
- (三) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard method for the examination of water and wastewater, 22nd Ed., Method 4500-NO₂⁻ B, pp. 4-120~4-121, APHA, Washington, DC, USA, 2012.
- (四) 行政院環境保護署，水質檢測方法，水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分光光度計法，NIEA W418。
- (五) 行政院環境保護署，水質檢測方法，水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之鎘還原流動注入分析法，NIEA W436。

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：比較至少一種濃度之亞硝酸鹽氮標準溶液，和理論上可被還原成同一濃度亞硝酸鹽氮之硝酸鹽氮標準溶液，可確定管柱還原效率，若效率低於 75% 時，Cu—Cd 顆粒須以七（一）的步驟再活化。

註 3：總氧化氮中若含有可量測之亞硝酸鹽氮，則還原管柱之轉化效率具重要性。若還原管柱之轉化效率不足 100%，水樣中之亞硝酸鹽氮將對總氧化氮與硝酸鹽氮之檢測具有正誤差，其值等於扣除 100% 後之差。還原管柱效率之量測，可建立二檢量線，一使用硝酸鹽氮標準溶液，另一則使用等莫耳之亞硝酸鹽氮標準溶液。還原管柱之轉化效率計算如下：

$$n = 100\% \times \frac{b1}{b2}$$

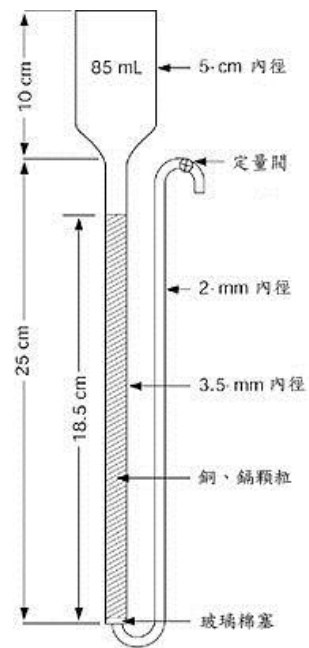
n：管柱之轉化效率

b1：硝酸鹽氮檢量線斜率

b2：亞硝酸鹽氮檢量線斜率

註 4：廢液分類處理原則一本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註 5：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。



圖一 還原管柱