

水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法－鎘還原流動分析法

中華民國114年9月19日環部授研字第1145112322號公告

自中華民國115年1月15日生效

NIEA W436.53C

一、方法概要

樣品中之硝酸鹽氮 (NO_3^- -N) 流經已銅化之顆粒狀鎘金屬管柱 (Copperized cadmium granules column)，使樣品中硝酸鹽氮 (NO_3^- -N) 被鎘還原成亞硝酸鹽氮 (NO_2^- -N)，此亞硝酸鹽氮加上原樣品中之亞硝酸鹽氮，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。此物質在波長 540 nm (註1) 處量測其波峰吸收值，可定量樣品中硝酸鹽氮加亞硝酸鹽氮濃度之總量，亦即總氧化氮 (Total oxidized nitrogen, TON) 之濃度。

若移除分析設備架構中之顆粒狀鎘金屬管柱，則可單獨測得樣品中亞硝酸鹽氮濃度。樣品總氧化氮濃度扣除樣品亞硝酸鹽氮濃度，可得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、廢(污)水、放流水及地下水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之檢測。

三、干擾

- (一) 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-} 時，在測試條件下會產生沈澱而造成干擾。銅離子會催化偶氮鹽之分解，而降低測定值。上述情形，可在緩衝溶液中添加乙二胺四乙酸二鈉鹽 (Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, EDTA- Na_2) 而降低其影響。
- (二) 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 孔徑的濾膜過濾。
- (三) 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，去除餘氯干擾 (註2)。
- (四) 含大量高濃度油脂之樣品會包覆鎘金屬表面，這種干擾可將樣品以有機溶劑作前萃取 (Pre-extracting) 而去除。

四、設備與材料

(一) 流動注入分析系統之設備包含下列各樣裝置：

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) 之流動分析進樣系統。
2. 多管式蠕動泵。
3. 波長偵測器：具 540 nm (註 1) 波長吸收值之偵測器。
4. 含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：附有溫度補償裝置。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少必須為試藥級。使用之溶液或試劑，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：電阻率 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ，作為載流液並以其配製所有之溶液。
- (二) 濃鹽酸：濃度約 37 %。
- (三) 氫氧化銨 (NH_4OH)：濃度至少 25 %。
- (四) 乙二胺四乙酸二鈉鹽二水合物 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, EDTA- Na_2)。
- (五) 氫氧化鈉 (NaOH)。
- (六) 磷酸 (H_3PO_4)：濃度 85 %。
- (七) 磺胺(Sulfanilamide)。
- (八) N-1 - 萘基 乙 烯 二 胺 二 鹽 酸 鹽 (N-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride, NED)。
- (九) 硫酸銅五水合物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

- (十) 硝酸鉀 (KNO_3)。
- (十一) 氯仿 (CH_3Cl)。
- (十二) 亞硝酸鈉 (NaNO_2)。
- (十三) 亞硝酸鉀 (KNO_2)。
- (十四) 硫代硫酸鈉五水合物 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- (十五) 氯化銨緩衝溶液：1 L 定量瓶中加入適量試劑水、105 mL 濃鹽酸及 95 mL 氫氧化銨及 1.0 g EDTA- Na_2 ，攪拌直到溶解後，以適當濃度氫氧化鈉溶液、氫氧化銨溶液或鹽酸溶液調整 pH 值至 8.5，最後以試劑水定容至 1 L。（注意：配製本溶液時會產生固體微粒煙霧，應於抽風罩中操作。）
- (十六) 磺胺呈色劑 (Sulfanilamide color reagent)：1 L 棕色定量瓶中置入約 850 mL 試劑水、100 mL 85 % 磷酸 (H_3PO_4)、40.0 g 磺胺以及 1.0 g NED，最後以試劑水定容至 1 L。本溶液可保存 1 個月。
- (十七) 鹽酸 (HCl)，1 M：取 8.3 mL 濃鹽酸緩慢加入適量試劑水中，定容至 100 mL。
- (十八) 硫酸銅溶液，2 %：1 L 容器中置入 20 g 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)於 500 mL 試劑水中，溶解後以試劑水定容至 1 L。
- (十九) 銅化之顆粒狀鎘金屬：市售品或依以下方式製備之。250 mL 燒杯中置入 10 g 至 20 g 顆粒狀鎘（直徑 0.3 mm 至 1.5 mm），依序以丙酮、試劑水、然後二次以 50 mL 1 M 鹽酸洗淨之，再以試劑水潤洗數次。添加 100 mL 2 % 硫酸銅溶液，於上列準備之鎘金屬顆粒中，旋轉 5 分鐘後倒出液體，然後再重複以另一新鮮之 100 mL 2 % 硫酸銅溶液，直到銅離子之藍色保留不變。倒出液體並以氯化銨緩衝溶液潤洗至少 5 次，以去除膠狀之銅。鎘顏色應是黑色或深灰色。已銅化之顆粒狀鎘金屬可儲存於浸有氯化銨緩衝溶液之瓶子中。（注意：鎘金屬具有毒性及致癌性，所有廢置之鎘金屬均應收集並保管。處理鎘金屬時應穿戴手套，並依據其安全資料表(Safety data sheet, SDS)上所記載之預防事項操作。）

- (二十) 硝酸鹽氮儲備溶液，200 mg NO₃⁻-N/L：1 L 定量瓶中置入精稱經 105 °C 烘乾 24 小時乾燥之 1.444 g 硝酸鉀 (KNO₃)，加入約 600 mL 試劑水及 2 mL 氯仿 (CH₃Cl)，溶解混合均勻後加試劑水至標線。本溶液可保存 6 個月。亦可購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液。
- (二十一) 亞硝酸鹽氮儲備溶液，200 mg NO₂⁻-N/L：1 L 定量瓶中置入 0.986 g 亞硝酸鈉 (NaNO₂) 或 1.214 g 亞硝酸鉀 (KNO₂)，加入約 800 mL 試劑水及 2 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 W418.5」(註 3) 或「水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法—錳還原法 NIEA W452.5」。亦可購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準儲備溶液。
- (二十二) 使用上述五、(二十) 之硝酸鹽氮儲備溶液及五、(二十一) 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。
- (二十三) 硫代硫酸鈉溶液 (去氯試劑)：溶解 3.5 g 硫代硫酸鈉五水合物 (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) 於試劑水中，再稀釋至 1000 mL，須每週配製。

六、採樣與保存

- (一) 使用乾淨之玻璃管或塑膠瓶，取樣前採樣瓶先以採集樣品洗滌 2 次至 3 次。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。
- (二) 若樣品中有含餘氯之虞，可於採集現場加入硫代硫酸鈉溶液以去除干擾 (註 2)。
- (三) 樣品之運送及保存須在大於 0 °C 至 6 °C 以下及暗處下進行。

七、步驟

- (一) 建立如同圖一或圖二之流動分析設備，依儀器製造廠商提供之操作說明文件，進行分析儀器之組裝、測試、校正和操作。
- (二) 檢量線製備：
1. 分別如下建立亞硝酸鹽氮濃度及總氧化氮濃度對應 540 nm 吸收值之檢量線。

- 2.以亞硝酸鹽氮標準溶液配製至少 5 種不同濃度之檢量線製備用溶液。如：0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L 和 0.30 mg/L 或其他適當之濃度。並依七、(三) 3.檢測步驟，使標準溶液不經鎘金屬管柱直接呈色檢測，繪製出吸收值與亞硝酸鹽氮之檢量線，以供計算樣品中亞硝酸鹽氮之濃度。
- 3.以硝酸鹽氮標準溶液配製至少 5 種不同濃度之檢量線製備用溶液。如：0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L 和 1.00 mg/L 或其他適當之濃度（檢量線配製濃度不可大於 1.00 mg/L）。並確實依七、(三) 3.檢測步驟，使標準溶液樣品如同樣品經過鎘金屬管柱還原、呈色等相同檢測步驟，繪製出吸收值與硝酸鹽氮經還原成亞硝酸鹽氮之檢量線，以供計算樣品中總氧化氮之濃度。
- 4.每工作日應重新製作檢量線，其線性相關係數（r 值）應大於或等於 0.995。檢量線製作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，檢量線確認相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(三) 樣品前處理及分析

- 1.濁度去除：如果樣品中含有懸浮固體，以孔徑 0.45 μm 之濾膜過濾之。
- 2.pH 調整：如有需要，使用適當濃度鹽酸或氫氧化銨溶液，調整樣品 pH 值介於 5 至 9 之間。
- 3.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 (Flow cell) 而於 540 nm 波長量測其吸收值，檢測定量。

八、結果處理

(一) 亞硝酸鹽氮之計算：

未經過鎘金屬管柱之樣品，由溶液測得之吸收值，代入亞硝酸鹽氮 ($\text{NO}_2\text{-N}$) 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：

經過鎘金屬管柱被還原之樣品，由溶液測得之吸收值，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)。

F：稀釋倍數。

(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，再修正鎘金屬管柱之轉化效率，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)。

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

A：樣品中亞硝酸鹽氮 (NO_2^- -N) 的濃度 (mg/L)。

n：鎘金屬管柱之轉化效率 (%)。(註 4)

九、品質管制

(一) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 1 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。

- (二) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (三) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析，回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (五) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 75% 至 125% 範圍內。
- (六) 每週或使用前應檢測 1 次鎘金屬管柱之轉化效率（註 4），若效率低於 75% 時，Cu-Cd 顆粒須更換或活化（註 5）。

十、精密度與準確度

回收率與相對標準偏差：單一實驗室在特定基質之研究結果，見表一。

十一、參考資料

- (一) APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 24th ed., Cadmium Reduction Flow Injection Method. Method 4500-NO₃⁻ I.
- (二) APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 24th ed., Automated Cadmium Reduction Method. Method 4500-NO₃⁻ F.
- (三) U.S. EPA Methods. Determination of Nitrate-Nitrite by Automated Colorimetry. Method 353.2, 1993.

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

註 3：本文引用之所有公告方法編碼，以環境部最新公告者為準。

註 4：鎘金屬管柱之轉換效率量測，可建立二檢量線，一使用硝酸鹽氮標準液，另一則使用等摩爾之亞硝酸鹽氮標準液。鎘金屬管柱之轉換效率計算如下：

$$n = 100\% \times \frac{b_1}{b_2}$$

n：鎘金屬管柱之轉化效率

b₁：硝酸鹽氮檢量線斜率

b₂：亞硝酸鹽氮檢量線斜率

註 5：Cu-Cd 顆粒更換或活化可依儀器製造商之操作方式進行。

表一 單一實驗室在特定樣品基質之研究結果

| 樣品種類 | 樣品／空白 | 已知濃度添加 mg NO ₃ ⁻ -N/L | 回收率 % | 相對標準偏差 RSD% |
|---------------|--------------------|--|----------|----------------|
| 廢水處理廠 進口水樣 | 參考樣品* | — | 102 | — |
| | 空白 ⁺ | 0.2 | 100 | — |
| | | 0.4 | 100 | — |
| | 取樣點 A [‡] | 0.0 | — | <1 |
| | | 0.2 | 101 | — |
| | | 0.4 | 96 | — |
| | 取樣點 B [‡] | 0.0 | — | <1 |
| | | 0.2 | 90 | — |
| | | 0.4 | 88 | — |
| | 取樣點 C [‡] | 0.0 | — | <1 |
| | | 0.2 | 95 | — |
| | | 0.4 | 95 | — |
| 廢水處理廠 出口水樣 | 參考樣品* | — | 102 | — |
| | 空白 ⁺ | 0.2 | 100 | — |
| | | 0.4 | 95 | — |

表一 單一實驗室在特定樣品基質之研究結果 (續)

| 樣品種類 | 樣品/空白 | 已知濃度添加 mg NO ₃ ⁻ -N/L | 回收率 % | 相對標準偏差 RSD% |
|---------------|--------------------|--|----------|----------------|
| 廢水處理廠 出口水樣 | 取樣點 A [‡] | 0.0 | — | 0.9 |
| | | 0.2 | 95 | — |
| | | 0.4 | 102 | — |
| | 取樣點 B [‡] | 0.0 | — | 0.7 |
| | | 0.2 | 91 | — |
| | | 0.4 | 101 | — |
| | 取樣點 C [‡] | 0.0 | — | 0.5 |
| | | 0.2 | 91 | — |
| | | 0.4 | 96 | — |
| 垃圾掩埋場 滲漏水 | 參考樣品* | — | 98 | — |
| | 空白 ⁺ | 0.2 | 100 | — |
| | | 0.4 | 98 | — |
| | 取樣點 A [‡] | 0.0 | — | <1 |
| | | 0.2 | 104 | — |
| | | 0.4 | 96 | — |
| | 取樣點 B [‡] | 0.0 | — | <1 |
| | | 0.2 | 95 | — |
| | | 0.4 | 94 | — |
| | 取樣點 C [‡] | 0.0 | — | <1 |
| | | 0.2 | 91 | — |
| | | 0.4 | 93 | — |

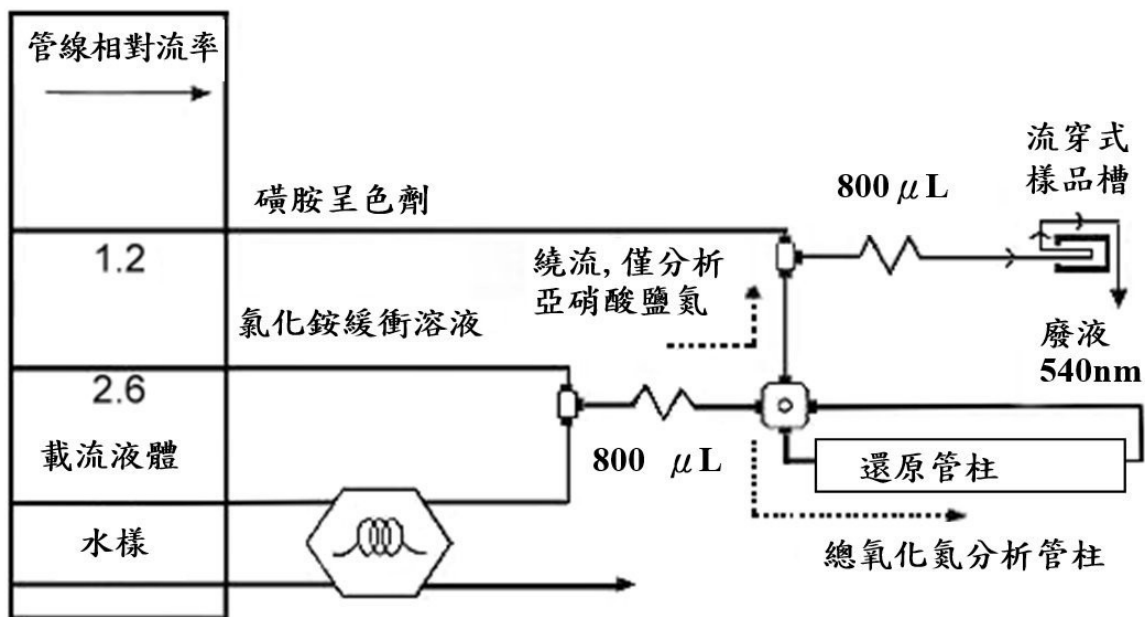
*美國環保署品管樣品，1.98 mg NO₃⁻-N/L。

⁺重複樣品

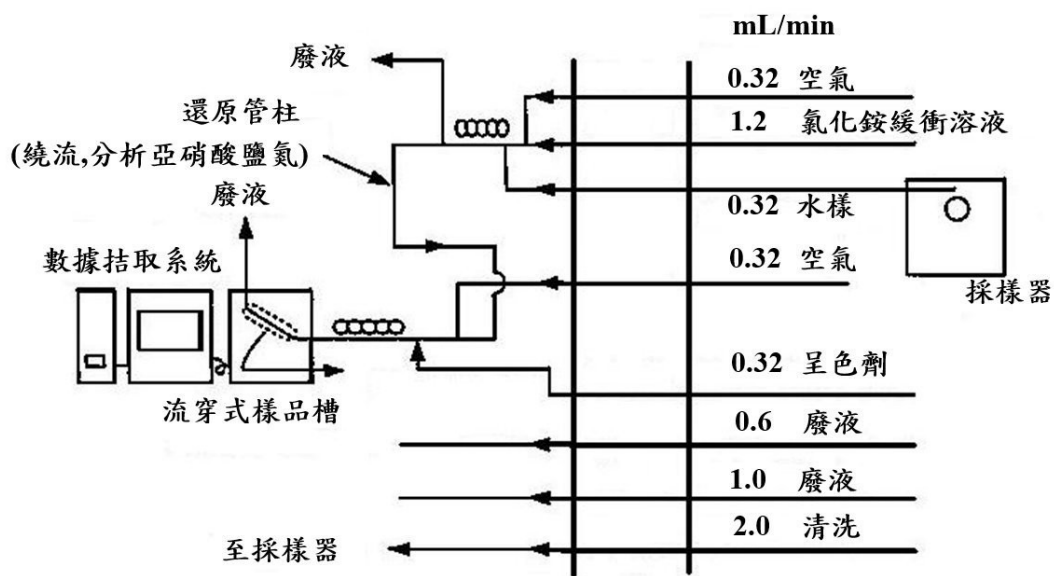
[‡] 樣品未添加已知濃度者測定 4 次，添加已知濃度者測定 2 次。

重複樣品間差異值為：進水口樣品 2%，出水口樣品 1%，滲漏水樣品 <1%。

資料來源：參考資料 (一)



圖一 流動注入式流動分析系統組裝架構示意圖



圖二 氣泡分隔式流動分析系統組裝架構示意圖