

水中餘氯檢測方法—分光光度計法

中華民國95年8月8日環署檢字第0950063028號公告

自中華民國95年10月15日起實施

NIEA W408.51A

一、方法概要

水樣加入磷酸緩衝液溶和 N,N-二乙基-對-苯二胺 (N,N-diethyl-p-phenylenediamine, 簡稱 DPD) 呈色劑後, 水中之自由有效餘氯可將 DPD 氧化, 使溶液轉變為紅色, 立即以分光光度計在波長 515 nm (或其他特定波長) 處量測其吸光度。若於前述反應溶液中再加入多量碘化鉀, 則水中之結合餘氯可將碘化鉀氧化而釋出碘, 碘再氧化 DPD, 使溶液之顏色加深, 再以分光光度計在波長 515 nm (或其他特定波長) 處量測其吸光度。以同一檢量線分別求得自由有效餘氯和總餘氯之濃度, 二者之差即為結合餘氯之濃度。

二、適用範圍

水中餘氯可分為自由有效餘氯及結合餘氯, 結合餘氯分氯胺 (monochloramine)、二氯胺 (dichloramine) 及三氯化氮 (nitrogen trichloride; 亦習稱之為三氯胺), 本方法採用較簡化之步驟, 並不區分結合餘氯之物種。本方法適用於檢測飲用水、自來水、河川水、家庭污水及經處理之放流水中之餘氯。飲用水及自來水之最低可偵測濃度大約相當於 0.01 mg/L 之氯; 本方法對總餘氯檢測之最高適用濃度為 4 mg/L, 當總餘氯濃度大於 4 mg/L 時, 則水樣應予稀釋。

三、干擾

(一) 錳的氧化物會影響自由有效餘氯和總餘氯之測定, 此項干擾可由下列步驟校正:

- 1、置 5 mL 磷酸鹽緩衝溶液和 0.5 mL 亞砷酸鈉 (sodium arsenite, NaAsO_2) 溶液於三角燒瓶中, 加入 100 mL 水樣, 混合均勻。
- 2、續加入 5 mL DPD 呈色劑, 混合後以分光光度計在波長 515 nm (或其他特定波長) 處測其吸光度。
- 3、自由有效餘氯和總餘氯測得之吸光度應分別扣除本項干擾之吸光度。

(二) 溴和碘會影響自由有效餘氯和總餘氯之測定, 此項干擾可由下

列步驟校正：

- 1、溶液 I：取 5 mL 甘胺酸 (glycine) 溶液加入 100 mL 水樣中。
 - 2、溶液 II：置 5 mL 磷酸鹽緩衝溶液和 5 mL DPD 呈色劑於三角燒瓶中，混合均勻。
 - 3、將溶液 I 加入溶液 II 中，混合後以分光光度計在波長 515 nm (或其他特定波長) 處測其吸光度。
 - 4、自由有效餘氯和總餘氯測得之吸光度應分別扣除本項干擾之吸光度。
- (三) 高濃度結合餘氯會干擾自由有效餘氯的測定；若水樣中結合餘氯濃度大於 0.5 mg/L 時，可採用硫代乙醯胺 (thioacetamide, CH_3CSNH_2) 修正法：在水樣與 DPD 試劑混和後，立即依比例 (100 mL 水樣中，添加 0.5 mL) 加入 0.25 % 硫代乙醯胺溶液，以阻止結合餘氯繼續反應。
- (四) 由於微量之碘化物即能顯著增加氯胺 (chloroamines) 對自由有效餘氯測定的干擾，而測定總餘氯時，需使用高濃度之碘化物，因此，玻璃器皿必須清洗乾淨以避免碘化物的污染。
- (五) 銅會干擾餘氯之測定，當銅濃度小於或等於 10 mg/L 時，可於試劑中加入乙烯二胺四乙酸 (ethylenediamine tetraacetic acid, 簡稱 EDTA) 以消除銅的干擾。同時 EDTA 可減緩 DPD 試劑因氧化而變質，因此可增強 DPD 的穩定性。EDTA 亦可預防微量金屬的催化作用，以減少溶氧所造成的誤差。
- (六) 微量之濁度及色度亦會干擾測定值，可先以樣品將其吸光度歸零校正之。
- (七) 鉻酸鹽亦會影響自由有效餘氯和總餘氯之測定，此項干擾可依下列步驟校正：
- 1、溶液 I：取 0.5 mL 硫代乙醯胺溶液於 100 mL 水樣中，混合均勻。
 - 2、溶液 II：置 5 mL 磷酸鹽緩衝溶液和 5 mL DPD 呈色劑於三角燒瓶中，混合均勻。
 - 3、溶液 I 加入溶液 II 中，混合後以分光光度計在波長 515 nm (或其他特定波長) 處測其吸光度。水樣之自由有效餘氯吸光度應扣除本項干擾之吸光度。
 - 4、上述測定液倒回三角燒瓶，加入碘化鉀晶體約 0.1 g，靜置 2 分鐘。
 - 5、以分光光度計在波長 515 nm (或其他特定波長) 處測其吸

光度。水樣之總餘氯吸光度應扣除本項干擾之吸光度。

四、設備與材料

- (一) 分光光度計：使用波長 515 nm（或其他特定波長），樣品槽之光徑等於或大於 1 cm。
- (二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (三) 三角燒瓶：50 mL、250 mL。
- (四) 分注器
- (五) 餘氯計。

五、試劑

- (一) 試劑水：使用不含餘氯及其他干擾物質之純水。
- (二) 磷酸鹽緩衝溶液：溶解 24 g 無水磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4) 及 46 g 無水磷酸二氫鉀 (KH_2PO_4) 於試劑水中，再與含 800 mg EDTA 二鈉鹽之 100 mL 試劑水混合，以試劑水定容至 1L。加入 20 mg 氯化汞以預防黴菌生長和自由有效餘氯測定時因微量的碘化物所造成干擾。（注意：氯化汞有毒，應小心使用，避免攝入。註 1）
- (三) 二苯基胺磺酸鉬（barium diphenylamine sulfonate， $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3)_2\text{Ba}$ ）指示劑，0.1 %：溶解 0.1 g 二苯基胺磺酸鉬於試劑水中，定容至 100 mL。
- (四) 硫酸溶液 (1 + 3)：緩緩將一份濃硫酸加至三倍體積之試劑水中。
- (五) 硫酸溶液 (1 + 5)：緩緩將一份濃硫酸加至五倍體積之試劑水中。
- (六) DPD 呈色劑：溶解 1.0 g DPD 草酸鹽 (DPD oxalate) 或 1.5 g 含五個結晶水之 DPD 硫酸鹽 (DPD sulfate pentahydrate) 或 1.1 g 無水 DPD 硫酸鹽 (anhydrous DPD sulfate) 於含 8 mL 1 + 3 硫酸溶液及 200 mg EDTA 二鈉鹽之試劑水中，並定容至 1 L。儲存於有玻璃蓋的棕色瓶中，置於暗處保存。如發現呈色後吸光度有衰退之現象，即應重新配製。市面上已有磷酸鹽緩衝劑與 DPD 硫酸鹽呈色劑之混合劑粉狀成品，亦可使用。（注意：DPD 草酸鹽有毒，應小心使用，避免攝入）。
- (七) 重鉻酸鉀溶液，0.000417 M：溶解 122.6 mg 一級標準品級 (99.9 % 以上) 之無水重鉻酸鉀於試劑水，定容至 1 L。
- (八) 硫酸亞鐵銨 (ferrous ammonium sulfate, 簡稱 FAS) 溶液，約 0.00025 M：溶解 97.5 mg $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於含 1 mL 1+3 硫酸溶

液之試劑水中，以煮沸且剛冷卻之試劑水定容至 1 L。此溶液可保存一個月，使用前以 0.000417 M 重鉻酸鉀溶液標定，標定方法如下述：添加 10 mL 1 + 5 硫酸溶液、5 mL 濃磷酸及 2 mL 0.1 % 二苯基胺磺酸鉀指示劑於 100 mL 之 FAS 溶液中，以 0.000417 M 重鉻酸鉀溶液滴定至紫色終點（至少持續 30 秒）。

$$\text{FAS 溶液濃度(M)} = \frac{0.000417 \times \text{重鉻酸鉀溶液消耗之體積(mL)}}{100} \times 6$$

- (九) 碘化鉀，粒狀結晶。
- (十) 亞砷酸鈉溶液：溶解 5.0 g 亞砷酸鈉於試劑水中，定容至 1 L。
(注意：亞砷酸鈉有毒，應小心使用，避免攝入。)
- (十一) 硫代乙醯胺溶液：溶解 250 mg 硫代乙醯胺於試劑水中，定容至 100 mL。(注意：硫代乙醯胺可能是致癌物，應小心使用，避免皮膚接觸或攝入。)
- (十二) 甘胺酸溶液：溶解 20 g 甘胺酸於試劑水中，定容至 100 mL，冷藏保存，若溶液混濁時，即應丟棄。
- (十三) 高錳酸鉀儲備溶液，891 mg/L：溶解 891 mg 高錳酸鉀於試劑水中，定容至 1 L。
- (十四) 標準溶液：可依七、(一) 步驟配製標準溶液或市售標準溶液，如使用後者，其有效期限應以廠商所提供之證書為準。

六、採樣與保存

採集 500 mL 以上之水樣，盛裝於玻璃或塑膠瓶中，於現場測定。

七、步驟

(一) 檢量線製備

- 1、取 10.0 mL 高錳酸鉀儲備溶液 (891 mg/L)，以試劑水稀釋至 100 mL。取 0.1 至 8 mL 前述稀釋液，再以試劑水稀釋至 200 mL；配製含一個空白和至少五種濃度的高錳酸鉀檢量線標準溶液，其範圍約為 0.0446 至 3.56 mg/L，大約相當於 0.05 至 4 mg/L 之氯原子。
- 2、於 250 mL 三角燒瓶中，依次加入 5 mL 磷酸鹽緩衝溶液、5 mL DPD 呈色劑及七、(一) 1、所配製高錳酸鉀標準溶液 100 mL，使均勻混合並呈色，以分光光度計在波長 515 nm (或其他波長) 處測其吸光度。

- 3、將測定液倒回三角燒瓶中，立即以 FAS 溶液 滴定至紅色消失，計算相當於氯之濃度 (mg/L)。以吸光度對應相當於氯之濃度 (mg/L)，製備檢量線。
相當於氯之濃度(mg/L)=

$$\frac{\text{FAS濃度(M)} \times \text{FAS體積(mL)}}{100(\text{mL})} \times \frac{158}{5} \times \frac{1}{0.891} \times 1000$$

(二) 水樣測定

- 1、自由有效餘氯測定：分別取 0.5 mL 磷酸鹽緩衝溶液及 0.5 mL DPD 呈色劑於 50 mL 三角燒瓶中，加入 10 mL 水樣，使均勻混合，立即以分光光度計在波長 515 nm 處測其吸光度。
- 2、總餘氯測定：繼續上述步驟，將樣品槽之測定液倒回三角燒瓶中，加入碘化鉀結晶約 0.1 g，靜置 2 分鐘之後，以分光光度計在波長 515 nm 處測其吸光度。
- 3、上述自由有效餘氯及總餘氯之檢驗步驟，係以 10 mL 水樣為基準，若樣品體積增減時，應依比例調整試劑量。當總餘氯超過 4 mg/L 時，必須以試劑水稀釋樣品，再重複七、(二)之操作步驟。
- 4、若發現或懷疑有三、(一)～(七)所述之干擾現象，則依其說明之步驟校正。

(三) 餘氯計測定

- 1、可使用檢測原理和本方法(分光光度計/DPD法)相同之餘氯計檢測餘氯；使用餘氯計檢測，每年至少一次，實驗室應以分光光度計製作檢量線，並讀取該餘氯計對不同濃度標準品之測值，兩者所得測值之誤差須在 ±15 % 以內，實驗室須將餘氯計之相關資料及比對結果建檔備查。

2、現場測定

- (1) 水樣測定前，應再以兩種不同濃度之實驗室自行配製或市售標準溶液測試餘氯計之讀值，如測定值與標準品確認值在 ±15%以內時，可使用該儀器進行檢測，此步驟可視為檢量線查核及查核樣品分析(註2)；若確認值不在 ±15%以內時，餘氯計則須送回實驗室依步驟七(三)1比對調整合格後，才能使用。
- (2) 餘氯測定：將水樣到入樣品試管中，加入 DPD 呈色劑，混合均勻，直接從餘氯計讀取餘氯值。其品質要求須

符合九、(二)至(五)。(註2)

3、如(三)、2.所述之比對結果未落在規範之內，則應依(三)、
1、之步驟重新校正該餘氯計。

八、結果處理

經分光光度計測得之吸光度藉由檢量線可求得樣品中相當於餘氯之濃度。各種餘氯之計算公式如下：

總餘氯或自由有效餘氯 (mg/L)

= 由檢量線求得相當於氯之濃度 (mg/L) × 稀釋倍數

結合餘氯 = 總餘氯 - 自由有效餘氯

檢測報告中應註明檢測之餘氯種類。

使用餘氯計檢測時，餘氯之計算公式如下：

自由有效餘氯 (mg/L)

= 直接讀取之自由有效餘氯讀值 (mg/L) × 稀釋倍數

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，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，其相對誤差值應在± 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或低於法規管制值的 5%。
- (四) 重複分析：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) 測定自由有效餘氯與總餘氯時，玻璃器皿及樣品槽應清洗乾淨或分開使用，以避免殘留之碘化物干擾自由有效餘氯之測定。

十、精密度及準確度

(一) 某一製備水樣含有 0.66 mg/L 之總餘氯，經由二十五個檢驗室測試後，其相對標準偏差為 27.6 %，相對誤差為 15.6 %。(資料來源：同本文參考資料(二)。)

(二) 單一檢驗室之單一檢驗員分析不同類別水樣中總餘氯之結果如下表所示：

樣品類別	平均濃度 (mg/L)	標準偏差 (±mg/L)	相對標準偏差 (%)	分析 次數
蒸餾水	0.39	0.01	3.1	3
	3.61	0.11	3.2	3
飲用水	0.94	0.01	0.8	7
河川水	0.86	0.02	1.9	7
家庭污水	1.07	0.03	2.4	7

(資料來源：同本文參考資料(二))

(三) 蒸餾水中添加餘氯標準品之查核樣品，其總餘氯之配製值為 1.001 mg/L，經由四十八個檢驗室測試之後，平均值為 1.011 mg/L，標準偏差為 0.119 mg/L，平均回收率為 101 %，95%可靠界限 (confidence limits) 為 0.777 至 1.245 mg/L，99 %可靠界限為 0.703 至 1.319 mg/L。該品管查核樣品以手提式分光光度計依本方法重複四次檢驗，其檢驗值分別為 1.16、1.15、1.16、1.15 mg/L，平均值為 1.16 mg/L，標準偏差為 0.01 mg/L。

(四) 單一檢驗室分析自來水中自由有效餘氯及總餘氯之結果如下表所示：

樣品類別	平均濃度 (mg/L)	標準偏差 (±mg/L)	相對標準偏差 (%)	分析 次數
自由有效 餘氯	0.273	0.002	0.84	7
	0.604	0.009	1.50	7
	0.309	0.006	1.80	7
總餘氯	0.310	0.004	1.30	7
	0.674	0.006	0.81	7

	0.379	0.005	1.30	7
--	-------	-------	------	---

(資料來源：同本文參考資料(三))

- (五) 國內單一檢驗室以本檢測方法及市售相同檢測原理之餘氯計，分析六個自來水樣品中自由有效餘氯之差異如下表所示：

自來水編號	實驗室分析值	手提式餘氯計測值	相對誤差%
1	0.79	0.71	10.7
2	0.74	0.76	2.7
3	0.74	0.71	4.1
4	0.64	0.58	9.8
5	0.64	0.57	11.6
6	0.68	0.60	12.5

單位: mg/L

十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., Method 4500-Cl A, F, G, pp. 4-53~4-55, 4-61~4-64, Washington, D.C., USA, 1998.
- (二) USEPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Method 330.5, Total Residual Chlorine, EPA/600/4-79/020 March 1983.
- (三) 李協昌、黃國禎、許元正。1993。水中有效餘氯分析方法之比較研究。中華民國實驗室認證體系八十二年度年會暨實驗室品質管理論文發表會論文集。工研院量測中心，新竹。

註1：如經常配製此緩衝溶液或確定器皿並無碘化物之污染，則不需添加。

註2：不同廠牌之餘氯計操作步驟可能略有不同，應依廠商提供之操作手冊進行檢測。

註3：本檢驗相關之廢液，依無機廢液處理。