

水中陰離子界面活性劑（甲烯藍活性物質）檢測方法

— 甲烯藍比色法

中華民國 97 年 7 月 25 日環署檢字第 0970056376 號公告
自中華民國 97 年 11 月 15 日起實施
NIEA W525.52A

一、方法概要

水中陰離子界面活性劑與甲烯藍反應生成藍色的鹽或離子對，以氯仿萃取後，以分光光度計在波長 652 nm 處測其吸光度而定量之。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水質、飲用水水源水質、地面水體（不包括海水）、地下水、放流水及廢（污）水中陰離子界面活性劑之檢驗，定量時以直鏈或支鏈形烷基苯磺酸鹽為標準，測得水中甲烯藍活性物質（Methylene-blue active substances 簡稱 MBAS）之總濃度。

三、干擾

- （一）水樣中的顏色能被萃取至氯仿層者，形成干擾。
- （二）有機硫酸鹽、磺酸鹽、羧酸鹽、磷酸鹽、酚類及無機氰酸鹽、硫氰酸鹽、氯鹽等，因可與甲烯藍反應生成鹽或離子對，將形成正干擾（註2）。
- （三）陽離子界面活性劑及陽離子胺類物質，因可與陰離子界面活性劑反應，形成負干擾（註3）。

四、設備及材料

- （一）玻璃器皿：所有之玻璃器皿均不得以清潔劑清洗。
- （二）分液漏斗。
- （三）分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- （四）移液管或自動移液管。
- （五）定量瓶。
- （六）玻璃漏斗。

(七) 分光光度計：在波長 652 nm，使用 1 cm 或以上之樣品槽。

五、試劑

(一) 試劑水：不含待測物及干擾物質之試劑水。

(二) 酚酞指示劑：溶解 0.5 g 酚酞 (Phenolphthalein) 於 50 mL 95 % 乙醇 (C_2H_5OH) 或異丙醇 (Isopropyl alcohol)，加入 50 mL 試劑水。

(三) 氫氧化鈉溶液，1 N：溶解 40 g 氫氧化鈉 ($NaOH$) 於試劑水，定容至 1 L。

(四) 硫酸溶液，1 N：緩慢將 28 mL 濃硫酸 (H_2SO_4) 加入約 800 mL 試劑水，定容至 1 L。

(五) 氯仿 ($CHCl_3$)：試藥級或同級品。

註：氯仿具有毒性並可能致癌，使用時請特別小心，避免吸入或皮膚接觸。

(六) 甲烯藍試劑：溶解 0.10 g 甲烯藍 (Methylene blue) 於 100 mL 試劑水，取上述溶液 30 mL 置於 1 L 之三角瓶，加入 500 mL 試劑水、6.8 mL 濃硫酸及 50 g 磷酸二氫鈉 ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)，混合溶解後，定容至 1 L。

(七) 洗液：於 1 L 之三角瓶中，加入 500 mL 試劑水、6.8 mL 濃硫酸及 50 g 磷酸二氫鈉 ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$)，混合溶解後，定容至 1 L。

(八) 無水硫酸鈉 (Na_2SO_4)：粒狀，試藥級。

(九) 烷基苯磺酸鹽儲備溶液：在 1,000 mL 量瓶內，溶解相當於 1.00 g 100 % 活性之直鏈或支鏈形烷基苯磺酸鹽 (Linear alkylbenzene sulfonate 或 Branch alkylbenzene sulfonate 簡稱 LAS 或 ABS) 於試劑水，定容至刻度；1.00 mL = 1.00 mg LAS 或 ABS，放入冰箱 4 °C 暗處、栓緊保存，若無變質可保存一年。

(十) 烷基苯磺酸鹽標準溶液：在 1,000 mL 量瓶內，以試劑水定容 10.0 mL 烷基苯磺酸鹽儲備溶液至刻度；1.00 mL = 10.0 μ g LAS 或 ABS。

(十一) 玻璃棉：使用前以氯仿預先淋洗後乾燥備用。

六、採樣及保存

使用乾淨（不得使用清潔劑）並經試劑水沖洗過之塑膠瓶或玻璃瓶。樣品之運送及保存須在 4 ± 2 °C 冷藏，並於 48 小時內檢測。

七、步驟

(一) 水樣處理及測定

1. 取 100 mL 水樣或適量樣品稀釋至 100 mL（若水樣所含陰離子界面活性劑濃度過低，則應適當增加樣品量），置於分液漏斗（A）。
2. 加入數滴酚酞指示劑，滴加 1 N 氫氧化鈉溶液至水樣呈粉紅時，再滴加 1 N 硫酸溶液至粉紅色剛消失止。
3. 加入 10 mL 氯仿與 25 mL 甲烯藍試劑，搖盪 30 秒後靜置使溶液分層（註 4）。
4. 收集氯仿層（下層）於另一分液漏斗（B），再分別以 10 mL 氯仿重複萃取 2 次，每次皆合併氯仿層液（下層）至分液漏斗（B），棄去水層（註 5）。
5. 加入 50 mL 洗液於氯仿層分液漏斗（B），搖盪 30 秒後靜置，使溶液分層。
6. 收集氯仿層（下層），以玻璃漏斗上置少許玻璃棉，並加入約 10 g 無水硫酸鈉後，過濾收集於 50 mL 之定量瓶中。
7. 洗液層再以 10 mL 氯仿萃取 2 次，同上述步驟過濾於量瓶中，以氯仿定容至刻度。
8. 用氯仿調整分光光度計在 652 nm 之零點後，讀取樣品吸光度，即可由檢量線求得水樣中陰離子界面活性劑（甲烯藍活性物質）之濃度。

(二) 檢量線製備

精取適量之烷基苯磺酸鹽標準溶液（10.0 mg/L）於 100 mL 量

瓶，由高濃度至低濃度序列稀釋成零點及至少五組不同濃度之檢量線製備用溶液，如：0、0.1、0.50、1.00、1.50、2.00 mg/L，或其他適當之序列濃度，並依步驟七（一）操作，讀取在波長 652 nm之吸光度，繪製 LAS 濃度（mg/L）－ 吸光度之檢量線。

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陰離子界面活性劑（MBAS）濃度（mg LAS /L），再依下式計算樣品中陰離子界面活性劑的濃度。

$$\text{樣品中陰離子界面活劑濃度 } \underline{C = A \times F}$$

上式中：

C：樣品中陰離子界面活劑濃度（mg LAS /L）

A：由檢量線求得上機樣品溶液中陰離子界面活劑濃度（mg LAS /L）

F：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：每批次或每 10 個樣品及分析結束時，至少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其回收率應在 85~115 % 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

(一) 國內檢驗室參加陰離子界面活性劑盲樣檢測，其結果之精密度與準確度，如表一所示。

(二) 國內某單一實驗室以河川水執行陰離子界面活性劑檢測結果，如表二所示。

十一、參考資料

(一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., Method 5540C, pp. 5-50~5-53, APHA, Washington, D.C., USA, 2005.

(二) ASTM, Annual Book of ASTM Standards, Vol.11.02, pp. 128~135, 2007.

註 1、廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般有機廢液處理。

註 2、利用步驟七 (一) 5.~7.之反洗步驟，可減少非硫酸鹽之正干擾現象。而存在於廢污水中之硫化物，它會與甲烯藍試劑反應形成無色還原物質而消耗甲烯藍試劑，可加入適量之過氧化氫 (H₂O₂, 30%) 消除干擾；另外也可將水樣在鹽酸溶液中煮沸迴流後，與 1-甲基庚胺 (1-methylheptylamine) 反應，生成之離子對以氯仿萃取，再將 1-甲基庚胺移除，即可去除硫化物干擾，詳細步驟見十一、參考資料 (二)。

註 3、胺類等有機物質的干擾現象，可在適當的條件下以陽離子交換樹脂去除。

註 4、過度搖盪可能會產生乳化現象，可加入少量異丙醇 (isopropyl alcohol) (小於 10 mL) 消除乳化，同時加入相同體積的異丙醇至所有標準品中，再緩慢旋轉分液漏斗，靜置分層。

註 5、甲烯藍加入後，如萃取過程中發現水相中藍色變淡或消失，表示水中甲烯藍活性物質 (MBAS) 濃度過高，此時應棄去試樣，重新取適量水樣，稀釋至 100 mL 後重新進行分析。

表一 國內檢驗室參加陰離子界面活性劑盲樣檢測結果

樣品批次	實 際 配製值 (mg / L)	參加檢測 之實驗室 家數 (N)	參加檢測之 檢驗室之平 均值 (mg / L)	標準偏差 (mg / L)	相對標準偏 差 (%)
1	0.158	9	0.1497	0.023	15.4
2	0.305	17	0.297	0.038	12.8
3	0.540	15	0.5394	0.055	10.1
4	0.609	16	0.618	0.029	4.71
5	0.975	18	1.047	0.070	6.71
6	1.40	15	1.423	0.090	6.32
7	1.86	16	1.828	0.202	11.0
8	2.34	16	2.345	0.191	8.14

表二 國內某單一實驗室以河川水執行陰離子界面活性劑檢測結果：

樣品類別	添加 ABS 標準 品濃度(mg/L)*	平均添加 回收率%	標準偏差 %	分析次數
河川水	1.0	95.9	3.25	5
河川水 (油脂含量 10 mg/L) **	1.0	108	3.88	4
河川水 (油脂含量 40 mg/L) **	1.0	108	6.98	4

*100 mL河川水樣品中添加 100 mg/L ABS標準溶液 1.0 mL，添加濃度為 1.0 mg/L。

**100 mL河川水樣品中分別加入 4000 mg/L 標準油脂(標準油脂為十六烷($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$)及硬脂酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) 1：1之混合物) 0.25 mL

及 1 mL，使其100 mL河川水樣品中標準油脂含量為 10 mg/L及 40 mg/L，以了解油脂對河川水樣檢測之干擾。