

海水中總殘餘氧化劑濃度檢測方法—分光光度計法 / 碘光度法

中華民國 94 年 3 月 3 日環署檢字第 0940016101 號公告
自中華民國 94 年 6 月 15 日起實施
NIEA W453.20B

一、方法概要

本方法係將待測水樣加入足夠量的碘離子，於酸性的條件下(pH = 3 至 4)，水樣中的殘餘氧化劑(註一)將碘離子(I⁻)氧化成淡褐色的溶解碘分子(I₂)及三碘錯合離子(I₃⁻)，最後以分光光度計在 353 nm 波長測其吸光值，換算為海水中總殘餘氧化劑濃度，以當量濃度(μ eq./L)或相當於氯之濃度(mg/L as Cl₂)表示之。

二、適用範圍

本方法適用於海水檢測，特別是對於檢測近海水域之污水排放口或電廠冷凝管排放口附近，須推斷添加氧化劑後對環境背景之影響者。方法偵測極限約 0.1 μ eq./L 或 0.007 mg/L as Cl₂。

三、干擾

- (一)分子狀態的氯或溴具有揮發性，採樣時應使用與測溶氧方法類似的樣瓶及裝樣方式。
- (二)水樣中溶解碘也具有揮發性，濃度愈高揮發愈快，測定時建議使用汲樣器(Sipper)汲樣送入分光光度計之流動槽中，避免與空氣接觸。
- (三)海水本身及水樣的濁度會影響吸光值，故須作濁度背景修正。
- (四)測樣宜在加藥後 10 分鐘至 2 小時內完成，否則空白值會以每小時增加 0.002 吸光值的速率微幅上升。

四、設備及材料

- (一)分光光度計：波長設定於 353 nm。為避免碘蒸發，應選用 1 cm 光徑之流動光槽(Flow cell)，以幫浦或虹吸式之汲樣器將水樣汲入分光光度計中。儀器設備之示意圖，請參考圖一所示。
- (二)BOD 瓶：體積約 60.0 mL。
- (三)磁石、電磁攪拌器。

五、試劑

- (一)試劑水：不含干擾物質之蒸餾水或去離子水。
- (二)緩衝試劑：取 17.5 g 試藥級之醋酸鈉 (CH_3COONa) 置於 100 mL 定量瓶中，先以少量試劑水溶解，再加入 45.7 mL 的冰醋酸 (CH_3COOH) 混合均勻後，再以試劑水定量至 100 mL。
- (三)碘化鉀試劑：取 66.4 g 試藥級之碘化鉀 (KI) 及約 0.1 g 的氫氧化鈉 (NaOH) 以試劑水定量至 100 mL。將此溶液倒入棕色玻璃瓶中，並置於暗處儲存。
- (四)硫代硫酸鈉試劑：取 4.96 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以試劑水溶解並定量至 100 mL。將此溶液倒入棕色玻璃瓶中，並置於暗處儲存。
- (五)高錳酸鉀儲備溶液：溶解 3.161 g 高錳酸鉀於試劑水中，定容至 1 L，此時高錳酸鉀相當於 0.02 mol/L，其當量濃度為 0.1 eq./L。

六、採樣與保存

供海水中總殘餘氧化劑測定的採樣器的種類很多，原則上以採樣能完全密封，取樣時不受空氣干擾為原則。

於現場以 60 mL BOD 瓶採集水樣（採集水樣示意圖，請參照圖二所示），取樣時應讓水樣溢流出約 BOD 瓶之 3-4 倍體積（注意水樣之水位應高於瓶頸，取樣時應避免氣泡產生），並立即加入 0.5 mL 緩衝試劑與 0.5 mL 碘化鉀試劑，蓋上瓶蓋，顛倒數次使混合均勻。於野外採樣後，如果無法立即分析，應將 BOD 瓶於加入試劑後，水封並加一塑膠蓋保存，以此水封狀態運回實驗室待測。

七、步驟

- (一)打開瓶蓋，於加藥 10 分鐘後至 2 小時內（註二），以分光光度計於 353 nm 測得水樣之吸光度 (ABS_{raw})。有關採樣測定操作程序，請參考圖三所示。
- (二)試劑空白
取試劑水，裝於 60 mL 之 BOD 瓶中，依採樣步驟操作，測得試劑空白之吸光度 ($\text{ABS}_{\text{blank}}$)。通常試劑空白應在 0.002 ABS 以下。

(三)濁度背景

將步驟七(二)之操作完成後，將剩餘樣品加入 0.5 mL 硫代硫酸鈉試劑混勻，消除碘之呈色後，再測量一次，得水樣之濁度背景值 (ABS_{turb})。

(四)檢量線之製備

1. 取 1.0 mL 高錳酸鉀儲備標準溶液，以試劑水稀釋至 100.0 mL。再取適當體積之前述稀釋溶液，於 0 至 100 $\mu\text{eq. / L}$ 之範圍中，配製至少五種濃度之一系列之標準溶液，最後以試劑水稀釋至 100.0 mL。
2. 取上述之一系列高錳酸鉀溶液，裝於 60 mL 之 BOD 瓶中，依步驟七(一)至七(二)操作。得到檢量線斜率 S (單位為 $L / \mu\text{eq.}$)。 S 通常為 0.0114 $L / \mu\text{eq.}$ ，但因所使用之儀器不同可能會稍微有所變動。

八、結果處理

1. 由水樣的原始吸光值 (ABS_{raw}) 扣除試劑空白 (ABS_{blank}) 和濁度背景 (ABS_{turb})，得修正後的吸光值 (ABS_{corr})

$$ABS_{corr} = ABS_{raw} - ABS_{blank} - ABS_{turb}$$

2. 由水樣測得修正後的吸光值 (ABS_{corr})，除以檢量線斜率即得總殘餘氧化劑，以當量濃度表示之。

$$C (\mu\text{eq. / L}) = ABS_{corr} / S$$

C : 水樣中總殘餘氧化物的當量濃度 ($\mu\text{eq. / L}$)

S : 檢量線斜率。

3. 單位：雖然學理上 TRO 之單位應報告為 $\mu\text{eq. / L}$ (因包含許多物種)，但為了便於研判，也可換算成習慣性之殘餘氯之濃度單位。

$$C(\text{mg/L as Cl}_2) = C (\mu\text{eq. / L}) \times 71 / 1000$$

例如： $C = 1 \mu\text{eq. / L} = 0.071 \text{ mg/L as Cl}_2$ 。

九、品質管制

- (一)檢量線製備：每批次樣品應重新製作檢量線，並求其相關係數 (R 值)。 R 值應大於或等於 0.995。

- (二)檢量線確認：每次檢量線製作完成後，隨即以不同於檢量線製作來源的標準品確認之。
- (三)空白樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。。
- (四)查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析，並求其回收率。
- (五)重複樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個重複分析。
- (六)檢量線查核：每批次分析結束或每分析十個樣品後，必須以檢量線中間濃度查核檢量線。

十、精密度與準確性

於某實驗室以蒸餾水與海水中添加 $10 \mu\text{eq./L}$ 之 KMnO_4 溶液，以 1 cm 流動光槽於 353 nm 處測其吸光度，其結果如表一所示。

十一、參考資料

- (一)Sugita H.,K. Hayashi, T. Asai, T. Mitsuya, K.Amanuma, C. Maruyama and Y. Deguchi. Spectrophotometric method for determination of total residual oxidants in seawater. Suisanzoshoku. 40, pp45-49
- (二)程偉麒，「以 DPD 光度法、碘光度法測定總殘氧化劑量之可行性研究」，國立台灣大學海洋研究所碩士論文，中華民國九十一年六月。
- (三)American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 2350 Oxidant Demand/requirement, pp2-39-2-43, APHA, Washington, D.C., USA, 1998。

註一：工業排放水中，常添加殺菌之氧化劑(Oxidant)如:氯氣、次氯酸或由直接電解海水生成氯氣。這些氧化劑添加於海水後的反應與加於淡水情形不同，所衍生出的次級產物種類複雜，可能包含了 Cl_2 、 ClO^- 、 ClO_2 、 Br_2 、 BrO^- 、 NH_2Cl 、 NH_2Br ...等物質之總和，其中以 BrO^- 佔最大比例，故監測項目不宜稱之為「殘餘氯」濃度，而應稱之為「總殘餘氧化劑」濃度(Total residual oxidant, 簡稱 TRO)。學理上添加入氧化劑之濃度稱為劑量(Dose)，而檢測 TRO 可代表其被消耗後仍殘存之氧化能力。

註二：吸光度在兩小時內維持定值，超過兩小時後可能有 1-3% 的改變，且試劑空白會微幅上升。

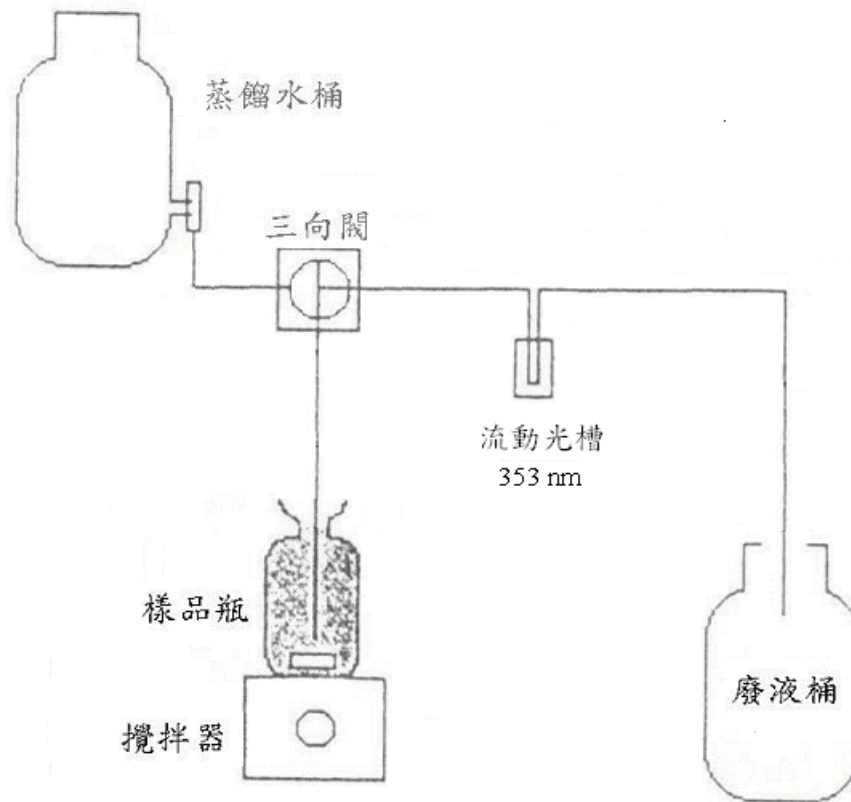
註三：廢液分類處理原則---依一般無機廢液處理。

表一 以蒸餾水與海水中添加 10 μ eq./L 之 KMnO_4 溶液之檢測結果

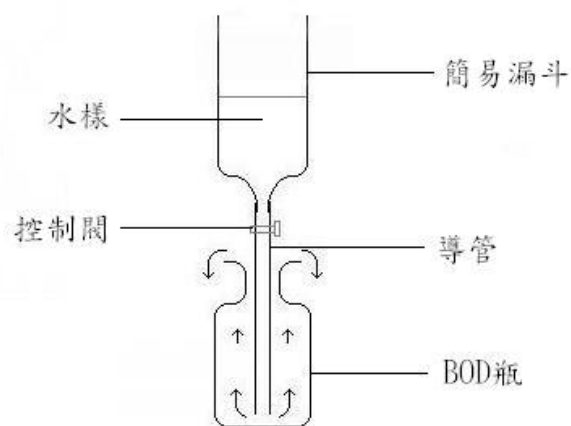
水樣	原始吸光度 ABS	修正吸光度 ABS	平均吸光度 ABS	回收率 %	相對偏差
蒸餾水 + KMnO_4	0.115	0.114	0.114	100	0.47%
	0.114	0.113			
	0.115	0.114			
	0.115	0.114			
	0.115	0.114			
	0.114	0.113			
	0.114	0.113			
海水 + KMnO_4	0.113	0.112	0.112	98.2	0.34%
	0.113	0.112			
	0.114	0.113			
	0.113	0.112			
	0.113	0.112			
	0.113	0.112			
	0.113	0.112			

註：1. 資料來源如參考資料（一）。

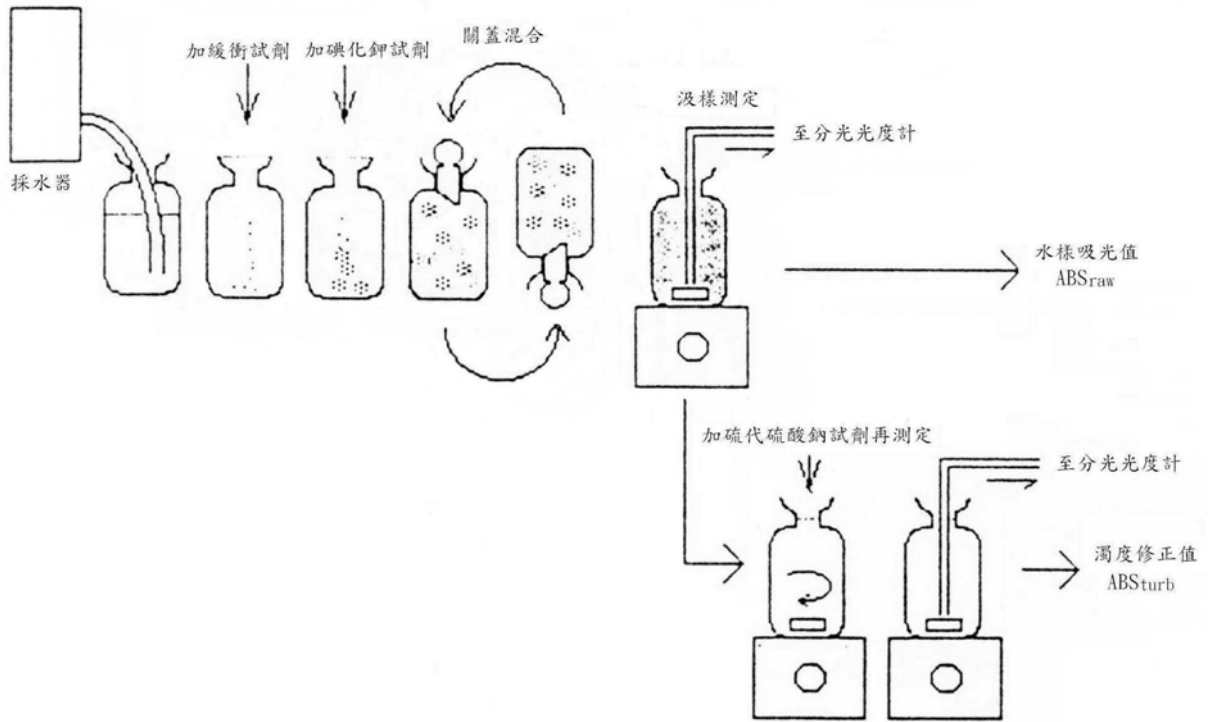
2. 試劑空白值為 0.001 ABS，修正吸光度為原始吸光度扣除試劑空白值。



圖一 分光光度計使用之流動光槽儀器設備示意圖



圖二 樣品採集示意圖



圖三 總殘餘氧化劑分析操作示意圖