

環境用藥中二氧化氯等檢測方法—滴定法

中華民國 110 年 1 月 4 日環署授檢字第 1091007255 號

自中華民國 110 年 4 月 15 日生效

NIEA D439.20B

一、方法概要

樣品經配製、稀釋至適當濃度後，進行三部分滴定。第一部分第一階段調整樣品 pH 值至 7，滴定所有之氯 ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$) 及五分之一之二氧化氯，第二階段續調整樣品 pH 值至 2，滴定其他五分之四之二氧化氯及全部之亞氯酸鹽（在此階段中測量之亞氯酸鹽包含來自樣品中最初存在及第一次滴定中形成之亞氯酸鹽）；第二部分第一階段另取一個樣品用氮氣吹除樣品中二氧化氯，於 pH 值為 7 時與碘離子反應去除所有殘留之氯，第二階段續調整 pH 值至 2，滴定原樣品中最初存在之亞氯酸鹽；第三部分再取一個樣品以鹽酸還原後，滴定所有二氧化氯、亞氯酸鹽、氯酸鹽及氯，各部分滴定值經由計算後，即可求得樣品中二氧化氯、亞氯酸鹽、氯酸鹽及氯含量。

二、適用範圍

本方法適用於環境用藥中二氧化氯、亞氯酸鹽、氯酸鹽及氯含量檢測。

三、干擾

當樣品溶液 pH 值大於 4 時，滴定所形成的碘 (I_2)，在缺乏碘離子 (I^-) 時，可能會大量轉換成碘酸鹽 (IO_3^-)，造成負偏差。酸化上述滴定樣品後，碘酸鹽又會還原生成碘，造成正偏差。為防止碘酸鹽之生成，應加入碘化鉀溶液。

四、設備與材料

- (一) 滴定裝置：可使用電流滴定儀 (Amperometric titrator) 或電位滴定儀 (Potentiometric titrator)，滴定管精密度至少為滴定管體積之 $\pm 0.1\%$ ，若使用電流滴定儀，具雙白金電極之系統較為穩定，且維護需求較少；若使用電位滴定儀，以白金電極為指示電極，氯化銀電極為參考電極，進行滴定終點偵測。
- (二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (三) 磁石、磁攪拌器。
- (四) pH 計。
- (五) 玻璃器皿：玻璃器皿第一次使用前，應於高濃度二氧化氯溶液 (200 mg/L 至 500 mg/L) 中浸泡 24 小時，使用時以試劑水清

洗，並應與實驗室中其他玻璃器皿分開，且不作其他用途使用。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則必須至少為試藥級，使用之溶液，可依試劑比例配製所需使用體積。

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水或純水。
- (二) 磷酸鹽緩衝溶液，pH 值 7：溶解 25.4 g 無水磷酸二氫鉀 (KH_2PO_4) 及 34.1 g 無水磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4) 於 800 mL 試劑水中，加入次氯酸鈉 (NaClO) 溶液(含 1% 氯) 2 mL 混合均勻。避光放置 2 天，確認溶液中仍有自由氯存在(註 1)，然後暴露於陽光下直至無氯殘留(註 1)。如有需要，可以紫外線燈做最後除氯，確認無氯殘留後，以試劑水稀釋至 1 L，如果有沉澱物則過濾去除。
- (三) 飽和磷酸氫二鈉溶液：加入磷酸氫二鈉 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 於 100 mL 試劑水中，直至無法繼續溶解磷酸氫二鈉(磷酸氫二鈉 20°C 水中溶解度為 35.8 g/L)。
- (四) 碘化鉀溶液，10%：溶解 10 g 碘化鉀 (KI) 於 100 mL 試劑水中，貯存於棕色瓶中，若顏色改變，須重新配製。
- (五) 溴化鉀溶液，5%：溶解 5 g 溴化鉀 (KBr) 於 100 mL 試劑水中，貯存於棕色瓶中，貯存至少 2 週，以氧化可能存在的亞硫酸氫根離子。
- (六) 鹽酸溶液，2.5 M：緩慢將 200 mL 濃鹽酸加於試劑水中，並定容至 1 L。
- (七) 氯氣：純度 99.995% 以上。
- (八) 碘酸氫鉀標準溶液，0.008334 M：溶解 3.249 g 碘酸氫鉀 ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) 於試劑水中，並定容至 1 L。
- (九) 澱粉指示劑，0.5% (註 2)：取 0.5 g 可溶性澱粉於燒杯，加入 5 mL 試劑水攪拌成乳狀液後，倒入於 95 mL 沸騰之試劑水中，煮沸數分鐘後靜置冷卻，加入 0.2 g 水楊酸 (Salicylic acid) 保存，使用時取其上層澄清液。亦可使用市售指示劑。
- (十) 硫代硫酸鈉滴定溶液，約 0.1 M：溶解 25 g 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 於新鮮煮沸過且已冷卻的試劑水中，並定容至 1 L，貯存於棕色瓶。亦可使用市售溶液。本溶液至少每 30 天用碘酸氫鉀標準溶液標定。

標定方法：在三角瓶內溶解約 1 g 不含碘酸鹽之碘化鉀於 80 mL 試劑水，加入 1 mL 濃硫酸溶液及 10.0 mL 碘酸氫鉀標準溶液，隨即以硫代硫酸鈉溶液滴定所釋出的碘，在接近滴定終點（即呈淡黃色）時，加入澱粉指示劑，繼續滴定至藍色消失（註 2、註 4），採用兩次平均值且兩次滴定體積差值不得大於 0.1 mL。

$$\text{硫代硫酸鈉滴定溶液濃度 (M)} = \frac{10 \times M_1 \times 12}{F}$$

M_1 = 碘酸氫鉀標準溶液濃度 (M)

F = 硫代硫酸鈉滴定體積 (mL)

(十一) 硫代硫酸鈉滴定溶液，約 0.01 M：取 10 mL 0.1 M 硫代硫酸鈉滴定溶液，以試劑水定容至 100 mL。

六、採樣與保存

採取足夠供檢測及保存之樣品量，室溫保存。樣品為包裝完善且密封完整，以原包裝保存，非完整包裝樣品可使用塑膠瓶密封保存。

七、步驟

(一) 包裝拆除及前處理

1. 液劑樣品：經包裝拆除處理後，直接稱取適量樣品 (W_1 ，精稱至 0.1 mg)，以試劑水稀釋（記錄稀釋後定容體積 V_1 mL），使所含氧化性物質濃度小於 200 mg/L（若樣品濃度已在此濃度內，可直接取樣滴定， W_1 即為樣品滴定取樣體積之重量）。
2. 片劑、粒劑或錠劑等固體樣品：依商品使用說明書製備樣品，記錄稱取固體樣品之重量 (W_2 ，精稱至 0.1 mg) 及製備後樣品溶液體積 (V_2 mL)，以試劑水稀釋（記錄稀釋倍數 f ），使所含氧化性物質濃度小於 200 mg/L（若製備後樣品溶液濃度已在此濃度內，可直接取樣滴定）。

(二) 樣品滴定

稀釋至適當濃度後樣品，取三部分進行滴定，第一部分及第二部分為兩階段滴定，第三部分為一階段滴定。每個樣品均需執行重複滴定分析。

1. 第一部分

- (1) 氯及五分之一之有效二氧化氯滴定：於裝有 50 mL 至 100 mL 試劑水之容器中加入 1 mL pH 值 7 磷酸鹽緩衝液，加入 5 mL 至 10 mL 稀釋後樣品溶液，加入時應使移液管尖

端在液面下，再加入 2 mL 10% 碘化鉀溶液，以 0.01 M 硫代硫酸鈉滴定溶液滴定至終點，記錄滴定體積 (A mL)。

- (2) 五分之四之有效二氧化氯及亞氯酸鹽滴定：接續上述步驟，滴定終點溶液以 2.5 M 鹽酸溶液調整 pH 值 1.9 至 2.0，於暗處反應 5 分鐘，再以 0.01 M 硫代硫酸鈉滴定溶液（註 3）滴定至終點，記錄滴定體積 (B mL)。

2. 第二部分

- (1) 非揮發性氯滴定：於另裝有 50 mL 至 100 mL 試劑水之容器中中加入 1 mL pH 值 7 磷酸鹽緩衝液，加入 5 mL 至 10 mL 稀釋後樣品溶液，加入時應使移液管尖端在液面下，以高純度氮氣吹氣 15 分鐘，續加入 2 mL 10% 碘化鉀溶液，以 0.01 M 硫代硫酸鈉滴定溶液滴定至終點，記錄滴定體積 (C mL)。

- (2) 亞氯酸鹽滴定：接續上述步驟，滴定終點溶液以 2.5 M 鹽酸溶液調整 pH 值 1.9 至 2.0，置於暗處反應 5 分鐘，再以 0.01 M 硫代硫酸鈉滴定溶液滴定至終點，記錄滴定體積 (D mL)。

3. 第三部分

氯、二氧化氯、亞氯酸鹽及氯酸鹽滴定：於另一三角錐瓶中加入 10 mL 濃鹽酸及 1 mL 5% 溴酸鉀溶液混合均勻，再加入 5 mL 至 10 mL 稀釋後樣品溶液，立即塞住三角錐瓶，置於暗處反應 20 分鐘，續加入 2 mL 10% 碘化鉀溶液，劇烈搖晃 5 秒鐘後，快速轉移至裝有 25 mL 之飽和磷酸氫二鈉溶液之容器中，以試劑水潤洗三角錐瓶，並將洗液加入容器中，以 0.01 M 硫代硫酸鈉滴定溶液滴定至終點。另同時以去離子水代替樣品，重複以上操作步驟，進行空白分析，記錄滴定體積 (E mL = 樣品滴定量減空白滴定量)。

八、結果處理

(一) 液劑樣品

$$\text{二氧化氯含量 \% (w/w)} = \frac{\frac{5}{4}(B-D) \times M \times 1.349}{W_1} \times \frac{V_1}{V}$$

$$\text{亞氯酸鹽含量 \% (w/w)} = \frac{D \times M \times 1.6863}{W_1} \times \frac{V_1}{V}$$

$$\text{氯酸鹽含量 \% (w/w)} = \frac{(E-(A+B)) \times M \times 1.3909}{W_1} \times \frac{V_1}{V}$$

$$\text{氯含量 \% (w/w)} = \frac{\left(A - \frac{(B-D)}{4}\right) \times M \times 3.5453}{W_1} \times \frac{V_1}{V}$$

A、B、D、E：硫代硫酸鈉滴定溶液滴定體積 (mL)。

M：硫代硫酸鈉滴定溶液濃度 (M)。

W_1 ：樣品取樣量 (g)。(若樣品未經稀釋，直接取樣滴定， $W_1 =$ 樣品滴定取樣體積重量)

V_1 ：樣品稀釋定容體積 (mL)。

V：稀釋後樣品滴定取樣體積 (mL)。(若樣品未經稀釋，直接取樣滴定， $V_1/V = 1$)

(二) 片劑、粒劑或錠劑等固體樣品

$$\text{二氧化氯含量 \% (w/w)} = \frac{\frac{5}{4}(B-D) \times M \times 1.349}{W_2} \times \frac{V_2}{V} \times f$$

$$\text{亞氯酸鹽含量 \% (w/w)} = \frac{D \times M \times 1.6863}{W_2} \times \frac{V_2}{V} \times f$$

$$\text{氯酸鹽含量 \% (w/w)} = \frac{(E-(A+B)) \times M \times 1.3909}{W_2} \times \frac{V_2}{V} \times f$$

$$\text{氯含量 \% (w/w)} = \frac{\left(A - \frac{(B-D)}{4}\right) \times M \times 3.5453}{W_2} \times \frac{V_2}{V} \times f$$

A、B、D、E：硫代硫酸鈉滴定溶液滴定體積 (mL)。

M：硫代硫酸鈉滴定溶液莫耳濃度 (M)。

W_2 ：樣品取樣量 (g)。

V_2 ：製備後樣品溶液體積 (mL)。

V：稀釋後樣品溶液滴定取樣體積 (mL)。

f：製備後樣品溶液稀釋倍數。

(三) 兩次滴定分析計算之測值，其相對差異百分比應在 10% 以內，以平均值出具報告。

九、品質管制

每個樣品均須執行重複滴定分析，其相對差異百分比應在 10% 以內。

十、精密度與準確度

單一實驗室以樣品進行重複滴定分析，結果如附表一。

十一、參考資料

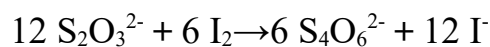
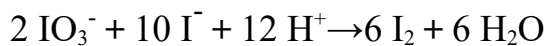
American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed., Method 4500-ClO₂-E, pp.4-84~4-86, APHA, Washington D.C., USA, 2017.

註 1：自由氯及氯含量可使用餘氯試紙或餘氯計測定。

註 2：硫代硫酸鈉滴定溶液之標定亦可使用電流或電位滴定儀，此時無須加入澱粉指示劑。

註 3：硫代硫酸鈉滴定溶液之濃度，可依樣品濃度調整使用 0.1M 或 0.01M。

註 4：硫代硫酸鈉滴定反應式



1 莫耳碘酸氫鉀消耗 12 莫耳硫代硫酸鈉

硫代硫酸鈉 (含 5 結晶水) 分子量為 248.18

碘酸氫鉀 (KH(IO₃)₂) 分子量為 389.91

註 5：本檢測廢液，依一般無機廢液處理原則處理。

表一 單一實驗室樣品重複滴定分析結果表

	二氧化氯		亞氯酸鹽		氯酸鹽		氯	
	平均 濃度 (%)	相對差異 百分比 (%)	平均 濃度 (%)	相對差異 百分比 (%)	平均 濃度 (%)	相對差異 百分比 (%)	平均 濃度 (%)	相對差異 百分比 (%)
樣品 1	4.43	0.8	7.53	1.4	2.71	5.6	3.47	0.6
樣品 2	7.44	0.7	N.D.	-	1.61	2.8	2.00	2.1
樣品 3	0.0778	3.4	0.0433	5.4	0.0366	0.3	0.0025	1.6
樣品 4	N.D.	-	N.D.	-	0.0863	2.2	0.0150	2.2
樣品 5	0.0396	0.2	N.D.	-	N.D.	-	0.0003	7.6

註：樣品 1、2 為錠劑，樣品 3、4、5 為液劑。