

水中氨氮檢測方法—氨選擇性電極法

中華民國 109 年 9 月 2 日環署授檢字第 1091004600 號公告
自中華民國 109 年 12 月 15 日生效

NIEA W446.53C

一、方法概要

氨選擇性電極 (Ammonia-selective electrode) 使用疏水性氣體通透膜分隔樣品溶液與電極內部氯化銨(NH_4Cl)溶液，調整樣品溶液 pH 值使其大於 11，此時溶解性氨，包含氨($\text{NH}_{3(\text{aq})}$)及銨離子(NH_4^+)，會轉變成氨($\text{NH}_{3(\text{aq})}$)，所產生之氨經由氨選擇性通透膜擴散進入電極內部溶液改變其 pH 值，再利用 pH 電極及選擇性氯離子參考電極來測定電位差，以測得樣品溶液之氨氮濃度。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢(污)水中氨氮之檢測。適用測定之濃度範圍為 0.03 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 至 1400 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 。

三、干擾

- (一) 有胺類存在時會形成正干擾，尤其在酸性下干擾程度會更大。
- (二) 汞離子及銀離子會與氨氮生成錯合物，形成干擾，可加入 NaOH / EDTA 混合溶液去除干擾。
- (三) 高濃度之溶解離子會影響測值，但顏色(色度)及濁度不會造成干擾。

四、設備與材料

- (一) 電位計：使用 pH 計或特定離子計 (Specific ion meter)，惟需附有電位量測裝置(在 -700 mV 至 700 mV 量測範圍，解析度至少 0.1 mV)。
- (二) 氨選擇性電極。
- (三) 電磁攪拌器：磁石需為熱絕緣且外裹鐵氟龍。
- (四) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

(五) pH 計。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則須至少為試藥級。

(一) 試劑水：電阻率 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 之試劑水。

(二) NaOH / EDTA 溶液，10 M：將 400 g NaOH 溶解於 800 mL 試劑水中，再加 45.2 g $\text{Na}_4\text{EDTA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 攪拌溶解，冷卻後定容至 1000 mL。

(三) 去氯試劑：溶解 3.5 g 硫代硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 於試劑水中，再定容至 1000 mL，須每週配製。

(四) 氫氧化鈉溶液，10 M：將 40 g NaOH 溶解於 80 mL 試劑水中，攪拌溶解後定容至 100 mL。

(五) 氨氮儲備溶液，1000 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ ：將 3.819 g 無水氯化銨 (Anhydrous NH_4Cl ，預先於 105°C 乾燥 2 小時) 溶解於試劑水中後定容至 1000 mL。

(六) 濃硫酸。

六、採樣與保存

(一) 採樣：使用清潔並經試劑水清洗過之塑膠瓶或玻璃瓶。在取樣前採樣瓶可用擬採集之樣品洗滌 2 次至 3 次。如果樣品中含有餘氯，則採樣時應立即添加去氯試劑處理 (註 1)。

(二) 保存：樣品之運送及保存須在 $4^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏，並於 24 小時內檢測。若樣品為含有機性及含氮性物質高的樣品或需保存較長時間之樣品，採樣後應加入濃硫酸調整 pH 值至 2 以下，在此條件下樣品可保存 7 天。

七、步驟

(一) 蒸餾：樣品為廢污水或有干擾物之樣品 (添加樣品分析回收率小於 85% 或大於 115% 時)，應執行蒸餾步驟。蒸餾步驟請依「水中氨氮檢測方法-靛酚比色法 (NIEA W448)」七、步驟 (一) 執行。

(二) 檢量線製備

1. 取氨氮儲備溶液，以試劑水配製成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度分別為 0.1 mg/L、1 mg/L、10 mg/L、100 mg/L、1000 mg/L 的氨氮標準溶液或配製成其它 5 種適當濃度範圍。
2. 取上述各標準溶液 100 mL 置於 150 mL 燒杯中，將電極置入最低濃度標準溶液中，並以電磁攪拌器攪拌。在檢量線製備及樣品檢測過程，須限制攪拌速度，以減少氨由溶液中逸出，應維持相同攪拌速度及室溫之水溫狀況。
3. 加入 1 mL 或足夠量 10 M NaOH 溶液使 pH 值大於 11，記錄 NaOH 溶液加入量以利結果計算。如果樣品中含有汞、銀等離子，則改加入 10 M NaOH / EDTA 溶液。
4. 保持電極於溶液中，直至得到穩定之電位讀值 (mV)，由低濃度至高濃度依上述步驟重複測試各標準溶液。惟當待測物濃度低於 1 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ 時，則至少需停留 2 分鐘至 3 分鐘，至讀數穩定時再讀取電位 (mV)。
5. 每次測定後均需以試劑水淋洗電極並輕拭使乾。
6. 將各氨氮標準溶液所測得的電位值，與氨氮濃度之對數值製備檢量線。若電位計功能正常，則當氨氮濃度每改變 10 倍時，電位應改變約 59 mV。
7. 檢量線確認：完成檢量線製作後，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。

(三) 樣品分析

取七、步驟 (一) 經蒸餾前處理並已定量的餾出液或未蒸餾之原樣品 100 mL (若樣品中氨氮濃度超過檢量線，則須先適當稀釋)，放置於 150 mL 燒杯中，再依七、步驟 (二) 2 至 5 測定電位值，並記錄 10 M NaOH 溶液之加入量。

八、結果處理

由樣品溶液測得之電位值，代入檢量線可求得樣品溶液中氨氮濃度，再依下式計算樣品中氨氮濃度。

$$A = A' \times F \times \left(\frac{100+D}{100+C} \right)$$

A：樣品中氨氮濃度 (mg NH₃-N/L)

A'：由檢量線求得樣品溶液中氨氮濃度 (mg NH₃-N/L)

F：稀釋倍數

C：10 M NaOH 溶液加入檢量線標準溶液之體積 (mL)

D：10 M NaOH 溶液加入樣品之體積 (mL)

九、品質管制

- (一) 檢量線：線性相關係數應大於或等於 0.995，檢量線確認相對誤差值應在 ±15% 以內。
- (二) 檢量線查核：每批次或每 10 個樣品分析結束時，執行 1 次檢量線查核，以檢量線中點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 個樣品至少應執行 1 個空白樣品分析，空白分析值須低於待測物法規管制標準值的 5%。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個查核樣品分析，回收率應在 85% 至 115% 範圍內。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個重複樣品分析，相對差異百分比應在 15% 以內。
- (六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個添加樣品分析，回收率應在 85% 至 115% 範圍內。

十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室分析氨氮之地面水樣品，其標準偏差和回收率結果如表一、表二所示。
- (二) 以氨選擇性電極檢測蒸餾水和放流水樣品，在 12 個實驗室間的研究結果詳如表三。

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-NH₃ D, pp.4-117~4-118, APHA, Washington D.C., USA, 2017.

註 1：在 500 mL 樣品中，使用 1 mL 去氯試劑，可去除 1 mg/L 餘氯。

註 2：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

表一 地面水分析之標準偏差結果

樣品基質	樣品檢測濃度 (mg NH ₃ -N/L)	標準偏差 (mg NH ₃ -N/L)
地面水	1.00	±0.038
地面水	0.77	±0.017
地面水	0.19	±0.007
地面水	0.13	±0.003

資料來源：十一、參考資料。

表二 地面水分析之回收率結果

樣品基質	樣品檢測濃度 (mg NH ₃ -N/L)	回收率 (%)
地面水	0.10	96
地面水	0.13	91

資料來源：十一、參考資料。

表三 氨選擇性電極之精密度與偏差

濃度 mg/L	基質	平均回收率 (mean recovery %)	精密度	
			12 個實驗室間 % RSD	個別測試者間 % RSD
0.04	蒸餾水	200	125	25
	放流水	100	75	0
0.10	蒸餾水	180	50	10
	放流水	470	610	10
0.8	蒸餾水	105	14	5
	放流水	105	38	7.5
20	蒸餾水	95	10	5
	放流水	95	15	10
100	蒸餾水	98	5	2
	放流水	97	-	-
750	蒸餾水	97	10.4	1.6
	放流水	99	14.1	1.3

Source : American Society for Testing and Materials . Method 1426 - 79. American Soc . Testing & Materials, Philadelphia , Pa .