

### 一、方法概要

本方法為碘定量法檢測水中溶氧的修正方式之一。碘定量法係最精確及可靠的溶氧滴定方法，其測定過程係將樣品盛裝於密封玻璃瓶中，先後加入硫酸亞錳及含碘離子的鹼性溶液，水中溶氧會將氫氧化亞錳沉澱氧化成高價錳氧化物，當水樣酸化後，高價錳氧化物氧化碘離子生成與溶氧相同當量之碘，再以硫代硫酸鈉溶液滴定，由其消耗量即可求得水樣中之溶氧量，滴定終點可採用澱粉指示劑偵測。

亞硝酸鹽為硝化過程之中間產物，可氧化溶氧測定過程中所加入的碘離子生成碘與二氧化氮，而二氧化氮再與空氣中的氧作用生成亞硝酸鹽，在滴定過程中溶液會由藍色褪色再生成藍色，此種循環性之干擾可在原有試劑中加入疊氮化物與亞硝酸鹽反應後去除。

### 二、適用範圍

本方法適用於地面水體、放流水及廢污水溶氧之現場檢驗。因本方法可有效去除亞硝酸鹽之干擾，故特別適用於廢污水、生物處理放流水及河川水，尤其是亞硝酸鹽氮濃度大於0.05 mg/L，但亞鐵離子濃度小於1 mg/L，且不含其他氧化或還原物質之樣品；當加入濃硫酸前，先加入1 mL氟化鉀（KF）溶液並於加酸後立即滴定时，本方法亦適用於三價鐵離子濃度高達200 mg/L水樣之溶氧測定。

註：由實驗室測定溶氧時，則依水中溶氧檢測方法－碘定量法（NIEA W422）之規定。

### 三、干擾

- (一) 氧化劑與碘離子反應釋出碘造成測值偏高；還原劑會消耗碘造成測值偏低；大部分有機物在酸性溶液中，會被碘部分氧化而使測值偏低。
- (二) 水樣中若含有機懸浮固體或嚴重污染時，可能會造成較大的誤差。
- (三) 水樣中若有顏色或過度混濁而影響滴定終點判定時，則不適用本方法。
- (四) 若本方法不適用時，建議可使用電極法測試。

### 四、設備及材料

- (一) BOD瓶：容量300 mL，具有磨砂口玻璃瓶蓋。
- (二) 量瓶：100 mL，1 L。
- (三) 燒杯、三角瓶。
- (四) 滴定裝置：刻度至0.05 mL之滴定管、電子滴定管或自動滴定儀。
- (五) 溫度計。
- (六) 磁石、磁攪拌器。
- (七) 天平：可精秤至0.1 mg。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：一般蒸餾水。
- (二) 濃硫酸，98%：分析級。
- (三) 硫酸亞錳溶液：溶解480 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 400 g  $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或364 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 於試劑水，過濾後定容至1 L。此溶液若加入已酸化之碘化鉀溶液中，再加入澱粉指示劑時，不應產生藍色。
- (四) 鹼性碘化物－疊氮化物試劑：
  - 1、飽和或未飽和樣品：溶解500 g氫氧化鈉（或700 g氫氧化鉀）與135 g碘化鈉（或150 g碘化鉀）於試劑水中，（鈉鹽與鉀鹽可以互相替換使用）並定容至1 L；另外溶解10 g 疊氮化鈉（ $\text{NaN}_3$ ）於40 mL試劑水中，俟溶解後，加入上述的1 L溶液中。此溶液在稀釋並酸化後若加入澱粉指示劑，不應產生藍色。
  - 2、過飽和樣品：溶解10 g疊氮化鈉（ $\text{NaN}_3$ ）於500 mL試劑水中，加入480 g氫氧化鈉和750 g碘化鈉，攪拌直至溶解。此溶液可能因試劑中含有碳酸鈉而呈白色混濁狀，但並無危險性。（註：此溶液因含疊氮化鈉，不得酸化測試，否則會產生有毒疊氮化氫氣體）
- (五) 澱粉指示劑：可使用水溶液或市售粉末指示劑。水溶液之配製方式如下，取2 g試藥級可溶性澱粉於燒杯，加入少量試劑水攪拌成乳狀液後倒入於100 mL沸騰之試劑水中，煮沸數分鐘後靜置一夜；加入0.2 g水楊酸（salicylic acid）保存之，使用時取其上層澄清液。
- (六) 碘酸鉀標準溶液，0.00208 M：溶解 0.8124 g分析級碘酸鉀（ $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ）於試劑水中，並定容至1L。
- (七) 硫代硫酸鈉滴定溶液，0.025 M：溶解 6.205 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，加入1.5 mL 6 N氫氧化鈉溶液（或0.4 g固體氫氧化鈉），以試劑水定容至1 L，貯存於棕色瓶。本溶液每星期用碘酸鉀標準溶液標定，標定步驟如下：在三角瓶內溶解約2 g 不含碘酸鹽之碘化鉀於100至150 mL試劑水，加入1 mL 6 N硫酸或數滴濃硫酸及20.00 mL碘酸鉀標準溶液，以試劑水稀釋至約200 mL，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，由其消耗體積可計算濃度（註1），採用兩次平均值且兩次滴定體積差值不得大於0.1 mL。
- (八) 氟化鉀溶液：溶解40 g氟化鉀（ $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）於試劑水中，並定容至100 mL。

## 六、採樣及保存

溶氧樣品採集時應非常小心，其首要原則為避免因樣品與空氣接觸或攪動而造成氣相成分之改變。樣品採集方式與樣品來源及分析方法有密切關係，如採集河川、湖泊或水庫等非表層水樣時，應特別小心以減少因壓力與溫度改變所造成的問題。

### (一) 採樣

- 1、採集表層水必須使用窄口玻璃磨砂之300 mL BOD瓶，並立即封口避免空氣的傳輸。
- 2、採集壓力管線中之樣品時，則須連接玻璃或塑膠管於接頭處，並將其延伸至瓶底處，讓水溢流2至3倍瓶體積，確保無氣泡殘留。
- 3、當採集深度大於2公尺的樣品時，建議使用凱末爾（Kemmerer type）或同等級型式深採樣器，採集後由採樣器底部連接管子至BOD瓶底部，讓其充滿BOD瓶並溢流約10秒，整個過程避免攪動或有氣泡產生。

4、採集溶氧樣品時，應同時記錄樣品溫度。

## (二) 保存

1、採樣現場所採集之樣品，應立即依七、步驟測定溶氧。

2、採樣現場所採集之樣品，若無法立即測定溶氧時，則依水中溶氧檢測方法－碘定量法（NIEA W422）之規定保存。

## 七、步驟

(一)在裝滿水樣之BOD瓶中，先加入1 mL硫酸亞錳溶液，再加入1 mL鹼性碘化物－疊氮化物試劑，加試劑時移液管應伸入水中或使尖端剛好在水面上緩緩加入。

(二)小心加蓋，勿遺留氣泡，上下倒置BOD瓶數次，使其混合均勻。俟沉澱物下沉至約半瓶的體積後，打開瓶蓋加入1 mL濃硫酸，加蓋後再上下倒置BOD瓶數次直到沉澱物完全溶解。

(三)由BOD瓶中取201 mL或適量水樣（詳註2），置於三角瓶內以0.025 M硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入幾滴澱粉指示劑，繼續滴定至第一次藍色消失時，即為滴定終點（註3）。若超過滴定終點時，可用0.00208 M碘酸鉀標準溶液反滴定。

(四) 如三價鐵離子濃度大於5 mg/L時，則必須於樣品酸化前加1.0 mL的氟化鉀溶液。

(五)有時樣品酸化後仍存在棕色或黑色沉澱物，則多靜置一些時間，沉澱物會自動溶解，如果尚未溶解，可加幾滴濃硫酸幫助溶解。

## 八、結果及處理

(一)若不要求準確溶氧測值時，滴定用水樣體積可採用201 mL，此可直接換算為200 mL 原始水樣，在假設硫代硫酸鈉溶液濃度為0.025 M下，每消耗1 mL硫代硫酸鈉溶液，相當於

$$0.025 \times 1 \times \frac{8000}{200} = 1 \text{ mg 溶氧/L (詳註 2)}$$

(二) 在要求準確溶氧測值時，應量取準確樣品體積並依以下公式計算溶氧量：

$$\text{溶氧量 } \text{mg O}_2/\text{L} = \frac{A \times N \times \frac{32}{4}}{\frac{V_1}{1000} \times \frac{V - V_2}{V}} = \frac{A \times N \times 8000}{V_1} \times \frac{V}{V - V_2}$$

A=水樣消耗之硫代硫酸鈉滴定溶液體積 (mL)

N=硫代硫酸鈉滴定溶液當量濃度 (N) = 莫耳濃度 (M)

V<sub>1</sub>=滴定用的水樣準確體積 (mL)

V= BOD 瓶之體積 (mL)

V<sub>2</sub>=2；步驟七(一)所加入試劑的總體積 (mL)

(三)若所得的結果欲以相對飽和程度表示時，可參考表一之資料。若採樣時的大氣壓力不是在海平面或水中含氯離子不同時，可依表一所列公式校正。

## 九、品質管制

每批樣品至少作一次重複分析，其相對差異百分比應小於20%。

## 十、精密度及準確度

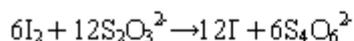
在試劑水中，測得溶氧的精密度以± 1 SD標準偏差表示為± 20 μg/L；在廢水及二級處理之放流水中為± 60 μg/L；在有大量干擾物存在的水體中，即使使用正確的修正法± 1 SD標準偏差有可能高達± 100 μg/L。對含有機物懸浮固體的樣品或高度污染之樣品，則可能造成更大的誤差。（資料來源：參考資料一）。

## 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, 21st ed., Method 4500-O A, B, C, pp. 4-129~4-133, Washington, D.C., USA, 2005.

(二) USEPA, Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Method 380.2, Dissolved Oxygen, EPA/600/4-79/020, March 1983.

註 1、 $2\text{IO}_3^- + 10\text{I}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow 6\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$



$$1 \text{ m mole } (\text{IO}_3^-) \times 2 = 12 \text{ m mole } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$$

$$\text{硫代硫酸鈉莫耳濃度 (M)} = \frac{12 \times M_4 V_4}{V_3}$$

$M_4$  = 碘酸鉀標準液濃度 (M)

$V_4$  = 加入碘酸鉀標準液的體積 (mL)

$V_3$  = 消耗硫代硫酸鈉滴定溶液之體積 (mL)

註 2、在裝滿含有 300 mL 樣品之 BOD 瓶中，加入 1 mL 硫酸亞錳與 1 mL 鹼性碘化物—疊氮化物

$$\text{試劑後，需取 } X \text{ mL，使 } X \text{ mL 相當於原水樣之 } 200 \text{ mL，即 } X = \frac{200 \times 300}{(300 - 2)} = 201 \text{ mL}$$

註 3、亞硝酸鹽及未形成錯離子的微量鐵離子具有催化效應會使溶液再形成藍色。

表一 在101.3 kPa (即760 mmHg) 大氣壓，暴露在含飽和水分之空氣中，不同溫度 (°C) 及水中氯度 (Chlorinity) 時水中飽和溶氧度 (mg/L)

水中飽和溶氧度 (mg/L)

濕度 溫度	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0
0.0	14.621	13.728	12.888	12.097	11.355	10.657
1.0	14.216	13.356	12.545	11.783	11.066	10.392
2.0	13.829	13.000	12.218	11.483	10.790	10.139
3.0	13.460	12.660	11.906	11.195	10.526	9.897
4.0	13.107	12.335	11.607	10.920	10.273	9.664
5.0	12.770	12.024	11.320	10.656	10.031	9.441
6.0	12.447	11.727	11.046	10.404	9.799	9.228
7.0	12.139	11.442	10.783	10.162	9.576	9.023
8.0	11.843	11.169	10.531	9.930	9.362	8.826
9.0	11.559	10.907	10.290	9.707	9.156	8.636
10.0	11.288	10.656	10.058	9.493	8.959	8.454
11.0	11.027	10.415	9.835	9.287	8.769	8.279
12.0	10.777	10.183	9.621	9.089	8.586	8.111
13.0	10.537	9.961	9.416	8.899	8.411	7.949
14.0	10.306	9.747	9.218	8.716	8.242	7.792
15.0	10.084	9.541	9.027	8.540	8.079	7.642
16.0	9.870	9.344	8.844	8.370	7.922	7.496
17.0	9.665	8.153	8.667	8.207	7.770	7.356
18.0	9.467	8.969	8.497	8.049	7.624	7.221
19.0	9.276	8.792	8.333	7.896	7.483	7.090
20.0	9.092	8.621	8.174	7.749	7.346	6.964
21.0	8.915	8.456	8.021	7.607	7.214	6.842
22.0	8.743	8.297	7.873	7.470	7.087	6.723
23.0	8.578	8.143	7.730	7.337	6.963	6.609
24.0	8.418	7.994	7.591	7.208	6.844	6.498
25.0	8.263	7.850	7.457	7.083	6.728	6.390
26.0	8.113	7.711	7.327	6.962	6.615	6.285
27.0	7.968	7.575	7.201	6.845	6.506	6.184

28.0	7.827	7.444	7.079	6.731	6.400	6.085
29.0	7.691	7.317	6.961	6.621	6.297	5.990
30.0	7.559	7.194	6.845	6.513	6.197	5.896
31.0	7.430	7.073	6.733	6.409	6.100	5.806
32.0	7.305	6.957	6.624	6.307	6.005	5.717
33.0	7.183	6.843	6.518	6.208	5.912	5.631
34.0	7.065	6.732	6.415	6.111	5.822	5.546
35.0	6.950	6.624	6.314	6.017	5.734	5.464
36.0	6.837	6.519	6.215	5.925	5.648	5.384
37.0	6.727	6.416	6.119	5.835	5.564	5.305
38.0	6.620	6.316	6.025	5.747	5.481	5.228
39.0	6.515	6.217	5.932	5.660	5.400	5.152
40.0	6.412	6.121	5.842	5.576	5.321	5.078
41.0	6.312	6.026	5.753	5.493	5.243	5.005
42.0	6.213	5.934	5.667	5.411	5.167	4.933
43.0	6.116	5.843	5.581	5.331	5.091	4.862
44.0	6.021	5.753	5.497	5.252	5.017	4.793
45.0	5.927	5.665	5.414	5.174	4.944	4.724
46.0	5.835	5.578	5.333	5.097	4.872	4.656
47.0	5.744	5.493	5.252	5.021	4.801	4.589
48.0	5.654	5.408	5.172	4.947	4.730	4.523
49.0	5.565	5.324	5.094	4.872	4.660	4.457
50.0	5.477	5.242	5.016	4.799	4.591	4.392

(一) 此表以三位小數點表示，有助於內插法之使用。

(二) 當大氣壓力不是在標準狀態時，可依方程式計算溶氧

$$C_p = C \times P \left[ \frac{(1 - P_{wv}/P)(1 - \theta P)}{(1 - P_{wv})(1 - \theta)} \right]$$

$C_p$  = 當非標準狀態時的溶氧量 (mg/L)

$C$  = 在標準 1 大氣壓 (atm) 時的溶氧量 (mg/L)

$P$  = 不是一大氣壓時的氣壓 (atm)

$P_{wv}$  = 水蒸氣壓 (atm) , 可由方程式求得

$$\ln P_{wv} = 11.8571 - (3840.70/T) - (216961/T^2)$$

$T$  = 凱氏溫度 (°K)

$$\theta = 0.000975 - (1.425 \times 10^{-5}t) + (6.436 \times 10^{-8}t^2)$$

$t$  = 攝氏溫度 (°C)

例如：在 20 °C , 0.700 atm 且氯度為 0 時之溶氧量

$$C_p = C \times P (0.990092) = 6.30 \text{ mg/L}$$

### (三) 氯度 (Chlorinity) 定義

$$\text{氯度} = \text{鹽度} / 1.80655$$

海水中，氯度約等於氯離子濃度 (g/Kg 溶液)。在廢水中，須先測定導電度離子量以校正其溶氧效果，才能利用此表。