

## 水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮檢測方法－鎘還原法 (NIEA W452.51C)

### 一、方法概要

水樣中之硝酸鹽氮 ( $\text{NO}_3^- - \text{N}$ )，流經已被硫酸銅溶液處理過之顆粒狀鎘金屬玻璃管柱，因鎘之存在，使水樣中硝酸鹽 ( $\text{NO}_3^-$ ) 還原成亞硝酸鹽 ( $\text{NO}_2^-$ )，此亞硝酸鹽氮與原水樣中之亞硝酸鹽氮，經磺胺 (Sulfanilamide) 偶氮化後，再與 N-1- 基乙烯二胺二鹽酸鹽 (N - (1- naphthyl) - ethylenediamine dihydrochloride, NED) 偶合形成水溶性紫紅色偶氮化合物，在波長 543 nm 處，量測其波峰吸收值，並定量水樣中經還原之硝酸鹽氮加上水樣中原有之亞硝酸鹽氮亦即總氧化氮 (Total oxidized nitrogen, TON) 之濃度 (mg/L)。另水樣未經裝有顆粒狀鎘金屬玻璃管柱之還原，直接經偶氮化後呈色檢測，可測得樣品中亞硝酸鹽氮濃度。樣品總氧化氮濃度 (mg/L) 扣除水樣亞硝酸鹽氮濃度，即為樣品中硝酸鹽氮之濃度。

### 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、地下水、放流水及廢 (污) 水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之檢測。

水中硝酸鹽氮的適用範圍約為 0.01 至 1.0 mg/L。水中亞硝酸鹽氮之檢驗，適用範圍為 0.01 至 1.0 mg/L，如使用 5 cm 光徑之樣品槽時，則適用範圍可為 5 至 50  $\mu\text{g/L}$ 。較高濃度的硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮，可將水樣稀釋後測定之。

### 三、干擾

- (一) 懸浮固體在管柱中會阻擾樣品的流動。對於混濁樣品具較大及纖維性之粒子，須經過直徑 0.45  $\mu\text{m}$  孔徑的濾膜過濾之或以玻璃棉濾除之。
- (二) 鐵、銅或金屬的濃度在數 mg/L 以上時，會降低還原效率 (銅離子會催化偶氮鹽之分解，而降低測定值)，可添加乙烯二胺四乙酸二鈉鹽 (Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, EDTA) 於樣品中以去除這種干擾。
- (三) 含高濃度油脂之水樣，油脂會包覆鎘金屬表面，可先以有機溶劑萃取 (Preextracting) 鎘金屬顆粒之表面以去除干擾。
- (四) 餘氯會氧化鎘管柱，而降低管柱的還原效率，應先參考「水中餘氯檢測方法－分光光度計/DPD 法」確定餘氯含量，再以添加硫代硫酸鈉溶液方式，去除餘氯干擾 (註 1)。
- (五) 樣品顏色若會吸收 540 nm 波長時，也會造成干擾。

### 四、設備

- (一) 還原管柱：購買或以 100 mL 移液管 1 支去除頂部製造管柱，如 (圖一) 所示，此管柱亦可以由二支管子連結，以一 (直徑 5 cm  $\times$  長 10 cm) 之管子連結至另一 (直徑 3.5 mm  $\times$  長 25 cm)

之管子。加上一鐵氟龍停止活栓作為定量閥，以控制流量。

(二) 比色計，可選用下任一種比色計

1. 分光光度計：可使用波長  $543 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ ，樣品槽光徑  $1 \text{ cm}$  或  $1 \text{ cm}$  以上。

2. 濾光鏡片光度計：光徑至少在  $1 \text{ cm}$  或  $1 \text{ cm}$  以上，配有在波長  $540 \text{ nm}$  附近有最大穿透度之綠色濾光鏡。

(三) 濾紙： $0.45 \mu\text{m}$  孔徑。

(四) 分析天平：可精秤至  $0.1 \text{ mg}$ 。

(五) pH 計：附有溫度補償裝置。

(六) 烘箱。

## 五、試劑

(一) 不含硝酸鹽及亞硝酸鹽之試劑水（使用於製備試劑溶液及稀釋時，其試劑空白硝酸鹽的吸收值不可超過  $0.01$ ）此不含硝酸鹽及亞硝酸鹽之試劑水。如果無法確定其不含有亞硝酸鹽時，應按照水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分光光度計法（NIEA W418.51C）中所述方法製備。

(二) 硫酸處理顆粒狀鎘金屬：在  $250 \text{ mL}$  燒杯中置入  $25 \text{ g}$  新的或已用過之鎘顆粒（ $20$  至  $100 \mu\text{m}$  篩網），依序以  $6 \text{ N}$  鹽酸溶液和試劑水清洗。然後，加入  $100 \text{ mL}$   $2\%$  硫酸銅溶液，持續旋轉  $5$  分鐘或直到藍色部分消褪。然後再將溶液棄置，並重複加入另一新鮮之硫酸銅溶液旋轉，直至棕色膠狀沈澱開始形成，再以試劑水緩慢淋洗，以去除所有的沈澱膠狀之銅。硫酸銅處理過之顆粒狀鎘金屬可儲存於浸有氯化銨—EDTA 溶液之瓶子中。

註：鎘金屬具有毒性及致癌性，所有廢置之鎘金屬均應收集並保管。處理鎘金屬時應穿戴手套，並依據物質安全資料表（Material safety data sheet, MSDS）上所記載之預防事項操作。

(三) 呈色試劑：於  $800 \text{ mL}$  試劑水中，加入  $100 \text{ mL}$   $85\%$  磷酸及  $10 \text{ g}$  磺胺，待其完全溶解後，再加入  $1 \text{ g}$   $N$ -1- 基乙炔二胺二鹽酸鹽（ $N$ -（1 - Naphthyl）ethylenediamine dihydrochloride, NED），待其溶解後，以試劑水稀釋至  $1 \text{ L}$ 。將溶液裝入棕色玻璃瓶內，且貯存於冰箱中，約可保存一個月。

(四) 氯化銨—EDTA 溶液：溶解  $13 \text{ g}$  氯化銨（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）和  $1.7 \text{ g}$  EDTA 於  $900 \text{ mL}$  試劑水中，以濃氨水調整 pH 至  $8.5$ ，再以試劑水稀釋至  $1 \text{ L}$ 。（註：配製本溶液時會產生固體微粒煙霧，應於抽風罩中操作）

(五) 稀氯化銨—EDTA 溶液：取  $300 \text{ mL}$  氯化銨—EDTA 溶液，並以試劑水稀釋至  $500 \text{ mL}$ 。

(六) 鹽酸溶液， $6 \text{ N}$ ：稀釋  $500 \text{ mL}$ （ $1+1$  鹽酸溶液）至  $1 \text{ L}$ 。

- (七) 氫氧化鈉溶液，1 M：取 4 g NaOH 溶解於 80mL 試劑水中，並攪拌待溶解後，稀釋至 100mL。
- (八) 硫酸溶液，0.5 M：稀釋 28 mL 濃 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 至 1L。
- (九) 硫酸銅溶液，2 %：溶解 20g 硫酸銅 (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) 於 500mL 試劑水中，再稀釋至 1 L。
- (十) 硝酸鹽氮儲備溶液：精秤經 105°C 烘箱 24 小時隔夜乾燥之硝酸鉀 (KNO<sub>3</sub>) 0.7218 g，溶於試劑水中，再加入 2 mL 氯仿 (CHCl<sub>3</sub>) 於溶液中，並定量至 1 L；1.00 mL = 100 μg 硝酸鹽氮。此溶液可保存至少 6 個月。亦可購買經濃度確認、並附保存期限說明之市售標準儲備溶液。
- (十一) 硝酸鹽氮中間溶液：以試劑水稀釋 100mL 硝酸鹽氮儲備液至 1000mL 量瓶；1.00 mL = 10.0 μg 硝酸鹽氮。加入 2 mL 氯仿，此溶液可保存 6 個月。
- (十二) 草酸鈉 (Sodium oxalate) 溶液，0.05 N (0.025 M)：取適量一級標準品 (Primary standard) 之草酸鈉於 105°C 烘乾至恒重，移入乾燥器放冷後，精秤 3.350g 草酸鈉，將它溶於適量不含亞硝酸鹽之試劑水中，稀釋至 1,000 mL。
- (十三) 菲羅 (Ferrouin) 指示劑：溶解 1.485 g 1,10- 二氮雜菲 (1, 10- Phenanthroline monohydrate) 及 0.695g 硫酸亞鐵 (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 於不含亞硝酸鹽之試劑水中，稀釋至 100 mL。
- (十四) 重鉻酸鉀標準溶液，0.05 N (0.00833 M)：溶解 2.452 g 經 105°C 乾燥 2 小時之一級標準品重鉻酸鉀於不含亞硝酸鹽之試劑水中，稀釋至 1 L。
- (十五) 硫酸亞鐵銨溶液，0.05 N (0.05 M)：將 20mL 濃硫酸緩慢加入適量不含亞硝酸鹽之試劑水中，再將 19.607 g 硫酸亞鐵銨 (Fe (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O) 加入此溶液，待溶解後，稀釋至 1,000mL，使用前標定之。標定方法：  
稀釋 10.0 mL 0.05 N 重鉻酸鉀標準溶液至 100mL，加入 30 mL 濃硫酸，冷卻至室溫，加入 2 至 3 滴菲羅 指示劑，再以 0.05 M 硫酸亞鐵銨滴定溶液滴定之，當溶液由藍綠色變為紅棕色時即為終點。

$$A = \frac{10.00 \times 0.05}{B}$$

A：硫酸亞鐵銨滴定溶液當量濃度 (N)

B：硫酸亞鐵銨滴定溶液消耗體積 (mL)

(十六) 高錳酸鉀標準溶液， 0.05 N (0.01 M)：按照下述之任一方式配製，每 1 至 2 週標定一次。

1. 溶解 1.6g 高錳酸鉀於 1L 不含亞硝酸鹽之試劑水中，貯存於附有玻璃瓶蓋之棕色玻璃瓶中，至少靜置一週後，小心倒出或以吸量管吸取上層澄清液，勿使沈澱物質受到攪動。
2. 溶解 1.6g 高錳酸鉀於 1L 不含亞硝酸鹽之試劑水中，和緩煮沸 1 至 2 小時，置於冷暗處，隔夜後以玻璃濾器過濾之（過濾前後不可水洗），濾液貯存於附有玻璃瓶蓋之棕色玻璃中。

標定方法：

取 20.00 mL 0.05 N 草酸鈉溶液，稀釋至 100 mL，加入 10.0 mL 1+1 硫酸，快速加熱至 90 至 95 °C，攪拌並以欲標定之高錳酸鉀標準溶液快速滴定之，至淡粉紅色之滴定終點至少維持一分鐘以上。另以不含亞硝酸鹽之試劑水進行空白實驗。

$$A = \frac{20 \times 0.05}{B - C}$$

A：高錳酸鉀滴定溶液當量濃度 (N)

B：標定時高錳酸鉀滴定溶液所需體積 (mL)

C：空白實驗高錳酸鉀滴定溶液所需體積 (mL)

(十七) 亞硝酸鹽氮儲備溶液：溶解 1.232g 亞硝酸鈉於適量不含亞硝酸鹽之試劑水中，並加入 1 mL 氫仿溶解混合均勻後，稀釋至 1,000 mL；即得 1.00 mL = 250 μg 之亞硝酸鹽氮。因為亞硝酸根在濕氣存在下容易被氧化，一般而言，試藥級亞硝酸鈉之純度低於 99%，故需標定；亦可購買經濃度確認、並附保存期限說明之市售標準儲備溶液。

標定方法：

以吸量管依序吸取 50.0 mL 約 0.05 N 高錳酸鉀溶液（需標定）、5 mL 濃硫酸和 50.0 mL 亞硝酸鹽氮儲備溶液，置於附有玻璃瓶蓋之三角錐瓶或玻璃瓶中。在加入亞硝酸鹽氮儲備溶液時，吸管尖端須浸入高錳酸鉀溶液液面之下。輕輕搖動玻璃瓶，然後在加熱板上加熱至 70 ~ 80°C，每次加入 10 mL 0.05 N 草酸鈉溶液（需標定），直到高錳酸鉀之紫紅色褪色為止。再以 0.05N 高錳酸鉀溶液滴定過量之草酸鈉至淡粉紅色

之滴定終點。以不含亞硝酸鹽之試劑水，重覆上述步驟進行空白實驗，並於最後計算亞硝酸鹽氮濃度時作必要之修正。

若以約 0.05 N 硫酸亞鐵銨溶液（需標定）取代草酸鈉溶液時，則可省略上述加熱步驟，但在最後高錳酸鉀滴定前，高錳酸鉀與亞鐵離子之反應時間需延長至 5 分鐘。

亞硝酸鹽氮儲備溶液濃度之計算公式如下：

$$A = \frac{[(B \times C) - (D \times E)] \times 7}{F}$$

A：亞硝酸鹽氮儲備溶液之濃度 (mg/L)

B：高錳酸鉀標準溶液使用之總體積 (mL)

C：高錳酸鉀標準溶液之當量濃度 (N)

D：草酸鈉或硫酸亞鐵銨標準溶液加入之總體積 (mL)

E：草酸鈉或硫酸亞鐵銨標準溶液之當量濃度 (N)

F：滴定時亞硝酸鹽氮儲備溶液取用之體積 (mL)

(十八) 亞硝酸鹽氮中間溶液：精取亞硝酸鹽氮儲備溶液 50.0 mL，再以試劑水稀釋至 250 mL；即得 1.00 mL = 50.0 μg 之亞硝酸鹽氮。每日使用前配製。

(十九) 亞硝酸鹽氮標準溶液：以試劑水稀釋 50.0 mL 亞硝酸鹽中間溶液至 500 mL，1.00 mL = 5.0 μg 之亞硝酸鹽氮。每日使用前配製。

## 六、採樣及保存

採集至少 100 mL 之水樣於乾淨並經試劑水洗淨之玻璃或塑膠瓶中，取樣前採樣瓶先以採集水樣洗滌 2 至 3 次。

樣品不可加酸保存，須於採樣後儘速或於 48 小時內分析，以避免細菌將亞硝酸鹽轉化為硝酸鹽或氨氮。

樣品之運送及保存須在 4 ± 2°C 冰箱及暗處下進行。若水樣中有含餘氯之虞，可於採集現場加入硫代硫酸鈉溶液以去除干擾（註 1）。

## 七、步驟

(一) 還原管柱製備（若樣品僅檢測亞硝酸鹽氮，則不需執行本步驟）

如（圖一）將玻璃棉填充於還原管柱之底部，加入經硫酸處理之顆粒狀鎘金屬於管柱中約 18.5cm 高，再加入試劑水使水位維持在 Cu - Cd 顆粒之上，以防止空氣進入。再以 200 mL 稀氯化銨-ED-TA 溶液清洗管柱。再以至少 100 mL（含有 25 % 硝酸鹽氮 1.0mg/L 標準溶液及 75 % 氯化銨-EDTA 之混合溶液），以每分鐘 7 至 10mL 流經管柱，而活化此管柱。

## (二) 樣品前處理

1. 濁度去除：如果水樣中含有懸浮固體，以孔徑  $0.45\ \mu\text{m}$  之濾膜過濾之。
2. pH 調整：如有需要以 pH 計和稀鹽酸或氫氧化鈉溶液，調整適量水樣之 pH 值在 7 至 9 之間（使得在進行七、（二）、3、步驟時加入氯化銨-EDTA 溶液，可使 pH 值能維持在 8.5）。
3. 樣品還原（若樣品僅檢測亞硝酸鹽氮，則不需執行本步驟）  
取 25.0mL 或適量樣品稀釋至 25.0 mL，加入 75mL 氯化銨-EDTA 混合於適當樣品瓶。將瓶內混合液倒入還原管柱內，再以每分鐘 7 至 10mL 的流速接收樣品；前 25mL 溶液丟棄，收集流經還原管柱之剩餘混合液；在樣品與樣品間不需清洗管柱（但如果管柱經數小時或更長時間不再使用時，由頂端倒入 50 mL 稀氯化銨-EDTA 溶液流洗管柱，並將 Cu-Cd 還原管柱保存於此溶液中，且使管柱保持溼潤狀態）。
4. 呈色及測量樣品  
取 50mL 樣品或適量樣品（含未經銅還原和經銅還原之樣品；若樣品係經還原之樣品，應儘速於還原後 15 分鐘內，執行下列步驟），加入 2.0 mL 呈色試劑充分混合，並在加入呈色試劑後 10 分鐘至 2 小時之間，使用適當光徑長度之樣品槽，以光度計在波長 543 nm 處測其吸光度，再予定量之。（測量還原樣品時，如果硝酸鹽氮濃度超過 1 mg/L，則以剩下之還原樣品，取適量稀釋後再測定之。）

## (三) 檢量線製備

分別如下建立亞硝酸鹽氮濃度及總氧化氮濃度對應 543 nm 吸光度之檢量線，其檢量線應皆為線性。

精取適量之亞硝酸鹽氮標準溶液（5.0 mg/L），於 100 mL 量瓶，由低濃度至高濃度序列稀釋成至少五組不同濃度之檢量線製備用溶液。如：0.02、0.05、0.10、0.20 和 0.3 mg/L 或其他適當之序列濃度。並依七、（二）節檢測步驟使標準溶液樣品未經還原，直接呈色檢測，繪製出吸光度與亞硝酸鹽氮濃度（mg/L）之檢量線，並計算樣品中亞硝酸鹽氮濃度（mg/L）。

精取適量之硝酸鹽氮標準溶液（10.0 mg/L）於 100 mL 量瓶，由低濃度至高濃度序列稀釋成至少五組不同濃度之檢量線製備用溶液。如：0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.0 mg/L 或其他適當之序列濃度（檢量線配製濃度不可大於 1.0 mg/L）。並確實依七、（二）節檢測步驟，使標準溶液樣品如同樣品經過還原、呈色等相同檢測步驟，繪製出吸光度與硝酸鹽氮經還原成亞硝酸鹽

## 氮濃度

### 八、結果處理

未經還原之樣品，由溶液測得之吸光度，代入亞硝酸鹽氮（NO<sub>2</sub>-N）濃度檢量線，可求得溶液中亞硝酸鹽氮（NO<sub>2</sub>-N）的濃度，再依下式計算樣品中亞硝酸鹽氮（mg/L）之濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中亞硝酸鹽氮（NO<sub>2</sub>-N）的濃度（mg/L）。

A'：由檢量線求得樣品溶液中亞硝酸鹽氮的濃度（mg/L）。

F：稀釋倍數。

經還原之樣品，由溶液測得之吸光度，代入硝酸鹽氮（NO<sub>3</sub>-N）經還原成亞硝酸鹽氮濃度檢量線可求得溶液中氧化氮（NO<sub>3</sub>-N 及 NO<sub>2</sub>-N 之總和）的濃度，再依下式計算樣品中氧化氮的濃度（mg/L）。

$$B = B' \times F$$

B：樣品中氧化氮（NO<sub>3</sub>-N + NO<sub>2</sub>-N）的濃度（mg/L）。

B'：由檢量線求得樣品溶液中氧化氮的濃度（mg/L）。

由樣品測得之氧化氮的濃度（mg/L），扣除測得之樣品中亞硝酸鹽氮的濃度，則可求得樣品中硝酸鹽氮（NO<sub>3</sub>-N）的濃度。

$$C = B - A$$

C：樣品中硝酸鹽氮（NO<sub>3</sub>-N）的濃度（mg/L）

### 九、品質管制

- （一）檢量線：製備檢量線時，至少應包括五種不同濃度之標準溶液，其線性相關係數（R 值）應大於或等於 0.995 以上。
- （二）空白分析：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。
- （三）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。
- （四）重複分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個重複樣品分析。
- （五）添加標準品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個添加已知量標準溶液之樣品分析，若回收率超過 85 至 115% 管制規範時，必須重新檢測。
- （六）每次執行樣品之還原檢測前，應檢測一次鎘金屬管柱之轉化效率（註 3）。

### 十、精密度與準確度

在單一實驗室使用廢水樣品在 0.04、0.24、0.55 和 1.04（NO<sub>3</sub>- + NO<sub>2</sub>-N mg/L），標準偏差為 ± 0.005、± 0.004、± 0.005 和 ± 0.010。在同一實驗室使用廢水樣品添加於 0.24、0.55 和 1.05（NO<sub>3</sub>- + NO<sub>2</sub>-N mg/L），回收率為 100%、102 % 和

100 %。

#### 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, 20th ed., Method 4500- NO3— E, pp.4-117~ 4 - 118, APHA, Washington, D.C.,USA,1998.
- (二) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard method for the examination water and wastewater, 20 th ed., Method 4500-NO3— I, pp.4-121~ 4-122, APHA, Washington, DC.,USA, 1998.
- (三) American Public Health Association, American WaterWorks Association & Water Pollution Control Federation.1989. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., Methods 4500-NO2—B, PP.4-112~ 4-114. APHA, Washington, DC.
- (四) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中亞硝酸鹽氮檢測方法—分光光度計法，NIEA W418.51C，2002。
- (五) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中硝酸鹽氮及亞硝酸鹽氮之銅還原流動注入分析法，NIEA W436.50C，2000。

註 1：在 500 mL 水樣中，添加 1 mL 硫代硫酸鈉溶液，可去除 1mg/L 餘氯。

註 2：比較至少一種濃度之亞硝酸鹽氮標準溶液，和理論上可被還原成同一濃度亞硝酸鹽氮之硝酸鹽氮標準溶液，可確定管柱還原效率，若效率低於 75 %時，Cu-Cd 顆粒須以七（一）的步驟再活化。

註 3：總氧化氮中若含有可量測之亞硝酸鹽氮，則銅金屬管柱之轉化效率具重要性。若銅金屬管柱之轉化效率不足 100%，水樣中之亞硝酸鹽氮將對總氧化氮與硝酸鹽氮之檢測具有正誤差，其值等於扣除 100%後之差。銅金屬管柱效率之量測，可建立二檢量線，一使用硝酸鹽氮標準溶液，另一則使用等莫耳之亞硝酸鹽氮標準溶液。銅金屬管柱之轉化效率計算如下：

$$A = 100 \% \times \frac{B}{C}$$

A：管柱之轉化效率



B：硝酸鹽氮檢量線斜率

C：亞硝酸鹽氮檢量線斜率

註 4：廢液分類處理原則－本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註 5：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。