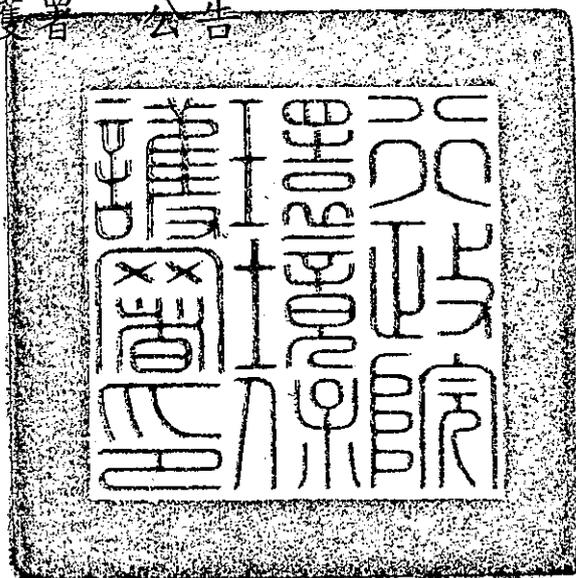


行政院環境保護署公告

發文日期：中華民國104年5月28日
發文字號：環署檢字第1040042567號



主旨：預告訂定「水中氨氮檢測方法－離散分析法（NIEA W457.50B）」草案。

依據：行政程序法第154條第1項。

預告事項：

- 一、訂定機關：行政院環境保護署。
- 二、訂定依據：飲用水管理條例第12條之1第3項、水污染防治法第68條、土壤及地下水污染整治法第10條第3項。
- 三、草案如附件。本案另詳載於本署環境檢驗所網站(http://www.niea.gov.tw/analysis/epa_www.htm)「環境檢測方法草案預告」網頁。
- 四、對於本草案內容有任何意見或修正建議者，請於本預告刊登公報之次日起14日內陳述意見或洽詢：
 - (一) 承辦單位：行政院環境保護署環境檢驗所
 - (二) 地址：桃園市中壢區民族路3段260號
 - (三) 電話：(03) 4915818分機2115
 - (四) 傳真號碼：(03) 4910419
 - (五) 電子郵件：tjlin@mail.niea.gov.tw

署長 魏國彥

裝
訂
線

水中氨氮檢測方法－離散分析法

NIEA W457.50B

一、方法概要

以離散分析系統 (Discrete Analysis System) 將含有氨氮及銨離子之水樣於鹼性條件下，和水楊酸鹽 (Salicylate) 及由二氯異氰尿酸鈉在鹼性中水解形成之次氯酸鹽 (Hypochlorite)，在亞硝醯鐵氰化鈉 (Sodium Nitroprusside) 催化下反應產生藍色化合物，此藍色強度與氨濃度成正比，於 660 nm 波長 (註 1) 量測此藍色物質之吸光值，以定量水樣中之氨氮濃度。

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)水中氨氮之分析。

三、干擾

- (一) 樣品中若含有餘氯，會對樣品造成干擾 (註 2)。
- (二) 鈣、鎂類離子在高 pH 值狀態下會產生沉澱造成干擾，可利用檸檬酸鹽 (Citrate) 形成鈣、鎂離子錯合物，去除干擾。
- (三) 濁度會形成干擾，可藉由蒸餾、過濾、沉澱、透析或離心去除。
- (四) 如有硫化氫存在時，可用稀鹽酸酸化樣品使 pH 值至 3，然後再劇烈曝氣，直至硫化物臭味不被偵測到。
- (五) 如樣品具有潛在顏色干擾，可執行樣品空白分析，扣除樣品背景基質干擾予以修正。樣品空白 (Sample blank) 係指樣品加完不含呈色試劑之分析試劑後，先測定吸光值。最終溶液測得的吸收光值應扣除樣品空白吸收光值，檢量線亦須以相同方式進行檢測。

四、設備及材料

- (一) 離散分析系統通常包含下列裝置 (示意圖如圖一)：

1. 樣品注入器，可自動或手動操作。
2. 樣品容器。
3. 試劑容器，可設定冷藏或常溫。
4. 可溫控之恆溫箱，可保持固定的溫度，例如：37 °C。
5. 紫外光／可見光偵測儀，可於 340 nm ~ 880 nm 波長範圍下偵測，或具有波長 660 nm（註 1）濾光片的偵測儀。
6. 控制及數據處理單元。

(二) 蒸餾裝置：可使用「水中氨氮檢測方法—靛酚比色法」(NIEA W448)之蒸餾設備或小型蒸餾設備，小型蒸餾設備包含蒸餾管、傾斜式 T 型連接管、小型冷凝管、冷凝接收管、50 mL 量筒或其他承接容器、加熱裝置（配合蒸餾管並加熱至沸騰之裝置），設備組裝示意圖如圖二。

(三) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。

(四) 移液管或自動移液管。

(五) 定量瓶。

(六) 電磁攪拌器：磁石需是熱絕緣且外裹鐵氟龍。

(七) pH 計。

五、試劑

(一) 試劑水：不含氨氮之試劑水，其電阻應大於 16 MΩ-cm。

(二) 0.4 % 硝酸溶液：取 4 mL 濃硝酸加入 800 mL 試劑水中，以試劑水稀釋至 1 L。

(三) 分析及呈色試劑：因儀器種類很多，可使用儀器廠商提供之試劑進行呈色，或依下列方式配製。

分析試劑：

1. 亞硝鹽鐵氰化鈉試劑 (Sodium Nitroprusside reagent)：溶解 32.5 g 水楊酸鈉及 32.5 g 檸檬酸鈉於 200 mL 試劑水中，確認

pH 值是否小於 8，若否，則可加 0.4% 硝酸溶液予以酸化。再加入 0.243 g 亞硝鹽鐵氰化鈉，待溶解後，以試劑水定量至 250 mL，此溶液約可保存 1 週。可適當加入儀器用清潔劑，如聚氧乙烯月桂醚，以避免樣品與試劑混合時在反應槽中產生氣泡附著於容器壁上。

呈色試劑：

2. 二氯異氰尿酸鈉 (Sodium Dichloroisocyanurate, DIC) 試劑：秤 8.0 g 氫氧化鈉溶於約 200 mL 試劑水中，冷卻後，加入 0.5 g 二氯異氰尿酸鈉 ($\text{Cl}_2\text{Na}(\text{NCO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，俟溶解後以試劑水定量至 250 mL，約可保存 1 週。

(四) 氨氮儲備溶液：取 3.819 g 氯化銨 (NH_4Cl ，預先於 105°C 乾燥 2 小時)，或取 4.717 g 硫酸銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，預先於 105°C 乾燥 2 小時)，或取 8.075 g 二氯異氰尿酸 ($(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ，預先於 105°C 乾燥 2 小時) 溶解於試劑水中，並稀釋至 1000 mL (此溶液 1.00 mL = 1.00 mg N = 1.22 mg NH_3)，亦可使用經確認之市售氨氮儲備溶液。

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水樣洗滌二至三次。如果樣品中含有餘氯，則採樣時應立即添加適量的硫代硫酸鈉溶液 (去氯試劑) 處理 (註 2)。
- (二) 保存：樣品之運送及保存須在 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 暗處冷藏，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，採樣後應加入適量 (勿過量) 的濃硫酸，調整 pH 值至小於 2，在此條件下樣品可保存七天。

七、步驟

- (一) 蒸餾：樣品之蒸餾並非必要，若樣品為廢污水或有干擾物之水樣，則應執行蒸餾步驟，但如果樣品為經常檢測之相同基質來源水樣，各檢驗室必須曾執行至少一至二批該類樣品之蒸餾與不蒸餾的同步驗證檢測，其結果必須在可接受之範圍 (相對差異比小於 15%，且未蒸餾樣品檢測的添加回收率界

於 85 至 115% 之內)，並留有紀錄，以證明或支持爾後該來源樣品可不執行蒸餾前處理，否則皆應執行樣品之前處理蒸餾步驟。蒸餾步驟請參考「水中氨氮檢測方法-靛酚比色法（NIEA W448）」七、步驟之（一）蒸餾步驟，亦可以小型蒸餾設備進行此步驟，所需樣品及相關試劑為原來加藥量之 1/10。

- （二）pH 值會影響呈色反應，若樣品未蒸餾且採樣時已加酸保存，可先取適量樣品，調整其 pH 值至約中性（注意勿過分稀釋水樣）；如經蒸餾後則於檢量線製備時調整標準溶液之 pH 值至與樣品相當。
- （三）參照儀器廠商建議程式或依下列建議參數設定加藥量、分析程序及反應時間及波長等操作參數，分析及呈色試劑加藥體積比例及反應時間如下：
 1. 反應溫度在 30~40°C 間。
 2. 取 10 份樣品。
 3. 取 1 份亞硝醯鐵氰化鈉試劑，混合均勻。
 4. 取 (1 ± 0.2) 份 DIC 試劑，混合均勻後，靜置 480 秒（註 3），量測在波長 660 nm 之吸光度。
- （四）依樣品分析序列放置檢量線儲備液（或檢量線各點）、分析及呈色試劑、樣品（或經前處理之樣品）等。
- （五）檢量線製備：配製一空白及至少五個濃度之標準溶液，濃度範圍如 0 至 2.0 mg/L，或其他適當範圍，亦可以由儀器自動配製檢量線，依七、（三）至（四）之步驟測定其吸光度。以標準溶液濃度（mg/L）為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度與氨氮濃度（mg/L）之檢量線圖。
- （六）由檢量線可求得水樣中氨氮之濃度。

八、結果處理

由樣品溶液測得之吸光度，代入檢量線可求得溶液中氨氮的濃度（mg/L），再依下式計算樣品中氨氮的濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中氮氮的濃度 (mg/L)。

A'：由檢量線求得樣品溶液中氮氮的濃度 (mg/L)。

F：稀釋倍數。

九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995，檢量線製備完成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，其相對誤差值應在 ±15% 以內。
- (二) 檢量線查核：每批次分析結束時/或每隔 10 個樣品後，檢量線必須以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行檢量線查核，其相對誤差值應在 ±15% 以內。
- (三) 空白樣品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (四) 重複樣品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析，並求其回收率。回收率應在 85~115% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次添加樣品分析，其回收率應在 85~115% 範圍內。

十、精密度與準確度：

- (一) 單一實驗室分析試劑水未經蒸餾，方法偵測極限為 0.005 mg/L。
- (二) 單一實驗室試劑水添加分析與參考物質分析之精密度及準確度 (未經蒸餾) 如表一、二所示。
- (三) 單一實驗室參考物質分析 (以小型蒸餾設備進行蒸餾) 之精密度及準確度如表三所示。

- (四) 單一實驗室進行飲用水、河川水與高鹽度河川水等真實樣品檢測，每個樣品各執行 3 次分析，結果如表四，操作條件如表五。

十一、參考資料

- (一) International Standard, Water quality – Determination of selected parameters by discrete analysis systems – Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection. ISO 15923-1, 2013.
- (二) USEPA, Determination of ammonia nitrogen by semi-automated colorimetry, Method 350.1, 1993.
- (三) 行政院環境保護署，水中氨氮檢測方法－靛酚比色法 NIEA W448.51B，中華民國 94 年。
- (四) 行政院環境保護署，凱氏氮之消化與流動注入分析法－類靛酚法 NIEA W438.50C，中華民國 89 年。

註 1：檢測波長依個別儀器之操作手冊或該儀器廠商建議為之。

註 2：在 500 mL 水樣中，使用 1 mL 硫代硫酸鈉溶液，可去除 1 mg/L 餘氯。

註 3：呈色反應時間僅為建議值，可視實驗情形作適當調整。

註 4：廢液分類處理原則－本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

表一、氨氮試劑水添加分析之精密度及準確度（未經蒸餾）

配製值 (mg/L)	準確度(回收率) (%)	精密度(RSD) (%)	執行 次數
0.05	102.0±3.1	1.5	10
0.02	110.1±4.9	2.2	10

表二、氨氮參考物質分析之精密度及準確度（未經蒸餾）

參考物質編號	確認值 (mg/L)	準確度(回收率) (%)	精密度(RSD) (%)	執行 次數
ERA-216-505	15.1	102.8±5.0	2.5	5
ERA-Q033-505	13.5	104.5±2.6	1.2	5

表三、氨氮參考物質分析（以小型蒸餾設備進行蒸餾）之精密度及準確度

參考物質編號	確認值 (mg/L)	準確度(回收率) (%)	精密度(RSD) (%)	執行 次數
ERA-216-505	15.1	96.7±3.2	1.5	8
ERA-Q033-505	13.5	100.9±8.8	4.8	8

表四、氨氮真實樣品檢測結果

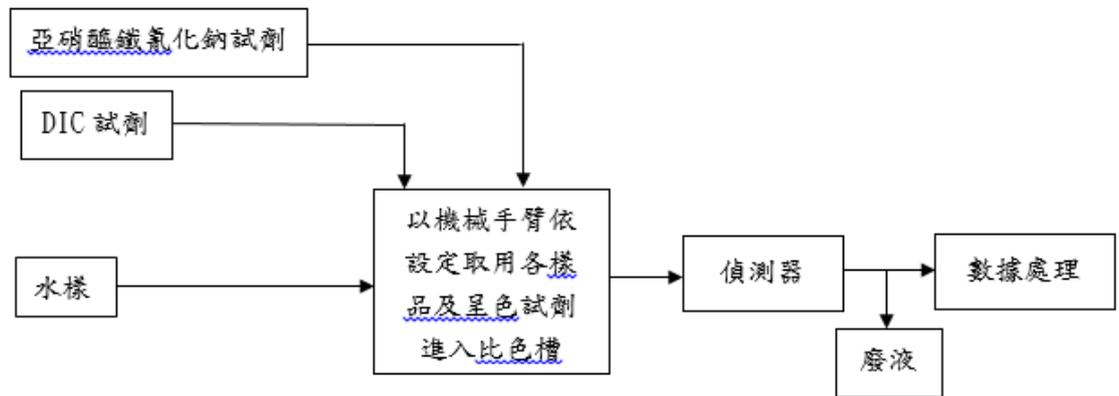
基質	樣品名稱	平均檢測 值，三重 覆分析 (mg/L)	樣品檢測 RSD(%)	添加量 (mg/L)	添加樣品分 析平均回收 率(%)	樣品添加 RSD(%)
飲用水	飲水機	0.006	—	0.1	100.3	0.4
	自來水	N.D	—	0.1	95.3	0.7
	家用飲用水	0.009	—	0.1	102.0	2.0
河川水及 放流水	河川水	0.016	—	1	99.8	0.8
	放流水 A	0.007	—	1	99.6	0.7
	放流水 B	3.13	0.4	1	90.4	1.2
	放流水 C	4.33	0.1	1	93.1	0.6
高鹽度水 樣	高鹽度河川水*	0.068	4.5	1	112.4	0.6
	高鹽度放流水*	0.015	—	0.1	112.9	0.9

註：此實驗未經蒸餾直接呈色所得結果。

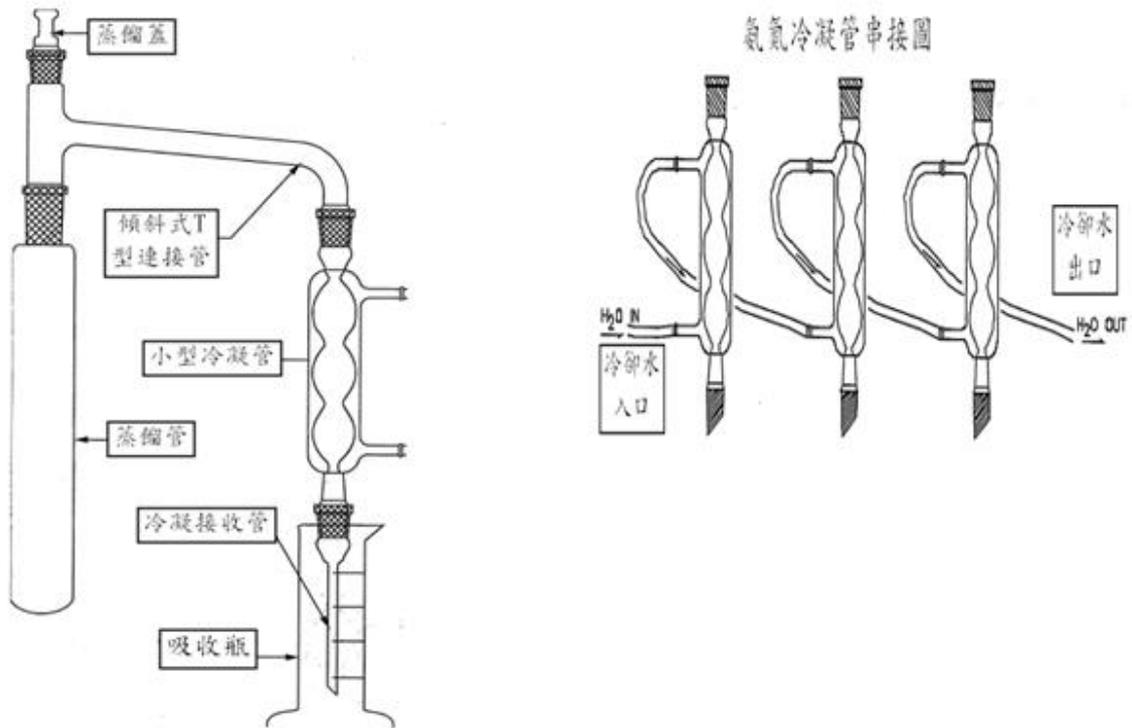
*：高鹽度河川水及高鹽度放流水係於河川水和放流水中加入氯化鈉使溶液中含3%氯化鈉。

表五、單一實驗室之離散分析儀設定條件

設定參數	樣品及試劑	樣品	亞硝鹽鐵氰 化鈉試劑	DIC 試劑
取用體積 (μL)		400	40	48
靜置時間(sec)		—	72	486



圖一 離散分析系統示意圖



圖二 小型蒸餾設備組裝示意圖