

水中化學需氧量檢測方法－自動監測設施法

中華民國 103 年 7 月 9 日環署檢字第 1030055341 號公告

自即日生效

NIEA W518.50C

一、方法概要

將水樣導入化學需氧量（Chemical Oxygen Demand，以下簡稱 COD）自動監測設施中，經反應後求得水樣中 COD 值，將測值顯示並記錄於自動監測設施中。

二、適用範圍

本方法適用於地面水體、地下水、放流水、原廢水、事業及污水下水道系統廢（污）水中 COD 之自動連續監測。

三、干擾

設備依其檢測原理不同會有不同的干擾，為獲得較準確之監測數據，使用時應避免可能之干擾。

四、設備及材料

COD 自動監測設施為可以連續自動進樣、分析與記錄水中 COD 濃度之設施，其基本單元如圖一所示，可使用不同原理之自動監測設施，惟需符合水污染防治措施及檢測申報管理辦法之規定。

（一）COD 自動監測儀：一般 COD 自動監測儀可分為以下類型：

1. 重鉻酸鉀氧化法：水樣在酸性溶液中，加入過量之重鉻酸鉀，迴流煮沸後，由消耗之重鉻酸鉀量，求得可氧化之有機物質含量（註 1）。
2. 高錳酸鉀氧化法：水樣在酸性溶液中，加入過量之高錳酸鉀，加熱使高錳酸鉀還原成 Mn^{2+} 後測得有機物質含量。
3. 臭氧氧化法：將水樣與雙氧水混合，經紫外光消化後，將因雙氧水所產生之臭氧及高能紫外光之消化而氧化有機物，藉電極測出其氧氣濃度差異，並由雙氧水之加藥量換算出 COD 值。
4. 高溫燃燒法：將水樣調整至酸性，於 $600\sim 900^{\circ}C$ 之溫度下，將水樣中有機物氧化成二氧化碳，以非分散性紅外光偵測器（NDIR）偵測二氧化碳之濃度換算成 COD 值。

5. 吸收光譜掃描法：以紫外光（UV）至可見光（VIS），即波長 200~400 nm 間之光源掃描水樣，分析有機物在特定波長下之吸收度，換算求得 COD 值。
6. 二階段高級氧化法：將水樣調整至酸性，加入臭氧與氫氧根反應生成氫氧自由基（OH·），再加入臭氧與錳氧化成二氧化碳，最後以非分散性紅外線偵測器（NDIR）偵測二氧化碳之濃度換算成 COD 值。
7. 其他原理適用於 COD 量測之自動監測設施。

- （二）樣品採集及進樣系統：可依據儀器操作設定，在每次量測開始前自動啟動取水泵，採集水樣至 COD 自動連續監測儀。
- （三）連線設施、數據採擷及處理系統：詳見水污染防治措施及檢測申報管理辦法附件一之規範。

五、試劑

依設備製造商指定校正方式配製所需試劑，所有使用的試劑除非另有說明，否則必須是分析試藥級；所有溶液若有沉澱或生物滋長跡象時即應捨棄重新配製。

- （一）試劑水：比電阻 $\geq 16\text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- （二）零點（註 2）校正液：試劑水。
- （三）全幅（註 3）校正液：依儀器原理不同選擇適當之標準品，其濃度值需考量實際排放之水質狀況及儀器之量測範圍，且符合水污染防治措施及檢測申報管理辦法附件二之規範。

六、採樣與保存

依不同儀器設備進行採樣；本方法為現場直接檢測，故樣品無須保存及運送。

七、步驟

依設備製造商提供之操作說明文件，進行儀器設定及操作。一般操作步驟如下：

- （一）設定操作條件。
- （二）使用零點及全幅校正液進行校正。
- （三）進行樣品自動監測。

八、結果處理

COD 自動監測設施以數據採擷及處理系統可自行計算得到數值。

九、品質管制

- (一) 依設備製造商指定之週期及方法，定期以自動或手動方式進行校正，但校正週期最長不得超過 3 個月，校正平均誤差應小於 20%，相關校正及維修紀錄應保存 3 年備查。
- (二) 每季執行相對誤差測試查核 (Relative Accuracy Test Audit, RATA) 1 次以上 (註 4)，須符合表一之要求；但非使用光學原理者，得 6 個月執行相對誤差測試查核 1 次以上。有關 RATA 之規範詳見水污染防治措施及檢測申報管理辦法之附件三。
- (三) 數據有效性判定：詳見水污染防治措施及檢測申報管理辦法附件二之規範。
- (四) 依各設備廠牌不同須訂定標準作業程序 (SOP)，並於標準作業程序中詳述該設備之干擾。

十、精密度及準確度

略。

十一、參考資料

1. 行政院環境保護署，水污染防治措施及檢測申報管理辦法附件一～三，中華民國102年。
2. 中華人民共和國國家環境保護總局，環境保護產品技術要求-化學需氧量 (COD_{Cr}) 水質在線自動監測儀，HJ/T 377-2007。

表一 相對誤差測試查核 (RATA) 相對準確度標準

檢測機構檢測平均值	104 年 1 月 1 日起適用	107 年 1 月 1 日起適用
30 mg/L ≤ 平均值 < 60 mg/L	—	±40%
60 mg/L ≤ 平均值 < 100 mg/L	±40%	±35%
平均值 ≥ 100 mg/L	±30%	±25%

註1：檢驗相關之廢液，依含汞無機廢液處理。

註2：零點：指實際狀況以零點校正液量測之最小值。

註3：全幅：指實際狀況以全幅校正液設定量測範圍內所能量測之最大值。

註4：在同一條件下（如溫度），以自動監測設施及經檢測機構依「水中化學需氧量檢測方法（NIEA W514、NIEA W515、NIEA W516及NIEA W517）」，同時對現場水樣進行量（檢）測，將二者之數據作相關性分析。每次測試查核至少量（檢）測 3 批以上，至多量（檢）測 4 批。每批包含 3 組數據，每組數據包含 2 部分，分別為自動監測設施量測及檢測機構檢測結果。

計算：以各組「自動監測設施量測」與「檢測機構檢測」數據之差值，計算差值算術平均值（式 1）、差值標準偏差（式 2）、信賴係數（式 3）及相對誤差測試查核之相對準確度（式 4）。

（一）差值算術平均值

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (\text{式 1})$$

$\bar{d}$ ：「自動監測設施量測」與「檢測機構檢測」數據差值算數平均值

d_i ：各組「自動監測設施量測」與「檢測機構檢測」數據之差值

（二）差值標準偏差

$$Sd = \left[\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n d_i \right)^2}{n}}{n-1} \right]^{1/2} \quad (\text{式 2})$$

（三）信賴係數：單尾（one-tailed）之 2.5% 誤差信賴係數

$$CC = t_{0.975} \frac{Sd}{\sqrt{n}} \quad (\text{式 3})$$

CC：信賴係數（Confidence Coefficient）

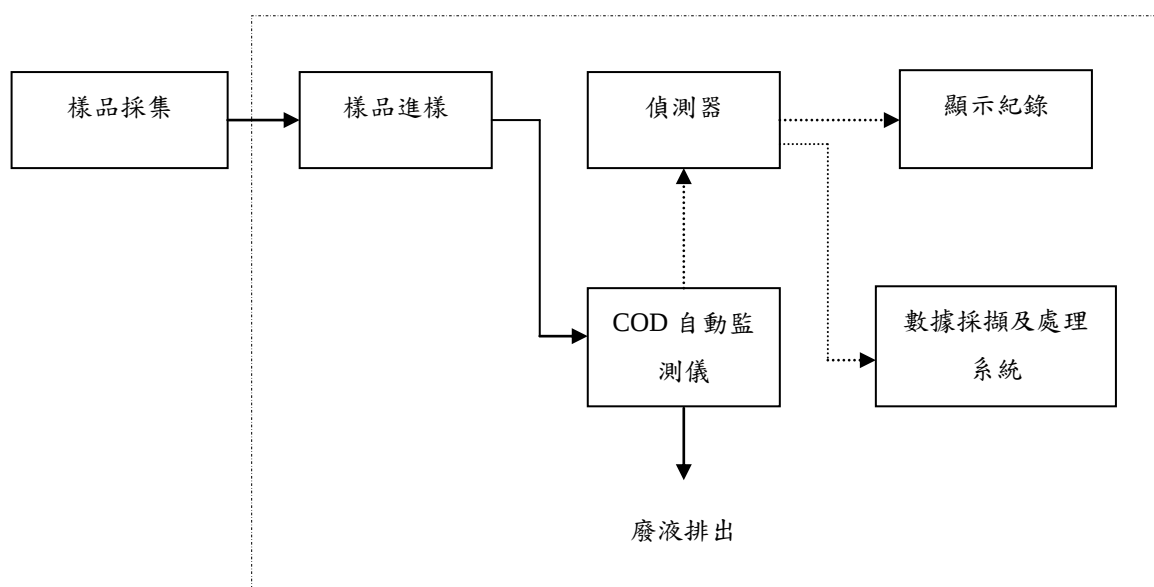
$t_{0.975}$ ：t 檢定值（如下表）

n	$t_{0.975}$
3	4.303
6	2.571
9	2.306
12	2.201

(四) 相對誤差測試查核之相對準確度

$$\text{相對準確度} = \frac{|\bar{d}| + |CC|}{\text{實驗室檢測平均值}} \times 100\% \quad (\text{式 4})$$

$|CC|$ ：信賴係數之絕對值



——> 樣品或試劑的流向
> 電器信號的傳輸方向

圖一 COD 自動監測設施示意圖