

水中氯生成氧化物檢測方法—DPD 比色法

中華民國 108 年 10 月 16 日環署授檢字第 1080006449 號公告

自中華民國 108 年 11 月 15 日生效

NIEA W464.50C

一、方法概要

高鹽度（如海水基質）樣品於加氯後，因含有溴離子，除產生自由有效餘氯及結合有效餘氯外，亦會產生次溴酸（HOBr）、次溴酸鹽（OBr⁻）或溴胺化合物（Bromamines）等氧化物。自由有效餘氯、結合有效餘氯及上述溴氧化物之總和稱之為「氯生成氧化物」（Chlorine produced oxidants，簡稱 CPO）。

樣品加入磷酸緩衝液溶、N,N-二乙基-對-苯二胺（N,N-diethyl-p-phenylenediamine，簡稱 DPD）及足夠量的碘化鉀，水中氯生成氧化物可將碘化鉀氧化而釋出碘，碘再氧化 DPD，使溶液轉變為紅色，再以光度計於波長 515 nm（或 490 nm 至 530 nm 範圍內其他波長）進行比色分析，即可求得樣品中以氯當量濃度表示之氯生成氧化物濃度。

二、適用範圍

本方法適用於鹽度大於等於 10 psu (Practical salinity unit) 之廢（污）水及放流水中氯生成氧化物測定。

三、干擾

- （一）當銅濃度約 10 mg/L 時，會干擾氯生成氧化物之測定，可於試劑中加入乙烯二胺四乙酸（Ethylenediamine tetraacetic acid，簡稱 EDTA）以消除銅之干擾。因 EDTA 可減緩 DPD 試劑被氧化而變質，可增強 DPD 之穩定性。EDTA 亦可預防微量金屬之催化作用，減少溶氧所造成誤差。
- （二）微量之濁度及色度會干擾測定值，可先將樣品吸光度歸零校正之。
- （三）錳之氧化物及鉻酸鹽會影響氯生成氧化物之測定。

四、設備與材料

- （一）餘氯計。
- （二）光度計，可選用下列任一種設備：
 1. 分光光度計：使用波長 515 nm，光徑大於或等於 1 cm。
 2. 濾光光度計：配置在波長 490 nm 至 530 nm 範圍內有最大穿透度

之濾光片，光徑大於或等於 1 cm。

(三) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

(四) 三角燒瓶：50 mL、250 mL。

(五) 分注器。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少須為試藥級。

(一) 試劑水：使用不含氯生成氧化物及其他干擾物質之試劑水。

(二) 磷酸鹽緩衝溶液：溶解 24 g 無水磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4) 及 46 g 無水磷酸二氫鉀 (KH_2PO_4) 於試劑水中，再與含 800 mg EDTA 二鈉鹽 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 之 100 mL 試劑水混合，定容至 1L。加入 20 mg 氯化汞以預防黴菌生長（注意：氯化汞有毒，應小心使用，避免攝入）（註 1）。

(三) 二苯基胺磺酸鋇 (Barium diphenylamine sulfonate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-4-SO}_3)_2\text{Ba}$) 指示劑，0.1%：溶解 0.1 g 二苯基胺磺酸鋇於試劑水中，再定容至 100 mL。

(四) 硫酸溶液，1 + 3：緩緩將 1 份濃硫酸加至 3 倍體積之試劑水中。

(五) 硫酸溶液，1 + 5：緩緩將 1 份濃硫酸加至 5 倍體積之試劑水中。

(六) DPD 呈色劑：溶解 1.0 g DPD 草酸鹽 (DPD oxalate, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot (\text{COOH})_2$) 或 1.5 g 含 5 個結晶水之 DPD 硫酸鹽 (DPD sulfate pentahydrate, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 或 1.1 g 無水 DPD 硫酸鹽 (Anhydrous DPD sulfate, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 於含 8 mL 1 + 3 硫酸溶液及 200 mg EDTA 二鈉鹽之試劑水中，定容至 1 L。儲存於棕色玻璃塞瓶 (Glass-stoppered bottle) 中，置於暗處保存。如發現呈色後吸光度有衰退現象，即應重新配製。市面上已有磷酸鹽緩衝劑、碘化鉀結晶與 DPD 呈色劑之混合劑粉狀成品，亦可使用。（注意：DPD 草酸鹽有毒，應小心使用，避免攝入）。

(七) 重鉻酸鉀溶液，0.000417 M：溶解 122.6 mg 重鉻酸鉀（純度 $\geq 99.9\%$ ，先在 150°C 烘乾 2 小時）於試劑水，再定容至 1 L。

(八) 硫酸亞鐵銨 (Ferrous ammonium sulfate, 簡稱 FAS) 溶液，約 0.00025 M：溶解 97.5 mg 硫酸亞鐵銨 ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 於含 1 mL 1+3 硫酸溶液之試劑水中，以煮沸且剛冷卻之試劑水

定容至 1 L。此溶液可保存 1 個月，使用前以 0.000417 M 重鉻酸鉀溶液標定，標定方法如下述：添加 10 mL 1 + 5 硫酸溶液、5 mL 濃磷酸及 2 mL 0.1% 二苯基胺磺酸鉍指示劑於 100 mL 之 FAS 溶液中，以 0.000417 M 重鉻酸鉀溶液滴定至紫色終點（至少持續 30 秒）。

$$\text{FAS 溶液濃度 (M)} = \frac{0.000417 \times \text{重鉻酸鉀溶液消耗之體積 (mL)} \times 6}{100}$$

(九) 碘化鉀，粒狀結晶。

(十) 硫代乙醯胺溶液：溶解 250 mg 硫代乙醯胺 (CH_3CSNH_2) 於試劑水中，再定容至 100 mL。（注意：硫代乙醯胺可能是致癌物，應小心使用，避免皮膚接觸或攝入）。

(十一) 高錳酸鉀儲備溶液，891 mg/L：溶解 891 mg 高錳酸鉀 (KMnO_4) 於試劑水中，再定容至 1 L。

(十二) 高錳酸鉀標準溶液：可依七、(二) 步驟配製標準溶液或使用市售標準溶液。

六、採樣與保存

採集 500 mL 以上之樣品，盛裝於玻璃或塑膠瓶中，於現場測定。

七、步驟

(一) 餘氯計測定

1. 可使用檢測原理和本方法 (DPD 比色法) 相同之餘氯計檢測氯生成氧化物；使用餘氯計檢測，每年至少 1 次，實驗室應以光度計製作檢量線，並讀取該餘氯計對不同濃度標準品之測值，兩者所得測值之相對誤差須在 $\pm 15\%$ 以內，實驗室須將餘氯計相關資料及比對結果建檔備查。

2. 現場測定

(1) 樣品測定前、每 10 個樣品及每批次分析結束時，應以 2 種不同濃度之實驗室自行配製或市售標準溶液測試餘氯計讀值，如測定值與標準品確認值相對誤差在 $\pm 15\%$ 以內時，可使用該儀器進行檢測，此步驟可視為檢量線查核及查核樣品分析 (註 2)；若相對誤差不在 $\pm 15\%$ 以內時，則餘氯計須送回實驗室依步驟七 (一) 1 比對調整合格後，才能使用。

- (2) 氯生成氧化物測定：將樣品倒入樣品試管中，加入磷酸鹽緩衝溶液、DPD 呈色劑及碘化鉀結晶，混合均勻，靜置 2 分鐘後，直接從餘氯計讀取測值。(註 2)
- (3) 若發現或懷疑有錳之氧化物干擾，依下列步驟校正：
- A. 置 5 mL 磷酸鹽緩衝溶液和 0.5 mL 亞砷酸鈉溶液於三角燒瓶中，加入 100 mL 樣品，混合均勻。
 - B. 續加入 5 mL DPD 呈色劑，混合後以餘氯計讀取測值，並由樣品氯生成氧化物測值中扣除。(註 2)
- (4) 若發現或懷疑有鉻酸鹽干擾，依下列步驟校正：
- A. 溶液 I：取 0.5 mL 硫代乙醯胺溶液於 100 mL 樣品中，混合均勻。
 - B. 溶液 II：置 5 mL 磷酸鹽緩衝溶液和 5 mL DPD 呈色劑於三角燒瓶中，混合均勻。
 - C. 溶液 I 加入溶液 II 中，並加入碘化鉀晶體約 0.1 g，靜置 2 分鐘。
 - D. 以餘氯計讀取測值，並由樣品氯生成氧化物測值中扣除。(註 2)

(二) 檢量線製備

1. 取 10.0 mL 高錳酸鉀儲備溶液 (891 mg/L)，以試劑水定容至 100 mL。取 0.1 mL 至 8 mL 前述溶液，再以試劑水定容至 200 mL；配製至少 5 種濃度之高錳酸鉀檢量線標準溶液，其濃度範圍約為 0.0446 mg/L 至 3.56 mg/L，大約為 0.05 mg/L 至 4 mg/L 之氯當量濃度。
2. 於 250 mL 三角燒瓶中，依次加入 5 mL 磷酸鹽緩衝溶液、5 mL DPD 呈色劑及七、(二) 1 所配製高錳酸鉀標準溶液 100 mL，均勻混合並呈色，以光度計在波長 515 nm (或 490 nm 至 530 nm 範圍內其他波長) 處測其吸光度。
3. 將測定液倒回三角燒瓶中，立即以 FAS 溶液滴定至紅色消失，計算各標準溶液之氯當量濃度 (mg/L)。
4. 以 515 nm (或 490 nm 至 530 nm 範圍內其他波長) 之吸光度對應氯當量濃度 (mg/L) 製備檢量線。

$$\text{氯當量濃度 (mg/L)} = \frac{\text{FAS 溶液濃度 (M)} \times \text{FAS 滴定體積 (mL)}}{100 \text{ mL}} \times \frac{158}{5} \times \frac{1}{0.891} \times 1000$$

(三) 樣品測定

1. 分別取 0.5 mL 磷酸鹽緩衝溶液及 0.5 mL DPD 呈色劑於 50 mL 三角燒瓶中，加入 10 mL 樣品，均勻混合後加入碘化鉀結晶約 0.1 g，靜置 2 分鐘，以光度計在波長 515 nm（或 490 nm 至 530 nm 範圍內其他波長）處測其吸光度，並由檢量線求得氯生成氧化物濃度。
2. 上述檢驗步驟，係以 10 mL 樣品為基準，若體積增減時，應依比例調整試劑量。當氯生成氧化物超過 4 mg/L 時，須以試劑水稀釋，再重複七、（三）1 之操作步驟。
3. 若發現或懷疑有錳之氧化物或鉻酸鹽干擾，則樣品依七、（一）2.（3）或七、（一）2.（4）所述步驟進行樣品前處理，以光度計在波長 515 nm（或 490 nm 至 530 nm 範圍內其他波長）處測其吸光度。樣品氯生成氧化物測得之吸光度扣除本項干擾之吸光度，由檢量線求得校正後之氯生成氧化物濃度。

八、結果處理

$$C = A \times F$$

C：水中氯生成氧化物濃度 (mg/L)。

A：由檢量線求得氯當量濃度 (mg/L)。

F：稀釋倍數。

九、品質管制

- (一) 檢量線：每工作日樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數（r 值）應大於或等於 0.995。檢量線製作完成應即以第 2 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 10 個樣品及每批次分析結束時，執行 1 次檢量線查核，以檢量線中間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 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限或低於法規管制值的 5%。

- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，水中餘氯檢測方法—分光光度計法 NIEA W408.51A，中華民國 95 年。
- (二) 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 - Cl A, F, G, p.4 - 61 ~ 73. APHA , Washington, D.C, USA, 2017.
- (三) Implementation Instructions for the Water Quality Criterion Chlorine (CAS#:7782-50-5), Department of Environmental Quality Memorandum, U.S. State of Oregon, November 28, 2014.

註 1：如經常配製此緩衝溶液或確定器皿並無碘化物之污染，則不需添加氯化汞。

註 2：不同廠牌之餘氯計操作步驟可能略有不同，應依廠商提供之操作手冊進行檢測。

註 3：本檢驗相關之廢液，依無機廢液處理。