

亞硝酸鹽對分光光度計法量測化學需氧量干擾及去除

周宜成^{1*}, 姜博仁¹, 黃春鶯²,
張士元¹, 黃毅峰¹, 涂茂園¹

¹台灣中油股份有限公司 煉製研究所 環境資源組

²台灣中油股份有限公司 煉製研究所 技術服務組

一、前言

一般水中化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)檢測方法，以密閉式/重鉻酸鉀迴流法為標準方法，對於亞硝酸鹽氮的干擾，通常在 1 mg/L以下可忽略其干擾，超過時需加入10倍質量胺基磺酸(Sulfamic acid)去除干擾，但在空白中須加入等量胺基磺酸扣除。但在自行管理上，常因操作方便經確效的化學需氧量測試組配合內建檢量線之分光光度計進行量測，此一快速測試法與標準方法的滴定測定不同，對於亞硝酸鹽的干擾，若同樣添加胺基磺酸去除，以及其應用上的可信度及準確度差異，需再加以確認。

二、實驗設備與方法

1. 實驗材料與設備

- (1)分光光度計：Merck Pharo 100
- (2)化學需氧量標準品：Hach 300 mg/L，稀釋3倍使用
- (3)亞硝酸鹽標準品：Merck 1,000 mg/L
- (4)胺基磺酸：Sigma-Aldrich Sulfamic acid, ACS reagent，配製成10,000 mg/L水溶液
- (5)化學需氧量測試組A：Supelco Spectroquant® COD Cell Test 10-150 mg/L
- (6)化學需氧量測試組B：HACH HR 100-1,000 mg/L
- (7)實驗設計與統計軟體：GNU R

2. 實驗方法

(1) 實驗設計胺基磺酸去除亞硝酸鹽氮的干擾偏差：

在GNU R安裝RcmdrPlugin.DoE及相關套件，選擇Box-Behnken design方法設計，稀釋化學需氧量標準品為100 mg/L、亞硝酸鹽標準品、胺基磺酸，依實驗設計測試順序配置反應10分鐘後，以化學需氧量測試藥劑組A進行分光光度值量測，並比較與標準品真值的差異，以評估應用上的可信度及準確度。

(2) 化學需氧量測試組差異量測：

另以配置實驗中取100 mg/L化學需氧量標準品，並分別以化學需氧量測試組A及化學需氧量測試組B進行測試，以了解不同測試組差異。

三、結果與討論

(1) 以胺基磺酸去除亞硝酸鹽氮的干擾偏差：

實驗設計結果，可得出測值與各標準品成分之相關迴歸方程式：

$$\text{COD}_{\text{kit}} = 0.75 \times \text{C}_{\text{COD}} + 0.165 \times \text{C}_{\text{NO}_2^-} - 0.021 \times \text{C}_{\text{Sulfamic acid}} - 7.1875$$

方程式常態機率圖(簡稱normal Q-Q plot)，如圖1，大致上呈現常態分布，其殘差也無顯著的偏態，表示此一迴歸方程式在實驗濃度範圍內，可應用估計量測值。且在相關因子中，ANOVA分析COD標準品濃度與COD測值有99.9%信心水準的顯著相關性。

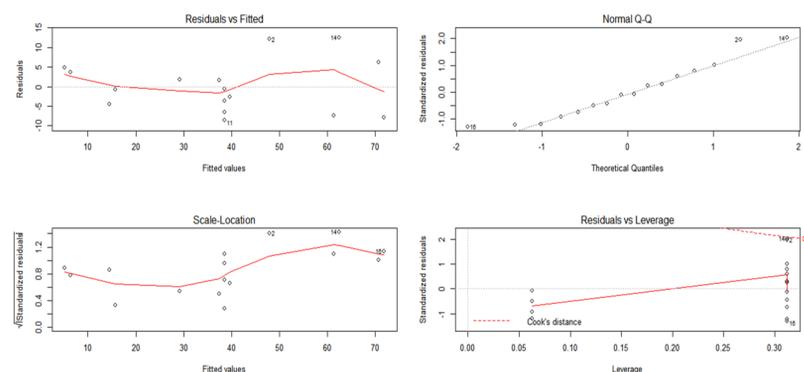


圖1、量測值與實驗設計模式預測值分布

(2) 化學需氧量測試組差異量測：

以配製100 mg/L標準品進行添加測試，不同廠牌測試組，平均值有明顯的差異。測試結果亞硝酸鹽的存在會提高COD的測值，且具有統計上差異。添加胺基磺酸後，可以抑制亞硝酸鹽對COD的干擾，如圖2。

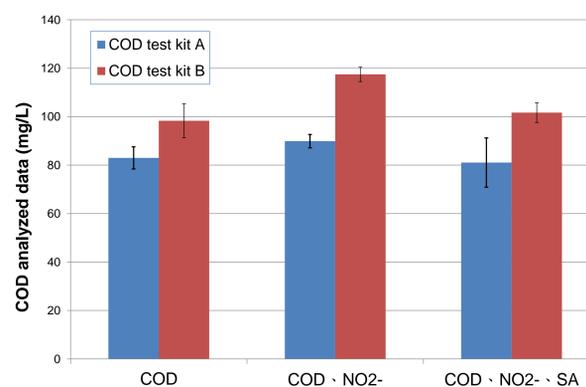


圖2、添加胺基磺酸抑制亞硝酸鹽干擾COD結果

四、結論

不管何種廠牌藥劑，添加胺基磺酸抑制亞硝酸鹽干擾COD的數值，在統計上雙尾t檢定，二者均無顯著差異，表示在水樣中存在高亞硝酸鹽干擾時，也可採用環檢所公告標準方法添加胺基磺酸抑制。