

# 溫泉標準檢測注意事項

壹、一般性規定.....	2
貳、檢測方法.....	4
一、溫泉採樣方法.....	4
二、溫泉泉溫檢測方法.....	6
四、溫泉水中碳酸氫根離子檢測方法－滴定法.....	11
五、溫泉水中硫酸根離子檢測方法.....	19
溫泉水中硫酸根離子檢測方式－離子層析法.....	19
溫泉水中硫酸根離子檢測方法－濁度法.....	24
六、溫泉水中氯離子檢測方法.....	27
溫泉水中氯離子檢測方式－離子層析法.....	27
溫泉水中氯離子檢測方法－硝酸汞滴定法.....	32
七、溫泉水中游離二氧化碳檢測方法－推算法.....	36
八、溫泉水中總硫檢測方法.....	38
溫泉水中硫化物及硫化氫檢測方法－分光光度計/甲烯藍法.....	38
溫泉水中硫代硫酸根離子檢測方法－呈色時間定量法.....	47
九、溫泉水中總鐵離子檢測方法－火焰式原子吸收光譜法.....	52
十、溫泉水中鐳檢測方法－液體閃爍計數法.....	58

# 壹、一般性規定

- 一、檢測機關（構）執行之溫泉標準檢測項目，如屬行政院環境保護署公告之水質檢測項目，以其公告之檢測方法為原則並配合本注意事項規定之步驟執行；其未公告之檢測項目，依本注意事項規定辦理。
- 二、本注意事項未規定之整體性品質管制事項，依行政院環境保護署公告之相關品質管制規定辦理。
- 三、由下列機關（構）製作之溫泉標準檢測報告，主管機關得逕依其檢測報告結果判定是否符合溫泉標準：
  - （一） 取得全國認證基金會該項檢測項目認可之實驗室。
  - （二） 取得行政院環境保護署該項檢測項目之機關（構）。
  - （三） 從事原子科學研究之學術機構，依本標準溫泉水中鐳檢測方法執行。
  - （四） 經中央觀光主管機關認可之溫泉檢驗機關（構）。
  - （五） 其他經主管機關指定之檢測機關（構）。
- 四、溫泉標準檢測報告應至少包含下列資訊：
  - （一） 標題：溫泉標準檢測報告。
  - （二） 全國認證基金會、行政院環境保護署或中央觀光主管機關等認可之實驗室字號。但從事原子科學研究之學術機構或經主管機關指定之檢測機關（構）無須記載此項。
  - （三） 實驗室的名稱、地址和連絡電話。執行試驗的地點如與實驗室地點不同時，應載明其實際作業地點。
  - （四） 檢測報告的唯一識別（如序號），與每一頁上的識別，以確保該頁是可辨識為試驗報告或校正證書的一部分，以及試驗報告或校正證書結束的清晰識別。
  - （五） 申請檢測者之名稱與地址。

- (六) 採樣日期、時間及報告日期。
- (七) 檢測機關（構）專責採樣人員其姓名和簽名。
- (八) 檢測項目及其方法的識別，應於檢測方法欄載明採用之溫泉檢測方法名稱。
- (九) 檢測結果數值單位應採以本標準之數值單位（mg/L 或 curie/L），並備註本標準之標準值。
- (十) 聲明書。
- (十一) 經授權之檢測報告簽署人其姓名、職務和簽名。
- (十二) 現場採樣紀錄。包含專責採樣人員簽名、氣候（晴、陰、雨）、採樣地點（平面位置圖及全球定位系統之 X、Y 座標）、泉溫、採樣現場照片。

# 貳、檢測方法

## 一、溫泉採樣方法

### (一) 方法概要

位於溫泉露頭或溫泉孔口，以採水器及樣品瓶採取溫泉水樣。

### (二) 干擾

- 1、 還原性的溫泉水，在採樣後因空氣混入水樣，pH、亞鐵、硫離子及相關還原性離子會被氧化，採樣時應減少晃動，避免因空氣混入水樣而使還原性離子氧化，導致測定誤差。
- 2、 溫泉水溫高於沸點，因氣液分離，會造成溫度量測干擾。

### (三) 設備及材料

- 1、 定位設備：含 X、Y 座標系之全球定位系統 (GPS)。
- 2、 安全設備：水溫高過 60 °C 或 pH 小於 4 時，須有安全防燙及防酸設備。如需過河，需準備如救生衣、救生圈等。
- 3、 採水器：附有長柄之 PE 燒杯（低於 60 °C 時使用）、不銹鋼伸縮式採樣器（高於 60 °C 時使用），使用前以空白試劑水淋洗盛水容器 2、3 遍，晾乾後使用。
- 4、 樣品容器：材質應具化學鈍性，且不易對分析物造成吸附或脫附者為宜，需附蓋，使用前以空白試劑水淋洗 2、3 遍，晾乾後使用。
- 5、 冰桶及冰塊。

### (四) 試劑

空白試劑水：去離子水、去離子蒸餾水或 2 次蒸餾水。

### (五) 採樣及保存

- 1、 採樣前作業程序：

- (1) 氣候預報下載：中央氣象局全球資訊網。
- (2) 儀器、現場採樣量測紀錄表整備。
- (3) 預查採樣溫泉之地層、岩性及水質。

## 2、現場作業程序：

- (1) 照相機確認顯示正確日期及時間。
- (2) 溫泉露頭或溫泉孔口拍照及 GPS 定位。
- (3) 描述引水方式：露頭直接引水或泉孔口引水。
- (4) 執行溫泉檢測樣品採樣時需將樣品容器充滿水樣，避免氣泡殘留於瓶中。
- (5) 樣品容器分裝置入冰桶保存攜回檢測室，冰桶內應置入冰塊並維持溫度於 4°C 以下。

## (六) 結果處理

採樣現場使用防水紙張及筆墨進行採樣記錄，採樣紀錄包括：

- 1、專責採樣人員簽名。
- 2、測站編號及樣品編號。
- 3、測站位置描述，包括平面位置圖及全球定位系統經緯度資料。
- 4、採樣日期及時間。
- 5、氣候條件，例如氣溫、晴雨狀況等。
- 6、溫泉來源（溫泉露頭或溫泉孔）及引取方式。
- 7、泉溫、酸鹼值及導電度。
- 8、現場照片。

## 二、溫泉泉溫檢測方法

### (一) 方法概要

現場泉溫之測定可以經校正之水銀溫度計或其他適用於溫度測量之儀器測定之。

### (二) 適用範圍

本方法適用於溫泉露頭或溫泉孔口處之現場泉溫測定，視現場環境之實際需要，選擇水銀溫度計或其他適用於溫度測量之儀器。

### (三) 設備

- 1、水銀溫度計：使用攝氏溫標，量測範圍 0 至 100 °C(或合適範圍)，刻度需準確至 0.1 °C。若欲攜至現場使用者，其外殼最好套金屬保護裝置以防破裂。
- 2、其他適用於溫度測量之儀器：刻度需準確至 0.1 °C。

### (四) 步驟

記錄溫泉露頭或溫泉孔口引水開始後 3 分鐘時之泉溫，視現場環境之實際需要，選擇下列溫度計測量水溫：

#### 1、使用水銀溫度計：

於現場將溫度計插入(或置於)溫泉水中，使水銀球至少能浸在液面下，待溫度達平衡後，讀取溫度計之讀數，並依需要記錄至小數點以下 1 位。若無適當放置溫度計位置者，取溫泉水另置於採樣瓶中，迅速裝滿水樣約 1,000 毫升，使水銀球至少能浸在液面下，水銀球置入時間以 1 分鐘為原則，待溫度達平衡後，讀取溫度計之讀數，並依需要記錄至小數點以下 1 位。

#### 2、使用其他適用於溫度測量之儀器：依儀器使用準則操作。

### (五) 結果處理

- 1、使用水銀溫度計時，其水溫可直接由溫度計讀得，並依需要記錄至小數點以下 1 位。

2、 使用其他適用於溫度測量之儀器：依儀器規格校正之。

(六) 品質管制

- 1、 水銀溫度計或其他適用於溫度測量之儀器使用前與每使用一段時間後，需使用經國內外標準量測機構確認之精密溫度計校正。
- 2、 校正用之精密溫度計需定期經國內外標準量測機構確認。

(七) 參考資料

- 1、 行政院環境保護署，水溫檢測方法，(88)環署檢字第 44692 號公告，NIEA W217.51A
- 2、 American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. 1992. Standard Methods for the Examination of water and Wastewater. 18th Ed., Method 2550, pp.2-59. APHA, Washington, D.C., USA.
- 3、 日本環境省自然環境局，礦泉分析法指針(更改)，平成 14 年 3 月，pp. 8-9 (2003)。

### 三、溫泉水中總溶解性固體檢測方法－原水過濾法

#### (一) 規範概要

將攪拌均勻之溫泉水樣以一玻璃纖維濾片過濾，其濾液置於已知重量之蒸發皿中蒸乾，移入 110 °C 之烘箱續烘至恆重，所增加之重量即為總溶解固體重。

#### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中之總溶解固體測定。

#### (三) 干擾

- 1、 氯化物泉及硫酸鹽泉若含大量鈣、鎂、氯化物及或硫酸鹽，以 110°C 烘乾至恆重不易，可改採 180°C 烘乾至恆重，並註明於記錄中。
- 2、 水樣中如含較多鐵離子或是硫化氫易產生沈澱，採樣後應儘速分析(必要時可不經過濾)。
- 3、 水樣中如有大漂浮物、塊狀物等均應事先除去。
- 4、 若蒸發皿上有大量之固體，可能會形成吸水硬塊，所以本法限制所取樣品中固體之含量應低於 200 mg。
- 5、 由於濾片之阻塞會使過濾時間拖長，導致膠體粒子之吸附。
- 6、 減少開啟乾燥器之次數，以避免濕氣進入。
- 7、 若水樣含有大量之溶解固體，需以足量之水沖洗濾片，以除去附著於其上之溶解固體。

#### (四) 設備及材料

- 1、 蒸發皿：100 mL，材料可為下列 3 種之一
  - (1)陶瓷，90 mm 直徑。
  - (2)白金或不和水樣產生反應的金屬材質。
  - (3)高矽含量玻璃。
- 2、 水浴。
- 3、 乾燥器。
- 4、 乾燥箱：能控溫在 110 °C。

- 5、 分析天平：能精稱至 0.1 mg。
- 6、 鐵氟龍被覆之磁攪棒。
- 7、 寬口之吸量管。
- 8、 玻璃纖維濾片：Whatman grade 934AH; Gelman type A/E; Millipore Type AP-40; E-D Scientific Specialties grade 161 或同級品。
- 9、 過濾裝置：下列 3 種形式之一
  - (1) 薄膜式過濾漏斗。
  - (2) 古氏坩堝：25 mL 或 40 mL。
  - (3) 附 40~60  $\mu\text{m}$  孔徑濾板之過濾器。
- 10、 抽氣裝置。

#### (五) 採樣與保存

採樣時須使用抗酸性之玻璃瓶或塑膠瓶，以免懸浮固體吸附於其器壁上，分析前均應保存於 4 °C 之暗處，以避免固體被微生物分解。採樣後儘速檢測，最長保存期限為 48 小時。

#### (六) 步驟

- 1、 還原性的溫泉水，在採樣後因空氣混入水樣，pH、亞鐵、硫離子及相關還原性離子會被氧化，採樣時應減少晃動，避免空氣混入水樣而使還原性離子氧化，導致測定誤差。
- 2、 蒸發皿之準備，將洗淨之蒸發皿置於 110 °C 乾燥烘箱中 1 小時，移入乾燥器內冷卻備用，使用前才稱重。
- 3、 先將樣品充分混合，水樣先經玻璃纖維濾片過濾，其濾液再以吸量管移取固體含量約在 2.5~200 mg 間之水樣量於已稱重之蒸發皿中，並在水浴或烘箱中蒸乾，蒸乾過程須調溫低於沸點 2 °C 以避免水樣突沸。樣品移取過程中須以磁棒攪勻。如有必要可在樣品乾燥後續加入定量之水樣以避免固體含量過少而影響結果。將蒸發皿移入 110 °C 乾燥烘箱內 1 小時後，再將之移入乾燥器內，冷卻後稱重。重複上述烘乾、冷卻及稱重步驟直到恆重

為止(前後兩次之重量差須小於前重之4%，並在0.5 mg範圍內)。在稱重乾燥樣品時，小心因空氣暴露及樣品分解所導致之重量改變。

#### (七) 結果處理

$$\text{總溶解固體(mg/L)} = \frac{(E - B) \times 1000}{V}$$

E：總溶解固體及蒸發皿之重(g)

B：蒸發皿之重(g)

V：樣品體積(L)

#### (八) 品質管制

- 1、空白分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行1次空白樣品分析，空白分析值應符合各實驗室自訂之品管規定。
- 2、重複分析：每個樣品必須執行重複分析，重複分析之相對差異百分比應在15%以內。

#### (九) 參考資料

- 1、行政院環境保護署，水中總溶解固體及懸浮固體檢測方法—103°C~105°C 乾燥，(92)環署檢字第0920072114號公告，NIEA W210.56A。
- 2、American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Method 2540B & 2540D, 2-55~2-58. APHA, Washington, D.C, USA, 1998.
- 3、Environmental Monitoring System Laboratory Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency Storet No.00530 Method：160.2 Revision 2.0, 1993.
- 4、日本環境省自然環境局，礦泉分析法指針(更改)，平成14年3月，p. 20 (2003)。

## 四、溫泉水中碳酸氫根離子檢測方法—滴定法

### (一) 規範概要

水之鹼度是其對酸緩衝能力(Buffer capacity)的一種度量。主要由碳酸根離子、碳酸氫根離子及氫氧根離子所構成。將水樣以校正過之適當 pH 計或自動操作之滴定裝置，或使用特定之 pH 顏色指示劑，在室溫下以標準酸滴定樣品到 pH 8.3 及 4.5 終點時，由達到 pH 8.3 及 4.5 終點所需要標準酸之用量即可計算溫泉水中碳酸根離子、碳酸氫根離子及氫氧根離子濃度。

### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中碳酸根離子、碳酸氫根離子及氫氧根離子濃度檢驗。

### (三) 干擾

- 1、 皂類、油性物質、懸浮固體或沈澱物質，會包覆電極，而造成電極反應遲鈍。可延長加入滴定劑之間隔時間，使電極達到平衡或經常清洗電極。
- 2、 如果樣品含有自由餘氯，則加入 0.05 mL(約 1 滴)0.1 M 硫代硫酸鈉溶液，或以紫外光線照射破壞之。

### (四) 設備及材料

- 1、 電位滴定計(Potentiometric titrator)：使用玻璃電極可讀至 0.05 pH 單位之 pH 計或其它電子式自動 pH 滴定裝置。依原廠或供應商所提供的指引，執行校正及量測。特別注意溫度補償及電極之維護。如果未附溫度自動補償者，則滴定溫度須控制在  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。本方法中所使用之 pH 值檢測，參照環保署公告方法—「水中氫離子濃度指數測定法-電極法」加以施行。
- 2、 滴定用容器：大小及型式應依據所使用電極及樣品量之大小，保持樣品以上的空間愈小愈好，但其空間須允許滴定操作及電極感測部分可全部浸入。對於傳統的電極，可使用不具倒嘴之 200 mL 高型 Berzelius 燒杯。燒杯需以具 3 孔之瓶塞栓塞，供插入 2 支電極及滴管用。如為使用小型組合式的

玻璃電極，則需使用 125 mL 或 250 mL 附 2 孔瓶塞之三角錐瓶。

- 3、 電磁攪拌器。
- 4、 移液管或經定期校正之自動移液管。
- 5、 定量瓶。
- 6、 滴定管：50、25、10 mL 或使用自動滴定裝置。
- 7、 聚乙烯瓶：1 L。
- 8、 分析天平：可精秤至 0.1 mg。

#### (五) 試劑

- 1、 試劑水：不含二氧化碳的去離子蒸餾水(經煮沸 15 分鐘且已冷卻至室溫)，其最終之 pH 值應 $\geq 6.0$  且其導電度應在  $2 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下。用以製備空白樣品儲備或標準溶液、標定及所有稀釋之用水。
- 2、 碳酸鈉溶液( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )，約 0.05 N：乾燥 3 至 5 g 一級標準品碳酸鈉(於 250 °C 4 小時；再於乾燥器中冷卻)。取上述無水碳酸鈉  $2.5\pm 0.2 \text{ g}$ (精確至 1 mg)，置入 1 L 量瓶，以試劑水加至標線，溶解並混合。保存期限不可超過 1 星期。
- 3、 標準硫酸或鹽酸溶液，0.1 N：稀釋 2.8 mL 濃硫酸 或 8.3 mL 濃鹽酸至 1 L。

標準酸標定方法：取 40.00 mL 碳酸鈉溶液，置於燒杯內，加約 60 mL 試劑水，再以電位滴定計滴定至 pH 值為 5。取出電極，清洗電極，並收集清洗液於同一燒杯內，覆蓋錶玻璃緩緩的煮沸 3 至 5 分鐘，冷卻至室溫，清洗錶玻璃於燒杯內，以配製之標準酸溶液滴定至 pH 轉折點 (pH 4.5)時，即為滴定終點。

計算標準酸之當量濃度： $N=(A\times B)/(53.00\times C)$

A：配製碳酸鈉溶液(0.05 N)時，1 L 量瓶中碳酸鈉的重量(g)。

B：使用碳酸鈉溶液之體積(mL)。

C：滴定時使用標準酸溶液之體積(mL)。

爾後計算時使用所測得之當量濃度或將濃度調整至 0.1000 N(1 mL

0.1000 N 溶液 = 5.00 mg CaCO<sub>3</sub>)。

4、標準硫酸或鹽酸溶液，0.02 N：以試劑水稀釋 200.0 mL 0.1000 N 標準酸溶液至 1 L。以 15.0 mL 0.05 N 碳酸鈉溶液，用電位滴定計來標定。標定步驟遵循前述 3 步驟；1 mL = 1.00 mg CaCO<sub>3</sub>。

5、第 1 階段 pH 8.3 指示劑溶液

(1) 酚酞溶液：溶解 0.5 g 酚酞(Phenolphthalein)於 50 mL 95 % 乙醇或異丙醇，加入 50 mL 試劑水。

(2) 間甲酚紫指示劑溶液(Metacresol purple indicator solution)：溶解 100 mg 間甲酚紫於 100 mL 試劑水中。

6、第 2 階段 pH 4.5 指示劑溶液

(1) 溴甲酚綠指示劑溶液(Bromocresol green indicator solution)：溶解 100 mg 溴甲酚綠鈉鹽(Bromocresol green sodium salt)，於 100 mL 試劑水中。

(2) 溴甲酚綠-甲基紅混合指示劑(Mixed bromocresol green-methyl red indicator solution)：可使用水溶液或酒精溶液。

溶解 100 mg 溴甲酚綠鈉鹽(Bromocresol green sodium salt)及 20 mg 甲基紅鈉鹽(Methyl red sodium salt)於 100 mL 試劑水或 95 % 乙醇或異丙醇。

7、硫代硫酸鈉(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O)溶液，0.1 N：溶解 25 g 硫代硫酸鈉，再以試劑水稀釋至 1000 mL。

8、鹼度查核標準溶液：稱取不同於(五)2 來源之試藥級無水碳酸鈉 0.106 g，置入 1 L 量瓶，以試劑水加至標線，溶解並混合，1 mL = 0.10 mg CaCO<sub>3</sub>。亦可依比例自行配製其他適當濃度標準溶液，或使用具保存期限及濃度證明文件之市售標準溶液。

#### (六) 採樣及保存

樣品採集於 PE 或硼矽玻璃瓶，水樣應完全裝滿瓶子，然後鎖緊瓶蓋，宜

貯存於約 4 °C 之低溫。當曝露於空氣中樣品可能會產生微生物作用，失去或得到 CO<sub>2</sub> 或其他氣體，故樣品之分析應儘可能在 1 日內完成，絕不可超過 48 小時。若有生物性作用影響的疑慮時，應在 6 小時內分析。同時應避免樣品攪動、搖動及在空氣中曝露過長。

## (七) 步驟

### 1、 樣品鹼度測定

(1) 準備樣品及 pH 計或電位滴定計等自動滴定裝置，並選擇適當的樣品量及適當的當量濃度標準硫酸或鹽酸溶液(註 2)。

- A. 如使用之 pH 計等未附溫度自動補償者，則滴定溫度須予控制，應先將樣品回溫至室溫。
- B. 使用一吸管將 50.0 mL (100.0 或其他適量) 的樣品吸取至三角錐瓶(吸管尖端靠近瓶底再排出樣品)。因樣品中鹼度的範圍可能很大，一般可先做預試驗滴定，以決定適當的樣品量大小(註 3)及適當的標準酸(硫酸或鹽酸)當量濃度(0.02 N 或 0.1 N)滴定液。

(2) 測量樣品 pH 值

- A. 以試劑水清洗 pH 計的電極及滴定用容器，丟棄清洗液。
- B. 以試劑水潤洗電極，再以柔軟面紙輕輕拭乾後置入水樣中，每次更換水樣均應先將電極淋洗乾淨並拭乾。
- C. 加數滴第 1 階段 pH 8.3 指示劑溶液。
- D. 加入適當當量的標準酸(硫酸或鹽酸)溶液，以 0.5 mL 或更少的增加量，使 pH 改變量在小於 0.2 pH 單位的增加量。在每一添加後，以磁性攪拌器緩和攪拌完全混合，避免濺起，滴定至預先選擇之 pH 固定讀值(pH 值為 8.3)，使顏色由此粉紅色變為無色，並呈持久性無色之特性當量終點(見表 1)。
- E. 記錄 pH 值 8.3 時之標準酸滴定量，A<sub>1</sub>(mL)。
- F. 加數滴第 2 階段 pH 4.5 指示劑溶液。

G. 再繼續加入標準酸滴定溶液及測量 pH 值，直至 pH 4.5 以下，顏色明顯變化之特定終點，記錄 pH 值 4.5 之標準酸滴定量， $A_2$ (mL)。

## 2、低鹼度樣品的電位滴定計滴定

鹼度低於 20 mg/L 樣品，最好以電位計法測定(可避免在終點時由  $\text{CO}_2$  所造成的假終點判斷)。取 100 至 200 mL 樣品於適當容器內，並使用 10 mL 滴定管盛裝 0.02 N 標準酸小心滴定之。在 pH 值 4.3 至 4.7 範圍內，停止滴定，然後記錄所用標準酸滴定液的體積  $B$ (mL)及精確的 pH 值。續再小心添加滴定液，使 pH 值確實減少 0.3 pH 單位，然後再記錄標準酸滴定液所滴定之體積量  $C$ (mL)。

## (八) 結果處理

### 1、電位滴定至終點 pH 8.3 時

酚酞鹼度(Phenolphthalein alkalinity)或 P 鹼度(mg  $\text{CaCO}_3$  /L)

$$=(A_1 \times N \times 50,000)/V$$

### 電位滴定至終點 pH 4.5 時

總鹼度(Total alkalinity)或 T 鹼度(mg  $\text{CaCO}_3$  /L)

$$=(A_2 \times N \times 50,000)/V$$

$A_1$ ：電位滴定至終點 pH 8.3 時，所使用 0.1 N 標準酸的體積(mL)

$A_2$ ：電位滴定至終點 pH 4.5 時，所使用 0.1 N 標準酸的體積(mL)

$N$ ：標準酸的當量濃度

$V$ ：樣品體積(mL)

### 2、低鹼度樣品的電位滴定計滴定

$$\text{總鹼度(mg CaCO}_3\text{/L)} = \frac{(2B - C) \times N \times 50000}{V}$$

$B$ ：第 1 次記錄 pH 之滴定液體積(mL)

$C$ ：使達到比第 1 次記錄 pH 值時，再降低 pH 0.3 單位之所有滴定液體積(mL)

N：標準酸的當量濃度

V：樣品體積(mL)

3、若  $A_1 = 0$  mL 溫泉水中  $\text{HCO}_3^-$  計算如下：

$$\text{HCO}_3^-(\text{mg/L}) = (A_2 \times 6102) / V$$

4、若  $2A_1 < A_2$  mL 溫泉水中  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  計算如下：

$$\text{HCO}_3^-(\text{mg/L}) = ((A_2 - 2A_1) \times 6102) / V$$

$$\text{CO}_3^{2-}(\text{mg/L}) = (2A_1 \times 3001) / V$$

5、若  $2A_1 = A_2$  mL 溫泉水中  $\text{CO}_3^{2-}$  計算如下：

$$\text{CO}_3^{2-}(\text{mg/L}) = (2A_1 \times 3001) / V$$

6、若  $2A_1 > A_2 > A_1$  mL 溫泉水中  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  計算如下：

$$\text{CO}_3^{2-}(\text{mg/L}) = (2(A_2 - A_1) \times 3001) / V$$

$$\text{OH}^-(\text{mg/L}) = ((2A_1 - A_2) \times 1701) / V$$

#### (九) 品質管制

- 1、在檢測每個樣品時，電極應以試劑水完全洗淨。
- 2、空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)至少執行 1 次空白分析。
- 3、重複分析：每十個或每批樣品至少執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- 4、查核樣品分析：每十個或每批樣品至少執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80-120% 範圍內。

#### (十) 參考資料

- 1、American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 2320B, pp. 2-26~2-29, APHA, Washington, D.C., USA, 1998.
- 2、行政院環境保護署，水中鹼度檢測方法—滴定法，(92)環署檢字第

0920085112 號公告，NIEA W449.00B。

3、行政院環境保護署，水中氫離子濃度指數測定法—電極法，(83)環署檢字第 00540 號公告，NIEA W424.50A。

4、日本環境省自然環境局，礦泉分析法指針(更改)，平成 14 年 3 月，pp.68-69 (2003)。

註 1、滴定終點所選擇的 pH 值有 2，即 pH 值 8.3 及 4.5。

(一) 第 1 階段滴定：以酚酞(Phenolphthalein)或間甲酚紫(Metacresol purple)為指示劑，選擇 pH 值 8.3 為終點，此時碳酸根( $\text{CO}_3^{2-}$ )轉為碳酸氫根( $\text{HCO}_3^-$ )的當量點，習慣稱為酚酞鹼度(Phenolphthalein alkalinity)或 p 鹼度。

(二) 第 2 階段滴定：以溴甲酚綠指示劑(Bromcresol green indicator)或溴甲酚綠-甲基紅混合指示劑(Mixed bromcresol green - methyl red)，滴定至 pH 值 4.5 終點，此時碳酸氫根( $\text{HCO}_3^-$ )轉變為碳酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )的當量點，此時以相當於鹼度濃度為 1 升含有碳酸鈣( $\text{CaCO}_3$ )毫克數，計算出之鹼度稱為總鹼度(Total alkalinity)或 T 鹼度。

註 2、在溫泉水中鹼度範圍很大，故樣品取量的大小及使用的滴定酸當量濃度常無法固定。建議先做預備試驗滴定，以決定適當樣品量大小及標準酸滴定液的當量。

(一) 當使用樣品有效體積小至允許陡峭的終點，由使用一有效大量體積滴定液(20 mL 或更多滴定量，使用 50 mL 的滴定管)可以得相對的精確體積量。

(二) 對於樣品的鹼度值小於 1,000 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ，選擇一體積小於 50 mg  $\text{CaCO}_3$  當量鹼度及 0.02 N 標準硫酸或鹽酸滴定液。

(三) 對於鹼度大於約 1,000 mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ ，使用 1 份含有鹼度當量小於 250 mg  $\text{CaCO}_3$  及 0.1 N 標準硫酸或鹽酸滴定液。

註 3、不可使用過濾、稀釋、濃縮或其它方式而改變樣品，以避免干擾。

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 1 指示劑顏色變化參考表

指 示 劑	pH 變化範圍	顏 色 變 化
酚 酞	8.2 – 9.8	無~粉紅
間 甲 酚 紫	7.6 – 9.2	黃~紫
溴 甲 酚 綠	3.8 – 5.4	綠~藍
溴甲酚綠—甲基紅	5.1	紅~藍

## 五、溫泉水中硫酸根離子檢測方法

### 溫泉水中硫酸根離子檢測方式一離子層析法

#### (一) 規範概要

水樣中之待測陰離子，隨碳酸鈉及碳酸氫鈉流洗液流經一系列之離子交換層析管時，即因其與低容量之強鹼性陰離子交換樹脂間親和力之不同而被分離。分離後待測陰離子再流經一自我抑制裝置，移動相溶液則轉換成低導電度之碳酸。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。

#### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中之硫酸根之檢驗。方法偵測極限與樣品注入體積及導電度偵測器之設定有關，對於使用 100  $\mu\text{L}$  樣品迴路及 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  全比例 (Full-scale) 導電度偵測器，偵測極限可達 0.1 mg/L。

#### (三) 干擾

- 1、任何能產生與待測離子有相同滯留時間之波峰的物質，均會對該待測離子產生干擾。一般可利用適當稀釋水樣及梯度沖提予以排除。
- 2、對於圖譜中未知之波峰，應利用標準品添加法，予以確認之。
- 3、試劑水、玻璃器皿及採樣儀器等如遭污染，亦將對檢測結果造成干擾，尤其本規範檢測時所需水樣量相當少，操作時更應特別注意。
- 4、單一離子之濃度如太高會對其他離子造成干擾，可利用稀釋或梯度沖提來改善。

#### (四) 設備及材料

- 1、離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路、保護管、離子層析管、自我抑制裝置、具溫度補償之電導度偵測器及搭配數據輸出之印表機、紀錄器或積分儀等，且可提供 1 至 5 mL/min 移動相溶液流量及 1400 至 6900 kpa 的壓力。

- 2、陰離子層析管柱：具苯乙烯—二乙烯基苯(Styrene divinyl benzene-based)之低容量層析管柱或類似材質之層析管柱，對  $\text{SO}_4^{2-}$  有良好之分離效果者。
- 3、保護管柱：與層析管柱具有相同材質者；用以保護層析管柱避免污染或損壞。
- 4、自我抑制裝置：能連續將待測物及流洗液轉換成酸的型態，或其它類似有效的背景抑制裝置。
- 5、濾膜：0.2 或 0.22  $\mu\text{m}$  孔徑。
- 6、分析天平：能精稱至 0.1 mg。

#### (五) 試劑

- 1、試劑水：去離子水或蒸餾水，並經 0.2 或 0.22  $\mu\text{m}$  孔徑濾膜過濾，以避免堵塞管柱，導電度應在 0.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  以下者。
- 2、移動相溶液，0.0017 M  $\text{NaHCO}_3$  – 0.0018 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ：溶解 0.5712 g 之  $\text{NaHCO}_3$  及 0.7632 g 之  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  於試劑水中，並稀釋至 4 L。
- 3、標準儲備溶液，1000 mg/L：取硫酸根離子之標準品，於 105 °C 乾燥隔夜後，依量分別溶解於試劑水中，並稀釋至 1 L，再裝入塑膠瓶於冰箱中保存，此溶液應可穩定保存至少 1 個月以上；或購買經濃度確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液。
- 4、混合標準中間溶液：依導電度偵測器之設定，配製適當之單一或混合標準中間溶液，分別各取標準儲備溶液 10 mL，至 100 mL 量瓶內，配製成單一或混合標準中間溶液(100 mg/L)。
- 5、混合標準工作溶液：分別各取混合標準中間溶液 10 mL，至 100 mL 量瓶內，配製成單一或混合標準工作溶液(10 mg/L)。
- 6、依據待測硫酸根離子濃度，配製成適當濃度範圍的單一或混合標準中間溶液及工作溶液。此混合標準中間或工作溶液可穩定的保存 1 個月。

#### (六) 採樣與保存

- 1、採樣：採集至少 100 mL 水樣於乾淨之玻璃或塑膠瓶中，保存於 4 °C 之暗

處儘速分析。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 2 至 3 次。

2、保存：溫泉硫酸根離子樣品在 4 °C 之暗處可保存 48 小時。

## (七) 步驟

### 1、儀器準備：

- (1) 打開離子層析儀電源，並調整移動相溶液流量(約 1.0mL / min)，使之具有較佳的分離效果。
- (2) 依樣品來源或濃度之不同，調整導電度偵測器之值(Full – scale)，通常設定在 3 至 30  $\mu$ S 之間或選擇其他適當的範圍。使儀器溫機約 15 至 20 min，觀察偵測器之圖譜基線，俟其達到平穩後，將偵測器偏位歸零。
- (3) 啟動自我抑制裝置，使導電度降回 3  $\mu$ S 或儀器偵測基線。

### 2、檢量線製備：

- (1) 注入含有單一或混合化合物之標準溶液，在特定實驗條件下，各離子的滯留時間為一定值，則可依其滯留時間，予以硫酸根離子定性。
- (2) 精取適當之標準工作溶液，使待測硫酸根離子皆由高濃度至低濃度序列稀釋成至少 5 組不同濃度(不包含空白)之單一或混合檢量線製備用溶液，如：0.05，0.10，0.20，0.30，0.50 mg/L，或其他適當之序列濃度。並依檢測結果之波峰面積、高度或感應強度與注入濃度的關係，製作各別待測硫酸根離子之檢量線(如檢測器條件、移動相溶液或試劑改變時，均應重新校正儀器)。

### 3、樣品檢測：

- (1) 如有需要先將溫泉樣品通過 0.2 或 0.22  $\mu$ m 之濾膜過濾後，以去除樣品中的微粒。選擇適當體積之樣品迴路(Sample loop)，用乾淨之注射針筒將樣品以手動方式注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中(亦可依個別儀器的自動化樣品注入設備操作)，並依波峰面積、高度或感應強度，由檢量線

求得樣品中硫酸根離子之濃度。

- (2) 樣品檢測考慮泉質基質干擾，在上述由檢量線求得樣品中硫酸根離子之濃度無法得到正確硫酸根離子濃度，同一溫泉區之樣品，應每十個或每批樣品執行 1 次標準添加法(Standard addition)分析，並以標準添加法結果修正求得硫酸根離子真實濃度。

#### (八) 結果處理

由樣品溶液測得之波峰面積、高度或感應強度，代入檢量線可求得溶液中硫酸根離子之濃度(mg/L)，再依下式計算樣品中硫酸根離子之濃度(mg/L)。

$$\text{硫酸根離子濃度 } A \text{ (mg SO}_4^{2-}/\text{L)} = A' \times F$$

A：樣品中硫酸根離子之濃度(mg/L)

A'：由檢量線求得樣品溶液中硫酸根陰離子之濃度(mg/L)

F：稀釋倍數

#### (九) 品質管制

- 1、檢量線：製備檢量線時，至少應包括 5 種不同濃度之標準溶液(不包括空白零點)。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- 2、檢量線之標準樣品與查核分析之標準樣品，需由不同來源配製。
- 3、空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)執行 1 次空白分析，空白分析值應少於方法偵測極限之兩倍。
- 4、重複分析：每十個或每批樣品執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- 5、查核樣品分析：每十個或每批樣品執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80-120%範圍內。
- 6、添加標準品分析：每十個或每批樣品執行 1 次添加標準品分析，其回收率應在 80-120%範圍內，其回收率超出管制上下限者，應以標準添加法補償之。

#### (十) 參考資料

- 1、 行政院環境保護署，水中陰離子檢測方法-離子層析法，(92)環署檢字第0920061769 號公告，NIEA W415.51B。
- 2、 American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Method 4110B, pp.4-2~4-6. APHA, Washington, D.C., USA, 1998.

## 溫泉水中硫酸根離子檢測方法－濁度法

### (一) 規範概要

含硫酸鹽水樣於加入緩衝溶液後，再加入氯化鋇，使生成大小均勻之懸浮態硫酸鋇沉澱，以分光光度計於 420 nm 測其吸光度並由檢量線定量之。

### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中之硫酸根之檢驗，其適用之硫酸鹽濃度範圍為 1~40 mg SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/L。

### (三) 干擾

- 1、色度或大量濁度(懸浮物質)將產生干擾(某些懸浮物質可過濾去除)，若兩者濃度較硫酸鹽濃度為小時，可依步驟(七)4校正干擾。
- 2、矽濃度超過 500 mg SiO<sub>2</sub> / L 時，產生干擾。
- 3、水樣若含有大量干擾性有機物，硫酸鋇沉澱效果不佳。

### (四) 設備及材料

- 1、量匙：容量約 0.2~0.3 mL。
- 2、磁石攪拌器。
- 3、分析天平：能精稱至 0.1 mg。
- 4、定量瓶：1000.0 mL 及 100.0 mL 之 A 級經校正之容器。容器材質的選取上，必需選擇適當之惰性材質(例如硼玻璃、石英、聚乙烯或鐵氟龍等)。
- 5、純水製造機：可製造去離子水或蒸餾水，電阻在 16 MΩ-cm 以上者。
- 6、碼錶或計時器。
- 7、分光光度計：使用波長 420 nm，並具 1~10 cm 光徑之樣品槽。使用濁度計(Nephelometer)、光度計(Filter photometer，在 420 nm 具有最大穿透度之紫色濾光片)亦可。

### (五) 試劑

- 1、試劑水：比電阻值≥16 MΩ - cm 之純水。

- 2、緩衝溶液 A：溶解 30 g 氯化鎂( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、5 g 醋酸鈉( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、1.0 g 硝酸鉀( $\text{KNO}_3$ )及 20 mL 醋酸(99 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )於約 500 mL 蒸餾水中，並稀釋至 1 L。
- 3、緩衝溶液 B(適用於水樣中硫酸鹽濃度小於 10 mg / L)：溶解 30 g 氯化鎂( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、5 g 醋酸鈉( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、1.0 g 硝酸鉀( $\text{KNO}_3$ )、0.111 g 硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )及 20 mL 醋酸(99 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )於約 500 mL 蒸餾水中，並稀釋至 1 L。
- 4、氯化鋇( $\text{BaCl}_2$ )結晶，細度 20~30 網目。
- 5、硫酸鹽標準溶液：在 1,000 mL 定量瓶內，溶解 0.1479 g 無水硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )於蒸餾水，並稀釋至標線，其濃度為 100 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$ 。

#### (六) 採樣及保存

- 1、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 2 至 3 次。
- 2、保存：溫泉氯離子樣品在 4 °C 之暗處可保存 48 小時。

#### (七) 步驟

- 1、硫酸鋇濁度之形成：量取 100 mL 水樣或適量水樣稀釋至 100 mL，置於 250 mL 之三角燒瓶。加入 20 mL 緩衝溶液(緩衝溶液之選擇與使用方式，請參閱八結果處理)，以磁石攪拌混合之。攪拌時加入 1 匙氯化鋇並立刻計時，於定速率下攪拌  $60 \pm 2$  秒。
- 2、硫酸鋇濁度之測定：攪拌終了，將溶液倒入分光光度計樣品槽中，於  $5 \pm 0.5$  分鐘測定其濁度。
- 3、檢量線製備：分別精取 0.00、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00、30.00、35.00、40.00 mL 硫酸鹽標準溶液，稀釋至 100 mL，依檢測步驟操作，繪製硫酸鹽含量(mg)--吸光度之檢量線。每分析 3 至 4 個水樣，以標準溶液查核檢量線之穩定性。
- 4、水樣色度及濁度之校正：水樣於加入緩衝溶液後，加入氯化鋇前測其空白

值以校正色度及濁度干擾。

#### (八) 結果處理

硫酸根離子濃度( $\text{mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ ) =

檢量線求得硫酸鹽含量( $\text{mg}$ )/水樣體積( $\text{mL}$ )  $\times 1000$

若使用緩衝溶液 A，水樣在扣除加入氯化鋇前之吸光度後，直接由檢量線求得硫酸鹽濃度，若使用緩衝溶液 B，需扣除以上式求得之空白水樣硫酸鹽濃度才為水樣中硫酸鹽濃度；因檢量線不為線性，故無法以水樣吸光度扣除空白水樣之吸光度後，再由檢量線求得水樣硫酸鹽濃度。

#### (九) 品質管制

- 1、 檢量線：製備檢量線時，至少應包括 5 種不同濃度之標準溶液(不包括空白零點)。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- 2、 空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)執行 1 次空白分析。空白分析值應少於方法偵測極限之兩倍。
- 3、 重複分析：每十個或每批樣品執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- 4、 查核樣品分析：每十個或每批樣品執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80-120% 範圍內。
- 5、 添加標準品分析：每十個或每批樣品執行 1 次添加標準品分析，其回收率應在 80-120% 範圍內。

#### (十) 參考資料

- 1、 行政院環境保護署，水中硫酸鹽檢測方法－濁度法，(89)環署檢字第 75015 號公告，NIEA W430.51C。
- 2、 American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Method 4110B, pp.4-2~4-6. APHA, Washington, D.C., USA, 1998.

## 六、溫泉水中氯離子檢測方法

### 溫泉水中氯離子檢測方式－離子層析法

#### (一) 規範概要

水樣中之待測陰離子，隨碳酸鈉及碳酸氫鈉流洗液流經一系列之離子交換層析管時，即因其與低容量之強鹼性陰離子交換樹脂間親和力之不同而被分離。分離後待測陰離子再流經一自我抑制裝置，移動相溶液則轉換成低導電度之碳酸。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。

#### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中之氯離子之檢驗。方法偵測極限與樣品注入體積及導電度偵測器之設定有關，對於使用 100  $\mu\text{L}$  樣品迴路及 10  $\mu\text{S/cm}$  全比例 (Full-scale) 導電度偵測器，偵測極限可達 0.1 mg/L。

#### (三) 干擾

- 1、對於圖譜中未知之波峰，應利用標準品添加法，予以確認之。
- 2、能產生與待測離子有相同滯留時間之波峰的物質，均會對該待測離子產生干擾。一般可利用適當稀釋水樣及梯度沖提予以排除。
- 3、試劑水、玻璃器皿及採樣儀器等如遭污染，亦將對檢測結果造成干擾，尤其本規範檢測時所需水樣量相當少，操作時更應特別注意。
- 4、單一離子之濃度如太高會對其他離子造成干擾，可利用稀釋或梯度沖提來改善。

#### (四) 設備及材料

- 1、離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路、保護管、離子層析管、自我抑制裝置、具溫度補償之電導度偵測器及搭配數據輸出之印表機、紀錄器或積分儀等，且可提供 1 至 5 mL/min 移動相溶液流量及 1400 至 6900 kPa 的壓力。

- 2、陰離子層析管柱：具苯乙烯-二乙烯基苯(Styrene divinyl benzene-based)之低容量層析管柱或類似材質之層析管柱，對Cl<sup>-</sup>有良好之分離效果者。
- 3、保護管柱：與層析管柱具有相同材質者；用以保護層析管柱避免污染或損壞。
- 4、自我抑制裝置：能連續將待測物及流洗液轉換成酸的型態，或其它類似有效的背景抑制裝置。
- 5、濾膜：0.2 或 0.22 μm 孔徑。
- 6、分析天平：能精稱至 0.1 mg。

#### (五) 試劑

- 1、試劑水：去離子水或蒸餾水，並經 0.2 或 0.22 μm 孔徑濾膜過濾，以避免堵塞管柱，導電度應在 0.1 μS /cm 以下者。
- 2、移動相溶液，0.0017 M NaHCO<sub>3</sub> - 0.0018 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>：溶解 0.5712 g 之 NaHCO<sub>3</sub> 及 0.7632 g 之 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 於試劑水中，並稀釋至 4 L，或依各廠牌儀器分離管柱之特殊規定配製。
- 3、標準儲備溶液，1000 mg/L：取氯離子之標準品，於 105 °C 乾燥隔夜後，依量分別溶解於試劑水中，並稀釋至 1 L，再裝入塑膠瓶於冰箱中保存，此溶液應可穩定保存至少 1 個月以上；或購買經濃度確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液。
- 4、混合標準中間溶液：依導電度偵測器之設定，配製適當之單一或混合標準中間溶液，分別各取標準儲備溶液 10 mL，至 100 mL 量瓶內，配製成單一或混合標準中間溶液(100 mg/L)。
- 5、混合標準工作溶液：分別各取混合標準中間溶液 10 mL，至 100 mL 量瓶內，配製成單一或混合標準工作溶液(10 mg/L)。
- 6、依據待測氯離子濃度，配製成適當濃度範圍的單一或混合標準中間溶液及工作溶液。此混合標準中間或工作溶液可穩定的保存 1 個月。

#### (六) 採樣與保存

1、採樣：採集至少 100 mL 水樣於乾淨之玻璃或塑膠瓶中，保存於 4 °C 之暗處儘速分析。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 2 至 3 次。

2、保存：溫泉氯離子樣品在 4 °C 之暗處可保存 48 小時。

#### (七) 步驟

##### 1、儀器準備：

(1) 打開離子層析儀電源，並調整移動相溶液流量(約 1.0mL / min)，使之具有較佳的分離效果。

(2) 依樣品來源或濃度之不同，調整導電度偵測器之值(Full-scale)，通常設定在 3 至 30  $\mu$ s 之間或選擇其他適當的範圍。使儀器溫機約 15 至 20 min，觀察偵測器之圖譜基線，俟其達到平穩後，將偵測器偏位歸零。

(3) 啟動自我抑制裝置，使導電度降回 3  $\mu$ s 或儀器偵測基線。

##### 2、檢量線製備：

(1) 注入含有單一或混合化合物之標準溶液，在特定實驗條件下，各離子的滯留時間為一定值，則可依其滯留時間，予以氯離子定性。

(2) 精取適當之標準工作溶液，使待測氯離子皆由高濃度至低濃度序列稀釋成至少 5 組不同濃度(不包含空白)之單一或混合檢量線製備用溶液，如：0.05，0.10，0.20，0.30，0.50 mg/L，或其他適當之序列濃度。並依檢測結果之波峰面積、高度或感應強度與注入濃度的關係，製作各別待測氯離子之檢量線(如檢測器條件、移動相溶液或試劑改變時，均應重新校正儀器)。

##### 3、樣品檢測：

(1) 如有需要先將溫泉樣品通過 0.2 或 0.22  $\mu$ m 之濾膜過濾後，以去除樣品中的微粒。選擇適當體積之樣品迴路(Sample loop)，用乾淨之注射針筒將樣品以手動方式注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中(亦可依個別

儀器的自動化樣品注入設備操作)，並依波峰面積、高度或感應強度，由檢量線求得樣品中氯離子之濃度。

- (2) 樣品檢測考慮泉質基質干擾，在上述由檢量線求得樣品中氯離子之濃度無法得到正確氯離子濃度，同一溫泉區之樣品，應每十個或每批樣品執行 1 次標準添加法(Standard addition)分析，並以標準添加法結果修正求得氯離子真實濃度。

#### (八) 結果處理

由樣品溶液測得之波峰面積、高度或感應強度，代入檢量線可求得溶液中氯離子之濃度(mg/L)，再依下式計算樣品中氯離子之濃度(mg/L)。

$$\text{氯離子濃度(mg Cl}^{-}\text{/L)} A = A' \times F$$

A：樣品中氯離子之濃度(mg/L)

A'：由檢量線求得樣品溶液中氯離子之濃度(mg/L)

F：稀釋倍數

#### (九) 品質管制

- 1、 檢量線：製備檢量線時，至少應包括 5 種不同濃度之標準溶液(不包括空白零點)。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- 2、 檢量線之標準樣品與查核分析之標準樣品，需由不同來源配製。
- 3、 空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)執行 1 次空白分析。空白分析值應少於方法偵測極限之兩倍。
- 4、 重複分析：每十個或每批樣品執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- 5、 查核樣品分析：每十個或每批樣品執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80-120%範圍內。
- 6、 添加標準品分析：每十個或每批樣品執行 1 次添加標準品分析，其回收率應在 80-120%範圍內，其回收率超出管制上下限者，應以標準添加法補償之。

#### (十) 參考資料

- 1、 行政院環境保護署，水中陰離子檢測方法-離子層析法，(92)環署檢字第0920061769 號公告，NIEA W415.51B。
- 2、 American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Method 4110B, pp.4-2~4-6. APHA, Washington, D.C., USA, 1998.

## 溫泉水中氯離子檢測方法－硝酸汞滴定法

### (一) 規範概要

水樣經酸化後，在 pH 2.3 至 2.8 範圍內，以硝酸汞溶液滴定，在混合指示劑二苯卡巴脞(diphenylcarbazone)存在時，氯離子與硝酸汞生成不易解離之氯化汞，在滴定終點多餘之汞離子與二苯卡巴脞形成藍紫色複合物。

### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中之氯離子之檢驗。

### (三) 干擾

溴離子及碘離子亦與硝酸汞溶液起相同的反應，形成干擾。鉻酸根離子、鐵離子或亞硫酸根離子之含量超過 10 mg/L 時，形成干擾。

### (四) 設備

- 1、 微量滴定管：5 mL，刻度至 0.01 mL。
- 2、 分析天平：能精稱至 0.1 mg。
- 3、 定量瓶：1000.0 mL 及 100.0 mL 之 A 級經校正之容器。容器材質的選取上，必需選擇適當之惰性材質(例如硼玻璃、石英、聚乙烯或鐵氟龍等)。
- 4、 純水製造機：可製造去離子水或蒸餾水，電阻在 16 M $\Omega$ -cm 以上者。

### (五) 試劑

- 1、 試劑水：一般蒸餾水。
- 2、 指示-酸化試劑(氯離子低於 100 mg/L 時適用)：依序加入 250 mg 二苯卡巴脞，4.0 mL 濃硝酸及 30 mg 酸鹼型指示劑(Xylene cyanol FF)於 100 mL 95%乙醇(Ethyl alcohol)或異丙醇(Isopropyl alcohol)中，貯存於棕色玻璃瓶並需置入冰箱保存。
- 3、 混合指示劑(氯離子高於 100 mg/L 時適用)：溶解 0.5 g 二苯卡巴脞及 0.05 g 溴酚藍(Bromophenol blue)於 75 mL 95%乙醇或異丙醇中，再以 95%乙醇或異丙醇稀釋至 100 mL：貯存於棕色玻璃瓶。

- 4、 硝酸溶液，0.1 M。
- 5、 氫氧化鈉溶液，0.1 M。
- 6、 氯化鈉標準溶液，0.0141 M(0.0141 N)：在 1,000 mL 量瓶內，溶解 0.8240g 氯化鈉(NaCl，140 °C 乾燥隔夜)於蒸餾水，稀釋至刻度；1.00 mL = 500 µg Cl<sup>-</sup>。
- 7、 硝酸汞滴定溶液(氯離子低於 100 mg/L 時適用)，0.00705 M(0.0141 N)：在 1,000 mL 量瓶內，溶解 2.5 g 硝酸汞 Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 或 2.3 g 硝酸汞 Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，於含有 0.25 mL 濃硝酸之 100 mL 蒸餾水，以蒸餾水稀釋至刻度；依步驟(七) 1 以氯化鈉標準溶液標定之：加入 5.00 mL 氯化鈉標準溶液及 10 mg 碳酸氫鈉並以蒸餾水稀釋至 100 mL 作重覆標定，溶液貯存於棕色玻璃瓶。
- 8、 硝酸汞滴定溶液(氯離子高於 100 mg/L 時適用)，0.0705 M (0.141 N)：在 1,000mL 量瓶內，溶解 25 g 硝酸汞 Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 或 23 g 硝酸汞 Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 於含有 5.0 mL 濃硝酸之 900 mL 蒸餾水，以蒸餾水稀釋至刻度；依步驟(七) 2 以氯化鈉標準溶液標定之：加入 25.00 mL 氯化鈉標準溶液並以蒸餾水稀釋至 50 mL 作重覆標定，溶液貯存於棕色玻璃瓶。
- 9、 對苯二酚溶液：溶解 1 g 純對苯二酚(Hydroquinone)於 100 mL 蒸餾水，使用時配製。
- 10、 過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)，30%。

#### (六) 採樣與保存

- 1、 採樣：採集至少 100 mL 水樣於乾淨之玻璃或塑膠瓶中，保存於 4 °C 之暗處儘速分析。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 2 至 3 次。
- 2、 保存：溫泉氯離子樣品在 4 °C 之暗處可保存 48 小時。

#### (七) 步驟

- 1、 氯離子低於 100 mg/L 時之滴定：

- (1) 取水樣 100.0 mL，或適量水樣稀釋至 100 mL，使其氯離子含量低於 10 mg。
- (2) 加入 1.0 mL 指示-酸化試劑(此時溶液應呈綠-藍色)；對酸性或鹼性水樣，在加入指示-酸化試劑之前應調整其 pH 至 8 附近。
- (3) 使用 0.00705 M 之硝酸汞滴定溶液滴定水樣至藍紫色終點。
- (4) 使用 100.0 mL 含 10 mg 碳酸氫鈉蒸餾水依同樣步驟作空白試驗。

## 2、 氯離子高於 100 mg/L 時之滴定：

- (1) 取水樣 50.0 mL，或適量水樣稀釋至 50 mL，使其消耗 0.0705 M 硝酸汞滴定液以不超過 5 mL 為原則。
- (2) 加入 0.5 mL 混合指示劑，混合均勻，此時溶液應呈紫色(若溶液呈黃色則逐滴加入氫氧化鈉溶液至溶液呈藍紫色)。
- (3) 使用 0.0705 M 之硝酸汞滴定溶液滴定水樣至藍紫色終點。
- (4) 使用 50 mL 蒸餾水依同樣步驟作空白試驗。

## (八) 結果處理

$$\text{氯離子濃度(mg Cl}^{-}\text{/L)} = (A - B) \times N \times 35450 / \text{水樣體積(mL)}$$

A：水樣消耗之硝酸汞滴定溶液體積(mL)。

B：空白消耗之硝酸汞滴定溶液體積(mL)。

N：硝酸汞滴定溶液之當量濃度。

## (九) 品質管制

- 1、 空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)執行 1 次空白分析，空白分析值應少於方法偵測極限之兩倍。
- 2、 重複分析：每十個或每批樣品執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- 3、 查核樣品分析：每十個或每批樣品執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80-120% 範圍內。
- 4、 添加標準品分析：每十個或每批樣品執行 1 次添加標準品分析，其回收率

應在 80-120%範圍內。

(十) 參考資料

- 1、 行政院環境保護署，水中氯鹽檢測方法－硝酸汞滴定法，(91)環署檢字第 0910065071 號公告，NIEA W406.51C。
- 2、 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 – Cl<sup>-</sup> , pp.4 - 68 ~ 4 – 69. APHA, Washington, D.C, USA, 1998.
- 3、 日本環境省自然環境局，礦泉分析法指針(更改)，平成 14 年 3 月，pp. 52-54 (2003)。

## 七、溫泉水中游離二氧化碳檢測方法－推算法

### (一) 規範概要

每公升地表水中游離二氧化碳含量通常低於 10 mg，地下水中游離二氧化碳含量通常高於此值，碳酸鹽性溫泉水中游離二氧化碳含量約在數百 mg/L，碳酸溫泉中游離二氧化碳含量約在 500 mg/L 以上。當溫泉水之鹼度主要由碳酸根離子、碳酸氫根離子及氫氧根離子構成且總溶解固體物濃度小於 500 mg/L 時，游離二氧化碳含量可由 pH 值及總鹼度推算出。

### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中游離二氧化碳濃度檢驗。

### (三) 干擾

pH 計應以標準緩衝溶液精確標定 pH 7 至 8 範圍，不正確之 pH 值將導致總鹼度之增加。

### (四) 設備及材料

溫泉樣品中總鹼度測定設備及材料，參照環保署公告方法「水中鹼度檢測方法－滴定法」。

### (五) 試劑

溫泉樣品中總鹼度測定試劑，參照環保署公告方法「水中鹼度檢測方法－滴定法」。

### (六) 採樣及保存

樣品採集於 PE 或硼矽玻璃瓶，水樣應完全裝滿瓶子，然後鎖緊瓶蓋，宜貯存於約 4 °C 之低溫。當曝露於空氣中樣品可能會產生微生物作用，失去或得到 CO<sub>2</sub> 或其他氣體，故樣品之分析應儘可能在 1 日內完成，絕不可超過 48 小時。若有生物性作用影響的疑慮時，應在 6 小時內分析。同時應避免樣品攪動、搖動及在空氣中曝露過長。

### (七) 步驟

溫泉樣品中總鹼度測定步驟，參照環保署公告方法「水中鹼度檢測方法—滴定法」。

溫泉樣品中進行總鹼度測定過程所需之 pH 值測定步驟，參照環保署公告方法—「水中氫離子濃度指數測定法-電極法」執行。

#### (八) 結果處理

- 1、 溫泉水中  $\text{HCO}_3^-$ -鹼度( $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ )= $(T - 5.0 \times 10(\text{pH}-10))/(1 + 0.94 \times 10(\text{pH}-10))$ ；其中 T 為溫泉水之總鹼度( $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$ )
- 2、 溫泉水中游离二氧化碳含量( $\text{mg CO}_2/\text{L}$ )= $2.0 \times \text{HCO}_3^-$ -鹼度  $\times 10^{(6-\text{pH})}$

#### (九) 品質管制

- 1、 在檢測每個樣品時，pH 電極應以試劑水完全洗淨。
- 2、 空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)至少執行 1 次空白分析。
- 3、 重複分析：每十個或每批樣品至少執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。

#### (十) 參考資料

- 1、 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 D, pp. 4-17 ~ 4-18, APHA, Washington, D.C., USA, 1998.
- 2、 行政院環境保護署，水中鹼度檢測方法—滴定法，(92)環署檢字第 0920085112 號公告，NIEA W449.00B。
- 3、 行政院環境保護署，水中氫離子濃度指數測定法—電極法，(83)環署檢字第 00540 號公告，NIEA W424.50A。

## 八、溫泉水中總硫檢測方法

### 溫泉水中硫化物及硫化氫檢測方法—分光光度計/甲烯藍法

#### (一) 規範概要

溫泉水樣中硫化物及硫化氫在氯化鐵存在時，會與 N,N-二甲基對苯二胺草酸鹽 (N,N-dimethyl-p-phenylenedia-mine oxalate) 反應生成甲烯藍 (Methylene blue)，使用分光光度計在波長 664 nm 處測其吸光度，可測定溫泉水樣中硫化物及游離態硫化氫之濃度。

#### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中硫化物之檢測，並可適用於溫泉水中硫化氫之檢測。溫泉水中硫化物之方法偵測極限 22 ng/mL；溫泉水中硫化氫之方法偵測極限為 23 ng/mL。本規範檢測硫化物或硫化氫之濃度上限為 20.000 µg/mL，當硫化物或硫化氫濃度高於 20 µg/mL 時，水樣應以試劑水做適當稀釋。

#### (三) 干擾

- 1、強還原劑會干擾呈色反應。
- 2、硫代硫酸鹽之濃度大於或等於 10µg/mL 時會延遲或完全抑制呈色反應。
- 3、硫化物本身濃度太高(數百 µg/mL)時亦會干擾呈色反應。
- 4、對於可能含硫化物但無呈色反應之水樣，應先以酒石酸銻鉀 (Potassium antimony tartrate) 飽和溶液進行定性測定，添加 0.5 mL 酒石酸銻鉀飽和溶液及 0.5 mL 鹽酸溶液於 200mL 水樣，當水樣中硫化物濃度大於或等於 0.5µg/mL 時，即會生成黃色的硫化銻( $Sb_2S_3$ )沈澱。
- 5、氰化亞鐵(Ferrocyanide)呈藍色，會造成測定上之干擾。
- 6、亞硫酸鹽、硫代硫酸鹽、碘化物及其他可溶性物質(不含氰化亞鐵)等會造成干擾。在 100 mL 水樣中添加 0.15 mL(3 滴)醋酸鋅溶液及 0.10 mL (2 滴) 6 M 氫氧化鈉溶液，激烈搖盪使形成硫化鋅沈澱，靜置約 30 分鐘後，除去上澄液，

再以試劑水溶解沈澱物，即可克服本項干擾。若干擾仍存在時，可重複前述步驟直到干擾被排除。

- 7、水樣之顏色及濁度會造成測定上之干擾。
- 8、硫化物易揮發並會與氧氣接觸而轉變為無法偵測之形態，應儘量縮短水樣曝露於空氣之時間。

#### (四) 設備

- 1、量瓶：棕色硼矽玻璃材質，容積 25、50、100、200、500 及 1,000 mL。
- 2、玻璃瓶：棕色硼矽玻璃材質，容積 100mL，附矽橡膠塞或螺旋瓶蓋(內襯鐵氟龍墊片)。
- 3、微量滴定管：經校正之自動微量滴定器或刻度小於或等於 0.01 mL 之滴定管。
- 4、試管：硼矽玻璃材質，容積 12 mL 以上。
- 5、分光光度計：使用波長 664 nm，附光路徑 1、10、20 或 50 mm 以上之樣品槽。
- 6、溫度計。
- 7、pH 計。
- 8、導電度計。
- 9、烘箱：可定溫至 105°C。
- 10、天平：可精稱至 0.1mg。

#### (五) 試劑

- 1、試劑水。
- 2、氫氧化鈉溶液，6M：溶解 24g 氫氧化鈉於適量試劑水中，再稀釋至 100mL。
- 3、醋酸鋅溶液，2 M：溶解 22 g 醋酸鋅( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )於適量試劑水中，再稀釋至 100mL。
- 4、胺－硫酸(Amine-sulfuric acid)儲備溶液：溶解 13.5 g N,N-二甲 基對苯二胺草酸鹽於已冷卻之 35 mL 硫酸溶液(5 + 2)中，俟冷卻後再以試劑水稀釋至 50 mL，貯存於棕色玻璃瓶中，若溶液褪色時應重新配製。

- 5、 胺-硫酸試劑：取 2.5 mL 胺-硫酸儲備溶液，置於 100 mL 之棕色量瓶中，再以硫酸溶液(1+1)稀釋至刻度。本溶液應於每一工作日重新配製。
- 6、 氯化鐵(III)溶液：溶解 50 g 氯化鐵( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )於 20 mL 試劑水中。
- 7、 磷酸氫二銨溶液：溶解 100 g 磷酸氫二銨( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )於 200 mL 試劑水中。
- 8、 澱粉指示劑：稱取 2 g 可溶性澱粉，置於 250 mL 之燒杯中，加入適量試劑水後，攪拌成糊狀，將之倒入 100 mL 之沸騰試劑水中，煮沸數分鐘後靜置一夜。加入 0.2 g 柳酸(Salicylic acid)或數滴甲苯(Toluene)，使用時取其上澄液。
- 9、 碘酸氫鉀(Potassium bi-iodate)標準溶液，0.0021 M (0.025 N)：稱取 0.8124 g 經 105 °C 隔夜烘乾之一級標準品級碘酸氫鉀  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 。溶解於適量試劑水中再稀釋至 1 L。
- 10、 重鉻酸鉀標準溶液，0.00417 M (0.025 N)：溶解 1.226 g 經 105°C 隔夜烘乾之一級標準品級重鉻酸鉀於適量試劑水中，再稀釋至 1 L。
- 11、 硫代硫酸鈉滴定溶液，0.025 M (0.025 N)：溶解 6.205 g 硫代硫酸鈉  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  於適量經煮沸且冷卻至室溫之試劑水中，加入 0.4 g 氫氧化鈉後，再稀釋至 1 L，貯存於棕色玻璃瓶。使用前以下述任一方法標定之：
  - (1) 碘酸氫鉀法：添加 2.0 g 不含碘酸鹽之碘化鉀於錐形瓶中，以 100-150 mL 試劑水溶解之，續加入 1 mL 6N 硫酸溶液及 20.0 mL 碘酸氫鉀標準溶液，再以試劑水稀釋至約 200 mL。所得溶液續以硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1-2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點(無色)，計算硫代硫酸鈉溶液之當量濃度。
$$\text{硫代硫酸鈉溶液當量濃度(N)} = \frac{\text{碘酸氫鉀體積(mL)} \times 0.025\text{N}}{\text{硫代硫酸鈉溶液滴定體積(mL)}}$$
  - (2) 重鉻酸鉀法：添加 2.0 g 不含碘酸鹽之碘化鉀於錐形瓶中，以 100-150 mL 試劑水溶解之，續加入 1 mL 3 M 硫酸溶液及 20.0 mL 重鉻酸鉀標準溶液，於暗處靜置 5 分鐘後，以試劑水稀釋至約 400 mL。所得溶液續以

硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1-2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定置終點(無色)，計算硫代硫酸鈉溶液之當量濃度。

- 12、 碘標準溶液，0.025 M ( 0.025 N )：溶解 4-5 g 碘化鉀於適量試劑水中，加入 0.64 g 一級標準品級之碘，均勻溶解後以試劑水稀釋至 200 mL。本溶液應於每一工作日重新配製，使用前依下述方法標定之：添加 100-150 mL 試劑水於錐形瓶中，加入 1 mL 6 M 硫酸溶液及 20.0 mL 碘標準溶液後，以試劑水稀釋至約 200 mL，續以硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1-2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點(無色)，計算碘標準溶液之當量濃度。

$$\text{碘標準溶液之當量濃度(N)} = \text{硫代硫酸鈉溶液當量濃度(N)} \times \text{滴定體積(mL)} \div 20.0 \text{ mL}$$

- 13、 硫化物儲備溶液：溶解 7.5 g 硫化鈉( $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ，X=7 至 9)於經煮沸且剛冷卻至室溫之適量試劑水中，再稀釋至 1 L，其濃度約為 1,000  $\mu\text{g/mL}$ 。本溶液應於每個工作日配製，使用前依下述方法標定之：精取 2.0 mL 硫化物儲備溶液，以試劑水稀釋至 100 mL 後，置於容積 500 mL 之錐形瓶中，加入 10.0 mL 碘標準溶液及 2 滴濃鹽酸，混合均勻後，以上述硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1-2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點(無色)。依下式計算儲備溶液中硫化物濃度：

$$\text{硫化物儲備溶液濃度}(\mu\text{g/mL}) = \frac{[(A \times B) - (C \times D)] \times 16000}{V}$$

A：碘標準溶液體積，10.0 mL。

B：碘標準溶液當量濃度(N)。

C：滴定時硫化物儲備溶液所消耗之硫代硫酸鈉溶液體積(mL)。

D：硫代硫酸鈉當量濃度(N)。

V：硫化物儲備標準溶液體積，2.0mL。

- 14、 硫化物中間溶液：精取 10.0 mL 硫化物儲備溶液，以經煮沸且剛冷卻之試劑水定容為 1 L。本溶液應於每一工作日重新配製。

- 15、 硫化物標準溶液(I)：精取硫化物中間溶液 100.0 mL，以經煮沸且剛冷卻之試劑水定容為 500 mL。
- 16、 硫化物標準溶液(II)：精取硫化物中間溶液 25.0 mL，以煮沸且剛冷卻之試劑水定容為 500 mL (本標準溶液適用於檢測溫泉之檢量線製備)。
- 17、 氯化鋁溶液：溶解 50 g 氯化鋁( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )於 72 mL 試劑水中。(檢測硫化氫用藥劑)

#### (六) 採樣與保存

在容積 500 mL 以上之玻璃或塑膠瓶中預先添加醋酸鋅溶液(每 100 mL 水樣添加 4 滴 2 M 醋酸鋅溶液)，然後裝滿水樣，再加入氫氧化鈉使水樣之 pH > 9，覆蓋瓶蓋時瓶內勿留空間或氣泡；若為檢測硫化氫之水樣則不必預先添加醋酸鋅。水樣採集及貯存過程中應避免攪動並減少水樣曝露於空氣之時間。水樣採集後應置於暗處 4 °C 冷藏，其最長保存期限為 24 小時。

#### (七) 步驟

##### 1、 檢量線製備：

- (1) 精取硫化物標準溶液(I)或(II) 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0 及 50.0 mL，使用經煮沸且剛冷卻之試劑水稀釋至 100 mL，混合均勻後各取 7.5 mL，分別置於試管中。
- (2) 加入 0.5 mL 胺-硫酸試劑及 0.15 mL(3 滴)氯化鐵(III)溶液，緩緩倒轉試管 1 次，使均勻混合，靜置 3-5 分鐘使呈色反應完全。
- (3) 續加入 1.6 mL 磷酸氫二銨溶液，混合均勻後靜置 3-15 分鐘，使用分光光度計在波長 664 nm 處讀取吸光度，繪製硫化物濃度對應吸光度之檢量線。

##### 2、 水樣中溶解性硫化物之分析：

- (1) 添加 0.2 mL (4 滴)6 M 氫氧化鈉溶液於容積 100 mL 之玻璃瓶中，加入 100 mL 水樣後，再加入 0.2 mL(4 滴)氯化鋁溶液，小心覆蓋瓶蓋(塞)使無氣泡遺留在內。

- (2) 反覆倒轉玻璃瓶並橫向激烈搖動 1 分鐘，靜置約 30 分鐘使膠羽完全沈澱。
- (3) 若水樣中存在 10 mg/L 以上之硫代硫酸根離子、亞硫酸根離子等則必須進行下述之處理：
- A. 添加 0.15 mL(3 滴)醋酸鋅溶液於容積 100 mL 之玻璃瓶中，加入 100 mL 水樣後，再加入 0.10 mL (2 滴) 6 M 氫氧化鈉溶液，使水樣之 pH 值大於 9，小心蓋上瓶蓋(塞)，儘可能勿使溶液溢出。為避免玻璃瓶內存留空間或氣泡，可加入適量試劑水，以利於瓶蓋(塞)與液面完全密合。
  - B. 反覆倒轉玻璃瓶並橫向激烈搖動之，靜置約 30 分鐘使膠羽完全沈澱。
  - C. 以虹吸法或其他方法儘可能移去上澄液，但勿損失沈澱物。然後以試劑水稀釋至 100 mL(若預知硫化物濃度很低時，可稀釋至 50 mL 或 20 mL)，攪拌均勻後取 7.5 mL 置於試管中。
  - D. 若干擾物質之濃度很高，則上述 (七) 2(3)C 之沈降物以試劑水稀釋至 100 mL 後，應重複 1 次 (七) 2(3)B -- (七) 2(3)C 之步驟。
- (4) 取上澄液，依 (七) 1(2)-- (七) 1(3)之步驟進行呈色反應及測定吸光度，並由檢量線求得水樣中溶解性硫化物之濃度。
- (5) 水樣中溶解性硫化物濃度介於 0.1 µg/mL 至 2.0 µg/mL 時，可使用光路徑 10 mm 之樣品槽；當溶解性硫化物濃度超過及低於此濃度範圍時，應分別使用光路徑 1 mm 及 10 mm 以上之樣品槽。
- (6) 測定水樣之溫度、導電度及 pH 值，由表 2 查得 pK'後，依溶解性硫化物

中硫化氫百分比之推算公式： $pK = pH - pK' = \log \frac{[HS^-]}{[H_2S]}$ ，可求得水樣中

硫化氫之濃度。

#### (八) 結果處理

1、由檢量線可求得試樣中之待測物濃度，再依下式計算溶解性硫化物之濃度：

$$\text{溫泉中溶解性硫化物濃度(mg/L)} = A \times V \div V_1$$

A：由檢量線求得之溶解性硫化物濃度。

V：水樣體積，100 mL。

$V_1$ ：呈色反應前反應溶液之最終定容體積，20—100 mL。

2、依下式計算水樣中游離態硫化氫之濃度：

$$\text{水樣中游離態硫化氫濃度 } H_2S \text{ (mg/L)} = DS \times J \times 34 \div 32$$

DS：溶解性硫化物濃度( $S^{2-}$  mg/L)。

J：溶解性硫化物中硫化氫百分比之推算公式， $pK = pH - pK' = \log \frac{[HS^-]}{[H_2S]}$ 。

#### (九) 品質管制

- 1、檢量線：製備檢量線時，至少應包括 5 種不同濃度之標準溶液(不包括空白零點)。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- 2、檢量線之標準樣品與查核分析之標準樣品，需由不同來源配製。
- 3、空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)執行 1 次空白分析。空白分析值應少於方法偵測極限之兩倍。
- 4、重複分析：每十個或每批樣品執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- 5、查核樣品分析：每十個或每批樣品執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80-120%範圍內。
- 6、添加標準品分析：每十個或每批樣品執行 1 次添加標準品分析，其回收率應在 80-120%範圍內，其回收率超出管制上下限者，應以標準添加法補償之。

#### (十) 參考資料

- 1、American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. 1992. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Ed, pp.4-123~4-127. APHA, Washington, D.C., USA., 1998.

2、 行政院環境保護署，水中硫化物檢測方法—分光光度計/甲烯藍法，NIEA W433.50A，(84)環署檢字第 02012 號公告。

表 2 不同導電度及溫度下硫化氫之 pK' 值

導電度 at 25°C μS/cm	pK'		
	20°C	25°C	30°C
0	—	7.03	—
100	7.08	7.01	6.94
200	7.07	7.00	6.93
400	7.06	6.99	6.92
700	7.05	6.98	6.91
1200	7.04	6.97	6.90
2000	7.03	6.96	6.89
3000	7.02	6.95	6.88
4000	7.01	6.94	6.87
5200	7.00	6.93	6.86
7200	6.99	6.92	6.85
10000	6.98	6.91	6.84
14000	6.97	6.90	6.83
22000	6.96	6.89	6.82
50000	6.95	6.88	6.81

## 溫泉水中硫代硫酸根離子檢測方法－呈色時間定量法

### (一) 規範概要

硫化物離子和 N，N-二甲基對苯二胺二鹽酸鹽試藥產生反應後會立刻變成藍色。但溶液中存在硫代硫酸根離子時，即使硫化物離子和試藥混合並不會立刻出現藍色，而會暫時出現無色狀態。混合溶液反應變成藍色的時間與溶液中存在之硫代硫酸根離子量成正比。因此藉由已知硫代硫酸根離子濃度之溶液進行呈色反應時間之測定，可製作成測量線，進行硫代硫酸根離子含量之定量。

### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中硫代硫酸根離子濃度檢驗，硫代硫酸根離子適當偵測範圍在 0.008 mg/L 至 5.0 mg/L 之間。

### (三) 干擾

溫泉水中若含有碘離子會造成部分干擾。

### (四) 設備及材料

- 1、 分光光度計。
- 2、 5cm 光路徑長之比色槽。

### (五) 試劑

#### 1、鐵溶液：

取 5g 硫酸鐵銨 ( $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 和 1mL 濃硫酸( $d=1.83$ )溶入 50mL 水中，混合均勻溶解後，稀釋到 500mL。

#### 2、N，N-二甲基對苯二胺二鹽酸鹽溶液，（DPDA 溶液）：

A 液：N，N-二甲基對苯二胺二鹽酸鹽( $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ )2g 與 200mL 純水混合，加入 1L 定量瓶，溶解後緩慢加入 200mL 濃硫酸( $d=1.83$ )，冷卻後加水稀釋至 1L。

B液：N,N-二甲基對苯二胺二鹽酸鹽( $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ )2g 與 200mL 純水混合加入 1L 定量瓶，溶解後緩慢加入 400mL 濃硫酸( $d=1.83$ )，冷卻後加水稀釋至 1L。

### 3、硫化氫溶液(不含 $S_2O_3^{2-}$ )：

配製 2%醋酸鋅水溶液 250mL 及 0.03%明膠(動物膠)溶液 500mL (同時配製) 後，一起混合均勻形成混合溶液，讓它收集吸收由硫化鈉溶液(內含 5mg 的  $H_2S$ )加入硼酸後蒸餾產生之  $H_2S$  蒸氣後稀釋成 1L。以  $I_2$  溶液標定  $H_2S$  溶液。其濃度約為  $5 \mu g/mL$ 。本溶液應於每個工作日配製，使用前依下述方法標定之精取 400 mL 硫化氫溶液，置於容積 500 mL 之錐形瓶中，加入 10.0 mL 碘標準溶液及 2 滴濃鹽酸，混合均勻後，以上述硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1-2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點(無色)。依下式計算溶液中硫化氫濃度：

$$\text{硫化氫濃度}(\mu g/mL) = [(A \times B) - (C \times D)] \div V \times 16000$$

A：碘標準溶液體積，10.0 mL。

B：碘標準溶液當量濃度(N)。

C：滴定时硫化氫溶液所消耗之硫代硫酸鈉溶液體積(mL)。

D：硫代硫酸鈉當量濃度(N)。

V：硫化氫溶液體積 400 mL。

4、碘酸氫鉀(Potassium bi-iodate)標準溶液，0.0021 M (0.025 N)：稱取 0.8124 g 經  $105^\circ C$  隔夜烘乾之一級標準品級碘酸氫鉀( $KH(IO_3)_2$ )。溶解於適量試劑水中再稀釋至 1L。

5、澱粉指示劑：稱取 2 g 可溶性澱粉，置於 250 mL 之燒杯中，加入適量試劑水後，攪拌成糊狀，將之倒入 100 mL 之沸騰試劑水中，煮沸數分鐘後靜置一夜。加入 0.2 柳酸(Salicylic acid)或數滴甲苯(Toluene)，使用時取其上澄液。

6、硫代硫酸鈉標準溶液(0.02N)：溶解 5 g 硫代硫酸鈉( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ )於適量經煮沸且剛冷卻之試劑水中，加入 0.4 g 氫氧化鈉後，再稀釋至 1 L，貯存於

棕色玻璃瓶。標定步驟如下：

(1) 碘酸氫鉀法：添加 2.0g 不含碘酸鹽之碘化鉀於錐形瓶中，以 100-150 mL 試劑水溶解之，續加入 1 mL 6N 硫酸溶液及 20.0 mL 碘酸氫鉀標準溶液，再以試劑水稀釋至約 200 mL。所得溶液續以硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1-2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點(無色)，計算硫代硫酸鈉溶液之當量濃度。

(2) 硫代硫酸鈉溶液當量濃度(N) = 碘酸氫鉀體積(mL) × 0.025N ÷ 硫代硫酸鈉溶液滴定體積(mL)

7、0.0001N 硫代硫酸鈉稀釋溶液：

取 0.02N 硫代硫酸鈉標準溶液 5 mL 加蒸餾水稀釋至 1L。

8、10% 氫氧化鈉溶液：取 10 克氫氧化鈉加蒸餾水稀釋至 100 mL。

9、5% 硫酸鋅溶液：取 5 克硫酸鋅加蒸餾水稀釋至 100 mL。

10、碘標準溶液，0.025 M ( 0.025 N )：溶解 4-5 g 碘化鉀於適量試劑水中，加入 0.64 g 一級標準品級之碘，均勻溶解後以試劑水稀釋至 200 mL。本溶液應於每一工作日重新配製，使用前依下述方法標定之：添加 100-150 mL 試劑水於錐形瓶中，加入 1 mL 6 M 硫酸溶液及 20.0 mL 碘標準溶液後，以試劑水稀釋至約 200 mL，續以硫代硫酸鈉溶液滴定至淡黃色，加入 1-2 mL 澱粉指示劑後，繼續滴定至終點(無色)，計算碘標準溶液之當量濃度。

碘標準溶液之當量濃度(N)

= 硫代硫酸鈉溶液當量濃度(N) × 滴定體積(mL) ÷ 20.0 mL

(六) 採樣及保存

正確量取 500mL 溫泉水，以 10% 氫氧化鈉溶液滴加至微鹼性，正確記錄添加量  $V_1$  mL；另加入 20~50mL 5% 硫酸鋅溶液並混合均勻，正確記錄添加量  $V_2$  mL；儘速送回實驗室，24 小時內進行分析。實驗室內取定量現地處理過溫泉水上澄液  $V_3$  mL 進行甲基藍呈色法分析，正確之受檢測溫泉水體積  $V(\text{mL}) = (V_3 \times 500) \div (500 + V_1 + V_2)$ 。

### (七) 步驟

- 1、取現地處理過溫泉水樣之上澄液 80mL，加入鹽酸使成酸性後，加入相當於 50 $\mu$ g 硫黃之硫化氫 (H<sub>2</sub>S) 溶液。如果是含有硫化氫之溫泉水樣則不需進行此操作。
- 2、硫代硫酸根離子含量為 50 $\mu$ g 以下時，加入 10mL B 溶液及 0.3mL 鐵溶液；若硫代硫酸根離子含量為 50 $\mu$ g 以上時，加入 10mL A 溶液及 0.5mL 鐵溶液。混合後立刻用計時器測定溶液反應變成藍色所需時間。
- 3、需配製各種已知濃度的硫代硫酸根離子溶液，如同上述試料溶液之操作步驟，取 80mL 已知濃度的硫代硫酸根離子溶液，加入鹽酸使成酸性後，加入相當於 50 $\mu$ g 硫黃之硫化氫 (H<sub>2</sub>S) 溶液，如步驟 2 反應後，測定反應變成藍色所需的時間製作檢量線，以求得試料溶液中硫代硫酸根離子含量。
- 4、為檢測出低硫代硫酸根離子含量之試料溶液，可使用波長 670nm，光路徑 5cm 之比色槽，當吸光度超過 0.05 時判定為發色點（變成藍色）。

### (八) 結果處理

- 1、與試料溶液同溫度下製作出檢量線，藉由加入呈色試劑直到反應出現顏色的時間，計算出硫代硫酸根離子含量。
- 2、如添加與試料中硫代硫酸根離子含量相等的已知量硫代硫酸根離子到試料溶液中。若此時呈現藍色時間相等於原試料呈現藍色時間之 2 倍值，則比例部分不用檢量線即可計算。
- 3、使用第 1 試料體積為 V<sub>1</sub> mL，第 2 試料體積 V<sub>2</sub> mL，V<sub>2</sub> 微大於 V<sub>1</sub> (V<sub>2</sub> 體積多於 V<sub>1</sub> 體積 5-10%)，可測得反應時間分別為 t<sub>1</sub>、t<sub>2</sub>。V<sub>1</sub> mL 的試料裡加入少量 y mg 的硫代硫酸根離子，則可測出較遲緩呈色時間 ty。根據這些數據便可求得 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>mg/L。

$$S_2O_3^{2-}(\text{mg/L}) = (t_2 - t_1) * y / (ty - t_1)(V_2 - V_1)$$

### (九) 品質管制

- 1、檢量線：製備檢量線時，至少應包括 5 種不同濃度之標準溶液(不包括空白

零點)。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。

- 2、 檢量線之標準樣品與查核分析之標準樣品，需由不同來源配製。
- 3、 空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)執行 1 次空白分析  
空白分析值應少於方法偵測極限之兩倍。
- 4、 重複分析：每十個或每批樣品執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15%  
以內。
- 5、 查核樣品分析：每十個或每批樣品執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在  
80-120%範圍內。
- 6、 添加標準品分析：每十個或每批樣品執行 1 次添加標準品分析，其回收率應  
在 80-120%範圍內，其回收率超出管制上下限者，應以標準添加法補償之。

(十) 參考資料

- 1、 日本環境省自然環境局，礦泉分析法指針(更改)，平成 14 年 3 月，pp. 59-60  
(2003)。
- 2、 美國材料試驗協會出版之分析方法(ASTM)。

## 九、溫泉水中總鐵離子檢測方法－火焰式原子吸收光譜法

### (一) 規範概要

環保署公告之金屬檢驗方法中公告之可使用儀器包括：感應耦合電漿原子發射光譜儀、感應耦合電漿質譜儀與本方法所使用之火焰式原子吸收光譜儀，相較三者均可檢測出「溫泉水中總鐵離子」，惟感應耦合電漿原子發射光譜儀及感應耦合電漿質譜儀乃針對多種金屬濃度一次同時檢測，且測定標的物主要針對低濃度金屬，而本檢測方法乃針對總鐵離子所作檢測，標的物有所差異，且所用資源有明顯差別，因此本法採用環保署公告之火焰式原子吸收光譜法，依溫泉水特性所需，加以修改制定。

採樣時在現場以 0.45  $\mu\text{m}$  之濾膜將溫泉水樣過濾後，以 0.15 % (V/V) 硝酸溶液調整過濾水樣 pH 值小於 2 以下，低溫冰存回實驗室，直接吸入火焰式原子吸收光譜儀，選擇適當波長測定其中溫泉水中溶解性鐵吸光度定量之。

### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中溶解性鐵之檢驗，其偵測濃度範圍分別為 0.3 至 10 mg/L。

### (三) 干擾

#### 1、化學干擾：

火焰溫度不足時，會導致分子無法分解或分解出之原子立即被氧化為另一無法進一步分解之化合物。鹽類基質干擾之水樣，須使用 APDC 螯合 MIBK 萃取法或鉗合離子交換樹脂濃縮法除去干擾，此分析過程可同時將水樣濃縮，因此，其偵測極限變得較低。

#### 2、物理干擾：

火焰中固體顆粒(來自樣品)之光散射效應及分子吸收現象，會使吸收值變大而造成正誤差。當此種物理干擾現象發生時，應使用背景校正以獲得較準確

之測值。

#### (四) 設備及材料

- 1、 火焰式原子吸收光譜儀：含可放出各待測元素分析所需之特定波長光源、樣品霧化器、燃燒頭、單色光器(Monochromator)、信號倍增裝置之光電管及信號輸出裝置，須具有背景校正裝置。
- 2、 燈管：使用鐵之中空陰極燈管(Hollow-cathode lamp，簡稱 HCL)或無電極放射燈管(Electrodeless discharge lamp，簡稱 EDL)。多元素中空陰極燈管之靈敏度低於單一元素之燈管。EDL 燈管需較長時間之預熱使其穩定。
- 3、 排氣裝置：用以除去火焰之薰煙及蒸氣。
- 4、 電熱板或適當加熱裝置。
- 5、 過濾裝置：包括塑膠或鐵氟龍固定座及濾膜。濾膜之材質為聚碳酸脂(Polycarbonate)或乙脂纖維素(Cellulose acetate)，孔徑為 0.4 至 0.45  $\mu\text{m}$ (供分析溶解性水樣過濾之用)。
- 6、 抽氣裝置：過濾時之抽氣使用。

#### (五) 試劑

- 1、 試劑水：不含待測元素之去離子水，其電阻應大於 16  $\text{M}\Omega\text{-cm}$ 。
- 2、 0.15 % (V/V) 硝酸溶液、硝酸(1:1)溶液及濃硝酸。
- 3、 鈣溶液：溶解 0.630 g 無水碳酸鈣 ( $\text{CaCO}_3$ ) 於 50 mL 1 + 5 鹽酸溶液，視需要加熱使完全溶解，冷卻後以試劑水稀釋至 1,000 mL。
- 4、 鐵儲備溶液：使用市售品或依下述方法配製：在 1,000 mL 量瓶內，溶解 1.000 g 鐵絲(純度>99.9 %)於 50 mL 1 + 1 硝酸溶液，以去離子蒸餾水稀釋至刻度；1.00 mL=1.00 mg Fe。
- 5、 鐵標準溶液：取 10.0 mL 鐵儲備溶液置於 1,000 mL 量瓶內，以每升含 1.5 mL 濃硝酸之去離子蒸餾水稀釋至刻度；1.00 mL = 10.0  $\mu\text{g}$  Fe。
- 6、 空氣：以空氣壓縮機或空氣鋼瓶供給，經適當過濾裝置除去油份、水份及其它物質。

- 7、乙炔：商品級，鋼瓶壓力在 7 Kg / cm<sup>2</sup> 以上，為避免鋼瓶內做為溶劑之丙酮流出，在乙炔鋼瓶之壓力低於 689 kPa(或 100 psi)時應更新乙炔氣體。

#### (六) 採樣與保存

- 1、採樣容器之材質以石英或鐵氟龍最佳，但因其昂貴，故亦可使用聚丙烯或直鏈聚乙烯材質且具聚乙烯蓋之容器。採樣容器及過濾器於使用前應預先酸洗。
- 2、採樣時，水樣應於採樣現場以 0.45 μm 之濾膜過濾，如水樣中有多量之粒狀物，應先以濾紙粗濾之，所得濾液再加入適當體積之濃硝酸，使其 pH 值小於 2。一般而言，每 1 L 水樣中添加 1.5 mL 濃硝酸或 3 mL 1:1 硝酸溶液已足夠水樣短期貯藏之所需，但若水樣具高緩衝容量，應適當增加硝酸之體積(某些鹼性或緩衝容量高之水樣可能需使用 5 mL 之濃硝酸)。應使用高純度之市售硝酸或自行以次沸騰(Subboiling)蒸餾方式取得高純度之濃硝酸。加酸後之水樣宜貯藏於 4±2 °C 下，以避免因水分蒸發而改變水樣體積，同時在上述狀況下，若水樣含數 mg/L 濃度之金屬時，其穩定期限為 48 小時。

#### (七) 步驟

- 1、水樣前處理：
  - (1) 水樣應於採樣現場以 0.45 μm 之濾膜過濾。
  - (2) 以 0.15 % (V/V) 硝酸溶液調整過濾水樣 pH 值小於 2 以下。
- 2、儀器操作：原子吸收光譜儀因廠牌及型式不同，其操作方法亦有不同，因此分析人員在使用儀器時必須遵循使用說明書的操作，下述為一般之操作程序：
  - (1) 將待測定元素所需之燈管裝妥並校正光路徑，依操作手冊設定波長及光譜狹縫寬度(Slit width)。
  - (2) 開啟電源，提供燈管合宜之電流，暖機 10 至 20 分鐘，並使儀器穩定。必要時可在暖機後重新調整電流。
  - (3) 依製造廠商說明校正光源。

- (4) 安裝合宜之燃燒頭，並調整至適當水平及垂直之位置，打開乙炔及空氣開關並調整至合宜流量，點燃火焰並穩定數分鐘。
- (5) 取 0.15 % 硝酸溶液，吸入噴霧器內，以清洗噴霧頭並將儀器歸零。
- (6) 取一適當濃度之標準溶液，吸入噴霧器內，調整儀器吸入標準溶液之流速及燃燒頭位置以獲得最大吸光度。
- (7) 吸入 0.15 % 硝酸溶液，重新將儀器歸零。
- (8) 取檢量線中點之待測金屬新配標準溶液，來測試新用燈管，建立其吸光值資料，以為日後查核儀器穩定性及燈管老化之參考資料。
- (9) 測定每一標準品或樣品之後，均須吸入 0.15 % 硝酸溶液，以清洗噴霧頭，避免產生記憶效應，造成檢測誤差。
- (10) 測定完畢後，先以試劑水吸入噴霧室清洗約 5 至 10 分鐘後熄滅火焰。熄滅火焰時，應先將乙炔關閉，再關閉空氣。

### 3、 樣品分析：

- (1) 將 0.15 % 硝酸溶液吸入噴霧頭內，將儀器歸零。吸入經處理後之樣品，記錄其吸光度。
- (2) 將 0.15 % 硝酸溶液吸入噴霧頭內，以清洗噴霧頭。若原子吸收光譜儀基線呈現不穩定狀態時，應將儀器重新歸零。
- (3) 每 100 mL 水樣中加入 25 mL 鈣溶液。
- (4) 吸入原子吸收光譜儀測定最大吸光度，由檢量線求得總鐵濃度(mg/L)。原子吸收光譜儀，依各種廠牌型式不同，而有不同之操作程序，應依照各儀器使用說明書操作。

### 4、 檢量線製備：

- (1) 視實際需要配製 5 種以上不同濃度之鐵標準溶液，依 (七) 2-- (七) 3 之步驟測定其最大吸光度。以標準溶液濃度(mg/L)為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製檢量線圖。使用原子吸收光譜儀測定各種濃度之標準溶液以製備檢量線時，應預先將儀器歸零，並於所有標準溶液測定結束後，隨即

測定 0.15 % 硝酸溶液，以確認原子吸收光譜儀基線之穩定性，若基線呈現不穩定狀態，則應待儀器穩定後，將儀器歸零，並重新測定標準溶液，以製備新的檢量線。

- (2) 檢量線確認：完成檢量線製作後，必須以中間濃度附近的標準溶液進行檢量線確認。若檢量線在指定範圍內無法被確認，則應找出原因並在樣品分析前重新校正儀器。

#### (八) 結果處理

樣品之最大吸光度經由檢量線可求得鐵之濃度(mg/L)。依下式計算溫泉水樣中總鐵濃度：

$$\text{水樣中總鐵濃度 (mg Fe/L)} = A \times V_1 / V$$

A：由檢量線求得之鐵濃度(mg/L)。

$V_1$ ：溫泉水樣經前處理後最終定容體積(mL)。

V：使用之原水樣體積(mL)。

#### (九) 品質管制

- 1、 檢量線：製備檢量線時，至少應包括 5 種不同濃度之標準溶液(不包括空白零點)。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- 2、 檢量線之標準樣品與查核分析之標準樣品，需由不同來源配製。
- 3、 空白分析：每十個或每批樣品(當該批樣品少於 10 個時)執行 1 次空白分析，空白分析值應少於方法偵測極限之兩倍。
- 4、 重複分析：每十個或每批樣品執行 1 次重複分析，其差異百分比應在 15% 以內。
- 5、 查核樣品分析：每十個或每批樣品執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 80-120%範圍內。
- 6、 添加標準品分析：每十個或每批樣品執行 1 次添加標準品分析，其回收率應在 80-120%範圍內，其回收率超出管制上下限者，應以標準添加法補償之。

(十) 參考資料

- 1、行政院環境保護署，水中溶解性鐵、錳檢測方法-火焰式原子吸收光譜法，環署檢字第 0930064699B 號公告，NIEA W305.52A。
- 2、行政院環保署，水中銀、鎘、鉻、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測方法-火焰式原子吸收光譜法，環署檢字第 0930064699C 號公告，NIEA W306.52A。
- 3、行政院環境保護署，海水中鎘、鉻、銅、鐵、鎳、鉛及鋅檢測方法-APDC 螯合 MIBK 萃取原子吸收光譜法，環署檢字第 0920077960 號公告，NIEA W309.21A。
- 4、行政院環境保護署，海水中鎘、鈷、銅、鐵、錳、鎳、鉛及鋅檢測前處理方法—鉗合離子交換樹脂濃縮法，環署檢字第 0920085408 號公告，NIEA W308.22B。
- 5、American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. Method 3111A&B, pp. 3-13~3-18, pp.4-2~4-6. APHA, Washington, D.C., USA, 1998.

## 十、溫泉水中鐳檢測方法—液體閃爍計數法

### (一) 規範概要

溫泉水樣中鐳 (Radium, Ra) 核種偵測， $^{226}\text{Ra}$  利用與氯化鋇產生之共沈澱物，透過離心與 EDTA 的萃取，可透過  $\text{RaSO}_4$  沈澱物而利用液體閃爍計數器量測  $\alpha$  射線，測其活度； $^{228}\text{Ra}$  可透過加熱濃縮法，再利用高純鍺偵檢器量測  $^{228}\text{Ac}$  的  $\gamma$  活度。

### (二) 適用範圍

本規範適用於溫泉水中鐳之檢測。溫泉水中  $^{226}\text{Ra}$  與  $^{228}\text{Ra}$  之方法偵測極限為 1 pCi/L。

### (三) 干擾

放射性活度計數器的干擾有大氣中的灰塵、水氣、溶劑產生之蒸氣。

### (四) 設備

- 1、離心機：桌上型、配有聚丙稀離心管。
- 2、過濾設備：配置 Gelman 公司 Ga-6 濾紙。
- 3、不鏽鋼盤：5.1 公分內徑。
- 4、紅外線加熱裝置：水樣乾燥用。硼矽玻璃材質，容積 12 mL 以上。
- 5、磁石攪拌器：具加熱功能。
- 6、液體閃爍計數器 (Liquid scintillation counter)：可同時量測  $\alpha$  與  $\beta$  射線活度。
- 7、高純鍺偵檢器 (HPGe)：可量測  $\gamma$  射線活度。

### (五) 試劑

- 1、 $^{133}\text{Ba}$  標準射源
- 2、 $^{226}\text{Ra}$  標準射源
- 3、 $^{228}\text{Ra}$  標準射源
- 4、 $\text{BaCl}_2$

5、 EDTA-4Na，0.25M。

6、 濃鹽酸：65%

7、 濃硫酸：18N

8、 醋酸：6N。

9、 氨水：28%。

10、 Opti Fluor-0 溶液

#### (六) 採樣與保存

在容積 1,000 mL 以上之玻璃或塑膠瓶中裝滿水樣，再添加濃硝酸，使水樣之 pH<2，覆蓋瓶蓋時瓶內勿留空間或氣泡；水樣採集及貯存過程中應避免攪動並減少水樣曝露於空氣之時間。水樣採集後應置於暗處 4 °C 冷藏，其最長保存期限為 6 個月。

#### (七) 步驟

1、 <sup>226</sup>Ra 量測：

- (1) 取水樣 2 L，加入 10 mL 濃鹽酸、30 mg BaCl<sub>2</sub> 及 20 mL 濃硫酸，並加入 <sup>133</sup>Ba 標準射源，以得知化學產率。
- (2) 加熱熟成，產生白色沈澱，靜置過夜。
- (3) 離心分離 (2550 rpm，5 min)，捨棄上澄液。
- (4) 沈澱加入 0.25 M 之 EDTA-4Na 10 mL 和過量氨水，水浴加熱，至硫酸鋇完全溶解後，冷卻。
- (5) 離心分離(2550 rpm，5 min)，收集上澄液，捨棄不溶解的部分。
- (6) 加入 6 N 醋酸於上澄液，調整 pH 為 4~5 之間。硫酸鐳與硫酸鋇產生共沈澱，其餘金屬離子則與 EDTA 生成可溶性錯合物而可丟棄。
- (7) 離心分離(2550 rpm，5 min)，捨棄上澄液。
- (8) 沈澱加入 0.25 M 之 EDTA-4Na 10 mL 和過量氨水，水浴加熱，至硫酸鋇完全溶解後，冷卻。
- (9) 移至 20 mL 閃爍計數瓶中，以紅外線燈加熱蒸乾後，加入去離子水使體

積為 10 mL。另取一 20 mL 閃爍計數瓶，加入  $^{226}\text{Ra}$  標準射源，以紅外線燈加熱後加入去離子水使體積為 10 mL，以得知  $^{226}\text{Ra}$  之偵檢效率 ( $^{222}\text{Rn}$  之逸出率 $\times^{222}\text{Rn}$  偵檢效率)。

(10) 以自動吸量管取 10 mL Opti Fluor-0 閃爍液，沿著閃爍計數瓶壁緩慢加入。

(11) 密封後，以 HPGe 測量  $^{133}\text{Ba}$  活度(得知化學產率)。

(12) 靜置 30 天後，使  $^{226}\text{Ra}$  與  $^{222}\text{Rn}$  達放射平衡，以液體閃爍偵檢器計測  $^{222}\text{Rn}$  活度。

## 2、 $^{228}\text{Ra}$ 量測：

(1) 取 5L 之溫泉水樣品置於燒杯中，緩緩加熱至水的體積剩下少於 1L。

(2) 將燒杯中的溫泉水倒入 1L 之  $\gamma$  能譜計測瓶中，並以去離子水沖洗燒杯，洗液倒入計測瓶中，並重複此步驟 3 次。

(3) 計測瓶加蓋封存兩天後，以 HPGe 測量  $^{228}\text{Ac}$  活度，計測時間為 60000 秒。

## (八) 結果處理

### 1、 $^{226}\text{Ra}$ 真實活度計算：

(1)  $^{226}\text{Ra}$  化學回收率 =  $(A \div B) \times 100\%$

A：水樣品中  $^{133}\text{Ba}$  活度。

B：所添加的  $^{133}\text{Ba}$  活度。

(2) 計測效率 =  $(\text{射源活度} - K) \div H$

K：方法偵測極限值。

H： $^{226}\text{Ra}$  標準射源液體閃爍計數率。

(3)  $^{226}\text{Ra}$  真實活度 = 液體閃爍計數活度  $\div$  (化學回收率 $\times$ 計測效率)

### 2、 $^{228}\text{Ra}$ 活度計算： $^{228}\text{Ra}$ 真實活度 = HPGe 量測 $^{228}\text{Ac}$ 活度 / 計測效率

## (九) 品質管制

重複分析：每十個或每批樣品至少執行 1 次重複分析，其差異百分比應在

15% 以內。

(十) 參考資料

- 1、 American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation.1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed, pp.7-1~7-29. APHA, Washington, D.C., USA., 1998.
- 2、 Radionuclides Notices of Data Availability Technical Support Document. Analytical Methods-Chapter IV., USEPA, 2000.
- 3、 朱鐵吉、林群智，大屯火山區溫泉水中化學特性對鈾/鈾系列核種放射性不平衡之影響，清華大學博士論文，2002 年。