

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總 頁數	6-1/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

水中硫酸鹽檢測標準作業程序

6-1

財團法人農業工程研究中心
Agricultural Engineering Research Center

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-2/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

目 錄

標題	頁碼
1.依據及適用範圍	6-3
2.干擾	6-3
3.設備及器材	6-3
4.樣品採樣與保存	6-5
5.檢測步驟	6-5
6.資料及數據處理	6-8
7.品質管制	6-10
8.參考文獻	6-11
附件一、酸鹽檢測方法流程	6-12
附件二、酸鹽工作日誌	6-13

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-3/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

1. 依據及適用範圍

本標準作業程序依據中華民國 89 年 12 月 14 日(89)環署檢字第 75015 號公告水中硫酸鹽測定方法(NIEA W430.51C)而訂定。提供本檢驗室檢測水中硫酸鹽之執行依據。本方法適用於飲用水、地面水、地下水及廢(污)水中硫酸鹽之檢測，其適用之硫酸鹽濃度範圍為 1 ~ 40 mg SO₄²⁻/L。

2. 干擾

2.1 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，可依步驟於加入氯化鋇之前，先行讀取水樣的吸光度已校正干擾。

2.2 矽濃度超過 500 mg SiO₂/L 時，產生干擾。

2.3 水樣若含有大量干擾性有機物，硫酸鋇沉澱效果不佳。

3. 設備及器材

3.1 天平：可精秤至 0.1 mg。

3.2 量匙：容量約 0.2 ~ 0.3 mL。

3.3 磁石攪拌器。

3.4 碼錶或計時器。

3.5 分光光度計：使用 1cm 石英管並於波長 420 nm 下測定。

3.6 移液管(球型吸管)：各種不同體積經器皿校正合格者。

3.7 刻度吸管：20mL。

3.8 定量瓶：各種不同體積經器皿校正合格者。

3.9 三角瓶：250mL。

3.10 烘箱

3.11 試劑水：實驗室超純水；16.0MΩ 以上。

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-4/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

- 3.12 無水硫酸鈉 (Na_2SO_4) 前處理：取無水硫酸鈉 (Na_2SO_4) 置於秤量瓶中，放入烘箱經 105°C 、2 小時烘乾後，至於乾燥器中冷卻到室溫備用。
- 3.13 緩衝溶液 A：使用天平(填寫天秤使用紀錄)分別秤取 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 (KNO_3) 加入已裝有約 500 mL 試劑水的 1 L 定量瓶中，加蓋攪拌搖晃至藥品溶解後，用刻度吸管取 20 mL 醋酸 (99 % CH_3COOH) 加入定量瓶中，搖晃均勻後再加入試劑水稀釋至標線，最後加蓋再搖晃均勻，倒入 1L 玻璃瓶中，貼上試劑標籤，置於試藥架上。(保存期限六個月)
- 3.14 緩衝溶液 B (適用於水樣中硫酸鹽濃度小於 10 mg/L)：使用天秤分別秤取 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 (KNO_3) 加入已裝有約 500 mL 試劑水的 1L 定量瓶中，另外用天平秤取 0.111 g 經前處理備用之無水硫酸鈉 (Na_2SO_4) 加蓋攪拌搖晃至藥品溶解後，用刻度吸管取 20 mL 醋酸 (99 % CH_3COOH) 加入定量瓶中，搖晃均勻後再加入試劑水稀釋至標線，最後加蓋再搖晃均勻，倒入 1 L 玻璃瓶中，貼上試劑標籤，置於試藥架上。(保存期限六個月)
- 3.15 氯化鈹 (BaCl_2) 結晶，細度 20 ~ 30 網目。
- 3.16 硫酸鹽儲備標準液：使用天平秤取 0.1479 g 經前處理備用之無水硫酸鈉 (Na_2SO_4) 倒入 1,000 mL 定量瓶內，加入約 500 mL 試劑水，加蓋搖晃至藥品溶解，再加試劑水至標線搖晃均勻後，倒入 1 L 玻璃瓶中，貼上試劑標籤，置於試藥架上。其濃度為 $100 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ 。(保存期限六個月)
- 3.17 硫酸鹽查核儲備標準液：購賣市售濃度為 $1000 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ 的標準溶液。(保存期限依原廠日期)
- 3.18 硫酸鹽查核標準液：以移液管精取硫酸鹽查核儲備標準液 20 mL，於 100 mL 定量瓶中，再以試劑水稀釋至刻線，此溶液為 $200 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ 。(保存期限六個月)
- 3.19 硫酸鹽添加儲備標準液：使用天平秤取 3.6975 g 經前處理備用之無水硫酸鈉 (Na_2SO_4) 倒入 50 mL 定量瓶內，加入約 30 mL 試劑水，加蓋搖晃至藥品溶解，再加試劑水至標線搖晃均勻後，倒入玻璃瓶中，貼上試劑標籤，置於試藥架上。其濃度為 $50000 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$ 。(保存期限六個月)

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-5/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

3.20 硫酸鹽添加標準液：依實驗分析需添加之濃度，將硫酸鹽添加儲備標準液稀釋至所需濃度(於實驗時依不同濃度需要配製)。

4. 樣品採樣與保存

樣品採樣體積至少 300 mL，採樣後儘速分析，在暗處 4°C 冰箱保存不可超過 7 天。

5. 檢測步驟：流程參見附件一

5.1 品管樣品配製

5.1.1 檢量線配製：使用球型吸管分別取 0.00、5.00、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0 mL 硫酸鹽標準溶液，置入 100 mL 定量瓶中，加試劑水定量至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A，加入三角瓶中。其濃度分別為 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00 mg SO₄²⁻。

5.1.2 檢量線確認配製：(與檢量線配製之硫酸鹽標準溶液不同來源)使用 10 mL 球型吸管精取硫酸鹽查核標準液，置入 100 mL 定量瓶中，加試劑水定量至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A，加入三角瓶中。則配製濃度為 20.0 mg/L。

5.1.3 檢量線查核配製：(與檢量線配製之硫酸鹽標準溶液同來源)使用 10 mL 球型吸管精取硫酸鹽儲備標準液，置入 100 mL 定量瓶中，加試劑水定量至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A，加入三角瓶中。則配製濃度為 20.0 mg/L。

5.1.4 查核樣品配製：依樣品濃度高低選擇不同查核濃度

(1) 低濃度：(樣品濃度 < 10 mg/L)

使用 4 mL 球型吸管精取硫酸鹽查核標準液，置入 100 mL 定量瓶中，加試劑水定量至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 移液管量取緩衝溶液 B，加入三角瓶中。則配製濃度為 8.0 mg/L。

(2) 高濃度：(樣品濃度 ≥ 10 mg/L)

使用 10 mL 球型吸管精取硫酸鹽查核標準液，置入 100 mL 定量瓶中，

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-6/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

加試劑水定量至刻線。再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A，加入三角瓶中。

5.1.5 添加樣品配製：

(1) 低濃度：(樣品濃度 < 10 mg/L)

使用球型吸管 1 mL 精取硫酸鹽查核儲備標準液，置入 100 mL 定量瓶中，加入水樣定量至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A 或球型吸管量取緩衝溶液 B，加入三角瓶中。

(2) 高濃度：(樣品濃度 ≥ 10 mg/L)

使用球型吸管 1 mL 精取硫酸鹽添加儲備標準液(或硫酸鹽添加標準液)，置入 100 mL 定量瓶中，加入水樣定量至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A，加入三角瓶中。使硫酸鹽添加儲備標準液(或添加標準液濃度)為水樣濃度之 1-5 倍。

5.1.6 重複樣品配製：

取 1 個 100 mL 定量瓶，加入水樣或適量水樣以試劑水稀釋至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A，加入三角瓶中。(若樣品為低濃度則執行添加重複)

5.1.7 空白樣品配製：

(1) 低濃度：(樣品濃度 < 10 mg/L)

取 100 mL 定量瓶，加入試劑水定量至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 移液管量取緩衝溶液 B，加入三角瓶中。

(2) 高濃度：(樣品濃度 ≥ 10 mg/L)

取 100 mL 定量瓶，加入試劑水定量至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A，加入三角瓶中。

5.2 水樣濃度測試

5.2.1 以丟棄式吸管或刻度吸管分別取樣品各 10 mL 於 50 mL 燒杯中。

5.2.2 以刻度吸管各加 2 mL 緩衝溶液 A 混和均勻。

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-7/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審核核准單位	 行政院農業委員會		

5.2.3 各加 $\frac{1}{4}$ 匙氯化鋇，搖晃混和均勻等約五分鐘。

5.2.4 目視判別樣品為高、低濃度或需稀釋。

5.2.5 將樣品區分為高濃度或低濃度批次來測試。

5.3 水樣準備：

取 100 mL 定量瓶，加入水樣或適量水樣以試劑水稀釋至刻線，再倒入 250 mL 三角瓶中，接著使用 20 mL 刻度吸管量取緩衝溶液 A(或使用 20 mL 球形吸管量取緩衝溶液 B)，加入三角瓶中。

5.4 樣品分析順序

順序	樣品	
1	檢量線	
2	檢量線確認	高濃度查核樣品
3	A 液空白	
4	水樣 1-4	
5	檢量線查核	
6	水樣 1-8	
7	檢量線查核	
8	水樣 9-10	
9	重複樣品及添加樣品	
10	空白樣品(A 或 B 液)	
11	查核樣品(高、或低濃度)	
12	高、低濃度重複樣品或低濃度添加樣品重複	
13	高、低濃度添加樣品	

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-8/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審核核准單位	 行政院農業委員會		

14	水樣 11-12
15	檢量線查核
16	水樣 13-16
17	檢量線查核
18	水樣 17-20
19	檢量線查核

5.5 樣品測定

- 5.5.1 將樣品置於攪拌器上，於三角瓶中置入磁石，在固定速率下加入一匙氯化鋇並立刻計時攪拌一分鐘。
- 5.5.2 攪拌結束，將溶液倒入石英槽中，使用擦拭紙擦拭乾淨後置入分光光度計槽中，於 5 ± 0.5 分鐘讀取吸光值。
- 5.5.3 若溶液混濁或有色度時，水樣加入緩衝溶液後，加入氯化鋇前先到入石英槽中，使用擦拭紙擦拭乾淨後置入分光光度計槽中，先讀取「水樣空白吸光度」，讀取完吸光值後，將水樣倒回原三角瓶中，依 5.3.1-5.3.2 步驟繼續操作。測其空白值以校正色度及濁度干擾。
- 5.5.4 樣品濃度超出 40 mg/L 時應進行稀釋。
- 5.5.5 高低濃度判定有誤者應再執行一次樣品測定。

5.6 填寫分光光度計使用記錄。

6. 資料及數據處理

- 6.1 填寫工作日誌：包括檢測日期、工作內容摘要、樣品編號、檢測項目、檢測方法與相關標準作業程序、使用試劑、檢測相關品管措施、檢測數據、計算過程、檢測結果、其他事項如樣品外觀、異常之檢測過程。
- 6.2 填寫紀錄表：水中硫酸鹽檢驗紀錄表(TS-06-01)。
- 6.3 檢量線：由分光光度計得硫酸鹽 mg(y)與吸光度(x)，求得 $y=ax+b$ ，並利用電腦或計算機求得 r 值， $r \geq 0.995$ ，方可繼續操作後續水樣。

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-9/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

6.4 樣品計算

6.4.1 由分光光度計測得結果，利用下列公式求得水樣中實際硫酸根濃度(mg SO₄²⁻/L)。

硫酸鹽濃度(mg /L)= 檢量線求得硫酸鹽含量×10×稀釋倍數

6.4.2 使用緩衝溶液 A：

- (1)無濁度色度：直接代入 5.4.1 的公式求得硫酸鹽濃度。
- (2)有濁度色度：加氯化鋇後測得之吸光值減去水樣在未加入氯化鋇前之吸光值後，帶入公式 $y=ax+b$ 求得硫酸鹽含量，再使用 6.4.1 的公式求得硫酸鹽濃度。

6.4.3 使用緩衝溶液 B：(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。)

- (1)無濁度色度：需扣除 B 液空白水樣硫酸鹽濃度才為水樣中硫酸鹽濃度。
- (2)有濁度色度：加氯化鋇後測得之吸光值減去水樣在未加入氯化鋇前之吸光值後，帶入公式 $y=ax+b$ 求得硫酸鹽含量，然後使用 6.4.1 的公式求得硫酸鹽濃度。再扣除 B 液空白水樣硫酸鹽濃度才為水樣中硫酸鹽濃度。

6.5 品管計算

6.5.1 重複分析差異百分比

$$R \% = \frac{|X1 - X2|}{\frac{1}{2}(X1 + X2)} \times 100\%$$

X1、X2 = 樣品與重複分析之硫酸鹽濃度(mg /L)

6.5.2 檢量線確認(或查核)相對誤差值 = $\frac{\text{確認測定值} - \text{配製值}}{\text{配製值}} \times 100\%$

6.5.3 查核分析回收率 r % = $\frac{\text{查核測定值}}{\text{配製值}} \times 100\%$

6.5.4 添加分析回收率 P % = $\frac{\text{添加樣品之硫酸鹽濃度} - \text{原樣品之硫酸鹽濃度}}{\text{添加之硫酸鹽濃度}} \times 100\%$

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-10/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審核核准單位	 行政院農業委員會		

6.6 報告位數：最小表示位數至小數點以下二位，最多有效位數三位；採用四捨六入，五後面為 0 或沒有數據時成雙，五後面有 0 以外之數據時進一位。如：

硫酸鹽濃度		報告值
100.5	→	100
20.25	→	20.2
20.15	→	20.2
103.51	→	104
1009	→	1010

7. 品質管制 (低濃度及高濃度以不同批次計算)

7.1 空白分析：

7.1.1 每批次樣品或每十個樣品至少執行一次空白樣品分析

7.1.2 空白分析值應小於兩倍方法偵測極限。

7.2 重複分析：

7.2.1 每批次樣品或每十個樣品至少執行一次重複分析

7.2.2 重複樣品須與樣品分析同樣條件進行，重複樣品僅計算差異百分比不作平均。

7.2.3 重複分析差異百分比 R 值應在檢驗室訂定的管制範圍內，檢驗室管制範圍應在 15% 以內，

7.3 查核樣品分析：

7.3.1 每批次樣品或每十個樣品至少執行一次查核樣品分析。

7.3.2 查核分析回收率 r % 應在檢驗室訂定的管制範圍內，檢驗室管制範圍應在 80 ~ 120 % 內。

7.4 添加標準品分析

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-11/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

7.4.1 每批次樣品或每十個樣品至少執行一次添加標準品分析。

7.4.2 添加分析回收率 P % 應在檢驗室訂定的管制範圍內，檢驗室管制範圍應在 80 ~ 120 % 內。

7.5 檢量線確認

7.5.1 檢量線完成後，應確認之，其相對誤差值應在檢驗室訂定的管制範圍內，檢驗室管制範圍應在±15% 以內。

7.6 檢量線查核

7.6.1 每四個樣品至少執行一次，其相對誤差值應在檢驗室訂定的管制範圍內，檢驗室管制範圍應在±15% 以內。

7.7 方法偵測極限：每年至少作一次

8. 參考文獻

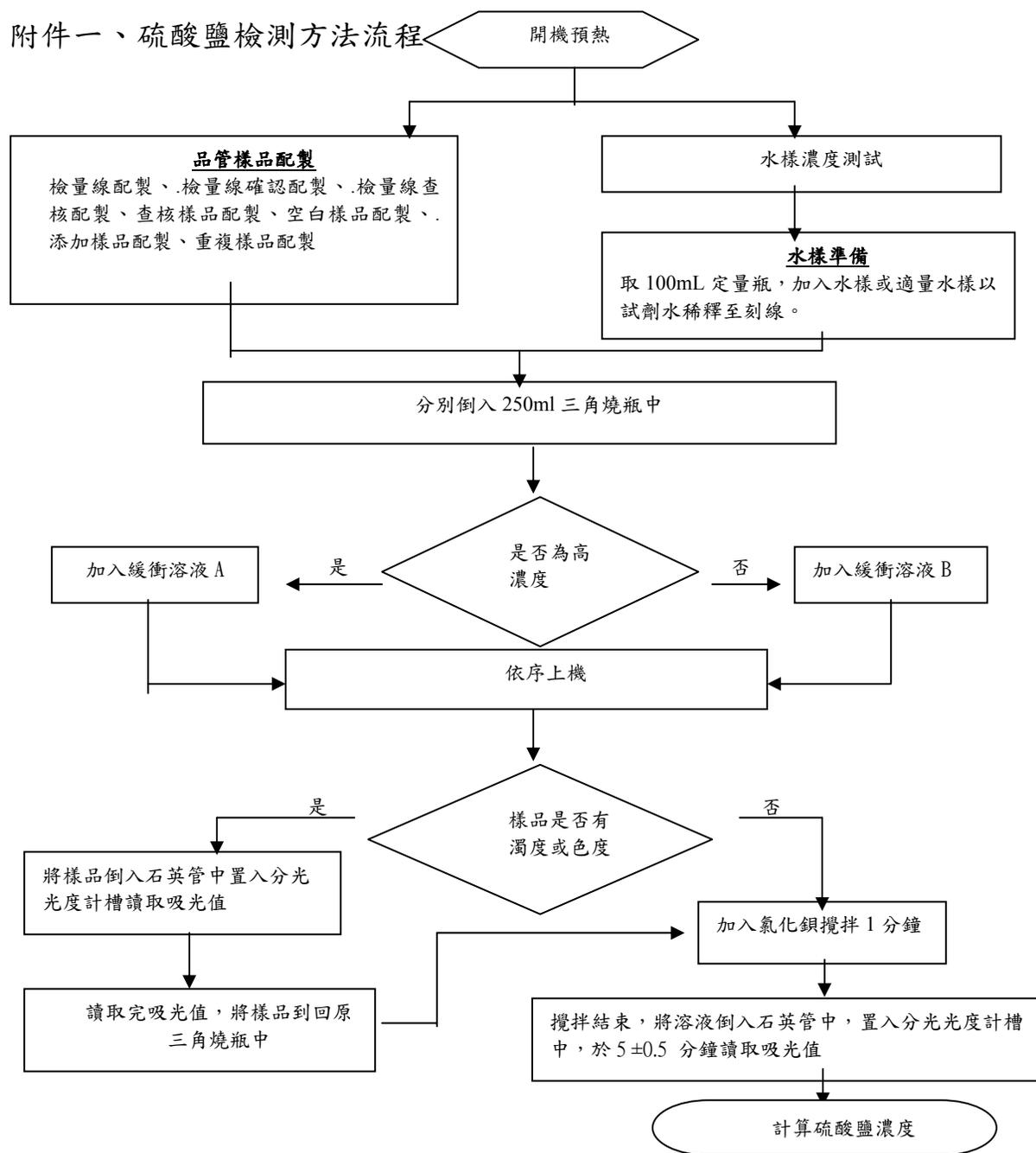
8.1 行政院環境保護署環檢所，水中硫酸鹽測定方法濁度法 NIEA W430.51C 檢測方法，2000。

8.2 行政院環境保護署環檢所，環境檢驗檢量線製備及查核指引 NIEA-PA103，2004。

8.3 行政院環境保護署環檢所，環境檢驗品管分析執行指引 NIEA-PA104，2004。

文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-12/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

附件一、硫酸鹽檢測方法流程



文件類別	灌溉水質複驗技術手冊	文件編號	S-06-00	頁次/總頁數	6-13/13
		增/修定日期	94.08.25		
文件名稱	水中硫酸鹽檢測標準作業程序	撰寫單位	農業工程研究中心	版次	1.1
		審查核准單位	 行政院農業委員會		

附件二、工作日誌

1. □ 硫酸鹽檢測 □ 硫酸鹽水樣濃度判定

一、分析方法：NIEA W430.51C					
二、設備與試劑：					
1.設備詳見水中硫酸鹽檢驗標準作業程序。					
2.試劑水：16.0 MΩ 以上的超純水。					
3.緩衝溶液 A：試					
4.緩衝溶液 B：試					
5.氯化鋇(BaCl ₂)結晶：					
6.硫酸鹽儲備標準液 100 mg/L：標					
7.硫酸鹽添加儲備標準液 50000 mg/L：標					
8.硫酸鹽查核儲備標準液 1000 mg/L：					
9.硫酸鹽查核標準液 200 mg/L：					
取SO ₄ ²⁻ 查核儲備標準液 _____ mg/L × _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L。					
10.硫酸鹽添加標準液：					
添加標準液：取SO ₄ ²⁻ 添加儲備標準液 _____ mg/L × _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L。					
添加標準液：取SO ₄ ²⁻ 添加儲備標準液 _____ mg/L × _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L。					
三、品管樣品配製：					
1.檢量線配製：					
取SO ₄ ²⁻ 儲備標準液 100 mg/L各 0、5、10、15、20、25、30、35、40 mL ^{試劑水} → 100 mL。					
其濃度分別為 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 mg。					
2.檢量線確認(ICV)：(與檢量線配製之標準液不同來源)					
取SO ₄ ²⁻ 查核標準液 _____ mg/L × _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L。					
3.檢量線查核(CCV)：(與檢量線配製之標準液同來源)					
取SO ₄ ²⁻ 儲備標準液 100 mg/L × _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L。共 _____ 組。					
4.樣品查核：					
A液：取SO ₄ ²⁻ 查核標準液 _____ mg/L × _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L。					
B液：取SO ₄ ²⁻ 查核標準液 _____ mg/L × _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L。					
5.添加：					
取 _____ ， _____ mL + SO ₄ ²⁻ □ 添加儲備標準液 □ 添加標準液 _____ mg/L					
× _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L					
取 _____ ， _____ mL + SO ₄ ²⁻ □ 添加儲備標準液 □ 添加標準液 _____ mg/L					
× _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L					
取 _____ ， _____ mL + SO ₄ ²⁻ □ 添加儲備標準液 □ 添加標準液 _____ mg/L					
× _____ mL ^{試劑水} → _____ mL = > _____ mg/L					
6.空白分析：取 100mL 試劑水。共 _____ 組。					
四、分析步驟：詳見水中硫酸鹽檢驗標準作業程序。					
五、分析數據：					
樣品編號	取樣體積	A 液	B 液	濁度色度	UV-ID