

水中總磷之手動消化流動注入分析法—比色法

中華民國 94 年 5 月 5 日環署檢字第 0940034033B 號公告

自中華民國 94 年 8 月 15 日起實施

NIEA W444.51C

一、方法概要

水樣中之多磷酸鹽 (Polyphosphate) 及有機磷分別經硫酸及過氧焦硫酸鉀消化後皆被轉化成正磷酸鹽。將手動消化之消化液導入流動注入分析 (Flow injection analysis, FIA) 系統中，正磷酸鹽與鉬酸鉍 (Ammonium molybdate) 和酒石酸銻鉀 (Antimony potassium tartrate) 在酸性條件下反應成錯合物。接著此錯合物被維生素丙溶液 (Ascorbic acid solution) 還原為另一藍色高吸光度物質，於 880 nm 波長量測其波峰吸光值並定量水樣中之磷化物含量。

二、適用範圍

本方法適合於飲用水、飲用水水源、地面水體、海域水體、地下水、放流水及廢(污)水等水質樣品中總磷之檢測。FIA 系統中如使用 780 μL 樣品環 (Sample loop)，方法偵測極限 (MDL) 為 2.0 $\mu\text{g P/L}$ 。欲獲得較低之 MDL 可經由增加樣品環體積以及增加載流液/試劑之流速比而達成。

三、干擾

- (一) 水樣中較大及纖維性之粒狀物會造成干擾，可使用玻璃棉濾除之。
- (二) 水樣中和後如呈混濁，可添加 2、3 滴 1 N 硫酸溶液混合均勻，視需要過濾再行稀釋。
- (三) 矽酸鹽在反應中亦會形成吸收 880 nm 波長之淡藍色錯合物。30 mg/L 矽酸鹽在此波長處會造成相當於 5 $\mu\text{g P/L}$ 正磷酸鹽之正干擾效應。
- (四) 由於 Fe(III) 會與錯合物競爭維生素丙還原試劑，濃度若高於 50 mg/L 則有負干擾，但可以亞硫酸氫鈉排除之。砷酸鹽之干擾亦同；若水樣含砷或高濃度鐵，可加入 5 mL 亞硫酸氫鈉溶液，混合後置於 95°C 水浴中 30 分鐘 (水樣溫度至少保持 95°C 20 分鐘) 後，冷卻至室溫。
- (五) 六價鉻、亞硝酸鹽及硫化物亦會產生干擾。

- (六) 在低濃度總磷化物之檢測時，玻璃器皿之污染亦應考量。玻璃器皿須以熱稀鹽酸洗滌並用試劑水潤洗。若是需要使用清潔劑，應使用不含磷之商品。

四、設備

- (一) 手動消化加熱蒸餾裝置詳見方法 NIEA W427。
- (二) 流動注入分析系統之設備包含下列各樣裝置：
1. 電熱板或壓力釜。
 2. 附有樣品環或同等裝置之 FIA 注入閥。
 3. 多管式蠕動泵。
 4. 流動注入分析設備：具管式加熱套與流穿式樣品槽 (Flow cell) 之 FIA 設備，組裝架構如圖一。圖中所示之各管徑體積及相對流率可視實際需要依其相對比例調整。組裝之管材(除蠕動泵使用 Tygon 管外)應使用惰性材質，如 TFE (鐵氟龍) 或同級品。
 5. 具波長 880 nm 之偵測器，光學狹縫寬 ≤ 10 nm。
 6. 含注入閥之控制以及數據擷取系統。
- (三) 天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水，比電阻值 ≥ 16 M Ω -cm，以其配製載流液與所有溶液。
- (二) 手動消化加熱試劑：詳見方法 NIEA W427。
- (三) 氦氣：用於吹除載流液與緩衝溶液中之氣體並防止氣泡生成。氦氣之使用壓力為 140 kPa (20 psi)，流經一氦氣除氣管。一升之溶液除氣時間約為一分鐘。
- (四) 儲備鉬酸銨溶液：在一升容器中置 40.0 g 四水合鉬酸銨 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) 於 983 mL 試劑水中，以磁子攪拌至少 4 小時或直到溶解，以塑膠瓶儲存並冷藏。
- (五) 儲備酒石酸銻鉀溶液：於一升深色容器中置 3.0 g 半水合酒石酸銻鉀 (K(SbO)C₄H₄O₆·1/2 H₂O) 及 995 mL 試劑水，以磁子攪拌直到溶解，儲存於深色瓶並冷藏之。
- (六) 工作鉬酸鹽呈色劑：於一升容器中置入 694 mL 試劑水後，加入

21 mL 濃硫酸搖動混合。當溫度降至不燙時，置入 213 mL 儲備鉬酸鉍溶液（見五之(四)小節）及 72 mL 儲備酒石酸銻鉀溶液（見五之(五)小節），混合均勻並以氮除氣。

注意：加入硫酸後溶液會變得很熱，需小心操作。

(七) 維生素丙溶液：一升容器中置入 60.0 g 維生素丙及 975 mL 試劑水，以磁子攪拌直到溶解並以氮除氣。最後加入 1.0 g 十二烷基硫酸鈉 ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na})$)，攪拌混合之，使用當天配製以保新鮮。

(八) 硫酸載流液, 0.13 M H_2SO_4 ：一升容器中置入 993 mL 試劑水後加入 7.2 mL 濃硫酸混合均勻，每日除氣。每星期製備以保新鮮。

注意：加入硫酸後溶液會變得很熱，需小心操作。

(九) 磷標準儲備溶液：25.00 mg P/L：一升定量瓶中置入 0.1099 g 已在 105°C 乾燥 1 小時之一級標準無水磷酸二氫鉀 (KH_2PO_4) 及約 800 mL 試劑水，溶解混合均勻後以試劑水定量至標線。每月製備。

(十) 磷標準溶液：使用上述（五之(九)小節）之磷標準儲備溶液，以試劑水配製到所需之工作範圍濃度。使用前配製。

六、採樣與保存

(一) 採樣：使用經 1 + 1 熱鹽酸清洗過之清潔玻璃瓶。在取樣前，採樣瓶要用擬採集之水樣洗滌二至三次。

(二) 保存：樣品儘速分析可得到最可靠之分析結果，如果無法立即分析，以濃硫酸將樣品酸化至 pH 值小於 2.0，並於 4°C 下暗處冷藏貯存。在此條件下，樣品可保存 7 天。

七、步驟

(一) 手動消化程序見方法 NIEA W427 步驟七(一)1~3 之步驟消化之。標準品與樣品均須經消化程序，消化後溶液之硫酸濃度應約為 0.13 M 以配合載流液之濃度。若兩者硫酸之濃度相差達 10% 以上時，則需調整載流液硫酸之濃度以配合消化溶液。

(二) 建立如同圖一之 FIA 設備組裝架構或同等裝備。

將樣品（或標準品）注入定體積之樣品環中，藉注入閥注入多管式 FIA 載流液內，依設計目的混合、緩衝、反應、加熱、呈色，最後流經流穿式樣品槽而於 880 nm 波長檢測定量。

- (三) 依據本法及儀器製造廠商之指引，建立標準操作程序 (SOP) 執行操作。

八、結果處理

製作以本 FIA 設備組裝架構所建立磷化物濃度對應 880 nm 吸光度之檢量線，此檢量線為線性，由檢量線求得水樣中總磷含量。

九、品質管制

- (一) 檢量線：製備檢量線時至少應包括五種不同濃度的標準溶液，檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每批次分析結束時/或每隔 10 個樣品後，檢量線必須以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行檢量線查核。
- (三) 空白分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次空白樣品分析，空白分析值應小於方法偵測極限之二倍。
- (四) 重覆分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次重覆分析。
- (五) 查核樣品分析：每十個或每一批次之樣品至少執行一個查核樣品分析，並求其回收率。
- (六) 添加標準品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次添加標準品分析。

十、精密度與準確度

- (一) 回收率與相對標準偏差 (RSD)：注入 10 次 100.0 $\mu\text{g P/L}$ 標準品得到其相對標準偏差為 0.3 %。單一實驗室在特定基質下之檢測結果，見表一。
- (二) MDL：上述 FIA 系統如使用 780 μL 樣品環並以 U.S. EPA 公告之 "方法偵測極限之定義與測定步驟" 重覆分析 3.5 $\mu\text{g P/L}$ 標準品 21 次，得到平均值為 3.53 $\mu\text{g P/L}$ ，標準偏差為 0.82 $\mu\text{g P/L}$ ，MDL 為 2.0 $\mu\text{g P/L}$ 。MDL 之限制主要來自消化之精密度。

十一、參考資料

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard method for the examination water and wastewater, 20th ed., Method 4500 - P H., pp.4 - 151, APHA, Washington, DC., USA, 1998.
- (二) U.S. Environmental Protection Agency. "Definition and Procedure for the Determination of Method Detection Limits." Appendix B to 40

CFR 136 rev. 1.11 amended June 30, 1986.49 CFR 43430, 1989.

(三) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20 th ed., Method 1060 B., pp.1-29~1-34, APHA, Washington, DC., USA, 1998.

(四) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水中磷檢測方法—分光光度計/維生素丙法，NIEA W427.52B，2003。

(五) 行政院環境保護署環境檢驗所，水質檢測方法，水質檢測方法總則， NIEA W102.51C，2005。

註 1： 廢液分類處理原則—本檢驗廢液依一般無機廢液處理。

註 2： 本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一 單一實驗室對特定基質水樣中正磷酸鹽磷之檢測結果

樣品種類	樣品/空白	已知添加濃度 mg P/L	回收率 %	相對標準偏差 RSD %		
廢水處理廠進口水樣	參考樣品 ^a	—	101	—		
	空白 ^b	0.05	96	—		
		0.1	95	—		
	取樣點 A ^{cd}	0.0	—	—	0.7	
		0.05	98	—	—	
		0.1	101	—	—	
	取樣點 B ^{cd}	0.0	—	—	5	
		0.05	75	—	—	
		0.1	91	—	—	
	取樣點 C ^{cd}	0.0	—	—	0.6	
		0.1	88	—	—	
		0.05	97	—	—	
	廢水處理廠出水口水樣	參考樣品 ^a	—	100	—	
		空白 ^b	0.05	96	—	—
			0.1	96	—	—
取樣點 A ^{ce}		0.0	—	—	0.7	
		0.05	94	—	—	
		0.1	96	—	—	
取樣點 B ^{ce}		0.0	—	—	0.3	
		0.05	94	—	—	
		0.1	99	—	—	
取樣點 C ^{ce}		0.0	—	—	0.5	
		0.05	109	—	—	
		0.1	107	—	—	
垃圾掩埋場滲漏水		參考樣品 ^a	—	98	—	
		空白 ^b	0.05	94	—	—
			0.1	95	—	—
	取樣點 A ^{cf}	0.0	—	—	0.9	
		0.05	105	—	—	
		0.1	106	—	—	
	取樣點 B ^{cf}	0.0	—	—	6.7	
		0.05	89	—	—	
		0.1	94	—	—	
	取樣點 C ^{cf}	0.0	—	—	0.9	
		0.05	110	—	—	
		0.1	109	—	—	

a.美國環保署品管樣品，0.109 mg P/L

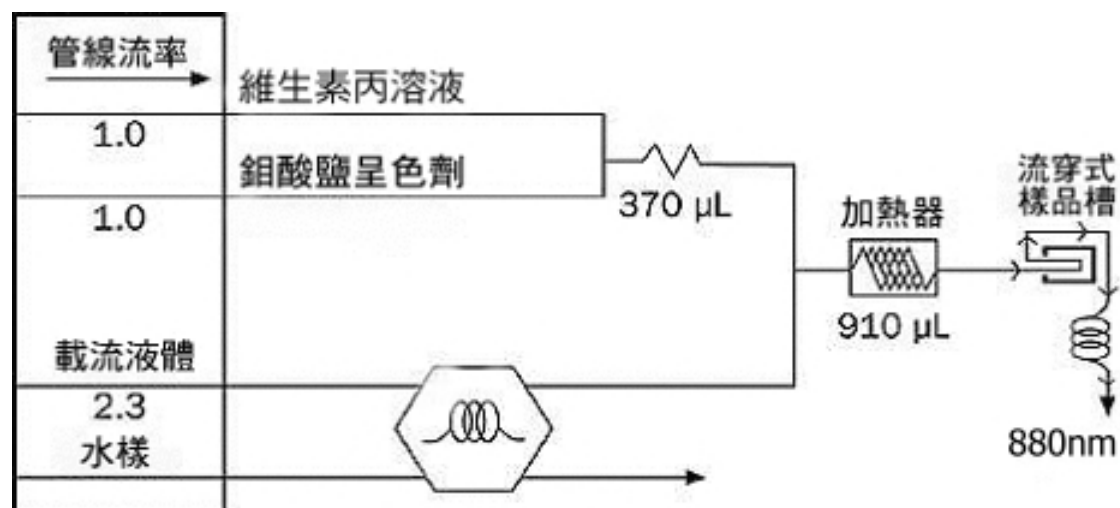
b.重複樣品

c.樣品未添加已知濃度者測定四次，添加已知濃度者測定二次。

d. 樣品稀釋：A - 5 倍；B - 100 倍；C - 10 倍。重複樣品間相對差異值為 0.5 %。

e. 樣品稀釋：A - 5 倍；B - 20 倍；C - 10 倍。重複樣品間相對差異值為 0.3 %。

f. 樣品稀釋：A - 20 倍；B - 10 倍；C - 20 倍。重複樣品間相對差異值為 1 %。



圖一 水中磷化物之 FIA 系統組裝架構