

水中總磷之線上 UV/過氧焦硫酸消化與流動注入分析法—比色法

中華民國 94 年 5 月 5 日環署檢字第 0940034033 號公告

自中華民國 94 年 8 月 15 日起實施

NIEA W442.51C

一、方法概要

有機磷在線上經加熱、紫外線照射及過氧焦硫酸鉀之消化轉換成正磷酸鹽；同時無機多磷酸鹽（Polyphosphate）在硫酸之線上消化亦被轉換成正磷酸鹽，此消化過程完成後始注入流動分析系統（Flow injection analysis, FIA）系統中，以正磷酸鹽之型態被測定。

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之產物，於 880 nm 波長量測其波峰吸光值並定量水樣中之磷化合物含量。

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 390 μL 樣品環，其 MDL 為 7.0 $\mu\text{g P/L}$ 。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子會造成干擾，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。此干擾一般不具重要意義，因為在此波長 30 mg/L 矽酸鹽約只相當於 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。矽酸鹽之干擾亦同；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) 在低濃度正磷酸鹽或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，應使用不含磷化物之商品。

四、設備

流動注入分析系統之設備包含下列各樣裝置：

- (一) 附有樣品環或同等裝置之 FIA 注入閥。
- (二) 多管式蠕動泵。
- (三) 流動注入分析設備：具管式加熱套，線上紫外線消化管與除泡裝置，此除泡裝置包含了 TFE 透氣膜與其固定架以及流穿式樣品槽 (Flow cell) 等之 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)。標示 "UV" 之單元須使用 TFE 管材而以汞放電燈管於 254 nm 照射之。
- (四) 具波長 880 nm 之偵測器，光學狹縫寬 ≤ 10 nm。
- (五) 含注入閥之控制以及數據擷取系統。
- (六) 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 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ，以其配製載流液與所有之溶液。
- (二) 用氮氣吹除載流液與緩衝溶液中之氣體並防止氣泡生成。氮氣之使用壓力為 140 kPa (20 psi)，流經一氮氣除氣管，一升之溶液除氣時間約為一分鐘。
- (三) 消化試劑 1：一升容器中置入 893.5 mL 試劑水後慢慢加入 107 mL 硫酸 混合均勻之。每星期製備，使用前以氮除氣。
注意：加入硫酸後溶液會變得很熱，需小心操作。
- (四) 消化試劑 2：於適當容器中置入 1000 mL 試劑水及 26 g 過氧焦硫酸鉀 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)，使用磁子攪拌直到溶解，混合均勻之。每星期製備，使用前以氮除氣。
- (五) 硫酸載流液，0.71 M H_2SO_4 ：一升容器中置入 962 mL 試劑水後

慢慢加入 38 mL 硫酸，再加入 5 g NaCl，冷卻後以氫除氣。最後添加 1.0 g 十二烷基硫酸鈉 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$]，混合均勻之。每星期製備。

注意：加入硫酸後溶液會變得很熱，需小心操作。

- (六) 儲備鉬酸鉍溶液：在一升容器中置 40.0 g 鉬酸鉍四水合物 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 於 983 mL 試劑水中，以磁子攪拌至少 4 小時或直到溶解。本溶液以塑膠瓶儲存並冷藏可保存二個月。
- (七) 儲備酒石酸銻鉀溶液：在一升深色容器中置 3.0 g 酒石酸銻鉀三水合物 ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 及 995 mL 試劑水，以磁子攪拌直到溶解。本溶液以深色瓶儲存並冷藏可保存二個月。
- (八) 工作鉬酸鹽呈色劑：一升容器中置入 715 mL 試劑水後，置入 213 mL 儲備鉬酸鉍溶液 (見五之(六)小節) 及 72 mL 儲備酒石酸銻鉀溶液 (見五之(七)小節)，再加入 22.8 g NaOH 攪拌直到溶解並以氫除氣，每星期製備。
- (九) 維生素丙溶液：一升容器中置入 70.0 g 維生素丙及 975 mL 試劑水，以磁子攪拌直到溶解並以氫除氣。最後加入 1.0 g 十二烷基硫酸鈉，攪拌混合均勻之，使用當天配製以保新鮮。
- (十) 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。
- (十一) 磷標準溶液：使用上述 (五之(十)小節) 之磷標準儲備溶液，以試劑水配製到所需求之工作範圍濃度。使用前配製。若樣品是保存於硫酸中，請確認儲備溶液與稀釋標準溶液要有相同之硫酸濃度。

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) 建立如同圖一之 FIA 設備組裝架構或同等裝備。

首先樣品（或標準品）注入多管式 FIA 載流液內，依設計目的混合、緩衝、加熱、照光、除氣後，裝載入定體積之樣品環反應、呈色，最後流經流穿式樣品槽而於 880 nm 波長檢測定量。

(二) 依據本法及儀器製造廠商之指引所建立之標準操作程序（SOP）指示操作。

八、結果處理

(一) 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。

(二) 本方法所測得結果為水中總磷含量，不宜以磷酸鹽表示。

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。

(七) 在適當之週期以三聚磷酸鹽與三甲基磷酸酯驗證消化效率。在本方法之濃度範圍內，這些化合物之回收率須 > 95 %。

十、精密度與準確度

(一) MDL：上述 FIA 系統中如使用 390 μ L 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"（參看十一、(二)）重覆分析 0.10 mg P/L 標準品 21 次，得到其平均值為 0.10 mg P/L，標準偏差為 3 μ g P/L，MDL 為 7 μ g P/L。

(二) 精密度：注入 10 次 10.0 mg P/L 三甲基磷酸酯標準品，得到其平均回收率為 98 %，以及相對標準偏差 RSD 為 0.8 %。

- (三) 總磷回收率：二種有機磷與二種無機複合磷化合物在三種濃度作三重覆分析，結果見表一。
- (四) 線上消化與手動消化之比較：廢水處理廠進水口與出水口各樣品其總磷濃度為 2.0 mg P/L，先以手動消化後再用方法 NIEA W443 檢測與本線上消化法作二重覆分析，結果見表二。圖二顯示總磷線上消化與手動消化法之相關性。

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 I., pp.4 - 152 ~ 4 - 153, 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。

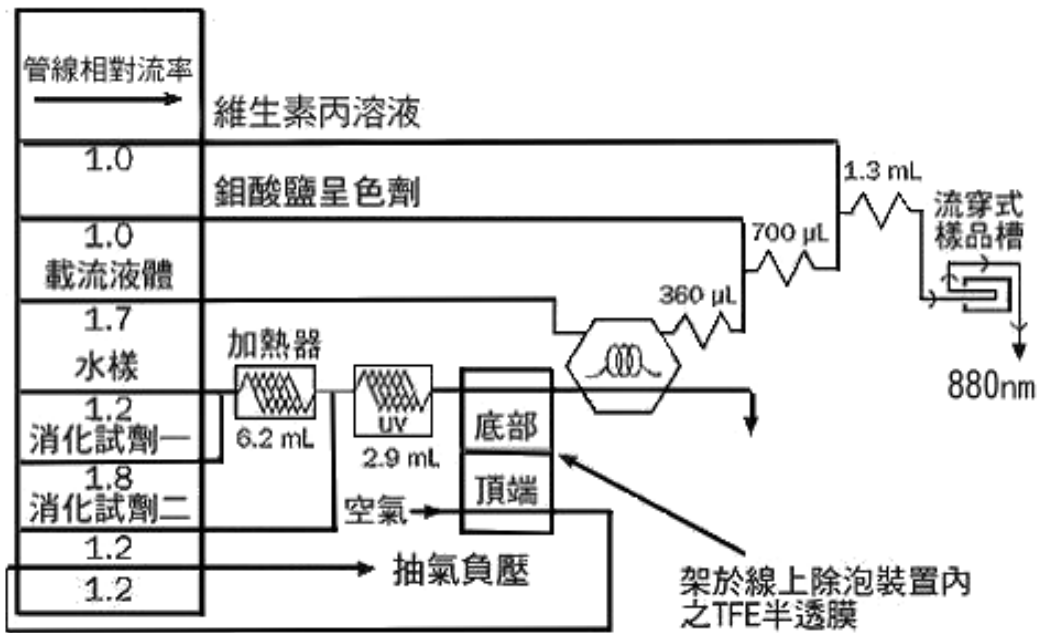
註 2：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一 總磷回收率

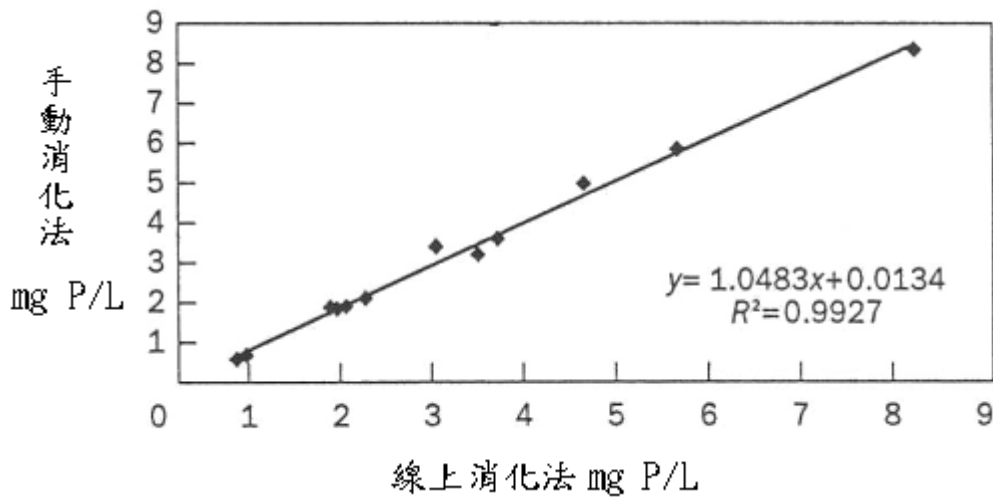
| 化合物名稱 | 已知濃度 mg P/L | 回收平均濃度 mg P/L | 回收率 % | 相對標準偏差 RSD % |
|--------|----------------|------------------|----------|-----------------|
| 焦磷酸鈉 | 10 | 8.99 | 90.3 | 0.5 |
| | 2 | 1.81 | 90.2 | 0.6 |
| | 0.2 | 0.19 | 93.4 | 1.0 |
| 苯基磷酸酯 | 10 | 10.10 | 101.5 | 0.2 |
| | 2 | 2.12 | 105.0 | 0.3 |
| | 0.2 | 0.20 | 101.3 | 1.1 |
| 三甲基磷酸酯 | 10 | 8.99 | 90.3 | 0.2 |
| | 2 | 1.86 | 92.7 | 0.3 |
| | 0.2 | 0.18 | 95.3 | 1.1 |
| 三聚磷酸鈉 | 10 | 10.61 | 106.7 | 1.0 |
| | 2 | 2.14 | 106.6 | 0.2 |
| | 0.2 | 0.22 | 108.9 | 0.9 |

表二 手動消化與線上消化總磷分析之比較

| 樣品 | 手動消化法 | 線上消化法 | 相對差異 |
|------------|--------|--------|-------|
| | mg P/L | mg P/L | % |
| 進水口水樣 (I2) | 5.93 | 5.52 | -6.9 |
| 進水口水樣 (I3) | 5.03 | 4.50 | -10.5 |
| 進水口水樣 (I5) | 2.14 | 2.11 | -1.4 |
| 進水口水樣 (I6) | 1.88 | 1.71 | -9.0 |
| 出水口水樣 (E1) | 3.42 | 2.87 | -16.1 |
| 出水口水樣 (E2) | 3.62 | 3.55 | -1.9 |
| 出水口水樣 (E3) | 3.26 | 3.34 | +2.4 |
| 出水口水樣 (E4) | 8.36 | 8.16 | -2.4 |
| 出水口水樣 (E5) | 0.65 | 0.71 | +9.2 |
| 出水口水樣 (E6) | 0.74 | 0.81 | +9.5 |
| 苯基磷酸酯 | 1.95 | 1.91 | -2.1 |
| 三甲基磷酸酯 | 1.87 | 1.80 | -3.7 |
| 焦磷酸鈉 | 1.90 | 1.73 | -8.9 |
| 三聚磷酸鈉 | 1.84 | 1.73 | -6.0 |



圖一 水中總磷之 FIA 線上消化與分析系統組裝架構



圖二 總磷手動消化法與線上消化法之相關性