

# 水中總磷檢測方法—線上消化／氣泡分隔式流動分析法

中華民國110年9月30日環署授檢字第1101005189號

自公告日生效

NIEA W467.50B

## 一、方法概要

水樣中之總磷在線上經過氧焦硫酸鉀(Potassium peroxodisulfate)、硫酸及紫外線之消化轉換成正磷酸鹽；正磷酸鹽與鉬酸鉍(Ammonium molybdate)和酒石酸錒鉀 (Antimony potassium tartrate)在 pH 值 0.6 至 pH 值 0.9 之間條件下反應成磷酸-錒-鉬酸鹽錯合物，經維生素C 溶液(Ascorbic acid solution)還原產生藍色高吸光度物質，於 880 nm 測其吸光度，可求得水樣中總磷濃度。

## 二、適用範圍

本方法適合於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢（污）水中總磷之檢測。

## 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) 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 µg P/L 正磷酸鹽之正干擾效應。
- (三) 由於 Fe (III) 會與錯合物競爭維生素C 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。
- (四) 六價鉻、亞硝酸鹽及硫化物亦會產生干擾。
- (五) 在檢測低濃度總磷時，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，應使用不含磷化合物之商品。
- (六) 水樣中之化學需氧量濃度若大於 10 倍檢量線最高點濃度，將影響紫外線消化效率。若有此狀況須稀釋樣品。

## 四、設備與材料

- (一) 線上消化／氣泡分隔式流動分析系統（Segmented flow analysis, SFA, 如圖一、圖二）之設備包含下列各樣裝置：

1. 自動進樣器。
  2. 試劑容器。
  3. 多管式蠕動泵。
  4. 透析裝置（如有需要）：具纖維素濾膜 (Cellulose membrane)，以稀釋樣品並消除干擾物質。
  5. 紫外線消化裝置。
  6. 恆溫加熱裝置（如有需要）：建議溫度設置分別為 37 °C 至 40 °C 或 95 °C ± 1 °C。
  7. 光度偵測器：具流穿式樣品槽(Flow cell)，波長範圍 880 nm ± 10 nm。
  8. 數據擷取系統。
- (二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (三) pH 計：附有溫度補償裝置。

## 五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則至少為分析試藥級。使用之溶液，可依試藥配製比例製備所需使用體積。

- (一) 試劑水：電阻率  $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。
- (二) 硫酸溶液，2.45 M：於 1 L 定量瓶中加入約 800 mL 試劑水，小心加入 136 mL 濃硫酸均勻混合，冷卻後以試劑水定容至標線。
- (三) 硫酸載流液：添加 1 g 十二烷基硫酸鈉( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ )於 1 L 2.45 M 硫酸溶液，混合均勻之。
- (四) 界面活性劑：溶解 1 g 十二烷基硫酸鈉於約 800 mL 試劑水中，以試劑水定容至 1 L。此溶液儲存於室溫可保存 6 個月。
- (五) 消化試劑：溶解 5 g 過氧焦硫酸鉀( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )於約 900 mL 試劑水，以 2.45 M 硫酸溶液調整 pH 值到 1.1 至 1.2，冷卻後以試劑水定容至 1 L。此溶液在室溫下可保存 2 週。
- (六) 氫氧化鈉溶液，105 g/L：溶解 105 g 氫氧化鈉於約 800 mL 試劑水中，冷卻後定容至 1 L。
- (七) 鉬酸銨溶液：溶解 40 g 鉬酸銨( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )於約 800 mL 試劑水中，定容至 1 L。此溶液儲存於室溫可保存 3 個月。
- (八) 酒石酸銻鉀溶液：溶解 2.5 g 酒石酸銻鉀( $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )於約 800 mL 試劑水中，定容至 1 L。此溶液於室溫可保存 3 個月。

- (九) 鉬酸鹽呈色劑 1：於 1 L 定量瓶中瓶加入 440 mL 2.45 M 硫酸溶液、150 mL 鉬酸鉍溶液及 90 mL 酒石酸銻鉀溶液，以試劑水定容至標線。
- (十) 鉬酸鹽呈色劑 2：於 1 L 定量瓶中瓶加入 220 mL 2.45 M 硫酸溶液、150 mL 鉬酸鉍溶液及 90 mL 酒石酸銻鉀溶液，以試劑水定容至標線。
- (十一) 維生素 C 溶液：溶解 1.1 g 維生素 C 於約 80 mL 試劑水中，加入 0.1 g 十二烷基硫酸鈉，以試劑水定容至 100 mL，使用當天配製。
- (十二) 磷儲備溶液，50.0 mg P/L：溶解 0.22 g 已在 105 °C 乾燥 1 小時之無水磷酸二氫鉀( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )於約 800 mL 試劑水中，以試劑水定容至 1 L。儲存於密閉玻璃瓶中冷藏，可保存 2 個月。
- (十三) 磷標準溶液：使用磷儲備溶液，以試劑水配製到所需求之工作範圍濃度，使用前配製。
- (十四) 焦磷酸鉀儲備溶液，100 mg P/L：溶解 0.533 g 焦磷酸鉀( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )於約 800 mL 試劑水中，以試劑水定容至 1 L。此溶液儲存於密閉玻璃瓶中冷藏，可保存 6 個月。
- (十五) 焦磷酸鉀溶液，0.5 mg P/L：以試劑水稀釋 0.5 mL 焦磷酸鉀儲備溶液並加入 0.1 mL 2.45 M 硫酸溶液，以試劑水定容至 100 mL。此溶液冷藏可保存 1 個月。
- (十六) 焦磷酸鉀溶液，5.0 mg P/L：以試劑水稀釋 5 mL 焦磷酸鉀儲備溶液並加入 0.1 mL 2.45 M 硫酸溶液，以試劑水定容至 100 mL。此溶液冷藏可保存 1 個月。
- (十七) 有機磷儲備溶液，100 mg P/L：溶解 0.856 g  $\pm$  0.004 g 5-磷酸-吡哆醛水合物 (Pyridoxal-5-phosphate monohydrate,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{P}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 於約 800 mL 試劑水中，以試劑水定容至 1 L。此溶液冷藏可保存 6 個月。
- (十八) 有機磷溶液，0.5 mg P/L：以試劑水稀釋 0.5 mL 有機磷儲備溶液並加入 0.1 mL 2.45 M 硫酸溶液，定容至 100 mL。此溶液冷藏可保存 1 個月。
- (十九) 有機磷溶液，5.0 mg P/L：以試劑水稀釋 5 mL 有機磷儲備溶液並加入 0.1 mL 2.45 M 硫酸溶液，定容至 100 mL。此溶液冷藏可保存 1 個月。
- (二十) 亞硫酸氫鈉溶液：溶解 5.2 g 亞硫酸氫鈉於 1 N 硫酸溶液中，再以 1 N 硫酸溶液定量至 100 mL。

## 六、採樣與保存

以經 1 + 1 熱鹽酸清洗過之玻璃瓶採集水樣，需添加硫酸至 pH 值小於 2，於 4 °C ± 2 °C 冷藏，保存期限為 28 天。

## 七、步驟

- (一) 建立如同圖一或圖二之氣泡分隔式流動分析系統，依據本方法及儀器製造廠商之指引所建立之標準操作程序，進行分析儀器之測試及操作。
- (二) 檢量線製備
  1. 配製至少 5 種不同濃度之正磷酸鹽檢量線標準溶液，檢量線濃度範圍如 0.10 mg P/L 至 1.00 mg P/L 或 1.00 mg P/L 至 10.0 mg P/L。將各標準溶液引入一定體積於流動分析系統中，進行混合、消化、呈色，最後流經樣品槽而於 880 nm 波長測定吸光度。
  2. 以標準溶液濃度 (mg P/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度與總磷濃度 (mg P/L) 之檢量線，以供計算樣品中總磷濃度。檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
  3. 檢量線確認：完成檢量線製作後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度來作確認，檢量線確認相對誤差值應在 ± 15 % 以內。
- (三) 線上消化效率確認：分別使用 0.5 mg P/L 或 5 mg P/L 之焦磷酸鉀溶液及有機磷溶液進行線上消化效率確認，總磷回收率須大於或等於 85 %。
- (四) 樣品分析：使樣品經過消化、呈色等檢測步驟，並由檢量線求得樣品濃度。

## 八、結果處理

由樣品溶液測得之吸光度，代入檢量線可求得溶液中總磷的濃度 (mg P/L)，再依下式計算樣品中總磷的濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中總磷濃度 (mg P/L)。

A'：由檢量線求得樣品溶液中總磷濃度 (mg P/L)。

F：稀釋倍數。

## 九、品質管制

- (一) 檢量線查核：每批次及每 10 個樣品分析結束時，執行 1 次檢量線查核，以檢量線中點濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在  $\pm 15\%$  以內。
- (二) 空白樣品分析：每批次樣品或每 10 個樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (三) 重複樣品分析：每批次樣品或每 10 個樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在  $20\%$  以內。
- (四) 查核樣品分析：每批次樣品或每 10 個樣品至少執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在  $80\%$  至  $120\%$  範圍內。
- (五) 添加樣品分析：每批次樣品或每 10 個樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在  $80\%$  至  $120\%$  範圍內。

#### 十、精密度與準確度

單一實驗室以氣泡分隔式流動分析系統分析試劑水添加之精密度與準確度結果如表一，真實樣品之分析結果如表二。

#### 十一、參考資料

- (一) International Standard ISO 15681-2. "Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) — Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA)", 2018-10.
- (二) 行政院環境保護署，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NIEA W442.51C，中華民國 94 年。

表一 氣泡分隔式流動分析系統對試劑水添加總磷之精密度與準確度

配製值 (mg P/L)	相對標準偏差 RSD (%)	平均回收率 (%)
0.1	1.44	102 ± 1.5
0.4	1.13	105 ± 1.2

\*樣品重複分析次數：7次。

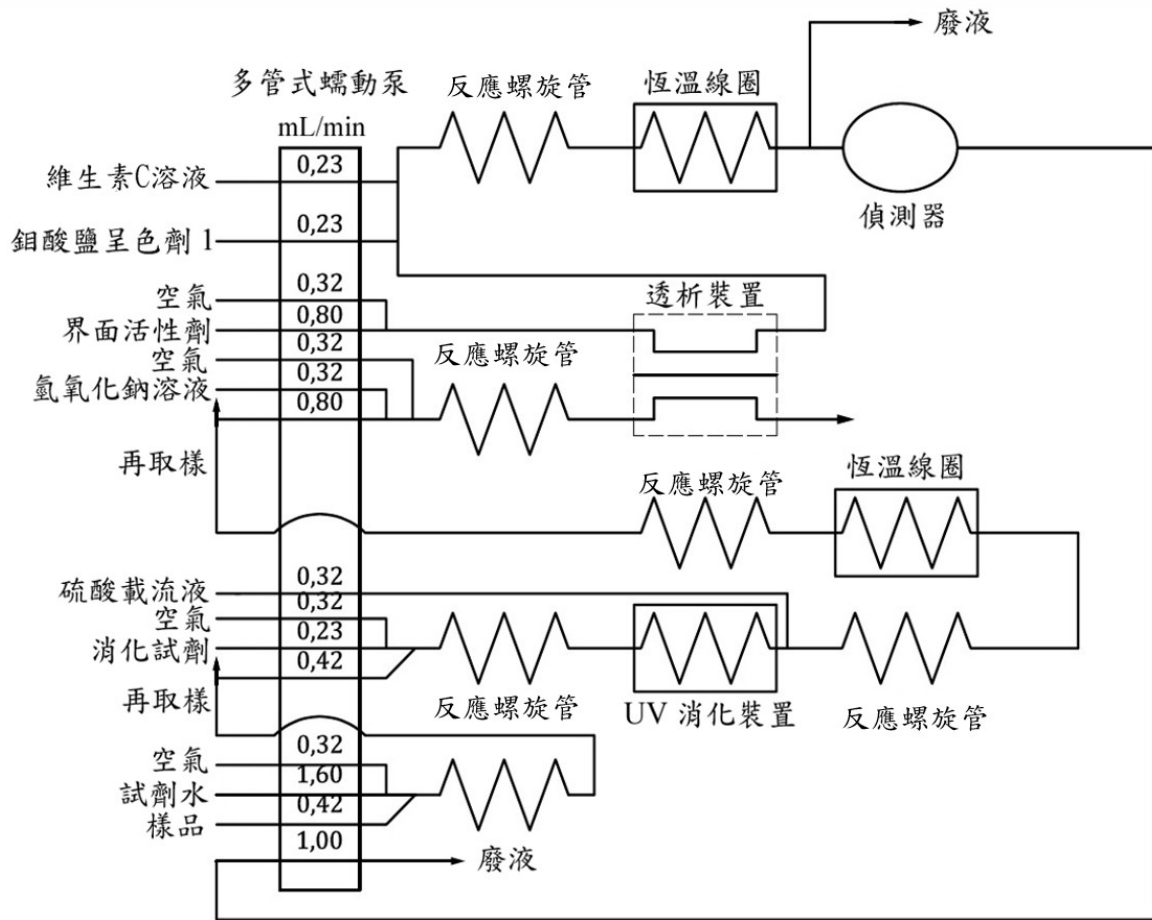
資料來源：行政院環保署環境檢驗所。

表二 總磷真實樣品檢測結果

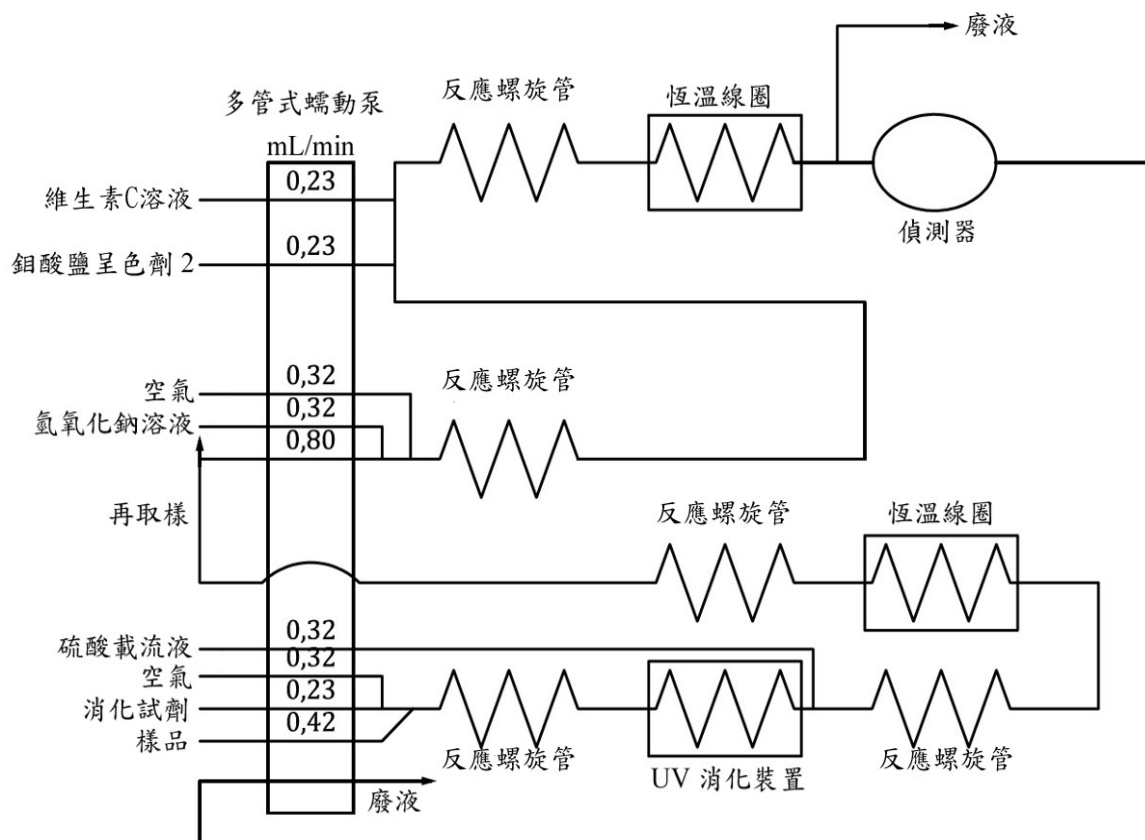
樣品基質	平均檢測值 (mg P/L)	樣品檢測 RSD (%)	添加量 (mg P/L)	添加樣品分析 平均回收率 (%)	樣品添加 RSD (%)
工廠廢水	0.230	1.09	0.250	102.6	1.05
河川水	0.170	1.89	0.250	101.0	1.91
地下水	0.055	4.87	0.100	99.0	4.76

\*樣品重複分析次數：7次。

資料來源：行政院環保署環境檢驗所。



圖一 線上消化／氣泡分隔式流動分析系統組裝架構示意圖  
 (適用濃度範圍 1.0 mg P/L 至 10 mg P/L)



圖二 線上消化／氣泡分隔式流動分析系統組裝架構示意圖  
 (適用濃度範圍 0.1 mg P/L 至 1.0 mg P/L)