

水中磷檢測方法—分立式分析系統比色法

中華民國 107 年 2 月 13 日環署授檢字第 1070000938 號公告
自中華民國 107 年 6 月 15 日生效
NIEA W463.50B

一、方法概要

分立式磷分析系統(Discrete phosphate analysis system)為自動化的取樣、加藥及比色分析系統。在一系列各自獨立的反應槽(Reaction cell)，分注預設體積且經前處理之樣品及試劑，經均勻混合後，再以比色法量測，即可求得樣品中總磷或正磷酸鹽的濃度。總磷包括正磷酸鹽(Orthophosphate)、聚(焦)磷酸鹽(Condensed phosphate)及有機磷(Organically bound phosphate)。水樣以硫酸、過硫酸鹽消化處理，使其中總磷轉變為正磷酸鹽形式存在後，再加入鉬酸鉍(Ascorbic acid)、酒石酸銻鉀(Potassium antimony tartrate)，使其與正磷酸鹽作用生成磷鉬酸(Phosphomolybdic acid)，經維生素丙(Ascorbic acid)還原為藍色複合物鉬藍(Molybdenum blue)，以分光光度計於波長 880 nm (註 1) 處測其吸光度定量之。水樣如未經消化處理，所測得僅為正磷酸鹽之含量。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水及廢(污)水中總磷或正磷酸鹽之檢測。

三、干擾

- (一) 高濃度之銅離子、鐵離子或砷酸鹽濃度大於 0.1 mg As/L 時會產生干擾，可以亞硫酸氫鈉排除干擾。
- (二) 六價鉻、亞硝酸鹽、硫化物、矽酸鹽亦可能產生干擾。
- (三) 如樣品具有潛在顏色干擾，可執行樣品空白分析，將樣品背景予以扣除。樣品空白(Sample blank)係指樣品未添加呈色試劑前，先測定吸光度。最終溶液測得的吸光度應扣除樣品空白吸收光值，檢量線亦須以相同方式進行檢測。

四、設備與材料

- (一) 分立式分析系統通常包含下列裝置：
 1. 樣品注入器，可自動或手動操作。

2. 樣品容器。
 3. 試劑容器，可設定冷藏或常溫。
 4. 可溫控之恆溫箱，能保持固定的溫度，例如：37°C。
 5. 紫外光／可見光偵測器或可在波長 880 nm（註 1）偵測的偵測器。
 6. 控制及數據處理單元。
- (二) 玻璃器皿：所有玻璃器皿先以 1 + 1 熱鹽酸溶液清洗，再以蒸餾水淋洗。
- (三) 天平：可精稱至 0.1 mg。
- (四) 加熱裝置或高壓滅菌釜。
- (五) pH 試紙：窄範圍(Narrow-range) pH 試紙（pH 變色間隔為 0.5 以內），亦可使用 pH 計。

五、試劑

檢測時使用之試劑除非另有說明，否則必須為試藥級。若使用其他等級試劑，在使用前須確認該試劑具足夠高之純度，才不致對檢測結果造成影響。

- (一) 試劑水：不含待測物之純水。
- (二) 酚酞指示劑：溶解 0.5 g 酚酞(Phenolphthalein)於 50 mL 95% 乙醇或異丙醇(Isopropylalcohol)，再加入 50 mL 試劑水。
- (三) 硫酸溶液，2.5 M：緩慢將 70 mL 濃硫酸加入 300 mL 試劑水中，冷卻後稀釋至 500 mL。
- (四) 硫酸溶液，0.5 M：緩慢將 14 mL 濃硫酸加入 300 mL 試劑水中，冷卻後稀釋至 500 mL。
- (五) 氫氧化鈉溶液，1 M：溶解 4.0 g 氫氧化鈉於試劑水，稀釋至 100 mL。
- (六) 酒石酸銻鉀溶液：在 50 mL 量瓶內，溶解 0.16 g 酒石酸銻鉀($C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$)於 50 mL 試劑水，稀釋至刻度。貯存於附有玻璃栓蓋棕色瓶中，並保持 2°C 至 8°C 冷藏。

- (七) 鉬酸鉍溶液：溶解 4 g 鉬酸鉍 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 於試劑水中，再定量至 100 mL。貯存於塑膠瓶並保持 2°C 至 8°C 冷藏。
- (八) 維生素丙溶液，0.1 M：可使用市售呈色試劑（註 2），或溶解 1.76 g 維生素丙於試劑水中，再定量至 100 mL。使用當天配製（註 2，註 3）。
- (九) 鉬酸酒石酸溶液：在塑膠瓶中，取 75 mL 鉬酸鉍溶液加入 2.5 M 硫酸溶液 250 mL，再加入 25 mL 酒石酸鉍鉀溶液，混合均勻（註 2，註 3）。
- (十) 磷標準儲備溶液，500 mg P/L：在 100 mL 量瓶內，溶解 0.2197 g 無水磷酸二氫鉀（105°C，乾燥 1 小時）於試劑水，稀釋至刻度；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，若該標準液濃度以三價磷酸根表示，則以八、（二）換算為以磷方式表示。
- (十一) 磷標準溶液，0.5 mg P/L：在 500 mL 量瓶內，以試劑水稀釋 0.5 mL 磷標準儲備溶液至刻度。
- (十二) 磷標準溶液（II），0.05 mg P/L：在 50 mL 量瓶內，以試劑水稀釋 5 mL 磷標準溶液（I）至刻度。

六、採樣與保存

- (一) 檢測總磷樣品：以洗淨之玻璃瓶或塑膠瓶採集水樣，需添加硫酸至 pH 值小於 2，於 4°C ± 2°C 暗處冷藏，保存期限為 28 天。
- (二) 檢測正磷酸鹽樣品：以洗淨之玻璃瓶採集水樣，於 4°C ± 2°C 暗處冷藏，須於 48 小時內進行檢測。

七、步驟

- (一) 檢測總磷樣品前處理步驟：消化步驟參照「水中磷檢測方法—分光光度計／維生素丙法（NIEA W427）」七、步驟（一）1. 至 4。如樣品經消化，則於檢量線製備時須調整標準溶液之基質至與樣品相當。
- (二) 檢測正磷酸鹽樣品前處理：
 - 1. 如果水樣中含有懸浮固體，以孔徑 0.45 μm 之濾膜過濾之。
 - 2. 樣品於分析前加入酚酞指示劑測試 pH 值，如水樣呈紅色，則

可滴入 2.5 M 硫酸溶液至顏色剛好消失。

(三) 使用分立式分析比色法量測水樣中正磷酸鹽濃度：依下列建議設定加藥量、分析程序、反應時間及波長等操作參數，參數可依實際需要適當調整：

1. 反應溫度在 30°C 至 40°C 間。
2. 取 6 份體積之七、(一) 或 (二) 所述前處理後之樣品，加入 (0.7 ± 0.1) 份體積之鉬酸酒石酸溶液與 (0.3 ± 0.05) 份體積之維生素丙溶液，混合均勻後，靜置 540 秒 (註 4)。
3. 呈色反應後之樣品溶液於波長 880 nm (註 1) 處量測吸光度。

(四) 檢量線製備

1. 以磷標準溶液 (I) 或 (II) 配製至少 5 個濃度之磷標準溶液，濃度範圍如 0.01 mg P/L 至 0.5 mg P/L，或其他適當範圍，依七、(三) 之步驟測定其吸光度。以標準溶液濃度 (mg/L) 為 X 軸，吸光度為 Y 軸，繪製一吸光度與磷濃度 (mg P/L) 之檢量線，以供計算樣品中磷之濃度。
2. 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 $\pm 15\%$ 以內。

(五) 依樣品分析序列放置檢量線儲備液 (或檢量線各點標準溶液)、呈色試劑及經前處理後之樣品等，依設定參數自動執行取樣、加藥及呈色反應，最後於波長 880 nm (註 1) 處量測其吸光度，求得磷之濃度。

八、結果處理

(一) 經分立式分析系統測得之磷 (正磷酸鹽或總磷) 之濃度 (mg P/L)，再依下式計算樣品中磷之濃度

$$A = A' \times F$$

A：樣品中磷之濃度 (mg P/L)。

A'：由檢量線求得樣品中磷之濃度 (mg P/L)。

F：上機時之稀釋倍數。

- (二) 若樣品中磷的濃度需以三價磷酸根($\text{mg PO}_4^{3-}/\text{L}$)之方式表示時，則以樣品中磷之濃度 $A(\text{mg P/L})$ 乘以 3.07 而求得：

$$\text{mg PO}_4^{3-}/\text{L} = A(\text{mg P/L}) \times 3.07$$

九、品質管制

- (一) 檢量線：檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束時，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。
- (三) 空白樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次空白樣品分析，空白分析值應小於方法偵測極限之 2 倍。
- (四) 重複樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 20% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每 10 個或每批次之樣品至少執行 1 個查核樣品分析，其回收率應在 80% 至 120% 範圍內。
- (六) 添加樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行 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

- (一) 單一實驗室以試劑水為樣品所測得本方法之方法偵測極限為 0.003 mg P/L 。
- (二) 單一實驗室以分立式分析系統分析正磷酸鹽與總磷，進行試劑水添加標準品及市售品管樣品之精密度與準確度分析結果如表一及表二。
- (三) 單一實驗室執行真實水樣之正磷酸鹽與總磷檢測，包括放流水、河川水、海水、地下水及飲用水等，每個樣品執行 3 次分析。操作條件及檢測結果（註 5）分別如表三至表五所示。

十一、參考資料

- (一) International Standard ISO 15923-1. Water quality — Determination of selected parameters by discrete analysis systems — Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and

silicate with photometric detection, 2013-12-15.

(二) U.S. EPA. Determination of Phosphorus by Semi-Automated Colorimetry. Method 365.1 Revision 2.0, 1993.

(三) 行政院環保署，水中磷檢測方法—分光光度計／維生素丙法 NIEA W427.53A，中華民國 99 年。

註 1：檢測波長亦可使用 660 nm 進行（惟其靈敏度較低），或依個別儀器之操作手冊、該儀器廠商建議為之。

註 2：如購置儀器廠商提供之呈色試劑，其使用相同原理並經檢驗室驗證可符合方法品質規範後，亦可使用。

註 3：可於呈色試劑中適當加入儀器用界面活性劑，如十二烷基硫酸鈉（Sodium dodecyl sulfate, SDS，磷含量須在 0.0001% 以下），以避免樣品與試劑混合時在反應槽中產生氣泡附著於容器壁上。

註 4：呈色反應時間可依個別儀器之操作手冊或該儀器廠商建議為之。

註 5：此為單一實驗室分立分析系統之操作條件，可依七、（三）及儀器相關規範作適當調整。

註 6：廢液分類處理原則—本檢驗廢液依無機廢液處理。

表一 單一實驗室使用分立式分析系統分析正磷酸鹽之精密度與準確度

基質	配製值		配製呈色試劑		市售呈色試劑		執行次數
	(mg P/L)	(mg PO ₄ ³⁻ /L)	準確度 (%)	精密度 RSD(%)	準確度 (%)	精密度 RSD(%)	
試劑水	0.020	0.061	102.3±3.2	1.5	104.8±4.3	2.1	7
試劑水	0.010	0.031	103.1±3.0	1.4	103.5±5.8	2.8	7
放流水*	1.49	4.57	99.3±3.6	1.8	99.3±6.8	3.4	7

*：以市售品管樣品 ERA-F015-1240 進行檢測。

表二 單一實驗室使用分立式分析系統分析總磷之精密度與準確度

基質	配製值 (mg P/L)	配製呈色試劑		市售呈色試劑		執行 次數
		準確度(%)	精密度 RSD(%)	準確度(%)	精密度 RSD(%)	
試劑水	0.020	102.3±3.2	1.5	104.8±4.3	2.1	7
試劑水	0.010	101.5±13.6	6.7	103.5±5.8	2.8	7
放流水*	1.49	99.1±7.6	3.8	96.0±7.4	3.9	8
污水#	6.86	109.1±9.6	4.4	103.0±12.0	5.8	9

*：以市售品管樣品 ERA-F015-1240 進行檢測。

#：以市售品管樣品 ERA-P220-525 進行檢測。

表三 某單一實驗室以分立式分析系統建立之儀器操作條件

參數設定條件	樣品	鉬酸酒石酸溶液	維生素丙溶液
取用體積(μL)	300	35	15
靜置時間(sec)	—	36	540

表四 真實樣品之正磷酸鹽檢測

基質	樣品名稱	樣品檢測平均值		樣品檢測 RSD(%)	添加量 (mg P/L)	樣品添加 平均回收 率(%)	樣品添加 RSD(%)
		(mg P/L)	(mg PO ₄ ³⁻ /L)				
放流水	放流水 A	0.337	1.03	0.2	0.200	89.5	0.3
	放流水 B	0.229	0.703	0.7	0.200	91.6	0.4
	放流水 C	0.378	1.16	0.5	0.200	89.3	0.7
河川水	河川水 A	0.016	0.049	0.6	0.020	102.6	3.4
	河川水 B	0.145	0.445	0.6	0.200	96.0	0.5
	河川水 C	0.601	1.85	0.1	0.500	96.8	0.3
海水	新屋海邊	0.031	0.095	2.6	0.020	99.9	2.5
	永安漁港 A 點	0.035	0.107	1.1	0.020	94.3	2.2
	永安漁港 B 點	0.016	0.049	0.7	0.020	104.5	2.8
地下水	地下水	0.015	0.046	7.5	0.020	101.4	4.5
飲用水	自來水	0.009	0.028	5.2	0.020	108.8	0.9
	飲水機飲水	N.D.*	N.D.*	—#	0.020	101.3	3.2
	家用飲水	0.003	0.009	—#	0.020	98.4	1.8

*：本方法偵測極限值為 0.003 mg P/L。

#：因樣品濃度低於可定量極限 0.009 mg P/L，不計算其相對差異百分比。

表五 真實樣品之總磷檢測

基質	樣品名稱	樣品檢測平均值(mg P/L)	樣品檢測 RSD(%)	添加量 (mg P/L)	樣品添加平均回收率(%)	樣品添加 RSD(%)
放流水	放流水 A	0.598	2.1	0.200	103.7	1.2
	放流水 B	0.445	2.8	0.200	99.1	2.5
	放流水 C	0.842	1.6	0.500	96.2	1.8
河川水	河川水 A	0.060	1.6	0.020	111.0	0.7
	河川水 B	0.217	0.1	0.500	102.5	1.2
	河川水 C	0.701	0.7	0.500	98.4	1.0
海水	新屋海邊	0.037	3.1	0.100	100.3	3.2
	永安漁港 A 點	0.072	7.2	0.200	88.5	1.1
	永安漁港 B 點	0.037	5.2	0.200	93.1	1.8
地下水	地下水	0.105	1.7	0.200	92.4	2.3
飲用水	自來水	0.012	9.9	0.020	109.1	2.4
	飲水機飲水	0.009	11.1	0.020	96.0	4.0
	家用飲水	0.027	8.1	0.020	113.4	2.2