

# 水質色度自動化分析技術之探討

The study of water automatic color analysis technique

張鎮南\* 陳瑞亮\*

## 摘 要

水中色度的量測是非常複雜的，尤其是飲用水中的低濃度範圍，以往顏色的測定都是利用肉眼比色，但由於人的視覺誤差、主觀因素及周邊環境的影響使得數值的正確性大打折扣。目前標準的水質色度檢測方法是以鉑鈷為標準試劑，利用肉眼比較得到結果。

本研究建立以ADMI自動化分析及計算方法應用於飲用水中低濃度色度的偵測，利用微電腦和分光光度計連線控制方式將樣品由400nm—700nm掃描間隔10nm波長將其穿透值記錄於磁碟並計算，本研究並且將長光徑(5cm cell)和短光徑(1cm cell)做一比較找出其相關性及相異處，並利用標準方法中的鉑鈷方法驗正ADMI在低濃度的適用性及可靠性。

本研究初步對於ADMI的三個計算公式(ADMI 1,2,3)進行適用性探討，發覺當使用5cm光徑時ADMI的三個公式尚可適用，但在1cm光徑時則僅有ADMI3式可適用，探究其原因可能是當初發展ADMI計算方法時並未考慮1cm光徑的模式，導致1cm在上述方法中的不適用，但不論是長光徑或是短光徑在ADMI3式中所得的值皆與鉑鈷值有一良好的線性關係。

## 一、前言

自然水體中的色度一直都是非常單純的黃棕色系，且多來自枯枝落葉腐根、浮游生物、水生動物遺體、黏土等膠質或溶解質，但是近年來由於集水區受各類污染使水中的色度呈多樣性，如果仍然沿用美國公共衛生學會APHA所提出鉑鈷方法<sup>(1)</sup>來檢測水質色度將會發生一連串的問題，因為鉑鈷只適用於黃棕色系的水樣，並不適合其他色系，且各色系因其光譜不同使同一色度值在人類視覺構造上因素會呈現不同的濃度。本研究嚐試建立一客觀的方法能夠解決並延用原鉑鈷單位之方法，在許多偵測色度的方法中本研究選擇了美國色素製造學會所發展的ADMI方法<sup>(1,2,5)</sup>。

---

\*東海大學環境科學系

ADMI原理係根據Young-Helmholz的三色說和以Grassmann所提出的定律為基礎，任何顏色皆可由紅、黃、藍三色所組成，依三原說之光譜和光譜刺激值之間的關係以三原色的混合比例表示色的感覺程度，其有色樣品三色刺激值x、y、z表示如下：

$$X = \sum_{380}^{780} \bar{x}_\lambda E_\lambda P_\lambda \Delta \lambda \text{ ----- 飽和度 (1.1)}$$

$$Y = \sum_{380}^{780} \bar{y}_\lambda E_\lambda P_\lambda \Delta \lambda \text{ ----- 流明度 (1.2)}$$

$$Z = \sum_{380}^{780} \bar{z}_\lambda E_\lambda P_\lambda \Delta \lambda \text{ ----- 清晰度 (1.3)}$$

其中  $\bar{x}_\lambda$ 、 $\bar{y}_\lambda$ 、 $\bar{z}_\lambda$  為光譜刺激值

$E_\lambda$  = 標準光源在各波長之能量。

$P_\lambda$  = 試料相對於標準白色體的分光反射率。

在求得x、y、z之後經由查表得 $v_x$ 、 $v_y$ 、 $v_z$ 再求DE值如下式：

$$DE = \{ (0.23 \Delta v_y)^2 + [ \Delta (v_x - v_y) ]^2 + [ 0.4 \Delta (v_y - v_x) ]^2 \}^{1/2} \text{ (1.4)}$$

$$\Delta v_y = v_{ys} - v_{yc}$$

$$\Delta (v_x - v_y) = (v_{xs} - v_{ys}) - (v_{xc} - v_{yc})$$

$$\Delta (v_y - v_z) = (v_{ys} - v_{zs}) - (v_{yc} - v_{zc})$$

s = 水樣

c = 空白 (BLANK)

再由DE求出ADMI值

所以ADMI在理論上應可適用各種不同色系之濃度檢測

## 二、實驗設備及材料

1. IBM PC-386

2. 島津1201UV分光光度計

3. 1cm、5cm PATH CELL

4. 藥品 Yellow - Pt-Co\*

Red - Methyl red ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ )

TYPE: 6078.0025

Orange - Methyl orange ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ )

TYPE: 1322.0025

以下係針對不同色系水樣，分別探討其色度測定特性及修正前後之ADMI1計算公式之比較。

$$ADMI1=328.283*DE-8.938 \quad R^2=0.99 \quad \text{-----}(4.3)$$

(5cm CELL 25-250 Pt-Co unit)

$$ADMI1=1321.55*DE+1 \quad R^2=0.99 \quad \text{-----}(4.4)$$

(1cm CELL 10-100 Pt-Co unit)

$$ADMI1=264.31*DE+1 \quad R^2=0.99 \quad \text{-----}(4.5)$$

(5cm CELL 10-100 Pt-Co unit)

### 1. 紅色

表四為1cm光徑相對於鉑鈷色度單位值和DE中間值，表五為5cm光徑，由此兩個表可以發現如同APHA相對於ADMI中的情形一樣，ADMI3值和鉑鈷單位值間都有良好的線性關係，利用式4.4和式4.5別求出1cm光徑和5cm光徑的新值再與鉑鈷單位值比較，每一項的值都和鉑鈷值更加相近，圖三為各光徑新舊值之比較。

表四、1cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI	ADMI3	ADMI1
10	0.00926	-5	13	13
20	0.02	-2	28	27
30	0.025	0	35	34
40	0.03286	1	46	44
50	0.04071	4	57	54
60	0.04714	6	66	63
70	0.05571	9	78	74
80	0.05871	10	82	78
90	0.06929	13	97	92
100	0.07357	15	103	98
標準差		165.85	18.33	10.37

表五、5cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI	ADMI3	ADMI1
10	0.03214	1	9	9
20	0.08926	20	25	24
30	0.11071	27	31	30
40	0.15	40	42	40
50	0.19643	55	55	52
60	0.225	64	63	60
70	0.25714	75	72	68
80	0.29286	87	82	78
90	0.33929	102	95	90
100	0.37857	115	106	101
標準差		13.48	10.00	2.50

### 2. 橙色

由於橙色本身就是黃棕色系所以可以預測其關係也如同鉑鈷值和ADMI值一樣有良好的線性關係，表六為1cm ADMI值相對鉑鈷值和DE中間值，表七為5cm光徑之比較，圖四為新舊方程式之比較。

表六、1cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI	ADMI3	ADMI1
10	0.00786	-6	11	11
20	0.01571	-3	22	21
30	0.02286	-1	32	31
40	0.03	0	42	40
50	0.03875	3	54	51
60	0.04571	6	64	61
70	0.05357	8	75	71
80	0.06071	10	85	81
90	0.06857	13	96	91
100	0.07571	15	108	101
標準差		167.31	12.33	4.70

表七、5cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI	ADMI3	ADMI1
10	0.03214	1	9	9
20	0.07143	14	20	19
30	0.11071	27	31	30
40	0.14286	38	40	38
50	0.2	58	56	53
60	0.21786	62	61	58
70	0.26071	76	73	69
80	0.31429	94	88	84
90	0.35357	107	99	94
100	0.38571	117	108	102
標準差		15.76	11.67	4.07

3. 綠色

在原來推測綠色系的稀釋可能不是遵守比爾定律，但根據實驗結果與其它色系一樣都是遵守比爾定律而且和鉑鈷單位值有良好的線性關係，表八為綠色1cm光徑的ADMI值和鉑鈷單位值及DE中間直，表九為5cm光徑，圖五為新舊方程式所得值之比較。

表八、1cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI	ADMI3	ADMI1
10	0.005	-7	7	7
20	0.01286	-4	18	17
30	0.01786	-3	25	25
40	0.02643	0	37	35
50	0.035	2	49	47
60	0.04071	4	57	54
70	0.05	7	70	67
80	0.05786	10	81	77
90	0.06214	11	87	83
100	0.07071	14	99	94
標準差		171.61	6.67	13.32

表九、5cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI	ADMI3	ADMI1
10	0.02143	-1	6	6
20	0.05714	9	16	16
30	0.08577	16	22	21
40	0.13214	34	37	35
50	0.16786	46	47	45
60	0.19286	54	54	51
70	0.225	65	63	60
80	0.275	81	77	73
90	0.28929	86	81	77
100	0.325	97	91	88
標準差		19.79	18.67	24.56

其中式4.1為1cm光徑式4.2為5cm光徑，由上式顯示DE中間值與鉑鈷值有良好之線性關係而ADMI值又與DE中間值有密切關係所以ADMI應可取代鉑鈷之色度分析方法。

依據標準方法在ADMI計算方法上共有三種，在適用方面做了下面的比較如表一。

表一以三種不同計算公式(ADMI<sub>1,2,3</sub>)與APHA結果之比較

APHA	ADMI <sub>1</sub>	ADMI <sub>2</sub>	ADMI <sub>3</sub>	APHA	ADMI <sub>1</sub>	ADMI <sub>2</sub>	ADMI <sub>3</sub>
10	-6	2	11	10	1.7	9	9
20	-3	4	22	20	14	20	20
30	-1	6	32	30	27	31	31
40	0.9	8	42	40	38.9	40	40
50		11	54	50	56	57	56
60	6	13	64	60	62	62	61
70	8	15	75	70	76	74	73
80	10	17	85	80	94	89	88
90	13	19	96	90	107	101	99
100	15	21	106	100	117	110	108

三種計算方法在1cm光徑時ADMI<sub>1</sub>與ADMI<sub>2</sub>和標準鉑鈷值相差甚遠，ADMI<sub>1</sub>的值是標準鉑鈷值的1/5，因為在5cm光徑中ADMI<sub>1,2,3</sub>的值相差不是很高，而在1cm光徑相差甚多，為了探究其中原因本實驗重新修ADMI<sub>1</sub>和ADMI<sub>3</sub>兩個計算方程式，ADMI<sub>1</sub>是由鉑鈷標準色度溶液用ADMI法所求得之DE中間值迴歸而來，而ADMI<sub>1</sub>方程式是用5cm光徑所得之中間值DE，且標定濃度範圍為25至250鉑鈷單位，所以此方程式並不適用於1cm光徑的計算中。而ADMI<sub>3</sub>則是根據Standard Methods 204C方法中求一常數值 $F(F_n = (APHA)_n * PATH / (DE)_n)$ ，再將F、DE值代入 $ADMI_3 = DE * F / PATH$ 式中求出ADMI值，由於將光徑考慮進去，所以同時適用1cm和5cm光徑，根據實驗值平均結果也非常接近W. Allen et. al.等所建議 $F=1400$ ，表二為不同光徑之DE中間值，表三為不同光徑之F值。4.3式為5cm光徑標定濃度25至250鉑鈷單位之方程式、4.4式為1cm光徑標定濃度10至100鉑鈷單位之方程式、4.5式為5cm光徑標定濃度10至100鉑鈷單位之方程式。

表二、不同光徑之DE值

APHA	DE(1cm)	DE(5cm)
10	0.00788	0.03214
20	0.01571	0.07143
30	0.02286	0.11071
40	0.03	0.14286
50	0.03857	0.2
60	0.04571	0.21786
70	0.05357	0.26071
80	0.06071	0.31429
90	0.06857	0.35357
100	0.07571	0.38571

表三、不同光徑之F值

APHA	F(1cm)	F(5cm)
10	1273	1556
20	1273	1400
30	1313	1355
40	1333	1400
50	1298	1250
60	1313	1377
70	1307	1342
80	1318	1227
90	1313	1227
100	1321	1298
平均值	1306	1352

#### 4. 藍色

表十為1cm光徑相對於鉑鈷單位值及DE中間值，表十一為5cm光徑，圖六為新舊方程式之比較，藍色系也如同其它色系一樣和鉑鈷值有良好關係。

表十、1cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI1	ADMI3	ADMI1
10	0.00857	-6	12	12
20	0.01286	-4	18	17
30	0.01857	-2	26	25
40	0.02643	0	37	35
50	0.03429	2	48	46
60	0.04429	5	62	59
70	0.05357	8	75	71
80	0.05786	10	81	77
90	0.06214	11	87	83
100	0.07071	14	98	94

標準差 170.51 1.67 8.50

表十一、5cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修訂後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI1	ADMI3	ADMI1
10	0.04285	5	12	12
20	0.075	15	21	20
30	0.10357	25	29	28
40	0.125	32	35	34
50	0.18214	50	51	49
60	0.21429	61	60	57
70	0.25357	74	71	68
80	0.26786	79	75	71
90	0.325	97	91	86
100	0.33214	100	93	88

標準差 2.60 4 10.72

#### 5. 紫色

表十二為紫色在1cm光徑ADMI值和鉑鈷值及DE中間值，表十三為5cm光徑，此二表所顯示的結果就不像上述的幾種顏色一樣與鉑鈷值有良好線性關係，因為在紫色的後幾個值都有下降的趨勢，這現象可能試藥本身對光的穩定性較差以致在後面的幾個試樣因光分解的關係使水中色度降低，但由前面幾個數據仍可推測其關係仍為線性，圖七為其新舊方程式之比較。

表十二、1cm光徑APHA相對於DE值ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI1	ADMI3	ADMI1
10	0.00929	-5	13	13
20	0.015	-4	21	20
30	0.02071	-2	29	28
40	0.03071	1	43	41
50	0.03714	3	52	50
60	0.045	5	63	60
70	0.04643	6	65	62
80	0.05	7	70	67
90	0.05357	8	75	71
100	0.05714	9	80	76

標準差 173 19 13

表十三、5cm光徑APHA相對於DE及ADMI1,3及修正後ADMI1之比較

APHA	DE	修正前		修正後
		ADMI	ADMI3	ADMI1
10	0.02143	-2	6	6
20	0.05357	8	15	14
30	0.06071	11	17	17
40	0.11071	18	31	30
50	0.13929	37	39	37
60	0.17143	48	48	46
70	0.19286	55	54	52
80	0.23929	70	67	64
90	0.22857	66	64	61
100	0.21786	62	61	58
	標準差	55.6	53.1	49.3

## 五、結論

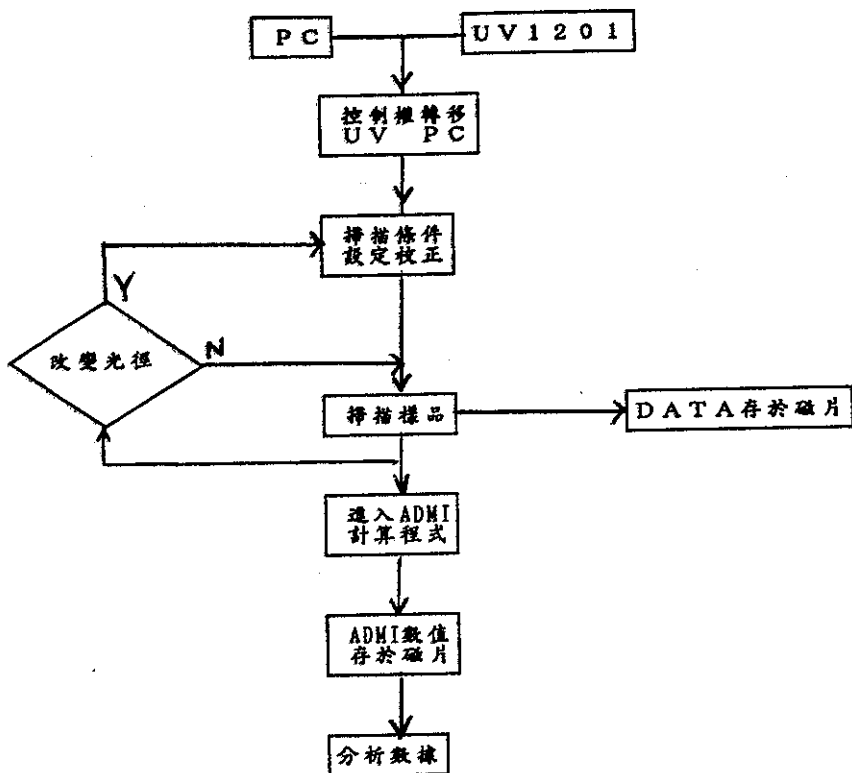
- 1、自來水適用之ADMI分析技術可以取代傳統鉑鈷比色法。
- 2、ADMI三種演算式中最適用於自來水色度分析皆為ADMI3，配合5cm光徑較合乎標準。
- 3、本研究以DE值及F值修正ADMI1計算式，使其能夠獲得良好的色度計算值。
- 4、依色系比較結果顯示：深色系(藍、綠色系)誤差較大。

## 六、誌謝

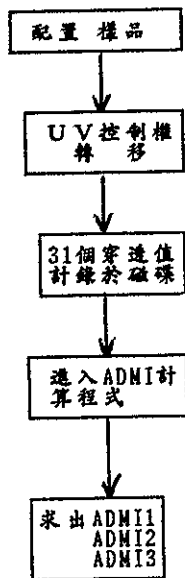
本研究係由國科會計NSC-80-0410-E-029-01提供經費，特此致謝。

## 七、參考文獻

- 1、STANDARD METHODS for The examination of water wastewater 1985 16th Edition APHA,AWWA,WPCF
- 2、李公哲 "染整業水污染防治之廠內改善與廢水管末處理之經濟比較" 臺灣省環保處 1983 附錄A
- 3、張鎮南 "水質色度自動分析技術之探討" 中華民國環境工程學刊第一卷第一期 1991
- 4、張鎮南 "以自動化ADMI分析技術作為廢水色度監測之研究"
- 5、W. ALLEN,et. al, "Determination of color of water and wastewater by Means of ADMI color Values " Proc.of the 28th Industrial Waste Conference , Purdue 1973
- 6、C.N. CHANG, "The development of Automatic Water Color measurement techniqu" Proc. 8th ASPAC-IWSA Regional conference ,Kuala Lumpur ,Oct 1992

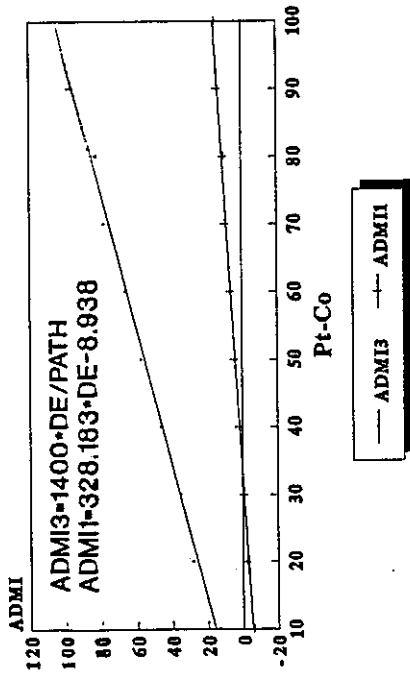


圖一步驟之流程

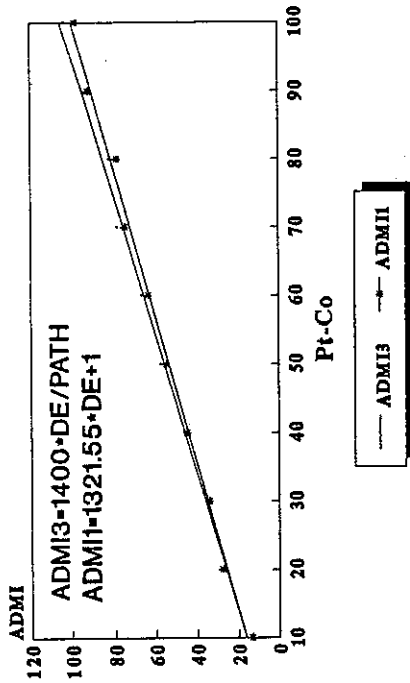


圖二系統之流程

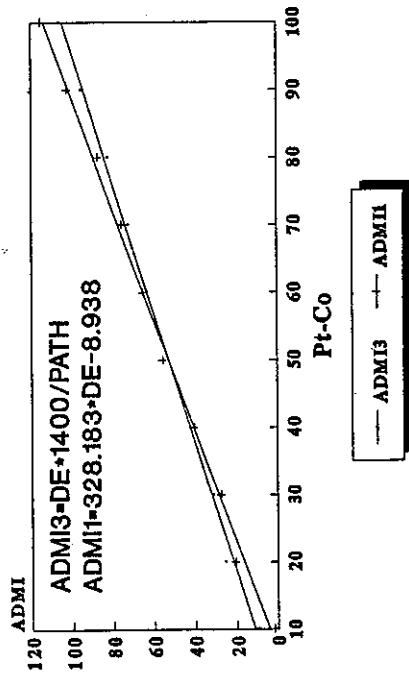
**ADM13 VS ADM11(old)**  
PATH=1cm



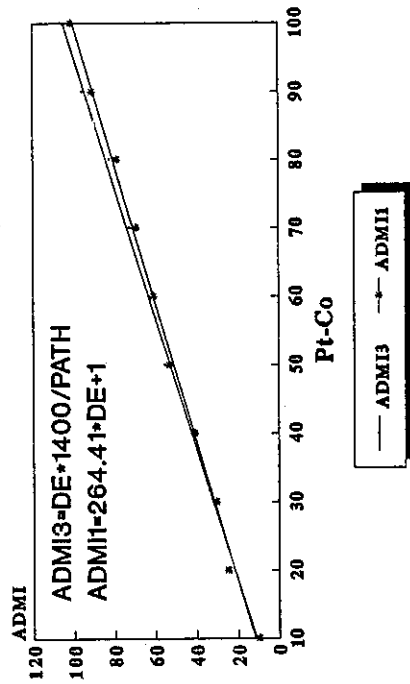
**ADM13 VS ADM11(new)**  
PATH=1cm



**ADM13 VS ADM11(old)**  
PATH=5cm

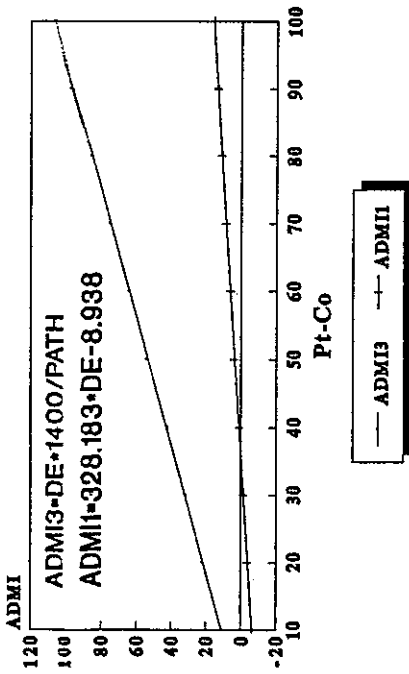


**ADM13 VS ADM11(new)**  
PATH=5cm

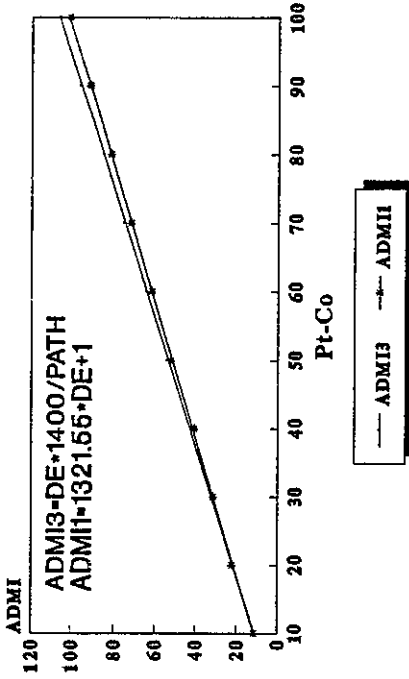


圖三紅色系各光ADM11,3迴歸曲線之比較圖

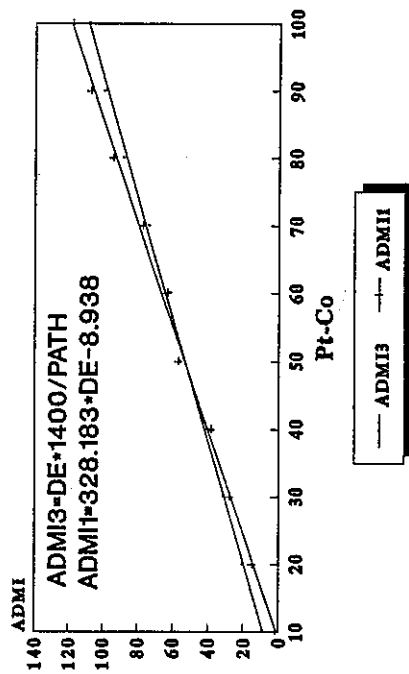
### ADMI3 VS ADM11(old) PATH=1cm



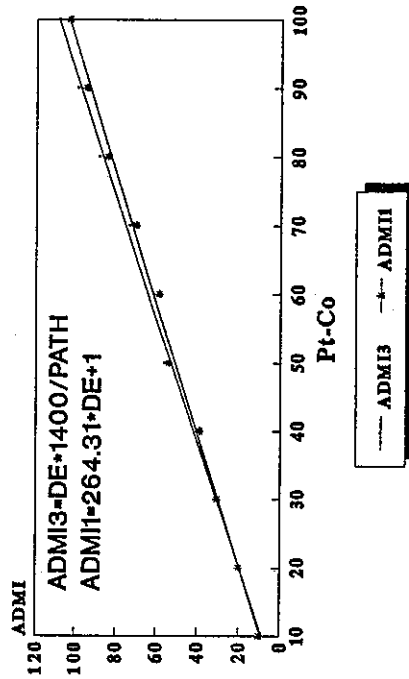
### ADMI3 VS ADM11(new) PATH=1cm



### ADMI3 VS ADM11(old) PATH=5cm

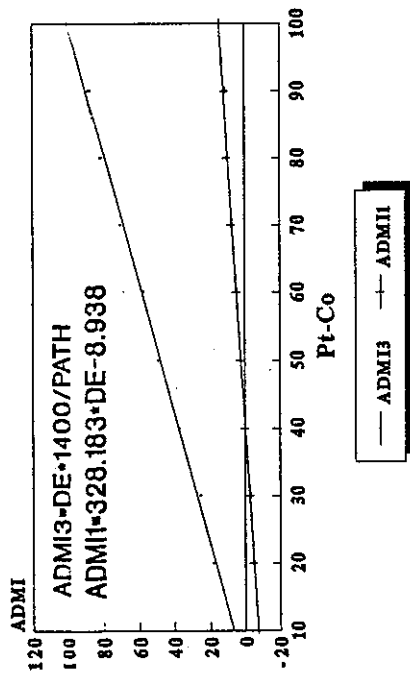


### ADMI3 VS ADM11(new) PATH=5cm

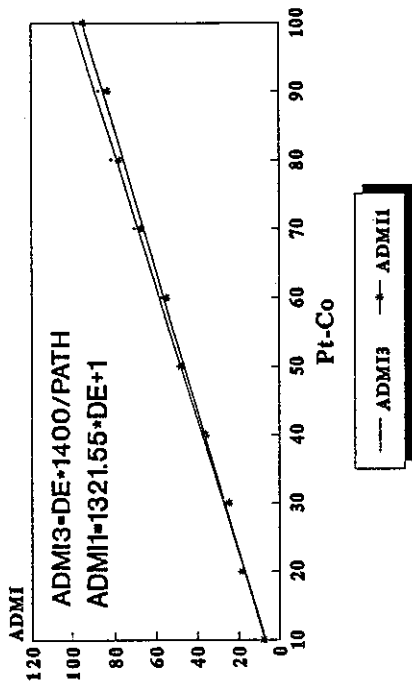


圖四橙色系各光ADMI1,3迴歸曲線之比較圖

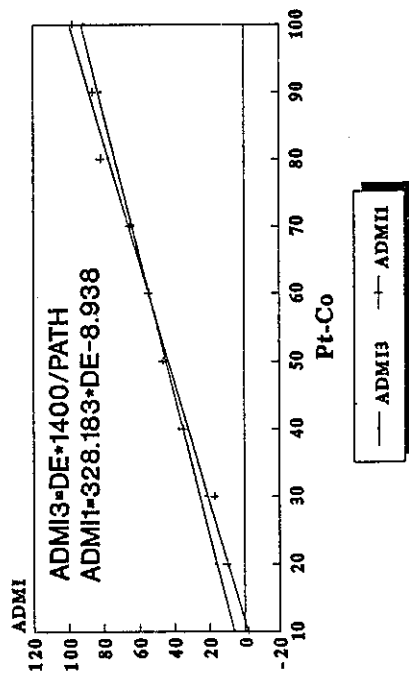
**ADM13 VS ADM11(old)**  
PATH=1cm



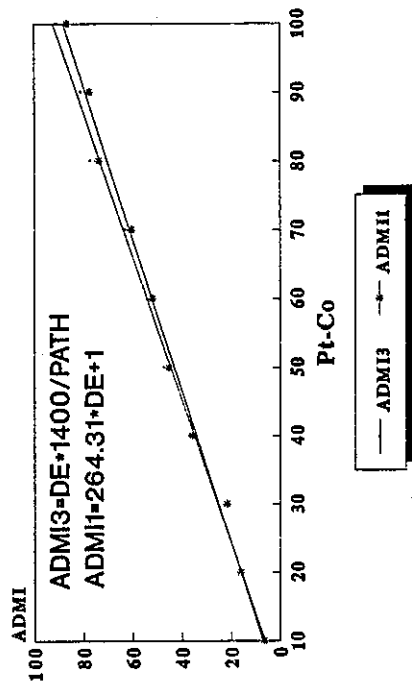
**ADM13 VS ADM11(new)**  
PATH=1cm



**ADM13 VS ADM11(old)**  
PATH=5cm

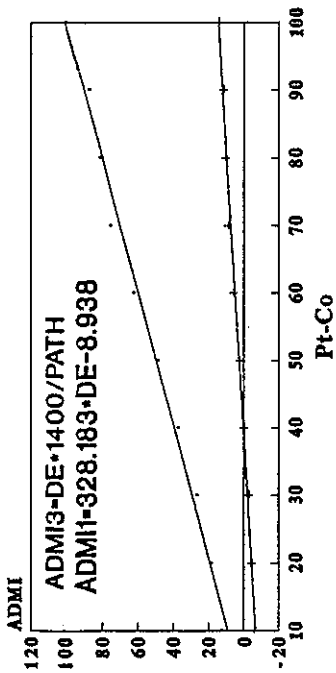


**ADM13 VS ADM11(new)**  
PATH=5cm

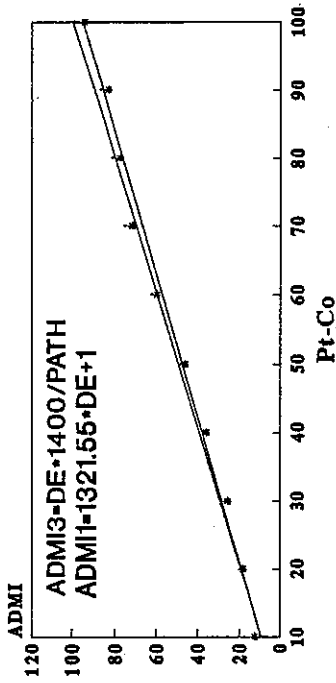


圖五綠色系各光ADM11, 3迴歸曲線之比較圖

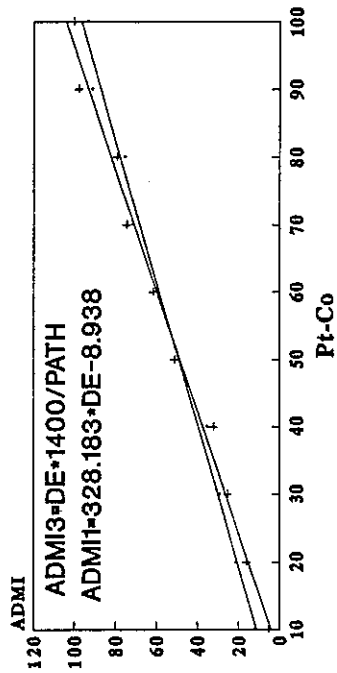
**ADMI1 VS ADMI3(old)**  
PATH=1cm



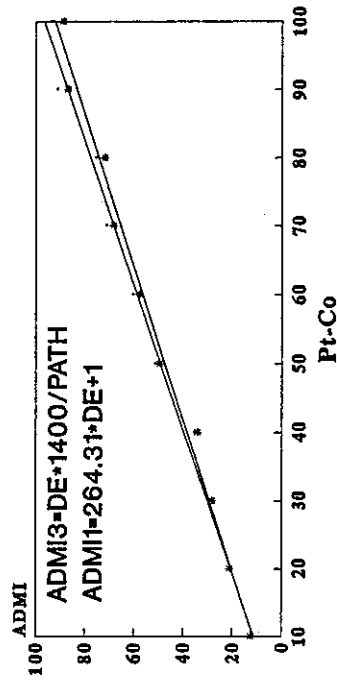
**ADMI1 VS ADMI3(new)**  
PATH=1cm



**ADMI3 VS ADMI1(old)**  
PATH=5cm

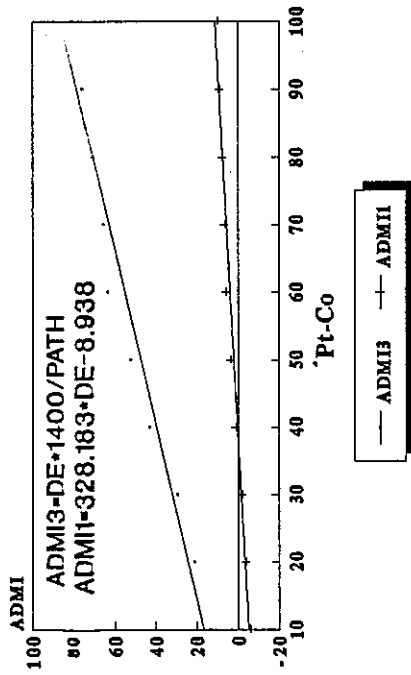


**ADMI3 VS ADMI1(new)**  
PATH=5cm

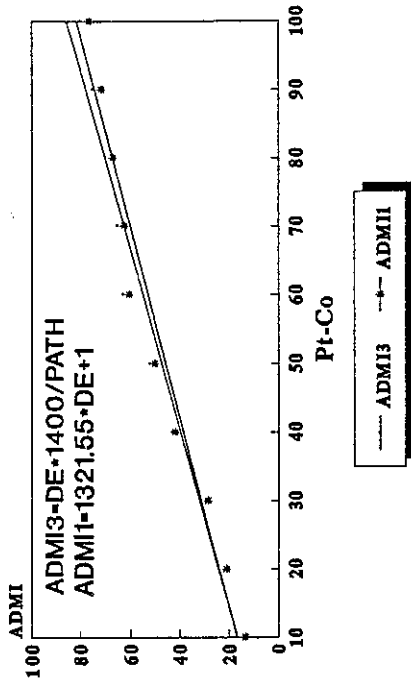


圖六藍色系各光ADMI1,3迴歸曲線之比較圖

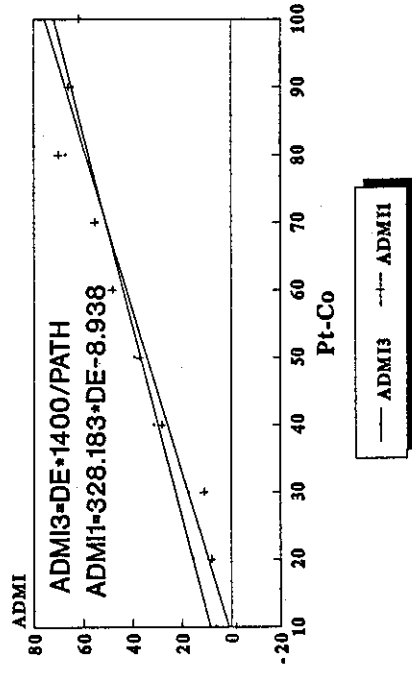
### ADM13 VS ADM11(old) PATH=1cm



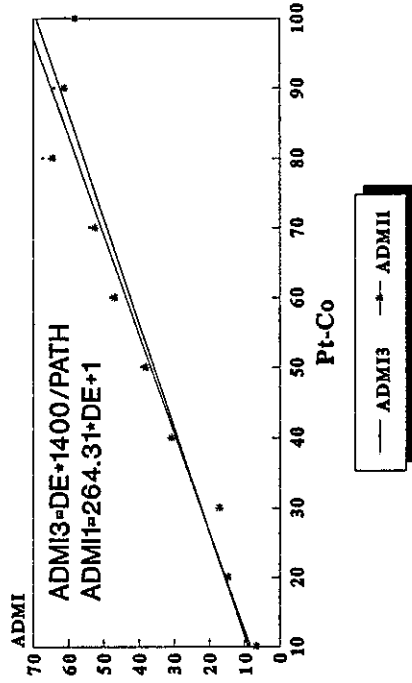
### ADM13 VS ADM11(new) PATH=1cm



### ADM13 VS ADM11(old) PATH=5cm



### ADM13 VS ADM11(new) PATH=5cm



圖七紫色系各光ADM11,3迴歸曲線之比較圖