

...

水中酚類化合物檢測方法

—氣相層析儀／火焰離子化偵測器、電子捕捉偵測器法

中華民國84年1月26日(83)環署檢字第02014號公告
NIEA W522.50T

中華民國100年12月15日環署檢字第1000110054號公告修正為NIEA W522.51C

...

一、方法概要

酸化後的水樣，以二氯甲烷萃取，所得萃取液經去水濃縮後，再以異丙醇進行溶劑置換，濃縮定容後，注入氣相層析儀，利用火焰離子化偵測器偵測，求得樣品中所含酚類化合物之含量。若需對部份待測物進行更微量之分析或確認時，可將萃取、濃縮定容後之樣品衍生化，再注入氣相層析儀，以電子捕捉偵測器偵測之。

二、適用範圍

本方法適用於放流水、地面水體、地下水體及飲用水中酚類化合物：2-硝基酚(2-Nitrophenol)、2-氯酚(2-Chlorophenol)、酚(Phenol)、2,4-二氯酚(2,4-Dichlorophenol)、2,4-二甲基酚(2,4-Dimethylphenol)、2,4,6-三氯酚(2,4,6-Trichlorophenol)、4-氯-3-甲基酚(4-chloro-3-methylphenol)、五氯酚(Pentachlorophenol)、4-硝基酚(4-Nitrophenol)、2,4-二硝基酚(2,4-Dinitrophenol)、及2-甲基-4,6-二硝基酚(2-Methyl-4,6-Dinitrophenol)等共十一種化合物之檢測。此方法之偵測極限如表一、表二所示。

三、干擾

- (一) 分析過程中所使用之溶劑、試劑、玻璃器皿及設備等之純度與清潔均會對檢測結果造成影響，應特別注意。使用高純度的試劑及溶劑可幫助減少干擾的問題，也可以全玻璃製之蒸餾系統純化溶劑。玻璃器皿則需用最後使用之溶劑儘快潤溼，並以熱的清潔劑溶液清洗，再以自來水、蒸餾水淋洗，晾乾後再以丙酮和殘量級的正己烷清洗，晾乾後，妥善保存於乾淨之環境中。
- (二) 樣品含有高濃度之一般有機物和有機鹼干擾物時，可先將樣品於鹼性條件下，先以二氯甲烷萃取去除干擾物質，但此步驟可能導致酚和2,4-二甲基酚回收率降低。

四、設備

(一) 氣相層析儀

1. 附火焰離子化偵測器、電子捕捉偵測器及控溫裝置之氣相層析儀。
2. 層析用積分儀、記錄器或電腦。
3. 層析分離管：
 - (1) 非衍生用：1%SP-1240DAonSupelcoport(80/100mesh) 1.8m × 2mm 或相當材質者。
 - (2) 衍生用：5%OV-17onChromosorbW-AW-DMCS(80/100mesh) 1.8m × 2mm 或相當材質者。
4. 層析儀建議條件：
 - (1) 非衍生用：載送氣體流速 30.0 mL/min
注射入口溫度 140 °C
管柱起始溫度 80 °C
始溫保持時間 2.0min
管柱升溫速度 8.0 °C /min
管柱最終溫度 150 °C
終溫保持時間 20min
偵測器溫度 200 °C
氬氣流速 30 mL/min
空氣流速 300 mL/min
 - (2) 衍生用：載送氣體 5% 甲烷及 95% 氬氣
載送氣體流速 30.0 mL/min
管柱溫度 200 °C

(二) 分析天平：可精稱至 0.1mg。

(三) 樣品注射系統：自動或手動，具 10 µL 注入體積者。

(四) K-D 濃縮裝置或能符合品質管制要求之濃縮裝置。

(五) 玻璃容器與樣品容器

1. 定量瓶：硼矽玻璃材質容積為 10.0、100 mL，附玻璃蓋。
2. 樣品瓶（含鐵氟龍墊片）：硼矽玻璃材質容積為 1.8、4.0 及 24.0 mL。
3. 圓底燒瓶。

五、試劑

(一) 試劑水

(二) 溶劑：

1. 二氯甲烷：分析試藥級，純度 99.5% 以上。
2. 異丙醇：分析試藥級，純度 99.7% 以上。

(三) 標準品：以下藥品均須採用分析級以上之試藥。

1. 2- 硝基酚
2. 2- 氯酚
3. 酚
4. 2,4- 二氯酚
5. 2,4- 二甲基酚
6. 2,4,6- 三氯酚
7. 4- 氯 -3- 甲基酚
8. 五氯酚
9. 4- 硝基酚
10. 2,4- 二硝基酚
11. 2 甲基 4,6- 二硝基酚

(四) 硫酸：分析級試藥，純度 99.5% 以上。

(五) 無水硫酸鈉：特級試藥，純度 99.0% 以上。

(六) 碳酸鉀：分析級試藥，粉末狀。

(七) 硫代硫酸鈉：分析級試藥，顆粒狀。

(八) 矽膠：100/ 200 mesh，Davison 公司，grade-923 或相同等級者，於 130 °C 隔夜使之活化，並且儲存於乾燥器中。

(九) 衍生化試劑：於 50 mL 量瓶中加入 1 mL 溴化五氟苯 (Pentafluorobenzylbromide，純度 97% 以上) 和 1g 18- 冠 -6- 醚 (18-Crown-6-ether，純度 98% 以上)，然後用異丙醇稀釋至標線保存於 4 °C 暗處，此溶液應每星期配製，並於通風櫥內操作。

(十) 儲備溶液：將 10 mL 定量瓶稱重，加入約 9.5 mL 之異丙醇再稱重，用刮勺由密封瓶內取出標準品加入定量瓶內，並注意不能碰到瓶頸，以稱重方式得知所加入之標準品含量；再加入異丙醇至標線處，混合均勻稱重後，倒入密封瓶內，放在冰櫃儲存。

(十一) 中間儲備溶液：在 10 mL 定量瓶內加入適量的異丙醇，再加入適當量之儲備溶液，再加異丙醇至標線處，混合均勻後，倒入密封瓶內，保存於冰櫃中。

(十二) 混合標準溶液：在 10 mL 定量瓶內加入適量的異丙醇，再依九種化合物之沸點，由高至低依次將適當體積的中間儲備溶液加入定量瓶內，再加異丙醇至標線處，混合均勻後，倒入密封瓶內，保存於冰櫃中。

(十三) 檢量線溶液：由混合標準溶液製備，至少七種不同濃度，其中最低濃度須大於且接近偵測極限濃度。

(十四) 氮氣：純度 99.999%。

(十五) 氫氣。

(十六) 空氣。

(十七) 沖洗液組成：

- 第 1 部分：含 15% 甲苯之正己烷。
- 第 2 部分：含 40% 甲苯之正己烷。
- 第 3 部分：含 75% 甲苯之正己烷。
- 第 4 部分：含 15% 異丙醇之甲苯。

六、採樣與保存

於冷凍之清潔玻璃瓶中，採集適量之水樣，保存於 4 °C 暗處。若水樣有餘氯存在時，於每升水樣中加入 80mg 硫代硫酸鈉。樣品應於 7 日內完成萃取，萃取後 40 日內，完成所有分析。

七、步驟

(一) 設定氣相層析儀之操作條件，如四、(一)之4。

(二) 檢量線之製備

1. 非衍生化

配合樣品檢測需要，配製五種以上不同濃度之檢量線溶液以 GC/FID，製作檢量線。

2. 衍生化

- (1) 分別精取五種不同濃度之 1.0mL 檢量線溶液，置於反應瓶中。
- (2) 加入 1.0mL 衍生化試劑及 3mg 之碳酸鉀，輕輕搖動。
- (3) 將反應瓶加蓋，於 80 °C 熱水浴中加熱四小時。
- (4) 冷卻後，加入 10mL 正己烷，激烈搖動一分鐘，再加入 3mL 試劑水，搖動 2 分鐘。
- (5) 於層析管柱中填充 4.0g 矽膠及 2g 之無水硫酸鈉。
- (6) 以 6mL 正己烷沖洗管柱，捨棄流出液，當液面到達硫酸鈉頂部時，加入 2.0mL 反應後之溶液。
- (7) 再以 10mL 正己烷沖洗管柱，捨棄流出液。
- (8) 依序以 10.0mL 之流洗液沖提管柱，流洗液組成則如表二所示。
- (9) 合併各部份流洗液(視需要可再加以濃縮)待 GC/ECD 分析，並依結果繪製檢量線。

(三) 樣品分析

1. 樣品萃取

- (1) 在樣品瓶側面之水樣凹面處畫上標記，做為以後測量樣品體積之用，將水樣倒入 2L 之分液漏斗中，並以硫酸調整水樣之 H 值至 1 與 2 之間。
- (2) 加入 60mL 之二氯甲烷於樣品瓶，振盪 30 秒後，再倒入分液漏斗。
- (3) 將分液漏斗振盪二分鐘，邊搖邊放氣，靜置至少十分鐘，使之分層，若在兩層之間的乳狀界面大於有機相體積的三分之一時，必須使用機械的技術使兩相分離，收集二氯甲烷層於錐形瓶中。
- (4) 重覆萃取步驟(2)至(3)二次，合併萃取液。
- (5) 將萃取液流經填充約 10 公分高之無水硫酸鈉乾燥管使之去水。再以 20 至 30mL 之二氯甲烷淋洗錐形瓶及管柱，合併萃取液於 K - D 濃縮裝置中，或其他符合品質管制要求之濃縮裝置進行濃縮。
- (6) 先以 1mL 二氯甲烷潤濕史耐德管，然後將 K - D 濃縮裝置放入 60 至 65 °C 之熱水浴中，加熱 15 至 20 分鐘。
- (7) 待萃取液體積約減為 1mL 時，將 K - D 濃縮裝置從熱水浴中移走，冷卻至少十分鐘。
- (8) 從史耐德管上方加入 1 至 2mL 之異丙醇，將 K - D 濃縮裝置放入 95 至 100 °C 之熱水浴中加熱 5 至 10 分鐘。
- (9) 待萃取液體積約減為 2.5mL 時，將 K - D 濃縮裝置從熱水浴中移走，冷卻至少十分鐘。
- (10) 從史耐德管上方加入 2mL 之異丙醇，將 K - D 濃縮裝置放入 95 至 100 °C 之熱水浴中加熱 5 至 10 分鐘。
- (11) 待體積約為 0.5mL 時，將 K - D 濃縮裝置從熱水浴中移走，冷卻至少十分鐘。
- (12) 取下濃縮管，以少量異丙醇淋洗濃縮管，使體積變成 1.0mL。
- (13) 將此溶液倒入附鐵氟龍蓋之密封瓶中，於 4 °C 冷藏，待 GC-FID 分析。
- (14) 將樣品瓶以水加滿至取樣時之刻度，然後將水移至 1000mL 量筒，以測定被萃取之水樣體積。

2. 樣品分析

非衍生化：將 2 至 5 μL 的樣品萃取液注入氣相層析儀，若使用自動注射儀時，則可注入較少量之體積(如 1.0 μL)。由所得層析圖與訊號，配合七、步驟(二)1.所得之檢量線進行分析檢測。

衍生化：

- (1) 如需對待測物進行進一步之確認時，則應進行衍生化之步驟。
- (2) 精取 1.0mL 將萃取濃縮後之樣品依七、步驟(二).(2)至(9)操作。
- (3) 將 2 至 5 μL 的衍生化樣品注入氣相層析儀，若使用自動注射儀時，則可注入較少量之體積(如 1.0 μL)。由所得層析圖與訊號，配合七、步驟(二)2.所得之檢量線進行分析檢測。

八、結果處理

(一) 非衍生化

待測物在水中之濃度可由下式求得

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = \frac{A \cdot V_t}{V_i \cdot V_s}$$

A = 由檢量線所得之待測物注入量 (mg)

V_i = 注入氣相層析儀之萃取液體積 (μL)

V_t = 濃縮後萃取液之最終體積 (μL)

V_s = 被萃取水樣之體積 (mL)

(二) 衍生化

$$\text{濃度} (\mu\text{g/L}) = \frac{(A)(V_t)(B)(10)}{(V_i)(V_s)(C)(E)}$$

式中，

A = 由樣品層析圖的波峰面積及七、步驟(二)2. 所得之檢量線，求得相當於未做成衍生物時酚之質量 (ng)。

V_i = 注入儀器之流洗液體積 (μL)

V_t = 管柱全部的流出液或部分流出液的合併體積 (μL)，V_i 即由此取出。

V_s = 被萃取水樣的體積 (mL)。

C = 在七、步驟(二)2.(6) 中，要清洗管柱加入樣品中之正己烷體積 (mL)。

B = 在做衍生物之前，異丙醇萃取液的全部體積(mL)。

E = 在七、步驟(二)2.(1) 中，所取異丙醇萃取液的體積 (mL)。

九、品質管制

- (一) 空白樣品、標準樣品及添加樣品需與樣品同時測定。
- (二) 每批樣品檢測前，應先以標準品檢核檢量線之可用性，如偏差超過 10%，則應重做檢量線。
- (三) 分析任何一批樣品時，每十個樣品應執行一次空白試驗，少於十個樣品時，每批至少應執行一空白試驗。而試驗則應包括儀器空白與試劑空白試驗。
- (四) 每批具相似基質和濃度之樣品或每十個樣品至少執行一個添加已知量標準溶液之分析，以檢查其回收率，其回收率管制極限可參考表三所示。
- (五) 每批具相似基質和濃度之樣品或每十個樣品至少分析一個品管樣品，如分析結果與標準值差落在管制極限(參考表三)之外時，必須重做。

十、精密度與準確度

國外某單一實驗室以本方法進行添加標準品之檢測，其回收率如表三所示。

十一、參考資料

- (一) U.S.EnvironmentalProtectionAgency,EnvironmentalMonitoringandSupportLaboratory.1983.MethodsforChemicalAnalysisofWaterandWastes,Method604.Cincinnati, Ohio, USA.
- (二) AmericanPublicHealthAssociation,AmericanWaterWorkAssociation &WaterPollutionControlFederation.1992.StandardMethodsforthe ExaminationofWaterandWastewater,18thEd.Method 6420A .B pp.6-89 ~ 6-90.APHA,Washington, D.C, USA.
- (三) 吳家誠，1993，水中重金屬及有機物檢驗方法之驗證，EPA-82-E3S 3-09-02，行政院環境保護署環境檢驗所，台北。

表一 酚類化合物之非衍生化法偵測極限

化合物	停滯時間(min)	方法偵測極限(μg/L)
2-氯酚	1.70	0.31
2-硝基酚	2.00	0.45
酚	3.01	0.14
2,4-二甲基酚	4.03	0.32
2,4-二氯酚	4.30	0.39
2,4,6-三氯酚	6.05	0.64
4-氯-3-甲基酚	7.50	0.36
2,4-二硝基酚	10.00	13.00
2-甲基-4,6-二硝基酚	10.24	16.00
五氯酚	12.42	7.40
4-硝基酚	24.25	2.80

* 資料來源：參考資料一。(若待測物之方法偵測極限高於管制需求時，應選擇其它較適合之方法)

表二 酚類化合物之衍生化法中不同收集液之分佈比及方法偵測極限

原化合物	部份收集液之回收率(%) a				滯留時間(min)	方法偵測極限
	1	2	3	4		

						($\mu\text{g/L}$)
2-氯酚		90	1		3.3	0.58
2-硝基酚			9	90	9.1	0.77
酚		90	10		1.8	2.2
2,4-二甲基酚		95	7		2.9	0.63
2,4-二氯酚		95	1		5.8	0.68
2,4,6-三氯酚	50	50			7.0	0.58
4-氯-3-甲基酚		84	14		4.8	1.80
五氯酚	75	20			28.8	0.59
4-硝基酚			1	90	14.0	0.70

* 資料來源：參考資料一。

表三 單一實驗室之精確度與準確度

化合物	平均回收率	標準偏差%	添加濃度($\mu\text{g/L}$)	分析次數
2-氯酚	67	148	0.74,3.7	21
2-硝基酚	67	129	0.80,4.0	21
酚	41	84	0.76,3.8	21
2,4-二甲基酚	51	140	0.82,4.1	21
2,4-二氯酚	74	114	1.03,5.2	21
2,4,6-三氯酚	71	145	1.20,6.0	21
4-氯-3-甲基酚	82	150	0.70,3.5	21
2,4-二硝基酚	74	165	28.7	21
2-甲基-4,6-二硝基酚	86	124	34.6	21
五氯酚	79	88	21.0	21
4-硝基酚	45	79	15.9	21

* 資料來源：參考資料一。(部份回收率較低化合物，可視須要選擇其它較適合之方法)

** 本資料係單一操作者之實驗數據。