

水中總有機碳檢測方法

—過氧焦硫酸鹽紫外光氧化 / 紅外線測定法

中華民國 89 年 12 月 22 日 (89) 環署檢字第 76688 號公告
自中華民國 90 年 3 月 22 日起實施
NIEA W531.51C

一、方法概要

水樣經由自動注射器或手動注射方式注入一連續吹入氣體之反應器，內裝有紫外光照射燈及以一定速率補充的過氧焦硫酸鹽溶液及酸溶液，水樣中的有機碳、無機碳分別被氧化、轉換為二氧化碳，隨即被載流氣體導入可吸收二氧化碳特定波長的非分散式紅外線分析儀，依儀器設定條件，分別求得總碳、無機碳、總有機碳、非揮發性有機碳等的濃度^{註一}。

二、適用範圍

可用於飲用水水源、飲用水、地面水、地下水及廢污水水中總有機碳濃度之檢測；特別是微量總有機碳的檢測，可提供快速、精確的測量。方法偵測極限為 0.01 mg 碳 / L 或更低，視儀器特性及空白值的大小而決定之。

三、干擾

- (一) 利用酸化和吹氣的方式去除無機碳的同時，會逸失揮發性有機物；樣品混合時亦會逸失揮發性有機物，尤其溫度高時。
- (二) 水樣酸化不足時，無機碳無法完全轉化產生二氧化碳。
- (三) 無機碳去除效率的檢查，可將樣品分成兩個部份，其一添加與原樣品中相似含量的無機碳，而後分別檢測其總有機碳。理論上應有相似的總有機碳測值；如果不是，則調整樣品體積、pH 值、吹氣氣體流量、吹氣時間等，以得到較佳的無機碳去除效率。
- (四) 若大的含碳微粒無法進入注射針時會有明顯的損失；當只檢測溶解性有機碳時可用 0.45 μm 孔徑濾膜去除有機微粒，而過濾是否會減少或增加溶解性有機碳的含量，決定於含碳物質的物理性質，或是含碳物質在濾膜上的吸脫附，故同時分析濾膜空白，測試濾膜對溶解性有機碳的影響。

- (五) 任何有機物的接觸可能都會污染樣品，故避免玻璃器皿、塑膠容器、橡皮管及儀器管路的污染，並分析樣品處理、系統和試劑等空白。
- (六) 老化的紫外光燈源或混濁之水樣會使樣品基質接收的紫外光強度降低，而使有機碳氧化緩慢或不完全。較大的有機物顆粒或較複雜之分子，如單寧、木質素及腐植酸等，由於過氧焦硫酸鹽的氧化作用受限於反應速率，因此氧化較緩慢；而有一些蛋白質、單元抗體等大的生物分子，其氧化速率卻較快。因此，選擇一些樣品中的代表化合物來檢查氧化效率是否良好。
- (七) 水樣中含有大量氯鹽時，將優先與過氧焦硫酸鹽作用，而減緩有機碳之氧化速率。當氯鹽之濃度大於 0.05 % 時，有機物質的氧化作用會被限制，可添加硝酸汞去除干擾。
- (八) 當檢測濃度小於 1 mg / L 時，在採樣、處理水樣和分析過程都需很小心，以降低干擾物的來源。

四、設備

- (一) 過氧焦硫酸鹽紫外光氧化法總有機碳分析儀，以非分散式紅外線分析儀為偵測器。
- (二) 取樣器、注射器，及樣品前處理附件。
- (三) 樣品混合器或均質器。
- (四) 磁石攪拌器、鐵氟龍包覆的磁石。
- (五) 過濾裝置及 0.45 μm 孔徑濾膜，HPLC 級濾膜是較佳的選擇，或可使用玻璃濾膜、銀薄膜濾膜，所有的濾膜在使用前需先溼潤，並且分析濾膜空白。
- (六) 天平，可精秤至 0.1 mg。

五、試劑

- (一) 試劑水：其總有機碳濃度須小於 2 倍的方法偵測極限，可用於製備試劑、空白和標準溶液。
- (二) 濃磷酸，亦可使用濃硫酸。

- (三) 有機碳儲備標準溶液：溶解 2.1254 克一級標準品的無水鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP, anhydrous potassium biphthalate, $C_8H_5KO_4$) 於試劑水中並定容至 1000 mL，此溶液濃度為 1000 mg 碳 / L。同時以其他適當純度、穩定度及溶解度的有機含碳物質配製品管標準溶液。配製好的有機碳儲備標準溶液須以濃磷酸或濃硫酸調整其 pH 值至小於或等於 2，以 4 °C 保存。
- (四) 無機碳儲備標準溶液：溶解 4.4122 克試藥級無水碳酸鈉 (anhydrous sodium carbonate, Na_2CO_3) 於試劑水中，再加入 3.497 克無水碳酸氫鈉 (anhydrous sodium bicarbonate, $NaHCO_3$)，定容至 1000 mL，此溶液濃度為 1000mg 碳 / L。亦可用其他具有合適純度、穩定度及溶解度的無機碳鹽化合物配製此溶液。此標準溶液不須酸化但須蓋緊儲存。
- (五) 載流氣體：經純化之氧氣或空氣，不含二氧化碳，且碳氫化合物含量少於 1 ppm。
- (六) 吹氣用氣體：任何不含二氧化碳及碳氫化合物之氣體。
- (七) 過氧焦硫酸鹽溶液：隨儀器的不同，可使用不同形式及濃度的過氧焦硫酸鹽溶液。例如：
1. 10 % 過氧焦硫酸鈉溶液 (Sodium peroxydisulfate, 10 %)，溶解 100 g 過氧焦硫酸鈉於試劑水中，定容至 1000 mL。
 2. 15 % 過氧焦硫酸銨溶液 (Ammonium peroxydisulfate, 15 %)，溶解 150 g 過氧焦硫酸銨於試劑水中，定容至 1000 mL。
 3. 2 % 過氧焦硫酸鉀溶液 (Potassium peroxydisulfate, 2 %)，溶解 20 g 過氧焦硫酸鉀於試劑水中，定容至 1000 mL。

六、採樣及保存

樣品採集並保存於附鐵氟龍內襯瓶蓋的棕色玻璃瓶，並避免於裝填水樣時有氣泡通過樣品或封瓶時有氣泡殘留。採樣瓶在使用前須用酸清洗，接著以不含有機物之水反覆清洗，再以鋁箔紙密封後放入 400 °C 烘箱加熱至少 1 小時；鐵氟龍內襯以清潔劑清洗，接著以不含有機物之水反覆清洗，以鋁箔紙密封後，在 100 °C 烘箱加熱 1 小時。所用瓶蓋最好是以厚的矽膠背覆鐵氟龍的墊片封瓶，並且是開口式，

能呈正壓式密封。當樣品濃度較高時，可使用較不嚴謹的方式清洗，但每一組樣品需有樣品瓶空白分析。採集的樣品如果無法立即分析，則需 4 °C 儲存，避光且減少空氣的接觸，並在 7 天內完成分析；若樣品不穩定則需添加磷酸或硫酸於樣品中，使 pH 值小於或等於 2；添加酸保存劑的樣品測得之無機碳並不是原水樣中的無機碳。

七、步驟

- (一) 儀器操作：依儀器操作說明進行分析儀器之組裝、測試、校正和操作。
- (二) 樣品前處理：
 1. 水樣中含有大顆粒或不溶物質時，使用均質機加以攪拌，直到能以注射器、自動取樣管或連續線上監視系統的自動進樣器取得具代表性、適當的、可重複測試的樣品；並同時分析經均質機攪拌之試劑水空白。
 2. 若僅檢測溶解性有機碳時，以 0.45 μm 孔徑濾膜過濾水樣，並伴隨分析過濾空白。
 3. 若儀器可分別檢測無機碳(碳酸鹽、碳酸氫鹽及二氧化碳)及總碳，則依儀器操作說明分別檢測總碳和無機碳，並以總碳及無機碳之差值為總有機碳含量。或是，欲去除樣品中之無機碳時，可取 10 至 15 mL 之樣品置於 30 mL 燒杯中，加酸至 pH 等於或小於 2，再通以吹氣氣體 10 分鐘；或攪拌並同時以吹氣氣體通於燒杯中已酸化的樣品也可去除無機碳。在吹氣過程中會逸失揮發性有機碳，因此所得的測值為非揮發性總有機碳；同時在去除無機碳的過程中，檢查其去除效率，並且不可使用塑膠管為吹氣工具。
- (三) 樣品注射：利用磁攪拌器攪拌含有微粒的樣品，並選取與樣品中微粒大小相吻合的注射針(或樣品迴路等)，依照儀器操作手冊，以注射針取適當體積、經處理過的樣品，將標準品和樣品注入分析儀中並記錄應答訊號，重覆注射直至連續二次測值之相對誤差在 $\pm 10\%$ 以內。
- (四) 空白：標準品的儀器反應中包含有試劑水、試劑和系統空白，樣品的儀器反應包含試劑和系統空白。大部份的儀器無法分別分析

試劑水空白、試劑空白和系統空白；同時，有些儀器會產生易變和不規律的空白值而無法做為可信賴的校正值；而且在許多實驗室，空白值的主要來源是試劑水空白；故應使用含低碳的試劑水和試劑以減少此類誤差。

(五) 檢量線製備：

1. 視水樣濃度範圍，分別配製一系列不同濃度之有機碳和無機碳標準溶液。
2. 分別將標準品和稀釋試劑水注入分析儀內，並記錄儀器的反應。
3. 以稀釋試劑水儀器反應校正標準品儀器反應，再與標準品中有機碳含量 (mg 碳 / L) 作圖，繪製檢量線。

(六) 注射水樣和方法空白 (經過前處理步驟的試劑水)。

八、結果處理

計算經試劑水儀器空白校正的標準品及樣品儀器反應，並以碳濃度及校正過的標準品儀器反應來繪製檢量線，其次將已扣除方法空白的樣品儀器反應對應於檢量線，而可求得樣品的碳含量。最後，利用總碳濃度減去無機碳濃度可得到總有機碳濃度，或依儀器操作手冊執行之。

九、品質管制

(一) 檢量線：檢量線相關係數應大於或等於 0.995。

(二) 方法偵測極限：依儀器操作手冊及實驗室品保品管要求，定期製作方法偵測極限。

(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，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。

(四) 重複分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析，差異百分比應在 15 % 以內。

(五) 查核樣品分析：每十個樣品或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析，查核樣品濃度應與分析樣品濃度相近，且回收率應在 85 %

至 115 % 範圍內。

(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，回收率應在 75 % 至 125 % 範圍內。

十、精密度與準確度

以非分散式紅外線分析儀為偵測器，過氧焦硫酸鹽/紫外光氧化法總有機碳分析儀測量總有機碳濃度介於 0.1 至 4000 mg 碳 / L 的樣品時，單一操作者所得的精密度是

$$S_0 = 0.04X + 0.1$$

不同實驗室所得的精密度是

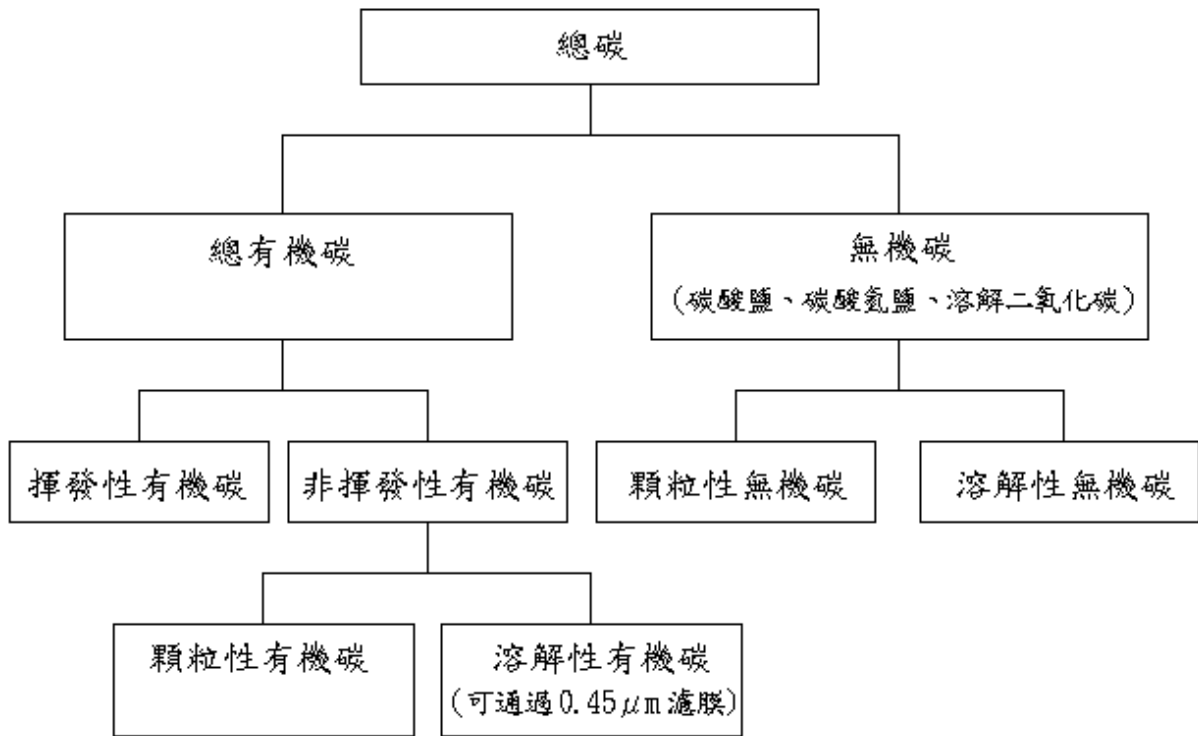
$$S_1 = 0.08X + 0.1$$

其中， S_0 為單一操作者所得的精密度， S_1 為不同實驗室所得的精密度， X 為總有機碳濃度 (mg 碳 / L)。

十一、參考資料

American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 5310C, pp.5 - 22 ~ 5 - 24. APHA, Washington, D.C., USA, 1998.

註一：檢測總有機碳的方法及儀器有兩種或兩種以上的模式來分析總碳及總有機碳的濃度，可用下列樹狀圖來了解總碳及總有機碳的關係。



總有機碳 = 總碳 - 無機碳

總有機碳 = 非揮發性有機碳 + 揮發性有機碳

註二：廢液分類處理原則，依一般無機廢液處理。