

# 水中氫氧化四甲基銨及乙醇胺檢測方法－離子層析法

中華民國 105 年 12 月 23 日環署檢字第 1050104625 號公告

自中華民國 106 年 4 月 15 日生效

NIEA W461.50B

## 一、方法概要

水樣中之待測陽離子，隨移動相溶液流經陽離子層析管柱時，因其與陽離子交換樹脂間之親和力不同而被分離，分離後可選用流經抑制裝置，而被轉換成具高導電度鹼之形態，移動相溶液則轉換成較低導電度之鹼溶液。經轉換後之待測陽離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度予以定性及定量。

## 二、適用範圍

本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水（不包括海水）、放流水、地下水及廢（污）水中氫氧化四甲基銨（Tetramethylammonium hydroxide, TMAH）及乙醇胺（Monoethanolamine, MEA）之檢測。

## 三、干擾

- （一）任何物質能產生與待測陽離子有相同滯留時間之波峰，或單一離子之濃度太高，均會產生干擾。一般可利用適當稀釋水樣、梯度沖提予以排除。
- （二）某些離子之濃度如太高會對待測陽離子造成干擾，可利用稀釋、梯度沖提來改善。
- （三）試劑水、玻璃器皿及採樣儀器等如遭污染，亦將對檢測結果造成干擾，尤其本方法檢測時所需水樣量相當少，操作時應特別注意

## 四、設備與材料

- （一）離子層析儀：包括注入閥、樣品迴路（Sample loop）、保護管柱、陽離子層析管柱、抑制裝置（視需求）、具溫度補償之電導度偵測器及數據輸出裝置，且可提供 1 至 5 mL/min 移動相溶液流量及 1400 至 6900 kpa 壓力或其它適用於各廠牌儀器之裝置。
  1. 陽離子層析管柱：對 TMAH 與 MEA 有良好分離效果者，如 IonPac CS19 或同級品。
  2. 保護管柱：與層析管柱具有相同材質，用以保護陽離子層析管柱，避免污染或損壞，如 IonPac CG19 或同級品。
  3. 抑制裝置（視需求）：具陰離子交換樹脂薄膜或纖維，能將待測陽離子及移動相溶液轉換成鹼之型態，或其它類似有效之背景抑制裝置。

(二) 濾膜：不含待測陽離子，0.45 及 0.2  $\mu\text{m}$  (或 0.22  $\mu\text{m}$ ) 孔徑。

## 五、試劑

(一) 試劑水：比電阻  $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ，不含待測陽離子之去離子水或蒸餾水，且不含大於 0.2 或 0.22  $\mu\text{m}$  之粒子。

(二) 移動相溶液：依原廠建議或層析管柱之使用說明書配製，以下為常用之移動相溶液：

1. 4 mM 甲磺酸 (Methanesulfonic acid, MSA) 溶液：取 99% 市售甲磺酸溶液 0.26 mL，以試劑水定容至 1 L。

2. 20 mM 硫酸 - 9% 氰化甲烷 (Acetonitrile)：取 1.11 mL 18 M 濃硫酸溶液和 90 mL 100% 氰化甲烷溶液，以試劑水定容至 1 L。

(三) 抑制裝置再生溶液 (視需求)：使用移動相溶液或依各廠牌儀器之特殊規定配製。

(四) 標準儲備溶液：經濃度確認並附保存期限說明之市售標準儲備溶液，例如：

1. TMAH 標準儲備溶液：25%。

2. MEA 標準儲備溶液：99%。

(五) 標準工作溶液：依據待測陽離子濃度或依導電度偵測器之設定，配製成適當濃度之單一或混合標準工作溶液。

## 六、採樣與保存

以聚丙烯或聚乙烯材質樣品瓶採集適當水樣，運送須保存於 10°C 以下，實驗室保存於  $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ，於採樣後 14 天內完成上機分析。

## 七、步驟

(一) 儀器準備：依設備製造商提供之操作說明文件，進行儀器設定及操作。一般操作步驟如下：

1. 打開離子層析儀電源，並調整移動相溶液流量。

2. 設定抑制裝置電流 (此步驟非必要，視儀器設備需求而定)。

3. 待儀器暖機後，觀察偵測器之圖譜基線，待其達到平穩後，將偵測器之偏位歸零。

(二) 檢量線製備

1. 注入含有單一或混合待測陽離子之標準溶液，在特定實驗條件下，各離子的滯留時間為一定值，可依其滯留時間，予以定性。

2. 精取適當之單一或混合標準工作溶液，使每一種待測陽離子皆由高濃度至低濃度序列稀釋成至少 5 組不同濃度（不包含空白）之單一或混合檢量線標準溶液，如：0.1、0.5、1.0、2.0、5.0 mg/L，或其他適當之序列濃度。依檢測結果之波峰面積、高度或感應強度與注入濃度的關係，製作各別待測陽離子之檢量線（註 1）。

### （三）樣品檢測

如有需要先將樣品通過 0.45 μm 之濾膜，以去除樣品中之粒子。選擇適當體積之樣品迴路，用乾淨注射針筒將樣品以手動方式注入樣品迴路，並確實使樣品迴路充滿樣品，打開注入樣品迴路開關，使樣品隨移動相溶液流入離子層析儀中（亦可依個別儀器之自動化樣品注入設備操作），並依波峰面積、高度或感應強度，由檢量線求得樣品中待測陽離子濃度。

## 八、結果處理

由樣品溶液測得之波峰面積、高度或感應強度，代入檢量線可求得溶液中待測陽離子之濃度，再依下式計算樣品中待測陽離子濃度：

$$A = A' \times f$$

A：樣品中待測陽離子濃度（mg/L）

A'：由檢量線求得樣品溶液中待測陽離子濃度（mg/L）

f：稀釋倍數。

## 九、品質管制

- （一）檢量線：製備檢量線時，至少應包括 5 種不同濃度之標準溶液（不包括空白零點），檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品進行分析作確認，檢量線確認相對誤差值應在 15% 以內。
- （二）檢量線查核：每日分析前、移動相溶液重新配製或每批次樣品分析時，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在 15% 以內。
- （三）空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個空白樣品分析，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- （四）查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個查核樣品分析，回收率應介於 85 至 115%。
- （五）重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個重複樣品分析，相對差異百分比應小於 25%。

(六) 添加樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個添加樣品分析，回收率應介於 60 至 120%。

#### 十、精密度與準確度

單一實驗室進行 TMAH 及 MEA 之方法偵測極限、精密度與準確度測試。所得結果分別為方法偵測極限 TMAH 0.02 mg/L，MEA 0.004 mg/L，精密度與準確度測試 TMAH 之回收率與相對標準偏差為 99.2% 與 1.69% 與，MEA 為 102.2% 與 0.72%。其離子層析圖譜如圖一。另進行 TMAH 及 MEA 樣品之放流水、地面水（池塘水）、飲用水及地下水添加樣品回收率分析。樣品中添加 2 mg/L 之 TMAH 及 MEA，結果如表一及表二。

#### 十一、參考資料

ASTM D6919-09, Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography, Vol.11.02, p.1123-1131.

註 1：當儀器設定或實驗條件改變時，應重新製作檢量線。

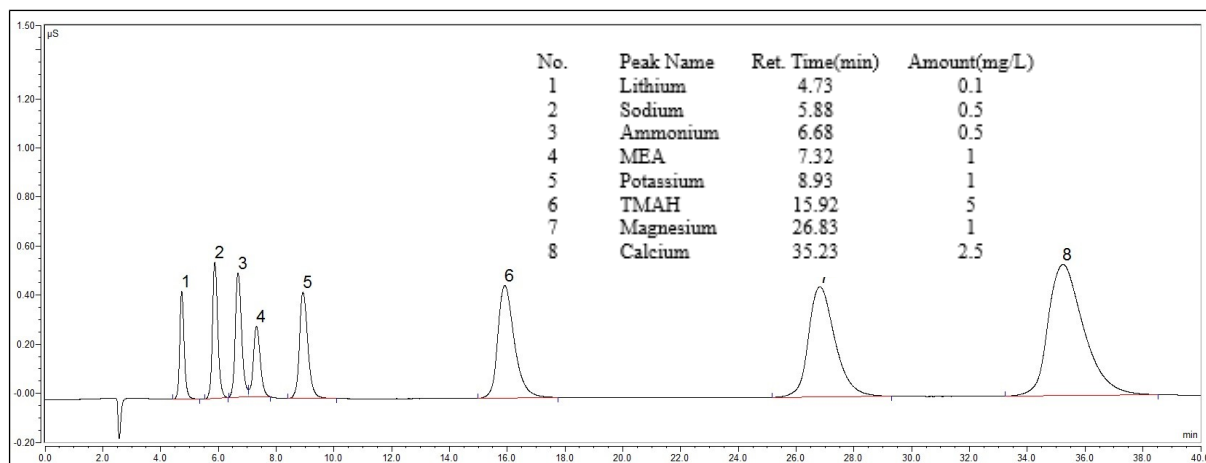
註 2：本實驗廢液依鹼系廢液處理。

表一 單一實驗室真實樣品添加 TMAH 之回收率

樣品	適用範圍			
	放流水	地面水 (池塘水)	飲用水	地下水
回收率 1	104.4	101.0	99.5	98.4
回收率 2	96.3	91.8	99.5	100.1
回收率 3	93.0	92.2	100.0	100.6
回收率 4	106.3	91.7	99.9	99.3
回收率 5	97.6	93.6	99.6	100.2
平均回收率	99.5	94.1	99.7	99.7
回收率相對標準偏差(%)	5.6	4.0	0.2	0.9

表二 單一實驗室真實樣品添加 MEA 之回收率

樣品	適用範圍			
	放流水	地面水 (池塘水)	飲用水	地下水
回收率 1	92.5	97.0	94.6	97.7
回收率 2	97.9	102.6	94.9	97.1
回收率 3	91.8	90.0	95.6	95.6
回收率 4	92.4	94.3	95.7	98.2
回收率 5	101.7	93.1	96.4	97.4
平均回收率	95.2	95.4	95.4	97.2
回收率相對標準偏差(%)	4.4	4.7	0.7	1.0



圖一 陽離子層析圖譜（層析管柱與保護管柱：IonPac CS19 及 CG19，移動相溶液：4 mM MSA，流量：1.0 mL/min，注入體積：25 $\mu$ L）。