

水中酚類檢測方法—線上蒸餾/流動分析法

中華民國 101 年 1 月 18 日環署檢字第 1010006593 號公告

自中華民國 101 年 5 月 15 日生效

NIEA W524.50C

一、方法概要

水樣中酚類物質 (Total recoverable phenolics, 亦稱總酚) 經由線上酸化、加熱及蒸餾後，將蒸餾液引入自動連續式流動分析系統，其中酚類物質在鹼性條件及鐵氰化鉀存在時，與 4-氨基安替吡啉 (4-amino antipyrine) 生成紅色安替吡啉染料 (註 1)，於波長 505 或 520 nm 量測其吸光值，並定量水樣中之總酚含量。

二、適用範圍

本方法適用於地面水體、地下水、放流水及海水中酚類之檢測。因水中的酚類物質種類很多，無法使用酚類混合物作為標準品，故本方法係以酚為標準，測定水樣中可形成安替吡啉染料之酚類總濃度 (註 2)。其適用濃度範圍 2-500 $\mu\text{g/L}$ 。若水樣酚類濃度超過適用範圍時，則可予以適當稀釋後再進行檢測。

三、干擾

- (一) 如氯氣等氧化劑 (在酸性溶液中可氧化碘化鉀者) 之干擾，採樣後，立即加入硫酸亞鐵銨 (或硫酸亞鐵) 以去除其干擾，如氧化劑未能去除，部份酚類將被氧化而導致分析結果為負偏差。
- (二) 硫化物，如硫化氫、二氧化硫之干擾，可加入磷酸使水樣之 pH < 4，稍微攪拌曝氣並加入硫酸銅以消除干擾。
- (三) 油及焦油之干擾，可用氫氧化鈉調整水樣之 pH 值 12.0 至 12.5，然後以 50 mL 氯仿萃取樣品中之油及焦油，棄去氯仿層，水樣中殘存之氯仿需於上機前在水浴上加熱去除。
- (四) 可於分析樣品與標準品前，使用 Kel-F 管和玻璃管將試劑水以虹吸 (Siphon) 方式充滿清洗系統 (wash receptacle) 以去除來自塑膠管及樣品容器的背景污染。

四、設備及材料

(一) 線上蒸餾及流動分析設備 (註 3)，應包含下列各樣裝置：

1. 具有連續混合之取樣系統。
2. 具有蒸餾線圈的加熱系統。
3. 蒸餾頭 (distillation head)。
4. 可使用氣泡分隔式 (Segmented Flow Analysis, SFA, 如圖一) 或流動注入式 (Flow Injection Analysis, FIA, 如圖二) 之流動分析進樣方式。
5. 多管式蠕動泵。
6. 分光光度計：具波長 505 或 520 nm 之偵測器。
7. 數據拮取系統。

(二) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

(三) pH 計。

(四) 移液管。

(五) 定量瓶。

五、試劑

所有檢測使用的試劑化合物除非另有說明，否則必須是分析試藥級以上之等級。若須使用其他等級試藥，在使用前必須要確認該試劑的純度足夠高，干擾物最少，使檢測結果的準確度不致降低。

(一) 試劑水：比電阻值 $\geq 16 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。

(二) 蒸餾試劑：將 100 mL 濃磷酸 (85% H_3PO_4) 加入於 800 mL 試劑水，冷卻後以試劑水定量至 1000 mL。

(三) 鐵氰化鉀緩衝溶液：溶解 1.0 g 鐵氰化鉀，1.55 g 硼酸和 1.875 g 氯化鉀於 400 mL 試劑水中，以 1.0 N 氫氧化鈉溶液調整試劑的 pH 值至 10.3，以試劑水定量至 500 mL 後，再加入 0.25 mL 之聚氧乙烯月桂醚 (Brij-35, Polyoxyethylene lauryl ether, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{23}\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$, CAS NO 9002-92-0)，此溶液應每週製備。

- (四) 氫氧化鈉溶液 (1 N)：溶解 20 g 氫氧化鈉於 250 mL 試劑水，冷卻後加入試劑水定量至 500 mL。
- (五) 氫氧化鈉溶液 (1+9)：以試劑水稀釋 10.0 mL 1 N 氫氧化鈉溶液至 100 mL。
- (六) 濃硫酸。
- (七) 硫酸溶液 (1+9)：緩慢將 10 mL 濃硫酸加入於 70 mL 試劑水，冷卻後加入試劑水至 100 mL。
- (八) 4-氨基安替吡啉溶液：溶解 0.13 g 之 4-氨基安替吡啉(4 - amino antipyrine) 於 150 mL 試劑水中，最後定加入試劑水定量至 200 mL，此溶液應於使用當日配製。
- (九) 酚儲備溶液：將 0.50 g 酚 (phenol) 以新鮮煮沸且已冷卻的試劑水溶解於 500 mL 量瓶中，並添加 0.5 g 之硫酸銅及 10 滴濃磷酸保存，定量至刻度；1.0 mL = 1.0 mg 酚，此溶液應每月配製。
(註 4)
- (十) 酚工作溶液 A：以新煮沸且已冷卻之試劑水稀釋 1.0 mL 酚儲備溶液定量至 100 mL；1.0 mL = 10.0 µg 酚，此溶液應於使用當日配製。
- (十一) 酚工作溶液 B：以新煮沸且已冷卻之試劑水稀釋 10.0 mL 酚工作溶液 A 定量至 100 mL；1.0 mL = 1.00 µg 酚，此溶液應在使用前二小時內配製。
- (十二) 酚工作溶液 C：以新煮沸且已冷卻之試劑水稀釋 10.0 mL 酚工作溶液 B 定量至 100 mL；1.0 mL = 0.10 µg 酚，此溶液應在使用前二小時內配製。
- (十三) 硫酸亞鐵銨溶液：於 1000 mL 之量瓶中，加入 1.1 g 硫酸亞鐵銨，以新煮沸且已冷卻之試劑水 500 mL 及 1 mL 濃硫酸將其溶解後，再定量至刻度。
- (十四) 濃磷酸：85% H_3PO_4 。
- (十五) 氯仿 (CHCl_3)。
- (十六) 硫酸銅。

六、採樣與保存

採集至少 1 L 之水樣於可密封之棕色玻璃瓶內，採樣後 4 小時內分析；如不能在上述時間內分析，可以濃硫酸將樣品酸化，使其 pH 值小於 2，並於暗處 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏，如此可抑制酚類物質的生物性分解，樣品最長保存期限為 28 天。

七、步驟

- (一) 水樣前處理：量取適量水樣於燒杯中，以濃磷酸調整 pH 值小於 4（若保存水樣時已經酸化，此時不必再加）。
- (二) 建立等同如圖一或圖二之線上蒸餾及流動分析設備。樣品於進入分析設備前，於每 100 mL 樣品中尚需再加入 0.1g 之硫酸銅及 2 滴濃磷酸，以確保樣品可保持酸性狀態及去除可能的干擾。首先將樣品（或標準品）注入定體積之於線上蒸餾系統中，將蒸餾液引入自動連續式流動分析系統，依設計目的混合、緩衝、反應、呈色，最後流經流穿式樣品槽(Flow cell)而於 505 或 520 nm 波長檢測定量。
- (二) 儀器操作：依儀器製造廠商提供之操作說明文件，進行分析儀器之測試、校正和操作。
- (三) 檢量線製備
 1. 視水樣濃度，於儀器線性範圍內以酚工作溶液配製至少五種濃度（不含空白）之酚標準溶液，每 100 mL 標準溶液定量瓶中應加入 0.1 g 之硫酸銅及 2 滴濃磷酸，最後以檢量線標準溶液與儀器反應所得訊號，繪製酚的濃度對吸光度之檢量線。
 2. 檢量線確認：完成檢量線製作後，須以第二來源標準品配製檢量線中點附近濃度進行檢量線確認，檢量線確認相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

八、結果處理

由樣品溶液測得之吸光度，代入檢量線可求得溶液中酚類之濃度 (mg/L)，再依下式計算樣品中酚類之濃度。

$$A = A' \times F$$

A：樣品中酚類之濃度（mg/L）。

A'：由檢量線求得樣品溶液中酚類之濃度（mg/L）。

F：稀釋倍數。

九、品質管制

- (一) 檢量線：每次樣品分析前應重新製作檢量線，其線性相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每 10 個樣品或每批次分析結束時，執行一次檢量線查核，以檢量線中間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) 重複樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 15% 以內。
- (五) 查核樣品分析：每 10 個樣品或每批次樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 85% 至 115% 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一次添加樣品分析，回收率應在 85% 至 115% 範圍內。

十、精密度與準確度

- (一) 在單一實驗室中 (EMSL) 檢測濃度為 3.8、15、43 及 89 ug/L 之污水樣品，其標準偏差分別為 ± 0.5 、 ± 0.6 、 ± 0.6 及 ± 1.0 ug/L；而濃度為 73、146、299 及 447 ug/L 之樣品，其標準偏差分別為 ± 1.0 、 ± 1.8 、 ± 4.2 及 ± 5.3 ug/L。資料來源：參考資料 (一)。
- (二) 在單一實驗室中 (EMSL) 檢測濃度為 5.3 及 82 ug/L 之污水樣品，其回收率分別為 78% 及 98%；而濃度為 168 及 489 ug/L 之樣品，其回收率分別為 97% 及 98%。資料來源：參考資料 (一)。

十一、參考資料

- (一) U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring

and Support Laboratory. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater, Method 420.2 Cincinnati, Ohio. USA, 1974.

- (二) U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastewater, Method 420.4 Cincinnati, Ohio. USA, 1993.
- (三) U.S. Environmental Protection Agency. "Definition and Procedure for the Determination of Method Detection Limits." Appendix B to 40 CFR 136 rev. 1.11 amended June 30, 1986. 49 CFR 43430, 1989.
- (四) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., Method 5530A,B,C & D, pp.5 - 40 ~ 5 - 44, APHA, Washington, D.C., USA, 1998.
- (五) 行政院環境保護署，水中酚類檢測方法—比色法，NIEA W520，2006。
- (六) 行政院環境保護署，水中總酚檢測方法—分光光度計法，NIEA W521，2005。
- (七) 行政院環境保護署，水中酚類檢測方法—預蒸餾/流動分析法，NIEA W523，2011。

註 1：本方法可測定鄰位、間位取代之酚類，在適當 pH 值下，亦可測定對位為羧基 (carboxyl)、鹵素 (halogen)、甲氧基 (methoxyl) 及磺酸 (sulfonic acid) 取代之酚類，但無法測定對位為烷基 (alkyl)、芳香烴基 (aryl)、苯甲醯基 (benzoyl)、硝基 (nitro)、亞硝基 (nitroso) 或醛基 (aldehyde) 所取代之酚類。

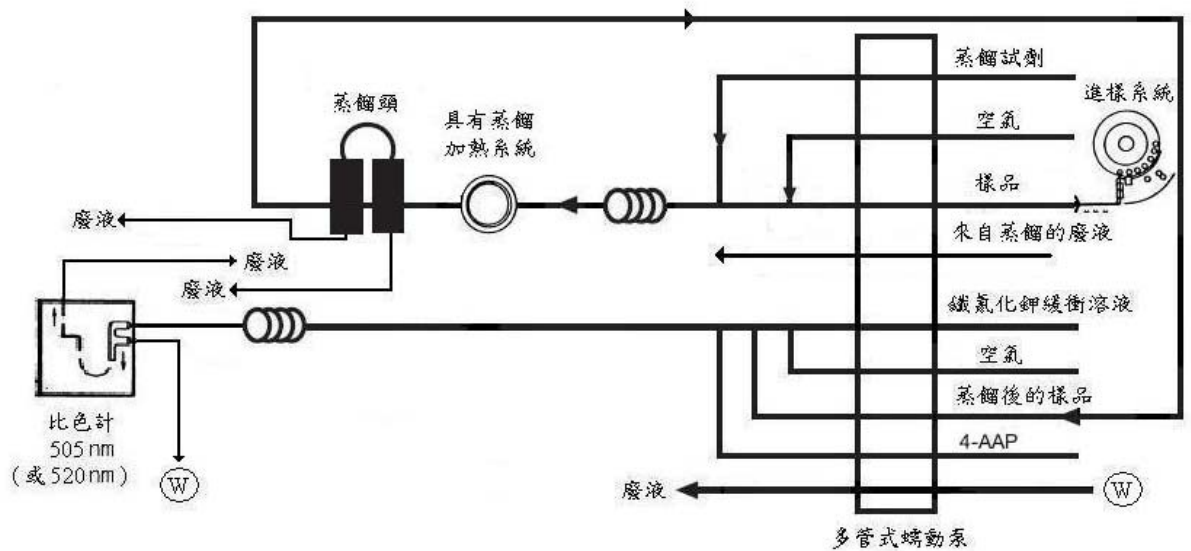
註 2：本方法以酚為標準品，但各種酚類與 4-氨基安替吡啉反應所產生之顏色並不相同，通常被取代後之酚反應性降低，故所得之測值代表樣品中酚類物質的最低含量。

註 3：有關本方法「線上蒸餾流動分析系統之設備」僅為示意圖，其組裝或架構只要能符合本方法線上蒸餾連續式流動分析系統之原理，並進行儀器設定校正或操作，以品管樣品及真實樣品進行操作條件之準確度與精密度驗證後，始得進行樣品之檢測。

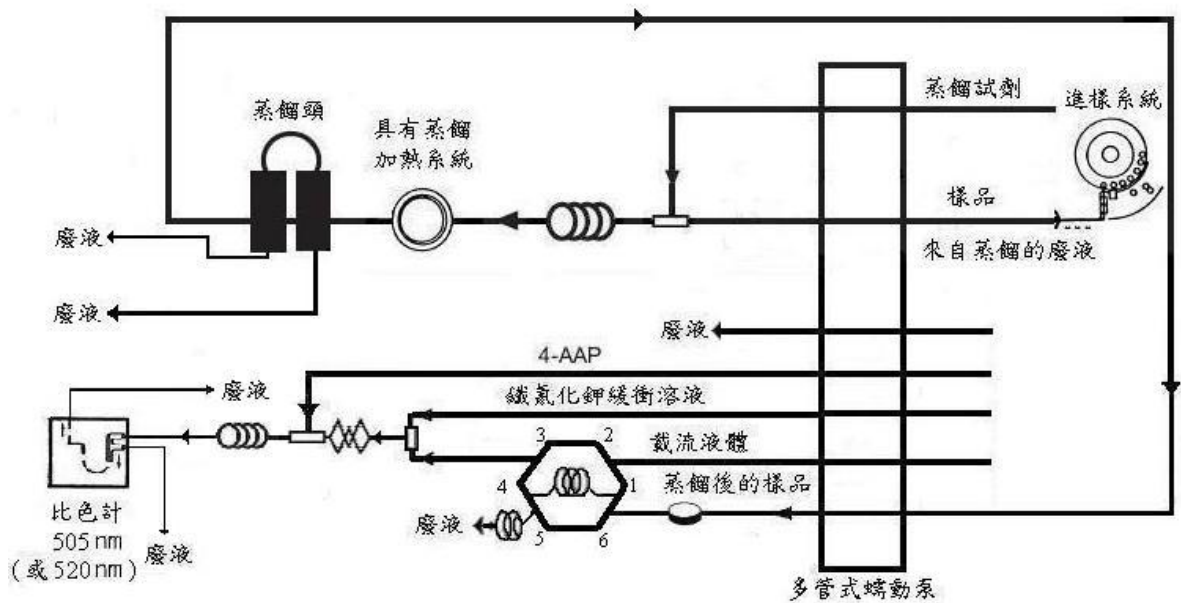
註 4：酚具有毒性，需非常小心使用。

註 5：廢液分類處理原則一本檢驗廢液依一般有機廢液處理。

註 6：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。



圖一 水中酚類之線上蒸餾流動分析設備（氣泡分隔式）示意圖



圖二 水中酚類之線上蒸餾流動分析設備（流動注入式）示意圖