

水中總有機碳檢測方法－燃燒 / 紅外線測定法

中華民國 89 年 11 月 16 日 (89) 環署檢字第 67787 號公告
自中華民國 90 年 2 月 16 日起實施
NIEA W530.51C

一、方法概要

水樣均勻攪拌及適當稀釋或減量後，經由微量注射針注入一內含催化劑（如氧化鈷、鉑金屬、鉻酸鉬）的加熱反應器內，水分會揮發掉，有機碳被氧化產生二氧化碳和水，無機碳轉換成二氧化碳，將這些二氧化碳以載流氣體送至非分散式紅外線分析儀，檢測所得為總碳濃度。另外，將水樣經由微量注射針注入另一個可將樣品酸化的反應器內，在酸性的條件下，僅無機碳轉換成二氧化碳，利用非分散式紅外線分析儀可測得無機碳濃度，再由總碳濃度減去無機碳濃度即為總有機碳濃度。

或者，可利用酸化將樣品中的碳酸鹽類轉換成二氧化碳，由吹氣的方式將二氧化碳吹除，然後再將樣品注入內含催化劑的加熱反應器分析，此時樣品中只含非揮發性有機碳；若要得到真正的總有機碳則需再檢測揮發性有機碳^{註一}。

二、適用範圍

適用於飲用水水源、飲用水、地面水、地下水及廢污水水中總有機碳檢測，特別是樣品的總有機碳濃度較高、或含有不易氧化的化合物、或有較多的懸浮有機碳時；方法偵測極限為 1 mg 碳 / L 或更低，視儀器狀況而定，可以濃縮樣品或增加注射體積的方式降低方法偵測極限。

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，尤其是溫度高時。
- (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) 部份碳酸鹽類的分解需使用 950 $^{\circ}\text{C}$ 以上燃燒溫度，或是使用較低的燃燒溫度並配合酸化；元素碳雖然在較低的燃燒溫度時難被氧化，但一般水樣中很少出現；當使用較低的燃燒溫度 (680 $^{\circ}\text{C}$) 時溶解鹽類的融合較少，產生的空白值亦較低；燃燒產生的氣體中可能含有水氣、鹵化合物、氮氧化物等，會干擾儀器的偵測系統，可參照儀器使用說明，選擇適當的清除劑以減少干擾。
- (七) 高溫燃燒法總有機碳分析儀的主要限制是會產生較高且易變動的空白值，因此，儀器製造商發展新的催化劑及分析流程，以降低空白值，及有較佳的偵測極限。

四、設備

- (一) 燃燒法總有機碳分析儀，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 級的濾膜是較佳的選擇，或可使用玻璃濾膜、銀薄膜濾膜等，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^{註二}

- (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, $NaHCO_3$)，並定容至 1000 mL，此溶液濃度為 1000 mg 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。

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、校正及操作。儀器使用前須調整至最佳的燃燒溫度，並觀察溫度變化以確保溫度之穩定性。
- (二) 樣品前處理：
1. 樣品含大顆粒或不溶解物質時，以均質機攪拌使其均勻化，直到可取得具代表性、適當的、具重覆測試性的樣品；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. 當儀器可分別檢測無機碳(碳酸鹽、碳酸氫鹽及二氧化碳)及總碳時，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 值等於或小於 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) 注射樣品：利用磁攪拌器攪拌含有微粒的樣品，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，將樣品和標準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：以系列稀釋方式稀釋儲備標準溶液，配製能包括樣品濃度的有機碳和無機碳標準溶液，將此標準溶液及稀釋的試劑水注入分析儀中，並記錄其高度或面積，而繪製濃度 (mg 碳 /

L) 一校正尖峰高度或面積之檢量線。

(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 10 % 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

未經過濾的樣品因含有微粒的影響，所得的方法精密度大約在 5 % 至 10 % ；以燃燒 / 紅外線法總有機碳分析儀測量總有機碳濃度大於 2 mg 碳 / L 的樣品時，單一操作者所得的精密度是

$$S_0 = 0.027X + 0.29$$

不同實驗室所得的精密度是

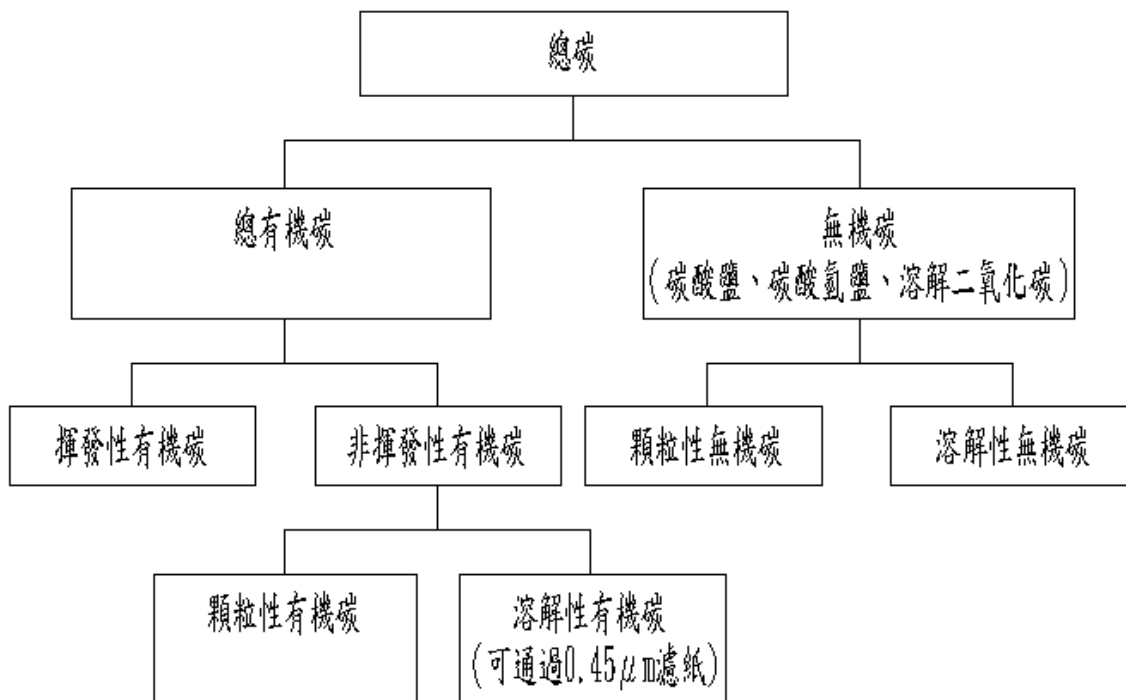
$$S_1 = 0.044X + 1.49$$

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

- (一) American Public Health Association, American Water Works Association & Water Pollution Control Federation, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., Method 5310B, pp. 5-18 ~ 5-22. 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，可用一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—本檢驗廢液依一般無機廢液處理。