

水中異丙醇、四氫呋喃、丙酮檢測方法

— 共沸蒸餾／氣相層析／火焰離子偵測器法

中華民國105年2月1日環署檢字第1050008396號公告

自中華民國105年5月15日生效

NIEA W788.51B

一、方法概要

本方法係利用共沸蒸餾法 (Azeotropic distillation)，將水質樣品中分餾出異丙醇(Isopropanol, IPA)、四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF)、丙酮(Acetone)或其他極性有機化合物，以氣相層析／火焰離子偵測器檢測其含量。

二、適用範圍

(一) 本方法適用於飲用水、飲用水水源、地面水體、地下水、放流水、廢(污)水及廢液中之異丙醇、四氫呋喃與丙酮或其他極性有機化合物的檢測。

(二) 共沸蒸餾方法或許可成功地分餾更多的化合物(請參考 NIEA M190)，使用本方法偵測其他極性化合物時，實驗室應對該化合物進行測試，精密度與準確度，須符合九、品質管制之規範。

三、干擾

(一) 分析過程使用的溶劑、試藥、玻璃器皿及樣品處理設備等都可能帶來干擾，造成污染及層析圖譜基線飄移。可藉由定期執行實驗室空白樣品分析，以確認所使用之物質、器皿與設備不致造成干擾。

(二) 樣品所含之污染物可能對分析造成干擾，其干擾程度隨樣品來源而變化，亦就是與樣品基質多變性等影響，必要時可以使用質譜儀檢測確認。

四、設備與材料

(一) 大型共沸蒸餾系統

1. 圓底燒瓶：容量 2000 mL，14/20 號磨砂接頭。
2. Vigreux 管柱：長 20 cm，14/20 號磨砂接頭。
3. 冷凝管：如圖一，可以 Nielson-Kryger 裝置修改如圖示之規格。
4. 冷凝設備：以循環沉水馬達搭配容量約 20 L 儲存冰水之絕緣隔熱桶，或冷凍循環機，使每一冷凝管溫度維持在 0 至 5°C 之間。
5. 定量玻璃器皿：10 mL A 級定量瓶，及定量移液管，1 至 3 mL 等。
6. 樣品瓶及標準品瓶：附鐵氟龍內襯之墊片，螺旋蓋或夾壓式密封蓋。
7. pH 試紙：pH 值 6.0 至 8.0。

(二) 微型共沸蒸餾系統

1. Wadsworth Micro VOC 系統—Shamrock Glass 或同級品，規格如下：

- (1) 圓底燒瓶：容量 100 mL，14/20 號磨砂接頭。
- (2) 分餾管柱：14/20 號磨砂接頭，長 60 cm、外徑 1.6 cm、內徑 1.3 cm，詳如圖二。
- (3) 管柱絕緣隔熱泡棉：聚胺基甲酸乙酯材質，長 55 cm，外徑 1.5 inch，內徑 0.5 inch。
- (4) 5 mm 外徑之玻璃珠(填充於蒸餾管柱內)。
- (5) 14/20 號磨砂接頭用之固定夾。
- (6) 玻璃轉接頭：一端為 14/20 號磨砂接頭，另一端為 6 mm 外徑管(如圖三)。
- (7) 不鏽鋼轉接頭：1/16 inch 至 1/4 inch。
- (8) 氣凝管：鐵氟龍材質，外徑 1/16 inch，內徑 1/32 inch，長度 10 至 40 cm，或相當之規格。

2. 支撐架：1 m 高。

3. 夾子。

4. 加熱設備：115 V、230 W，Glas-Col STM 400 或同級品。

5. 溫控裝置：115 V、600 W，Glas-Col PL-115-Cordrol 400 或同級品。

6. 沸石。

7. 自動取樣設備樣品瓶：玻璃材質，附鐵氟龍內襯墊片，螺旋蓋或夾壓式密封蓋。

8. 自動取樣設備樣品瓶內管：100 μ L，可置入已知體積液體，於瓶身註記液位以為校正。

(三) 分析天平：可精秤至 0.0001 g。

(四) 微量注射針：含各種體積型式。

(五) 氣相層析儀：

1. 完整的氣相層析儀分析系統，須具備溶劑注入、水溶液直接注入、真空蒸餾樣品或吹氣捕捉之樣品導入、以及所有需要之配件，包括偵測器、分離管柱、氣體、注射針以及數據處理系統。
2. 層析管柱：DB-Wax，長度 30 m、內徑 0.53 mm、膜厚 1.0 μ m 或其他可有效分離待測物之層析管柱。
3. 偵測器：火焰離子偵測器。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有機物之水，此類試劑水可將自來水經由約 450 g 活性碳之吸附床去除水中有機物而得；或由純水製造系統製造不含有機物之去離子水；或將自來水煮沸 15 分鐘後，將水溫保持在 90°C 同時通入惰性氣體曝氣 60 分鐘以上，冷卻備用；也可用市售不含待測有機物之瓶裝水。
- (二) 異丙醇：分析級，純度 96% 以上。
- (三) 四氫呋喃：分析級，純度 96% 以上。
- (四) 丙酮：分析級，純度 96% 以上。
- (五) 儲備標準溶液：可由純標準品自行配製或採購經確認濃度之標準品。
 1. 製備一組以試劑水為溶劑，並含有分析待測物的儲備標準溶液。將 10mL 定量瓶放在天平上先歸零，加入大約 9 mL 不含有機物的試劑水，精確稱量至 0.0001 g，添加預先確認過成分純度的標準參考品，使用 100 μ L 的注射針，很快的加入兩滴或兩滴以上，以密度推估約為 0.1 g 標準參考品於定量瓶中，加入的標準品液體必須直接落入試劑水中，不得與量瓶的瓶頸部分接觸。
 2. 再稱重，稀釋至刻度，蓋上瓶蓋，倒置量瓶數次，使充分混合。以標準參考品的淨重，計算其於溶液中的濃度(約 10000 mg/L)，若該化合物的純度為 96% 或更高時，則所稱之重量，可直接計算儲備標準溶液之濃度，而不需考慮因標準品純度不足所造成之誤差。任何濃度之市售標準品，經製造商或一獨立機構確認過純度者，皆可使用。
 3. 將儲備溶液倒入有鐵氟龍內襯附螺旋蓋或夾壓式密封蓋的玻璃瓶，瓶端空間愈少愈好，避光，儲存於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 低溫環境。
- (六) 中間標準溶液：取儲備標準溶液，以試劑水稀釋，配製成所需之單一或混合化合物之中間標準溶液，濃度視不同化合物需要而定，儲存於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 低溫環境。
- (七) 內標準品：可以使用含鹵素之醇類、酮類、腈類化合物為內標準品，建議的內標準品有 2-氯丙烯腈(2-Chloroacetonitrile)，六氟-2-丙醇(Hexafluoro-2-propanol)和六氟-2-甲基-2-丙醇(Hexafluoro-2-methyl-2-propanol)。但這些化合物不一定適用於所有的基質，建議依照樣品基質審慎選擇內標準品。
- (八) 磷酸氫二鈉(Na_2HPO_4)：分析級。
- (九) 磷酸二氫鉀(KH_2PO_4)：分析級。
- (十) 氯化鈉(NaCl)：分析級。

六、採樣與保存

- (一) 採樣後樣品須於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 之下冷藏，並須於 14 天內進行蒸餾。
- (二) 蒸餾液應置於密封之樣品瓶，存放於無有機溶劑污染的環境下 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 保存。蒸餾液於 7 天內上機。

七、步驟

(一) 大型共沸蒸餾裝置操作方式

1. 組裝共沸蒸餾裝置如圖一，檢查冷卻系統之功能，以確保冷凝管溫度保持在 0 至 5°C 間。
2. 取用約 1 L 水樣置入錐型燒瓶，添加約 3.40 g 的磷酸二氫鉀及約 3.55 g 磷酸氫二鈉，迅速攪拌使其溶解。以窄範圍酸鹼值試紙測試，以確定樣品酸鹼值落於 6.8 至 7.0 之間，若樣品酸鹼值小於 6.8，則添加少許磷酸氫二鈉，若大於 7.0 則添加磷酸二氫鉀調整。
3. 將樣品移入 2 L 圓底燒瓶，添加約 250 g 氯化鈉，以提高部份化合物之蒸餾效率。
4. 添加適量之內標準品以及基質添加標準品。
5. 連接圓底燒瓶、Vigreux 管柱與冷凝管。
6. 啟動加熱裝置與冷凝設備。樣品開始沸騰時，調降加熱功率以保持均勻沸騰。
7. 以 5 mL 注射針，分別於沸騰後 0 至 30 分鐘與 31 至 60 分鐘時段結束時，自冷凝管下方之開口處，抽取蒸餾液，放入 10 mL 定量瓶內，至刻線後再轉移至附有鐵氟龍內襯墊片的螺旋蓋樣品瓶內。於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 冰箱保存，直到上機分析為止。

(二) 微型共沸蒸餾裝置操作方式

1. 樣品取量

- (1) 取 40 mL 混合均勻之樣品於 100 mL 之圓底燒瓶，樣品體積與檢量線標準溶液體積必須相同。若樣品量不足可使用較少量之樣品，添加不含有機物之試劑水使其與其它樣品體積相當，但計算濃度時應考量稀釋倍數。
- (2) 添加磷酸二氫鉀、磷酸氫二鈉各約 0.14 g，緩緩攪拌使其溶解，以窄範圍酸鹼值試紙測試酸鹼度，若酸鹼值小於 6.8 添加少許磷酸氫二鈉，若大於 7.0 則添加少許磷酸二氫鉀，使其酸鹼值介於 6.8 至 7.0 之間。
- (3) 依需要添加適量之內標準品及基質添加標準品。
- (4) 圓底燒瓶內加入數顆沸石，將燒瓶置於加熱裝置上。

2. 組裝微型蒸餾裝置(如圖四)

- (1) 連接氣凝管和不銹鋼轉接頭(如圖三)，注意此元件應保持乾燥，以避免對蒸餾液造成稀釋或污染。
- (2) 將玻璃珠填入分餾管，玻璃珠與分餾管均應保持乾燥。
- (3) 以泡棉包裹分餾管隔熱，下端接 100 mL 圓底燒瓶，再以夾子固定分餾管使其保持直立。
- (4) 連接不銹鋼轉接頭於分餾管上端，並以夾子固定。
- (5) 將氣凝管開口導入樣品收集瓶。

3. 啟動加熱裝置，使樣品於短時間內沸騰(水質樣品約 2 至 4 分鐘)。

4. 收集前面 100 至 500 μL 蒸餾液，置於小樣品瓶中。

- (1) 凝結過程可能會有氣泡，造成無法精確取得 100 μL 之蒸餾液，此困難可藉由重覆練習克服。一般來說，當蒸汽上升至分餾管頂端時，大約在 10 至 30 秒內可收集到 100 μL 蒸餾液。
- (2) 收集蒸餾液時可慢慢將氣凝管抽出，此動作可去除氣泡，而不影響到蒸餾液體積，當蒸餾液體積達到 100 μL 時，迅速將氣凝管開口端移開。
- (3) 若需要收集較多之蒸餾液時，可使用較大體積之樣品瓶，但也需要較長的凝結時間，或者可以使用冷凝設備，但在此情況時濃縮係數會降低。收集至 100 μL 蒸餾液時，蒸汽會快速增加，甚至會超越氣凝管之承載能力，必要的話可使用較長的氣凝管(如 100 cm)。

5. 關閉加熱裝置靜待整個系統冷卻，在蒸餾過程中，整個系統處於高壓狀態，切勿於系統尚未冷卻前進行拆卸，以免引起氣爆。本方法不建議使用更大功率之加熱裝置或內徑更小之氣凝管，因為這些設備可能使整個蒸餾系統產生不安全的蒸汽壓力。

(三) 氣相層析／火焰離子偵測器操作條件(參考用，可視實際條件適當調整)

1. 分離管柱：DB-Wax，長度 30 m，內徑 0.53 mm，膜厚 1.0 μm ，或其他可有效分離待測物之層析管柱。
2. 管柱溫度：起始溫度 40 $^{\circ}\text{C}$ ，第一次升溫速度為每分鐘 5 $^{\circ}\text{C}$ ，升溫至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，第二次升溫速度為每分鐘 15 $^{\circ}\text{C}$ ，升溫至 230 $^{\circ}\text{C}$ ，最終溫度為 230 $^{\circ}\text{C}$ ，持續 5 分鐘。
3. 注射口溫度：220 $^{\circ}\text{C}$ 。
4. 注射方式：不分流(Splitless)，注入 1 μL 。

5. 載流氣體：氮氣，流速 5 mL/min。
6. 火焰離子偵測器溫度：230°C。
7. 補充氣體：氮氣，30 mL/min。
8. 氫氣及空氣：氫氣流量為 40 mL/min，空氣流量為 450 mL/min。

(四) 檢量線製備與確認：

1. 配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，建議線性範圍為 20 µg/L 至 500 µg/L。
2. 依七、(一)或(二)進行共沸蒸餾前處理，蒸餾液依七、(三)儀器條件，以氣相層析/火焰離子偵測器分析。
3. 檢量線校正方式:以內標準品校正方式建立檢量線，由分析結果計算四氫呋喃、異丙醇、丙酮之感應因子(Response Factor,RF)，再計算其平均感應因子及相對標準偏差(RSD)。

$$RF = \frac{(A_s)(C_{is})}{(A_{is})(C_s)}$$

A_s ：化合物感應面積

A_{is} ：內標準品感應面積

C_s ：待測物的濃度

C_{is} ：內標準品的濃度

$RSD \% = (\text{標準偏差} / \text{平均感應因子}) \times 100\%$

\overline{RF} ：檢量線標準溶液中每一個化合物的平均感應因子

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{N}$$

RF_i ：檢量線標準溶液中，每一種濃度的感應因子

若校正因子在工作範圍內之相對標準偏差(RSD)小於 20%，則可假設檢量線為通過原點之直線，而以平均校正因子代替檢量線作定量分析。

4. 檢量線確認：完成檢量線分析後，必須以不同於檢量線來源之標準品，配製檢量線中間點濃度之檢量線初始確認標準溶液，依查核檢量線之適用性，其百分偏差應在 ±30% 間。若無法達到，則需重新製作檢量線。
5. 檢量線查核：每天分析前，均需製備檢量線持續確認標準溶液(檢量

線中間點濃度)，並計算濃度，如注入之標準溶液所得濃度，和配製濃度百分偏差超過±20%，則需重新製作檢量線。

八、結果處理

內標準法定量:計算液體樣品或以體積取樣濃度。

$$\text{濃度}(\mu\text{g}/\text{L}) = \frac{(A_s)(C_{is})(V_{ex})}{(A_{is})(\overline{RF})(V_o)}$$

其中：A_s = 待測化合物特性離子之感應訊號

A_{is} = 內標準品特性離子之感應訊號

C_{is} = 內標準品之濃度 (mg/L)

V_o = 萃取水樣之體積 (L)

V_{ex} = 定容體積 (mL)

\overline{RF} = 平均感應因子

九、品質管制

- (一) 檢量線建立後，需以不同於檢量線來源之標準品，配製相當於檢量線中間濃度之標準溶液，注入氣相層析儀，確認檢量線之適用性，其百分偏差應在±30%間。
- (二) 每日分析時，需以檢量線中間濃度之標準溶液，注入氣相層析儀，查核檢量線之準確性，其百分偏差應在±20%間。
- (三) 空白樣品分析:分析樣品前、高濃度樣品分析後及每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白分析，以查核是否受到污染。空白分析值應低於兩倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析:每批次或 10 個樣品至少執行一次查核樣品分析，其回收率應在 70% 至 130% 間。
- (五) 重複樣品分析:每批次或 10 個樣品至少執行一次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 30% 內。
- (六) 添加樣品分析:每批次或 10 個樣品至少執行一次基質添加分析，以監測及評估分析數據，回收率應在 70% 至 130%。表一為單一實驗室於地下水、放流水樣品基質添加分析所得之回收率。

十、精密度與準確度

單一實驗室於地下水、放流水樣品添加標準溶液之回收率，結果如表一。分析 5 個添加檢量線中間點濃度之樣品，四氫呋喃、異丙醇與丙酮之精密度與準確度，結果如表二。以大型共沸蒸餾裝置建立之異丙醇方法偵測極限為 1.59 μg/L、四氫呋喃方法偵測極限為 2.72 μg/L，

微型共沸蒸餾裝置建立之丙酮方法偵測極限為 48 µg/L。

十一、參考資料

- (一)陳秀懃等，工業園區廢水及地下水污染調查分析研究，行政院環境保護署，EPA-92-ES3S-02-02，中華民國 92 年。
- (二)U.S.EPA. Volatile, Nonpurgeable, Water-Soluble Compounds by Azeotropic Distillation. Method 5031, 1996.
- (三)行政院環境保護署，層析檢測方法總則 NIEA M150.00C，中華民國 91 年 3 月 5 日。
- (四)行政院環境保護署，土壤及事業廢棄物中非鹵有機物檢測方法—氣相層析儀/火焰離子化偵測法 NIEA M 611.02C，中華民國 92 年 12 月 24 日。

註 1：廢液分類處理原則—相關樣品廢液，依有機非鹵廢液處理。

註 2：本方法所參考之檢測方法，如未另規定，均以最新版為主。

表一 單一實驗室於地下水、放流水樣品添加標準溶液之回收率

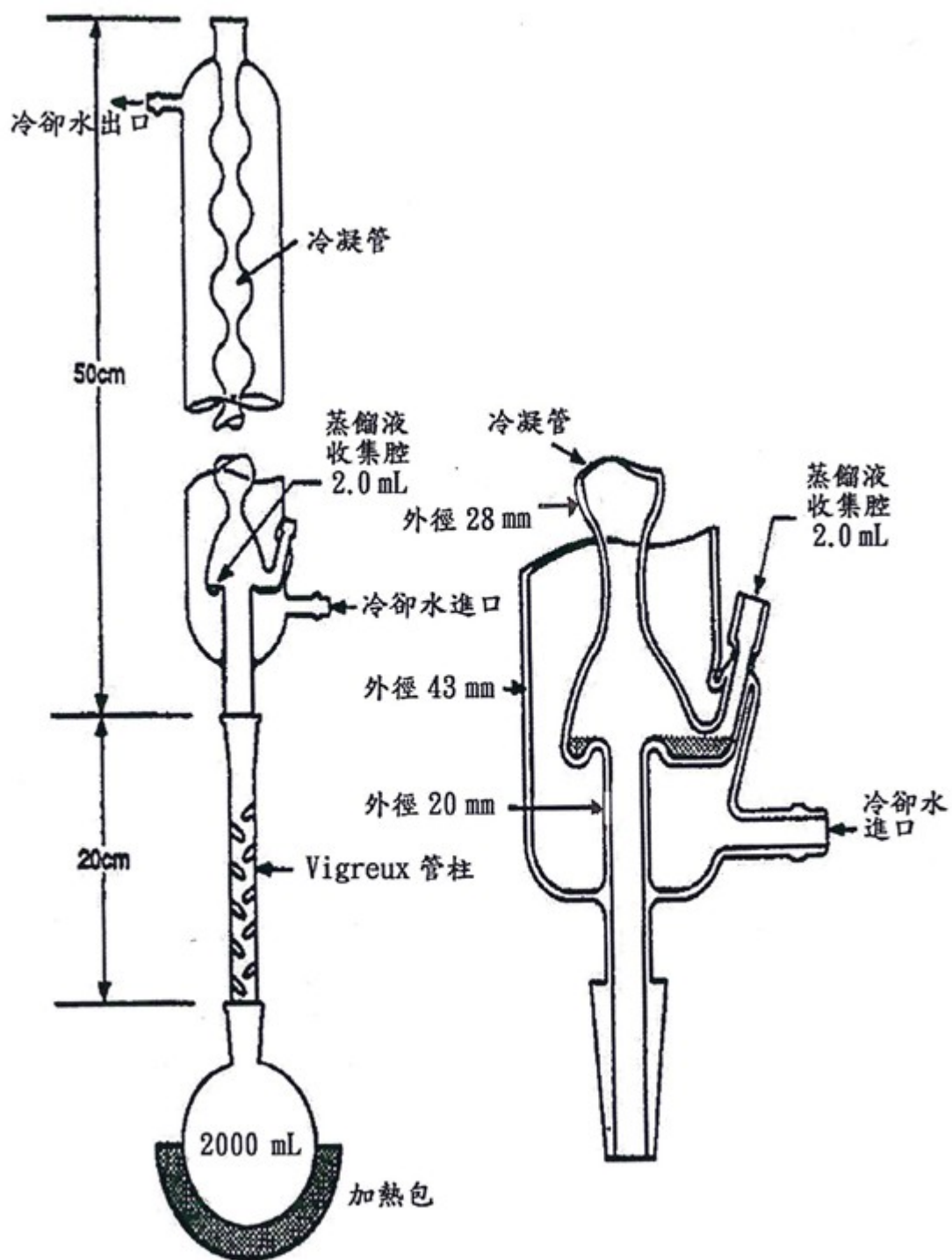
化合物	某工業園區地下水樣品				某工業園區放流水樣品			
	添加濃度 μg/L	添加前分 析值 μg/L	添加後分 析值 μg/L	回收率 %	添加濃度 μg/L	添加前分析 值 μg/L	添加後分 析值 μg/L	回收率 %
大型蒸餾裝置								
四氫呋喃	100	nd	85.6	86	100	nd	71.0	71
異丙醇	100	nd	116	116	100	nd	103	103
微型蒸餾裝置								
丙酮	1980	nd	1800	90.9	1980	nd	1960	99

表二 單一實驗室添加5組檢量線中間點濃度之試劑水樣品之精密度、準確度

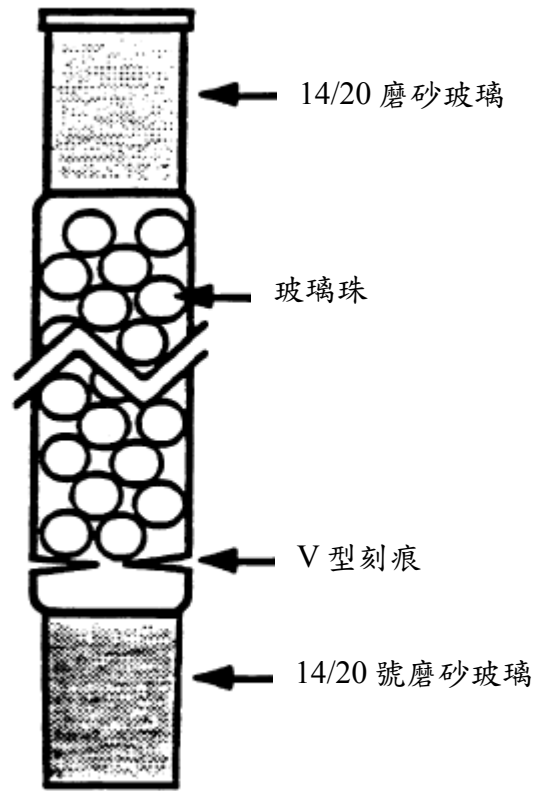
化合物 \bar{X}	配製值 μg/L	分析值					平均值	平均 回收率%	SD	精密度 RSD %	準確度 (%)
		一	二	三	四	五					
大型蒸餾裝置											
四氫呋喃	88.6	84.8	83.2	72.2	70.4	75.8	77.3	87.2	6.45	8.34	72.7~102
異丙醇	78.5	76.5	76.2	76.9	73.6	77.6	76.2	97.0	1.51	2.02	93.2~101
微型蒸餾裝置											
丙酮	1980	1900	1940	1980	2080	2140	2008	101.4	99.6	5.0	91.3~111

$$\bar{X}(\%) = \left(\frac{\bar{X}_n}{C} \pm \frac{2S}{C} \right) \times 100\% \quad RSD(\%) = \frac{S}{\bar{X}_n} \times 100\%$$

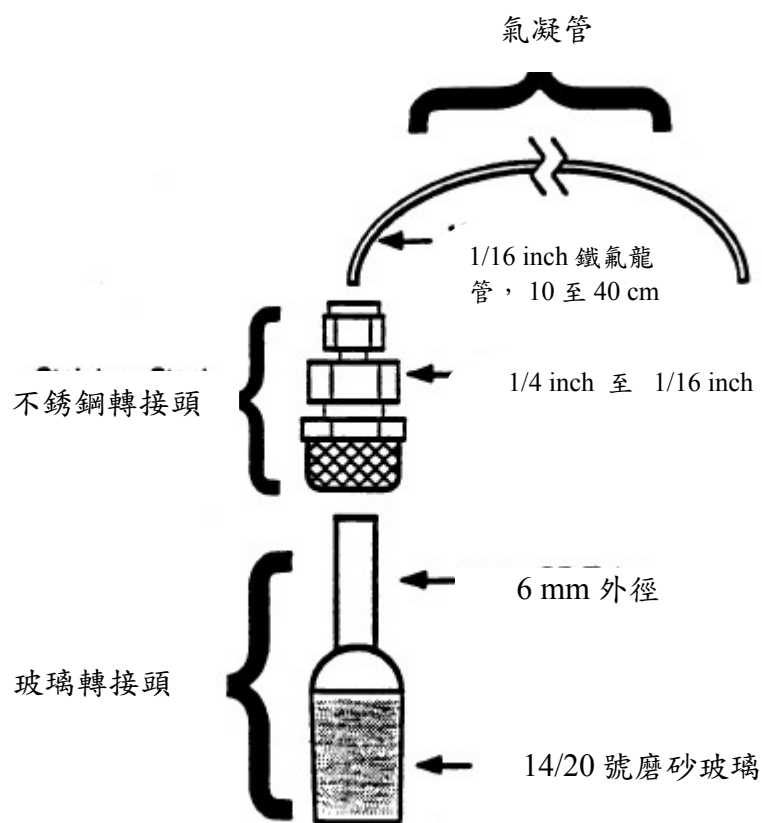
X_i 為個別分析結果， n 為分析次數， \bar{X}_n 為分析結果平均值， S 為標準偏差， C 為參考標準物質或配製值濃度



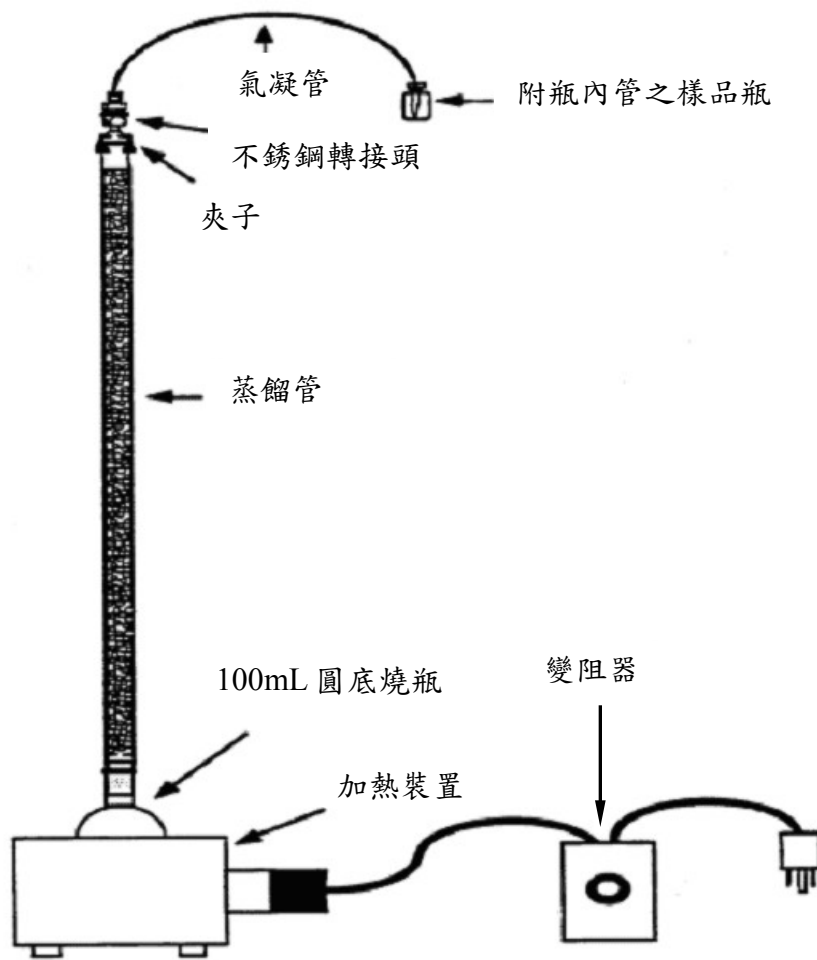
圖一 大型共沸蒸餾裝置圖



圖二 微型共沸蒸餾系統蒸餾管



圖三 微型共沸蒸餾系統氣凝管與轉接頭



圖四 微型共沸蒸餾系統