

水中總有機碳檢測方法—過氧焦硫酸鹽加熱氧化／紅外線測定法

NIEA W532.52C

一、方法概要

水樣導入消化反應器中與濃磷酸或濃硫酸反應後，水樣中的無機碳轉換成二氧化碳，吹氣將其排出後，殘留水樣即再加入過氧焦硫酸鹽溶液，將有機碳氧化轉換為二氧化碳，隨即被載流氣體導入非分散式紅外線分析儀，檢測出水樣中總有機碳的濃度^註。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水源、飲用水、地面水（不含海水）、地下水及廢污水中總有機碳含量之檢測。

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，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) 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，可增加反應時間或增加過氧焦硫酸鹽以去除干擾。
- (八) 當檢測濃度小於 1 mg C/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、設備與材料

- (一) 過氧焦硫酸鹽加熱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。

(六) 濾膜：0.45 μm 孔徑，HPLC 級濾膜、玻璃纖維濾膜或銀薄膜濾膜，濾膜在使用前需先溼潤。

(七) 天平：可精秤至 0.1 mg。

(八) 採樣瓶：附鐵氟龍內襯瓶蓋的棕色玻璃瓶。使用前玻璃瓶須用酸浸泡，接著以試劑水反覆清洗，再以鋁箔紙包覆瓶口放入 400°C 烘箱加熱至少 1 小時；鐵氟龍內襯以清潔劑清洗，接著以試劑水反覆清洗，以鋁箔紙包覆後，在 100°C 烘箱加熱 1 小時。

五、試劑

(一) 試劑水：將一般去離子或蒸餾水經由約 450 g 活性碳吸附床過濾，或由純水製造系統製造而得之不含有機碳之去離子或蒸餾水。

(二) 濃磷酸或濃硫酸：試藥級。

(三) 鄰苯二甲酸氫鉀 (KHP, Anhydrous potassium biphthalate, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$)：試藥級，使用前須經 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 乾燥至恆重。

(四) 有機碳儲備標準溶液：溶解 2.1254 g 的無水鄰苯二甲酸氫鉀於試劑水中並定容至 1000 mL，此溶液濃度為 1000 mg C/L。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 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 保存。

(五) 無水碳酸鈉 (Anhydrous sodium carbonate, Na_2CO_3)：試藥級，使用前須經 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 乾燥至恆重。

(六) 無水碳酸氫鈉 (Anhydrous sodium bicarbonate, NaHCO_3)：試藥級，使用前須經 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 乾燥至恆重。

(七) 無機碳儲備標準溶液：溶解 4.4122 g 試藥級無水碳酸鈉於試劑水中，再加入 3.497 g 無水碳酸氫鈉，並定容至 1000 mL，此溶液濃度為 1000 mg C/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。

(八) 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。

(九) 吹氣用氣體：任何不含二氧化碳及碳氫化合物之氣體。

(十) 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

(一) 採樣：樣品採集於採樣瓶中，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，所用瓶蓋以厚的矽膠被覆鐵氟龍的墊片封瓶，並且是開口式，能呈正壓式密封。

(二) 保存：採集的樣品如果無法立即分析，則需 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 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，並於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 條件下可保存 14 天。

七、步驟

(一) 樣品前處理：

- 1、水樣中含有大顆粒或不溶物質時，使用樣品混合器或均質器加以攪拌，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的樣品。
- 2、若僅檢測溶解性有機碳時，以 $0.45 \mu\text{m}$ 孔徑濾膜過濾水樣。
- 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。
- 4、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，加濃磷酸或濃硫酸至 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去除無機碳。。

(二) 儀器操作：依儀器製造廠商提供之操作說明文件，進行儀器設定校正或操作，並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。

(三) 檢量線製備：

- 1、視水樣濃度範圍，配製至少五種濃度（不含空白）之有機碳檢量線標準溶液。以檢量線標準溶液與儀器反應所得訊號，再與標準品中有機碳含量（mg C/L）作圖，繪製檢量線。
- 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濃度附近之標準品進行檢量線確認。若檢量線在指定範圍內無法被確認，則應找出原因並在樣品分析前重新校正儀器。

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，再將已扣除方法空白的樣品儀器反應對應於檢量線，而可求得樣品的總有機碳含量，或依儀器操作手冊執行之。

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。檢量線確認相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (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。如樣品含有大顆粒或不溶物質須經均質或過濾處理時，則方法空白須包含七、步驟(一) 1 及 2 執行分析。
- (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) 添加分析：每 10 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。

(七) 無機碳去除效率之檢查：每次樣品分析前須執行無機碳去除效率之檢查，其無機碳去除效率須大於 90%。

十、精密度與準確度

以非分散式紅外線分析儀為偵測器，過氧焦硫酸鹽加熱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 C/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

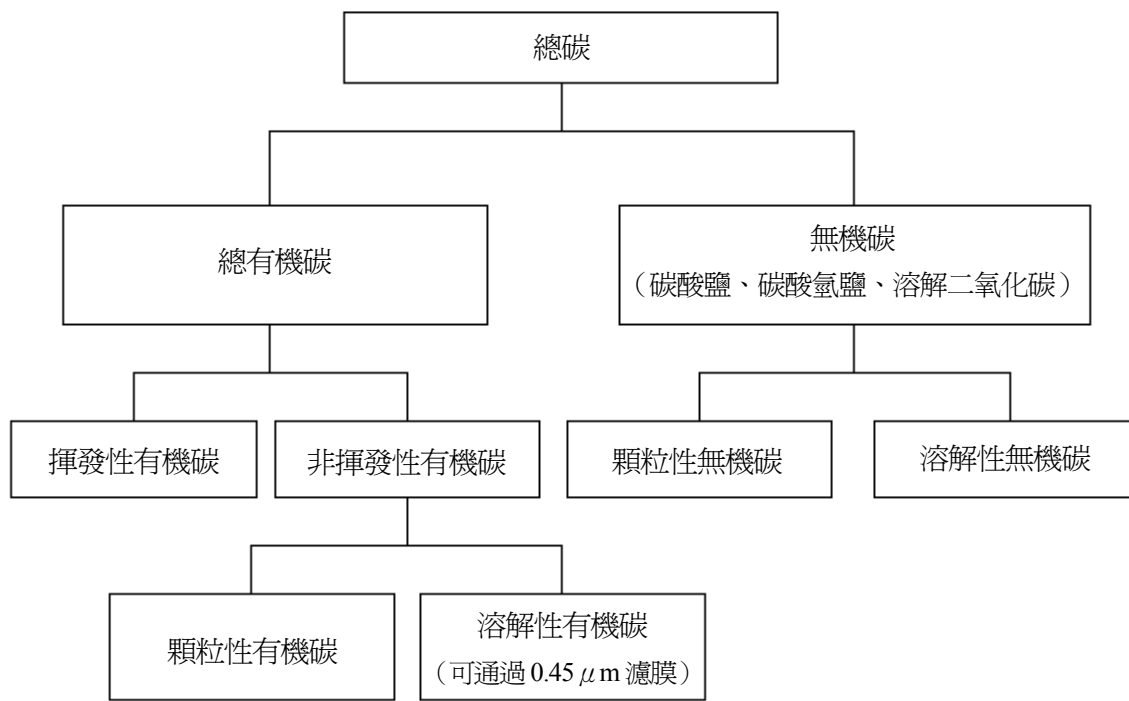
$$S_1 = 0.08X + 0.1$$

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 C/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, 21st ed., Method 5310C, pp.5 - 23 ~ 5 - 25. APHA, Washington, D.C., USA, 2005.

註：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