水中柴油總碳氫化合物檢測方法－氣相層析／火焰離子偵測法

NIEA W802.51B

一、 方法概要

水樣以二氯甲烷萃取，萃取液經去水、濃縮及定容後，以氣相層析儀，搭配火焰離子偵測器，分析水中柴油總碳氫化合物含量。

二、 適用範圍

本方法檢測之柴油總碳氫化合物（Total petroleum Hydrocabon as Diesel；TPH_d），相當於烷類從C_{10}到C_{28}範圍的碳氫化合物，其沸點約在170℃到430℃間。適用於地面水體、地下水、放流水、飲用水、飲用水水源及海水之柴油總碳氫化合物含量的檢測。單一實驗室所測得之方法偵測極限如表一及表二。

三、干擾

(一) 當使用的溶劑、試藥、玻璃器皿及其他樣品處理過程中的硬體設備含有污染物時，將會造成檢測時的干擾，其結果可能爲單一或多項污染以導致圖譜干擾或基線上升。檢驗室必要時可進行試劑空白分析，以確認其干擾來源。

(二) 鄰苯二甲酸酯類會引起分析上嚴重之干擾，此類污染常源自塑膠器皿，故在採樣及分析過程中，不可使用塑膠器皿。

(三) 玻璃器皿必須清洗以避免干擾，一般以溶劑淋洗，然後以清潔劑清洗，再以自來水、試劑水或有機溶劑淋洗。玻璃器皿晾乾或烘乾（僅限於非定容器皿）後，適當貯放，避免污染。

(四) 分析過程如遇到濃度特別高的樣品，可緊隨著分析空白溶劑樣品，以確認系統是否有跨次污染。

(五) 萃取過程中發生乳化現象時，可加入適量氯化鈉、攪拌或進行連續式液－液萃取等方式去除乳化。

(六) 火焰離子化偵測器爲非選擇性偵測器，樣品中有一些非目標待測物可能會干擾分析。

四、設備及材料

(一) 採樣瓶：1 L，棕色玻璃材質，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯爲鐵氟龍墊片。若使用無色玻璃瓶，可以鋁箔紙包於瓶外，以避免照光。使用前，玻璃瓶及瓶蓋內襯應事先清洗乾淨，並以丙酮或二氯甲烷淋洗後晾乾，以避免污染。

(二) 分液漏斗：2 L，硼矽玻璃材質，附鐵氟龍活栓，不得使用潤滑油脂。

(三) 圓底燒瓶：250或500 mL，硼矽玻璃材質。

(四) 濃縮裝置：可使用K-D濃縮裝置、減壓濃縮裝置、加熱減壓吹氮濃縮定量裝置、振盪減壓濃縮裝置、離心減壓濃縮裝置，或其他相似功能之裝置。

(五) 量瓶：10.0 mL等，棕色，硼矽玻璃材質。

(六) 分析天平：可精秤至0.1 mg。

(七) 注射針或微量移液管。

(八) 氮氣及氦氣：純度爲99.999□以上，可使用去水、去有機物及去氧裝置淨化之。

(九) 氮氣吹乾裝置。

(十) 除水裝置：無水硫酸鈉去水玻璃管柱、GoreTex除水膜，或其他相似具除水功能之材料或裝置。

(十一) 氣相層析儀－具設定昇溫程式功能之氣相層析儀，以及其它必需之附件，如注射針、層析管柱及氣體等的完整分析系統。

１、層析管柱：

(１) DB-1或DB-1HT，30 m × 0.25或0.32 mm內徑，膜厚爲0.25或0.10μm或其同級品。

(２) DB-5，30 m × 0.25 mm內徑，膜厚爲0.25μm或其同級品。

２、火焰離子偵測器

偵測器溫度：300□

輔助氣體：氮氣，45 mL/min

氫氣流速：30 mL/min

空氣流速：350 mL/min

３、數據處理系統

五、試劑

(一) 試劑水：不含有機物之去離子水，或符合前述規格之市售純水。

(二) 二氯甲烷、丙酮、甲醇、正己烷：試藥級或同級品（註１）。

(三) 無水硫酸鈉：粒狀，殘量級。

(四) 柴油標準品：可用市售之柴油或購買經確認濃度之柴油標準溶液，做爲柴油標準品，貯存於4 ± 2□以下。

(五) C_{10}、C_{28}烷類標準品：標準品可使用C_{10}、C_{28}標準溶液，或包含同一系列的正烷類（至少包含C_{10}至C_{28}）標準溶液，用以建立柴油範圍始末滯留時間。

(六) 儲備標準溶液：精秤適量柴油標準品約0.1 g於10 mL量瓶中。以二氯甲烷稀釋並定容，加瓶塞並翻轉量瓶數次加以混合，移至具鐵氟龍襯裡且附螺旋蓋之棕色瓶中，貯存於4 ± 2□以下。

(七) 中間標準溶液：中間標準溶液濃度的配製，由儲備標準溶液以丙酮當溶劑稀釋至適當濃度，中間標準溶液貯存於具鐵氟龍襯裡且附螺旋蓋之棕色瓶中，貯存於4 ± 2□以下。

六、 採樣與保存

(一) 以乾淨之棕色玻璃採樣瓶收集水樣1 L以上（採樣瓶不得以擬採之水預洗）。

(二) 裝填樣品於採樣瓶時，須避免採樣人員的手套接觸樣品而產生污染。採樣後，立即密封樣品，所有樣品在採集後到萃取前，必須冷藏在4 ± 2□下。

(三) 採樣後14天內完成萃取，萃取後40天內完成分析。

七、步驟

(一) 氣相層析分析條件（僅供參考，可視實際需要適當調整，註２）

１、使用管柱：DB-1HT，30 m × 0.32 mm內徑，膜厚0.10μm

注射器溫度：300□

注射體積：1μL

載流氣體：氦氣，3 mL/min

層析升溫程式：50□保持5分鐘，以每分鐘10□升溫至350□，並保持10分鐘。

２、使用管柱：DB-5，30 m × 0.25 mm內徑，膜厚 0.25μm

注射器溫度：300□

注射體積：1μL

載流氣體：氦氣，2 mL/min

層析升溫程式：40□保持3分鐘，以每分鐘12□升溫至300□，並保持10分鐘。

(二) 檢量線製備

由五、(七)中間標準溶液，配製至少5種不同濃度檢量線標準溶液，於氣相層析儀以火焰離子偵測器分析，圖一為高級柴油之氣相層析圖。選取代表柴油範圍（C_{10}～C_{28}）所在層析滯留時間C_{10}起始C_{28}結束選擇位置，設定條件積分（註３）由C_{10}～C_{28}之間的尖峰面積總和與注量製作檢量線。標準溶液注入氣相層析儀所得之感應訊號（Response）對注入量所得之比值稱為校正因子（Calibration Factor，CF）。柴油總碳氫化合物之校正因子（CF）計算式如下：

$$\text{校正因子（CF）} = \frac{\text{尖峰面積總合}}{\text{所注入之重量（ng）}}$$

計算不同注入量時之校正因子，若工作之範圍內校正因子之相對標準偏差（RSD%）小於20%，則可假設檢量線為通過原點之直線，而以平均校正因子作定量。

溶液值%；值%檢核後

(三) 檢量線查核

前以近溶液續用性。續用性若相對誤差值大於20%，則須重新配製檢量線標準溶液再確認；若相對誤差值仍大於20%，則須重新製備檢量線。以校正因子計算相對誤差值之算式如下：

$$\text{相對誤差值}\quad(\%)=\frac{CF_1-\overline{CF}}{\overline{CF}}\times 100\ \%$$

$\overline{CF}$ ：起始檢量線之平均校正因子

CF_1：查核用之中間濃度校正因子

(四) 樣品分析

１、萃取

在水樣瓶上標示水平刻度（由試劑水或自來水推算分析水樣之體積），將全量水樣倒入2 L之分液漏斗中，量取60 mL二氯甲烷，倒入採樣瓶內沖洗之，然後將洗液倒入分液漏斗，搖動，靜置，俟水樣分層後，收集有機層於三角瓶，重複二氯甲烷萃取步驟2次，有機層合併收集於三角瓶中。作添加及查核樣品分析時，標準液須先轉移於丙酮溶劑中，再行添加於水樣。

２、去水（擇一使用）

（1）無水硫酸鈉去水管柱除水：

置少許玻璃棉於去水玻璃管柱底部，然後加入5至10 cm高之無水硫酸鈉，將有機萃取液通過此去水玻璃管，收集於圓底燒瓶，再以20至30 mL之二氯甲烷沖洗三角瓶及玻璃管，合併洗液於濃縮瓶。

（2）除水膜去水：如Goretex除水膜。

（3）其他類似除水功能之材料或裝置。

３、濃縮

以適當濃縮裝置濃縮萃取液至近乾，以二氯甲烷定容至適當體積。

４、注射1μL此萃取液於氣相層析儀中，進行樣品的分析。

５、若樣品濃度超過檢量線濃度範圍，可將萃取液，以二氯甲烷作適當的稀釋後再行分析。

八、 結果處理

樣品中柴油總碳氫化合物含量之濃度可使用七、(二)建立之檢量線（平均校正因子）及待測物滯留時間範圍內之尖峰面積總和計算之，樣品中待測物之尖峰面積積分方式，須與檢量線建立之積分方式相同。

$$樣品濃度（mg/L）=\frac{A\times V_1\times D}{\overline{CF}\times V_2\times V}$$

其中

A：萃取液柴油樣品滯留時間範圍內之尖峰面積總和

V_1：萃取液之定容體積（mL）

D：萃取液稀釋倍數

V_2：萃取液注入量（μL）

$\overline{CF}$：平均校正因子

V：水樣之體積（mL）

九、品質管制

(一) 空白樣品分析：於進行樣品分析之前，檢測人員必須執行不含有機物試劑水的方法空白分析，以確認所有玻璃器皿和試劑無干擾。每批次樣品（樣品少於10個時）或每10個樣品至少執行一個空白分析，空白樣品分析結果需小於2倍方法偵測極限。

(二) 查核樣品分析：以空白樣品爲基質，加入適量的標準溶液後進行分析，計算其回收率。其頻率爲每一批次或每10個樣品執行一個查核樣品分析。

(三) 重複樣品分析：每一批次或每10個樣品執行一個重複樣品分析。

(四) 添加樣品分析：添加適量標準溶液到真實樣品後進行分析，計算其回收率。頻率爲每批次或每10個樣品中應做一個樣品添加。

十、精密度與準確度

(一) 表一及表二爲單一實驗室進行真實樣品標準添加重複分析的回收率及相對百分偏差結果。

(二) 表三及表四爲單一實驗室以淡水及海水爲樣品基質，進行5組添加分析，添加量爲200μg/L，測試所得的精密度及準確度。

十一、參考文獻

(一) 行政院環境保護署，水中石油系碳氫化合物檢測方法之建立，EPA–89–E3S3–03–01，中華民國89年12月。

(二) 行政院環境保護署，.00C。中華民國91年3月5日。

(三) 行政院環境保護署，非鹵有機物檢測方法－氣相層析儀／火焰離子化偵測法（GC/FID），NIEA R710.20C。中華民國87年6月20日。

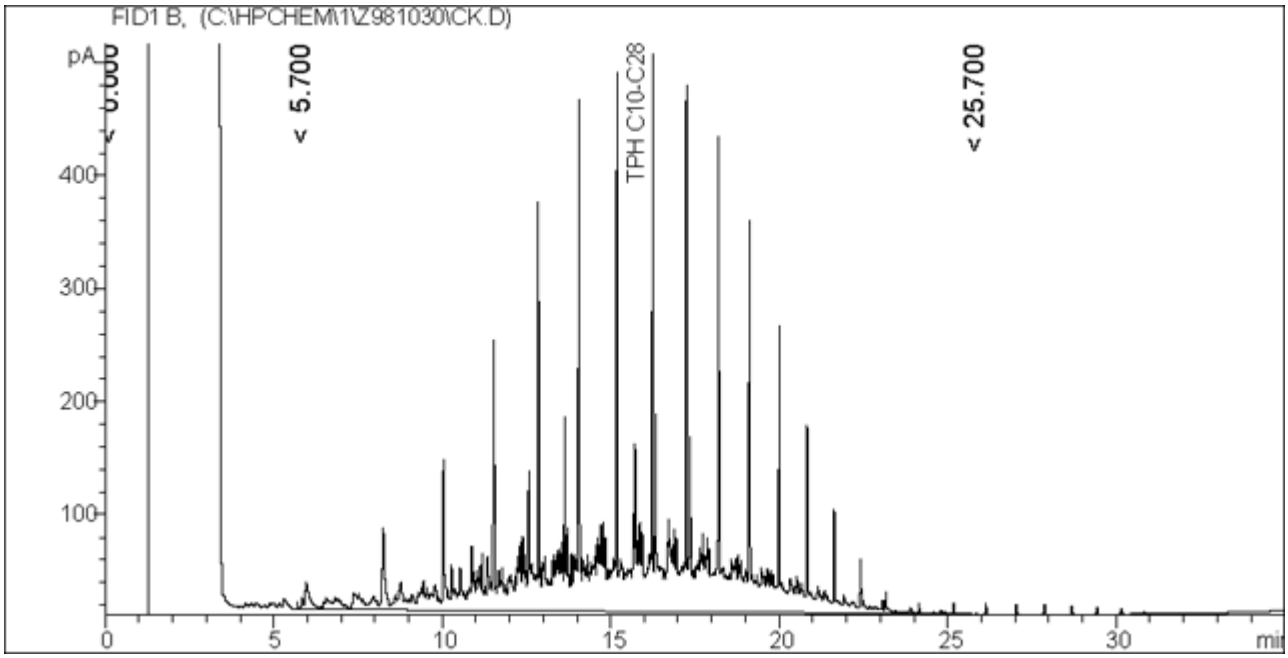
(四) 行政院環境保護署，NIEA M611.02C中華民國92年9月24日。

(五) U.S.EPA. Nonhalogenated Organics Using GC/FID Test Methods for Evaluating Solid Waste Method 8015B，1995。

註１：廢液分類處理原則－本檢驗中所產生含二氯甲烷之樣品廢液，須依有機含鹵素（含氯有機溶劑）廢液處理。

註２：層析效能規範：氣相層析儀操作條件應選擇能夠適切分離溶劑前端的化合物和正己烷（C_6）。此外，在C_{10}前滯留時窗範圍，圖譜應有清晰的基線（baseline）。

註３：層析由設定積分條件若無法獲得良好水平基線時而影響積分面積之偏差可改以手動積分方式調整基線以獲得正確積分面積。



圖一　柴油標準溶液層析圖

表一

淡水基質真實樣品之柴油總碳氫化合物分析結果

樣品編號	樣品分析值 μg/L	添加濃度 μg/L	添加分析值 μg/L	添加重複分析值 μg/L	添加回收率 %	添加重複回收率 %	相對百分偏差%	方法偵測極限 μg/L
A	130	100	251	265	121	135	5.5	7.5
B	22	20	45	46	115	120	2.2	
C	187	200	416	418	114	115	0.5	

註： 樣品A～C分別爲以真實地下水及河川水爲基質任意添加待測物後之樣品分析結果。

表二

海水基質真實樣品之柴油總碳氫化合物分析結果

樣品編號	樣品分析值 μg/L	添加濃度 μg/L	添加分析值 μg/L	添加重複分析值 μg/L	添加回收率 %	添加重複回收率 %	相對百分偏差%	方法偵測極限 μg/L
D	113	100	177	171	64	58	3.9	21.2
E	24	20	41	49	87	126	17.4	
F	ND(~21)	200	166	27	71	/	23.1	

註： 樣品D～F分別爲以真實海水爲基質任意添加待測物後之樣品分析結果。

表三

淡水基質柴油總碳氫化合物之準確度和精密度測試結果

分析值μg/L	平均值μg/L	平均回收率（%）	標準偏差μg/L	精密度（RSD）%	準確度（X）%
185 180 173 197 185	184	92	8.9	4.8	83～101

配製濃度：200μg/L（相當於水樣濃度）

表四

海水基質柴油總碳氫化合物之準確度和精密度測試結果

分析值μg/L	平均值μg/L	平均回收率（%）	標準偏差μg/L	精密度（RSD）%	準確度（X）%
149 175 165 144 156	158	79	12.5	7.9	66 ～ 91

配製濃度：200μg/L（相當於水樣濃度）