

土壤、底泥及事業廢棄物中半揮發性／非揮發性有機物 檢測樣品製備方法總則

中華民國102年12月17日環署檢字第1020109411號公告

自中華民國103年3月15日生效

NIEA M151.02C

一、方法概要

本方法係將一已知體積或重量之土壤、底泥及事業廢棄物樣品，以溶劑萃取或稀釋其非揮發性及半揮發性有機物成分，萃取時可依待測物之性質選用適當萃取方法萃取之，萃取液以 K-D 等濃縮裝置或其他濃縮技術濃縮後，必要時再進一步淨化、濃縮之，再以儀器定量分析。

二、適用範圍

- (一) 本方法係說明從各種不同基質之樣品中，定量萃取其中半揮發性及非揮發性有機物之程序，所產生的萃取液，可依各特定的檢測方法進行淨化及/或分析之步驟。適用之樣品基質包括：土壤、底泥、水溶液/非水溶液及固態事業廢棄物等。
- (二) 樣品稀釋法是使用於非水溶液/固態樣品之半揮發性及非揮發性有機物樣品，於淨化及/或分析前的溶劑萃取及/或分析前的溶劑稀釋步驟。
- (三) 各種樣品基質之詳細前處理步驟，請參考本署公告之各特定的檢測方法。
- (四) 下述為各種樣品基質型態，萃取方法及其適用之待測物。

基質	萃取方法	待測物
液體	分液漏斗液相-液相萃取法	半揮發性及非揮發性有機物
液體	連續式液相-液相萃取法	半揮發性及非揮發性有機物
液體	固相萃取法	半揮發性及非揮發性有機物
固體	索氏萃取法	半揮發性及非揮發性有機物
固體	自動索氏萃取法	半揮發性及非揮發性有機物
固體	加壓流體萃取法	半揮發性及非揮發性有機物
固體	微波萃取法	半揮發性及非揮發性有機物
固體	超音波萃取法	半揮發性及非揮發性有機物
固體	超臨界流體萃取法	非揮發性石油碳氫化合物
固體	超臨界流體萃取法	多環芳香族碳氫化合物
固體	超臨界流體萃取法	多氯聯苯及有機氯殺蟲劑
非水溶液溶劑 可溶之廢棄物	樣品稀釋法	半揮發性及非揮發性有機物

三、干擾

- (一) 溶劑、試劑、玻璃器皿及其他樣品處理過程中所用之器皿，皆可能對樣品分析造成誤差及/或干擾。所有這些物質必須在設定的分析條件下，進行方法空白分析，證明其無干擾，必要時在全是玻璃的系統內進行特定試劑及溶劑純化之蒸餾。
- (二) 樣品中共萃取之干擾物隨來源之不同而異，若萃取液因干擾而無法分析，則需先淨化。
- (三) 鄰苯二甲酸酯存在許多常用實驗室的作品中，應避免使用塑膠製品，分析時應執行品管樣品，以監測鄰苯二甲酸酯的可能污染。
- (四) 殘留在玻璃器皿上之清潔劑可能會使某些待測物裂解，特別是阿特靈、飛佈達和大多數有機磷農藥。
- (五) 分析土壤、底泥、水溶液/非水溶液及固態事業廢棄物之樣品時，應考量基質可能造成之干擾。

四、設備與材料

參見現行公告之各特定檢測方法中設備與材料的敘述。

五、試劑

- (一) 參見各特定檢測方法中，有關必需使用溶劑的敘述。
- (二) 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，。
- (三) 儲備標準溶液：儲備溶液可由純標準品自行配製或採購經確認之標準品，儲備標準溶液應配製於可與水互溶之溶劑（如甲醇、丙酮、異丙醇）中，儲存於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，並經常檢查其穩定性，若與查核標準溶液比對發現有問題時，須儘速重新配製。
- (四) 擬似標準品：擬似標準品（為不具化學活性之化合物，且不存在於環境樣品中），於樣品萃取前或其他處理前，加入於每一樣品、空白樣品、查核樣品和添加分析樣品中。擬似標準品之添加體積應小於 1 mL，濃度為 10 倍定量極限或接近檢量線中間點。針對不同類別待測物之建議擬似標準品如表一。通常於每一類別之待測物中，加入三種或更多的標準品。
- (五) 添加分析標準品：針對每一同類待測物，選擇五種或更多的待測物，作為添加分析標準品；下述為各類待測物樣品之建議添加標準品及其儲備溶液濃度。而添加量之決定，若方法中有規定則依方法執行，若方法中未有準則，一般添加於樣品中待測物標準品濃度應為原樣品中待測物濃度之 1 至 5 倍，若未知樣品中待測物濃度時，可添加樣品中待測物背景值的 1 至 5 倍，另對於已知遭受污染的樣品，可添加待測物管制值、管制值的一半或接近檢量線中點濃度。

對於高濃度之樣品，若無法添加 1 至 5 倍之樣品濃度時，應備註說明。

1. 鹼性/中性和酸性添加分析儲備溶液：

- (1) 水溶液/底泥/土壤樣品：鹼性/中性和酸性添加分析溶液，溶於甲醇中，包含下表所述每一鹼性/中性化合物及酸性化合物，鹼性/中性化合物其添加濃度為 100 mg/L，酸性化合物之添加濃度為 200 mg/L。
- (2) 廢棄物樣品：包含下表所述每一鹼性/中性化合物及酸性化合物，鹼性/中性化合物其添加濃度為 500 mg/L，酸性化合物之添加濃度為 1000 mg/L。

鹼性/中性	酸性
1,2,4-三氯苯 (1,2,4-Trichlorobenzene)	五氯酚(Pentachlorophenol)
芴(Acenaphthene)	酚(Phenol)
2,4-二硝基甲苯 (2,4-Dinitrotoluene)	2-氯酚(2-Chlorophenol)
芘(Pyrene)	
N-亞硝基代二丙胺 (N-Nitroso-di-n-Propylamine)	4-氯-3-甲基酚 (4-Chloro-3-methylphenol)
1,4-二氯苯(1,4-Dichlorobenzene)	4-硝基酚(4-Nitrophenol)

2. 有機氯殺蟲劑添加分析儲備溶液：

- (1) 水溶液/底泥/土壤樣品：溶於丙酮或甲醇中，有機氯殺蟲劑及其濃度如下表所述。
- (2) 廢棄物樣品：其添加濃度為下表所述濃度之五倍。

有機氯殺蟲劑	濃度(mg/L)
靈丹(Lindane)	0.2
飛佈達(Heptachlor)	0.2
阿特靈(Aldrin)	0.2
地特靈(Dieldrin)	0.5
安特靈(Endrin)	0.5
4,4'-滴滴涕(4,4'-DDT)	0.5

六、採樣與保存

參考現行公告之各相關檢測方法。

七、 步驟

(一) 半揮發性/非揮發性有機物樣品萃取：依據樣品及待測物的物理特性，可選擇以下一種以上適當之萃取方法。在選擇適當的方法前，須先熟讀使用之方法。

1. 分液漏斗液相--液相萃取法：本方法適用於萃取水溶液樣品中不溶於水及微溶於水的有機物。將已知體積的樣品在分液漏斗中進行溶劑萃取，將萃取液濃縮，必要時應進行溶劑置換，以適用於其後的分析步驟；若樣品與溶劑間形成不能用機械方式破壞的乳狀層，則須使用連續式之液相--液相萃取法。
2. 連續式液相--液相萃取法：本方法適用於萃取水溶液樣品中之不溶於水或微溶於水的有機物。將已知體積的樣品以有機溶劑於連續式之液相--液相萃取裝置中萃取，萃取溶劑的比重須大於樣品，將萃取液濃縮，必要時應進行溶劑置換，以適用於其後的分析步驟；本方法不受分液漏斗液相--液相萃取法中之溶劑--樣品間相的分離限制。
3. 索氏萃取法：本方法適用於萃取固態樣品，如土壤/底泥及固態廢棄物中之有機化合物。固態樣品與無水硫酸鈉混合後，置入圓形濾筒中或上下二團玻璃綿塞之間，以適當溶劑於索氏萃取裝置上進行萃取，並將萃取液濃縮，必要時應進行溶劑置換，以適用於其後的分析步驟。
4. 自動索氏萃取法：本方法係使用經改裝之自動索氏萃取裝置，適用於萃取固態樣品，如土壤/底泥及固態廢棄物中之有機化合物；固態樣品與無水硫酸鈉混合後，置入圓形濾筒中或上下二團玻璃綿塞之間，以適當溶劑於自動索氏萃取裝置上進行萃取，在萃取的第一個小時允許萃取之圓筒濾紙置於沸騰之溶劑中，然後回至正常位置再萃取 1 小時；本方法可在 2 小時內得到良好之萃取效率，本裝置可結合濃縮步驟，惟需較昂貴之裝置。
5. 加壓流體萃取法：本方法適用於萃取固態樣品，如土壤/底泥及固態廢棄物中之有機化合物；固態樣品與無水硫酸鈉混合後，置於一萃取槽，用少量溶劑加壓萃取，萃取後將萃取液濃縮，必要時應進行溶劑置換，以適用於其後的分析步驟；本方法迅速有效率，且僅使用少量溶劑，惟需較昂貴之裝置。
6. 微波萃取法：本方法適用於萃取固體樣品中半揮發性有機物、有機磷農藥、有機氯殺蟲劑、含氯除草劑、酚類、多氯聯苯及戴奧辛 (PCDDs/PCDFs) 等。本方法係於密閉之容器中，將經乾燥 (或加入無水硫酸鈉) 並研磨適當大小之少量樣品加入適當溶劑，利用微

波產生溫度及壓力進行萃取，萃取後將萃取液濃縮，必要時應進行溶劑置換，以適用於其後的分析步驟；本方法迅速有效率，且僅使用少量溶劑，惟需較昂貴之裝置。

7. 超音波萃取法：本方法適用於以超音波萃取法萃取固態樣品，如土壤/底泥及固態廢棄物中之有機化合物；視樣品中有機物濃度的高或低，可分成二種方法，低濃度方法及高濃度方法。於二種方法中，已知重量的樣品與無水硫酸鈉混合除去水分後，用超音波萃取法以溶劑萃取，並將萃取液濃縮，必要時應進行溶劑置換以適用於其後的分析步驟。
 8. 超臨界流體萃取法：本方法係以超臨界流體萃取技術，萃取固態樣品，如土壤/底泥及固態廢棄物中之總可回收石油碳氫化合物、多核芳香族碳氫化合物類、多氯聯苯及有機氯殺蟲劑等。超臨界流體萃取通常以 CO₂（可加入少量溶劑作為修飾劑）為萃取溶劑，所以不會產生廢溶劑。本方法可自動化及提供快速之萃取，但只應用於少數之待測物類別，亦受限於昂貴之裝置及只適用於少量之樣品處理。
 9. 樣品稀釋法：此方法針對樣品中待測物濃度大於 20,000 mg/kg 之非水溶液樣品或固態樣品的溶劑稀釋/萃取技術。使用本方法時，分析人員須謹慎的加入正確濃度的添加分析溶液及擬似標準品，避免稀釋樣品時，同時將這些標準品稀釋至低於方法中之分析濃度。
- (二) 樣品分析：依上述任一方法進行樣品製備步驟後，該樣品可進行後續淨化、濃縮和儀器分析。

八、結果處理

略。

九、品質管制

- (一) 參考各檢測方法中品質管制之規定。
- (二) 執行每批樣品分析時，須同時進行空白樣品分析，以確認實驗室內無例行的污染。空白樣品必須經過與樣品相同的所有製備及測試步驟。
- (三) 擬似標準品必須依照各檢測方法中所述，加入於所有樣品中進行其回收率查核。詳見五、(四)節對擬似標準品的定義及其詳細說明。
- (四) 每批樣品（通常為 10 個樣品，至多 20 個樣品）分析時，必須執行一個空白樣品，一個查核樣品，一個添加樣品及一個樣品或查核樣品或添加樣品的重複分析。
- (五) 分析品管樣品(查核樣品和添加樣品或重複樣品)時，應依照各檢測

方法之規定執行。

(六) 查核樣品分析：為評估分析方法的有效性，查核樣品與真實樣品必須以完全相同的方式處理。

1. 查核樣品的製備：查核儲備溶液之添加體積應小於 1 mL，分別添加於 1 升的試劑水或空白基質中，經與樣品同時萃取、濃縮後，進行儀器分析。
2. 各類待測物的查核樣品儲備溶液及其濃度，是隨各類待測物之不同而異。各類別之待測物查核樣品儲備溶液的建議濃度分列如下：
 - (1) 酚類：查核樣品儲備溶液須包含溶於 2-丙醇之每一待測物，建議濃度為 100 mg/L。
 - (2) 鄰苯二甲酸酯類：查核樣品儲備溶液須包含下列建議濃度溶於丙酮之待測物：
 - 鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(Butyl benzyl phthalate)，10 mg/L；
 - 鄰苯二甲酸二(2-乙己基)酯 (Bis(2-ethylhexyl)phthalate)，50 mg/L；
 - 鄰苯二甲酸二正辛酯(Di-n-octylphthalate)，50 mg/L；
 - 及其他鄰苯二甲酸酯類 25 mg/L。
 - (3) 亞硝胺類：查核樣品儲備溶液須包含溶於異辛烷之每一待測物，建議濃度為 20 mg/L。
 - (4) 有機氯殺蟲劑及多氯聯苯類：查核樣品儲備溶液須包含下列建議濃度溶於丙酮或其他與水互溶的溶劑之每一成分待測物：
 - 4,4'-DDD，10 mg/L；
 - 4,4'-DDT，10 mg/L；
 - 安殺番 II (Endosulfan II)，10 mg/L；
 - 安殺番硫酸鹽(Endosulfan sulfate)，10 mg/L；
 - 安特靈(Endrin)，10 mg/L；
 - 及其他任何單一成分農藥 2 mg/L。若用於檢測 PCBs，可氯丹(Chlordane)或毒殺芬(Toxaphene)的方法，則查核樣品儲備溶液須包含最具代表性之多成份待測物，建議濃度為 50 mg/L。
 - (5) 硝基芳香族及環狀酮類：查核樣品儲備溶液須包含下列濃度溶於丙酮之每一待測物：
 - 每一種二硝基甲苯 (Dinitrotoluene) 建議濃度為 20 mg/L；
 - 異佛爾酮 (Isophorone) 和硝基苯 (Nitrobenzene) 建議濃度

- 為100 mg/L。
- (6) 多環芳香族碳氫化合物類（氣相層析法）：查核樣品儲備溶液須包含下列建議濃度溶於乙腈之每一待測物：
- 萘(Naphthalene)，100 mg/L；
 - 芴烯(Acenaphthylene)，100 mg/L；
 - 芴(Acenaphthene)，100 mg/L；
 - 芴(Fluorene)，100 mg/L；
 - 菲(Phenanthrene)，100 mg/L；
 - 蔥(Anthracene)，100 mg/L；
 - 苯(k)苯駢(Benzo(k)fluoranthene)，5 mg/L；
- 任何其他多環芳香族碳氫化合物，建議濃度為 10 mg/L。
- (7) 鹵化醚類：查核樣品儲備溶液須包含溶於甲醇或其他與水互溶的溶劑之每一待測物，建議濃度為 20 mg/L。
- (8) 氯化碳氫化合物：查核樣品儲備溶液須包含下列建議濃度溶於丙酮之每一待測物：六氯取代之碳氫化合物，10 mg/L；任何其他氯化碳氫化合物，建議濃度為 100 mg/L。
- (9) 有機磷化合物：查核樣品儲備溶液須包含溶於丙酮之每一待測物，其建議濃度為所選用添加濃度的 1000 倍。
- (10) 有機氯除草劑：查核樣品儲備溶液須包含溶於丙酮之每一待測物，建議濃度為所選用添加濃度的 1000 倍。
- (11) 半揮發性有機物類：查核樣品儲備溶液須包含溶於丙酮之每一待測物之建議濃度為 100 mg/L。
- (12) 多環芳香族碳氫化合物類（高效能液相層析法）：查核樣品儲備溶液須包含下列建議濃度溶於乙腈之每一待測物：
- 萘(Naphthalene)，100 mg/L；
 - 芴烯(Acenaphthylene)，100 mg/L；
 - 芴(Acenaphthene)，100 mg/L；
 - 芴(Fluorene)，100 mg/L；
 - 菲(Phenanthrene)，100 mg/L；
 - 蔥(Anthracene)，100 mg/L；
 - 苯(k)苯駢(Benzo(k)fluoranthene)，5 mg/L；
- 任何其他多環芳香族碳氫化合物，建議濃度為 10 mg/L。
- (13) 火炸藥物質（氣相層析法）：查核樣品儲備溶液須包含下列建議濃度之待測物：
- 1,3-二硝基苯(1,3-DNB)，0.8 µg/L；
 - 2,6-二硝基甲苯(2,6-DNT)，0.8 µg/L；

2,4-二硝基甲苯 (2,4-DNT) , 0.8 µg/L ;
1,3,5-三硝基甲苯 (1,3,5-TNB) , 0.8 µg/L ;
2,4,6-三硝基甲苯 (2,4,6-TNT) , 0.8 µg/L ;
環三亞甲基三硝胺 (RDX) , 0.8 µg/L ;
4-氨基-2,6-二硝基甲苯 (4-Am-DNT) , 0.8 µg/L ;
2-氨基-2,6-二硝基甲苯 (2-Am-DNT) , 0.8 µg/L ;
2,4,6-三硝基苯甲硝胺 (tetryl) , 0.8 µg/L ;
二硝基苯胺 (DNA) , 0.8 µg/L ;
硝基苯 (NB) , 4.0 µg/L ;
3-硝基甲苯 (3-NT) , 4.0 µg/L ;
2-硝基甲苯 (2-NT) , 4.0 µg/L ;
4-硝基甲苯 (4-NT) , 4.0 µg/L ;
硝化甘油 (NG) , 4.0 µg/L ;
四硝化戊四醇 (PETN) , 4.0 µg/L ;
環四亞甲基四硝基胺 (HMX) , 8.8 µg/L 。

十、精密度與準確度

- (一) 擬似標準品的回收率是用來檢查每一樣品中是否有異常基質的影響，樣品處理過程中是否有問題等。添加分析的回收率與實驗室查核分析的回收率比較，可顯示是否有異常基質的影響。
- (二) 本方法的績效是綜合樣品製備及檢測方法的整體結果來決定。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA, Organic Extraction and Sample Preparation, Method 3500C. 2007.
- (二) 行政院環境保護署，環境檢驗室品質管制指引通則NIEA PA101，中華民國93年。

表一 層析法建議之擬似標準品

待側物類別	分析儀器	建議擬似標準品
Phenols	氣相層析儀	2-Fluorophenol, 2,4,6-tribromophenol
Phthalate esters	氣相層析儀	Diphenyl phthalate, diphenyl isophthalate, dibenzyl phthalate
Organochlorine pesticides	氣相層析儀	2,4,5,6-Tetrachloro- <i>m</i> -xylene, decachlorobiphenyl
Polychlorinated biphenyls	氣相層析儀	Decachlorobiphenyl
Pesticides	氣相層析儀/原子放射偵測器	1,3-dimethyl-2-nitrobenzene, dibromo-octafluorobiphenyl, tetrachloro- <i>m</i> -xylene, decachlorobiphenyl, triphenylphosphate.
Nitroaromatics	氣相層析儀	2-Fluorobiphenyl
Explosives	氣相層析儀	2,5-Dinitrotoluene, 3,4-dinitrotoluene
PAHs	氣相層析儀	2-Fluorobiphenyl, 1-fluoronaphthalene
PAHs	液相層析儀	Decafluorobiphenyl
Chlorinated hydrocarbons	氣相層析儀	α ,2,6-Trichlorotoluene, 2,3,4,5,6-pentachlorotoluene, 1,4-dichloronaphthalene
Chlorinated herbicides	氣相層析儀	2,4-Dichlorophenylacetic acid
Semivolatiles	氣相層析質譜儀	Phenol-d6, 2-fluorophenol, 2,4,6-tribromophenol, nitrobenzene-d5, 2-fluorobiphenyl, <i>p</i> -terphenyl-d14
Nonvolatiles	液相層析儀/粒子射線/質譜儀或紫外光/可見光偵測器	Benzidine-d8, caffeine-15N2, 3,3'-dichlorobenzidine-d6, bis-(perfluorophenyl)-phenylphosphine oxide
Nonvolatiles	液相層析儀/粒子射線/質譜儀或紫外光/可見光偵測器	Benzidine-d8, caffeine-15N2, 3,3'-dichlorobenzidine-d6, bis-(perfluorophenyl)-phenylphosphine oxide