

硝基芳香族和環狀酮類檢測方法－毛細管柱氣相層析法

中華民國86年5月23日（86）環署檢字第28062號公告
NIEA R810.20C

中華民國91年3月5日環署檢字第0910014627號公告
修正為NIEA R810.21C

一、方法概要

本方法適用於水及土壤樣品中之 ppb 濃度範圍及廢棄物樣品中之 ppm 濃度範圍內之硝基芳香族和環狀酮類化合物的檢測。針對環境樣品，於使用本方法前，必須執行適當的樣品萃取步驟（參見 NIEA R112.00C 有機物萃取及樣品製備法（一））。潔淨之有機液體樣品以及依 NIEA R111.00C 廢棄物樣品稀釋法處理後的有機液體樣品，可使用直接注射法進行分析。使用氣相層析儀配備寬口毛細管柱，附一個或一個以上電子捕捉偵測器（ECD）或氮磷偵測器（NPD）進行樣品分析。

二、適用範圍（註1）

- （一）本方法適用於分析各種硝基芳香族和環狀酮化合物，使用氣相層析儀配備寬口毛細管柱，附電子捕捉偵測器或氮磷偵測器進行分析的方法。本方法適用於下列化合物的分析：

待測物	CAS No. ^a
2,4 - 二硝基甲苯 (2,4 - Dinitrotoluene)	121 - 14 - 2
1,4 - 二硝基甲苯 (1,4 - Dinitrotoluene)	100 - 25 - 4
2,6 - 二硝基甲苯 (2,6 - Dinitrotoluene)	606 - 20 - 2
1,4 - 萘醌 (1,4 - Naphthoquinone)	130 - 15 - 4
硝基苯 (Nitrobenzene)	98 - 95 - 3
五氯硝基苯 (Pentachloronitrobenzene)	82 - 68 - 8

a：化學文摘社登記號碼（Chemical Abstract Services Registry Number）。

- （二）本方法亦適用於下列化合物的分析：

待測物	CASNo.a
N - 丁基 - N - 乙基 - α, α, α - 三氟 - 2,6 - 二硝基 - 對 - 甲苯胺 (Benefin)	1861 - 40 - 1
Butralin	33629 - 47 - 9
1 - 氯 - 2,4 - 二硝基苯 (1 - Chloro - 2,4 - dinitrobenzene)	97 - 00 - 7
1 - 氯 - 3,4 - 二硝基苯 (1 - Chloro - 3,4 - dinitrobenzene)	610 - 40 - 2
1 - 氯 - 2 - 硝基苯 (1 - Chloro - 2 - nitrobenzene)	88 - 73 - 3

1 - 氯 - 4 - 硝基苯 (1 - Chloro - 4 - nitrobenzene)	100 - 00 - 5
2 - 氯 - 6 - 硝基甲苯 (2 - Chloro - 6 - nitrotoluene)	83 - 42 - 1
4 - 氯 - 2 - 硝基甲苯 (4 - Chloro - 2 - nitrotoluene)	89 - 59 - 8
4 - 氯 - 3 - 硝基甲苯 (4 - Chloro - 3 - nitrotoluene)	89 - 60 - 1
2,3 - 二氯硝基苯 (2,3 - Dichloronitrobenzene)	3209 - 22 - 1
2,4 - 二氯硝基苯 (2,4 - Dichloronitrobenzene)	611 - 06 - 3
3,5 - 二氯硝基苯 (3,5 - Dichloronitrobenzene)	618 - 62 - 2
3,4 - 二氯硝基苯 (3,4 - Dichloronitrobenzene)	99 - 54 - 7
2,5 - 二氯硝基苯 (2,5 - Dichloronitrobenzene)	89 - 61 - 2
Dinitramine	29091 - 05 - 2
1,3 - 二硝基苯 (1,3 - Dinitrobenzene)	99 - 65 - 0
1,2 - 二硝基苯 (1,2 - Dinitrobenzene)	528 - 29 - 0
Isopropalin	33820 - 53 - 0
1,2 - 萘醌 (1,2 - Naphthoquinone)	524 - 42 - 5
2 - 硝基甲苯 (2 - Nitrotoluene)	88 - 72 - 2
3 - 硝基甲苯 (3 - Nitrotoluene)	99 - 08 - 1
4 - 硝基甲苯 (4 - Nitrotoluene)	99 - 99 - 0
Penoxalin or Pendimethalin	40487 - 42 - 1

待測物	CASNo. ^a
Profluralin	
26399 - 36 - 0 2,3,5,6 - 四氯硝基苯 (2,3,5,6 - Tetrachloronitrobenzene)	117 - 18 - 0
2,3,4,5 - 四氯硝基苯 (2,3,4,5 - Tetrachloronitrobenzene)	879 - 39 - 0
1,2,3 - 三氯 - 4 - 硝基苯 (1,2,3 - Trichloro - 4 - nitrobenzene)	17700 - 09 - 3
1,2,4 - 三氯 - 5 - 硝基苯 (1,2,4 - Trichloro - 5 - nitrobenzene)	89 - 69 - 0
2,4,6 - 三氯硝基苯 (2,4,6 - Trichloronitrobenzene)	18708 - 70 - 8
Trifluralin	1582 - 09 - 8

- (三) 本方法在操作時，嚴格規定須由對氣相層析儀分析有經驗和能對圖譜加以說明之分析人員執行，或在此類分析人員指導之下進行分析，分析人員於執行本方法分析時，必須具備適當的分析能力。

三、干擾

- (一) 電子捕捉偵測器可偵測所有具陰電性的化合物，因此，其它鹵化物、鄰苯二甲酸酯類及其它氧化物如有機氮、有機硫、和有機磷等化合物，皆有可能形成干擾。除非已預先對樣品來源做過適當的確認步驟，否則，需以第二支管柱或 GC / MS 執行待測物的確認。

- (二) 分析高濃度樣品後，接著分析低濃度樣品，會發生殘留物交互污染，為避免殘留物交互污染，樣品注射針必須每打一個樣品後，即以溶劑清洗乾淨。每當分析樣品萃取液後，發現其濃度超過檢量線最高濃度時，必須分析一個溶劑空白，以檢查是否有交互污染。當溶劑空白分析結果顯示有交互污染時，應再分析溶劑空白。
- (三) 於某些狀況，有些化合物會經由一支管柱或兩支管柱同時析出，此時於報告上，必須註明“同時析出”，此同時析出的混合物，若濃度許可，則再依半揮發性有機物之氣相層析質譜儀之毛細管柱檢測方法，另行分析。

1.DB - 5

管柱分析時共同析出之化合物群組如下：

2,4,6 - 三氯硝基苯 / 1,3 - 二硝基苯

1 - 氯 - 2,4 - 二硝基苯 / 1 - 氯 - 3,4 - 二硝基苯 / 1,2,3 - 三氯 - 4 - 硝基苯

2.DB - 1701

管柱分析時共同析出之化合物群組如下：

2,4 - 二氯硝基苯 / 4 - 氯 - 3 - 硝基甲苯

2,4,6 - 三氯硝基苯 / 1,4 - 萘醌(5)炭

1 - 氯 - 2,4 - 二硝基苯 / 2,3,4,5 - 四氯硝基苯

- 3.此外，在 DB - 5 管柱中，2,5 - 二氯硝基苯和 4 - 氯 - 3 - 硝基甲苯無法完全分開；Trifluralin 和 Benefin 也無法完全分開。在 DB - 1701 管柱中，4 - 硝基甲苯 / 1 - 氯 - 3 - 硝基苯以及 Trifluralin / Benefin 兩對化合物也無法完全分開。

- (四) 來自溶劑、試劑、玻璃器皿和樣品處理中所用其他設備的污染物，均可能造成干擾，導致氣相層析圖中的基線升高而引起誤判。因此，必須分析試劑空白，證實上述的材料不會造成干擾。

四、設備

- (一) 氣相層析儀：具備管端（on - column）注射及分流－非分流式注射埠之完整配備的氣相層析儀分析系統，及所有附件配備，包括注射埠、分析管柱、氣體、電子捕捉偵測器或氬磷偵測器；氣相層析儀配備單一管柱及一個偵測器，或不同之管柱及偵測器組合亦可使用。最好有數據處理系統，可量測尖峰面積及 / 或尖峰高度，並可同時顯示兩個層析圖譜者。

- 1.建議之氣相層析分離管柱：為了使列在二、節中之所有目標待測物可完全分離開來，以達到分析的需求，可使用其他分離管柱，但需符合有關層析管柱分離解析度及品保要求的相關規範。

(1) 管柱 1：以 95 % 二甲基及 5 % 二苯基 - 矽氧烷以交接及化學鍵結合型式之熔矽毛細管柱，30 m 0.53 mm 內徑（DB - 5，RTx- 5，SPB - 5，或同級品），0.83 mm 或 1.5 mm 膜厚。

(2) 管柱 2：以 14 % 丙氰基苯及 86 % 二甲基-矽氧烷以交接及化學鍵結合型式之熔矽毛細管柱，30 m 0.53 mm 內徑（DB - 1701，RTx- 1701，或同級品），1.0 mm 膜厚。

- 2.分流器：若使用雙管柱分流注射系統，三種建議之分流器分述如下，或是同級品亦可使用，詳閱七、（五）1、節中對使用分流器的注意事項。

(1) 分流器 1：J & W Scientific 緊壓-密合式，Y - 型玻璃製三相式連接分流器（J&W Scientific，目錄號碼 705 - 0733，或同級品）。

(2) 分流器 2：Supelco 已去活性 20 公分（8 吋）的玻璃製三相注射管，（Supelco，目錄號碼 2 - 3665M，或同級品）。

(3) 分流器 3：Restek Y - 型熔矽連接管（Restek，目錄號碼 20405，或同級品）。

- 3.管柱清洗工具箱（非必需）：鍵結管柱清洗工具箱（J & W Scientific，目錄號碼 430-3000，或同級品）。
- （二）微量注射針：100 mL，50 mL，10 mL（Hamilton 701N，或同級品），和 50 mL（Blunted，Hamilton 705 SNR，或同級品）。
- （三）天平：分析天平可精確至 ± 0.1 mg 以內者及上皿天平可精確至 ± 0.01 g 者。
- （四）量瓶：10 mL 至 1000 mL，A 級。

五、試劑

- （一）所有測試分析均需使用試藥級化學藥品，除非有特別註明，所有試劑必須符合美國化學會分析試劑委員會所訂之規格。若需使用其他等級試藥，則在使用前必須確認該試藥的純度足夠高，使檢測結果的準確度不致降低。
- （二）溶劑
 - 1.己烷：殘量級或同級品。
 - 2.丙酮：殘量級或同級品。
 - 3.異辛烷：殘量級或同級品。
- （三）儲備標準溶液（1000 mg/L）：可由純標準品配製，或購買市售之確認標準溶液。
 - 1.儲備標準溶液的製備：精確稱量 0.0100 g 之純標準品，溶於異辛烷或己烷中，並於 10 mL 量瓶中稀釋至標線，（異辛烷較佳，因其揮發性較己烷低）。若純標準品之純度證實為 96 % 或以上時，其重量可不經校正，而直接用來計算儲備標準溶液之濃度。一般市售之儲備標準溶液，不論其濃度為何，如經廠商或另一獨立來源予以確認，亦可使用。
 - 2.對若干化合物無法完全溶解於己烷或異辛烷時，則先以少量之甲苯，乙酸乙酯，或丙酮將該等化合物溶解後，再以異辛烷或己烷稀釋至所需體積。
- （四）混合儲備標準溶液：可由各單獨之儲備標準溶液配製而成，若配製含 25 種成分以內之混合儲備標準溶液，則取濃度為 1000 mg/L 之每個單一儲備標準溶液各 1 mL，加入 25 mL 量瓶內，再加入溶劑至標線，混合之。例如：含 20 種單一成分的混合標準品溶液，其最終體積為 25 mL，則每一種成分的濃度為 40 mg/L。此混合標準溶液，可再稀釋至所需之濃度。若配製含 25 種成分以上之混合儲備標準溶液，則使用適當體積之量瓶（如 50 mL，100 mL）。
- （五）檢量線標準溶液：以己烷或異辛烷稀釋混合儲備標準溶液，製備至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，濃度範圍應涵括真實樣品中的預估濃度範圍，且需涵蓋在偵測器的線性範圍之內。
- （六）建議使用的內標準品：製備 1000 mg/L 之六氯苯溶液，添加時，將溶液稀釋至 50 ng / μ L（視使用的偵測器種類及其靈敏度，此濃度可能需再行稀釋，內標準品的感應訊號強度應為全訊號的 50 至 90），再於每 mL 萃液中加入 10.0 μ L 此 50 ng / μ L 之內標準品溶液。於所有檢量線標準溶液及樣品中所加入之內標準品溶液的濃度需保持一致。
- （七）建議使用的擬似標準品：以擬似標準品的測試結果來評估方法的有效性，將擬似標準品加入於所有樣品、方法空白樣品、基質添加樣品及檢量線標準品中。先製備 1000 mg/L 之 1-氯-3-硝基苯，再稀釋至 10 ng / μ L，（視使用的偵測器種類及其靈敏度，此濃度可能需調整，擬似標準品的感應訊號強度大約為全訊號的 100 %），於 1 L 的液體樣品中加入 100 μ L 之 10 ng / μ L 上述溶液。
- （八）將所有標準溶液，包括儲備溶液、混合溶液、校正溶液、內標準品及擬似標準品等，儲存於鐵氟龍密封的容器內，於 4 °C 或更低溫度下暗處保存。所有標準溶液每 6 個月或更短時間內（若依九節中例行的品管分析發現問題時），必須更換。

六、採樣與保存

- (一) 採樣容器：土壤、沈積物、污泥樣品使用 250 mL；水樣使用 4 L，附有鐵弗龍塗敷之矽膠襯墊之螺旋蓋的玻璃瓶或鐵弗龍瓶，需先以清潔劑及水清洗，再以甲醇或異丙醇沖洗後備用，使用前再以分析所用之相同溶劑淋洗。當沒有鐵弗龍墊片可使用時，可用有機溶劑清洗過的鋁箔紙做為墊片，但需注意的是酸性或鹼性的樣品可能會與鋁箔紙反應而產生污染物。不可以用塑膠容器來儲存樣品，以免有鄰苯二甲酸酯類和其他碳氫化合物之污染。
- (二) 裝填樣品於採樣瓶時，需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，直至進行分析前再打開，以保持樣品的完整性。
 每一採樣點需採集兩個樣品，立即密封且標示清楚。不要在運轉的馬達或任何排氣系統附近裝填或儲存樣品，以避免污染。將兩個含樣品之容器分別包裝於兩個塑膠袋中，以避免交互污染。（對高污染的樣品，可於塑膠袋中裝入活性炭，以避免交互污染）。
- (三) 於樣品運送及儲存期間，為檢查可能的污染，需使用以純水系統製備出來，不含有機物的試劑水，製備運送空白樣品，同樣經過採樣，保存及運送的過程。
- (四) 樣品需於 4 °C 下暗處保存；若水樣中含餘氯，則採樣時立即於每升水樣中加入 0.8 mL 10 % 之硫代硫酸鈉溶液。樣品需於採樣後 7 天內完成萃取；萃取後 40 天內完成分析。

七、步驟

(一) 萃取和淨化

1. 依 NIEA R112.00C 有機物萃取及樣品製備法所述，選擇適當的萃取步驟。一般而言，水樣是在 pH 為 5 至 9 之間，以二氯甲烷為萃取溶劑，使用 NIEA R106.00C 分液漏斗液相-液相萃取法或 NIEA R107.00C 連續式液相-液相萃取法萃取之。固體樣品則依 NIEA R112.00C 有機物萃取及樣品製備法中所述的適當方法進行萃取。
2. 若有必要，樣品可依矽酸鎂管柱淨化方法及 / 或 NIEA R110.00C 膠滲透淨化法，進行淨化。進行樣品淨化步驟時，需依樣品的特性，選擇適當的淨化方法及步驟，如使用 NIEA R108.00C 去硫淨化法以去除硫元素。
3. 於進行氣相層析分析之前，須將萃取溶劑置換成己烷，使用各萃取方法中所述之 K-D 濃縮或減壓濃縮步驟以進行溶劑置換。若萃液中有殘留之二氯甲烷存在，將會造成氣相層析分析時出現極寬的溶劑尖峰。

(二) 氣相層析分析條件

[表一](#)和[表三](#)列出每一待測物的滯留時間，[表二](#)和[表四](#)為建議之氣相層析儀分析條件。[圖一](#)、[圖二](#)和[圖三](#)為按照本分析方法，分別依[表二](#)及[表四](#)的分析條件，使用該二種管柱進行待測物分析，所得之典型層析圖譜。

(三) 檢量線校正

1. 依五、節之步驟，製備檢量線標準溶液，並建立檢量線，可使用內標準品或外標準品檢量線校正步驟。
2. 每日分析時，建立待測物滯留時窗。

(四) 氣相層析儀分析

1. 依照氣相層析分析法中所述，進行氣相層析分析的檢量線校正、適當的稀釋步驟、一系列分析步驟、建立待測物每日分析之滯留時間視窗及相關的確認標準，一般是以標準品平均滯留時間 ± 3 倍標準偏差訂為滯留時窗。
2. 建議使用自動注射法，且每次注入的樣品量為 1 μ L；若分析人員能證明精密度偏差是在 10 % 之相對標準偏差之內，則可以使用人工注射法且注入的樣品量不可大於 2 μ L。若樣品中溶劑量維持在最低量，則可使用溶劑沖洗注射法；若使用內標準品校正，則於樣品注射前，於每 1 mL 之樣品萃液中，加入 10 μ L 之內標準品。

- 3.若樣品萃液經氣相層析分析所得之圖譜中的尖峰，是在每日滯留時間視窗之內，該待測物可暫時被確認。一般需作再確認步驟，內容包括：使用不同固定相的第二支分離管柱分析、使用氣相層析質譜儀分析確認或使用不同的偵測器等，最後皆得到同等的結果，完成再確認步驟。（參見 NIEA M102.00T 氣相色層分析法七、節中有關化合物確認方法）。若層析圖譜尖峰有部分重疊或有同時析出的尖峰時，則可更改不同固定相的層析管柱另行分析，或使用氣相層析質譜分析方法。若有干擾物的存在，對待測物的確認及定量造成影響時，則需以適當的淨化步驟進行淨化。
- 4.記錄注入之樣品體積，精確至 0.05 μL ，及層析圖譜之尖峰大小，以尖峰面積或高度為計算依據。依氣相層析分析法，使用內標準品或外標準品檢量線校正步驟，將樣品層析圖譜中每一成分尖峰與校正之標準品比對，進行定性及定量的確認，再依八、節的公式計算。若尖峰的感度超出層析系統的線性範圍，則於稀釋萃液後，重新分析。若尖峰有重疊現象，使尖峰面積的積分導致誤差時，則可以尖峰高度的量測來代替。
- 5.依八、節的公式計算每一確認之待測物的濃度。

(五) 儀器維修

- 1.廢棄物樣品的萃液注入儀器分析時，常會將高沸點的雜質殘留在注射埠、分流器（若使用分流系統）及注射埠末端與管柱連接處。這些雜質會影響層析的結果，（如引起尖峰的拖尾現象，滯留時間改變，待測物裂解等），因此如何維護儀器就極重要。雜質在分流器上累積，會使通過分流器的流量受到限制，而改變原來設定之分流比率。若在分析過程中發生此種現象，則定量的結果可能不正確，需進行適當的清理步驟，以減少此種污染問題，並以品管樣品的分析結果來判定，是否需執行儀器的維護工作。
- 2.氣相層析分析系統之維修：下列的維護動作，有助於獲得正確的檢測結果。
 - (1)分流器聯接部分：雙管柱的聯接器是以緊壓密合式的 Y - 型玻璃分流器或 Y - 型熔矽玻璃聯接器，將分流器清潔之，並去活性；或換上新的乾淨且去活性的分流器。
 - (2)毛細管柱式層析儀：清潔注射埠之玻璃內襯或以潔淨且不具活性之玻璃內襯置換之。將毛細管柱之注射埠端切除數公分至 30 公分左右，依製造廠商之指示方法，移去管柱再以溶劑逆沖洗（backflush）管柱，若經由上述步驟仍無法改善待測物的裂解問題，則需將金屬注射埠本體去活性或置換新管柱。
 - (3)金屬注射埠本體：將層析儀烘箱之電源切斷，俟烘箱冷卻後移去分析管柱，將注射埠冷卻至室溫，移去注射埠之玻璃內襯管，檢查注射埠除去外來之異物。置一燒杯於烘箱內注射埠之下方，依序以丙酮、甲苯沖洗注射埠內部以燒杯盛接洗液。依製造廠商之指示方法配製去活性試劑（Sylon - CT 或相似之試劑）以去活性試劑塗敷於注射埠內部之金屬表面後，依序以甲苯、甲醇、丙酮及己烷沖洗注射埠，重新裝置注射埠及分析管柱。
 - (4)管柱清洗：以相當於數倍管柱體積之適當溶劑清洗管柱，極性或非極性溶劑皆可。視殘留雜質的性質，可先用水清洗，接著用甲醇和丙酮，最後用二氯甲烷清洗，有時只需用二氯甲烷一種溶劑清洗即可，然後將二氯甲烷充滿管柱，並保持溢流狀態，持續過夜，使殘留在固定相中的雜質溶出，再以乾淨的二氯甲烷沖洗管柱，排乾後，並於室溫下通入超純氮氣乾燥之。

八、結果處理

- (一) 外標準品校正方法：樣品中待測物之濃度可使用七、(三) 中建立之檢量線或校正因子及待測物之尖峰面積或高度計算之。計算方式如下：

$$1. \text{水樣濃度 (mg/L)} = \{ (A_x) (V_t) (D) \} / \{ (C_F) (V_i) (V_s) \}$$

其中

A_x ：樣品萃液中待測物之尖峰面積（或高度）。

V_i ：樣品萃液注入量 (μL)。

D ：樣品萃液之稀釋倍數 (樣品萃液在分析前稀釋倍數)。

V_t ：樣品萃液之總體積 (μL)。

CF ：待測物之校正因子。

V_s ：水樣體積 (mL)。

$$2. \text{非水樣濃度 (ng/g)} = \{ (A_x) (V_t) (D) \} / \{ (CF) (V_i) (W) \}$$

其中

W ：樣品重量 (g)。

A_x , V_t , D , CF , V_i 等之定義如水樣中所述。

(二) 內標準品校正方法，待測物濃度計算方式如下：

$$1. \text{水樣濃度 (mg/L)} = \{ (A_x) (C_{is}) (D) \} / \{ (A_{is}) (RF) (V_s) \}$$

其中

A_x ：樣品萃液中待測物之尖峰面積 (或高度)。

C_{is} ：內標準品添加於樣品萃液之量 (ng)。

D ：樣品萃液之稀釋倍數。

A_{is} ：內標準品之尖峰面積 (或高度)。

RF ：待測物之感應因子。

V_s ：水樣體積 (mL)。

$$2. \text{非水樣濃度 (ng/kg)} = \{ (A_x) (C_{is}) (D) \} / \{ (A_{is}) (RF) (W_s) \}$$

其中

W_s ：樣品重量 (g)。

A_{is} , A_x , C_{is} , D 和 RF 之定義如水樣中之定義。

九、品質管制

- (一) 參考 NIEA R112.00C 有機物萃取及樣品製備法 (一) 及 NIEA M102.00T 氣相層析法中的特殊品質管制步驟。參考有機物萃取及樣品製備法和各個萃取法中的品質管制說明，以確認樣品製備及/或處理的適當程序。每一實驗室必須有一正式的品保規劃書，並依規劃書內的規定建立各項記錄，以確保分析數據的品質。
- (二) 為確保氣相層析系統的操作正常，每批次樣品 (至多 10 個樣品) 需行試劑空白、基質添加、及重覆或基質添加重覆分析等品質管制步驟 (基質添加分析的頻率，視計畫目的的不同，需另行訂定。) 及添加品分析需進行與樣品相同的所有製備及檢測步驟。同時需確認每日分時所建立的滯留時窗、檢量線校正、樣品層析分析的各個步驟。
- (三) 分析能力證明：每一實驗室應於乾淨的基質中，建立目標待測物精與準確度的數據，以證明有能力執行樣品的製備與分析。當有新進人員訓練或實驗室儀器有顯著改變時，應重覆氣相層析法中七、品質管制之步驟。
- (四) 樣品製備及分析的品質管制：實驗室需建立基質對分析方法績效 (如精密度、準確度、方法偵測極限等) 影響的相關數據檔案，至少需包括針對每批次樣品所執行之方法空白、基質添加、重覆分析、品管樣品分析等品質管制分析，以及每一真實樣品和品管樣品中添加擬似標準品之分析結果。

1. 針對樣品基質影響評估的相關分析包括：至少分析一個基質添加樣品，與一個無基質添加的重覆樣品或一對基質添加/重覆基質添加樣品。依據分析人員對於該批次樣品性質的認知，來決定分析無基質添加重覆樣品或基質添加/重覆基質添加樣品。若真實樣品中含目標待測物，則實驗室可進行一個基質添加樣品，和一個無基質添加重覆樣品的分析；若真實樣品中不含目標待測物，則可進行一對基質添加/重覆基質添加樣品的分析。
 2. 每批次樣品分析時，需伴隨品管樣品的分析，品管樣品之基質為與真實樣品之基質類似的潔淨基質，其重量或體積與真實樣品者相同。品管樣品製備時，添加與基質添加樣品相同的待測物及濃度。當基質添加樣品分析結果顯示有樣品基質干擾問題時，則實驗室可以品管樣品分析結果來證明其分析品質。
- (五) 計算所有樣品，空白樣品及添加樣品之擬似標準品回收率，並判定是否在實驗室之品質管制規範內，若落在管制規範之外時，需執行下列步驟：
1. 檢查並確定在計算過程，製備擬似標準品和內標準品溶液有無任何錯誤，同時檢查儀器功能是否正常。
 2. 若在上述查核中發現問題，重新計算及 / 或重新分析萃液。
 3. 若上述查核皆無問題，則重新分析重新萃取過的樣品，或者註明該數據為“估計濃度”。
- (六) 針對本方法，實驗室可依據本身的需求和樣品特性，採用額外的適當品保規範，並盡可能執行標準參考樣品的分析以及參與適當的績效評估計畫。

十、精密度與準確度

- (一) [表一](#)中列出各目標待測物的滯留時間。[圖一](#)為依據[表二](#)之氣相層析分析條件，以雙管柱 DB - 5 / DB1701 和雙電子捕捉偵測器，同時分析目標待測物所得之層析圖譜。
- (二) [表三](#)中列出各目標待測物的滯留時間及回收率的數據。用於分析回收率的氣相層析分析條件列於[表四](#)。[圖二](#)及[圖三](#)為分析回收率時的混合標準品層析圖譜。
- (三) 實驗室應執行方法偵測極限測定，並建立基質添加及擬似標準品分析之精密度和準確度的品質管制數據。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Nitroaromatics and Cyclic Ketones : Capillary Column Technique, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8091, Jan. 1995.
- (二) Lopez-Avila, V., Baldin, E., Benedicto, J, Milanes, J., Beckert, W. F., pplication of Open - Tubular Columns to SW 846 GC Methods” , final report to the U.S. Environmental Protection Agency on Contract 68 - 03 - 3511, Mid - Pacific Environmental Laboratory, Mountain View, CA, 1990.
- (三) Tsang, s., Marsden, P.J., Chau, N., erformance Data for Methods 8041, 8091, 8111, and 8121A” ,draft report to U.S. Environmental Protection Agency on Contract 68 -W9 - 0011, Science Applications Inter-national Corp., San Diego, CA, 1992.
- (四) 有機物萃取及樣品製備法（一），NIEA R112.OOC，行政院環境保護署公報，中華民國八十六年一月。
- (五) 分液漏斗液相-液相萃取法，NIEA R106.OOC，行政院環境保護署公報，中華民國八十五年七月。
- (六) 連續式液相-液相萃取法，NIEA R107.OOC，行政院環境保護署公報，中華民國八十五年七月。
- (七) 廢棄物樣品稀釋法，NIEA R111.OOC，行政院環境保護署公報，中華民國八十五年十一月。

- (八) U.S. EPA. Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3600B, Sept. 1994.
- (九) U.S. EPA. Florisil Column Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3620A, July, 1992.
- (十) 膠滲透淨化法，NIEA R110.OOC，行政院環境保護署公報，中華民國八十五年十一月。
- (十一) 去硫淨化法，NIEA R108.OOC，行政院環境保護署公報，中華民國八十五年七月。
- (十二) U.S. EPA. Gas Chromatograph, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8000A, July 1992.
- (十三) 氣相色層分析法，NIEA M102.00T，行政院環境保護署環境檢驗所，“環境檢測方法彙編”，中華民國八十三年十二月。
- (十四) U.S. EPA. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC / MS) : Capillary Column Technique. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8270B, Sept. 1994.
- (十五) U.S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Chapter One, Jan.1995.
- (十六) U.S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Chapter Two, Sept. 1986.

表一 硝基芳香族和環酮類的滯留時間^a

編號	待測物	CAS No.	滯留時間 (分)	
			DB - 5	DB - 1701
1	Nitrobenzene	98 - 95 - 3	4.71	4.23
2	2 - Nitrotoluene	88 - 72 - 2	6.08	5.32
3	3 - Nitrotoluene	99 - 08 - 1	6.93	6.22
4	4 - Nitrotoluene	99 - 99 - 0	7.35	6.73
5	1 - Chloro - 3 - nitrobenzene (Surr.)	121 - 73 - 3	7.66	6.85
6	1 - Chloro - 4 - nitrobenzene	100 - 00 - 5	7.90	7.15
7	1 - Chloro - 2 - nitrobenzene	88 - 73 - 3	8.09	7.78
8	2 - Chloro - 6 - nitrotoluene	83 - 42 - 1	9.61	8.32
9	4 - Chloro - 2 - nitrotoluene	89 - 59 - 8	9.76	8.62
10	3,5 - Dichloronitrobenzene	618 - 62 - 2	10.42	8.84
11	3,5 - Dichloronitrobenzene	89 - 61 - 2	11.46	10.62
12	3,5 - Dichloronitrobenzene	611 - 06 - 3	11.73	10.84
13	4 - Chloro - 2 - nitrotoluene	89 - 60 - 1	11.31	10.84
14	3,5 - Dichloronitrobenzene	99 - 54 - 7	12.24	11.04
15	3,5 - Dichloronitrobenzene	3209 - 22 - 1	12.58	12.01
16	2,4,6 - Trichloronitrobenzene	18708 - 70 - 8	13.97	12.31
17	1,4 - Naphthoquinone	130 - 15 - 4	12.98	12.31
18	1,2,4 - Trichloro - 5 - nitrobenzene	89 - 69 - 0	15.97	14.46

19	1,4 - Dinitrobenzene	100 - 25 - 4	13.41	14.72
20	2,6 - Dinitrotoluene	606 - 20 - 2	14.44	15.16
21	1,4 - Dinitrobenzene	99 - 65 - 0	13.97	15.68
22	1,2,3 - Trichloro - 4 - Nitrobenzene	17700 - 09 - 3	17.61	16.51
23	2,3,5,6 - Tetrachloronitrobenzene	117 - 18 - 0	19.41	17.11
24	1,2 - Dinitrobenzene	528 - 29 - 0	14.76	17.51
25	2,4 - Dinitrotoluene	121 - 14 - 2	16.92	18.16
26	1 - Chloro - 2,4 - Dinitrobenzene	97 - 00 - 7	17.85	19.55
27	2,3,4,5 - Tetrachloronitrobenzene	879 - 39 - 0	21.51	19.55
28	1 - Chloro - 3,4 - Dinitrobenzene	610 - 40 - 2	17.85	19.85
29	Trifluralin	1582 - 09 - 8	21.81	20.31
30	Benefin	1861 - 40 - 1	21.94	20.46
31	Pentachloronitrobenzene	82 - 68 - 8	25.13	22.33
32	Profluralin	26399 - 36 - 0	25.39	23.81

表一 硝基芳香族和環狀酮類的滯留時間^a (續)

編號	待測物	CAS No.	滯留時間 (分)	
			DB - 5	DB - 1701
33	Dinitramine	29091 - 05 - 2	26.45	27.06
34	Butralin	33629 - 47 - 9	32.41	31.03
35	Isopropalin	33820 - 53 - 0	32.71	31.33
36	Penoxalin (Pendimethalin)	40487 - 42 - 1	33.05	31.67
37	1,2 - Naphthoquinone	524 - 42 - 5	c	c
38	2 - Chloro - 4 - nitrotoluene	121 - 86 - 8	b	b
內標準品	Hexachlorobenzene	118 - 74 - 1	23.18	18.72

a 參見表二之分析條件。

b 無數據。

c 於注入量為 1 ng 時，無法偵測。

資料來源：參考資料 (二)。

表二 硝基芳香族之雙管柱氣相層析操作條件

儀器：Varian 6000氣相層析儀，附雙電子捕捉偵測器。 管柱 1：DB - 5 (J & W Scientific) 30 m × 0.53 mm內徑，1.5 μm 膜厚。 管柱 2：DB - 1701 (J & W Scientific) 30 m × 0.53 mm內徑，1.0 μm

膜厚。

分流器：J & W Scientific緊壓-密合式，Y - 型玻璃製三相式連接分流器。

載流氣體：氮氣，6 mL / min。

補充氣體：氮氣，20 mL / min

注射埠溫度：250 °C

偵測器溫度：320 °C

昇溫設定：120 °C（持續 1 分鐘），以 3 °C / 分

昇溫至 200 °C（持續 1 分鐘）；再以 8 °C / 分

昇溫至 250 °C（持續 4 分鐘）。注入體積：2 μ L

注入方式：瞬間揮發

溶劑：己烷

範圍：10

靈敏度：64（DB - 1701）/ 64（DB - 5）

表三 硝基芳香族的滯留時間及回收率

待測物	滯留時間 (分鐘)	添加濃度 (ng / g)	回收率 (%)	RSD (%)
混合物 1				
1,2,3,4 - diepoxy butane	3.23	5,000	22	18.1
Nitrobenzene	11.51	5,000	85	6.9
2 - Nitrotoluene	14.13	5,000	80	5.4
3 - Nitrotoluene	15.52	5,000	83	6.8
4 - Nitrotoluene	16.22	5,000	97	6.2
1 - Chloro - 3 - nitrobenzenea	16.64	100	103	6.2
2,3 - Dichloronitrobenzene	22.48	100	102	7.3
1,4 - Naphthoquinone	23.29	200	35	23.1
1,3 - Dinitrobenzene	24.25	400	80	13.1
1,2 - Dinitrobenzene	24.69	200	99	17.0
3 - Nitroaniline	25.44	10,000	54	17.8
2,4 - Dinitrotoluene	26.95	200	75	13.9
4 - Nitroaniline	28.91	5,000	53	29.6
Trifluralin	30.25	200	127	4.4
Pentachloronitrobenzene	32.26	100	129	5.8
4 - Nitroquinoline - 1 - oxide	36.05	5,000	6.7	18.5
混合物 2				
1 - Chloro - 3 - nitrobenzenea	16.64	100	98	3.0
2 - Nitroaniline	22.87	5,000	88	3.6
1,4 - Dinitrobenzene	23.82	200	142	2.9
2,6 - Dinitrotoluene	24.49	200	192	6.2

5 - Nitro - o - toluidine	28.91	5,000	60	42.0
---------------------------	-------	-------	----	------

a 建議之疑似標準品。

表中數據之分析樣品數 $n = 5$ 。

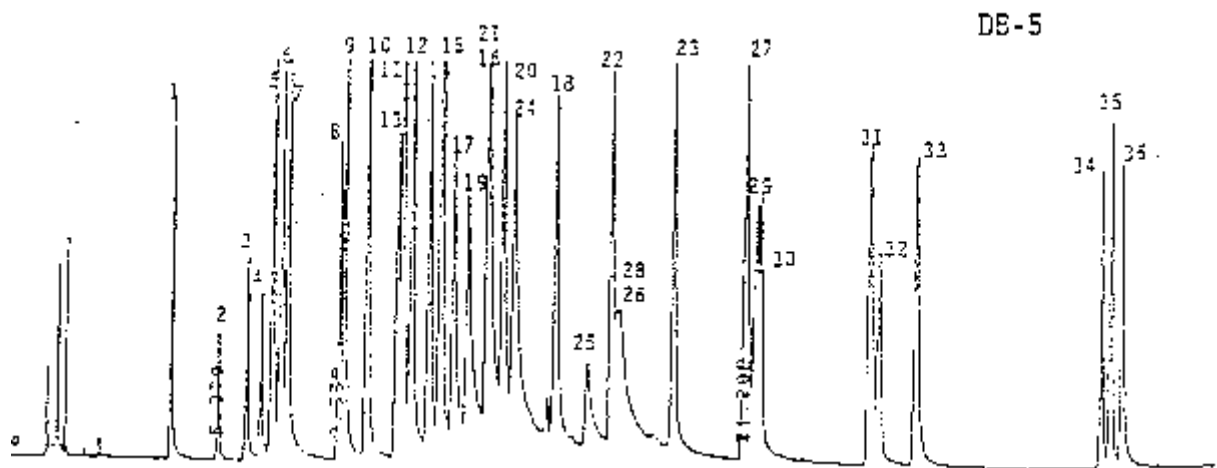
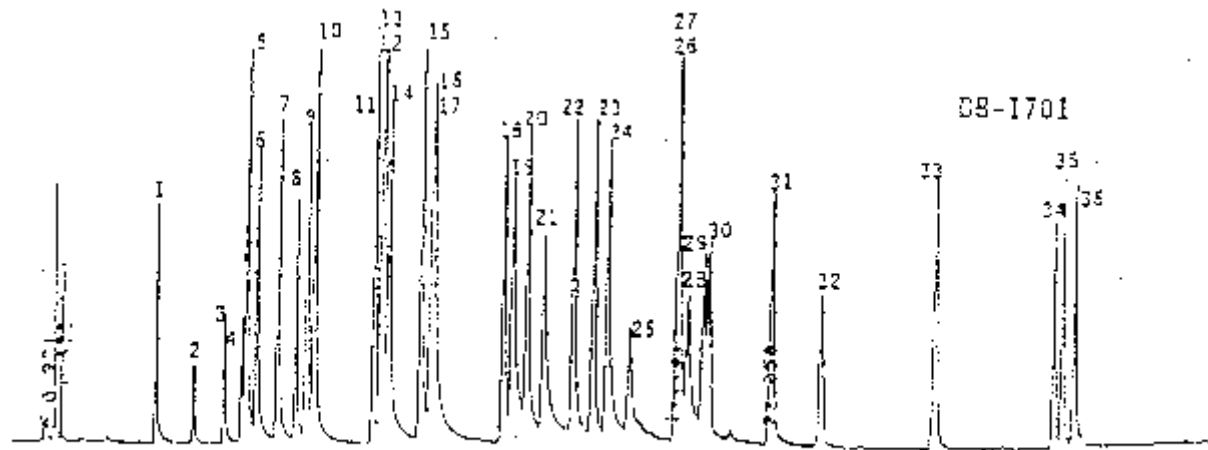
資料來源：參考資料（三）。

儀器分析條件參見表四。

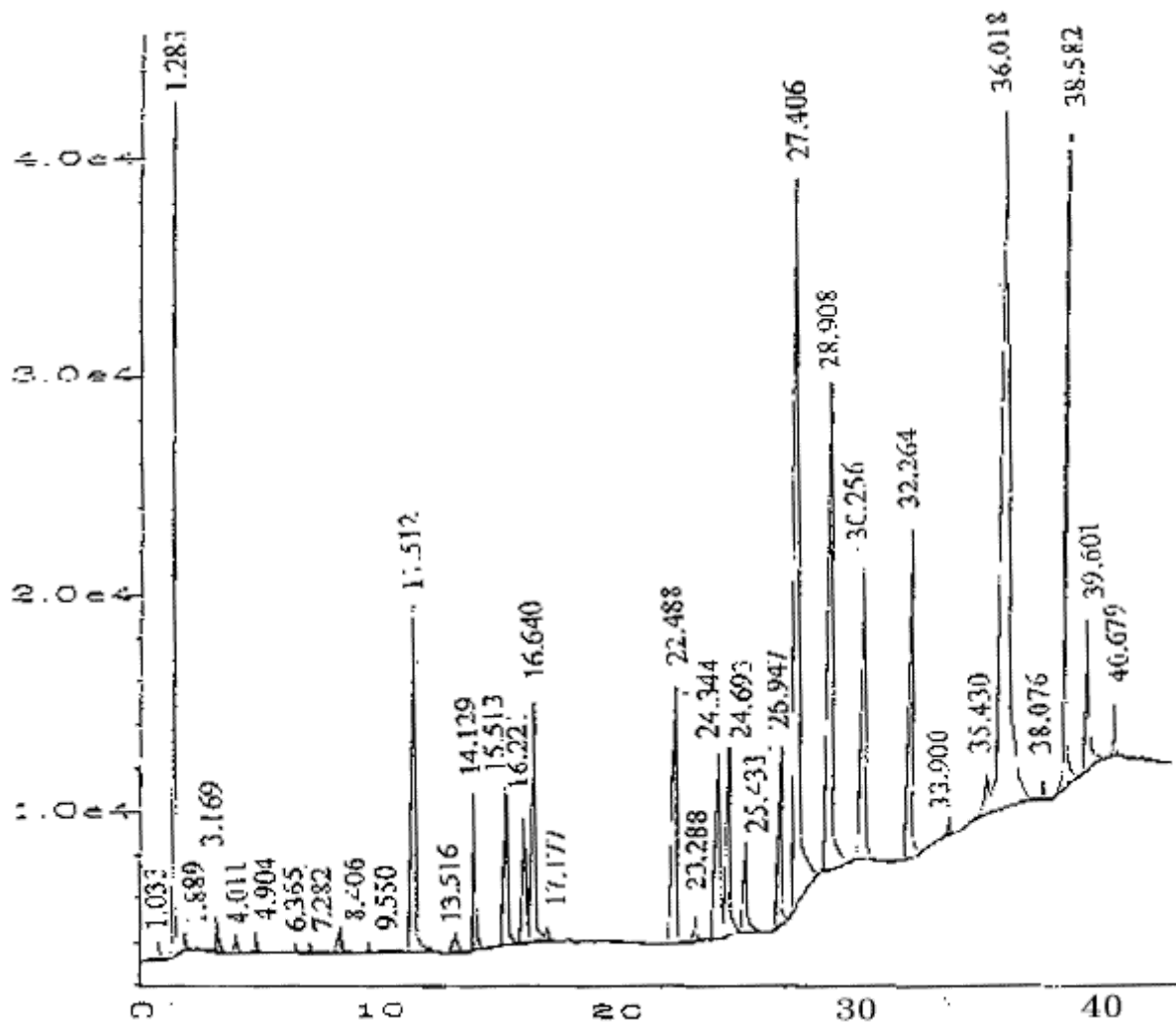
表四 表三之硝基芳香族的回收率測試儀器分析條件

管柱：DB - 5，30 m × 0.53 mm 內徑。載流氣體：氮氣，6 mL / min 和 氫氣 30 mL / min。 總氮氣流速：60 mL / min 載流氣體和補充氣體。 注射器：200 °C 偵測器：電子捕捉偵測器，300 °C 昇溫設定：70 °C（持續 1.5 分鐘），以 4 °C / 分 昇溫至 170 °C，再以 8 °C / 昇溫至 275°C （持續 5.4 分鐘）。 總分析時間為 45 分鐘
--

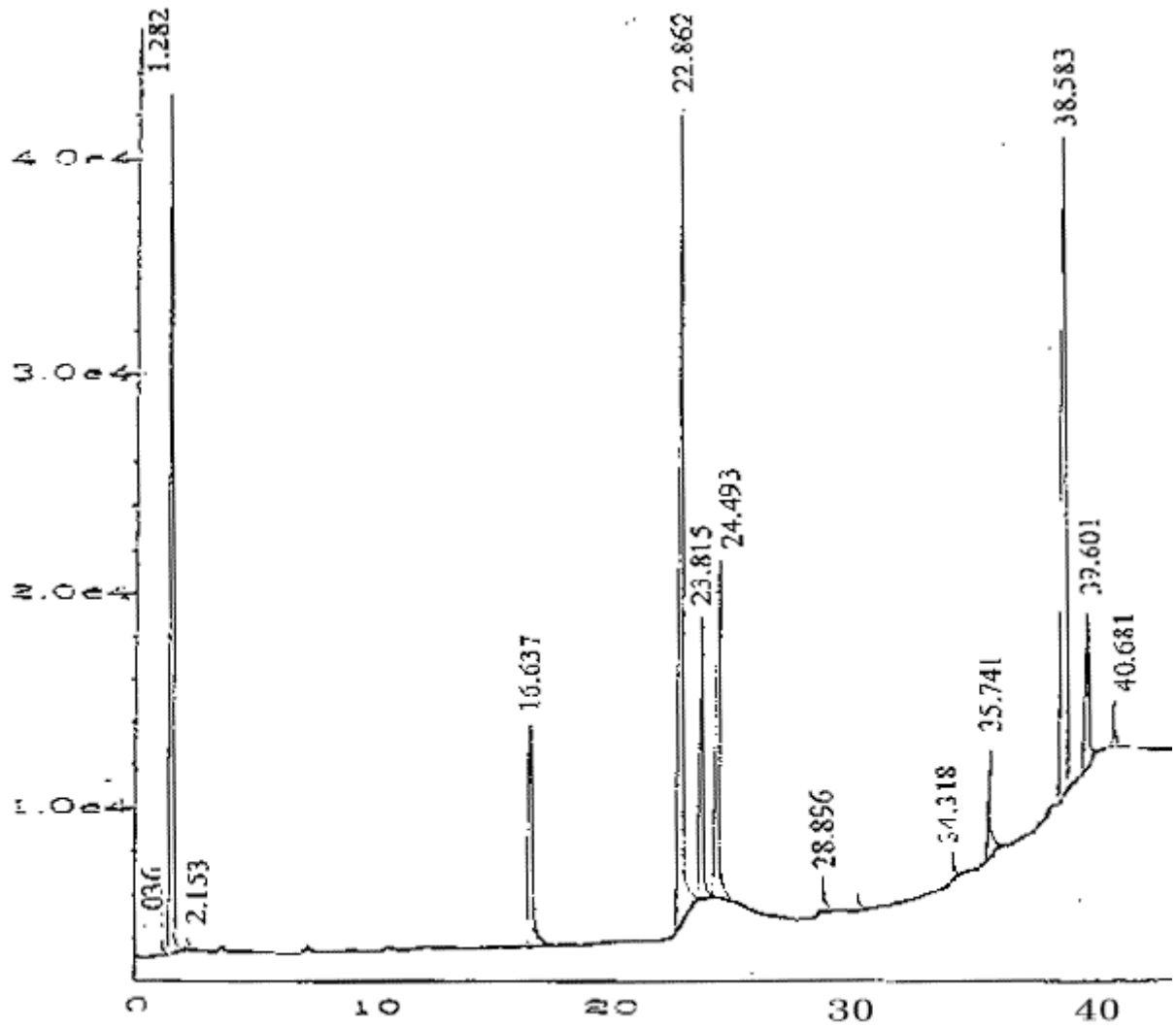
資料來源：參考資料（三）。



圖一 硝基芳香族於寬口熔矽毛細管柱 DB - 5 / DB - 1701 雙管柱之氣相層析儀附電子捕捉偵測器分析層析圖譜 (儀器分析條件參見表二)



圖二 硝基芳香族混合物 1 之回收率分析圖譜（儀器分析條件參見表四）



圖三 硝基芳香族混合物 2 之回收率分析圖譜（儀器分析條件參見表四）

硝基芳香族和環狀酮類檢測方法—毛細管柱氣相層析儀法

