

土壤中總石油碳氫化合物檢測方法 —氣相層析儀/火焰離子化偵測器法

中華民國 102 年 4 月 15 日環署檢字第 1020029760 號公告

自中華民國 102 年 6 月 15 日生效

NIEA S703.62B

一、方法概要

本方法測定土壤中總石油碳氫化合物(TPH)含量，其涵蓋範圍為含碳數C₆到C₄₀等之石油碳氫化合物。樣品先以適當溶劑（如二氯甲烷、丙酮或正戊烷等）萃取，經GC/FID篩選分析判別高低碳數範圍後，欲分析低碳數(如汽油類)之石油系污染樣品時，可先採用公告之「密閉式吹氣捕捉法(NIEA M155)」或「平衡狀態頂空處理法(NIEA M157)」等處理並導入GC/FID中分析其含量。欲分析高碳數(如柴油類或柴油以上)之石油系污染樣品時，可先採用有機溶劑（二氯甲烷、丙酮、正己烷或其混合溶劑等)經「索氏萃取法(NIEA M165)」、「超音波萃取法(NIEA M167)」或其他適當萃取方法前處理，再予濃縮定量至適當體積後，以耐 350 °C 以上高溫之層析管柱經GC/FID分析其含量。

二、適用範圍

本方法適用於土壤中總石油碳氫化合物之（含碳數C₆到C₄₀）石油系污染檢測，其中低碳數(如汽油類)之石油系污染分析是相當於烷類從C₆到C₉的範圍，高碳數(如柴油類或柴油以上)之石油系污染分析是相當於烷類從C₁₀到C₄₀的範圍。

三、干擾

- (一)分析高濃度石油系污染樣品後，接著分析低濃度樣品，會產生污染現象。為避免交互污染，樣品注射針或吹氣裝置在各樣品間必須以適當的溶劑潤洗。當分析到不尋常的高濃度樣品時，於潤洗後應隨之注入溶劑空白以查核是否仍有交互污染情形。
- (二)火焰離子化偵測器為非選擇性偵測器，樣品中一些非石油類之有機碳氫化合物均可能會干擾分析。
- (三)因受到風化(Weathering)或生物分解而影響到圖譜型態之研判時，建議再以GC/MS確認之。

四、設備與材料

(一)氣相層析儀

1. 完整的氣相層析儀分析系統，應具備樣品注入及「NIEA M155」或「NIEA M157」之樣品導入系統以及所有需要之配

件，包括偵測器、分離管柱、紀錄器、氣體以及注射針。使用本樣品導入技術於任何氣相層析法前，須進行系統的校正，一般校正步驟於「層析檢測方法總則 NIEA M150」中有詳細說明。數據處理系統需可量測及積分尖峰面積。

2. 氣相層析管柱：

管柱 1：30 m × 0.32 mm 內徑，內覆 100% 二甲基矽酯 DB-1(HT) 或同級品熔矽毛細管柱，0.1 μm 膜厚。適用於高碳數(如柴油類或柴油以上)之油污染樣品分析。

管柱 2：30 m × 0.53 mm 內徑，DB-624 或同級品熔矽毛細管柱，3 μm 膜厚。適用於低碳數(如汽油類)之油污染樣品分析。

3. 偵測器：火焰離子化偵測器。

(二) 進樣裝置：

1. 吹氣捕捉設備(參見公告之 NIEA M155 方法)
2. 平衡狀態頂空處理設備(參見公告之 NIEA M157 方法)
3. 自動注射樣品裝置。
4. 其他適當之進樣裝置

(三) 前處理設備：

1. 索氏萃取裝置(參見公告之 NIEA M165 方法)
2. 超音波萃取裝置(參見公告之 NIEA M167 方法)
3. 減壓濃縮裝置或 KD 裝置
4. 水浴裝置或加熱包裝置：需可提供穩定熱源控制功能
5. 玻璃試管：內容量約為 20 mL，附墊片螺旋蓋玻璃試管。
6. 氮氣吹除裝置
7. 離心機：最大離心力至少 3000 g (R.C.F) 以上
8. 篩選用震盪萃取裝置：如 (Scientific Industries Vortex-2 Genie, G-560) 或其他具相同功能者

(四) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。

五、試劑

(一) 試劑水：不含有機物之試劑水，是指試劑水中干擾物之濃度低於方法中待測物之偵測極限，其製備方式請參照公告之「事業廢棄物檢測方法總則 (NIEA R101)」相關規定。

(二) 空白土壤：不含有待測物之壤土、砂土、黏土等相似基質，可

參考公告之「土壤檢測方法總則 (NIEA S103)」六、(二)方式製備或購買市售經確認之空白土壤。

- (三) 甲醇：殘量級或同級品。
- (四) 正己烷：殘量級或同級品。
- (五) 二氯甲烷：殘量級或同級品。
- (六) 丙酮：殘量級或同級品。
- (七) 正戊烷：殘量級或同級品。
- (八) $C_6\sim C_{40}$ 篩選用烷類標準溶液：標準品可使用包含同一系列的正烷類（至少包含 C_6 至 C_{40} ）標準溶液，用以建立層析始末滯留時間，及分別配製成 $C_6\sim C_9$ 低碳數範圍及 $C_{10}\sim C_{40}$ 高碳數範圍各約相當於土壤管制標準 1/10 濃度的標準溶液，做為篩選定量濃度比對之用。
- (九) $C_6\sim C_9$ 低碳數油品類標準品：可購自市售低碳數油品做為標準品（如 95 無鉛汽油等），若有可能，可從現址的洩漏處取得比對用之油品做為標準品。
- (十) $C_6\sim C_9$ 低碳數滯留時間 (RT) 標定標準溶液：含有 2-甲基戊烷 (2-methylpentane) 及 1,2,4-三甲基苯 (1,2,4-trimethylbenzene) 之標準溶液。
- (十一) $C_{10}\sim C_{40}$ 高碳數烷類標準品：標準品可使用包含同一系列的正烷類（至少包含 C_{10} 至 C_{40} ）標準溶液，用以建立高碳數始末滯留時間，及含有 C_{10} 、 C_{16} 、 C_{34} 成分做為定量標準品用。
- (十二) 儲備標準溶液：儲備標準溶液可由純油品類標準品配製或購買經確認濃度之標準溶液。
- (十三) 中間標準溶液：低碳數油品類中間標準溶液是使用低碳數油品類儲備標準溶液以甲醇為溶劑來配製中間標準溶液，高碳數烷類中間標準溶液是使用烷類儲備標準溶液以二氯甲烷為溶劑來配製中間標準溶液。中間標準溶液濃度的配製須對應第五、(十四)節中的檢量線標準溶液所欲分析之工作範圍。低碳數油品中間標準溶液貯存時應保持最小瓶端空間，也應時常查核是否有分解或揮發的徵兆，尤其是在用來配製檢量線標準溶液之前。
- (十四) 檢量線標準溶液：由中間標準溶液配製至少五種濃度之檢量線標準溶液，低碳數油品檢量線標準溶液以不含有機物試劑水為溶劑來配製，烷類檢量線標準溶液以二氯甲烷為溶劑來配製，其最低一點之濃度宜接近且高於方法定量極限，其餘的濃度須涵蓋實際樣品的預期濃度或 GC 的檢量範圍。

六、採樣與保存

參考公告之「土壤採樣方法(NIEA S102)」,採集足夠樣品量,其中一個可做為篩選分析用,其餘樣品做為低碳數(C₆到C₉)油品及高碳數(C₁₀到C₄₀)之油品污染分析用。採樣後之樣品低碳數油品污染樣品需於 4±2°C 之下冷藏,並需在 14 天內完成分析,高碳數(C₁₀到C₄₀)油品污染樣品需於 4±2°C 下冷藏,並需在採樣後 14 天內完成萃取,萃取後 40 天內完成分析。

七、步驟：樣品先依篩選流程進行篩選分析(如圖一)。若已知污染樣品來源且有足夠之證據證明其屬於何類油品洩漏或碳數範圍,則可不先做此篩選階段,而直接進行低碳數或高碳數方法檢測。對於不確定之樣品,如不進行篩選分析,則應同時進行低碳數(C₆到C₉)及高碳數(C₁₀到C₄₀)之方法檢測。

(一)篩選：

1. 篩選分析方法如下(註):於附墊片之螺旋蓋玻璃試管內,以天平秤取 5.0 g或適量土壤樣品至少三瓶,各加入 10.0 mL之適當溶劑(如二氯甲烷、丙酮、正戊烷或三者適當比例)後蓋緊,以篩選用震盪萃取裝置(如VORTEX-2),調整至最大功率 75%以上,激烈震盪萃取至少 5 分鐘,於離心機離心後靜置分層,取出上層萃液(必要時須濃縮),以GC/FID進行篩選分析,選擇其中最大溶解度之溶劑,做為篩選定量用,分析條件可參考七、(三)之管柱 1,以C₆~C₄₀標準品確認,層析圖譜滯留時間,可明顯鑑別低碳數及高碳數之層析條件,若GC/FID分析圖譜是分佈在C₁₀以前,表示是屬於低碳數油品污染,若GC/FID分析圖譜是分佈在C₁₀~C₄₀之間,則表示是屬於高碳數油品污染。若篩選結果發現其低碳數C₆~C₉間之基線以上尖峰累積感應強度或高碳數C₁₀~C₄₀間之基線以尖峰累積感應強度相對低於相當於土壤中TPH之管制標準 1/10 濃度時,則篩選分析結果可用未檢出表示,為達到篩選的目的,至少須評估篩選條件(適當樣品取量萃取及濃縮),應分別建立相當於高、低碳數標準品最低篩選定量極限(TPH濃度低於於管制標準 1/10 以下),方可出具篩選未檢出之報告,否則仍須依七、(二)進行檢測分析。

2.依七、步驟(一)1.流程:(樣品不確定油品屬性,先進行做篩選高、低碳數油品污染分析)

(1)可明確鑑別高、低碳數圖譜且加總感應值相對於高、低碳數標準品濃度均大於相當土壤中 TPH 之管制標準 1/10 濃度時,依七、步驟流程分別高、低碳數油品分析:再依八、

(三)、2 方式處理報告

- (2)可明確鑑別高碳數圖譜且加總感應值相對於高碳數標準品濃度大於相當土壤中 TPH 之管制標準 1/10 濃度時，低碳數圖譜加總感應值相對於相當土壤中 TPH 之管制標準 1/10 濃度時，依七、步驟流程分別高碳數油品分析：

TPH 測值 (mg /kg) = 高碳數測值+低碳數篩選限值 (為土壤中 TPH 之管制標準 1/10)

- (3)可明確鑑別低碳數圖譜加總感應值且相對於低碳數標準品濃度大於相當土壤中 TPH 之管制標準 1/10 濃度時，高碳數圖譜加總感應值相對於高碳數標準品濃度相當土壤中 TPH 之管制標準 1/10 濃度時，依七、步驟流程分別低碳數油品分析：

TPH 測值 (mg /kg) = 低碳數測值+高碳數篩選限值 (為土壤中 TPH 之管制標準 1/10)

- (4)可明確鑑別高、低碳數圖譜且加總感應值相對於高、低碳數標準品濃度各均小於相當土壤中 TPH 之管制標準 1/10 時：

TPH 測值 (mg /kg) = 篩選未檢出【小於篩選限值 (為土壤中 TPH 之管制標準 1/5)】

【上述即為高、低碳篩選限值 (各相當土壤中 TPH 之管制標準 1/10)】之加總】

(二)樣品進樣方式及前處理方法：

1. 進行低碳數油品污染分析時，可使用公告之「NIEA M155」或「NIEA M157」等方法，將樣品導入至 GC/FID 分析。
2. 進行高碳數油品污染分析時，可使用公告之「NIEA M165」、「NIEA M167」或其他適當前處理方法前處理後，將萃液濃縮定量，再直接注入 GC 的注射埠，以耐 350°C 以上高溫之層析管柱經 GC/FID 分析。

(三)氣相層析 (建議參考條件)

管柱 1 (高碳數 C₁₀ ~ C₄₀ 油污染分析)

載流氣體 (He) 流速：3 mL/min

輔助氣體 (N₂) 流速：30 mL/min

注射埠溫度：350°C

偵測器溫度：350°C

起始溫度：50°C，持續 5 分鐘

升溫速度：50°C 以每分鐘 10°C 升溫至 350°C
最終溫度：350°C，持續 10 分鐘
氫氣流速：30 mL/min
空氣流速：300 mL/min
注射方式：split (2:1)

管柱 2 (低碳數 C₆ ~ C₉ 油污染分析)

載流氣體 (He) 流速：5 至 7 mL/min
輔助氣體 (N₂) 流速：30 mL/min
注射埠溫度：200°C
偵測器溫度：250°C
起始溫度：40°C，持續 6 分鐘
升溫速度：40°C 以每分鐘 8°C 升溫至 240°C
最終溫度：240°C，持續 0 分鐘
氫氣流速：30 mL/min
空氣流速：300 mL/min

(四) 建立起始檢量線及檢量線之確認：

1. 低碳數 (C₆ ~ C₉) 油品類檢量線標準溶液以不含有機物試劑水來配製，C₁₀ ~ C₄₀ 烷類檢量線標準溶液以二氯甲烷為溶劑來配製，分別配製至少五種濃度之檢量線標準溶液建立起始檢量線，最低一點濃度宜與方法定量極限之濃度相當，其餘的濃度須涵蓋實際樣品的預測濃度或在偵測器之工作範圍內。
2. 採用與注入真實樣品之相同方式，將配製好檢量線標準溶液注入氣相層析儀，並依標準溶液待測物的濃度對尖峰面積製成檢量線。
3. 檢量線製作方式在低碳數 (C₆ ~ C₉) 之檢量線是以層析圖中之兩個特定成分 2-甲基戊烷 (2-methylpentane) 及 1,2,4-三甲基苯 (1,2,4-trimethylbenzene) 滯留時窗內之基線以上之所有尖峰面積與標準溶液待測物的濃度作線性回歸圖並計算校正因子 (如圖二)。在高碳數 (C₁₀ ~ C₄₀) 之檢量線是以烷類標準品來製作並以層析圖之 C₁₀、C₁₆、C₃₄ (如圖三) 之尖峰面積 (Ax) 與標準液濃度 (Ws) 作線性回歸圖並計算校正因子 (Calibration factor, CF)，其公式如下。

$$CF = \frac{Ax}{Ws}$$

平均校正因子之公式如下：

$$\overline{CF} = \frac{\sum_{i=1}^n CF_i}{n}$$

4. 若校正因子在檢量範圍內之相對標準偏差（RSD）小於或等於 20%，則可假設檢量線為通過原點之直線，以平均校正因子進行定量分析。若相對標準偏差（RSD）大於 20%，則必須矯正系統或重新製作檢量線。
5. 檢量線製作之同時，須配製第二來源之檢量線中間濃度標準品來做檢量線之檢量線之分析確認，若待測物感應（或計算濃度）之相對誤差在 ±15% 以內，則此檢量線有效，若相對誤差大於 ±15% 時，則必須矯正系統或重新製作檢量線。

(五) 檢量線查核

在進行樣品分析時，須配製之檢量線中間濃度標準品來做檢量線之查核，分析過程中，每 12 小時亦須作一次檢量線查核。若在檢量線查核時待測物感應（或計算濃度）之相對誤差在 ±15% 以內，則此檢量線有效，若相對誤差大於 ±15% 時，則必須矯正系統或重新製作檢量線。

(六) 樣品分析及分析的品質管制

1. 低碳數（C₆ ~ C₉）樣品秤取約 1~5g 進行分析，條件參考七(三)管柱 2，高碳數（C₁₀ ~ C₄₀）樣品秤取約 10g 進行分析，條件參考七(三)管柱 1。
2. 樣品分析時至少應包括下述品管樣品的分析：空白土壤樣品分析、添加樣品、重複樣品和查核樣品分析，以評估土壤樣品基質效應。查核樣品可用相似樣品基質之空白土壤添加檢量線中間濃度之標準溶液或油品（市售汽油或柴油等）濃度進行查核樣品分析；添加樣品分析則配製適當標準溶液或油品濃度添加於適當量之土壤樣品進行分析。

(七) 水分測定

執行本方法時應同時進行土壤水分含量測定；取適當樣品量依據公告方法「土壤及底泥水分含量測定方法-重量法(NIEA

S280)」，測定乾重量為基礎之水分含量百分比(W_{H_2O} (m/m, %))。

(八)計算

1. 低碳數($C_6 \sim C_9$)油品污染樣品(如圖四)定量方式是從 2-甲基戊烷 (2-methylpentane) 至 1,2,4-三甲基苯 (1,2,4-trimethylbenzene) 滯留時窗範圍內之所有基線以上之尖峰面積加總相對於低碳數($C_6 \sim C_9$)油品類標準品，上述滯留時窗範圍內之所有基線以上尖峰面積加總之平均CF值計算而得。
2. 高碳數($C_{10} \sim C_{40}$)油污染樣品(如圖五、圖六)分析時可能使層析圖中的基線上昇或隆丘，這是在石油系碳氫化合物分析中特有的問題，所以樣品應對 $C_{10} \sim C_{40}$ 滯留時間窗範圍內所有基線以上尖峰面積做加總，再相對於 C_{10} ， C_{16} ， C_{34} 三支尖峰面積之平均CF值計算而得。

八、結果處理

(一)外標準品校正法：樣品中待測物之濃度可依據七(四)中建立之平均校正因子及待測物之尖峰面積總合計算之。

計算方式如下：

$$\text{土壤樣品濃度 (mg/kg)} = (A_x \times V_t \times D) / (\overline{CF} \times V_i \times W_{\text{dry}})$$

$$W_{\text{dry}} = W_{\text{wet}} \times (100 / (100 + W_{H_2O}))$$

A_x ：樣品中待測物之尖峰面積總合。

V_t ：樣品之總體積 (mL)。

D ：樣品之稀釋倍數 (樣品萃液在分析前之稀釋倍數)。

\overline{CF} ：待測物之平均校正因子(面積/ng)。

V_i ：樣品注入量 (μL)。

W_{dry} ：樣品乾基重量 (g，秤至小數點第三位(含)以下)。

W_{wet} ：樣品濕基重量 (g，秤至小數點第三位(含)以下)。

W_{H_2O} ：乾重量為基礎之水分含量百分比 (m/m,%)。

(二) 樣品分析結果若同時存在低碳數($C_6 \sim C_9$)及高碳數($C_{10} \sim C_{40}$)油品污染時，需將低碳數($C_6 \sim C_9$)分析結果及高碳數($C_{10} \sim C_{40}$)分析結果加總起來，即為本方法所測定之油品污染樣品中總石油碳氫化合物的含量。

(三) 報告處理：

1. 依七、步驟流程：(樣品已知油品洩漏來源)

(1)已知屬高碳數油品污染樣品：TPH 測值 (mg /kg) = 高碳數測值

(2)已知屬低碳數油品污染樣品：TPH 測值 (mg /kg) = 低碳數測值

2.依七、步驟.流程：(樣品不確定油品屬性，不做篩選，直接進行高、低碳數油品污染分析)

(1)高、低碳數均有測值時：

TPH 測值 (mg /kg) = 高碳數測值+低碳數測值

(2)高碳數有測值、低碳數低於偵測極限時：

TPH 測值 (mg /kg) = 高碳數測值+低碳數 MDL 值

(3)低碳數有測值、高碳數低於偵測極限時：

TPH 測值 (mg /kg) = 低碳數測值+高碳數 MDL 值

(4)高、低碳數均無測值時 (低於偵測極限時)：

TPH 測值 (mg /kg) = ND. 【小於 (高碳數 MDL 值+低碳數 MDL 值)】

九、品質管制

(一)樣品製備及分析的品質管制：實驗室必須訂定樣品基質對於方法績效 (精密度、準確度及偵測極限) 的影響之書面文件的程序建立。至少應包括下述品管樣品的分析：空白樣品、添加樣品、重複樣品和查核樣品分析。

(二)依照「土壤檢測方法總則 (NIEA S103)」規定，每批樣品或同批中每隔 20 個樣品，至少要做一個空白樣品分析、重複樣品分析、添加樣品分析、查核樣品分析。空白樣品分析值應小於方法偵測極限值之二倍。

(三)各實驗室依據樣品特性與實驗室需求，建立品管品保制度，應以標準參考樣品 (CRM)，評估實驗室建立土壤中總石油碳氫化合物之分析能力。

十、精密度與準確度

(一)單一實驗室驗證之柴油類樣品分析結果之精密度與準確度如表一。

(二)單一實驗室驗證之機油類樣品分析結果之精密度與準確度如表二。

(三)單一實驗室驗證之土壤標準參考樣品(CRM)中之TPH含量，篩選測試結果如表三。

十一、參考資料

- (一)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(GC/FID) NIEA M611.02C，中華民國92年。
- (二) Reference Method for the Canada-Wide Standard for Petroleum Hydrocarbons in Soil, Tier 1 Method, Canadian Council of Ministers of the Environment, 2001.
- (三) Total Petroleum Hydrocarbons TNRCC Method 1005，Revision 03 Texas Natural Resource Conservation Commission, June 1, 2001.
- (四) Total Petroleum Hydrocarbons Draft TNRCC Method 1006, Texas Natural Resource Conservation Commission, May 1, 2000.
- (五) U.S.EPA, Nonhalogenated Organics Using GC/FID. Method 8015C, 2007.

註：不同性質土壤樣品(如黏土、砂土等)應考量篩選溶劑之最大溶解度及含水分的問題，樣品應選擇最佳溶解度溶劑進行篩選。

表一 單一實驗室土壤中柴油精密度及準確度分析結果

分析值 mg/kg	平均值 mg/kg	平均回收率 X(%)	SD mg/kg	精密度 RSD(%)	準確度 X±3RSD(%)
67.3					
73.8					
57.9	68	90.7	6.53	±7.20	71.1-110.1
67.2					
73.8					

配製值：75.0 mg/kg，標準品來源：中油柴油

表二 單一實驗室土壤中機油精密度及準確度分析結果

分析值 mg/kg	平均值 mg/kg	平均回收率 X(%)	SD mg/kg	精密度 RSD(%)	準確度 X±3RSD(%)
0.00213					
0.00215					
0.00199	0.00208	101.7	0.000072	±3.47	94.6-108.7
0.00201					
0.00210					

配製值：0.00204 mg/kg，標準品來源：ESSO 10W/40 機油

表三 單一實驗室土壤標準參考樣品 (CRM) 中之 TPH 含量，以不同溶劑萃取篩選測試之回收率驗證結果 (僅供參考)：

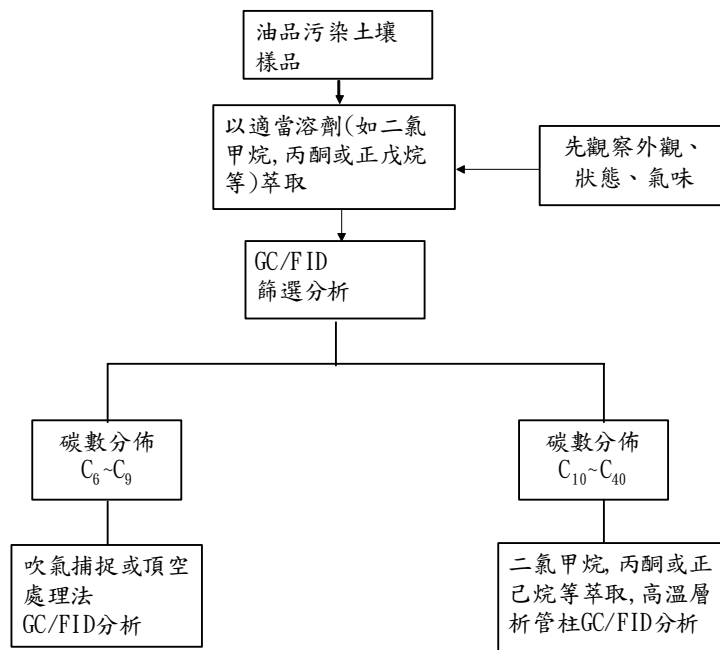
萃取溶劑	分析濃度 (mg/kg)	TPH 確認濃度 (mg/kg)	回收率 (%)
Pentane	244.1	750	32.60%
Dichloromethane	400.7	750	53.40%
Dichloromethane /Acetone (1 : 1)	659.7	750	88.00%
Acetone	897.5	750	119.70%

1.取 1 g CRM (RTC CRM360-100 Lot # L17)，置於 4 mL 樣品瓶中，加入 1 mL 溶劑，加蓋鎖緊後以 Vortex (Scientific Industries Vortex-2 Genie, G-560) 將樣品旋轉萃取 5 分鐘。

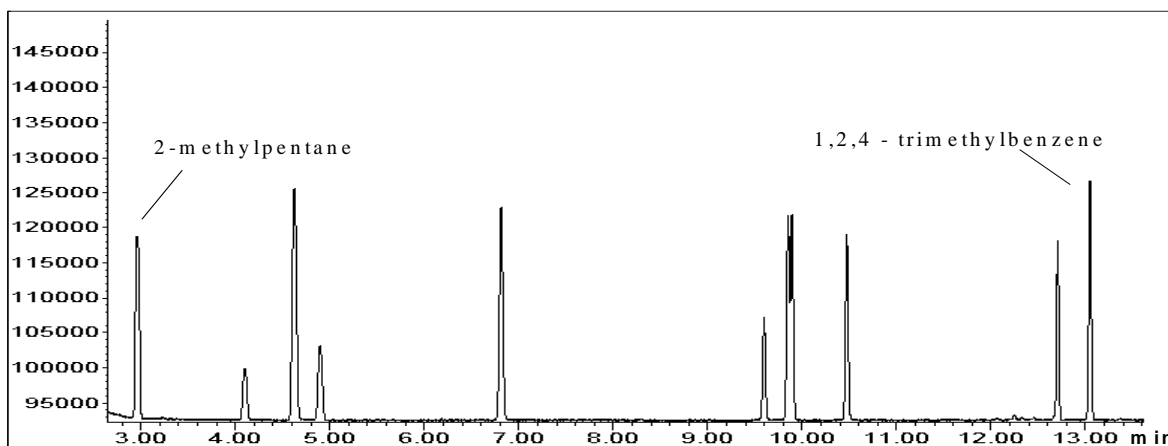
2.將萃取完之樣品以離心機離心。

3.取上層澄清液至 1.8 mL 樣品瓶。

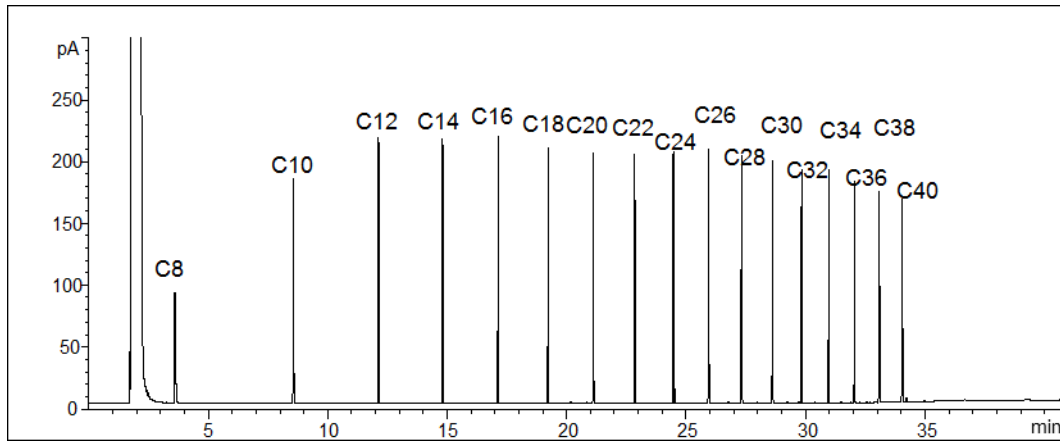
4.上機分析。



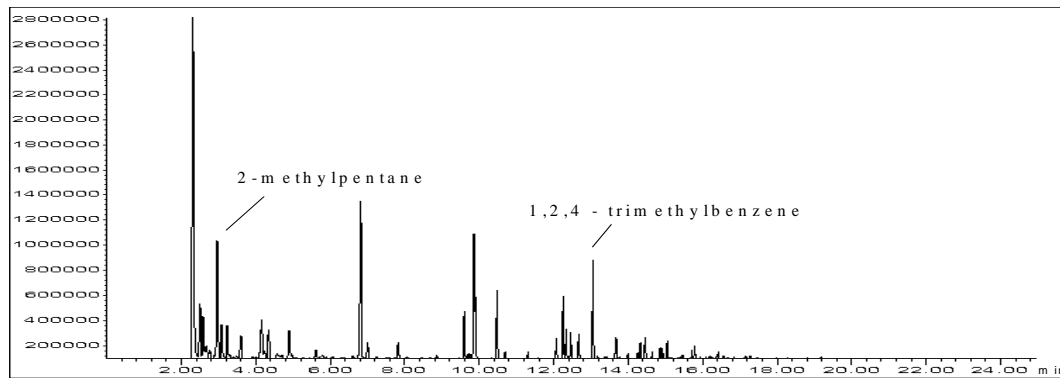
圖一 油污染分析篩選流程



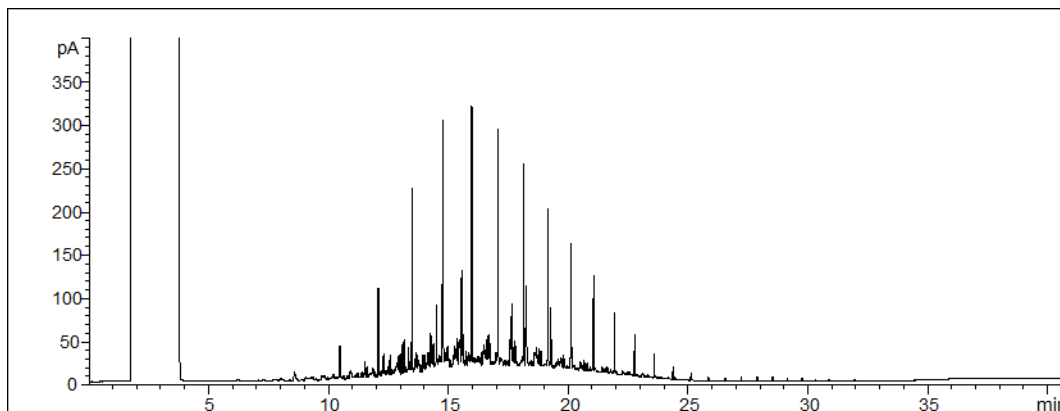
圖二 低碳數(C6 ~ C9)之兩個特定成分 2-甲基戊烷(2-methylpentane)
及 1,2,4-三甲基苯(1,2,4-trimethylbenzene)滯留時窗圖例



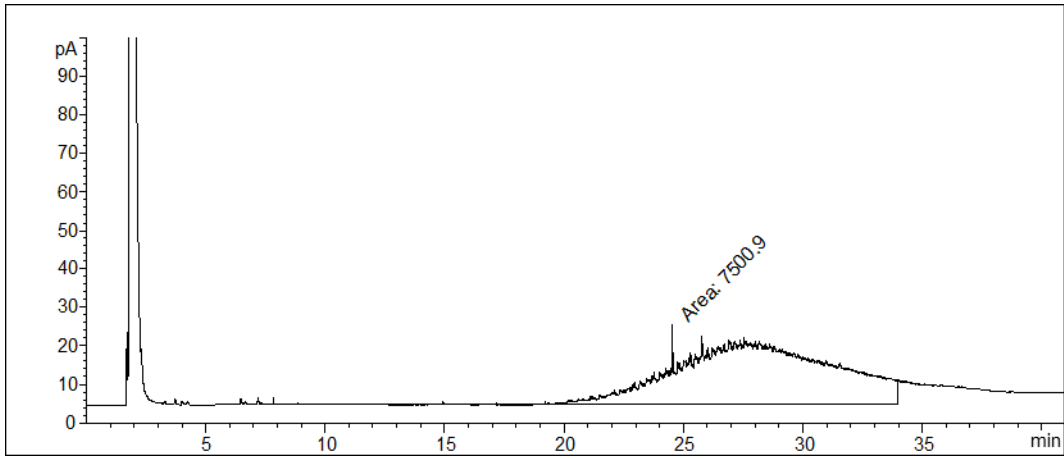
圖三 C₈~C₄₀之氣相層析圖例



圖四 市售汽油之氣相層析圖例



圖五 市售柴油之氣相層析圖例



圖六 ESSO 10W/40 機油氣相層析圖例