



層析檢測方法總則

中華民國88年1月18日（88）環署檢字第03036號公告

自中華民國88年4月18日起實施

NIEA M102.01B

中華民國91年3月5日 環署檢字第0910014627號公告修正為NIEA M150.00C



一、方法概要

本方法總則係敘述利用層析法進行化合物的分離、定量及校正時須注意的通則，本總則可應用於列在表中的各檢測方法，各層析檢測方法須與適當的樣品製備、萃取、淨化及/或衍生步驟配合使用，而詳細的分析步驟，須參閱各特定的檢測方法。

- （一）本總則敘述如何減少污染，尤其是減少樣品間的交互污染的一般準則（參見三、(一)節）。執行樣品的篩選有其必要性，相關敘述參見（三、(二)節）。
- （二）於進行任何樣品或空白樣品的層析分析前，必須先符合本方法中所敘述有關適當的解析度規範及校正步驟的相關規定(參見三、(三)及九、(三)節)。
- （三）本總則敘述層析分析時干擾的影響（參見三、(四)及三、(五)節）。
- （四）本總則敘述針對廢棄物樣品分析時，使用氣相層析和液相層析分析系統的一般準則（參見四、設備）。
- （五）分析系統的校正對於所產生的數據品質有絕對的影響，本總則敘述線性相關和非線性相關的校正步驟和計算（參見七、(五)節）。任何層析分析的持續進行，皆須針對其線性和非線性相關校正作確認（參見七、(七)節）。
- （六）任何層析分析方法對於標的待測物的確認，至少是以滯留時間作為定性確認方法之一，本總則敘述使用表中各檢測方法時，決定待測物的滯留時間和滯留時窗的方法（參見七、(六)節）。
- （七）表中所列的各檢測方法，皆須以儀器感應訊號來計算樣品的濃度。常用的數據處理計算公式如結果處理（參見八、項）。
- （八）實驗室內對儀器的日常設定、維護及矯正措施，對產生的數據品質具有重大影響，本總則敘述一般建議措施（參見七、(十)節）。
- （九）表中大部份的檢測方法皆使用相同的品質管制步驟，整體的品質管制步驟另於相關的品質管制方法中敘述，本總則內品質管制則敘述執行例行校正確認、儀器績效檢查、容許的精密度及準確度規範標準等步驟（參見九、項）。
- （十）在執行樣品測試前，分析員必須確定待測基質樣品中所有標的待測物的回收率、容許誤差範圍及偵測極限（參見九、(五)節）。

二、適用範圍

- （一）本總則不是一個特定的檢測方法，而是層析檢測方法的總則，敘述適用於檢測所有樣品的層析檢測方法中有關校正及品質管制的規範。本總則可與下列各檢測方法連用。

表 適用於樣品中有機物檢測的層析方法

待測化合物	層析技術	偵測器	檢測方法編號

酚類(Phenols)	非衍生或衍生GC，毛細管柱	FID, ECD	NIEA R501.20C
酸性除草劑	衍生；GC，毛細管柱	ECD	NIEA R607.20C
有機磷農藥	GC，毛細管柱	FPD, NPD, ELCD	NIEA R610.20C
多氯聯苯(PCBs)	GC，毛細管柱	ECD, ELCD	NIEA R611.20C
有機氯殺蟲劑	GC，毛細管柱	ECD, ELCD	NIEA R612.20C
胺基甲酸鹽 (N-Methyl Carbamates)	衍生；HPLC	螢光偵	NIEA R613.20C
揮發性有機物	GC，毛細管柱	PID, ELCD	NIEA R701.20C
揮發性有機物	GC，毛細管柱	MS	NIEA R702.20B
揮發性非鹵有機物	GC，填充和毛細管柱	FID	NIEA R710.20C
氯化碳氫化合物	GC，毛細管柱	ECD	NIEA R801.20C
硝基芳香族和環酮類	GC，毛細管柱	ECD	NIEA R810.20C
鄰苯二甲酸酯類 (Phthalates)	GC，毛細管柱	ECD	NIEA R811.20C
多環芳香族 (PAHs)	GC，填充管柱	FID	NIEA R812.20C
多環芳香族 (PAHs)	HPLC，逆相	UV，螢光偵測器	NIEA R813.20C

半揮發性有機物	GC，毛細管柱	MS	NIEA R814.20B
EDB, DBCP	GC，毛細管柱	ECD	NIEA T502.10A
丙烯 (Acrylonitrile)	GC，填充管柱	NPD	SW-846 8031
丙烯醯胺(Acrylamide)	GC，填充管柱	ECD	SW-846 8032A
乙 (Acetonitrile)	GC，毛細管柱	NPD	SW-846 8033
硝基胺 (Nitrosamines)	GC，填充管柱	NPD, ELCD, TED	SW-846 8070A
鹵化醚類 (Haloethers)	GC，毛細管柱	ECD	SW-846 8111
苯胺及選擇性衍生物	GC，毛細管柱	NPD	SW-846 8131
半揮發性有機物	熱萃取/GC	MS	SW-846 8275A
戴奧辛/呋喃 (Dioxins/Dibenzofurans)	GC，毛細管柱	LRMS	SW-846 8280A
戴奧辛/呋喃	GC，毛細管柱	HRMS	SW-846 8290
酮醯類化合物 (Carbonyl compounds)	衍生；HPLC	螢光偵測器	SW-846 8315A
丙烯醯胺，丙烯， 丙烯醛 (Acrolein)	HPLC，逆相	UV	SW-846 8316
可萃取非揮發性有機物	HPLC，逆相	TS/MS, UV	SW-846 8321A
可萃取非揮發性有機物	HPLC，逆相	PB/MS, UV	SW-846 8325

硝基芳香族和硝基氨 (Nitroaromatics and nitramines)	HPLC，逆相	UV	SW-846 8330
四氮烯(Tetrazene)	HPLC 離子對，逆相	UV	SW-846 8331
硝化甘油 (Nitroglycerine)	HPLC，逆相	UV	SW-846 8332
半揮發性有機物	GC，毛細管柱	FT-IR	SW-846 8410
二(2-氯乙基)醚(bis (2-Chloroethyl)) ether) 水解產物	GC，毛細管柱	FT-IR	SW-846 8430

註：

DBCP：二溴氯丙烷 (Dibromochloropropane)

ECD：電子捕捉偵測器 (Electron capture detector)

EDB：二溴乙烯 (Ethylene dibromide)

ELCD：電解導電感應偵測器 (Electrolytic conductivity detector)

FID：火焰離子化偵測器 (Flame ionization detector)

FPD：火焰光度偵測器 (Flame photometric detector)

FT-IR：霍式紅外線儀 (Fourier transform-infrared)

GC：氣相層析儀 (Gas chromatography)

HPLC：高效能液相層析儀 (High performance liquid chromatography)

MS：質譜儀 (Mass spectrometry)

NPD：氮磷偵測器 (Nitrogen/phosphorous detector)

PAHs：多環芳香族碳氫化合物 (Polynuclear aromatic hydrocarbons)

PB/MS：粒子束質譜儀 (Particle beam mass spectrometry)

PID：光離子化偵測器 (Photoionization detector)

TED：熱離子發射偵測器 (Thermionic emission detector)

TS/MS：熱噴霧式質譜儀 (Thermospray mass spectrometry)

UV：紫外光 (Ultraviolet)

檢測方法編號：

行政院環境保護署已公告環境檢測方法依其編號。

其他參見美國環保署固體廢棄物檢測方法SW-846編號。

8031：丙烯腈檢測方法－氣相層析法

8032：丙烯醯胺檢測方法－氣相層析法

8033：乙腈檢測方法－毛細管柱氣相層析法

8070：硝基胺檢測方法－氣相層析法

8111：鹵化醯類檢測方法－毛細管柱氣相層析法

8131：苯胺及選擇性衍生物檢測方法－毛細管柱氣相層析法

8275：半揮發性有機物(多環芳香族碳氫化合物和多氯聯苯) 檢測方法－熱萃取氣相層析質譜儀(TE/GC/MS)法

8280：戴奧辛(Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins)和呔喃檢測方法－高解析度氣相層析儀/低解析度質譜儀(HRGC/LRMS)法

8290：戴奧辛(Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins)和呔喃檢測方法－高解析度氣相層析儀/高解析度質譜儀(HRGC/HRMS)法

8315：酮醛類化合物檢測方法－高效能液相層析法

8316：丙烯醯胺、丙烯腈及丙烯醛檢測方法－高效能液相層析法

8321：溶劑可萃取非揮發性有機物檢測方法－高效能液相層析/熱噴霧式質譜儀(HPLC/TS/MS)或紫外光偵測器法

8325：溶劑可萃取非揮發性有機物檢測方法－高效能液相層析/粒子束質譜儀(HPLC/PB/MS)法

8330：硝基芳香族和硝基氨檢測方法－高效能液相層析法

8331：四氫烯檢測方法－高效能液相層析法

8332：硝化甘油檢測方法－高效能液相層析法

8410：半揮發性有機物檢測方法－毛細管柱氣相層析儀/霍氏紅外線儀偵測器(GC/FT-IR)法

8430：二(2-氯乙基)醯水解產物檢測方法－氣相層析儀/霍氏紅外線儀偵測器(GC/FT-IR)法

(二) 層析分析法係將樣品中的標的待測物與共萃取出來的干擾物分離的方法，主要可分為氣相層析法和高效能液相層析法二種。

- 1、氣相層析法(稱為氣相-液相層析法較貼切)適用於在分析條件下不易被裂解或發生化學結構改變的可揮發性有機物。
- 2、高效能液相層析法適用於半揮發性和非揮發性化合物或遇熱易被裂解的待測物，應用此方法進行分析的先決條件是標的待測物必須溶於作為移動相的溶劑中。由於移動相的溶劑是在加壓狀況下輸送，本方法最初被稱為高壓液相層析(High pressure liquid chromatography)，現在一般都稱之為高效能液相層析(High performance liquid chromatography, 簡稱 HPLC)。

(三) 所有層析分析的原理係藉移動相通過靜相達到分離的效果。混合物中的各成份在靜相和移動相之間的分配係數不相同(即親和力不同)，使其在管柱中的滯留時間不相同而得以分離出來。若化合物與靜相親和力較強，則沖提較慢(即滯留時間長)，而化合物與移動相的親和力較強，則沖提較快(即滯留時間短)。

- 1、氣相層析儀的移動相為惰性氣體，通常為氮氣，靜相一般為矽膠油或類似的物質。
- 2、在"正相" (normal phase) 高效能液相層析儀系統中，移動相的極性較低，靜相的極性較高；在"逆相"(reverse phase) 高效能液相層析儀系統中，移動相的極性較高，靜相的極性較低。"逆相" 高效能液相層析儀，係環境和廢棄物樣品中非揮發性標的有機待測物的選用檢測方法。

- (四) 有許多特定的氣相層析和液相層析檢測方法，被應用在環境和廢棄物樣品的檢測上，這些特定檢測方法是以特定的層析儀硬體設備或利用特定的化學反應機制達到分離的效果。
- 1、氣相層析方法分類原則係基於不同的硬體設備：
 - (1) 填充管柱為玻璃管柱，長 1.5 至 3 m，內徑 2 至 4 mm，內部填充表面被覆一層液相的小固體顆粒(60 至 100 篩目的矽藻土或碳化物)。
 - (2) 毛細管柱為開口式玻璃毛細管柱，長 15 至 100 m，內徑為 0.2 至 0.75 mm，管柱裡面塗敷一層液相，現在大部分的毛細管柱是使用熔矽材質，而玻璃管柱也仍被用來分析揮發性有機物。毛細管柱的分離效果原本就比填充管柱好，大部份廢棄物樣品檢測方法都使用毛細管柱來取代填充管柱。
 - 2、高效能液相層析法分類係基於不同的分離反應機制：
 - (1) 逆相高效能液相層析儀法是應用分配係數的不同來分離的層析方法，於長 10 至 25 cm、內徑 2 至 4 mm 之不銹鋼管柱，內部填充 3 至 10 μm 矽化物或苯二乙烯-苯乙炔等疏水性材質之顆粒，以泵加高壓(800 至 4000 psi)打入極性移動相，而使待測物被分離出來。
 - (2) 離子層析儀法是用來分離可離子化的物質。
- (五) 各廢棄物樣品檢測方法中所敘述的管柱和分析條件，係適用於該方法中所列的所有或大部份標的待測物的最佳分離條件。通常方法中所列的管柱，即為檢測方法開發及驗證過程中所使用者，但分析員可在符合分析精密度和準確度的規範前題下，使用不同的管柱並改變分析條件，尤其是當只需對檢測方法中所列的少數幾個待測物進行分析時，得作如此的改變(如只需針對檢測方法中所列的所有標的待測物中的部份待測物進行檢測時，則可選擇最適用於這些少數待測物的分離管柱和層析分析條件)。
- 1、層析分析的績效評估，係針對分析過程中各標準品的解析度和校正濃度範圍內偵測器的線性關係，以及分析準確度、精密度，發生正偏差和負偏差的頻率等項目作評估。實驗室若使用其他的層析步驟，則必須執行精密度和準確度的測試，其結果至少須與原來檢測方法中的測試結果一樣好，或所使用的不同檢測步驟，能符合特殊檢測中所要求的分析需求規範。
 - 2、此外，實驗室必須對方法中所規定之使用二支不同管柱來執行化合物的再確認判定步驟，必須很謹慎，如 DB-5 管柱不能用來確認 SPB-5 管柱分析的結果，因為此二種管柱的靜相類似，若在圖譜上出現的先後順序改變，不能當作是確認的足夠證據。
- (六) 當氣相層析條件改變時，滯留時間和分析狀況通常會改變，如增加氣相層析儀的加熱箱溫度會改變移動相和靜相間的分配係數，導致滯留時間的減少，氣相層析的滯留時間會因管柱長短的不同及靜相的含量多少之不同(如毛細管柱內薄膜厚度或填充管柱內靜相含量百分比)，或不同的液相而改變。因此，所有廢棄物之層析檢測方法的二個重要步驟即為判定及/或確認滯留時間和待測物的分離狀況。
- (七) 高效能液相層析儀的滯留時間和分離狀況會受移動相和靜相的不同而改變，要改變移動相只需調整輸入高效能液相層析儀管柱中的混合溶劑之組成即可。於逆相高效能液相層析儀中，增加甲醇(或乙)對水的比例，則可減少滯留時間。使用：不同長度的管柱，不同的靜相組成之管柱，不同粒徑大小之填充劑的管柱(如較小粒徑之填充劑一般會增加管柱的解析度)，亦會使高效能液相層析儀的滯留時間改變。各種廢棄物檢測方法中所列的分析條件，係針對該種儀器，於執行某些適當的樣品分析時，可得到良好的分析結果者。對某些待測物(特別是須使用高效能液相層析質譜儀分析者)，可能因其特殊應用及/或儀器的需求，須參考檢測方法中所列的分析條件作適當的修改，而另行訂定適當的最佳分析條件。高效能液相層析儀檢測方法對少許的層析條件改變，包括溫度的改變在內，都極為敏感，需使用高效能液相層析儀管柱溫度控制箱，使待測物的滯留時間能維持固定，因在一天的分析期間中，實驗室內的溫度可能有變動。
- (八) 層析檢測方法係針對環境和廢棄物樣品的檢測，其分析數據須符合品質管制規範，需由有經驗的分析員或在有經驗的分析員嚴密監督下，依檢測方法執行樣品的檢測。由經驗得知廢棄物樣品檢測時，許多困難應歸因於分析員欠缺訓練及相關技術。

三、干擾

- (一) 當分析高濃度樣品後，接著分析低濃度樣品時，會發生交互污染的情形。為減少此種殘留物的問題，每分析一個樣品後，即須以適當溶劑清洗樣品針筒或吹氣裝置。只要分析一異常高濃度的樣品後，須立即以注射方式注入溶劑空白或以不含有機物的試劑水進行吹氣步驟，以檢查是否有交互污染。若樣品中含有大量的水溶性物質、油狀物或樹脂、懸浮固體、高沸點化合物，或有機鹵化物質，則須清洗樣品導入裝置。
- 吹氣裝置所使用的容器每分析一樣品後，即以清潔劑清洗，再以蒸餾水淋洗，接著放入105°C的烘箱中乾燥，並以適當的溶劑沖洗所有與樣品接觸過的針筒和自動取樣裝置上的各部位。
- (二) 分析高濃度樣品，除了會有樣品殘留物的問題外，還會污染分析儀器，特別是氣相層析質譜儀的污染，此等儀器一旦被污染，則需花長時間和工夫去清理，而該段時間就不能用來分析樣品，為使氣相層析質譜儀的停機清理時間降至最低，最可靠的方法就是先進行樣品篩選步驟，需進行揮發性有機物分析的樣品可依「土壤及固體基質樣品製備與萃取方法—平衡狀態瓶頂空間處理法(NIEA R121.00C)」中之取樣裝置連接至「揮發性鹵化物檢測方法(NIEA R701.20C)」中的氣相層析儀進行篩選，須進行半揮發性有機物分析的樣品，可使用氣相層析儀附火焰離子化偵測器進行篩選，其它的適當篩選方法亦可接受。分析員須依篩選所得之結果選擇適當的稀釋倍數因子，以便進行氣相層析質譜儀的分析，如此不但可避免系統被污染，且對樣品中的主要待測成份的分析具足夠靈敏度。
- (三) 解析度是用來評估層析分離績效的最重要方法，解析度即是層析圖尖峰的分離情形(解析度=兩尖峰間距離/平均尖峰寬度)，兩尖峰完全分離需仰賴良好的管柱分離效率(如窄的尖峰寬度)和良好的管柱選擇性(如待測物在動相和靜相間的分配係數不同)。
- 1、層析分析的目的是在合理的時間內將樣品中的各種成份區分出來。每一標的待測物與共同萃取的化合物能完全分離，在圖上代表每一化合物的尖峰都可完全解析至基線，得到最佳的定量結果，但此種情況常不可能達到。
 - 2、單一檢測方法若適用於一群待測物的分析，其主要的限制因素即為是否能將各單一化合物完全分離出來。若干檢測方法，如「有機氯殺蟲劑檢測方法(NIEA R612.20C)」、「多氯聯苯檢測方法(NIEA R611.20C)」和「有機磷農藥檢測方法(NIEA R610.20C)」，於方法中所列的各待測物彼此間不見得能完全分離。因此，上述任一方法皆適用於方法中所列的一群待測物的分析，但可能不適用於在一次分析步驟中，就能將方法中列出的所有待測物都分析出來。實驗室於執行樣品檢測時，只能將於校正時可完全分離且符合九、(三)節規範的標的待測物之結果，出具在檢測報告上。利用質譜儀偵測器的檢測方法受解析度的影響較少，因在層析圖上重疊的尖峰所代表的化合物仍可在質譜儀中被區分開來。(註1)
- (四) 檢測時層析圖的基線若有升高的現象，應將其去除或降低。若基線呈現小尖峰突起時，可應用適當的樣品淨化步驟、萃取稀釋法、加裝預分離或淨化管柱，或使用具選擇性的偵測器等方式去除之。若將基線的尖峰併入樣品的定量尖峰中積分時，會導致嚴重的定量偏差。當執行空白和標準品分析時，若有基線升高的現象，表示層析系統受到污染，此種污染可能係因載流氣體不純、系統的通氣調整不足、注射埠墊片釋出化合物、管柱的氧化及/或注射口、或管柱中的熱裂解物質所造成，此種污染必須經由儀器的維修保養和改善措施的系列程序予以去除，待回復正常後，才可繼續樣品的檢測工作。
- (五) 氣相層析儀的維修保養和改善措施
- 當氣相層析系統被高沸點的物質所污染，尤其是注射埠被污染，會使層析績效變差，分析員應更換墊片，清潔注射埠之內襯玻璃並使其去活性，將分離管柱連接在注射埠的一端切除0.5至1米的長度等之例行維護保養工作。
- 若層析績效或污染物所呈現的圖尖峰仍無法改善，則須清潔注射埠的金屬本體。毛細管柱具方便及可靠性，但須注意下列事項，以確保其良好的績效：
- 1、每日檢查儀器，確定毛細管柱不能碰觸加熱箱壁。
 - 2、需注意不要使氧氣進入毛細管柱內。

- 3、待烘箱冷卻後，才能更換墊片。
- 4、於烘箱重新加熱前，須先以載流氣體流通管柱10分鐘。
- 5、載流氣體需以氣體淨化管淨化之，以除去其內之微量氧氣，氣體淨化管須定時更換。
- 6、當烘箱是在加熱狀態，管柱就必須有載流氣體通過。

(六) 高效能液相層析儀的維修保養和改善措施

高效能液相層析儀的圖尖峰變寬係因儀器設定或維護保養不當所致，從注射埠到偵測器之間，只要有無用的空間(**dead volume**)存在，就會造成尖峰變寬。因此，所有連接管線必須儘量短，內徑儘量小，密封螺帽位置須適當，以減少無用的空間。

- 1、管柱不能瞬間施予外力(如掉落地面)，或溶劑性質改變太大(如立即完全改變溶劑，而不以梯度改變方式慢慢更改)。
- 2、管柱會被粒狀物或不溶物污染，當分析基質複雜的樣品時，須使用前置管柱。
- 3、高品質的管柱係以含有極少游離矽化羥基且直徑一致的小顆粒填充而成，使用此種管柱時，會有良好的層析績效。
- 4、當層析績效變差時(如嚴重的尖峰變寬，尖峰分叉，解析度變差)須更換管柱。
- 5、泵系統須能持續輸入固定梯度之定流量溶劑，溶劑流量的量測，可以量筒收集管柱出口的溶劑，同時量測時間而得。
- 6、管柱溫度可以管柱溫度控制箱維持定溫，以確保滯留時間的固定不變。
- 7、移動相的組成或pH的些微改變，皆會對滯留時間造成顯著的影響。

四、設備

(一) 氣相層析儀注射系統

1、針對揮發性有機物

待測之揮發性有機物係以吹氣捕捉系統、經由直接注射法或它種方式導入氣相層析儀系統中。「樣品製備與萃取方法－吹氣捕捉法(NIEA R104.00C)」係敘述水樣、液體、沉積物/土壤及廢棄物樣品之導入系統；「土壤及固體基質樣品製備與萃取方法－密閉式吹氣捕捉法」係敘述土壤和固體樣品之吹氣捕捉導入系統；「有機物萃取及樣品製備總則(二)－檢測揮發性有機物(NIEA R120.00C)」則敘述各種形式的樣品中之揮發性有機物導入氣相層析儀或氣相層析質譜儀系統之準則。

2、針對半揮發性有機物

待測之含半揮發性有機物之樣品萃取液，以注射針穿透墊片進入注射埠的方式導入氣相層析儀系統中。注射埠是將樣品萃取液先揮發成氣體再藉載流氣體帶入氣相層析儀管柱中，因此才有所謂的"氣相"層析法。使用氣相層析儀方法時，須正確的設定及維護注射埠，才能得到可接受的分析結果。墊片須經常更換，以避免標的待測物的滯留時間改變和尖峰脫尾的情況發生。墊片的有效使用期限視墊片的品質、注射針頭的尖銳程度及注射系統運作情況而定。須安裝適當的注射埠內襯玻璃，此內襯玻璃須經常保持清潔且去除活性(以二氯二甲基矽氧烷dichlorodimethyl silane，去除活性)。

3、發生於注射埠內的問題包括：不穩定待測物的裂解，以及高沸點化合物於毛細管注射器中的揮發不完全。

(1)在 1/4吋的注射埠上，安裝填充式管柱和寬口毛細管柱(> 0.5 mm內徑)，而毛細管柱須配置注射埠內襯玻璃。

(2)在分流/非分流(**Grob**-型)式注射埠上，安裝窄口毛細管柱(\diamond T 0.32 mm內徑)，分流/非分流注射系統須有自動開關閥，可將大部份的氣流和樣品導入分析管柱的入口，於30至40秒後，分流閥開啟，可將分析過程中大部份的氣體排出系統

外，如此可減少溶劑的脫尾現象，並維持管柱中的適當氣體流量。若溶劑圖譜尖峰的前段會干擾較早流洗出來的待測物或須利用溶劑效應將較難解析的待測物分離出來時，則管柱加熱起始溫度應低於所注入溶劑的沸點。

- (3)針對會在填充管柱和分流/非分流式注射埠裂解的不穩定化合物的分析，可使用冷卻式管端直接注射法。

(二) 氣相層析儀之流量控制

氣相層析儀氣體流量的精確控制，可使氣相層析儀滯留時間保持固定。廢棄物樣品檢測方法中所使用的氣相層析儀流量控制閥，必須使接在氣相層析儀上的分離管柱，能精確地通入適當流量之氣體。

- 1、大多數的氣相層析儀在流量控制閥中裝有限流器(restrictors)。依照檢測方法中的建議值，此限流器是用來控制載流氣體的流量，如於寬口毛細管柱使用< 20 mL/分的限流器。載流氣體流量須經常以皂泡計檢查(檢查時，注射器及加熱箱皆須在加溫狀態)。
- 2、鋼瓶壓力亦需適當調整，多相分支管處之壓力必須足夠高，使各相連的單一儀器之初壓有改變時，不致影響輸入各儀器中的實際氣體流量。若使用多儀器氣體輸送系統，則建議在各儀器前加裝獨立的流量控制閥。分析員須每週執行一次保養，以確保流量控制維持正常，於氣體輸送系統中的每一接頭處，以氦氣偵測器或皂泡測漏。
- 3、載流氣體必須是高純度，且需在氣體鋼瓶和氣相層析儀間加裝純化裝置，以去除氣體中的微量水氣和氧氣。純化裝置須依製造商的指示更換。氣體壓力錶須使用不銹鋼隔膜，氯丁烯橡膠(Neoprene)隔膜是可能造成氣體污染的來源，不得使用。

(三) 氣相層析儀管柱

各廢棄物檢測方法中皆列明所使用的一支或數支層析管柱及對應的各管柱的分析績效數據，但為增進分析績效，亦可使用它種填充式或毛細管柱(開口式)，但必須：①符合九、(三)節和九、(四)節之規範，及②每一標的待測物在圖上必須完全地分離且與共同萃取之干擾物完全分離。

- 1、較窄的管柱分離效果較佳(如可分離出較多待測物)，但能承載的樣品量較少(如只能注入較少量的樣品，才不會使圖譜尖峰扭曲)。
- 2、較長的管柱可分離較多待測物，解析度與管柱長度的平方根成正比。
- 3、增加管柱內被覆的薄膜厚度或管柱內靜相含量百分比，可增加管柱所能承載的樣品量及滯留時間。
- 4、毛細管柱的使用已經成為環境和廢棄物樣品分析的標準方法，毛細管柱分離待測物的能力較填充管柱為佳。
- 5、所有用於廢棄物樣品分析的管柱必須妥善安裝，管柱兩端開口的切口要平整，末端被污染段必須切除，切除時須先套上內襯套圈後，再行切除被污染的一小段管柱，於分析執行過程中，管柱絕不能碰觸氣相層析儀加熱箱壁，且絕不能超過製造商所建議的管柱使用的最高溫度。
- 6、注射墊片須經常更換，適當地鎖妥墊片螺帽但不要鎖得過緊。加熱中的管柱內須持續通入載流氣體，但不能有氧氣進入。新的管柱，特別是填充式管柱，於進行樣品分析前，須先加熱調整。

(四) 氣相層析儀偵測器

偵測器相當於轉換器，即是接收氣相層析儀管柱中沖提出來的成份，將其轉換成電子訊號後，據以定量之。廢棄物各檢測方法使用的選擇性偵測器或質譜儀偵測器列在適用範圍之表中。偵測器必須維持在加熱箱設定之最高溫度至少20°C以上的溫度，以防止樣品冷凝和偵測器的污染。

(五) 高效能液相層析儀注射埠

液體具不可壓縮性，因此須利用機械裝置，將樣品導入一高壓狀態的流動液體中，而不致影響該液體的流量及壓力。一般可使用六相閥，樣品迴路(一般為 $10 \sim 100 \mu\text{L}$)可與移動相之管路分隔，其內充滿樣品萃取液，(可使用較大的樣品迴路以增加靈敏度，但有可能降低層析績效)，注入樣品時只需轉動閥，使移動相流經整個樣品迴路，而將萃取液導入分析系統中。注射埠內的無用空間須儘量少，且須能與自動化系統連線使用。

- 1、當萃取液的黏度很高時，會導致瞬間壓力增高而自動關閉高效能液相層析儀的高壓泵。
- 2、當萃取液中含有不溶於移動相的物質時，於連續注入樣品時，會造成污染。
- 3、樣品迴路很容易更換，但分析員須妥善鎖緊螺帽以避免洩漏。注射器需維護保養，若閥的位置有鬆動，即表示有磨損，需維修。

(六) 高效能液相層析儀高壓泵

移動相於導入注射器前需精確的加壓，一般高效能液相層析儀的高壓泵能相當準確地輸送壓力高至5,000 psi 的溶劑。輸送流量則視分離管柱而定，大多數的環境分析方法中建議之流量為 $0.25 \sim 1.0 \text{ mL/分}$ 。可以量筒收集管柱出口的液體，同時計時以查驗流量。

分析進行過程中，多數的高壓泵系統能改變溶劑的濃度(如梯度沖提)，且可經由兩種方式達成：一是在高壓泵和注射器之間，將兩股溶劑以高壓方式混合；另一方式則是將兩種溶劑先按比例混合後，再導入高壓泵。無論那一種方式，皆會因溶劑的混合作用，使溶劑中的氣體溶解度發生改變，使移動相中形成氣泡或使梯度不穩定。

- 1、氣泡會造成基線混亂，溶劑於低壓狀況混合時，會使高壓泵內產生氣泡，因此高效能液相層析儀的溶劑於使用前須先除氣(degas)。
- 2、不穩定的梯度，會造成每次分析結果的滯留時間顯著的改變。
- 3、高效能液相層析儀溶劑須先過濾，去除其中的粒狀物，以避免高壓泵的活塞被磨損。(使用極性強的緩衝液或溶劑，如四氫呋喃(tetrahydrofuran)，會使高壓泵內的密合件壽命減短)，高壓泵輸送溶劑時應平穩，波動須儘量小。

(七) 高效能液相層析儀管柱

管柱內的無用空間須儘量少，填充劑的顆粒大小須一致，一般是使用不銹鋼管附鎖緊螺帽達到密封的效果，廠商可提供不同形式的管柱，如不同烷基鍵結形式的內部填充劑(如 C_{18} 、氟基、三甲基矽氧烷(TMS))，不同碳含量百分比、不同顆粒孔徑($3 \sim 10 \mu\text{m}$) (較小孔徑提供較大的表面積)的填充劑、或不同尺寸的管柱等。

- 1、管柱填充劑的靜相含量百分比比較高時，可分析較大量的樣品，但靜相含量百分比過高時，會導致與粒子束質譜儀(particle beam MS)間的連線發生問題。
- 2、管柱填充劑具自由的矽羟基，分析極性化合物(如胺類)時較少有脫尾現象。
- 3、粒徑(和孔徑)較小的填充劑，解析度較佳，背壓較高，承載樣品量較少。以填充劑的粒徑為 $3 \mu\text{m}$ 的管柱來分析複雜的廢棄物萃取液時，會使管柱壽命減短。
- 4、由於管柱填充劑的改良，對大部份的環境和廢棄物樣品的分析，只須使用 $10 \sim 15$ 公分長的管柱就足可供分離之需。
- 5、環境和廢棄物樣品分析用的管柱內徑一般為 $2 \sim 5 \text{ mm}$ ，較窄的管柱稱為窄口(microbore)管柱，其分離效果較佳，但極易被阻塞。
- 6、適當維護保養高效能液相層析儀管柱可增加其壽命及分離績效，分析員須過濾樣品萃取液，使用適當的前置管柱，檢查濾片(frits)是否阻塞，及減少管柱內的無用空間，管柱存放期間，內部不得乾燥，也不得存放在強緩衝液中。

(八) 高效能液相層析儀管柱溫度控制箱

若高效能液相層析儀管柱維持在固定溫度，則滯留時間的再現性會較佳，於執行高效能液相層析儀分析過程中，應使用能將管柱溫度精確維持在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的管柱溫度控制箱中，以使滯留時間保持固定，正常烘箱的溫度應比實驗室內溫度高 $3 \sim 5^\circ\text{C}$ 。

(九) 高效能液相層析儀偵測器

偵測器相當於轉換器，即是接收高效能液相層析儀管柱中沖提出來的成份，將其轉換成電子訊號後，據以定量之。廢棄物各檢測方法使用的選擇性偵測器或質譜儀偵測器列在二、(一)表一中。高效能液相層析儀與質譜儀偵測器間須使用精密設計的連線系統，以將標的待測物與水溶液移動相分離，例如熱噴霧式(thermospray, TSP)、電子噴霧式(electrospray, ESP)和粒子束式(particle beam, PB)等之連線系統。

(十) 數據處理系統

原始的層析數據須加以處理，以便分析員進行定量工作。應用於廢棄物樣品檢測的層析數據處理系統，最好是經妥善設計者，在數據處理編排過程中，須具備儲存和重繪層析圖的功能，各實驗室應優先選擇最適用的數據處理系統。

(十一) 材料及零件

層析儀需要各種不同的零件供應，需用的備品視實驗室所使用的儀器和執行的分析工作內容而定，至少須具備聚四氟乙烯密封帶(PTFE tape)、不銹鋼壓力錶、酸洗處理過的銅管、注射針筒及儀器的更換零件。

- 1、實驗室執行氣相層析儀分析時，亦需具備下列物件：高純度氣體、氣體純化裝置、氣密螺帽組、毛細管柱切割器、放大鏡、能容忍適當高溫的注射埠墊片、適用的螺帽蓋和套環、二氯二甲基矽氧烷(dichlorodimethyl silane)(表面去活性用)、硼矽玻璃綿(pyrex wool)、備用管柱、注射埠內襯玻璃管等。
- 2、實驗室執行高效能液相層析儀分析時，亦須具備下列物件：高純度溶劑、管柱填充物、濾片、1/16吋不銹鋼管、適用的螺帽和套環、溶劑過濾裝置和溶劑除氣裝置。

五、試劑

參見各檢測方法第五項試劑部份。

六、採樣與保存

- (一) 採樣容器為 40、125 或 250 mL 附有鐵氟龍被覆之矽膠襯墊之螺旋蓋的直口玻璃瓶，需先以清潔劑及水清洗，繼以不含有機物之試劑水沖洗後，再放入 100 °C 的烘箱內烘乾 1 小時。
- (二) 採集揮發性有機物之固體和液體樣品時，須以輕緩的動作將樣品導入 125 mL 採樣瓶內（詳見各檢測方法），避免因震動而逸失將樣品內之揮發性物質，樣品盡量裝滿瓶子。採水溶液樣品時使用二只 40 mL 採樣瓶，瓶內不得有細小氣泡存在，否則重新採樣。採樣時需依各檢測方法添加保存劑。採樣後，立即密封樣品，直至進行分析前再打開，以保存樣品的完整性。

採集半揮發性有機物之固體或半固體樣品時，依各檢測方法儘量充滿 125 或 250 mL 樣品瓶，裝入時，須輕敲瓶壁，使空隙儘量少。採水溶液樣品時需將四只 1 L 採樣瓶內充滿水，依各檢測方法添加保存劑。

每一採樣點須採集兩個樣品，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樣品，以避免污染。將兩個樣品分開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，其它的有機物可能會經擴散透過瓶蓋的襯墊導致樣品污染。為檢查此等可能的污染，須使用不含有機物的試劑水，經過採樣、保存及運送的過程製備空白樣品，。
- (四) 採樣後之樣品須於 4°C 之下冷藏。檢測揮發性有機物須在 14 天內完成分析；檢測半揮發性有機物、多氯聯苯或農藥等固體或半固體樣品須在 14 天（水溶液樣品須在 7 天）內萃淨化處理，40 天內完成分析。

七、步驟

萃取和淨化步驟是環境和廢棄物樣品是否可分析成功的關鍵，分析員於選擇樣品製備步驟時，須特別注意，以便得到可靠的測定結果。

(一) 萃取步驟

於廢棄物樣品檢測方法中，對有機化合物的檢測方法，一般都建議執行適當的樣品萃取步驟，半揮發性有機物萃取步驟的一般準則，可參見「有機物萃取及樣品製備法(一)(NIEA R112.00C)」，揮發性有機物的準則可參見「有機物萃取及樣品製備總則(二)－檢測揮發性有機物」。

(二) 淨化和分離步驟

於廢棄物樣品檢測方法中，對有機化合物的檢測方法，一般都建議執行適當的樣品淨化步驟。對一些基質較潔淨的樣品可能不需額外的淨化步驟，但分析員須小心的在省去淨化步驟所省下的時間和增加儀器停機的可能性及降低數據品質之間，取得平衡。

(三) 每一檢測方法中皆列出建議使用的層析管柱和儀器分析條件，如前所述，這些管柱和分析條件皆是在檢測方法開發和驗證過程中所使用者，但它種層析系統可能具不同特性，此外，新的分析儀器陸續上市，因此廢棄物樣品檢測方法中賦與分析員一些改變分析條件的彈性(只有少許例外情況)，只要方法績效能達到所需求的規範即可。

層析分析的績效是以下列事項來評估：分析過程中各標準品的解析度和校正濃度範圍內偵測器的線性關係、準確度、精密度，避免分析時的正偏差/負偏差。若實驗室引用其它的層析步驟或條件，則必須執行精密度和準確度相關測試，其結果至少須與使用廢棄物樣品檢測方法中的條件所得到的結果一樣好，或所使用的另外檢測步驟能符合特殊檢測所要求的分析需求規範。

(四) 起始校正

分析儀器的校正係為表達儀器訊號和導入儀器中的待測物之量或濃度間的相關性，將儀器訊號與待測物之量或濃度作出關係圖，即稱為校正曲線，在進行定量檢測時於樣品分析前須先建立校正曲線，因此稱為起始校正。

廢棄物樣品之層析檢測方法的起始校正工作內容為：分析在儀器線性範圍內，包含所有標的待測物在內的至少五種不同濃度的標準品，為獲得可接受的分析結果，樣品的訊號必須落在起始校正時所建立的濃度範圍內。

1、依各檢測方法中第五、節的步驟製備校正標準品。一般通則步驟，敘述如下：

- (1)製備包含每一待測物和擬似標準品在內的至少五種不同濃度的校正標準品，取適當容積之包含一種或多種標準品的儲備標準品，加入於量瓶中，並以適當溶劑稀釋至標線。
- (2)校正標準品的最低濃度必須與方法定量極限相當(依樣品製備方法中所列的最終體積中的濃度，未稀釋者)。
- (3)其它的濃度則在偵測器的線性濃度範圍內，或涵括預期的真實樣品濃度，但仍需在偵測器的線性濃度範圍內。
- (4)至少有一個校正標準品中的標的待測物濃度，須相當或低於樣品中標的待測物的法規管制濃度。
- (5)執行列在表中各檢測方法中的若干標的待測物分析時，可能須製備若干組的校正標準品。每組包括五種不同濃度之標準溶液，進行每組五個標準品分析的最初校正。
- (6)一旦標準品製備完成，則立即進行最初校正，先設定層析操作參數，使儀器的績效與所依據的檢測方法七、步驟中所述相同。

2、外標準品和內標準品校正方法

層析系統可以下述的外標準品或內標準品方法校正之。本節中敘述氣相層析儀和高效能液相層析儀使用非質譜偵測之步驟的一般校正規範。有些檢測方法中有列

出校正的一些特殊準則，則只適用於該方法。

不論使用外標準品或內標準品校正方法，都須使用相同的方法將每一標準品以及真實樣品導入層析儀器中(如於氣相層析儀的分析方法，注入量為 1 至 3 μL ；於高效能液相層析儀的分析方法，注入量為 10 至 100 μL 及以吹氣捕捉法直接導入揮發性有機物等)。依下述方式，將訊號的尖峰面積或高度與注入之量或濃度，製成對照表。

(1) 外標準品校正步驟

外標準品校正係將樣品中標的待測物的儀器訊號與校正標準品中標的待測物的訊號作比較，即將樣品尖峰面積(或高度)與標準品的尖峰面積(或高度)比較。校正因子(Calibration factor, CF)為偵測器的訊號與校正標準品中待測物的量(質量)的比值。

依據下列公式計算每一待測物和擬似標準品在每一濃度中的最初校正標準品的校正因子(CF)：

$$CF = \frac{A_s}{W_s(\text{ng})}$$

A_s ：標準品中化合物之尖峰面積(或高度)

W_s ：注入化合物之量

對多成份的待測物，則將數個尖峰面積相加的總面積(或高度)用來定量。

上述公式中的分母亦可以標準品的濃度代入，來計算校正因子。但以濃度來計算校正因子，則對樣品濃度的計算方式須作稍微改變(參見八、結果處理)。

(2) 內標準品校正步驟

內標準品校正係將樣品中標的待測物的儀器訊號與注入儀器前才加入樣品或樣品萃取液中的特定標準品的儀器訊號作比較，即將樣品或樣品萃取液中標的待測物所對應的尖峰面積(或高度)與樣品或樣品萃取液中內標準品所對應的尖峰面積(或高度)的比值，再與每一校正標準品中標的待測物的尖峰面積(或高度)與其中之內標準品的尖峰面積(或高度)的比值作對照，該比值即稱為感應因子(Response factor, RF)，有些方法中亦稱相對感應因子。

在廢棄物樣品檢測方法中，有許多情況皆建議使用內標準品，建議使用的內標準品一般為標的待測物的溴化物、氟化物或同位素異構物，或者是與標的待測物類似的化合物，但不太可能出現在環境樣品中者。若檢測方法中未建議適當的內標準品，則分析員需自行選擇一種或多種與標的待測物性質相近，且不會出現在樣品中的化合物為內標準品。

不論選用何種內標準品，分析員皆須驗證內標準品的檢測不會受方法中的待測物、擬似標準品或基質干擾的影響。通常，對使用非質譜儀偵測器的氣相層析儀和高效能液相層析儀的檢測方法，內標準品校正不是很有用，因在層析分析法中許多內標準品都無法與標的待測物完全分離，內標準品校正只有在使用質譜儀偵測器時才較實用，因內標準品與標的待測物即使在層析圖譜上無法解析，但在質譜儀上仍可區分出來。

當製備內標準品校正所須的校正標準品時，取固定量之一種或多種內標準品，加入於每一校正標準品中，並以適當溶劑稀釋至標線。再將相同之量的內標準品加入於每一樣品萃取液中後，立即上機進行檢測。

針對每一最初校正標準品，依下式計算每一標的待測物與一種內標準品的相關感應因子(RF)：

$$RF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

其中：As：待測物或擬似標準品的尖峰面積(或高度)

Ais：內標準品的尖峰面積(>或高度)

Cs：待測物或擬似標準品的濃度， $\mu\text{g/L}$

Cis：內標準品的濃度， $\mu\text{g/L}$

上述公式中，感應因子無單位，因兩個面積和兩個濃度項目的單位互相抵銷，因此，待測物、擬似標準品和內標準品的濃度亦可使用其他單位，只要Cs和Cis使用相同單位即可，因此，待測物和內標準品的質量亦可用來計算感應因子。

(五) 校正之線性

傳統上，許多分析方法是根據校正的線性模式而建立，儀器的訊號與標的待測物的量成正比，線性模式簡單且容易使用是其諸多優點之一，但是不幸的是，新式的偵測方法及現行許多方法不能將所有適用檢測的待測物以最適化的線性模式執行，因此分析員愈來愈有機會遭遇線性模式不能用或不適用的情況。

因此，廢棄物樣品之層析檢測方法，容許如下述的線性和非線性兩種模式進行數據的校正，由於儀器數據系統本身的限制，分析員必須針對某一檢測方法中的所有待測物選擇一種適當的模式，此兩種模式皆可用於外標準品或內標準品校正上。(註2)

無論使用何種校正模式，每一待測物或擬似標準品的濃度必須落在校正濃度範圍內，樣品之濃度若超出校正濃度範圍，則必須予以稀釋後，再行分析，直至落在校正濃度範圍內止。

1、通過原點的線性校正

當依上述方式計算校正因子和感應因子時，皆是藉量測一假設通過原點的校正曲線的斜率而得。在理想狀況，此種因子不會隨注入儀器中的標準品之濃度不同而改變，但實際上，會有一些改變，當有改變時，則量測其相對標準偏差(Relative standard deviation, RSD)，若相對標準偏差(RSD) $\leq 20\%$ ，則線性模式仍可使用，而校正曲線可假設為通過原點的直線。

為評估最初校正的線性關係，依下式計算平均校正因子(CF)(外標準品校正法)；或平均感應因子(RF)(內標準品校正法)；標準偏差(SD)及相對標準偏差(RSD)：

$$\begin{aligned} \text{平均 } CF &= \overline{CF} = \frac{\sum_{i=1}^n CF_i}{n} & \text{平均 } RF &= \overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n} \\ SD &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (CF_i - \overline{CF})^2}{n-1}} & SD &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}} \\ RSD(\%) &= \frac{SD}{\overline{CF}} \times 100 & RSD(\%) &= \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100 \end{aligned}$$

其中：n：校正標準品的件數，RSD以%表示。

若在校正範圍內的校正或感應因子的 RSD $\leq 20\%$ ，可假設校正曲線為通過原點的直線，則可以平均校正或感應因子來計算樣品的濃度。

2、其它校正方法

若在校正範圍內的校正因子或感應因子的RSD $> 20\%$ ，則不可假設校正曲線為通過原點的直線，此時，分析員有下列四種情況可供選擇：

- 調整儀器及/或進行儀器維修保養，直至校正或感應因子的RSD符合品質管制規範的20%以下。
- 縮減校正濃度範圍，使訊號呈線性關係。

- 使用不通過原點的線性校正曲線，並將定量極限依比例調整。
- 使用非線性校正模式重新建立校正曲線。

上述可供選擇的情況係依困難度遞增的方式排列，應依序作選擇，先試最簡單的解決方法並評估改善的效果，若無法達到合理的結果，則再依序進行較困難的改善方法。茲將上述四種解決方法詳述如下：

- (1) 第一種選擇是解決校正線性的問題，即是檢查儀器的操作條件，並作適當的調整而使校正曲線呈線性，於七、(十)節中之建議維護保養程序可能有助於此項調整。本解決方法適用於儀器訊號必須呈線性的狀況，因此針對所有標的待測物，為達到整體的最佳分析績效，可能需作一些犧牲，如為了達到有問題的化合物的線性關係而改變操作條件，可能會使一些其他化合物的RSD增大，但只要所有待測物皆可符合線性關係中的RSD限制規範，此種校正仍可接受。
- (2) 第二種選擇是縮減校正濃度範圍，先檢視儀器訊號對濃度作圖所得的校正曲線，若數據顯示在校正曲線高濃度端的儀器訊號已非線性，則去除校正標準品最高濃度之數據後，重新計算RSD，再檢視其是否符合品質管制限制規範，如果符合，重新製備一新的校正標準品，其濃度介於原來校正濃度的第四點和第五點之間，重新分析，再行計算包含新的一點共五點的RSD。

同樣的，若非線性關係發生在校正曲線低濃度端，則去除最低濃度的校正標準品後，重新計算RSD，並製備一新的最低濃度標準品，再進行測試。

若縮減校正濃度範圍後，即能達到線性關係，則依此線性校正濃度範圍進行分析。若改變校正範圍的高濃度端，則高過新的最高濃度的樣品需稀釋；若改變低濃度端，則會影響方法的靈敏度，當調整校正範圍的低濃度端時，須考慮標的待測物的法規管制標準。

- (3) 第三種選擇是使用不通過原點的線性校正曲線，只要將儀器訊號與對應之校正標準品的濃度間作線性迴歸即可，其中儀器訊號值為非獨立之變數y，而校正標準品的濃度為獨立變數x。依下列線性方程式迴歸後，會得到一斜率和截距：

$$y = ax + b$$

其中：y：儀器訊號。

a：直線的斜率(亦稱x的係數)。

x：校正標準品的濃度。

b：截距

分析員不能將直線強迫通過原點，而須由五個數據計算出截距，否則，RSD值會出問題，亦即強迫直線通過原點會不符品質管制規範。而且，不能將原點(0,0)視為第六點的校正標準品。線性迴歸的計算會得到一相關係數 R^2 ，此值表示迴歸線與數據間的符合程度，若相關係數為1，表示最佳符合， R^2 必須大於或等於(≥ 0.99)才能用來定量。

在報告樣品數據結果前，須先評估截距的計算值，若截距為正值，表示儀器訊號有一背景基線值(threshold)，此為建立線性關係的限制因素；若截距為負值，則表與x軸交接處有一背景基線濃度，此為限制因素。若截距為正值，則一般的共識規則為：儀器的訊號若小於3倍的截距值，則分析結果不可靠，如此可避免數據結果產生正偏差；若截距為負值，則低於校正標準品最低濃度的測試濃度結果為不可靠。此種定量極限的調整，適用於所有使用線性迴歸予以分析的樣品。

將迴歸方程式移項，用以計算樣品的濃度，公式如下：

$$x = \frac{(y - b)}{a}$$

- (4) 第四種選擇是使用非線性校正模式，只有在其他三種選擇都失敗後，再選擇本方法，或分析員已知在某濃度範圍內，儀器的訊號不會呈線性模式。

當應用非線性校正模式的校正曲線(如多項方程式符合度(polynomial fit))來定量時，在校正範圍內代入任一非獨立變數只能得到一個獨立變數，反之亦然。而多項方程式的指數最高不能超過 3，公式如下：

$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d$$

於建立數據校正的多項方程式符合度時，儀器訊號為非獨立變數y，而校正標準品的濃度為獨立變數 x，不能將曲線強迫通過原點，即不能將截距設為 0，不要將原點(0,0)包涵在校正點中。

為具有統計意義，非線性校正模式建立時，所需要的校正數據，比上述的傳統的線性校正模式為多，因此，分析員執行校正時可有兩種選擇，第一種選擇是執行五點校正，每點至少重覆分析 3次，在執行校正過程中的儀器操作條件必須保持相同。

第二種選擇是執行至少十點的單次校正，所增加的五個校正點係為使校正曲線的形狀更明確，所增加的五種標準品的濃度，須介於依七、(四)1、節中所述之原來的五點校正濃度之間。視實際檢測的濃度範圍需求，為使校正曲線形狀更明確起見，可能有必要在原來的五點校正濃度範圍以下或以上，再增加若干校正標準品。

許多評估曲線符合度的程式會使用最小平方削減(least square minimization)方式去調整多項式中的係數(如上式中的 a, b, c, d)，以得到一個與數據最符合的多項方程式。而多項方程式的符合程度之高低，係以計算測定係數(coefficient of the determination, COD)的權重來評估，公式如下：

$$COD = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{obs} - \bar{y})^2 - \left[\frac{n-1}{n-p} \right] \sum_{i=1}^n (y_{obs} - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_{obs} - \bar{y})^2}$$

其中：

y_{obs} ：每一最初校正點的每一種濃度的儀器訊號觀測值(面積)(如十點校正曲線則有 10個儀器訊號觀測值；而五點校正曲線的每點 3 次重覆，則有 15 個儀器訊號觀測值)。

y_i ：最初校正之每一種濃度的計算(>或預估)>儀器訊號。

n ：校正之總點數(如單一之十點校正，則 $n = 10$ ；而三重覆之五點校正，則 $n = 15$)。

p ：多項式中可調參數的數目(>如三次方程式，則為3>；二次方程式則為2)。

在理想狀況下，與數據最佳符合的模式為其測定係數等於1，非線性校正模式可接受的規範為測定係數(COD)需大於或等於 0.99。

如七、(五)節所述，無論選擇何種方式，在校正範圍內，待測物和擬似標準品的測定結果代入校正曲線，只能得到一個濃度值，樣品的濃度若超出校正範圍，則須稀釋並落入校正濃度範圍內。

(六) 滯留時窗

滯留時窗(Retention time windows)對標的待測物的確認極重要，在所有不使用內標準品校正的氣相層析儀和高效能液相層析儀之檢測方法中，是以絕對滯留時間作為化合物的確認方法，有時因樣品注入量的多寡不同和在正常情況下層析系統的可能變動，導致絕對滯留時間的少許改變，為補救此等少許改變，而有滯留時窗的設立，必須謹慎的設定滯留時窗的寬度，以避免將正偏差和負偏差導入測定結果中。滯留時窗太窄，可能會引起負偏差，及/或當擬似或添加標準品被誤認為無法確認時，而執行不必要的樣品重新分析；滯留時窗太寬時，可能會引起即使再進行分析也無法確認的正偏差。

- 1、在設定滯留時窗前，必須先確定層析系統的運作已正常穩定，針對欲測之標的待測物和樣品基質中的擬似標準品的分析條件已設定在最佳狀況。針對所有單一成份化

合物的多種標準品混合液和多成份待測物(如多氯聯苯)，執行三次重覆分析，每次分析的時間間隔為 72 小時，連續分析或每次分析的時間間隔少於 72 小時，會使滯留時窗太窄。(註3)

- 2、針對每一單一成份待測物和擬似標準品的三次分析之絕對滯留時間，計算其平均值和標準偏差(SD)，針對多成份待測物，則選擇 3 到 5 個主要尖峰(一般會列在各檢測方法中)，計算這些尖峰滯留時間的平均值和標準偏差。
- 3、若標的待測物的滯留時間之標準偏差為 0.00 (如各絕對滯留時間無差異)，則實驗室須以 72 小時為時間範圍進行十次樣品萃取液的分析，以證明絕對滯留時間不受共同萃取之干擾物或儀器不穩定的影響。
- 4、每一待測物、擬似標準品和多成份待測物中之主要成份的尖峰滯留時窗的寬度定義為：於 72 小時時間間隔，分析所得的絕對滯留時間平均值之 $\pm 3SD$ 。
- 5、以每一待測物和擬似標準品之最初校正的中間濃度標準品的絕對滯留時間，來作為各待測物和擬似標準品的滯留時窗中點，絕對滯留時窗等於中間濃度滯留時窗 $\pm 3SD$ ，其中SD係由上述七、(六) 4、節而得。
- 6、所有標的待測物和擬似標準品的校正確認標準品分析所得的滯留時間，必須落在七、(六) 4、節中計算所得的絕對滯留時窗內。本項檢查的目的是為了確保滯留時間不致持續偏移，而導致超出滯留時窗寬度之外。

如待測物標準品校正確認分析所得的滯留時間，未落在 $\pm 3SD$ 滯留時窗之內時，除非經系統維護保養(七、(十)節)，而將問題改善，否則需重新執行最初校正。

此外，在分析持續進行過程中(參見七、(七)節)，所有待測物的持續校正確認標準品分析所得的滯留時間，必須落在七、(六)5、節所建立的絕對滯留時窗之內。

- 7、實驗室必須針對每一支層析管柱所執行的每一待測物和擬似標準品分析，計算其絕對滯留時窗，凡進行重大的管柱維修保養工作，即需重新計算滯留時窗(從七、(六) 1、節起)，當使用新的氣相層析管柱時，必須重新建立新的滯留時窗。分析結果報告上應附滯留時窗資料，以證明分析結果的正確性。

(七) 校正的確認

於最初校正時所建立的校正曲線(七、(五)節)必須週期性的作確認，校正曲線的確認程序適用於外標準品和內標準品校正步驟，以及線性和非線性校正模式。

一般，在廢棄物樣品檢測方法中之最初校正的確認，必須於開始每 12 小時一輪的樣品分析工作前即執行之，(某些方法中可能會規定較頻繁的確認次數)。校正確認程序為分析一通常為最初校正之中間濃度的單個校正標準品，此標準品中每一待測物的訊號，可以下列二種方法之一予以評估，第一種方法為將此單個校正標準品之計算所得的校正因子或感應因子與最初校正之計算所得的平均校正因子作比較；第二種方法為將此校正標準品當做是未知樣品，以最初校正的檢量線來計算每一待測物的濃度，此計算所得的濃度與標準品的理論值作比較。

若校正確認標準品中的待測物訊號(或計算所得的濃度)之偏差落在最初校正的訊號 $\pm 15\%$ 以內，則最初校正仍然有效，分析員仍可使用最初校正的校正因子或感應因子執行樣品中待測物的定量(此 $\pm 15\%$ 的規範可能不適用於某些檢測方法)。

除非檢測方法中有另外的校正確認規範，否則，任一待測物的訊號(或計算所得的濃度)與最初校正的訊號間的偏差大於 15% 時，最初校正可能已無效。發生此種情況時，立即檢查儀器的操作條件及/或進行儀器的維護保養(參見七、(十)節)，並取另一份校正確認標準品注入儀器分析之，若待測物的訊號，仍無法落在 $\pm 15\%$ 以內，則該待測物須重新執行最初校正。(註4)

1、線性校正的確認

線性校正的確認為計算最初校正和每一其後分析的確認標準品間的儀器訊號的偏移或偏差百分比，依檢測方法中所列步驟，以下式計算百分偏移或百分偏差。

$$\text{百分偏移(\%)} = \frac{\text{計算所得濃度} - \text{配製濃度}}{\text{配製濃度}} \times 100\%$$

其中，計算所得濃度係使用最初校正的校正因子或感應因子計算而得。

$$\text{偏差, \%} = \frac{\overline{CF} - CF_v}{\overline{CF}} \times 100 \text{ 或 } = \frac{\overline{RF} - RF_v}{\overline{RF}} \times 100$$

其中：CF_v：校正因子。

RF_v：感應因子，(視確認標準品的分析方法，選用適當的因子)。

\overline{CF} ：最初校正之平均校正因子。

\overline{RF} ：最初校正之平均感應因子。

除非已知對某些檢測方法不適用，否則，校正確認標準品計算所得的百分偏差或百分偏移必須小於或等於15%，才能進行樣品的分析。

2、非線性校正的確認

非線性校正的確認，係依上述七、(七)1、節所述計算百分偏移。除非已知對某些檢測方法不適用，否則，校正確認標準品計算所得的百分偏移，必須小於或等於15%，才能進行樣品的分析。

- 3、不論使用線性或非線性校正模式，若無法達到百分偏移或百分偏差的規範標準，絕不能執行樣品的分析，必須直到通過校正確認後，或重新執行最初校正，且符合七、(五)節以及檢測方法中之規定後，才能進行樣品的分析。若分析一個校正確認標準品後，無法作校正的確認，則調整儀器的操作條件及/或進行儀器的維護保養(參見七、(十)節)，並取另一份該校正確認標準品再注入儀器分析之，若第二次的分析結果仍無法作校正的確認，則須重新執行最初校正。
- 4、在例行之週期性校正時，必須包含所有標的待測物和擬似標準品，亦須包含低於偵測極限的化合物，作為執行滯留時間的確認及校正確認規範符合與否的證明。此種週期性校正的頻率，視計畫、檢測方法和待測物的需求而定。
- 5、執行校正確認時，應該定期針對高濃度和低濃度標準品作確認，尤其是使用電子捕捉偵測器(ECD)或電解導電感應偵測器(ELCD)時，更須如此，因這些偵測器會偏移，不像火焰離子化偵測器(FID)或火焰光度偵測器(FPD)般穩定，週期性的以高濃度和低濃度標準品作確認，可當作是對最初校正的持續檢查。
- 6、若檢測方法是使用外標準品校正，則建議最好在每12小時一輪的樣品分析工作期間，另外再分析最初校正之中間濃度的標準品，若得到任一待測物的訊號與最初校正訊號的平均值之間的偏差大於±15%，則需執行修正行動，(參見七、(十)節)，使系統回復正常，或針對該待測物重新建立校正曲線。

為確保測試結果的準確度所需執行的確認分析的頻率視偵測器和樣品基質而定，檢測低於ng(sub-nanogram)濃度範圍之極靈敏的偵測器，通常極易因管柱的污染及樣品的殘留而使訊號改變，因此，對電子捕捉偵測器、電解導電感應偵測器、光離子化偵測器和螢光偵測器等校正確認的頻率視需要增加(即每分析十個樣品執行一次確認分析)。

於九、(二)2節指出，以外標準品校正法執行樣品分析時，於樣品分析之前及分析完成後，以及執行期間必須定期執行標準品的分析，其結果必須符合校正確認和滯留時間確認的品質管制規範標準。因此，標準品的分析次數增加，可減少因標準品分析結果不符合品質管制規範標準，而導致的樣品萃取液需重新再執行分析的次數。

- 7、執行校正確認分析後，應立即執行溶劑空白和樣品前處理製備方法(「有機物萃取及樣品製備法(一)」和「樣品淨化方法」)中所規定的方法空白樣品，以確保無實驗室污染所導致的分析結果的正偏差(方法空白)，以及無標準品和樣品間的交互污染(溶劑空白)。

(八) 樣品的層析分析

1、樣品萃取液導入層析系統的方式隨化合物的揮發性而不同，揮發性有機物的導入方式主要為吹氣捕捉法(針對水體樣品的「吹氣捕捉法」和針對土壤樣品的「密閉式吹氣捕捉法」、及瓶頂空間處理法(「瓶頂空間篩選法」、「土壤及固體基質樣品製備與萃取方法－平衡狀態瓶頂空間處理法」或自動瓶頂空間方法)。但使用時，針對某些基質的樣品，最好先執行揮發性有機物的篩選步驟，以避免造成吹氣捕捉系統的超負載(overloading)和污染。半揮發性和非揮發性待測物則以直接注射法或分流/非分流式注射法導入層析系統。

(1)手動注射法(氣相層析儀)

注射 1 至 5 μL 的樣品萃取液，對填充式管柱可使用溶劑沖洗法；使用毛細管柱時，則注射 1 至 2 μL 樣品萃取液。

(2)自動注射法(氣相層析儀)

使用自動注射系統，可注射較小體積(如 1 μL)，不需使用溶劑沖洗法，實驗室必須證明所注射之體積具再現性。

(3)吹氣捕捉法

參見「有機物萃取及樣品製備法總則(二)－檢測揮發性有機物」、「樣品製備與萃取方法－吹氣捕捉法」或「土壤及固體基質樣品製備與萃取方法－平衡狀態瓶頂空間處理法」中之詳細說明。

(4)手動注射法(高效能液相層析儀)

注射 10 至 100 μL 樣品，注射方法為於定體積注射器(Zero-dead-volume injector)之樣品迴路中注射樣品至溢流狀況。若需要較佳的靈敏度可注射較多體積的樣品，但可能會影響層析的績效。

(5)自動注射法(高效能液相層析儀)

注射 10 至 100 μL 樣品，實驗室必須證明所注射之體積具再現性。若需要較佳的靈敏度可注射較多體積的樣品，但可能會影響層析的績效。

2、依分析程序進行樣品的分析，每一分析程序從儀器校正開始，接著分析樣品萃取液，於每 12 小時一輪的分析工作執行期間至少需執行一次校正確認和滯留時間確認分析，當最後一個樣品分析完畢後，或當定性及/或定量之品質管制符合規範標準，則完成分析程序。如七、(七) 6 節和九、(二) 2 節所述，當使用外標準品校正時，必須於樣品分析完後，接著分析一校正確認標準品，使樣品分析之前及之後皆執行校正確認標準品的分析，即完成分析程序。有關最初校正和校正確認的容許規範標準列於七、(五)節至七、(七)節中。

每分析十個樣品後，即需執行一個中間濃度的標準品分析，尤其是使用高靈敏度的氣相層析和高效能液相層析儀偵測器執行低於 ng 濃度樣品檢測時，更是需要。經常執行查核標準溶液的分析，有助於確認層析系統的功能為正常狀況，減少分析結果的正偏差、負偏差和定量無效的情況。以外標準品校正法執行樣品分析時，於樣品分析前及分析後，以及樣品分析期間，必須定期執行標準品的分析，其結果必須符合校正確認和滯留時間確認之品質管制規範標準，若超出管制規範，必須執行修正行動(參見七、(十)節)，使系統回復正常；或針對該待測物重新建立校正曲線，且樣品須重新分析。

有些檢測方法亦將每 12 小時一輪的分析工作執行之初所作的標準品分析，作為管柱解析度、待測物裂解、質譜儀校正等的品質管制查核。

3、將樣品分析所得儀器訊號與系統最初校正訊號比較，來計算樣品的濃度(參見七、(五)節)，若樣品訊號超出最初校正的濃度範圍，則於稀釋萃取液(或樣品後)重新分析。萃取液應稀釋至所有尖峰都在信號範圍內，當尖峰超出信號範圍時，常不易查覺重疊的尖峰。將電腦數據處理系統作適當的設定，於 100 倍信號範圍內，只要不超出校正規範，可用電腦數據處理系統重新繪製層析圖。當因重疊的尖峰使尖峰面積的積分錯誤時，則建議改用尖峰高度來量測。

- 4、若層析圖的尖峰被干擾物蓋住時，則需執行樣品淨化步驟，參見各樣品淨化方法的步驟。
- 5、當同時有很多標的待測物時，可能很難將這些化合物完全解析，這些標的待測物的層析圖分析實例，可參見各檢測方法中所列。

(九) 化合物確認

當樣品萃取液的尖峰落在每日滯留時窗內時，則待測物可視為暫時確認，一般須做再確認，再確認方法包括：使用不同靜相的另一支管柱再分析、以氣相層析質譜儀(GC/MS)分析(全距掃描或選擇式離子偵測(SIM))或高效能液相層析質譜儀(HPLC/MS)分析(若濃度夠)、以高效能液相層析儀/紫外光偵測器(HPLC/UV)使用兩個不同的波長分別讀取數據、以氣相層析儀或高效能液相層析儀使用兩個不同的偵測器分別讀取數據、或用它種公認的確認方法。以高效能液相層析儀/紫外光偵測器法，如使用二極距陣偵測器(diode array detector)可產生不同波長的紫外光，只要分析一次就可得到確認方法所需的兩個不同波長的數據，但實驗室須證明以此法執行樣品萃取液(不是標準品)分析所得結果，與它種公認的確認方法比較，須無差異。

若以另一支管柱作確認，則分析結果須符合前述之所有校正確認和滯時間確認之品質管制規範標準。對GC/MS和HPLC/MS法不需作再確認。

若依據先前分析經驗，已清楚知道樣品基質的組成，則可不需作再確認，如已知某工廠生產或使用某種農藥，而從該工廠所採取的樣品中含有該農藥時，則不需作再確認。

當使用GC/MS作確認時，必須確定所分析的萃取液之pH是適合欲確認待測物者，如不要在酸性萃取液中確認鹼性/中性待測物。若萃取液為強鹼或強酸，則其中的某些待測物，特別是農藥，可能會裂解。

許多層析的干擾是由於一個或多個化合物與標的待測物之共同沖提而造成，或者可能因一非待測物的尖峰出現在待測物滯留時窗內所造成，此種共同沖提的現象影響定量以及定性確認，以及可能導致以兩支不相同的管柱分析所得的定量結果不相同的情形。因此，即使化合物已由二支不同的管柱分別分析而被確認，分析員仍需評估以兩支管柱分析所得的定量結果是否一致，參八、(四)節所述。

(十) 層析系統維護保養之建議

修正行動包含下列一種或數種補救措施，下列敘述不可能涵括所有狀況，分析員應針對其所使用的儀器及分析步驟中所發生的困難問題，建立其自行解決問題的專長經驗。層析儀器、偵測器、管柱及附件製造商通常都會提供有關其產品的最佳操作條件及限制因素的詳細資料，必須再三詳細閱讀這些資料。

1、氣相層析毛細管柱

執行例行維護時，分析員第一件必須執行的工作為將注射埠內襯玻璃清理乾淨並去活性，或更換一個已清理乾淨且以二氯二甲基矽氧烷(dichlorodimethylsilane)去活性的新的內襯玻璃。將注射埠端的管柱切除0.5至1.0米長(以90°直角切割)，將管柱鎖緊套圈先套在管柱上再進行切割。

執行一般維護時，分析員需更換氣體純化裝置以及依製造商的指示以溶劑逆洗管柱。若這些維護程序仍不能去除裂解的問題，則可能需將金屬注射埠去活性及/或更換管柱。

2、氣相層析填充式管柱

若儀器上配備注射埠捕捉管，則更換該捕捉管，將注射埠內襯玻璃清理乾淨並去活性，或更換一個已清理乾淨且已去活性的新的內襯玻璃。檢查注射埠端的管柱，將其內的雜物清除掉(從管柱口緣掉下的碎玻璃或墊片的碎屑)。更換新的已去活性的玻璃綿。若管柱內的填充物有變色的情形，則需將管柱內的填充物挖出數毫米長並丟棄之，當管柱內的填充物被挖出時，以小清潔刷清理管柱內壁上的殘留物。若這些維護程序仍不能去除裂解的問題，則可能需將金屬注射埠去活性(參見七、(十)3節)及/或重新填充管柱或更換管柱。

3、金屬注射埠

將加熱箱的加熱器關閉，待冷卻後，取下分析管柱，將注射埠溫度降至室溫，取出注射埠內襯玻璃，檢查注射埠內部，將其內之雜物清除掉。

於氣相層析儀加熱箱內注射埠的正下方放一燒杯，用洗瓶先以丙酮再以甲苯淋洗整個注射器內部，將洗液收集於燒杯中。

依製造商的指示，配製去活性試劑溶液(二氯二甲基矽氧烷)，當注射埠內部的所有金屬表面都完全被覆去活性溶液後，依序以甲苯、甲醇、丙酮和己烷淋洗注射埠，將注射埠組裝回復原狀，裝上氣相層析管柱。

4、高效能液相層析管柱

檢查系統並查看是否有管線洩漏現象，檢查管線接頭是否儘量短，減少不必要的空間，以避免圖尖峰變寬。可加裝適當的前置管柱，以保護分析管柱。

若發現解析度變差或背景壓力升高，在裝有前置管柱時，第一件要做的事即是更換前置管柱；第二件事則是將管柱與偵測器間的接頭拆開，暫時用溶劑以反方向流通管柱，將多孔濾片上的污染物沖除。若此程序無法改善問題，則將管柱注入口之壓縮密封元件以鉗子鬆開，檢查管柱內部。

分析員需確定管柱內沒有無用的空間，管柱填充物未被污染，多孔濾片未被堵塞。無用空間可用適當的填充物填滿，堵塞的多孔濾片可更換。

管柱的矽膠填充物上的化學鍵結基和末端基，因長時間使用而漏失時，管柱即需更換，這些官能基的漏失，會導致層析的拖尾現象並改變待測物的滯留時間。滯留時間亦會因管柱溫度的改變或溶劑梯度的組成不固定而改變。

八、結果處理

樣品分析結果的計算視內標準品或外標準品校正方式，以及線性或非線性校正模式而定，下列數節係說明各種情況的計算方式，而各檢測方法中可能會有更詳細的說明。

(一) 外標準品校正－線性校正

樣品中每一待測物的濃度計算係將由偵測器得到的樣品中待測物訊號(尖峰面積或高度)與待測物之最初校正得到的訊號比較而得，視樣品基質的不同，待測物的濃度，可依下列數式計算而得：

1、水溶液樣品

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = \frac{(A_s)(V_t)(D)}{(\overline{CF})(V_i)(V_s)}$$

其中：

A_s ：樣品中待測物之尖峰面積(或高度)。

V_t ：濃縮萃取液之總體積(μL)。對吹氣捕捉分析法而言， V_t 不適用，因此設為 1。

D ：稀釋因子，若樣品或萃取液在進行分析前已先行稀釋。若無稀釋， $D=1$ 。稀釋因子無單位。

\overline{CF} ：最初校正之平均校正因子，(面積/ng)。

V_i ：注射之萃取液體積(μL)。樣品和校正標準品之注射體積應相同。對吹氣捕捉分析法而言， V_i 不適用，因此設為 1。於計算校正因子(參見七、(四) 2、(1)節)時，以濃度為單位，則方程式中不需本項。

V_s ：用於萃取或吹氣的水溶液樣品體積，(mL)。若本項的單位為L，則將計算結果乘以1,000。

將上述說明中所列的單位代入方程式中，所得的濃度單位為 ng/mL，即相當於 $\mu\text{g/L}$ 。

2、非水溶液樣品

$$\text{濃度}(\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_s)(V_t)(D)}{(\overline{CF})(V_i)(W_s)}$$

其中， A_s 、 V_t 、 D 、 \overline{CF} 和 V_i ，同八、(一)1節所述，而 W_s ：用於萃取或吹氣的樣品重(g)。使用樣品的乾重或濕重，端視數據的應用而定。若本項的單位為 kg，則將計算結果乘以 1,000。

將上述說明中所列的單位代入方程式中，所得到的濃度單位為 ng/g，即相當於 $\mu\text{g/kg}$ 。

以吹氣捕捉法執行分析時，將定體積的甲醇萃取液加入試劑水中進行吹氣，則 V_t 為甲醇萃取液的總體積， V_i 為加入於 5 mL試劑水中的甲醇萃取液體積。

- 3、若應用不通過原點的線性校正方式，則將七、(五)2、(3)節所述的迴歸方程式移項，待測物的濃度是由面積訊號(y)、斜率(a)及截距(b)計算而得。若使用此種線性校正方式，則實驗室須負責確保所有的計算都將原始樣品的體積或重量、稀釋因子(若有稀釋)、和乾重(若適用)列入計算之中。此種計算的方式之一是使用最終萃取液中或吹氣體積中之待測物的濃度來建立原始線性迴歸，則樣品中待測物的濃度，可依下式計算：

$$C_s = \frac{(C_{ex})(V_t)}{(V_s)}$$

其中： C_s ：樣品中濃度。

C_{ex} ：最終萃取液中濃度。

V_t ：濃縮萃取液的總體積。

V_s ：萃取或吹氣的樣品體積。對固體樣品，則以樣品重 W_s ，取代 V_s 。

以吹氣捕捉法執行分析時，用來吹氣的定體積樣品中待測物的濃度與原始樣品中者相同，除非經過稀釋才會不同。

(二) 內標準品校正－線性校正

樣品中每一待測物的濃度係依最初校正的結果計算而得，視樣品基質的不同，選擇下列二者之一來計算待測物的濃度：

1、水溶液樣品

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = \frac{(A_s)(C_i)(D)(V_i)}{(A_{is})(RF)(V_s)(1000)}$$

其中： A_s ：樣品中待測物之尖峰面積(或高度)。

A_{is} ：內標準品尖峰面積(或高度)

C_i ：於濃縮樣品萃取液或被吹氣之定體積樣品中內標準品濃度， $\mu\text{g/L}$ 。

D ：稀釋因子，若樣品或萃取液在進行分析前已先行稀釋。若無稀釋， $D=1$ 。稀釋因子無單位。

V ：注射之萃取液體積(μL)。樣品和校正標準品之注射體積應相同，對吹氣捕捉分析法而言， V_i 不適用，因此設為1。

\overline{RF} ：最初校正之平均感應因子。與外標準品校正之校正因子不同，感應因子無單位(參見七、(五)節)。

V_s ：用於萃取或吹氣的水溶液樣品體積，(mL)。若本項的單位為L，則將計算結果乘以1,000。

分母的1,000 表示每 1 mL之 μL 數，若注射量 V_i 以 mL 表示，則可刪除 1,000。

將上述說明中所列的單位代入方程式中，所得到的濃度單位為 ng/mL，即相當於 $\mu\text{g/L}$ 。

2、非水溶液樣品

$$\text{濃度 (} \mu\text{g/kg)} = \frac{(A_s)(C_{is})(D)(V_i)}{(A_s)(\overline{RF})(W_s)(1000)}$$

其中： A_s 、 A_{is} 、 C_{is} 、 D 和 \overline{RF} ，與水溶液樣品的計算式相同，而 W_s ：用於萃取的樣品重(g)。使用樣品的乾重或濕重，端視數據的應用而定。若本項的單位為kg，則將計算結果乘以1,000。

分母的 1,000表示每1 mL之 μL 數，若注射量(V_i)以mL表示，則可刪除1,000。

將上述說明中所列的單位代入方程式中，所得到的濃度單位為 ng/g，即相當於 $\mu\text{g/kg}$ 。

3、若應用不通過原點的線性校正方式，則迴歸方程式的形式與八、(一)3、節所述者相似。

(三) 非線性校正曲線計算

若應用非線性校正曲線，則以非線性模式的公式，計算萃取液或吹氣體積中待測物的濃度，再將萃取液中之濃度轉換成樣品中之濃度，轉換方式與八、(一)3、節所述者相似。

若使用非線性校正方式，實驗室務必將待測物濃度計算的所有書面文件資料建檔保存。報告中須附有計算實例，明確標明如何將儀器訊號(面積)轉換成樣品的分析數據結果。

(四) 兩種不同管柱或偵測器間結果的比較

當以兩種不同的管柱或兩種不同的偵測器來確認樣品分析結果時，於定性確認後，須評估定量結果是否一致，依下式計算兩個結果間的相對百分偏差(Relative percent differenc, RPD)：

$$RPD = \frac{|R_1 - R_2|}{\left[\frac{R_1 + R_2}{2} \right]} \times 100$$

其中： R_1 、 R_2 表示兩支管柱之測試結果，而分子為兩者差之絕對值，故RPD為正值。

- 1、若其中一個數值明顯偏高(如> 40 %)，檢查層析圖譜，是否有明顯的重疊尖峰而導致偏高的錯誤結果；若無明顯的重疊尖峰，則檢查儀器之數據處理系統(或分析員)於尖峰積分時所設定的基線參數。
- 2、若仍找不出異常原因，再確認層析儀的設定條件，為使標的待測物與潛在的干擾物分離得更好，可能需要重新調整層析儀的設定條件，亦有可能需要使用不同的層析管柱來克服此問題。

九、品質管制

(一) 參見特定的品質管制步驟。每一實驗室使用廢棄物樣品檢測方法時，需先建立一份正式品保規劃書，最好能建立特定儀器的品質管制規範，且此規範至少須與各特定檢測方法中所規定的一樣嚴格，下述之品質管制規範，一般係適用於二、(一)表中所列之所有檢測方法，若檢測方法中有其他的特殊規定，則依該規定。

(二) 層析績效評估

分析員在層析執行方面的專長經驗是層析檢測方法執行成功的重要因素，成功的得到所需的數據需選擇適當的樣品製備及分析方法，並由有經驗的分析員依方法執行檢測。

- 1、於每 12小時為一輪的分析工作執行期間，須檢查整個分析系統的績效，這些檢查工作的內容必須包含在正式的品質管制計畫中，其內容包括執行空白樣品、校正標準品、基質樣品添加、實驗室品管樣品及重覆樣品的分析。
- 2、於進行數據品質查核時，需以實驗室所建立的品質管制規範標準為評估依據，以判定分析結果是否符合方法績效之規範標準，因此，以外標準品校正方法所執行的所有樣品分析，於樣品分析前、後及中間穿插的品管分析(如校正標準品和空白樣品)數據結果，必須皆在容許誤差範圍內。
- 3、除了上述有關定量結果的評估及各檢測方法中之定量結果評估的相關規定外，分析員尚需評估層析圖譜及儀器的操作狀況。應注意的問題列如下：
 - 各尖峰的形狀正常(為常態分佈曲線Gaussian)嗎？
 - 儀器的訊號與先前執行校正時的訊號類似嗎？
 - 管柱的密合元件需要再鎖緊嗎？
 - 於校正分析時有非標的待測物的尖峰出現嗎？
 - 空白樣品中有污染存在嗎？
 - 注射埠是否漏氣(如氣相層析儀注射埠墊片需更換嗎)？
 - 高效能液相層析儀的前置管柱需更換嗎？
- 4、嚴重的尖峰拖尾現象、漏氣、偵測器訊號改變和實驗室污染等情況發生時，必須作改善。拖尾現象一般可追蹤的原因為：管柱中有活性基、氣相層析儀中有冷區、高效能液相層析儀所選用的移動相不適當、偵測器入口或系統中有漏氣。
- 5、一旦發現儀器績效有明顯的改變或有硬體配備的更換(如更換管柱)時，必須重新執行系統的校正。
- 6、方法空白的分析對樣品分析結果的有效性具重大影響，參見各種適當的樣品萃取及吹氣捕捉前處理製備方法中有關方法空白樣品製備的規定。有關執行方法空白的一般通則，敘述如下：
 - (1)方法空白樣品執行頻率至少為10%，即製備每批次至多10個樣品的同時，需以相同的步驟製備一個方法空白，以吹氣捕捉法執行揮發性有機物分析時，空白樣品的製備步驟即為分析步驟。因此，每一輪分析工作執行期間，於分析每批次至多10個樣品時，必須伴同分析一個方法空白樣品。
 - (2)當同一批被萃取的樣品以不同的儀器進行分析或在不同輪班期間執行分析時，伴同這批樣品的方法空白樣品(如伴同樣品所執行的空白萃取液)亦須在分析樣品所使用的各種儀器上進行分析，以及在每一輪分析工作執行期間皆進行分析。
 - (3)除非在檢測方法中有另外的規定，方法空白樣品須於校正確認標準品分析完成後立即接著分析，以確認無來自標準品的殘留物。
 - (4)當樣品萃取液須執行淨化步驟時，伴同執行的方法空白亦須執行相同的淨化步驟。
 - (5)方法空白的分析結果規範標準為：
 - ①、須低於待測物的方法偵測極限的 2倍。
 - ②、須低於待測物的法規管制標準的 5%，或
 - ③、須低於樣品中待測物分析結果的 5%，取②、③二者中之較大者。

④、若方法空白之分析結果無法達到上述的規範標準，則實驗室需執行修正行動，試圖找出並去除污染的來源後，再重新進行方法空白受污染的那批樣品的萃取及分析。

- (6)實驗室不應將伴同分析之方法空白分析結果自樣品分析結果中扣除，此種"扣除空白"的動作不適用於本通則中所適用之氣相層析儀和高效能液相層析儀檢測方法，因常會導致樣品分析結果呈現負值。若方法空白的分析結果不能符合九、(二)6、(5)節中的容許規範標準，且又無法再行分析時，則實驗室應將樣品分析結果、方法空白分析結果和所執行的糾正行動及結果討論一併提供給數據的使用者。

(三) 儀器品質管制

下列規範主要適用於氣相層析儀和高效能液相層析儀之非質譜儀或霍氏紅外線儀偵測器之檢測方法，若各檢測方法中有特定的規範，則以檢測方法中之規範為準。

- 1、啟使校正曲線之線性規範為相對標準偏差(RSD) $\leq 20\%$ 。
- 2、非線性校正曲線之測定係數(COD)必須大於或等於 0.99 (參見七、(五)2、節)。
- 3、為執行標的待測物的確認，必須建立滯留時窗(平均滯留時間 ± 3 SD)。參見七、(六)節中之建立絕對滯留時窗的準則。
- 4、所有確認標準品中之所有待測物的滯留時間，必須落在滯留時窗內，若校正確認標準品中的待測物結果落在滯留時窗之外時，必須執行儀器的維護保養等改善措施，至恢復正常，重新計算絕對滯留時窗。
- 5、校正確認標準品分析結果必須使用最初校正的結果來計算，其誤差需小於 $\pm 15\%$ ，若超出此標準，則須執行儀器的維護保養等改善措施，至恢復正常，重新建立校正標準曲線。

(四) 最初績效評估

每一實驗室必須針對其所使用的一系列樣品製備和檢測方法進行最初績效評估，評估方法係以於潔淨基質中之包含標的待測物的參考樣品，依樣品製備和檢測方法步驟執行檢測，數據結果的精密度和準確度必須在容許標準內，當實驗室的儀器有重大改變或進行新進人員訓練時，皆須再執行最初績效評估。

- 1、參考樣品係由包含每一標的待測物的添加溶液製備而成，參考樣品濃縮液(添加溶液)可由純標準品製備而成，或採購確認標準溶液(Certified solution)。若實驗室自行製備，則參考樣品濃縮液必須由與校正標準品不同來源的儲備標準溶液配製而得。

參考樣品濃縮液的製備視檢測方法而定，若干方法的製備準則列在方法「有機物萃取及樣品製備法(一)」和「有機物萃取及樣品製備法總則(二)－檢測揮發性有機物」的第九、項中，有些情況則是檢測方法中即規定參考樣品濃縮液和參考樣品的製備準則。若無製備準則時，則於甲醇(或任何與水互溶的溶劑)中製備參考樣品濃縮液，添加適當量使每一待測物在該潔淨基質中的濃度相當於方法偵測極限的 10 至 50 倍。

參考樣品中標的待測物的濃度可適度調整至實驗室可精確分析的濃度，若要評估相當於法規管制標準的待測物濃度，參見九、(五)1 節中有關適當添加濃度的選擇。

- 2、於評估整個分析過程的績效時，參考樣品必須以與真實樣品完全相同的處理步驟執行，使用潔淨基質(不含任何待測物和干擾物者)的添加溶液執行之，如以不含有機物的試劑水作為水溶液基質，及以不含有機物的砂石或土壤作為固體基質。
- 3、參考樣品的製備

(1)揮發性有機待測物

添加 200 μL 之參考樣品濃縮液(參見九、(四)1 節)於 100 mL 不含有機物的試劑水中以製備參考樣品，當依「樣品製備與萃取方法－吹氣捕捉法」執行水樣分析績效確認時，須立即將此溶液轉置到一 20 或 25 mL(或四個 5 mL)之氣密

式針筒中。參見「有機物萃取及樣品製備法總則(二)－檢測揮發性有機物」(第九、項)中之準則。

(2)半揮發性和非揮發性有機待測物

添加 1.0 mL 之參考樣品濃縮液(參見九、(四) 1 節)於每一瓶為 1 升，共四瓶之不含有機物的試劑水中以製備參考樣品。參見「有機物萃取及樣品製備法(一)」(第九、項)中之準則。

- 4、依與分析真實樣品相同的步驟(參見各檢測方法之第七、項)執行至少四個已充份混合均勻之重覆參考樣品，步驟包括樣品製備方法(可萃取之有機物及揮發性有機物)及檢測方法(各廢棄物樣品檢測方法)。
- 5、將每一標的待測物的四個測試結果，計算其平均回收濃度(\bar{X}) $\mu\text{g/L}$ ，以及回收濃度之標準偏差(S) $\mu\text{g/L}$ 。
- 6、當檢測方法中有列出容許規範標準時，則將每一待測物之 S 和 \bar{X} 與各檢測方法之後所附的精密度和準確度之品質管制容許規範標準之表格內對應的數值比較，若所有標的待測物的 S 和 \bar{X} 皆符合容許規範標準，則表示系統績效正常，可進行真實樣品的分析，若任一待測物的 S 超過精密度規範標準或任一待測物的 \bar{X} 落在準確度範圍之外時，則表示系統績效有問題，不能進行待測物的分析。(註5)

當一個或數個待測物的 S 或 \bar{X} 中，至少一個掉在容許規範標準外時，則分析員須依九、(四) 6、(1)或九、(四) 6、(2)節之步驟執行。

- (1)找出並糾正造成偏差的原因，至恢復正常後，從九、(四) 2 節開始，重新執行所有標的待測物的檢測。
- (2)只針對分析結果掉在容許規範標準外的待測物，從九、(四) 2 節開始從新進行檢測。若重覆檢測仍告失敗，則可確定測試系統有問題，此時，找出並糾正造成偏差的原因，至恢復正常後，從九、(四) 2 節開始，重新執行所有標的待測物的檢測。
- 7、許多分析方法中的容許規範標準是依據單一實驗室的績效評估數據而訂的，因此，這些方法中的容許規範標準應用來作為實驗室績效評估的準則，當分析員的實驗數據與由單一實驗室數據所訂定的容許規範標準比較時，某些待測物可能會超出規範標準，但大部份待測物仍應落在容許規範標準之內。
- 8、若實驗室針對某一檢測方法的最初績效評估數據結果，常會落在單一實驗室所訂定的容許規範標準之外時，則實驗室應考慮依九、(七)節中的一般準則，建立實驗室內自訂的容許規範標準。
- 9、若缺乏特定方法的最初績效評估之容許規範標準，則實驗室應以回收率為 70 至 130 % 作為數據評估的準則，即執行於潔淨基質中包含待測物的四個重覆參考樣品的檢測，作為最初績效評估，其待測物的平均回收率一般須落在此範圍內。此外，當實驗室的儀器有重大改變或進行新進人員訓練時，皆須再執行最初績效評估，如九、(七)節中所述，其數據結果應用來建立實驗室內自訂的容許規範標準。

(五) 基質樣品添加樣品和實驗室品管樣品

實驗室應建立基質影響的方法評估程序相關文件(精密度、準確度和偵測極限)，至少須包括於每分析批次中分析至少一個基質樣品添加樣品以及一個重覆未添加樣品或一個基質樣品添加樣品/基質樣品添加重覆樣品(matrix spike/matrix spike duplicate簡稱 MS/MSD)之分析。若預期樣品中含有標的待測物，則實驗室可執行一個基質樣品添加樣品和一組未添加之現場重覆樣品的分析(參見九、(五) 3 節)。

同時，每批次樣品分析時，需包含實驗室品管樣品(Laboratory control sample, LCS)的分析，實驗室品管樣品包括一與樣品基質相似且與樣品有相同重量或體積的潔淨(管制)基質，於實驗室品管樣品中添加與基質樣品添加樣品中之相同濃度的相同待測物，當基質樣品添加樣品分析的結果顯示樣品基質本身有問題時，則實驗室品管樣品分析的結果可用來證明實驗室有能力執行潔淨基質中的樣品分析。

基質樣品添加樣品及/或實驗室品管樣品的濃度，應依九、(五) 1 和 2 節中之規定。

- 1、若執行法規規定的檢測，樣品中標的待測物的濃度係與法規管制標準作比對，則添加的濃度應選擇下列兩種濃度之較高者：(1) 相當於或低於法規管制標準，或(2) 背景濃度(若有過去分析的數據時)的 1 至 5 倍的濃度。

若沒有過去分析的數據時，則建議提供從採樣點所採取與樣品具相似基質的背景樣品，作為基質樣品添加分析之用的樣品，以確保高濃度的標的待測物及/或干擾物質不會妨礙回收率的計算。

- 2、若樣品中標的待測物的濃度不與該待測物的法規管制標準作比對，則添加的濃度應與參考樣品(參見九、(四) 1 節)的濃度相同或相當於在與樣品相同基質中之定量極限評估值(Estimated quantitation limit, EQL)的 20 倍的濃度，同樣的，建議提供從採樣點所採取與樣品具相似基質的背景樣品，作為基質樣品添加分析之用的樣品。
- 3、從每一個添加化合物的分析結果來建立精密度和準確度數據，分析員有兩種選擇：
 - (1) 執行原始真實樣品和一個基質樣品添加樣品/基質樣品添加重覆樣品的分析；或是
 - (2) 執行原始真實樣品、一個重覆樣品和一個添加樣品的分析。若預期樣品中含有標的待測物，則實驗室可執行一個基質樣品添加樣品和一組未添加之現場重覆樣品的分析；若預期樣品中不含標的待測物，則實驗室應執行一個基質樣品添加樣品和基質樣品添加重覆樣品的分析。

當開始取一份樣品執行每一待測物之背景濃度檢測時，選擇九、(五) 1 或 2、節二者中之一來製備基質樣品添加濃縮液。

取適當體積的基質樣品添加濃縮液加入另一份樣品中，以製備所需之濃度(參見九、(五) 1 和 2 節)的基質樣品添加樣品，再取第三份樣品來製備基質樣品添加重覆樣品。

以與樣品完全相同的分析方法來執行基質樣品添加樣品/基質樣品添加重覆樣品的分析，並計算每一待測物在基質樣品添加樣品和基質樣品添加重覆樣品中之濃度。同樣的，以與樣品完全相同的分析方法來執行實驗室品管樣品的分析，並計算每一待測物在實驗室品管樣品中之濃度。

(1)回收率的計算

從添加至欲測基質中的待測物回收率來評估準確度；從實驗室品管樣品中的待測物回收率來評估於潔淨基質中的實驗室績效。依下列公式計算於基質樣品添加樣品，基質樣品添加重覆樣品(若有執行)，及實驗室品管樣品中之每一添加待測物的回收率。

$$\%R = \frac{C_s - C_u}{C_n} \times 100$$

其中：Cs：添加樣品之測試濃度。

Cu：未添加樣品之測試濃度(針對實驗室品管樣品，本項為 0)。

Cn：添加樣品之理論濃度。

(2)精密度的計算

從基質樣品添加樣品/基質樣品添加重覆樣品或未添加樣品的重覆分析所得濃度(非回收率)之相對百分偏差(Relative percent difference, RPD)來評估精密度，依下列公式計算相對百分偏差。

$$RPD = \frac{|C_1 - C_2|}{\left[\frac{C_1 + C_2}{2} \right]} \times 100$$

其中：C1：第一份樣品之測試濃度。

C2：第二份樣品之測試濃度。

- 4、基質樣品添加樣品和實驗室品管樣品之品質管制容許規範標準

實驗室須自行建立其實驗室內之待測基質中樣品的精密度和準確度的容許規範標準(參見九、(七)節)，並且實驗室須針對每一種基質以管制圖或其它管制方法，檢查其方法之績效。

許多方法中可能沒有實驗室品管樣品分析結果的容許規範標準，實驗室於自行建立之實驗室品管樣品容許規範標準完成前，應以 70 至 130 % 作為添加待測物之回收率的暫時容許標準(參見九、(七)節)；若實驗室已自行建立基質樣品添加回收率的管制標準，則實驗室品管樣品的分析結果應落在此規範標準之內，只是實驗室品管樣品是以潔淨基質來製備。

即使在方法中有列出基質樣品添加樣品和實驗室品管樣品的品質管制容許規範標準，實驗室仍須建立其內部自行使用的容許規範標準，並與方法中的規範標準比較，實驗室內部自行使用的容許規範標準的建立，參見九、(七)節。

一般通則，添加於樣品中之大部份化合物的回收率應落在 70 至 130 % 範圍內，而此範圍應用作評估實驗室內部自行使用的容許規範標準的準則，但正如九、(五) 4、(1) 節中所述，基質樣品添加樣品和實驗室品管樣品的回收率會受添加量/背景值之比值的影響。

若方法中已列出欲測基質中之樣品結果容許規範標準，則依九、(五) 4、(1) 和 (2) 節中的規定作為評估實驗室分析所得之數據的準則。

- (1) 若檢測方法中已列出欲測基質中之容許規範標準，則將水體樣品中每一待測物的百分回收率(% R)與品質管制容許規範標準比較，這些品質管制容許規範標準一般是依據多個實驗室之測試結果而得，因此應適用於大部分的實驗室。這些品質管制容許規範標準係於假設添加量/背景值之比為 5:1 的情況時，背景值和添加濃度二者測試結果的容許誤差範圍。若所添加的濃度低於參考樣品的濃度(參見九、(四)節)，則分析員可使用檢測方法的表格中所列出的品質管制容許規範標準進行結果評估；或使用實驗室自行建立之特定添加濃度的品質管制容許規範標準。
- (2) 若樣品中所添加的濃度，其添加量/背景值之比不為 5:1 時，則實驗室應針對待測物的回收率，計算其容許規範標準。有些檢測方法中的表格抬頭為"不同濃度之方法精密度和準確度"，這些表格中列出精密度和準確度為添加濃度之函數的計算公式。

此公式是由多個實驗室執行績效評估所得數據之線性迴歸的結果而得，公式為：

$$\text{準確度(Accuracy)} = x' = (a)C + b$$

其中：a：為小於 1.0 的數目。

b：為大於 0.0 的數目。

C：為測試濃度(或真實濃度值)。

準確度的容許規範標準的計算，可將上式中的"C"以實驗室所添加的濃度代入，而將檢測方法表格中所列每一待測物之準確度欄內的 a 和 b 值代入上式中而得。

精密度的容許規範標準的計算，可依同樣方式執行，將檢測方法的表格中所列每一待測物之精密度欄內的 a 和 b 值代入公式中。使用表格中所列的適當方程式，可執行單以待測物的精密度計算，或整體精密度的計算，每一待測物的容許誤差範圍可依下式計算：

$$\text{容許誤差範圍}(\mu\text{g/L}) = \text{準確度} \pm (2.44) \text{精密度}$$

- 5、亦比較基質樣品添加樣品與實驗室品管樣品二者之回收率數據，(若分析基質樣品添加樣品和基質樣品添加重覆樣品時，則使用平均回收率)，若有任何一個基質樣品添加樣品(或基質樣品添加重覆樣品)的百分回收率超出回收率容許誤差範圍之外時，則實驗室應確定是否為基質的影響，或是實驗室本身的績效問題。若實驗室品管樣品的數據是落在容許誤差範圍內，但基質樣品添加樣品的數據卻超出容許誤差範圍，

則表示有基質影響。擬似標準品回收率的數據(參見九、(六)節)亦應執行數據評估。若基質樣品添加樣品和擬似標準品二者之回收率皆超出容許誤差範圍，則表有極嚴重的分析問題存在，而不只是單純的基質樣品添加樣品回收率或擬似標準品回收率不佳的問題。

(六) 擬似標準品回收率

- 1、實驗室需依其自行建立之擬似標準品回收率容許規範標準來評估各個樣品之擬似標準品回收率的數據。實驗室於建立內部自行使用之擬似標準品回收率的容許規範標準時，所需注意的一般事項列在九、(七)節中。
- 2、擬似標準品回收率的計算公式：

$$\text{回收率 (\%)} = \frac{\text{測試所得之濃度(或量)}}{\text{添加之濃度(或量)}} \times 100$$

若回收率落在實驗室自行建立之擬似標準品回收率容許規範標準以外時，則需執行下列步驟：

- (1)檢查擬似標準品或內標準品的計算是否有錯，若發現錯誤，重新計算其正確之濃度。檢查層析圖譜上之干擾尖峰和尖峰的積分面積。
- (2)檢查儀器功能，若發現儀器功能有問題時，將問題改善至恢復正常後，重新分析萃取液(或重新分析樣品中的揮發性有機物)。
- (3)若沒有發現問題，則重新萃取並重新分析樣品(或重新分析樣品中的揮發性有機物)。
- (4)若重新分析(上述九、(六) 2、(2) 或 (3) 節)後，回收率仍在管制標準之外，則於數據旁註明"估計濃度"若重新分析後之回收率落在管制標準內時，則將重新分析後之數據填在檢測報告上。若在重新分析前，樣品的有效期限已超過方法中所規定者，則將第一次分析所得結果和重新分析後所得結果都填在檢測報告上，並註明樣品超出有效期限的字樣。

(七) 建立基質樣品添加回收率、擬似標準品回收率、最初績效評估和實驗室品管樣品回收率之容許規範標準

實驗室計算其內部自行使用的基質樣品添加回收率和擬似標準品回收率的容許規範標準極為必要。當由經驗得知，針對某些待測物或基質，於方法中所規定的容許規範標準常達不到時，則計算內部自行使用的實驗室品管樣品回收率和最初績效評估的容許規範標準亦極有必要。實驗室應積極建立其內部自行使用的各項容許規範標準，並使用管制圖或其它類似的程序來檢查實驗室內的各項績效，許多數據系統和市售的套裝軟體都可幫助實驗室對管制圖的使用。

建立實驗室內自行使用的基質樣品添加回收率和擬似標準品回收率的容許規範標準之計算步驟敘述如下，此步驟亦可應用於建立實驗室內自行使用的最初績效評估和實驗室品管樣品回收率的容許規範標準之計算。

- 1、於執行每一基質樣品添加樣品分析時，需計算每一加入樣品中之基質樣品添加化合物的百分回收率，與九、(五) 3、(3)節中所述方式類似。針對每一現場樣品，計算每一擬似標準品的百分回收率，如九、(六)節中所述。
- 2、於分析 15 至 20 個相同基質之基質樣品添加樣品後，計算每一基質樣品添加化合物的平均百分回收率(P) 和標準偏差(S)，依七、(五) 1 節所述方程式執行之。於分析 15 至 20 個相同基質之現場樣品後，以相同方式計算每一擬似標準品的平均百分回收率(P) 和標準偏差(S)。
- 3、於分析 15 至 20 個特定基質之基質樣品添加樣品(為建立基質樣品添加管制規範標準) 或分析 15 至 20 個現場樣品(為建立擬似標準品管制規範標準)後，針對每一基質樣品添加化合物或擬似標準品化合物，計算其管制上、下限：

$$\text{管制上限(UCL)} = P + 3S$$

管制下限(LCL)=P - 3S

計算警告上、下限：

警告上限(UWL)=P + 2S

警告下限(LWL)=P - 2S

若實驗室使用統計軟體來計算這些管制或警告上、下限，則管制上、下限代表於平均回收率之 99 % 信賴區間，而警告上、下限代表 95 % 的信賴區間。

- 4、任何基質樣品添加樣品或擬似標準品的測試結果落在管制上、下限以外時，實驗室須執行糾正行動，包括檢查樣品分析結果，檢查層析系統和重新執行樣品的分析，以及其它須檢查但未列出的事項。

實驗室應利用警告上、下限作為內部之方法績效評估的規範，追蹤各分析員的分析績效，及檢查分析步驟改變的影響。重新分析的數據結果落在警告上、下限之外時，須執行糾正行動。

- 5、基質樣品添加化合物的管制和警告上、下限一旦建立後，須於每分析 10 至 20 個相同基質之基質樣品添加樣品後，即更新之，或至少每年須更新。擬似標準品的管制和警告上、下限，須於每分析 20 至 30 個相同基質之現場樣品後，即更新之，或至少每年須更新。實驗室須持續追蹤方法績效評估結果及管制上、下限的偏移趨勢。
- 6、若某些檢測方法和基質的數據較少時(如不常分析的特殊基質)，則就現有的數據建立暫時的上、下限標準或引用相似檢測方法或基質的上、下限標準。
- 7、用來建立容許規範標準的數據必須符合與該檢測方法有關的所有品質管制規範標準，例如，以氣相層析質譜儀法執行基質樣品添加回收率測試時，必須在有效的氣相層析質譜儀調整(tune)後，接著執行包含基質樣品添加化合物等的一系列最初校正程序皆符合規範後，才能執行。另外一例為以氣相層析儀或高效能液相層析儀所分析的待測物，其滯留時間必須落在滯留時窗內，相關數據才能用來建立容許規範標準。
- 8、實驗室於建立基質樣品添加之容許規範標準時，應考慮添加濃度高或低的影響，並避免不適用的數據。如九、(五)4 節所述，基質樣品添加回收率和精密度的容許規範標準通常是所添加濃度的函數，因此，當組合基質樣品添加/基質樣品添加重覆樣品的數據，建立容許規範標準時須注意濃度的問題，不僅數據來源的樣品基質須相同(或極類似)，同時所添加的濃度亦須大致相同(2 倍以內)。

同理，基質樣品添加樣品和擬似標準品的數據結果，都應以相同的萃取、淨化和分析步驟而得。例如，不要將以超音波萃取法與索氏萃取法兩種不同萃取方法的固體樣品之測試結果混在一起。

- 9、於建立容許規範標準時，另一個常發生的錯誤為捨棄不符合主觀意識中之規範標準的數據，如此會導致該組數據不代表真實情況，若據以建立容許規範標準，將會導致狹窄的誤差範圍而不能反映真實狀況。切記，在 95 % 信賴區間內，每 20 個檢測值中就會有 1 個掉在管制規範標準之外。

建立管制規範標準時所引用的數據，須有專業能力的判斷，此點極重要，不要只是因為某些數據不符合個人的預期而將其捨棄，而須應用統計上對於偏離值(outlier value)的試驗，或至少應計算包含所有被認為可疑的數據和不包含所有被認為可疑的數據，兩種情形的容許規範標準，並觀察刪除可疑數據後的影響，再決定數據的取舍。

- (八) 建議實驗室使用本方法時，可採用更多的品保規範，針對實驗室需求、樣品特性以及計畫的特殊要求，建立最有益的特定品保規範。應執行現場重覆樣品分析，以評估樣品分析的精密度，當對層析圖譜的尖峰所代表的化合物判定有懷疑時，需執行再確認步驟，如為氣相層析儀則需以另一支不同的管柱另行分析確認之，或使用特定元素偵測器，亦或使用質譜儀(選擇式離子偵測或全距掃描)確認之。若可能，實驗室應分析標準參考物質並參加相關的績效評估計畫。

十、精密度及準確度

- (一) 方法偵測極限的定義為於 99 % 可信度，物質可被偵測並報告之大於 0 的最低濃度。列在廢棄物樣品檢測方法中的方法偵測極限濃度，係以不含有機物的試劑水測試而得或以固體基質測試而得，以具有代表性的廢水基質執行測試亦得到類似試劑水的結果。針對一分析方法的方法偵測極限會隨儀器的靈敏度和基質的影響而有不同。參見品質管制一章中對於實驗室內方法偵測極限測定的詳細準則。
- (二) 參見各檢測方法中對於方法績效評估的詳細規定。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Determinative Chromatographic Separations, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8000B, Jan. 1995。
- (二) U.S.EPA Organic Extraction and Sample Preparation, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3500B, Jan. 1995。
- (三) U.S.EPA Cleanup, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3600C, Jan. 1995。
- (四) U.S. EPA. Sample Preparation for Volatile Organic Compounds, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 5000, Jan. 1995。
- (五) U.S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Chapter One, Sept. 1986。

- 註1：建議使用高效能液相層析儀器套裝軟體執行操作，使用該儀器特定的最佳分離條件進行分析，儘量減少溶劑的消耗，並建議各實驗室將用過的溶劑經純化後，再回收使用。
- 註2：為達到低偵測極限或執行特殊的儀器分析方法，可能需要選用非線性校正模式，但主管機關絕不允許非線性校正用在因濃度太高，而導致偵測器飽和的情況，或為省略適當的儀器維修保養，而無法達到線性校正規範的情況。
- 註3：列在七、(六)節中的規範，適用於氣相層析儀和高效能液相層析儀之非質譜儀或霍氏紅外線儀偵測器之檢測方法。
- 註4：校正確認的程序基本上與其他來源的某些方法中所稱的持續校正是不相同的。正如那些方法中所稱，持續校正之計算所得的校正因子或感應因子是用來更新樣品定量所需的校正因子或感應因子。此方法若用在其他的環境樣品檢測，則相當於每日的單點校正，不適宜也不允許用在固體廢棄物樣品之層析檢測步驟中。
- 註5：若一個檢測方法中包含有許多個待測物時，當依該方法執行方法中所有待測物的檢測時，則很有可能其中的一個或數個待測物的 S 或 \bar{x} ，至少會有一個掉在容許規範標準以外。