

水中多氯聯苯檢測方法

—液／液相萃取／氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國 106 年 2 月 9 日環署檢字第 1060009097 號公告
自中華民國 106 年 5 月 15 日起實施
NIEA W601.53B

一、方法概要

水樣採用液／液相萃取法，以正己烷或二氯甲烷萃取，萃取液去水濃縮後，經過矽酸鎂除去雜質，收集流洗液並濃縮及定容後，注入氣相層析儀（Gas chromatography）/電子捕捉偵測器（Electron capture detector），偵測其中之多氯聯苯（Polychlorinated biphenyls, PCBs）含量，分析結果可用阿洛可樂（Aroclors）或個別之多氯聯苯同源物（Congeners）表示。

二、適用範圍

本方法適用於飲用水水源、飲用水水質、地面水、地下水及放流水中多氯聯苯之檢測。

三、干擾

- （一）試藥、溶劑或玻璃器皿所含之雜質，可能污染並干擾分析結果，故試藥及溶劑以使用殘量級（Residue grade）為原則。為確保試藥或溶劑之適用性，必須執行試劑空白樣品分析。
- （二）使用玻璃器皿後，儘速以最後使用的溶劑淋洗，再依序以適當之清潔劑、自來水、不含有機物之試劑水淋洗，晾乾後，在 130°C 烘箱乾燥數小時，或用甲醇或丙酮淋洗後再晾乾，儲存於乾淨之環境中。
- （三）以烘箱乾燥分析 PCBs 的玻璃器皿，可能污染其他器皿，因 PCBs 在烘箱內會揮發擴散到其他玻璃容器，因此應格外注意，不可將分析高濃度 PCBs 樣品與分析微量的玻璃器皿，同時在烘箱內乾燥。採樣及分析所用之玻璃器皿用後須儘快清洗，使用前，以殘量級正己烷沖洗（亦可以萃取用溶劑沖洗）。若使用之玻璃器皿有受污染之虞者，則將之置入 430°C 高溫爐中約 30 分鐘；定容器皿不可加熱。
- （四）普通柔軟塑膠中，含有不等量的鄰苯二甲酸酯，在操作中易被溶

劑和試劑萃出或溶出，故在分析、採樣過程中，避免使用塑膠器皿。

- (五) 水樣中其他油溶性雜質亦可能一併萃出，雜質之種類及數量依個別之水樣而異，通常可以矽酸鎂移去，但亦可能需特別之處理。
- (六) 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／液相萃取等方式去除乳化。
- (七) 若基質干擾不易去除時，得改採用「戴奧辛類多氯聯苯檢測方法-氣相層析/高解析質譜法 (NIEA M803)」。

四、設備與材料

- (一) 採樣瓶：1 L，棕色玻璃製，附螺旋瓶蓋，瓶蓋內襯為鐵氟龍墊片；若使用無色玻璃瓶，可以鋁箔紙包於瓶外，以避免陽光。
- (二) 分液漏斗：2 L，玻璃製，活栓不得使用潤滑油脂。
- (三) 除水裝置：無水硫酸鈉去水玻璃管柱、除水膜（如：Gore-Tex）；或其他相似具除水功能之材料或裝置。
- (四) 濃縮裝置：可使用 K.-D. 濃縮裝置(如圖一)、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) 水浴槽：可加熱至 85°C，溫度控制在 ±2°C 以內者。
- (六) 淨化玻璃管柱：400 mm × 19 mm（內徑），活栓不得使用潤滑油脂。
- (七) 量瓶：10.0 mL，硼矽玻璃製。
- (八) 分析天平：可精確秤至 0.1 mg。
- (九) 注射針或微量移液管。
- (十) 吹氮濃縮裝置。
- (十一) 烘箱：自動控溫，附排氣設備。
- (十二) 氣相層析儀，附電子捕捉偵測器。

(十三) 層析管柱：DB-1701，30 m × 0.25 mm × 0.25 μm；HP-5，30 m × 0.32 mm × 0.25 μm 及 DB-1，30 m × 0.53 mm × 1.5 μm 或其他績效相當之氣相層析管柱。

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) 正己烷：殘量級或同級品。
- (三) 丙酮 (Acetone)：殘量級或同級品。
- (四) 乙醚 (Ethyl ether)：殘量級或同級品。
- (五) 二氯甲烷：殘量級或同級品。
- (六) 甲醇：殘量級或同級品。
- (七) 沖提液一：含有6%乙醚/正己烷溶液 (6/94,V/V)。
- (八) 沖提液二：含有15%乙醚/正己烷溶液 (15/94,V/V)。
- (九) 沖提液三：含有50%乙醚/正己烷溶液 (50/94,V/V)。
- (十) 無水硫酸鈉 (Anhydrous Na₂SO₄)：粒狀，殘量級。
- (十一) 氫氧化鈉 (NaOH) 溶液，10 M：溶解 40 g 氫氧化鈉於少量試劑水，定容至 100 mL。
- (十二) 硫酸 (H₂SO₄) 溶液，(1+1)：緩慢將 50 mL 濃硫酸 (比重 1.84) 加入於 50 mL 試劑水中。
- (十三) 矽酸鎂 (Florisil)：殘量級 (60 至 100 mesh) 或同級品，使用前在 130°C 加熱 16 小時以上。
- (十四) 儲備標準溶液：標準溶液可用高純度標準品配製或市售可追溯濃度證明文件之溶液。
 1. 分別稱取約 10 mg (精確稱至 0.1 mg) 之 Aroclor-1016、Aroclor-1221、Aroclor-1232、Aroclor-1242、Aroclor-1248、Aroclor-1254、Aroclor-1260，置於 10.0 mL 之量瓶，以正己烷溶解後定容至刻度，貯存於棕色試藥瓶 (瓶蓋需有

鐵氟龍內襯)，冷藏保存，計算其濃度。

2. 購置商品化多氯聯苯同源物混合標準品溶液（表一）。

（十五）中間標準溶液：

1. 分別量取 100 μL 之 Aroclor-1016、Aroclor-1221、Aroclor-1232、Aroclor-1242、Aroclor-1248、Aroclor-1254、Aroclor-1260 之儲備標準溶液，以正己烷定容至 1.0 mL，冷藏保存，計算其濃度。
2. 分別以微量移液管吸取適量體積之多氯聯苯同源物混合儲備標準品溶液，以正己烷定容至 10.0 mL，冷藏保存，計算其濃度。

（十六）氮氣：為純度 99.99% 以上，並需使用去水及去氧裝置淨化之。

六、採樣與保存

以乾淨之玻璃採樣瓶收集水樣約 1 L，但採樣瓶不得以擬採之水預洗。採集之水樣需冷藏在 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ，並於 72 小時內完成萃取，萃取後 40 天內完成分析；如水樣無法在 72 小時內完成萃取，採樣時則應以硫酸或氫氧化鈉溶液調整 pH 值為 5.0 至 9.0（記錄使用酸、鹼的體積，用以校正實際分析水樣之體積），並於 7 天內完成萃取。

七、步驟

（一）氣相層析儀分析條件如下；亦可視實際需要適當調整：

1. 本方法容許選用兩組單一注射口連接單一管柱或單一注射口連接雙管柱的配置；本方法所列的管柱，為測試方法績效時，所採用之管柱。只要方法績效的數據（如解析度、待測物的分離及靈敏度等）能夠符合實際應用上的品管要求，實驗室亦可使用別種層析管柱或其他口徑的管柱。

注射口溫度： 205°C 。

管柱溫度：最初 150°C 保持 0.5 分鐘，以每分鐘 12°C 升溫至 190°C ，保持 2 分鐘，再以每分鐘 3°C 升溫至 265°C ，保持 6 分鐘。

偵測器溫度：300°C。

載流氣體：He，1 mL/min。

輔助氣體：N₂，60 mL/min。

2. 雙管柱/雙偵測器法使用二種不同極性之層析管柱，對待測物有不同之選擇性。條件設定後，所有標準品及樣品均需以相同操作條件分析。

(二) 檢量線製備：分別精取適量中間標準溶液，以正己烷為溶劑配製至少五種適當濃度之檢量線溶液，（例如：1.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0及200.0 µg/L）最低一點標準品的濃度宜與方法定量極限之濃度相當，並依上述分析條件進行分析。選取 5 至 7 個特徵尖峰計算其面積總和或依個別同源物尖峰計算其面積與濃度繪製檢量線。多氯聯苯及其同源物依不同含氯數之層析圖譜分布型態如圖二至圖八。

(三) 樣品萃取：在水樣瓶上標示水平刻度（俾以水推算分析水樣之體積）或以秤重方式計算樣品量（比重以1計）。將全部水樣倒入分液漏斗。量取 60 mL 正己烷或二氯甲烷倒入採樣瓶沖洗之，然後將溶液倒入分液漏斗，搖動約 1 分鐘，靜置，俟水樣分層後，收集有機層，另外再以 60 mL 正己烷或二氯甲烷重複萃取二次，合併收集有機層。

(四) 去水程序擇一使用：

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，收集流洗；再以 20 至 30 mL 之二氯甲烷或正己烷沖洗玻璃管，合併收集流洗液。

2. 除水膜去水：如：Gore-Tex 除水膜。

3. 其他類似除水功能之材料或裝置。

(五) 濃縮萃取液：

以適當濃縮裝置濃縮萃取液至近乾，以正己烷置換定容至適當體積，作為淨化或氣相層析分析上機用。

(六) 淨化：視需要依樣品干擾程度執行。

1. 將少許玻璃棉放入淨化管柱之底部，加入約 20 g 矽酸鎂，閉栓。再加入約 1 至 2 cm 高之無水硫酸鈉於其上，使用 60 mL 正己烷清洗矽酸鎂，直至正己烷之液面與無水硫酸鈉層表面平齊，閉栓，棄置流洗液。
2. 將樣品濃縮萃取液以約 10 mL 正己烷轉移至淨化管，開栓，使液面下降至無水硫酸鈉層表面後閉栓，以 1 至 2 mL 正己烷分數次洗萃取液試管後加入淨化管，開栓使液面下降至無水硫酸鈉層表面，再加入沖提液一 200 mL 沖洗，調整流速大約為 5 mL/分鐘，收集於 K-D 濃縮管；沖提液二 200 mL 沖洗，調整流速大約為 5 mL/分鐘，收集於另一支 K-D 濃縮管；沖提液三 200 mL 沖洗，調整流速大約為 5 mL/分鐘，收集於另一支 K-D 濃縮管，再以 K-D 濃縮裝置或減壓濃縮裝置濃縮，以正己烷定容至 10 mL，若溶液濃度太低時，可以氮氣緩慢吹之，以達到濃縮之目的。（多氯聯苯以矽酸鎂管柱淨化回收率如表二）。

(七) 樣品分析：

1. 使用七、步驟（一）之儀器操作條件，注入一定體積（1.0 至 2.0 μL ）之樣品濃縮萃液，依選取之 5 至 7 個特徵尖峰，與標準品之層析圖譜比對或單一個特徵尖峰，與標準品之層析圖譜比對，以定性分析是否含有多氯聯苯或何種類型之多氯聯苯。
2. 製作檢量線時，特徵尖峰之滯留時間的範圍，應根據二十四小時內，標準品各尖峰滯留時間之變化來決定，通常以標準品各尖峰平均滯留時間 ± 3 倍標準偏差或 ± 0.03 分鐘來界定滯留時間。
3. 經決定樣品所含多氯聯苯之類型後，注入一定體積（1.0 至 2.0 μL ）之樣品萃出液與該類型之多氯聯苯檢量線溶液，記錄各特徵尖峰之滯留時間及面積（或高度），依特徵尖峰面積之總和或同源物面積相對於檢量線之濃度計算其含量。
4. 若樣品所含之多氯聯苯為混合類型，則可使用相同比例之 Aroclor-1016、Aroclor-1221、Aroclor-1232、Aroclor-1242、Aroclor-1248、Aroclor-1254、Aroclor-1260 混合標準

品，代替單一之標準品或商品化多氯聯苯同源物混合標準品溶液，進行上述 1. 至 3. 之操作。

八、結果處理

(一) 定性確認

本方法採電子捕捉偵測器，以確認 Aroclors 或多氯聯苯同源物，其原理係基於樣品圖譜中待測物波峰的滯留時間，應與使用標準溶液所建立的滯留時窗吻合。待測物初步確認的判定，係以樣品萃取液中的波峰落在某一標準待測物的滯留時窗之內，續以不同類型的第二層析管柱再確認，並查看兩者定性判定結果是否符合規範；如果波峰的滯留時間，在兩種管柱都落在滯留時窗之內，則可認為該待測物已被確認。亦可使用氣相層析質譜儀進行再確認。

(二) 定量分析

以雙管柱進行定量分析前，需確認兩支管柱的靈敏度及標準品定量結果之合理性。

1. 定量多氯聯苯為同源物

- (1) 參考「層析檢測方法總則」，比對樣品層析圖和多氯聯苯同源物之層析圖，定量各個多氯聯苯同源物，計算每一同源物之濃度。
- (2) 視計畫之目的，分析多氯聯苯同源物之結果，可直接以同源物報告，或相加後得到總和，以多氯聯苯總量報告。當法規管制是基於 Aroclors 濃度時，分析員使用同源物法定量樣品時，需加以注意（見八（二）2.節）。
- (3) 本方法所述 19 項同源物的分析程序，亦可適用於其他不在表中的同源物，或用為建立其他同源物分析程序的範本。但是並非所有 209 個多氯聯苯同源物都可用本方法所述的層析管柱及程序分離，如以本方法的步驟擴展至其他同源物的分析時，分析員必須紀錄解析度可能較差的同源物，或是針對實際的應用，訂定一適用於計算共同流出的同源物檢測結果的方式。

2. 定量多氯聯苯為 Aroclors

比較樣品層析圖與最相似之 Aroclors 標準品層析圖，用 Aroclors 之種類和濃度定量多氯聯苯。選用和樣品相似之 Aroclors，判定其能確實代表樣品中之多氯聯苯。

- (1) 使用個別之 Aroclors 標準品（而非 1016/1260 混合物），測定 Aroclor 1221、1232、1242、1248 和 1254 之波峰圖型，Aroclors 1016 和 Aroclors 1260 的圖型可從其混合檢量線標準溶液看出。

- (2)辨認樣品之 Aroclors 圖型後，用外標準品法，比較 Aroclors 1016/1260 混合檢量線標準溶液中 5 至 7 個主要波峰的感應和樣品萃液中之波峰，用上述 5 至 7 個主要波峰面積求得 Aroclors 濃度。
- (3)多氯聯苯經風化或分解後，可能導致變化，使得 Aroclor 的型態再無法辨認，樣品含多種 Aroclors 時，也會造成相同的困擾；如分析的目的，並非使用於以 Aroclors 濃度為基準的法規管制監測，則樣品可以本方法所述，分析多氯聯苯同源物之方式進行。如分析結果必須以 Aroclors 的濃度表示，則必須以樣品圖譜的總面積和與其最相似的 Aroclors 來定量，圖譜中所有滯留時間，無法被確認為多氯聯苯的波峰，必須自總面積中扣除；採用此方式定量時，應將問題明確告知數據使用者，同時分析員應詳實紀錄所採用的定量步驟。

(三) 計算：

$$\text{濃度 } (\mu\text{g/L}) = A \times V_1 / V_2 \times 1 / V$$

A = 由檢量線計算求得之化合物含量，ng

V_1 = 萃出液之體積， μL

V_2 = 樣品注入氣相層析儀之體積， μL

V = 萃取水樣之體積，mL

九、品質管制

- (一) 檢量線線性回歸係數 $R \geq 0.995$ 。檢量線建立後，須以不同於檢量線來源之標準品，配製相當於檢量線中間濃度之標準溶液，注入氣相層析儀，確認檢量線之可用性，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 間。
- (二) 檢量線查核：每批次或每 12 小時分析時，應查核檢量線之續用性，其分析結果之相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 間。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行空白樣品分析。空白樣品分析值應低於兩倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析：每批次或 10 個樣品，應執行查核樣品分析，查核樣品回收率應在 50% 至 130%。(註5)

(五) 重複樣品分析：每批次或 10 個樣品，應執行重複樣品分析。

(六) 添加樣品分析：每批次或 10 個樣品，應執行添加樣品分析；添加樣品回收率應在 50% 至 130%。

十、精密度與準確度

單一實驗室查核樣品分析結果如表三。

十一、參考資料

(一) 行政院環境保護署環境檢驗所，土壤、底泥及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法—氣相層析儀法，NIEA M619.03C，中華民國102年。

(二) 許元正，固相萃取膜法應用於水中多氯聯苯分析方法之適用性探討，環境檢驗所環境調查研究年報，1999。

(三) 行政院環境保護署環境檢驗所，層析檢測方法總則，NIEA M150.00C，中華民國102年。

(四) U.S.EPA, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater, Method 608, 2014.

註1：雖然本方法所使用試劑之毒性或致癌性並不明確，但極可能對人體健康有害，故應儘可能暴露於最低之濃度。

註2：多氯聯苯對人或哺乳動物可能為致癌物，應於排煙櫃（Hood）內配製儲備標準溶液。

註3：本方法所產生之廢液均為含氯有機溶劑，請依廢清法相關規定處理。

註4：使用電子捕捉偵測器應符合原子能法之相關規定。

註5：對於多氯聯苯同源物2-氯聯苯（2-Chlorobiphenyl）、2,3-二氯聯苯（2,3-Dichlorobiphenyl）、2,2',5-三氯聯苯（2,2',5-Trichlorobiphenyl）等3項除外。

表一 多氯聯苯標準品分類一覽表^c

待測物	CAS No. ^a	IUPAC # ^b
Aroclor 1016	12674-11-2	-
Aroclor 1221	11104-28-2	-
Aroclor 1232	11141-16-5	-
Aroclor 1242	53469-21-9	-
Aroclor 1248	12672-29-6	-
Aroclor 1254	11097-69-1	-
Aroclor 1260	11096-82-5	-
2-氯聯苯 (2-Chlorobiphenyl)	2051-60-7	1
2,3-二氯聯苯 (2,3-Dichlorobiphenyl)	16605-91-7	5
2,2',5'-三氯聯苯 (2,2',5'-Trichlorobiphenyl)	37680-65-2	18
2,4',5'-三氯聯苯 (2,4',5'-Trichlorobiphenyl)	16606-02-3	31
2,2',3,5'-四氯聯苯 (2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl)	41464-39-5	44
2,2',5,5'-四氯聯苯 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	35693-99-3	52
2,3',4,4'-四氯聯苯 (2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)	32598-10-0	66
2,2',3,4,5'-五氯聯苯 (2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphenyl)	38380-02-8	87
2,2',4,5,5'-五氯聯苯 (2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl)	37680-73-2	101
2,3,3',4',6'-五氯聯苯 (2,3,3',4',6'-Pentachlorobiphenyl)	38380-03-9	110
2,2',3,4,4',5'-六氯聯苯 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	36065-28-2	138
2,2',3,4,5,5'-六氯聯苯 (2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphenyl)	52712-04-6	141
2,2',3,5,5',6'-六氯聯苯 (2,2',3,5,5',6'-Hexachlorobiphenyl)	52663-63-5	151
2,2',4,4',5,5'-六氯聯苯 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	35065-27-1	153
2,2',3,3',4,4',5'-七氯聯苯 (2,2',3,3',4,4',5'-Heptachlorobiphenyl)	35065-30-6	170
2,2',3,4,4',5,5'-七氯聯苯 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	35065-29-3	180
2,2',3,4,4',5',6'-七氯聯苯 (2,2',3,4,4',5',6'-Heptachlorobiphenyl)	52663-69-1	183
2,2',3,4',5,5',6'-七氯聯苯 (2,2',3,4',5,5',6'-Heptachlorobiphenyl)	52663-68-0	187
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-九氯聯苯 (2,2',3,3',4,4',5,5',6'-Nonachlorobiphenyl)	40186-72-9	206

^a 化學摘要註冊號碼 (Chemical Abstract Services Registry Number)

^b 國際純化學暨應用化學聯合會 (IUPAC) 定義之同源物代號

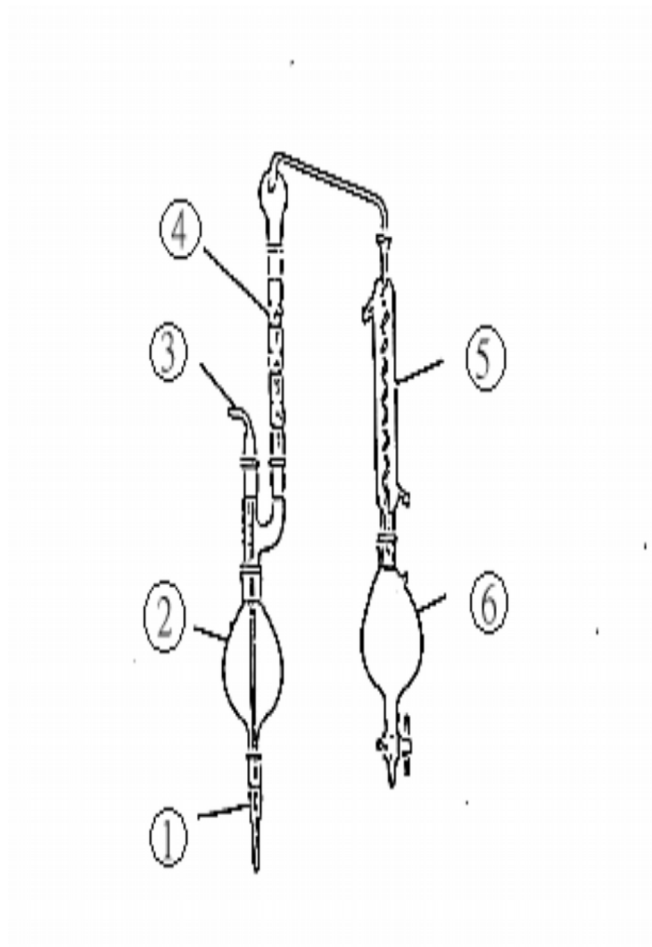
^c 多氯聯苯同源物有209種，視需要可另購置使用

表二 多氯聯苯在矽酸鎂淨化管柱各段回收率

化合物名稱	沖提液一 (%)	沖提液二 (%)	沖提液三 (%)
Aroclor-1016	97	-	-
Aroclor-1221	97	-	-
Aroclor-1232	95	4	-
Aroclor-1242	97	-	-
Aroclor-1248	103	-	-
Aroclor-1254	90	-	-
Aroclor-1260	95	-	-

表三 單一實驗室查核樣品分析結果

添加標準品類別	添加標準品濃度 ($\mu\text{g/L}$)	精密度 (相對標準偏差) (RSD%)	準確度 (平均回收率) (%)	分析次數
Aroclor-1242	28-56	2.0	92.0	12
Aroclor -1248	40	1.6	90.0	12
Aroclor -1254	40	3.3	92.0	18
Aroclor -1260	80	5.5	91.0	18
多氯聯苯同源物 混合標準品	0.1	10	85.0	14



濃縮管

蒸發瓶

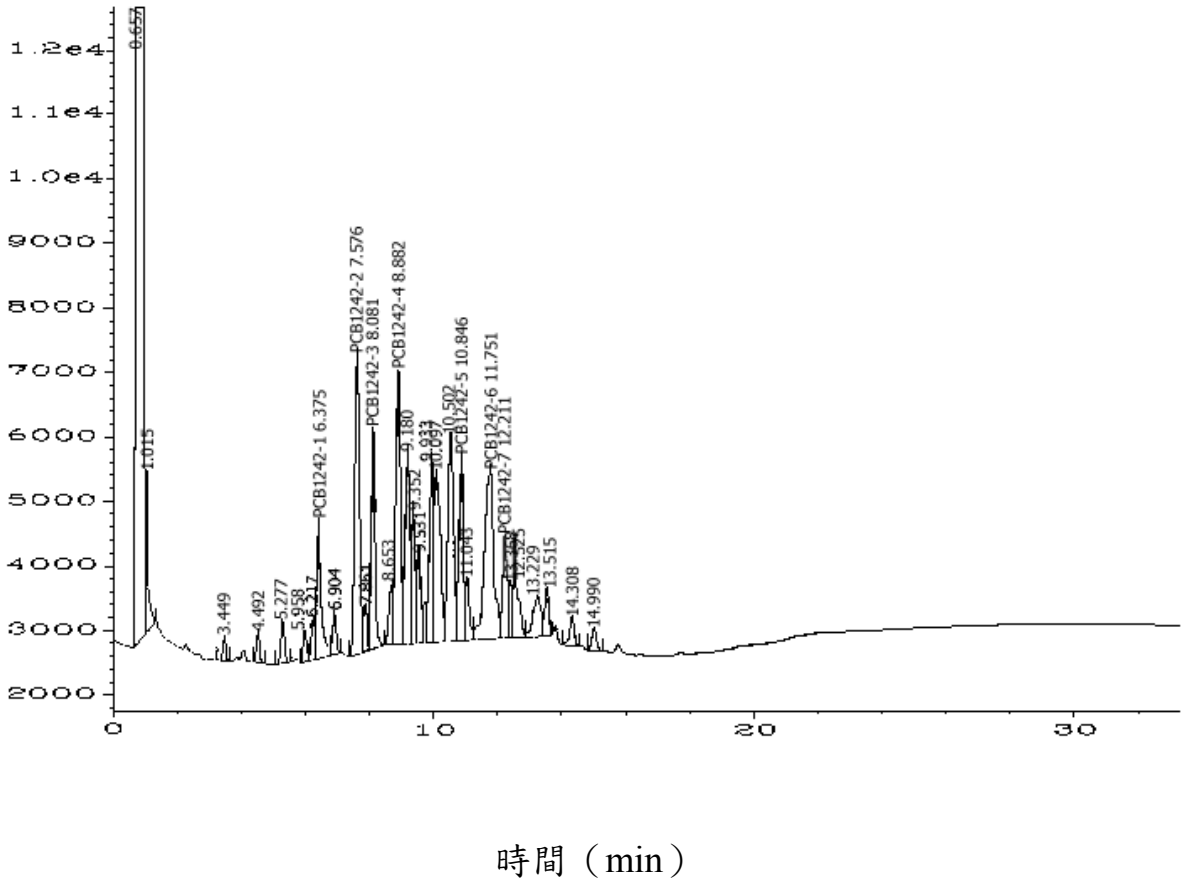
毛細玻璃管

史耐德管

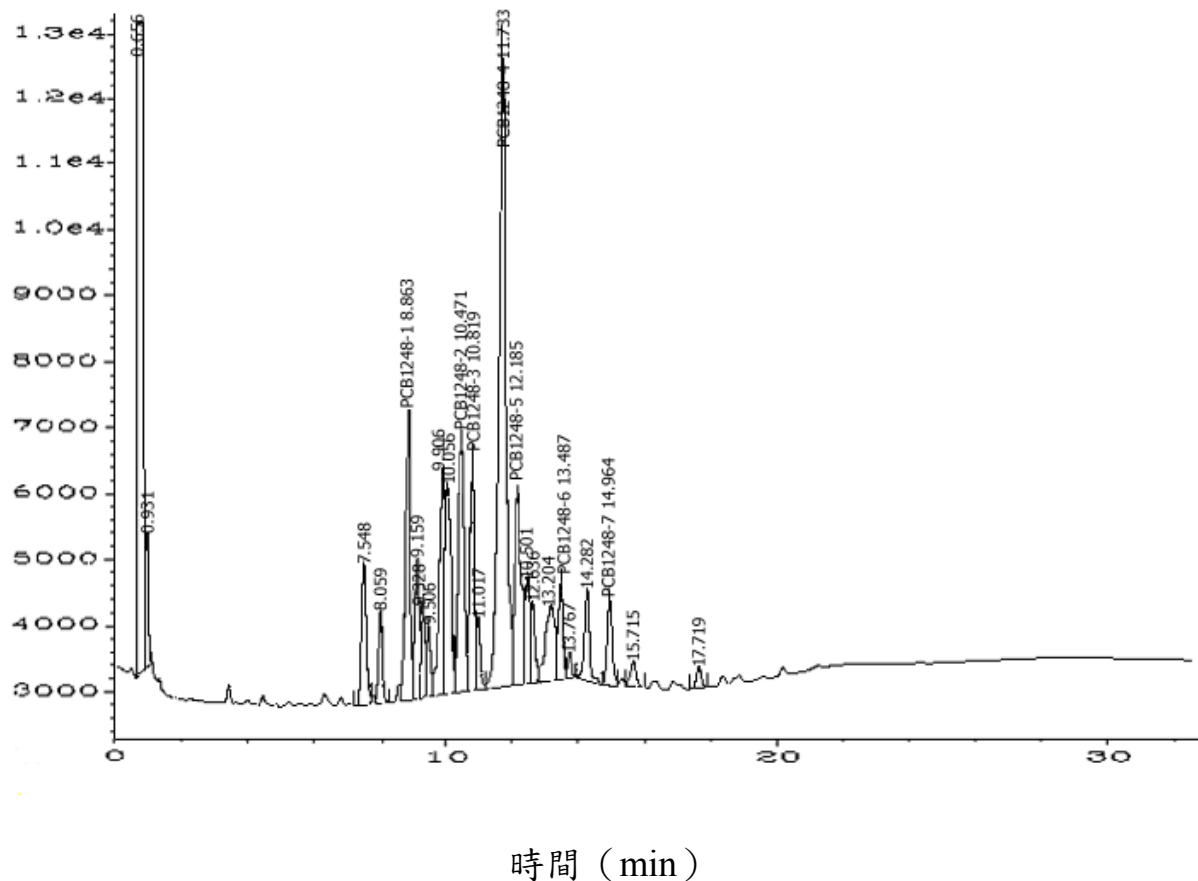
冷凝管

廢液收集瓶

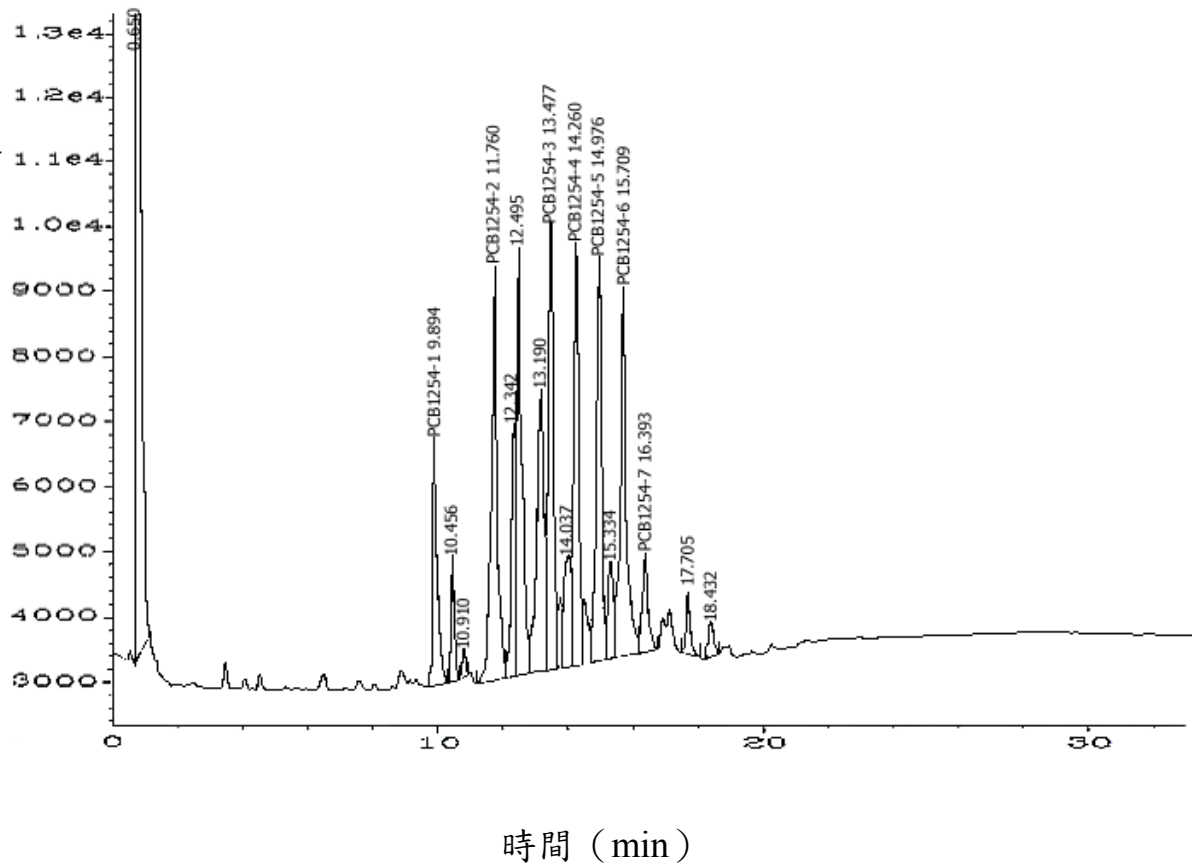
圖一 K-D 濃縮裝置圖



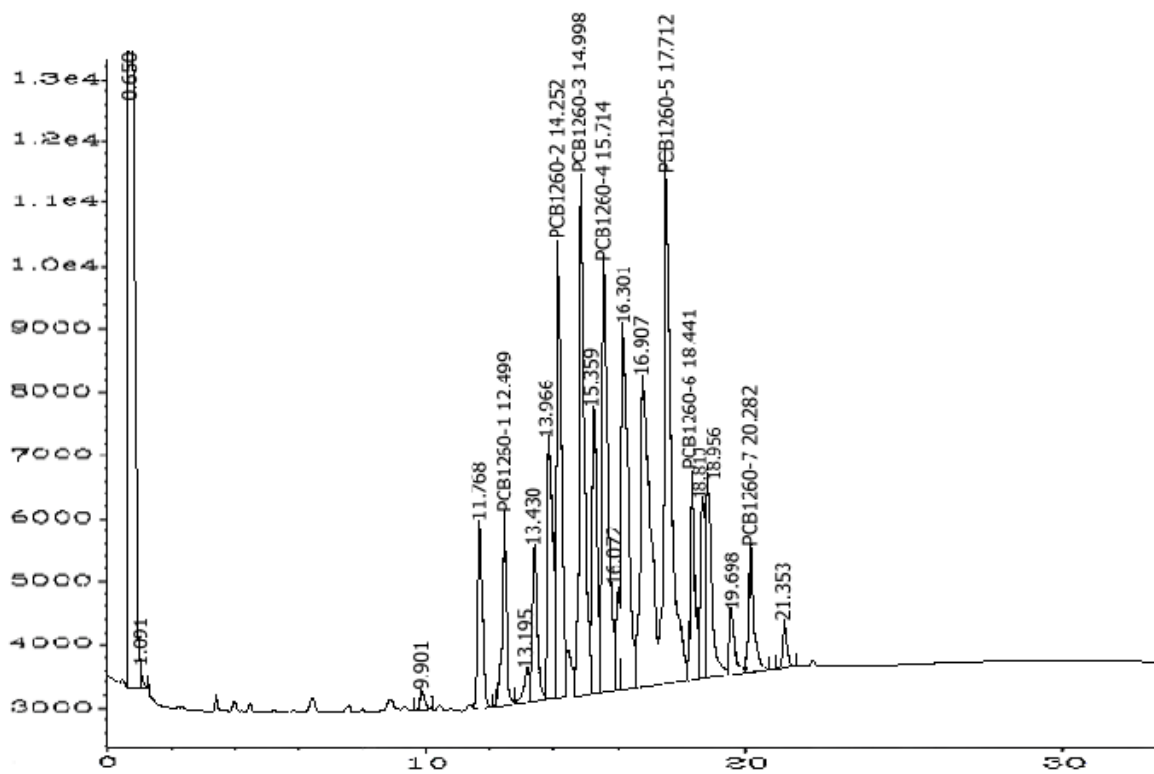
圖二 多氯聯苯標準品 (Aroclor-1242) 氣相層析圖譜 (DB-1管柱)



圖三 多氯聯苯標準品 (Aroclor-1248) 氣相層析圖譜 (DB-1管柱)

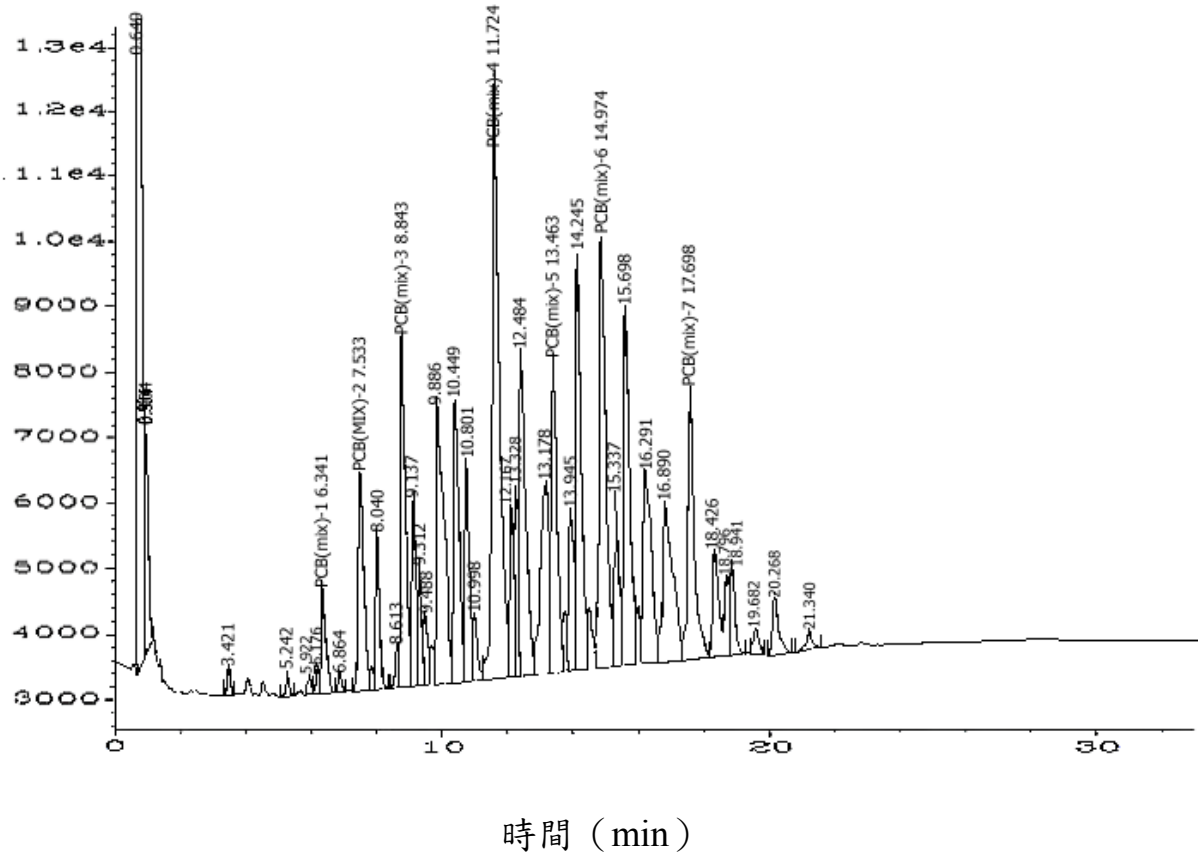


圖四 多氯聯苯標準品 (Aroclor-1254) 氣相層析圖譜 (DB-1管柱)

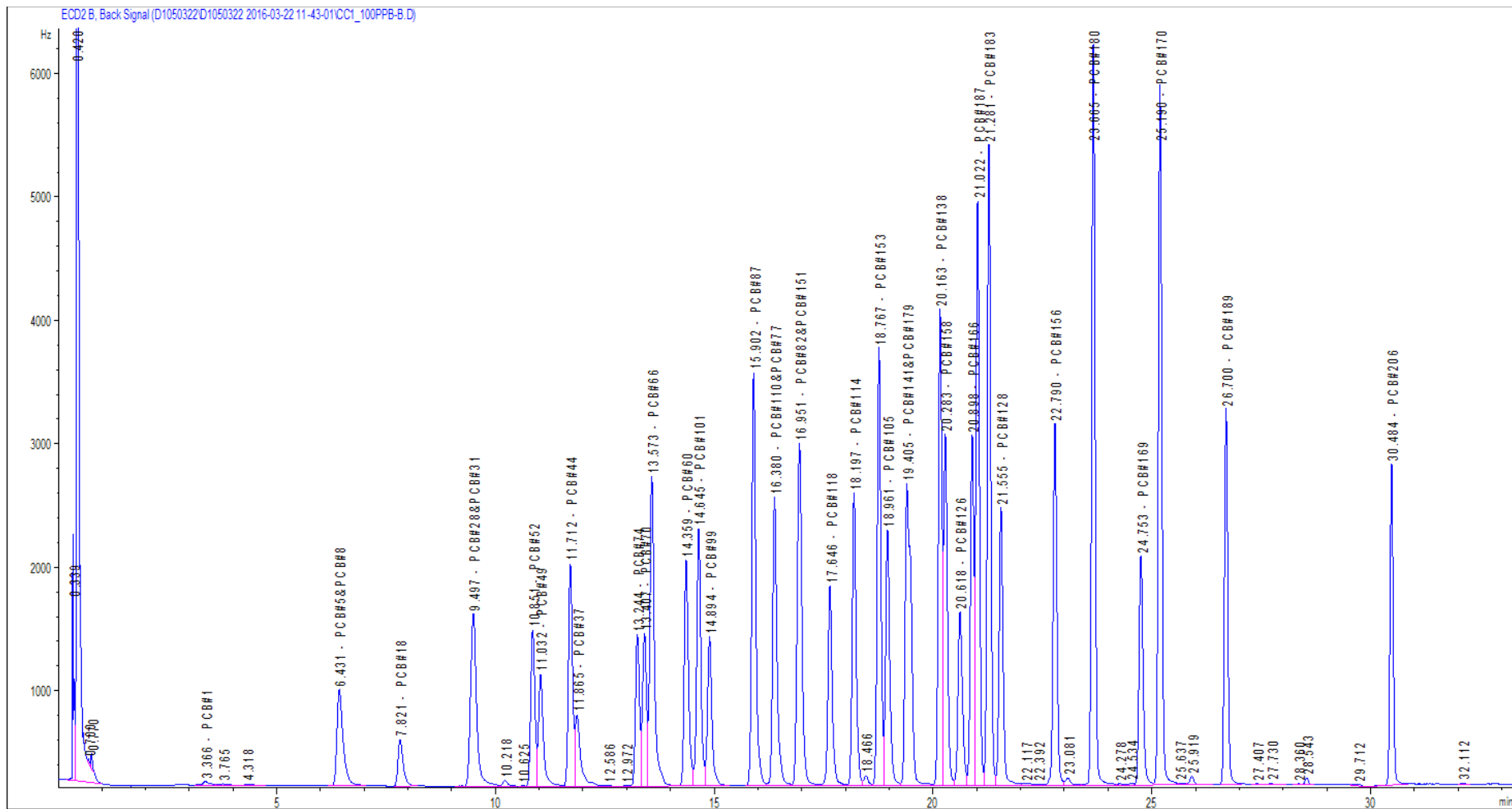


時間 (min)

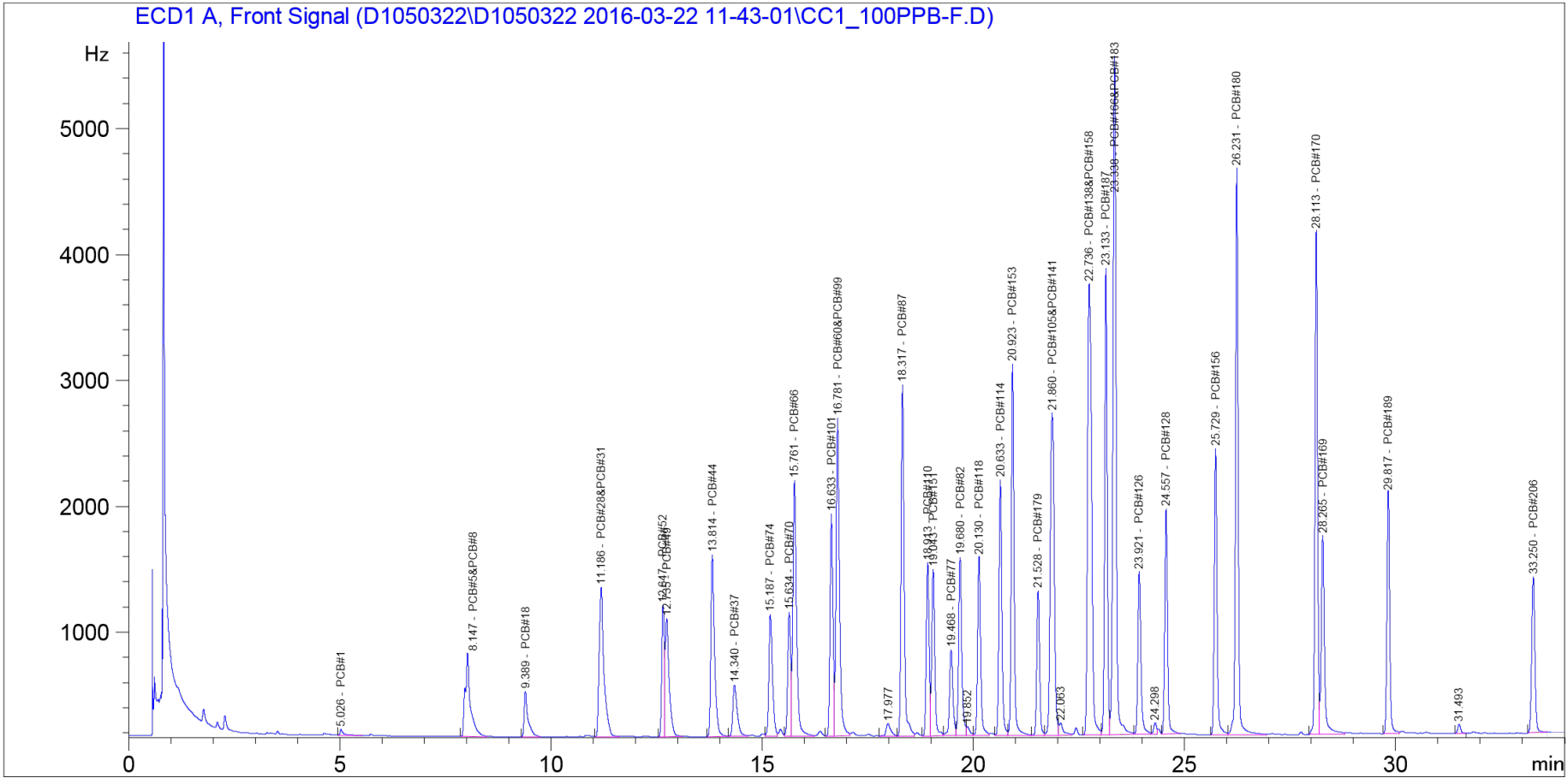
圖五 多氯聯苯標準品 (Aroclor-1260) 氣相層析圖譜 (DB-1管柱)



圖六 多氯聯苯混合標準品氣相層析圖譜 (DB-1管柱)
 (Mixture of Aroclor : 1242、1248、1254、1260/1:1:1:1)



圖七 多氯聯苯同源物混合標準品氣相層析圖譜 (HP-5 管柱)



圖八 多氯聯苯同源物混合標準品氣相層析圖譜 (DB-1701 管柱)