

# 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)

中華民國 92 年 9 月 24 日環署檢字第 0920069118 號公告  
自中華民國 92 年 12 月 24 日起實施  
NIEA M611.02C

### 一、方法概要

- (一) 本方法提供檢測土壤及事業廢棄物中特定非鹵揮發性與半揮發性有機化合物的氣相層析條件。
- (二) 視待測物的性質，樣品可採各種不同的方式導入氣相層析儀，如吹氣捕捉法、直接稀釋法、溶劑萃取後導入法及其他本署公告之檢測方法。
- (三) 分析柴油類有機物 (diesel range organics, DRO) 的樣品時，可採用適當的溶劑萃取法前處理。
- (四) 分析汽油類有機物 (gasoline range organics, GRO) 的樣品時，可採本署公告之吹氣捕捉法、自動頂空處理法或其他本署公告適當的技術導入 GC/FID 中。
- (五) 分析水溶性三乙基胺時，可將樣品直接稀釋注入，此化合物無法以吹氣捕捉法方式導入氣相層析儀分析。
- (六) 使用氣相層析儀，以適當的管柱及升溫程式分離有機物，並以火焰離子化偵測器檢測。
- (七) 樣品本方法可採用填充管柱或毛細管柱來分析並確認單一的非鹵有機待測物。方法中所列出的各種管柱及分析條件已經過證實可用來分離待測物，如果符合具有本署有關品保品管規定之數據以證明其能力與可信度時 (如層析的解析度及靈敏度等)，分析員亦可採用其他管柱或分析條件。
- (八) GRO及DRO的定量分析以二 (二) 2的定義為基準，其分析步驟則敘述於七 (七) 2。
- (九) 由於石油碳氫化合物成分複雜，必須以熔矽毛細管柱才能將其適當分離，因此建議採用本方法分析時，包括GRO及DRO在內，所有

待測物均應使用毛細管柱；此外三乙基胺亦必須以毛細管柱分析。

## 二、適用範圍

(一) 本方法係以氣相層析儀來測定土壤及事業廢棄物中各種非鹵揮發性有機物、半揮發性有機物。下表列出可採用本方法定量的化合物及其適用的前處理方式。

化合物名稱	CAS No. <sup>a</sup>	適用前處理方式			
		吹氣捕捉	直接注入	共沸蒸餾	真空蒸餾
丙酮 (Acetone)	67-64-1	pp	○	○	○
乙腈 (Acetonitrile)	75-05-8	pp	○	○	ne
丙烯醛 (Acrolein)	107-02-8	pp	○	○	○
丙烯腈 (Acrylonitrile)	107-13-1	pp	○	○	○
丙烯醇 (Allyl alcohol)	107-18-6	ht	○	○	ne
正-丁醇 (n-Butyl alcohol)	71-36-3	ht	○	○	ne
第三丁醇 (t-Butyl alcohol)	75-65-0	pp	○	○	ne
巴豆醛 (Crotonaldehyde)	123-73-9	pp	○	○	ne
乙醚 (Diethyl ether)	60-29-7	○	○	ne	ne
1,4-二氧陸園 (1,4-Dioxane)	123-91-1	pp	○	○	ne
乙醇 (Ethanol)	64-17-5	△	○	○	○
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	141-78-6	△	○	○	ne
乙二醇 (Ethylene glycol)	107-21-1	△	○	ne	ne
環氧乙烷 (Ethylene oxide)	75-21-8	△	○	○	ne

化合物名稱	CAS No. <sup>a</sup>	適用前處理方式			
		吹氣捕捉	直接注入	共沸蒸餾	真空蒸餾
異丁醇 (Isobutyl alcohol)	78-83-1	pp	○	○	ne
異丙醇 (Isopropyl alcohol)	67-63-0	pp	○	○	ne
甲醇 (Methanol)	67-56-1	△	○	○	ne
甲基乙基酮 (MEK)	78-93-3	pp	○	○	○
甲基異丁基酮 (MIBK)	108-10-1	pp	○	○	○
N-亞硝基-二正丁胺 (N-Nitroso-di-n-butylamine)	924-16-3	pp	○	○	ne
三聚乙醛 (Paraldehyde)	123-63-7	pp	○	○	ne
2-戊酮 (2-Pentanone)	107-87-9	pp	○	○	ne
2-甲基吡啶 (2-Picoline)	109-06-8	pp	○	○	ne
正-丙醇 (1-Propanol)	71-23-8	pp	○	○	ne
丙腈 (Propionitrile)	107-12-0	ht	○	○	ne
吡啶 (Pyridine)	110-86-1	△	○	○	ne
鄰-甲苯胺 (o-Toluidine)	95-53-4	△	○	○	ne

a 化學文摘社登錄號碼

b 共沸蒸餾法

d 真空蒸餾法

○ 採本方式處理可得適當感度

ht 僅適用於 80°C 吹氣

△ 本方法不適用於此待測物

ne 未評估

pp 吹氣效率不佳，導致較高之定量極限 (Quantitation Limits)

(二) 本方法亦可適用於分析其他待測物如三乙基胺及石油碳氫化合物，石油碳氫化合物包括汽油類有機物 (gasoline range organics, GRO) 及柴油類有機物 (diesel range organics, DRO)。下表列出樣品適用的前處理方式。

化合物名稱	CAS No. <sup>a</sup>	適用前處理方式		
		吹氣捕捉	直接注入	溶劑萃取
三乙基胺 (Triethylamine)	121-44-8	△	○	△
汽油類有機物 (GRO)	—	○	○	△
柴油類有機物 (DRO)	—	△	△	○

a 化學文摘社登錄號碼

○ 採本方式處理可得適當感度

△ 本方法不適用於此待測物

1. 如水溶性樣品直接注入層析儀中以分析水中的三乙基胺時，則所使用之管柱與其他待測物之管柱不同；分析三乙基胺所使用的層析管柱升溫程式及方法績效數據均附在本方法中（參見四（二），七（一）2（2）及表八）
  2. GRO相當於烷類從C<sub>6</sub>到C<sub>10</sub>的範圍，涵蓋的化合物其沸點，約在60°C到170°C間（參考資料（七））；DRO相當於烷類從C<sub>10</sub>到C<sub>28</sub>的範圍，其涵蓋的化合物沸點，約在170°C到430°C間（參考資料（七））；此等燃料類型的定量分析步驟可依七（七）2所述進行。燃料經過自然界的風化，如蒸發、生物分解等或是當兩種以上類型的燃料共存時，均可能使鑑別其類型的工作更形複雜。
  - 3.除了上述的待測物以外，本方法亦可適用於其他化合物、燃料及石油碳氫化合物的分析，但在使用前分析員必須有驗證所採用的層析條件、層析管柱適用於該待測物，同時分析員也必須依本署公告之「層析檢測方法總則」第九節中所述，以分析所得的數據，證明其具有執行本方法的能力。擴充本方法至其他燃料或石油碳氫化合物時，必須將該類物質的沸點或碳數範圍仔細訂定，同時修正定量方式以符合所訂定的範圍；建議分析員諮詢其他相關機構，取得各種燃料及石油成份的適當定義。
- （三）本方法亦能作為分析揮發性與半揮發性有機物的初步篩選工具，以得到半定量數據，如此可避免進行定量分析時，因樣品濃度過高而超出氣相層析質譜儀（GC/MS）系統的負荷。為達到篩選的目的，可採用的方式有吹氣捕捉法、自動頂空處理法、水樣直接注入法或注入經溶劑萃取法處理之樣品萃液；在此種情況下，單點校正可被接受；本方法不提供篩選分析的績效數據。
- （四）建議分析員在使用本方法前，應參考整個分析過程所有可能採用的方法，包括前處理及分析方法，以取得更多的資料如品質管制流程、可接受品管規範的建立、計算方式及常用的指引等。
- （五）本方法僅限於具 GC 操作經驗與判別氣相層析圖譜能力之分析員才可採用；若本方法使用於石油系碳氫化合物之分析時，則分析員

所具之經驗係指對碳氫化合物數據之解讀而言。各分析員必須證明具有使用本方法且能產生可接受結果之能力。

### 三、干擾

- (一) 分析揮發性有機物時，樣品在運送與貯存過程中可能因揮發性有機物（尤其是氟氯碳化物和二氯甲烷）之擴散，穿透樣品容器墊片而受污染。以不含有機物之試劑水製備一旅運空白，伴隨樣品採樣、貯存及處理等過程以查驗污染的狀況。
- (二) 分析高濃度樣品後，接著分析低濃度樣品，會產生交互污染的現象。為避免交互污染，樣品注射針或吹氣裝置在分析各樣品之間，必須以適當的溶劑淋洗。當分析到不尋常的高濃度樣品時，於淋洗後應隨之注入溶劑空白以查核交互污染的情形。
  - 1、吹氣容器以清潔劑清洗後，應以蒸餾水淋洗，再置於烘箱以 105°C 烘乾。清潔注射針或自動注射器時，所有會接觸到樣品的表面部份，應以適當的溶劑沖洗。
  - 2、所有玻璃器皿必須清洗得非常乾淨。玻璃器皿使用後儘速地以最後使用過的溶劑潤洗，然後以含清潔劑的熱水清洗，再用自來水與不含有機物的試劑水淋洗，最後將玻璃器皿置於 130°C 的烘箱乾燥數小時，或以甲醇淋洗並乾燥。乾燥後的玻璃器皿應貯存於清潔的環境中。
- (三) 火焰離子化偵測器為非選擇性偵測器，許多樣品中所含的非目標待測物均可能造成分析的干擾。

### 四、設備及材料

- (一) 氣相層析儀：完整的氣相層析儀分析系統，須具備溶劑注入、水溶液直接注入、真空蒸餾樣品或吹氣捕捉之樣品導入、以及所有需要之配件，包括偵測器、分離管柱、記錄器、氣體以及注射針。建議使用可量測波峰高度或波峰面積的數據處理系統。
- (二) 建議之氣相層析管柱

氣相層析管柱的選擇取決於待測物的種類及其預期濃度和分析結果的應用；下列中的填充管柱通常只用於篩選分析；石油碳氫化合物及三乙基胺的分析均需使用毛細管柱，因此建議所有其他化合物的分析均採用毛細管柱；在實際應用上，分析員如能證實方法績效可被接受時，亦可採用其他類型或不同口徑的管柱。

- 1、管柱1：8 呎 × 0.1 吋內徑之不鏽鋼或玻璃管柱，充填 1 % SP-1000 on Carbo-pack-B (60-80 mesh) 或同級品。
- 2、管柱2：6 呎 × 0.1 吋內徑之不鏽鋼或玻璃管柱，充填正辛烷 on Porasil-C 100/120 mesh (Durapak) 或同級品。
- 3、管柱3：30 m × 0.53 mm 內徑，內覆 DB-Wax (或同級品) 鍵結之熔矽毛細管柱，膜厚1 μm。
- 4、管柱4：30 m × 0.53 mm 內徑，內覆 5 % 甲基矽酯 (DB-5, SPB-5, Rtx-5 或同級品) 化學鍵結之熔矽毛細管柱，膜厚1.5 μm。
- 5、管柱5：30 m × 0.53 mm 內徑，內覆 HP Basic Wax (或同級品) 鍵結之熔矽毛細管柱，膜厚1.5 μm，此管柱用以分析三乙基胺。
- 6、寬口毛細管柱，需裝置於 1/4 吋的注射埠，並具去活化的裡襯設計。

(三) 偵測器：火焰離子化偵測器。

(四) 樣品的導入與製備裝置：

- 1、參考各樣品製備方法如本署公告之吹氣捕捉法的設備。
- 2、注入樣品溶劑萃取液或直接稀釋注入樣品亦為將樣品導入氣相層析儀的方式之一。

(五) 注射針

- 1、5 mL 氣密式 (Luer-Lok) 之注射針，分析揮發性待測物時，則採 5 mL 氣密式並具有開關閥門之注射針。
- 2、微量注射針：10 μL、25 μL及100 μL，具 0.006 吋內徑針頭 (Hamilton 702N 或同級品)。

(六) 量瓶：A 級，適當大小並具磨砂口瓶塞。

(七) 分析天平：0 至 160 g，可精秤至 0.0001 g。

## 五、試劑

(一) 所有測試分析均需使用試藥級化學藥品。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，不致降低檢測結果的準確度。

(二) 不含有機物試劑水：本方法中所使用之不含有機物試劑水係指試劑水中干擾物之濃度低於方法中待測物之偵測極限。其備製方法請詳見本署公告之「事業廢棄物檢測方法總則」第五(二)節。

(三) 甲醇 (CH<sub>3</sub>OH)：殘量級或同級品，貯存時應與其他溶劑隔離。

(四) 燃料：例如汽油、柴油 - 可購自市售來源。燃料中低沸點成份容易揮發，若有可能，應從現址的洩漏槽中取得燃料樣品。(註1)

(五) 烷類標準品：標準品係包含同一系列的正烷類，用以建立各化合物的滯留時間(例如柴油為C<sub>10</sub>至C<sub>28</sub>)。

(六) 儲備標準溶液：儲備標準溶液可由高純度標準品配製或購買經確認的標準溶液。當甲醇為標的待測物或使用於共沸蒸餾樣品製備時，則不應以甲醇為溶劑配製標準溶液。標準溶液必需每六個月更換，如與查核標準品比較顯示有問題時，則應提早更換。

(七) 二級標準溶液 (Secondary dilution standard)：使用貯備標準溶液來配製中間標準溶液，依需要配製單項或混合液均可。中間標準溶液濃度的配製須對應五(八)中的檢量線標準溶液所欲分析之工作範圍。揮發性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裂解或揮發的徵兆，尤其是在用來配製檢量線標準溶液之前。

(八) 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水溶液(吹氣捕捉、直接注入、共沸蒸餾或真空蒸餾法)或二氯甲烷溶液(溶劑注入法)，其中之一應接近或低於定量下限，其餘的濃度須涵蓋實際樣品的預期濃度或 GC 的工作範圍。各標準溶液

須含欲使用本方法檢測之各種待測物（例如包含部份或所有在二（一）中所列的化合物）。揮發性有機物標準溶液須配製於不含有機物之試劑水中。為配製準確之標準溶液，應注意下列事項：

- 1、不可注入超過 20  $\mu\text{L}$  甲醇標準溶液到 100 mL 的水中。
- 2、使用 25  $\mu\text{L}$  Hamilton 702N 型微量注射針或同級品（針頭的幾何形狀不同，將嚴重影響甲醇標準溶液注入水中體積的再現性）。
- 3、快速地將原級標準溶液（Primary standard）注入已盛裝水之量瓶，並在注入後將針頭儘速移開。
- 4、混合稀釋標準溶液時，只能將量瓶倒轉三次，。
- 5、以注射針從量瓶的中寬區域吸入標準溶液（切勿使用瓶頸的溶液）。
- 6、稀釋揮發性有機標準溶液時，不可使用移液管來稀釋或移轉樣品及水性標準溶液。
- 7、使用於吹氣捕捉法的水性標準溶液不穩定，除非經適當的密封與貯存，否則 1 小時後即應丟棄。若保存於零端空間的封閉小瓶則可貯存 24 小時。使用於共沸蒸餾法的水性標準溶液，如存放在以 PTFE 密封的螺旋蓋瓶內，避免光線照射，儘量降低其瓶端空間時，在 4°C 下可保存 1 個月。
- 8、水溶液直接注入分析法所使用的三乙基胺標準溶液的配製，可由秤取適當高純度的三乙基胺，溶解在不含有機物的試劑水中，以容量瓶稀釋至適當體積製備而成。

（九）內標準品（使用內標準品校正時）：若採用此方式，分析員必須選擇一個或數個分析特性和待測化合物相似的內標準物，並須進一步證明這些內標準物不受本方法影響或受基質干擾。基於上述的限制，沒有任一內標準物能適用於所有的樣品。當以共沸蒸餾法製備樣品時，建議使用下列內標準品：2-氯丙烯腈，六氟-2-丙醇和六氟-2-甲基-2-丙醇。

（十）擬似標準品：在可能的情況下，分析員應以一或二個不受方法干擾影響之擬似標準品，添加入各樣品、標準品及空白樣品基質中，以追蹤分析系統績效與方法在不同樣品基質中的效果。



## 六、採樣與保存

### (一) 半揮發性樣品採樣

- 1、附有鐵氟龍塗敷之矽膠襯墊之螺旋蓋的玻璃瓶或鐵氟龍瓶，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。當沒有鐵氟龍墊片可使用時，可改用有機溶劑清洗過的鋁箔紙做為墊片，但須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。不可以用塑膠容器來儲存樣品，以免有鄰苯二甲酸酯類或其他碳氫化合物之污染。
- 2、裝填樣品於採樣瓶時，須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，直到進行分析前再打開，以保持樣品的完整性。每一採樣點須採集兩個樣品，立即密封且標示清楚。不要在運轉中的馬達或任何排氣系統附近裝填或儲存樣品，以避免污染。應將兩個已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碳，以避免交互污染）。
- 3、採樣後之樣品需於 4°C 下冷藏。採樣後水溶液樣品需 7 天內完成萃取，固體樣品及高濃度樣品需 14 天內完成萃取；萃取後 40 天內完成分析。

### (二) 揮發性樣品採樣（註四）

- 1、如為揮發性固體樣品應以非擾動性方式為採樣原則，採樣容器為以不銹鋼之管狀採樣容器為優先或其同等品，樣品容器直接以貫入式方式取得，盡量充滿於容器內，樣品取得後將容器兩端有效密封，防止揮發性有機物逸散。容器需先以清潔劑及水清洗，再去離子水沖洗後，再放入 100°C 的烘箱內烘乾 1 小時。
- 2、採集液體樣品時，需以輕緩的動作將樣品導入採樣瓶內，避免震動而將樣品內之揮發性物質驅趕而逸失。液體樣品倒入瓶內時，不得有氣泡，否則應重新採樣；採樣品時需將瓶內充滿樣品，於蓋緊並密封附襯墊的瓶蓋後，樣品瓶倒置，亦不應有空隙存在。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。

每一採樣點附近需同時採集兩個樣品，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碳，以避免交互污染）。（註3）

- 3、於樣品運送及儲存期間，其他的揮發性有機物可能會經擴散透過瓶蓋的墊片導致污染樣品。為檢查此等可能的污染，使用不含有機物的試劑水，製備運送空白樣品，與樣品同步經過採樣，保存及運送的過程。
- 4、採樣後之樣品需於 4°C 之下冷藏，並立即送回實驗室於十四天內完成分析。

## 七、步驟

- (一) 導入/製備方法：樣品之導入有幾種方法可供選用。在將樣品導入 GC/FID 系統之前，所有的內標準品，擬似標準品及基質添加標準品（當使用時）必須先加入樣品中。參見各導入方法中添加各種標準品的適當時機。

其他的樣品導入方法也許適用於特定的應用，而此間所述的導入方法也許亦能適用於其他的基質或待測物；然而不論使用何種方法，包括下述方法在內，分析員都必須證實待測物的方法績效，此一證明至少必須以一潔淨基質測試，且符合八、（三）節所述起始方法績效測試的要求。依本署公告之「層析檢測方法總則」中所述之步驟，可用以建立方法績效，同時也適用於基質添加和實驗室查核樣品分析。

- 1、樣品直接注入法：以注射針直接抽取樣品，並將樣品注入 GC 的注射埠。本注入法適用於方法中下列兩類的待測物

- (1) 揮發性有機物（包括汽油類有機物）

可能涉及注入非常高濃度待測物的水溶液。直接注入水溶液（非濃縮物）之應用，只限用於測定揮發性物質之毒性特性是否超過法規管制標準或當其濃度超過 10,000 µg/L 時，此方法亦可與水溶液樣品可燃性的測試並行，用以測定醇類濃度是否大於 24 %。

## (2) 水溶性樣品中之三乙基胺

樣品中之三乙基胺可採將水溶性樣品直接注入GC注射埠的方式測定，此注入法已被證實可以適當分析樣品中三乙基胺濃度低至 $\mu\text{g/L}$  (ppb)。

### 2、揮發性有機物之吹氣捕捉法 (包括汽油類有機物)

包括本署公告吹氣捕捉法和固態樣品之吹氣捕捉法。後者亦提供以甲醇 (及其他可與水混合的溶劑) 萃取固體與油狀廢棄物樣品後，再以吹氣捕捉法從水樣基質進行吹氣捕捉。一般而言，水溶液的吹氣捕捉係在室溫下進行；而土壤 / 固體樣品則在  $40^{\circ}\text{C}$  進行之以增加其萃取效率；偶而，水溶液需執行加熱吹氣以降低偵測極限。在大部份的情況下，25 mL的樣品應可提供足夠的靈敏度。

### 3、共沸蒸餾法 (註5)

本方法係利用部份水溶性有機物在蒸餾時與水生成兩相共沸物的特性，如方法所述，有機物被濃縮在蒸出液中與水相分離，取出部份蒸出液，注入於GC/FID分析。

### 4、揮發性有機物之真空蒸餾法 (註5)

本方法利用真空裝置將水溶液、土壤或生物組織樣品中的揮發性有機物導入 GC/FID 系統。

### 5、自動靜態頂空處理法

本方法係在將固體樣品放置在密閉之樣品瓶內，收集樣品頂部空間之揮發性有機物，再導入 GC/FID 系統。本方法對某些待測物適用，唯尚未以 GC/FID 對其加以驗證。

### 6、溶劑注入法

本方法係以注射針注入以本署公告之分液漏斗液相-液相萃取法、連續式液相-液相萃取法、固相-液相萃取法、索氏萃取法、超音波萃取法、或其他本署公告適當方法所得之固態之樣品萃取液；方法並適用於包括柴油類有機物在內的許多半揮發性有機物。

注意：超音波萃取法的萃取效率不及其他土壤/固態樣品萃取法；

這表示以超音波法萃取之結果必須與索氏法萃取之結果比較，確認兩者相近後，才能認為超音波萃取法的數據可信。

## (二) 建議氣相層析條件

依照擬分析的待測物選定層析管柱，並設定適當的氣相層析儀操作條件將儀器的條件最適化，使能得到待測物最佳的解析度及靈敏度。第四、(二)節所建議層析管柱的操作條件如下，文中所列之管柱係在建立方法績效數據時所採用，並非代表排除使用其他管柱的可行性；符合具有本署有關品保品管規定之數據以證明其能力與可信度時（如層析的解析度及靈敏度等）…，實驗室亦可使用別種毛細管柱。

### 1、管柱 1.

載流氣體 (He) 流速：40 mL/分

升溫設定：

起始溫度：45°C，持續 3 分鐘

升溫速度：45°C 以每分鐘 8°C 升溫至 220°C

最終溫度：220°C，持續 15 分鐘

### 2、管柱 2.

載流氣體 (He) 流速：40 mL/分

升溫設定：

起始溫度：50°C，持續 3 分鐘

升溫速度：50°C 以每分鐘 6°C 升溫至 170°C

最終溫度：170°C，持續 4 分鐘

### 3、管柱 3.

載流氣體 (He) 流速：15 mL/分

升溫設定：

起始溫度：45°C，持續 4 分鐘

升溫速度：45°C 以每分鐘 12°C 升溫至 220°C

最終溫度：220°C，持續 3 分鐘

#### 4、管柱 4 (柴油類有機物，DRO)

載流氣體 (He) 流速：5 至 7 mL/分

補充氣體 (He) 流速：30 mL/分

注射埠溫度：200°C

偵測器溫度：340°C

升溫設定：

起始溫度：45°C，持續 3 分鐘

升溫速度：45°C 以每分鐘 12°C 升溫至 275°C

最終溫度：275°C，持續 12 分鐘

#### 5、管柱 4 (汽油類有機物，GRO)

載流氣體 (He) 流速：5 至 7 mL/分

補充氣體 (He) 流速：30 mL/分

注射埠溫度：200°C

偵測器溫度：340°C

升溫設定：

起始溫度：45°C，持續 1 分鐘

升溫速度：45°C 以每分鐘 5°C 升溫至 100°C

最終溫度：100°C 以每分鐘 8°C 升溫至 275°C

最終溫度持續時間：275°C，持續 5 分鐘

## 6、管柱 5（限用於三乙基胺）

載流氣體（He）流速：5 mL/分

補充氣體（He）流速：30 mL/分

注射埠溫度：200°C

偵測器溫度：250°C

升溫設定：

起始溫度：110°C

升溫速度：110°C 以每分鐘 10°C 升溫至 170°C

最終溫度持續時間：170°C，持續 3 分鐘

### （三）建立起始檢量線

1、依七（一）所述，選定方法，以建立樣品之導入系統。基於不同條件和設備，各樣品導入模式須建立不同的檢量線；設定氣相層析操作參數，使其在實際應用時，可提供適當的儀器績效。依五（八）之步驟製備檢量線標準溶液。外標準品法敘述於七（三）2 中。分析員若希望使用內標準品法，則應參考五（九）及本署公告之層析檢測方法總則。

#### 2、單一待測物之外標準品校正步驟

（1）將各待測物與擬似標準品，配製至少五種濃度之檢量線標準液。其中之一外標準溶液濃度須相當於或低於定量極限（以備製方法中之最後特定體積不稀釋為基準）。其餘的濃度須涵蓋實際樣品的預期濃度或在偵測器之工作範圍內。

（2）採用與導入真實樣品之相同方式，將各待測物檢量線標準溶液導入氣相層析儀中，並依注射劑量對尖峰高度或面積製成數據表。依層析檢測方法總則所述，計算每一單一成份待測物之校正因子（CF）。

#### 3、DRO及GRO之外標準品校正步驟

DRO及GRO之校正與單一待測物有顯著的不同，最特別的是在特定的燃料類型中（DRO或GRO），滯留時窗範圍內的整體圖譜面積，包括在各個單一波峰下無法解析的混合物，均應視為校正的感應；參見第七（七）2節，有關面積計算的資料。

- (1) 對每一類型的燃料，配製至少五種濃度之檢量線標準液。其中之一外標準溶液濃度須相當於或低於計畫所擬定之定量極限（以備製方法中之最後特定體積不稀釋為基準）。其餘的濃度須涵蓋實際樣品的預期濃度或在偵測器之工作範圍內。（註 1）
- (2) 採用與導入真實樣品之相同方式，將各待測物檢量線標準溶液導入氣相層析儀中，依第七（七）2節所述，量取其面積，以下列所示計算每一種燃料類型的校正因子：

$$\text{校正因子(CF)} = \frac{\text{尖峰面積或高度總和}}{\text{所注入之重量(ng)}}$$

#### 4、檢量線的線性

不論是以單一待測物或燃料類型所建立的檢量線，均必須評估其線性。

- (1) 若校正因子在工作範圍內之相對標準偏差（RSD）小於 20 %，則可假設檢量線為通過原點之直線，而以平均校正因子代替檢量線作定量分析。
- (2) 若校正因子在工作範圍內之相對標準偏差（RSD）大於 20 %，則不能假設檢量線通過原點。參見層析檢測方法總則中其他可選用的校正方式，如：總平均RSD方式、不通過原點的線性校正或非線性校正（如多項式方程式）等。

#### （四）滯留時窗

單一成分待測物係以其滯留時間為鑑定之基準，GRO及DRO則以各燃料類型在其滯留時窗範圍內的特性成分來區別。

- 1、在建立滯留時窗之前，應先確定氣相層析系統之功能可靠且對在

樣品基質中之目標待測物和擬似標準品之操作參數也已最適化。參見本署公告之「層析檢測方法總則」七（六）之步驟建立單一成分待測物之滯留時窗。

- 2、GRO的滯留時間範圍可在建立初始檢量線時予以界定，以汽油中兩個特定的成分2-甲基戊烷（2-methylpentane）及1,2,4-三甲基苯（1,2,4-trimethylbenzene）來訂定其範圍。依層析檢測方法總則第七、節所述，建立此二化合物的滯留時窗，則滯留時間範圍可依下述基準來計算，自第一個析出成份滯留時間的下限直至最後一個析出成份滯留時間的上限為止。
- 3、DRO的滯留時間範圍可在建立初始檢量線時予以界定，其範圍係以C<sub>10</sub>及C<sub>28</sub>兩者的滯留時間來界定。依層析檢測方法總則第七、節所述，建立此二化合物的滯留時窗，滯留時間範圍可依下述基準來計算，自第一個析出成份滯留時間的下限直至最後一個析出成份滯留時間的上限為止。
- 4、如以本方法擴充至分析其他燃料類型或石油成分時，分析員必須以沸點範圍或碳數範圍對各種其他燃料類型或石油成分建立適當的滯留時間範圍，建立滯留時間的步驟，可參考層析檢測方法總則第七、節所述。

#### （五）檢量線確認

- 1、檢量線與滯留時間至少必須每 12 小時確認一次。當分析單一成份目標待測物時，可量測一個或數個包括所有目標待測物和擬似標準品之校正標準品（一般為中間濃度）來達成確認工作。當分析石油系碳氫化合物時，則以量測燃料標準品和碳氫化合物標準品的滯留時間來確認。強烈建議在 12 小時內進行額外之確認分析，尤其當樣品中明顯含有油狀物質時。參見層析檢測方法總則第七、節有關檢量線確認。
- 2、依本署公告之「層析檢測方法總則」七（七）1計算偏差，若任何待測物感應（或計算濃度）之偏差在起始檢量線 ±15% 以內，則可視起始檢量線仍為有效，可使用起始檢量線的平均 CF 或 RF 值來定量樣品；如以共沸蒸餾法導入樣品時，則其偏差百分比可容許到 ±20% 以內；若有任一待測物感應之偏差大於 ±15% 時



(共沸蒸餾法為± 20 %)，則必須採取修正措施復原系統或重新製作該化合物之檢量線。

- 3、所有在檢量線確認分析中之目標待測物、擬似標準品或正烷類均必須落在先前已建立之滯留時窗內，若有任一待測物滯留時間不在所建立的時窗內，則必須採取修正措施復原系統或重新製作該化合物之檢量線。
- 4、溶劑空白和任何方法空白應與檢量線確認分析同時進行，以確定不致因實驗室之污染而造成偽陽性之結果。

#### (六) 氣相層析分析

- 1、樣品係分批次以特定之分析序列進行。每分析批次開始前，應先進行檢量線確認，繼而分析樣品萃液。當樣品中明顯含有油狀物質時，本方法強烈建議在 12 小時內進行額外之檢量線確認工作。每批次分析結束時，也必須再確認檢量線（除非是以內標準品校正方式分析）；每批次樣品分析之後或當滯留時間及/或檢量線偏差超出品質管制要求時，分析序列即告結束或中止。

當超出品質管制規範時，應在重新校正和進行樣品分析前，檢視氣相層析系統，以了解其原因並決定所需要進行的維護工作。採用外標準品校正法分析的所有樣品，其分析序列前後均必須有檢量線確認，且其數據均須符合品管要求（例如校正和滯留時窗之規範準則）；因此，任何樣品分析落在檢量線確認超出品管規範之後，即使最終檢量線確認符合品管要求，其間所分析之樣品均必須重新分析。採用內標準品校正法分析的樣品，則不須在其分析序列前後均有檢量線確認（參見層析檢測方法總則）。

- 2、樣品分析時的儀器設定應和進行校正時相同。如以吹氣捕捉法導入樣品時，分析員應瞭解打開樣品瓶或從密封樣品瓶中吸取樣品（會產生瓶端空間）可能會影響分析揮發性物質樣品的數據。建議分析員應準備二個樣品，如第一個樣品分析失敗或超出儀器之工作範圍時，仍有另一個完整的樣品（可貯存 24 小時）可供分析或稀釋。分析共沸蒸餾法的蒸餾液前，可將其分成兩部份，並貯存在 4°C 下。建議在蒸餾後 24 小時內分析，蒸餾液至少必須在蒸餾後 7 天內完成分析。
- 3、樣品的濃度可用其感應值和起始檢量線所得的感應值（見第七

(三) 節) 比較來計算，其值若超過起始檢量線範圍，則樣品或樣品萃取液應予稀釋。分析揮發性有機化合物的水樣時，應以另一個在使用前已適當密封和貯存的樣品來作稀釋及分析。稀釋樣品萃取液時，應使所有波峰均在儀器使用範圍內，因為當超出儀器範圍時，不易觀察到波峰的重疊現象；只要不超出檢量線範圍，經電腦處理，重新繪製的層析圖譜，以100倍為限，如所有波峰均在範圍內時，則亦可接受。若因波峰重疊而造成面積積分不正確時，建議量測波峰之高度。

- 4、當樣品中的波峰落於日常之滯留時窗內時，可暫時判定此單一成份待測物存在，一般須以第二管柱或 GC/MS 再加以確認。因火焰離子化偵測器為非選擇性偵測器，除非已有歷史數據可作為鑑定佐證，否則建議使用GC/MS進行單一成份待測物之再確認。參見層析檢測方法總則中有關再確認的詳細資料。
- 5、石油系碳氫化合物的分析，通常不須使用第二管柱再確認，但當分析有干擾時，則可能有使用第二管柱的必要；而且分析員必須確定碳氫化合物樣品之滯留時間落於起始檢量線所建立的範圍內（註 2）。
- 6、整體分析系統的績效應每 12 小時以空白、標準品和樣品分析所收集的數據作為查核。顯著的尖峰拖尾現象應予修正。拖尾現象一般可歸因於管柱中的活性物質、GC中的過冷區、偵測器操作或系統逸漏等問題。參見第七（九）節GC/FID系統之維修，並依製造商維護手冊執行維修。

#### (七) 計算

- 1、樣品中各待測物濃度，可用標準品之吹氣或注入量的波峰感應，並依據起始檢量線的平均 CF 或 RF 值計算而得，或使用其他校正的模式。（參見本署公告之「層析檢測方法總則」）。
- 2、雖然柴油及汽油在GC/FID層析圖譜中含有許多可以完全解析的波峰，但兩者同時亦含有許多無法以層析法解析的成份；這些複雜無法解析的混合物在圖譜中形成一“山丘”，同時也是這些燃料的特徵。此外，雖然解析完全的波峰對燃料類型的鑑定甚為重要，但複雜、未解析的混合物在總感應值的面積中則佔相當大的比率。

(1) 分析柴油類有機物時(DRO)，應將C<sub>10</sub>到C<sub>28</sub>範圍內析出所有

的波峰面積加總；這項面積可採在C<sub>10</sub>及C<sub>28</sub>的滯留時間之間畫一水平的基線積分而得。

(2) 柴油類有機物(DRO)的層析條件會使管柱中物質相當程度的滲出，造成層析圖中的基線上昇，所以分析DRO時，在其圖譜中扣除因管柱滲出所造成的面積是適當的措施；執行此項背景扣除時，可在分析DRO樣品的每12小時內分析一二氯甲烷的空白，此一空白圖譜的面積可用(1)中所述樣品圖譜相同的積分方式而得，依層析檢測方法總則中的方程式，將樣品面積扣除此空白面積後所得的面積差來計算DRO的濃度。

(3) 分析汽油類有機物時(GRO)，將二甲基戊烷到1, 2, 4-三甲基苯範圍內析出所有的波峰面積加總；依層析檢測方法總則中的方程式，以此面積來計算GRO的濃度。分析GRO時，通常並不在其圖譜中扣除因管柱滲出所造成的面積。

3、參考本署公告之「層析檢測方法總則」七之計算公式。公式中包含外標準品與內標準品校正、液體樣品與非液體樣品及線性及非線性的校正方式。

#### (八) 篩選

1、以 GC/MS 分析樣品前（如：揮發性及半揮發性有機物之分析），可使用本方法以單點校正方式來篩選樣品；如此可在分析高度污染的樣品時，減少儀器的故障頻率。

2、使用本方法篩選樣品時，建議使用與GC/MS相同的樣品導入裝置，如此可增加兩者的相關性，使篩選的結果可避免使GC/MS系統超過負荷（註3）。不過，亦可使用其他的樣品導入裝置。

3、確認系統的感應與層析的滯留時間均穩定，分析 GC/MS檢量線最高點濃度的標準溶液。

4、分析樣品或樣品萃液，比較樣品和高濃度標準品層析圖，確認在目標待測物相同滯留時間並無化合物波峰高度超過GC/MS的檢量線範圍。（註 3）

5、以本方法進行篩選分析並無正式的品質管制要求，但仍建議最少

每 12 小時分析高濃度標準品一次，以確認儀器之穩定度和層析圖之滯留時間。分析員需考量不正確的篩選分析結果所可能造成的影響（如GC/MS系統故障及維修）並作出正確的判斷。

### （九）儀器維修

1、廢棄物樣品的萃液注入儀器分析時，常會將高沸點的雜物殘留在注射埠、分流器（若使用分流系統）及注射埠末端與管柱之連接處。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），因此如何維護儀器極為重要。累積在分流器上的雜質，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；適當的清理步驟可減少此種污染問題；儀器品管分析的結果可用來判定是否需執行儀器的維護。

#### 2、建議的氣相層析儀維護

修正措施可能包括下列中任一項或多項的矯正動作。亦可參閱本署公告之「層析檢測方法總則」七（十）對毛細管柱與注射埠矯正動作之更多相關指引。

（1）分流器聯接部份 - 雙管柱如以緊壓密合式的 Y-型玻璃分流器或 Y-型熔矽玻璃聯接器聯結，將分流器清潔，並去活性；或換上乾淨且去活性的分流器。將接近注射埠之管柱末端切除數公分至 30 公分左右，依製造廠商之指示方法，移開管柱再以溶劑逆洗（back flush）管柱，若經由上述步驟仍無法改善裂解的問題，則需將金屬注射器本體去活化或更換新管柱。

（2）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，將二氯甲烷充滿管柱，並保持在此狀態下，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，在室溫下通入超純氮氣乾燥。

## 八、結果處理

(一) 外標準品校正方法：樣品中待測物之濃度可依據七(三)中建立之檢量線或校正因子及待測物之波峰面積或高度計算。

(二) 計算方式如下：

1、液體樣品或以體積取樣

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

其中：

$A_x$ ：樣品萃液中待測物之波峰面積（或高度）。

$V_t$ ：樣品萃液之總體積（ $\mu\text{L}$ ）。

$D$ ：樣品萃液之稀釋倍數（樣品萃液在分析前之稀釋倍數）。

$CF$ ：待測物之校正因子（面積或高度/ $\text{ng}$ ）。

$V_i$ ：樣品萃液注入量（ $\mu\text{L}$ ）。

$V_s$ ：樣品體積（ $\text{mL}$ ）。

2、固體樣品或以重量取樣

$$\text{濃度}(\mu\text{g/kg}) = (A_x)(V_t)(D)/(CF)(V_i)(W)$$

其中： $A_x$ ， $V_t$ ， $D$ ， $CF$ ， $V_i$  等之定義如液體樣品或以體積取樣中所述。

$W$ ：樣品重量（ $\text{g}$ ）。

(三) 內標準品校正方法，待測物濃度計算方式如下：

1、液體樣品或以體積取樣

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = (A_x)(C_{is})(D)/(RF)(A_{is})(V_s)$$

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。

$RF$ ：待測物之感應因子。

$A_{is}$ ：內標準品之尖峰面積（或高度）。

$V_s$ ：樣品體積（mL）。

## 2、固體樣品或以重量取樣

$$\text{濃度}(\mu\text{g/kg}) = (A_x)(C_{is})(D)/(RF)(A_{is})(W_s)$$

其中： $A_x$ ， $C_{is}$ ， $D$ ， $A_{is}$ ， $RF$  等之定義如液體樣品或以體積取樣中所述。

$W_s$ ：樣品重量（g）。

## 九、品質管制

- (一) 本方法的品質管制程序可參考層析檢測方法總則。確保樣品製備及/或樣品導入技術的品質管制程序請參見本署公告之有機物檢測樣品製備法總則（一）與揮發性有機物之樣品製備法總則。檢驗室應有制定品質保證計畫，同時應保留這些記錄以證實分析數據的品質。
- (二) 評估氣相層析系統狀況的品管程序，可參考層析檢測方法總則，其中包括對滯留時窗、檢量線確認及樣品色層分析評估。
- (三) 初始能力證明 - 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，皆須再執行下述之步驟。進行初始能力證明的詳細資料，可參見本署公告之「層析檢測方法總則」九節。

(四) 樣品製備及分析的品質管制 - 實驗室應有適當的作業程序以記錄基質對方法績效的影響(精密度和準確度)，此項作業程序至少須包括於每分析批次中，分析一個方法空白、一個實驗室管制樣品 ( Laboratory control sample, LCS )、並添加擬似標準品至實際樣品及管制樣品中，以及例行性地分析基質添加樣品及基質添加重覆樣品。

- 1、基質對方法績效影響的記錄，至少必須包括一個基質樣品添加和一個未添加之樣品重覆分析或一組基質添加樣品/基質添加重覆之分析。至於決定樣品重覆分析或基質添加樣品/基質添加重覆，則取決於對該批次樣品的瞭解。如預期樣品中含有待測化合物，則實驗室可分析一個樣品添加以及一個來添加的樣品重覆。如果預期樣品中並不含有任何待測物，實驗室必須執行一組基質添加樣品/基質添加重覆分析。
- 2、每批次樣品分析時，需伴隨實驗室管制樣品 (LCS) 的分析，實驗室管制樣品須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，於實驗室管制樣品中添加與基質添加樣品中相同濃度的相同待測物，當基質添加樣品分析的結果顯示樣品基質本身有問題時，則實驗室管制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。
- 3、有關樣品製備與分析的品質管制作業程序，可參閱本署公告之「層析檢測方法總則」九節。

(五) 擬似標準品之回收率：實驗室必須從其本身所建立之擬似標準品管制範圍來評估擬似標準品的回收率。有關評估擬似標準品數據以及建立、更新其品管範圍的資料，可參見層析檢測方法總則第九節。

(六) 建議檢驗室在使用本方法時採取更多品保措施；最具效率的特定品保措施，須視檢驗室的需要及樣品的本質而定；當情況許可時，檢驗室應分析標準參考物質(SRM)並參與適當的績效評鑑計畫。

## 十、精密度與準確度

(一) 方法偵測極限 (MDL) 定義為在 99 % 可信度下，一物質可以被量測且大於零之最低濃度。MDL 實際上係由既定的分析方式達成，其準確度與精密度將依樣品基質、樣品導入技術以及所使用的校正步驟而定。表一、二及八列出部份待測物在水中及土壤中的方

法偵測極限(MDL)範例，如有必要，每一實驗室需以不同基質建立本身的MDL，其方法可參見品質管制指引中所述。

- (二) 使用共沸微蒸餾技術得到之非可吹氣揮發物的確切方法績效數據，水性基質者列於表一、表三及表四，固態基質者列於表二及表五。表中所列之數據僅為範例。
- (三) 表六及表七列出土壤中添加柴油燃料的方法績效數據，其數據僅為範例。
- (四) 表八列出分析三乙基胺所得準確度及精密度的數據，添加三乙基胺至試劑水中使其濃度為 $1.0\mu\text{g/L}$ 並將水樣直接注入GC/FID以HP Basic Wax 管柱(30m長x 0.53mm內徑)分析。表中所列之數據僅為參考範例。
- (五) 表九為單一實驗室以高壓流體法自三種不同土壤(沙土、亞黏土及黏土)萃取柴油類有機物(DRO)的數據，在土壤中添加兩種不同濃度的DRO，使其濃度分別大約為 $5\text{mg/Kg}$ 及 $2000\text{mg/Kg}$ ，每一濃度分別用二氯甲烷及丙酮混合溶劑(1:1)以高壓流體法萃取七個重複樣品，此數據取自參考資料之(八)；此一萃取技術亦可適用於其他類別之待測物、燃料類型或石油成份。

## 十一、參考資料

- (一) U.S. EPA., "Nonhalogenated Organics Using GC/FID", Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8015C, November 2000.
- (二) Bellar, T.A., and J.J Lichtenberg. "Determining Volatile Organics at Microgram-per-Liter Levels by Gas Chromatography", J. Amer. Water Works Assoc., 66(12), pp. 739-744 (1974).
- (三) Bellar, T.A., and J.J Lichtenberg. "Semi-Automated Headspace Analysis of Drinking Waters and Industrial Waters for Purgeable Volatile Organic Compounds", in Van Hall, ed., Measurement of Organic Pollutants in Water and Wastewater, ASTM STP 686 pp, 108-129, 1979.



- (四) Development and Application of Test Procedures for Specific Organic Toxic Substances in Wastewaters : Category 11-Purgeables and Category 12-Acrolein, Acrylonitrile, and Dichlorodifluoromethane, Report for EPA Contract 68-03-2635.
- (五) Bruce, M. L., R.P. Lee, and M.W. Stevens. "Concentration of Water Soluble Volatile Organic Compounds from Aqueous Samples by Azeotropic Microdistillation", Environ. Sci. Technol. 1992. 26 , 160-163.
- (六) Tsang, S.F., N. Chau, P.J. Marsden, and K.R. Carter. "Evaluation of the EnSys PETRO RISC kit for TPH" , Report for Ensys, Inc., Research Triangle Park, NC, 27709, 1992.
- (七) "Interlaboratory Study of Three Methods for Analyzing Petroleum Hydrocarbons in Soils," API Publication Number 4599, American Petroleum Institute, March 1994
- (八) "Carbamates Method Evaluation Report," Science Applications International Corporation, Report for EPA Contract No. 68-W6-0068, August 1998.
- (九) B. E. Richter, "Single Laboratory Method Validation Report. Extraction of Diesel Range Organics (DRO), Waste Oil Organics (WOO), and Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) using Accelerated Solvent Extraction (ASE) with Analytical Validation by GC," Document118357, Dionex Corporation, June 21, 1999.
- (十) U. S. EPA., "Headspace", Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3810. Jan., 1995.
- (十一) U. S. EPA., "Volatile Organic Compound in Soils and Other Solid Matrix Using Equilibrium Headspace" , Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 5021. Jan., 1995.
- (十二) U. S. EPA., "Automated Soxhlet Extraction" , Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 3541, Jan., 1995.

- (十三) U. S. EPA., "Accelerated Solvent Extraction", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 3545, Jan., 1995.
- (十四) U. S. EPA., "Supercritical Fluid Extraction of Total Recoverable Petroleum Hydrocarbons (TRPH)", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 3560, Jan., 1995.
- (十五) U. S. EPA., "Volatile, Nonpurgeable, Water-Soluble Compounds by Azeotropic Distillation", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 5031, Jan., 1995.
- (十六) U. S. EPA., "Closed System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organic in Soil and Waste Samples", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 5035.
- (十七) U. S. EPA., "Volatile Organic Compounds by Vacuum distillation", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 5032, Jan., 1995.
- (十八) U. S. EPA., "Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS) : Capillary Column Technique", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 8260B, Jan., 1995.
- (十九) U. S. EPA., "Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS) : Capillary Column Technique", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 8270C, Jan., 1995.
- (二十) U. S. EPA., "Chlorinated Herbicides by GC Using Methylation or Pentafluoro-benzoylation Derivatization : Capillary Column Technique", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 8215A.
- (二十一) U. S. EPA., "Sample Preparation for Volatile Organic Compounds", Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 5000, Jan., 1995.
- (二十二) 「分液漏斗液相-液相萃取法」，行政院環境保護署公報，91

年3月。

(二十三) 「連續式液相-液相萃取法」，行政院環境保護署公報，91年3月。

(二十四) 「樣品製備與萃取方法-吹氣捕捉法」，行政院環境保護署公報，91年2月。

(二十五) 「超音波萃取法」，行政院環境保護署公報，91年1月。

(二十六) 「層析檢測方法總則」，行政院環境保護署公報，91年3月。

(二十七) 「有機物萃取及樣品製備法(一)」，行政院環境保護署公報，91年3月。

(二十八) 「索氏萃取法」，行政院環境保護署公報，91年1月。

註 1：如有可能，應使用污染場址的特定的燃料來建立檢量線（如：在可能滲漏的貯存槽中所殘留的燃料樣品），當無法取得樣品或不知來源時可使用新近購得之市售燃料，不知來源的樣品可先以GC分析來作定性的篩選鑑別。當本方法用於檢測石油系碳氫化合物時，分析員可使用污染現址的燃料來定量。

註 2：由於燃料具揮發的特性，其鑑定工作（特別是汽油類）非常複雜。燃料中較早出現的波峰顯然是最具揮發性，同時也最受氣候影響，除非在燃料洩漏後立即採樣。在汽油類的氣相層析圖譜總面積中，高揮發性的成份約佔 50 %，但在實際環境樣品中，高揮發性成份則通常不存在，或只佔汽油氣相層析圖譜中其他成分極低的相對比率。

註 3：由於 FID 對含鹵素化合物的靈敏度遠低於MS偵測器，因此，對此類化合物如單以GC/MS標準品波峰高度來比較，可能會低估樣品中鹵化物的濃度，如以本方法篩選樣品時，將造成GC/MS的分析結果超出檢量線範圍或污染GC/MS系統，因此分析員在篩選含鹵素化合物的樣品時應格外注意。

註4：非擾動性採樣方法建議為優先採用之方法。

註5：本署尚未公告本項前處理方法。

表一 水性基質樣品中，非可吹氣揮發性化合物以共沸微

蒸餾技術所得之方法偵測極限 (MDL)

待測物名稱	MDL (µg/L) <sup>a</sup>		
	試劑水	地下水	TCLP溶出液
丙酮 (Acetone) <sup>b</sup>	48	16	63
乙腈 (Acetonitrile)	15	6	14
丙烯醛 (Acrolein)	13	15	7
丙烯腈 (Acrylonitrile)	8	9	14
正-丁醇 (1-Butanol)	14	8	7
第三丁醇 (t-Butyl alcohol)	8	7	17
1,4-二氧陸園 (1,4-Dioxane)	12	15	16
乙醇 (Ethanol)	18	12	13
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	9	8	16
環氧乙烷 (Ethylene oxide)	8	9	10
異丁醇 (Isobutyl alcohol)	11	8	4
甲醇 (Methanol)	21	21	22
甲基乙基酮 (Methyl ethyl ketone)	4	5	9
甲基異丁基酮 (Methyl isobutyl ketone)	4	2	8
2-戊酮 (2-Pentanone)	2	2	7
正-丙醇 (1-Propanol)	-	7	-
異丙醇 (2-Propanol (Isopropyl alc.))	18	17	7
丙腈 (Propionitrile)	10	6	13
吡啶 (Pyridine)	11	9	21

a、數據來自添加 25 µg/L 待測物之 7 個重複樣品，使用內標準法。數據僅為範例，實驗室如需紀錄方法績效，應建立其本身的MDL

b、歸因於實驗室之不經意污染。

表二 固態基質樣品中，非-可吹氣揮發性化合物以共沸微蒸餾技術所得之方法偵測極限 (MDLs)

待測物名稱	MDL(mg/kg)	
	焚化爐灰渣	高嶺土
乙腈 (Acetonitrile)	0.42	0.09
正-丁醇 (1-Butanol)	0.23	0.09
第三丁醇 (t-Butyl alcohol)	0.34	0.13
1,4-二氧陸園 (1,4-Dioxane)	0.31	0.16
乙醇 (Ethanol)	0.47	0.19
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	0.18	0.07
異丙醇 (2-Propanol (Isopropyl alc.))	0.40	0.19
甲醇 (Methanol)	0.46	0.31
甲基乙基酮 (Methyl ethyl ketone)	0.27	0.12
甲基異丁基酮 (Methyl isobutyl ketone)	0.12	0.05
2-戊酮 (2-Pentanone)	0.16	0.07
吡啶 (Pyridine)	0.20	0.08

注意：數據來自添加 0.50 mg/kg 待測物之 7 個重複樣品，使用內標準法。

表三 地下水樣品中，非-可吹氣揮發性化合物以共沸

微蒸餾技術所得之方法績效數據

化合物名稱	低濃度 <sup>a</sup>		中濃度 <sup>a</sup>		高濃度 <sup>a</sup>	
	平均值 <sup>d</sup>		平均值 <sup>d</sup>		平均值 <sup>d</sup>	
	回收率%	RSD %	回收率%	RSD %	回收率%	RSD %
丙酮 (Acetone) <sup>e</sup>	126	17	N/A	--	N/A	--
乙腈 (Acetonitrile)	147	5	105	8	92	9
丙烯醛 (Acrolein)	146	13	120	27	80	20
丙烯腈 (Acrylonitrile)	179	7	143	28	94	21
正-丁醇 (1-Butanol)	127	8	86	8	90	9
第三丁醇 (t-Butyl alcohol)	122	7	N/A	--	N/A	--
1,4-二氧陸園 (1,4-Dioxane)	124	16	96	10	99	8
乙醇 (Ethanol)	152	10	N/A	--	N/A	--
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	142	7	135	33	92	25
環氧乙烷 (Ethylene oxide)	114	10	N/A	--	N/A	--
異丁醇 (Isobutyl alcohol)	122	8	87	13	89	13
異丙醇 (2-Propanol (Isopropyl alc.))	167	13	N/A	--	N/A	--
甲醇 (Methanol)	166	14	94	9	95	7
甲基乙基酮 (Methyl ethyl ketone)	105	6	N/A	--	N/A	--
甲基異丁基酮 (Methyl isobutyl ketone)	66	4	N/A	--	N/A	--
2-戊酮 (2-Pentanone)	94	3	N/A	--	N/A	--
正-丙醇 (1-Propanol)	N/A	--	91	7	91	7
丙腈 (Propionitrile)	135	5	102	14	90	14
吡啶 (Pyridine)	92	12	N/A	--	N/A	--

a、添加 25 µg/L，使用內標準法。

b、添加 100 µg/L，使用內標準法。

c、添加 750 µg/L，使用內標準法。

d、7 個重複樣品之平均值。

e、歸因於實驗室之不經意污染。

N/A：無數據。

表四 毒性特性溶出物，非-可吹氣揮發性化合物以共沸  
蒸餾技術所得之方法績效數據

化合物名稱	低濃度 <sup>a</sup>		中濃度 <sup>a</sup>		高濃度 <sup>a</sup>	
	平均值 <sup>d</sup>		平均值 <sup>d</sup>		平均值 <sup>d</sup>	
	回收率%	RSD %	回收率%	RSD %	回收率%	RSD %
丙酮 (Acetone) <sup>e</sup>	99	91	N/A	--	N/A	--
乙腈 (Acetonitrile)	107	17	111	10	95	11
丙烯醛 (Acrolein)	88	10	109	29	87	41
丙烯腈 (Acrylonitrile)	133	13	123	29	103	38
正-丁醇 (1-Butanol)	119	7	89	12	86	8
第三丁醇 (t-Butyl alcohol)	70	31	N/A	--	N/A	--
1,4-二氧陸園 (1,4-Dioxane)	103	20	103	16	102	7
乙醇 (Ethanol)	122	13	N/A	--	N/A	--
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	164	12	119	29	107	41
環氧乙烷 (Ethylene oxide)	111	12	N/A	--	N/A	--
異丁醇 (Isobutyl alcohol)	115	4	86	13	82	13
異丙醇 (2-Propanol (Isopropyl alc.))	114	8	N/A	--	N/A	--
甲醇 (Methanol)	107	10	102	6	N/A	--
甲基乙基酮 (Methyl ethyl ketone)	87	13	N/A	--	N/A	--
甲基異丁基酮 (Methyl isobutyl ketone)	78	13	N/A	--	N/A	--
2-戊酮 (2-Pentanone)	101	8	N/A	--	N/A	--
正-丙醇 (1-Propanol)	N/A	--	98	10	89	7
丙腈 (Propionitrile)	100	16	100	11	90	17
吡啶 (Pyridine)	46	59	N/A	--	N/A	--

a、添加 25 µg/L，使用內標準法。

b、添加 100 µg/L，使用內標準法。

c、添加 750 µg/L，使用內標準法。

d、7 個重複樣品之平均值。

e、歸因於實驗室之不經意污染。

N/A：無數據。

表五 固態基質樣品中，非-可吹氣揮發性化合物以共沸

微蒸餾技術所得之方法績效數據

待測物名稱	焚化爐灰渣				高嶺土			
	低濃度 <sup>a</sup> 平均值 <sup>c</sup>		高濃度 <sup>a</sup> 平均值 <sup>c</sup>		低濃度 <sup>a</sup> 平均值 <sup>c</sup>		高濃度 <sup>a</sup> 平均值 <sup>c</sup>	
	回收率%	RSD %	回收率%	RSD %	回收率%	RSD %	回收率%	RSD %
丙烯腈 (Acrylonitrile)	50	53	10	31	102	6	12	52
正-丁醇 (1-Butanol)	105	14	61	12	108	5	58	25
第三丁醇 (t-Butyl alcohol)	101	21	60	13	7	9	59	23
1,4-二氧陸園 (1,4-Dioxane)	106	19	48	18	105	10	48	25
乙醇 (Ethanol)	117	25	52	20	108	11	48	24
乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	62	19	39	12	90	5	41	25
異丙醇 2-Propanol (Isopropyl alc.)	119	21	61	15	108	11	58	24
甲醇 (Methanol)	55	53	33	28	117	17	37	22
甲基乙基酮 (Methyl ethyl ketone)	81	21	40	12	91	8	42	20
甲基異丁基酮 (Methyl isobutyl ketone)	68	11	57	14	71	5	55	23
2-戊酮 (2-Pentanone)	79	13	54	10	91	5	54	19
吡啶 (Pyridine)	52	24	44	20	50	10	49	31

a、添加 0.5 mg/Kg，使用內標準法。

b、添加 25 mg/Kg，使用內標準法。

c、7 個重複樣品之平均值。



表六、添加低碳芳香族煙之分析結果

低碳芳香族煙（柴油）以GC/FID分析 <sup>a</sup> 之結果（5 個重複樣品）	
添加濃度（ppm）	分析結果（ppm）
12.5	ND
75	54 ± 7
105	90 ± 15
150	125 ± 12
1000	960 ± 105

a、樣品的製備係以 2 g 的砂質土壤，添加已知量的低碳芳香族煙柴油而成，然後再以二氯甲烷為溶劑萃出（參見超音波萃取法（NIEA R114.00C））。

表七、添加#2柴油之分析結果

柴油以GC/FID 分析之結果（5 個重複樣品）	
添加濃度（ppm）	分析結果（ppm）
25	51 ± 6
75	76 ± 8
125	99 ± 5
150	160 ± 10

樣品的製備係以 10 g 的砂質土壤添加已知量的#2柴油而成，然後再以二氯甲烷為溶劑萃取（參見超音波萃取法（NIEA R114.00C））。

表八、試劑水中添加三乙基胺的方法績效數據

(以水樣直接注入法分析)

三乙基胺濃度( $\mu\text{g/L}$ )								
添加濃度	重複1	重複2	重複3	重複4	重複5	重複6	重複7	平均值
1.00	1.12	1.17	1.14	1.20	1.90	1.18	1.18	1.169
平均回收率117%			標準偏差 0.0288 $\mu\text{g/L}$			MDL 0.09 $\mu\text{g/L}$		

方法偵測極限數據係以30m、0.53mm內徑管柱分析七個添加濃度為1  $\mu\text{g/L}$ 的試劑水樣品而得，樣品注入量為1  $\mu\text{L}$ ，表列數據僅為範例，實驗室如需記錄方法績效，應建立其自身的MDL。  
數據取自參考資料(七)

表九、單一實驗室以高壓流體法萃取三種土壤基質中

柴油類有機物(DRO)的數據

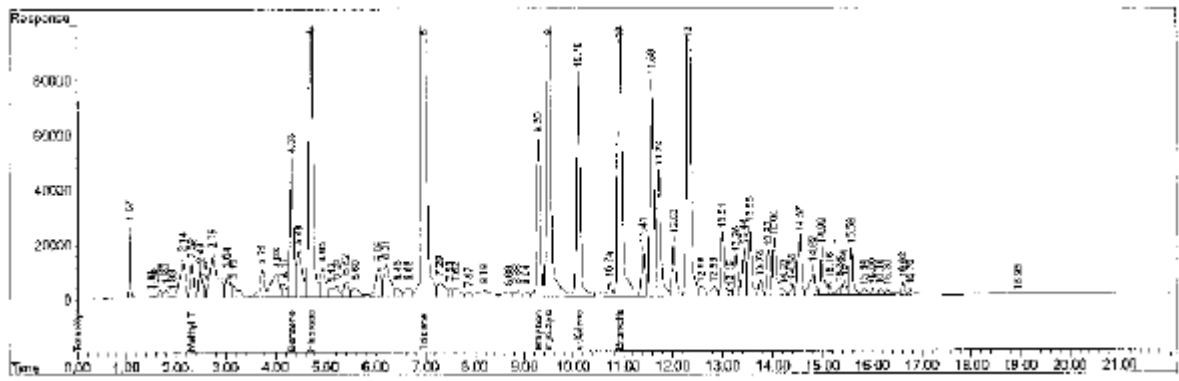
基質及添加濃度	DRO濃度(mg/kg)									
	重複1	重複2	重複3	重複4	重複5	重複6	重複7	平均值	平均回收率(%)	相對偏差百分比(%)
低、沙土	3.2	8.2	5.9	6.3	7.0	7.7	6.4	6.4	127	25.4
低、亞黏土	6.5	6.0	7.9	5.1	6.9	9.5	6.4	6.9	138	20.7
低、黏土	4.3	5.8	5.7	8.6	5.4	5.4	7.6	6.4	128	23.6
高、沙土	1850	1970	2030	2390	2210	2210	2430	2183	108	10.8
高、亞黏土	1790	1870	1860	1970	1790	1790	1990	1894	94	4.7
高、黏土	1910	1890	1990	2860	2880	2880	2040	2246	112	19.4

低濃度樣品添加濃度約為5mg/kg DRO

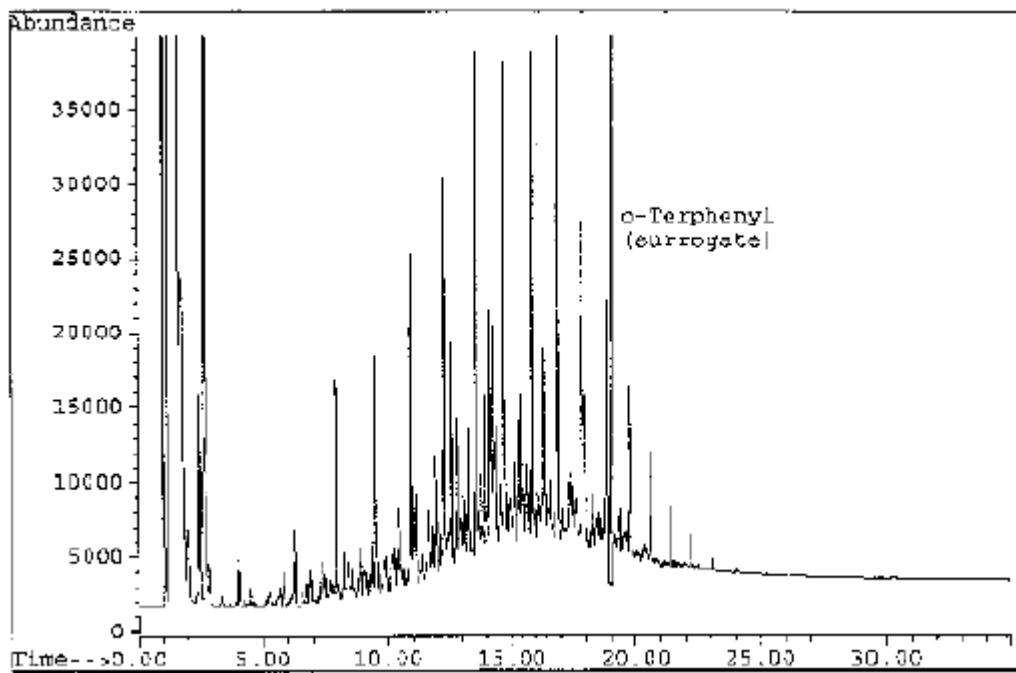
高濃度樣品添加濃度約為2000mg/kg DRO

萃取七個重複樣品以GC/FID分析

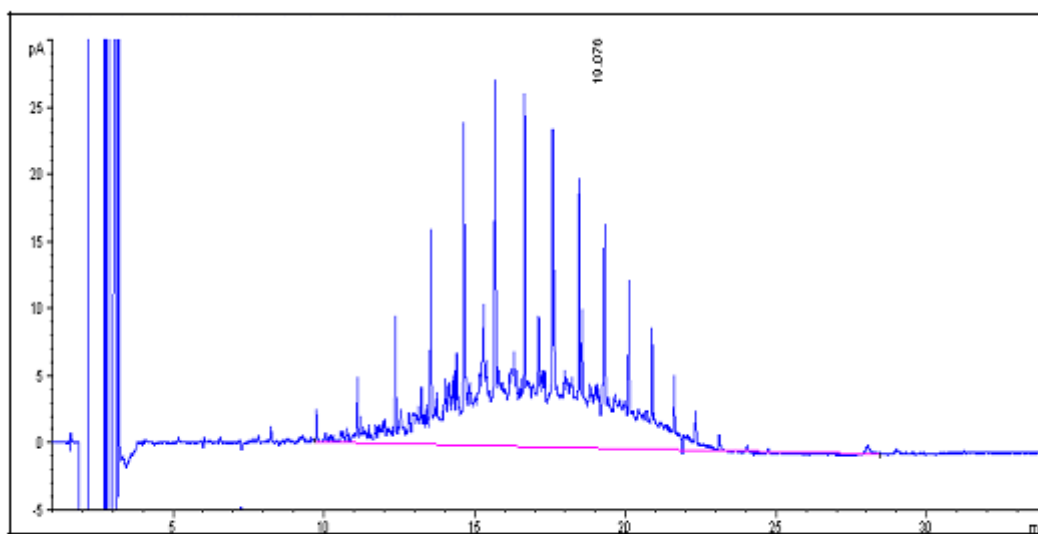
數據來源為參考資料(八)



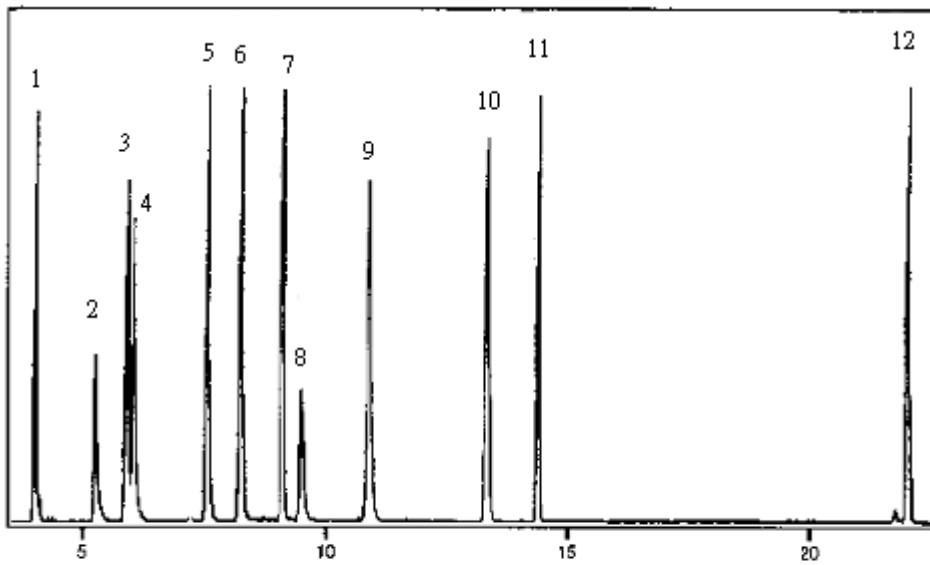
圖一、300ppm汽油標準品圖譜



圖二、30ppm柴油標準品圖譜



圖三、以C<sub>10</sub>至C<sub>28</sub>為基線的100ppm柴油標準品圖譜



混合物1：待測物蒸餾濃度為0.25mg/L，內標準品為2.5mg/L

GC管柱：J&W DB-Wax管柱，內徑0.53mm

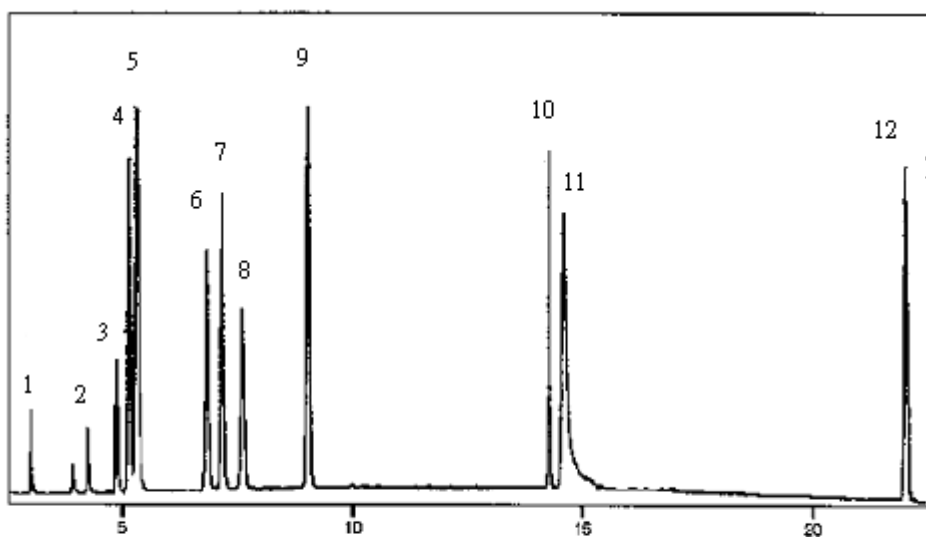
升溫程式：30°C，2分鐘

3°C/分至100°C，維持0分鐘

25°C/分至100°C，維持4分鐘

- |                  |                                      |
|------------------|--------------------------------------|
| 1. Acetone       | 7. I.S. 2-Chloroacrylonitrile        |
| 2. Methanol      | 8. 1,4-Dioxane                       |
| 3. 2-Propanol    | 9. 2-Methyl-1-propanol               |
| 4. Ethanol       | 10. 1-Butanol                        |
| 5. Acetonitrile  | 11. I.S. Hexafluoromethylisopropanol |
| 6. Propionitrile | 12. I.S. Hexafluoroisopropanol       |

圖四、數種非可吹氣的揮發性物質添加至試劑水以其沸蒸餾法分析之圖譜



混合物2：待測物蒸餾濃度為0.25mg/L，內標準品為2.5mg/L

GC管柱：J&W DB-Wax管柱，內徑0.53mm

升溫程式：30°C，2分鐘

3°C/分至100°C，維持0分鐘

25°C/分至100°C，維持4分鐘

- |                        |                                      |
|------------------------|--------------------------------------|
| 1. Ethylene oxide      | 7. Acrylonitrile                     |
| 2. Acrolein            | 8. Methyl isobutyl ketone            |
| 3. Ethyl acetate       | 9. I.S. 2-Chloroacrylonitrile        |
| 4. t-Butyl alcohol     | 10. I.S. Hexafluoromethylisopropanol |
| 5. Methyl ethyl ketone | 11. Pyridine                         |
| 6. 2-Pentanone         | 12. I.S. Hexafluoroisopropanol       |

圖五、數種非可吹氣的揮發性物質添加至試劑水以其沸蒸餾法分析之圖譜

