

土壤、底泥及事業廢棄物中酚類檢測方法—氣相層析儀法

中華民國102年4月23日環署檢字第1020032948號公告

自中華民國102年7月15日生效

NIEA M614.02C

一、方法概要

土壤、底泥、事業廢棄物樣品或事業廢棄物萃出液先以適當之前處理技術萃取，如有需要，萃出液應在分析前先行淨化，或置換成與偵測器相容之溶劑。本方法可以單支或雙支開口式氣相層析熔矽毛細管柱搭配單或雙偵測器分析酚類化合物。酚類化合物在非衍生化或以偶氮甲烷（Diazomethane）衍生化後可用火焰離子化偵測器（GC/FID）分析。若以五氟溴甲苯（Pentafluorobenzyl-bromide, 簡稱 PFBBr）衍生化，則可用氣相層析電子捕捉偵測器（GC/ECD）分析。

二、適用範圍

(一) 下表所列之酚類化合物可以用本方法分析：

化合物	CAS No. ^a	適當之前處理技術				廢液樣品直接稀釋
		液/液萃取	連續液/液萃取	索氏萃取	超音波萃取	
4-氯-3-甲基酚 (4-Chloro-3-methylphenol)	59-50-7	√	√	√	√	√
2-氯酚 (2-Chlorophenol)	95-57-8	√	√	√	√	√
2,4-二氯酚 (2,4-Dichlorophenol)	120-83-2	√	√	√	√	√
2,6-二氯酚 (2,6-Dichlorophenol)	87-65-0	√	ND	ND	ND	√
2,4-二甲基酚 (2,4-Dimethylphenol)	105-67-9	√	√	√	√	√
2,4-二硝基酚 (2,4-Dinitrophenol)	51-28-5	√	√	√	√	√
2-丁基-4,6-二硝基酚 (2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenol)	88-85-7	√	ND	ND	ND	√
2-甲基-4,6-二硝基酚 (2-Methyl-4,6-dinitrophenol)	534-52-1	√	√	√	√	√
2-甲酚 (2-Methylphenol (o-cresol))	95-48-7	√	ND	ND	ND	√
3-甲酚 (3-Methylphenol (m-cresol))	108-39-4	√	ND	ND	ND	√
4-甲酚 (4-Methylphenol (p-cresol))	106-44-5	√	ND	ND	ND	√
4-硝基酚 (4-Nitrophenol)	100-02-7	√	√	√	√	√
五氯酚 (Pentachlorophenol)	87-86-5	√	√	√	√	√
酚 (Phenol)	108-95-2	DC(28)	√	√	√	√
2,3,4,6-四氯酚 (2,3,4,6-Tetrachlorophenol)	58-90-2	√	ND	ND	ND	√
2,4,5-三氯酚 (2,4,5-Trichlorophenol)	95-95-4	√	√	ND	√	√
2,4,6-三氯酚 (2,4,6-Trichlorophenol)	88-06-2	√	√	√	√	√

a：化學摘要服務註冊編號。

DC：分配係數不佳（括號內數值為回收率百分比）。

ND：無法偵測出（因未萃出）。

√：以本方法檢測回收率大於 70 %。

- (二) 非衍生化之酚類化合物可以 GC/FID 分析。本方法同時提供偶氮甲烷 (Diazomethane) 或五氟溴甲苯 (Pentafluorobenzyl-bromide, PFBBr) 衍生的方法，以提高感度。
- (三) 2,4-二硝基酚 (2,4-Dinitrophenol)、2-甲基-4,6-二硝基酚 (2-Methyl-4,6-dinitrophenol) 及 2-丁基-4,6-二硝基酚 (2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol, Dinoseb) 無法以五氟溴甲苯衍生，視需求，必須使用偶氮甲烷或非衍生化法。
- (四) 下表所列之化合物也可用本方法分析：

化合物名稱		CAS No.
2-氯-5-甲基酚	2-Chloro-5-methylphenol	615-74-7
4-氯-2-甲基酚	4-Chloro-2-methylphenol	1570-64-5
3-氯酚	3-chlorophenol	108-43-0
4-氯酚	4-chlorophenol	106-48-9
2-環己烷基-4,6-二硝基酚	2-Cyclohexyl-4,6-dinitrophenol	131-89-5
2,3-二氯酚	2,3-Dichlorophenol	576-24-9
2,5-二氯酚	2,5-Dichlorophenol	583-78-8
3,4-二氯酚	3,4-Dichlorophenol	95-77-2
3,5-二氯酚	3,5-Dichlorophenol	591-35-5
2,3-二甲基酚	2,3-Dimethylphenol	526-75-0
2,5-二甲基酚	2,5-Dimethylphenol	95-87-4
2,6-二甲基酚	2,6-Dimethylphenol	576-26-1
3,4-二甲基酚	3,4-Dimethylphenol	95-65-8
2,5-二硝基酚	2,5-Dinitrophenol	329-71-5
2-硝基酚	2-nitrophenol	88-75-5
3-硝基酚	3-nitrophenol	554-84-7
2,3,4,5-四氯酚	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	4901-51-3
2,3,5,6-四氯酚	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	935-95-5
2,3,4-三氯酚	2,3,4-Trichlorophenol	15950-66-0
2,3,5-三氯酚	2,3,5-Trichlorophenol	933-78-8
2,3,6-三氯酚	2,3,6-Trichlorophenol	933-75-5

- (五) 在使用本方法之前，建議分析者參照「土壤、底泥及事業廢棄物中半揮發性/非揮發性有機物檢測樣品製備方法總則 NIEA M151」、「土壤、底泥及事業廢棄物中揮發性有機物檢測樣品製備方法總則 NIEA M152」及「層析檢測方法總則 NIEA M150」之品管流程、品管標準之建立、計算以及一般性原則中所規定之內容。
- (六) 本方法必須在具有氣相層析儀使用及數據判讀經驗者監督下進行。每一個分析者必須有能力產生可接受之分析結果。只有經訓練人員才可使用偶氮甲烷，因其具致癌性與爆炸性。

三、干擾

- (一) 分析高濃度樣品後，如仍有少量殘留在系統中，若立刻接著分析低濃度樣品，有可能發生跨次污染 (Cross contamination)。因此注射針必須以溶劑充分清洗後，才抽取下一個樣品。當分析非常高濃度的樣品後，需接著進行溶劑空白分析，若溶劑空白顯示有跨次污染，必須進行管柱空白分析。
- (二) 某些待測物在 GC 管柱中不易分離而同時析出 (Coelute) (參照三、干擾 (四) 及 (五) 節)。因此，要檢測所有列於適用範圍的待測物時，必須製作兩組或多組檢量線 (參照五、試劑 (六) 節)。若是層析圖顯示化合物尖峰重疊，數據結果必須以重疊化合物之總和報告，或是以 GC/MS 再一次確認分析個別化合物。
- (三) 分析非衍生化酚類化合物時，可能發生不特定之干擾而降低敏感度。
- (四) 在本方法推薦的兩支 GC 管柱中，下表所列酚類之五氟甲苯醚衍生物會同時析出：

DB-5	DB-1701
2,6-二甲基酚 / 2,5-二甲基酚	3-氯酚 / 3,4-二甲基酚
2,4-二甲基酚 / 2-氯酚	2,4-二氯酚 / 3,5-二氯酚
2,6-二氯酚 / 4-氯-2-甲基酚	2,3,5-三氯酚 / 2,4,5-三氯酚
2,3,5-三氯酚 / 2,4,5-三氯酚	
2,3,4,5-四氯酚 / 2,5-二硝基酚	

除此之外，在 DB-5 與 DB-1701 管柱中 3-甲基酚與 4-甲基酚會部分重疊，在 DB-1701 管柱中，2-氯酚與 3,4-二甲基酚會部分重疊。

如上所述，2,3,5-三氯酚與 2,4,5-三氯酚之五氟甲苯醚衍生物在 DB-5 與 DB-1701 管柱中均無法分離，需另尋可將兩者分離之不同靜相管柱或以非衍生化分析 (參照七、步驟 (二) 節)。

- (五) 在 RTx-50 或 DB-5 管柱中，下表所列之非衍生化酚類會同時析出：

RTx-50	DB-5
酚/2-氯酚	3-甲基酚/4-甲基酚
3-甲基酚/4-甲基酚	
2,4,5-三氯酚/2,4,6-三氯酚	

- (六) 在 DB-5 管柱中，2-硝基酚/3-硝基酚以及 2,3,5-三氯酚/ 2,4,5-三氯酚兩組酚類之甲基衍生物析出時間會重疊。
- (七) 樣品萃出液在甲基衍生化之前必須完全乾燥脫水，否則回收率不佳。

四、設備及材料

- (一) 氣相層析儀：應包括氣相層析儀以及所有必需配件，包括偵測器、管柱以及零件、氣體與注射針、分流/非分流 (Grob-型) 式注射埠、記錄器。建議使用量測尖峰面積或尖峰高度的數據處理系統。非衍生化酚類及偶氮甲烷 (Diazomethane) 衍生物均可用 GC/FID 分析；五氟溴甲苯衍生物可用 GC/ECD 分析。(註 1)
- (二) 管柱：本方法使用單支或雙支 0.53 mm 內徑之管柱。在單管柱法中，先以單管柱系統進行檢測後，再以第二種分析方法加以確認 (參照

七、步驟(八)節 GC/MS 技術)。在雙管柱法中，樣品一次注入後分流至兩支不同性質的分析管柱，並分別接至兩個偵測器分析。

- 1.管柱 1:30 m × 0.53 mm 內徑，以交叉及化學鍵結 95 % 二甲基及 5 % 二苯基-矽氧烷型式之熔矽毛細管柱 (DB-5, RTx-5, SPB-5, 或同級品)，膜厚 0.83 μm 或 1.5 μm。
- 2.管柱 2:30 m × 0.53 mm 內徑，以交叉及化學鍵結 14 % 丙氟基苯及 86 % 二甲基-矽氧烷型式之熔矽毛細管柱 (DB-1701, RTx-1701, 或同級品)，膜厚 1.0 μm。
- 3.管柱 3:30 m × 0.53 mm 內徑，以交叉及化學鍵結 50 % 酚基及 50 % 甲基-矽氧烷型式之熔矽毛細管柱 (RTx-50, 或同級品)，膜厚 1.0 μm。

實驗室可使用非本節介紹之管柱，但解析度、感度、化合物裂解 (Breakdown) 情形須符合要求。

(三) 分流器 (Splitter): 使用雙管柱法，兩支管柱以下列分流器 (或同級品) 連接:

- 1.壓合 Y 形玻璃三相分流器 (Press-fit Y-shaped glass 3-way union splitter, J&W Scientific 製造, 型號 705-0733)
- 2.去活性之 8 英吋玻璃注入分支管 (Glass injection tee, Supelco 製造, 型號 2-3665M)。
- 3.Y 形熔矽連接頭 (Y-shaped fused-silica connector, Restek 製造, 型號 20405)。

(四) 管柱清洗組 (Column rinsing kit, J&W Scientific 製造, 型號 430-3000 或同級品)。

(五) 偶氮甲烷產生器 (Diazomethane generators): 參照七、步驟(三)節決定適當之偶氮甲烷產生方法。

- 1.Diazald kit: 偶氮甲烷產生用, 使用 Aldrich Chemical Co.之產品 (型號 210,025-0) 或同級品。
- 2.以圖一之裝置來產生: 兩支 20 mm × 150 mm 試管、氯丁二烯 (Neoprene) 橡皮塞、氮氣。將橡皮塞鑽孔使氮氣通過, 將產生之偶氮甲烷導引至樣品萃出液。

(六) 五氟溴甲苯衍生裝置: 含螺旋蓋 10 mL 刻度濃縮管、丟棄式吸管、燒杯、水浴裝置。

(七) 史耐得管: 大型三球、小型二球。

五、試劑

(一) 所有測試分析均需使用試藥級化學藥品。

(二) 標準溶液 (儲備、混合、校正、擬似、內標準品) 必須裝於鐵氟龍 (PTFE 材質) 密封之瓶中, 儲存於 4±2°C 並避免光照。保存期限最長為 6 個月。

(三) 正己烷、丙酮、異辛烷: 殘量級或同等級。

(四) 儲備標準溶液 (1,000 mg/L): 由純酚類化合物 (如二(一)及(四)節)

配製或購買市售經確認的標準品。

1. 稱 0.0100 g 純酚類化合物，以正己烷或異辛烷溶解，並以 10 mL 量瓶稀釋至標線體積。當純度為 96 % 或更高時，所稱重量可直接計算標準品之濃度，無需校正。
 2. 將儲備標準溶液移入附鐵氟龍墊片螺旋蓋或夾壓式密封蓋之樣品瓶中。儲存於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 並避免光照。
- (五) 混合儲備標準溶液：由個別儲備溶液混合配製。分別吸取個別儲備標準溶液，以溶劑稀釋、定容至適當體積。
- (六) 檢量線標準溶液：以正己烷或其他適當溶劑稀釋混合儲備標準溶液，製備至少 5 種濃度之校正用標準溶液，稀釋用溶劑必須與樣品最後萃出液相同。檢量線標準溶液應涵蓋真實樣品之可能濃度範圍及在 GC 偵測器線性範圍之內。在土壤樣品之回收率試驗中，曾使用 5、25、50、100、200 mg/L 之檢量線標準溶液濃度 (2,4-、2,5-二硝基酚及 2-甲基-4,6-二硝基酚例外，其濃度為 2 倍)，但只要符合要求，也可以使用其他濃度範圍。

如果使用衍生化法，所有標準溶液必須進行與樣品相同之衍生化反應後，再執行檢量線校正。

如同三、干擾中所敘述，在 GC 管柱中某些待測物可能會同時析出而不易分離。因此，若是列於二、適用範圍中之所有化合物都要分析，必須製作兩組或多組檢量線。分析者必須考量酚的型態 (非衍生化、甲基衍生化、五氟溴甲苯衍生化)、GC 管柱以及分析條件來選擇混合標準品成組。依據表一至表四之化合物滯留時間以及考量酚的型態，本方法推薦下列混合標準品組成：

混合 1 標準品	混合 2 標準品
4-氯-3-甲基酚	2-氯酚
2,4-二甲基酚	2,4-二氯酚
2,4-二硝基酚	2,6-二氯酚
2-丁基-4,6-二硝基酚	4-甲基酚
2-甲基-4,6-二硝基酚	4-硝基酚
3-甲基酚	五氯酚
酚	2,3,4,6-四氯酚
2,4,5-三氯酚	2,4,6-三氯酚
	2-環己烷基-4,6-二硝基酚

若是要分析甲基化衍生物，其混合標準品之組成可參考表二。若是要檢測非衍生化酚類，則推薦使用下表之混合標準品組成，此亦可與上表混合使用 (亦即上下兩表中之混合 1 標準品可以互相混合)。

混合 1 標準品	混合 2 標準品
3-氯酚	2,5-二甲基酚
3,5-二氯酚	3,4-二甲基酚
2,3-二甲基酚	2-硝基酚
2,6-二甲基酚	3-硝基酚

2,5-二硝基酚	2,3,5-三氯酚
2,3,5,6-四氯酚	2,3,6-三氯酚

- (七) 內標準品：採用內標準品定量時，配製 1,000 mg/L 之 2,5-二溴甲苯 (2,5-Dibromotoluene) 以及 2,2',5,5'-四溴二聯苯 (2,2',5,5'-Tetrabromobiphenyl) 標準溶液，再稀釋至 50 ng/μL 以備添加至每個標準溶液以及樣品萃出液，每 mL 樣品萃出液添加 10 μL。
- (八) 擬似標準品：用以監控分析之有效性。擬似標準品必須添加在每一樣品、標準品、方法空白、基質空白。配製 1,000 mg/L 之 2,4-二溴酚 (2,4-Dibromophenol)，稀釋至 1.6 ng/μL，然後每公升水溶液樣品添加 100 μL。列於二、適用範圍中之化合物若不是標的待測物，也可作為擬似標準品。
- (九) 衍生試劑：只要可以符合準確度與精密度的要求，也可以使用其他衍生方法 (參照九、品質管制)。

1. 偶氮甲烷衍生化

- (1) N-甲基-N-亞硝基-對-甲苯磺醯胺 (N-methyl-N-nitroso-p-toluenesulfonamide; Diazald)：高純度 (Aldrich Chemical Co. 製造或同級品)。
- (2) 乙醚 (Diethyl ether, C₂H₅OC₂H₅)：必須以 BHT 為安定劑且不含過氧化物，以乙醇作為安定劑之乙醚會導致甲基衍生效果不佳。過氧化物可使用試紙測試 (EM Quant 製造或同級品)，若含有過氧化物可遵照測試試紙說明去除之。
- (3) 矽酸 (Silicic acid, H₂SiO₅)：100-mesh 粉末，儲存於 130°C 下。
- (4) 正己烷 (n-Hexane)：HPLC 級。
- (5) 二甘醇 (Carbitol 亦稱 diethylene glycol)。
- (6) 37% 氫氧化鉀溶液 (Potassium hydroxide, KOH)。

2. 五氟溴甲苯衍生化

- (1) 由酚類的標準溶液衍生後再進行檢量線建立。
- (2) 五氟溴甲苯 (PFBBR, C₆F₅CH₂Br)：純度至少 97%，溶解 0.500 g 於 9.5 mL 丙酮中，儲存於 4±2°C 並避光，每隔兩周重新配製。
- (3) 10% 碳酸鉀溶液 (K₂CO₃)：溶解 1 g 無水碳酸鉀於水中，定量至 10 mL。
- (4) 丙酮：HPLC 級。
- (5) 正己烷：HPLC 級。

六、採樣與保存

- (一) 樣品採集必須依據「土壤採樣方法 NIEA S102」、「底泥採樣方法 NIEA S104」、「事業廢棄物採樣方法 NIEA R118」及其他相關規定執行，所採集樣品必須具有代表性。樣品使用 250 mL 附有鐵氟龍墊片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。

- (二) 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。每一採樣點須採集兩個樣品（其中一個為備用樣品，此備用樣品可做為重複分析或添加分析之樣品用）。為了避免污染，不要在運轉的馬達或任何排氣系統附近裝填或貯存樣品，兩個含樣品容器須分開包裝於兩個塑膠袋中（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）。
- (三) 樣品需於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 暗處冷藏；採樣後 14 天內完成萃取；萃取後 40 天內完成分析。如為檢測毒性特性溶出程序(TCLP)萃出液，應依照「事業廢棄物毒性特性溶出程序 NIEA R201」之保存規定，TCLP 萃出液應於 7 天內完成溶劑萃取，於萃取後 40 天內完成上機分析。若需進行甲基化衍生反應，則樣品最好於萃取後 48 小時內進行衍生化，且反應後之萃出液應儘快進行分析以減少其他反應。

七、步驟

下列方法提供樣品萃取、衍生化以及氣相層析之步驟。由於使用偶氮甲烷有安全上的顧慮，雖然衍生化可提高靈敏度及減少干擾，但可能非衍生化分析即可達到管制標準的要求，分析者必須仔細考量採用衍生反應之必要性。

(一) 萃取

1. 參考各項有機物檢測方法選擇適當萃取方式。

(1) 事業廢棄物萃出液或水溶液調整 pH 低於或等於 2，再以二氯甲烷萃取，參考「分液漏斗液相-液相萃取法 NIEA R106」或「連續式液相-液相萃取法 NIEA R107」。

(2) 固態樣品可採用索氏萃取(NIEA M165)、加壓流體萃取(NIEA M189)、微波萃取或超音波萃取(NIEA M167)等方法萃取，再使用酸鹼分配淨化法(NIEA R103)加以淨化。非水溶性液體樣品則可採用廢棄物樣品稀釋法(NIEA R111)。

2. 採用非衍生化分析，則進行七、步驟（二）節程序。

3. 採用衍生化反應：以適當方法濃縮萃出液至 1 mL。若萃出液衍生物要以 GC/ECD 分析，則要先以正己烷或其他非鹵溶劑置換，以避免干擾偵測器。若要以偶氮甲烷進行甲基化衍生，則萃出液應以乙醚稀釋至 4 mL；樣品萃出液含有水分會降低甲基化衍生反應之回收率，所以在萃出液濃縮前可加入約 10 g 酸化無水硫酸鈉，並每隔一段時間劇烈搖晃混合，若在搖動玻璃瓶時，萃出液中存在非結塊硫酸鈉結晶，則表示硫酸鈉已足夠，否則須繼續加入無水硫酸鈉以及搖晃；乾燥除水至少要持續 2 hr，甚至可讓萃出液與無水硫酸鈉接觸隔夜。若要以 PFBBBr 進行衍生，萃出液應以丙酮稀釋至 4 mL。

(1) 採用甲基化衍生分析，進行七、步驟（三）節程序。

(2) 採用 PFBBBr 衍生分析，進行七、步驟（四）節程序。

(二) 若以非衍生法分析，進行氣相層析之前，萃出液應置換為 2-丙醇或其他與偵測器相容之溶劑，其置換方法如下：

1. 萃出液以大型三球史耐得管濃縮至 1 mL，讓該項設備冷卻並迴流至少 10 分鐘；亦可使用減壓濃縮裝置進行之。
2. 取下小型二球史耐得管，並以少量 2-丙醇淋洗下端接觸部位至濃縮管中。調整萃出液體積至 1.0 mL。
3. 蓋緊濃縮管，並保存於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。萃出液若要儲存兩天以上，應將其轉移入附鐵氟龍墊片螺旋蓋或夾壓式密封蓋的樣品瓶中。
4. 若萃出液不需進行衍生反應或淨化，則進行七、步驟（五）節程序，採用氣相層析法（GC/FID）分析之。

（三）甲基化衍生

1. 偶氮甲烷衍生

產生偶氮甲烷有兩種方法，氣泡法（Bubble method）（七、步驟（三）3 節）與 Diazald kit 法（七、步驟（三）4 節）。表二為使用 Diazald kit 法進行酚類甲基化衍生步驟的分析數據。

氣泡法適用於樣品數量較少（10~15 個），或酚類濃度較低的樣品（例如水溶液樣品），其安全性也較 Diazald kit 法高。但樣品數量較多時，或對於高濃度樣品之分析，Diazald kit 法之甲基衍生化效果比氣泡法好，而土壤樣品由於水解後會產生黃色萃出物，可能進行氣泡法較為困難。

下列偶氮甲烷衍生法會與本方法所列之待測物有效反應，但是因為偶氮甲烷具危險性，本方法應由有經驗人員進行。

注意：偶氮甲烷是致癌物而且在某些情況下容易爆炸，必須採取下列警戒：

- (1) 使用安全屏風。
- (2) 使用機器輔助吸取裝置。
- (3) 不可加熱超過 90°C ，可能會產生爆炸。
- (4) 避免研磨表面、玻璃接點、螺母軸承、玻璃攪拌棒等，因為可能會產生爆炸。
- (5) 儲存時避開鹼金屬，因為可能會產生爆炸。偶氮甲烷溶液在有銅粉、氯化鈣或是沸石存在時會快速分解。

2. 氣泡法：組裝如圖一

- (1) 在第一支試管加入 5 mL 乙醚，第二支試管加入 1 mL 乙醚、1 mL 二甘醇、1.5 mL 之 37% 氫氧化鉀溶液以及 0.1 至 0.2 g Diazald 粉末。立刻將產氣管放入含有樣品萃出液之濃縮管中，以氮氣（10 mL/min）將偶氮甲烷導入萃出液，持續 10 min 或直至黃色偶氮甲烷持續顯現。以上氫氧化鉀溶液約可維持 20 分鐘之甲基衍生化反應，偶氮甲烷約足夠三個樣品之使用。Diazald 粉末消耗完後可再加入 0.1 至 0.2 g Diazald 粉末以持續產生偶氮甲烷。
- (2) 移出濃縮管，以氟丁二烯或是 PTFE 蓋子密封。在室溫下置於抽氣櫃中 20 min。
- (3) 加入 0.1 至 0.2 g 矽酸至濃縮管以去除未反應之偶氮甲烷。靜置直到氮氣氣泡不再產生。然後以正己烷定量至 10 mL。若是不立即

分析，將濃縮管密封或吸取 1 mL 至氣相層析儀用樣本瓶保存並冷藏。

(4) 甲基衍生化後之萃出液必須儲存於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 避光。建議衍生化後立即分析以避免其他反應產生。

(5) 進行七、步驟（五）節程序，以 GC/FID 分析。

3. Diazald kit 法

依照 Diazald kit 的說明書上步驟製造偶氮甲烷，若與以下步驟敘述不同，以說明書為準。

(1) 加 2 mL 偶氮甲烷溶液至樣品萃出液，靜置 10 分鐘但間斷的旋轉搖晃，於這期間，黃色偶氮甲烷應持續明顯可見。

(2) 以 700 μL 乙醚洗滌內側管壁。加入 10 mg 矽酸或讓溶劑在室溫下自然蒸發至約 2 mL，以去除過剩偶氮甲烷。

(3) 然後以正己烷定容至 10 mL，將濃縮管密封。若是不立即分析須冷藏保存。

(4) 甲基化衍生後之萃出液必須儲存於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 避光。建議衍生化後立即分析以避免其他反應產生。

(5) 進行七、步驟（五）節程序，以 GC/FID 分析。

（四）PFBBr 衍生化

1. 由濃度為 1,000 mg/L 之個別儲備標準溶液配置成混合標準溶液，並以正己烷或是其他合適溶劑稀釋至檢量線範圍。

2. 樣品萃出液必須是以正己烷為溶劑，並以丙酮稀釋至 4 mL（如七、步驟（一）3 節所述）。只要有符合要求之準確度與精密度的證明，也可以使用其他溶劑。

注意：PFBBr 屬催淚物。

3. 於 10 mL 附螺旋蓋定量濃縮管中加入 8 mL 丙酮，再加入 100 μL 檢量線標準溶液或樣品萃出液、100 μL 5% PFBBr 衍生試劑以及 100 μL 碳酸鉀溶液。

4. 將混合液加蓋並緩慢搖動，於 60°C 之水浴中加熱 1 小時。

5. 取出溶液，靜置冷卻。以吹氮裝置濃縮至 0.5 mL。

6. 加入 3 mL 正己烷，然後濃縮至 0.5 mL。若不需進行淨化，依七、步驟（五）節程序，採用 GC/ECD 測定。

7. 淨化（選擇性）

若必須進行淨化，參考「矽膠淨化法 NIEA M183」中有關酚類衍生物之管柱淨化。然後依七、步驟（五）節程序，採用 GC/ECD 測定。

（五）氣相層析條件

分析者可以選擇單管柱或雙管柱氣相層析。下表列有建議之管柱及操作條件。只要能符合數據品質的要求（例如層析解析度、待測化合物裂解程度以及靈敏度），使用其他種類管柱，寬口或窄口毛細管柱均可。

1. 分析非衍生化酚類之雙管柱操作條件：

管柱 1：	DB-5
管柱 2：	RTx-50
載流氣體：	氮氣
輔助氣體：	氮氣
升溫條件：	50°C 維持 4 min，每分鐘以 8°C 升溫至 220°C，維持 10 min
注射口溫度：	235°C
偵測器溫度：	325°C
偵測器：	兩個 FID

2.分析酚類 PFB 衍生物之雙管柱操作條件：

管柱 1：	DB-5
管柱 2：	DB-1701
載流氣體：	氮氣
流速：	6 mL/min
輔助氣體：	氮氣
流速：	20 mL/min
升溫條件：	150°C 維持 1 min，每分鐘以 3°C 升溫至 275°C，維持 2 min
注射口溫度：	250°C
偵測器溫度：	320°C
偵測器：	兩個 ECD

3.分析甲基生化以及非生化酚類之單管柱操作條件：

管柱：	DB-5
載流氣體：	氮氣
流速：	6 mL/min
輔助氣體：	氮氣
流速：	30 mL/min
升溫條件：	80°C 維持 1.5 min，每分鐘以 6°C 升溫至 230°C，再每分鐘以 10°C 升溫至 275°C，維持 4.5 min
注射口溫度：	200°C
偵測器溫度：	300°C
偵測器：	FID

(六) 檢量線製備

- 依五、試劑(六)節準備檢量線標準溶液，標準溶液與樣品萃出液必須進行相同的衍生化反應。本法使用外標準品或內標準品校正法定量均可，參照「層析檢測方法總則 NIEA M150」七、步驟。
- 依七、步驟(五)節建立適當之單管柱或雙管柱氣相層析法。將儀器

條件調整至最佳解析度及感應度。當條件建立好後，樣品與標準品必須用同一條件分析。

3. 樣品注入體積為 2 μL 。只要能證明靈敏度適合，也可以改變注入體積。

4. 校正因子

參照「層析檢測方法總則」七、步驟，計算使用外標準品校正法之校正因子 (Calibration factor) 或內標準品校正法之感應因子 (Response factor)。

5. 滯留時窗

參照「層析檢測方法總則」七、步驟，建立滯留時窗 (Retention time windows)。以每個待測物和擬似標準品在起始校正時的中間濃度標準品的絕對滯留時間，作為其滯留時窗中點。

6. 起始校正線性範圍

參照「層析檢測方法總則」七、步驟，有關起始校正標準品之線性與容許範圍之規定。

7. 檢量線之確認

須分析一個檢量線中間濃度標準品來做檢量線校正確認。每一待測物之校正因子與起始校正時的差異必須在 $\pm 15\%$ 以內。若不符合品質管制標準，在該標準品溶液分析之前到上一次校正合格之間所分析之樣品應重新分析。

(七) 樣品萃出液之氣相層析分析

1. 注入 2 μL 樣品 (只要能證明靈敏度適合，也可以改變注入體積)。記錄注入樣品之體積 (記錄至 0.05 μL) 及尖峰面積之大小。樣品與標準品必須用同一條件分析。若採用內標準品定量，則於注入氣相層析儀之前添加 10 μL 內標準品於樣品中。

2. 本方法可以使用外標準品或內標準品校正法來定量非衍生或衍生化之酚類化合物，參照「層析檢測方法總則」。在檢量線製備中，標準溶液與樣品萃出液必須採用相同衍生法分析。

(1) 層析圖中化合物的尖峰可完全解析至基線時，以計算尖峰高度或是面積來定量均合適。

(2) 若儀器感應訊號超過檢量線範圍，必須稀釋後重新分析。若有尖峰重疊使得面積積分有誤差時，建議以尖峰高度來計算較適宜。

(3) 如果有部份重疊或是同時析出現象時，更換管柱或是以 GC/MS 確認，參照「半揮發性有機物檢測方法—毛細管柱氣相層析質譜儀法 NIEA M731」。

(八) 定性之確認

當樣品層析圖中尖峰之滯留時間落入標的待測物滯留時窗內時，可得初步辨認。若對樣品之特性不很了解，有必要以第二支不同靜相之層析管柱或其他方法 (例如 GC/MS) 進一步確認，參照「層析檢測方法總則」中有關待測物之確認方法。使用雙管柱法，待測物在兩支管柱

之滯留時間必須都符合辨識規範。定性確認後，尚須檢查待測物在兩支不同靜相管柱定量結果的相符情形，參照「層析檢測方法總則」，有關以雙管柱法確認之討論與數據報告方式。

八、結果處理

- (一) 當使用外標準品校正法時，須決定樣品中對應於檢量線標準溶液層析圖之各個成份尖峰的大小。選擇合適的基線以測定尖峰面積或尖峰高度，才能得到正確的定量結果。

$$\text{土壤底泥或廢棄物中濃度}(\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_x)(V_t)(D)}{(\overline{CF})(V_i)(W_s)}$$

其中：

A_x ：樣品中待測物的尖峰面積（或高度）

V_t ：濃縮萃出液的總體積（ μL ）

D ：稀釋因子，若樣品或萃出液在分析前稀釋。若未經稀釋， $D=1$ 。稀釋因子沒有單位。

\overline{CF} ：由起始校正所得的平均校正因子（面積或高度/ng）

V_i ：注入GC的萃出液體積（ μL ）。樣品及檢量線標準品注入的體積必須相同。

W_s ：為樣品重（g）。土壤、底泥樣品以乾重量（g）計，若以濕樣品（W）萃取分析時，須要將水分含量扣除之。

上述各項採用指定的單位時，計算所得之濃度單位為 ng/g，相當於 $\mu\text{g/kg}$ 。

$$\text{事業廢棄物萃出液中濃度}(\mu\text{g/L}) = \frac{(A_x)(V_t)(D)}{(\overline{CF})(V_i)(V_s)}$$

其中：

A_x 、 V_t 、 D 、 \overline{CF} 、 V_i ：同上說明

V_s ：毒性特性溶出萃出液取用體積（mL）

- (二) 若採用內標準品校正法定量時，樣品濃度之計算公式如下：

$$\text{土壤底泥或廢棄物中濃度}(\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_x)(C_{is})(D)}{(A_{is})(\overline{RF})(W_s)}$$

$$\text{事業廢棄物萃出液中濃度}(\mu\text{g/L}) = \frac{(A_x)(C_{is})(D)}{(A_{is})(\overline{RF})(V_s)}$$

其中：

C_{is} ：內標準品添加於樣品萃出液之量（ng）。

A_{is} ：內標準品之尖峰面積（或高度）。

\overline{RF} ：待測物之平均感應因子。

A_x 、 D 、 W_s 或 V_s ：同上（一）說明。

上述各項採用指定的單位時，計算所得之濃度單位為 ng/g，相當於 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

九、品質管制

（一）本方法的品質管制程序可參見「層析檢測方法總則」。各種樣品製備技術的品質管制步驟可參見「有機物萃取及樣品製備法」。萃出液淨化步驟之品質管制可參見各個相關淨化法。每個實驗室應有一套正式的品保規劃書，且數據品質相關的文件記錄應保存。

（二）用於評估 GC 系統操作的品質管制步驟可參見「層析檢測方法總則 NIEA M150」，這些品管步驟包括評估滯留時窗、校正確認以及樣品之層析分析法。每日校正確認時，標準溶液中每個標的待測物之滯留時間必須在其依七、步驟（六）5 節建立之絕對滯留時窗內。否則應重新分析一次，若滯留時間仍不能落入絕對滯留時窗之內，則必須重新製作檢量線，建立新的滯留時窗。

（三）檢量線之查核

注入樣品之前，以及每分析 20 件樣品之後，須分析一個檢量線中間濃度標準品來做檢量線校正確認。若不符合品質管制標準，在該標準品溶液分析之前到上一次校正合格之間所分析之樣品應重新分析。

1. 每一待測物之校正因子與起始校正時的差異必須在 $\pm 15\%$ 以內。參照「層析檢測方法總則」七、步驟，計算校正因子或感應因子之差異百分率。
2. 若無法達到，檢查系統找出原因以及進行矯正。
3. 若仍無法達到品質管制要求，須重新建立檢量線。

（四）樣品製備與分析之品質管制

每批次或同批中每 20 個樣品須至少包含一個方法空白及查核樣品分析，另外在每個樣品、查核樣品、重複樣品、添加樣品或添加樣品重複分析中須添加擬似標準品，以評估基質效應對精密度與準確度之影響。

1. 每批次樣品必須至少進行一次添加樣品以及重複樣品分析，或添加樣品重複分析。若預期樣品含有標的待測物，則進行基質添加以及樣品重複分析，若預期不含有標的待測物，則進行添加以及添加重複分析。
2. 每批次樣品分析必須包含一個查核樣品分析。
3. 參照「層析檢測方法總則」八、結果處理，建立實驗室績效規範。

（五）擬似標準品之回收率

個別樣品中擬似標準品之回收率必須與已建立之容許規範對照。參照「層析檢測方法總則」，有關擬似標準品之數據評估與容許規範之建立。多重擬似標準品之評估與矯正措施之流程也必須列於許可之品保規劃書中。

十、精密度及準確度

- (一) 表一為以非衍生化方法分析砂質壤土中酚類化合物之滯留時間與回收率。
- (二) 表二為以甲基化衍生法分析酚類化合物之滯留時間。
- (三) 表三為以 PFBBr 衍生法分析酚類化合物之滯留時間。
- (四) 表四為以七、步驟 (五) 1 節之雙管柱分析酚類化合物標準品之滯留時間。
- (五) 表五為單一實驗室以正己烷/丙酮 (1:1) 微波萃取真實土壤添加試驗之回收率。酚類化合物之添加濃度為 2,560 µg/kg。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA, Phenols by Gas Chromatography. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Method 8041A, 2007。
- (二) 行政院環境保護署，土壤檢測方法總則 NIEA S103.61C，中華民國 98 年。
- (三) 行政院環境保護署，事業廢棄物檢測方法總則 NIEA R101.02C，中華民國 92 年。
- (四) 行政院環境保護署，層析檢測方法總則 NIEA M150.00C，中華民國 91 年。

註 1：建議以下列方式進行氣相層析儀之維護：

1. 分流器連結

為避免待測物之裂解，須清洗及去活性 (Deactivate) 或更換連接雙管柱之 Y 形壓合玻璃分流器或 Y 形熔矽玻璃分流器 (J&W Scientific、Supelco 或同級品) 之玻璃內襯管 (Insert)。亦可將接在注射埠端之毛細管柱截去數英吋至 1 英尺，或將管柱拆下，依供應商之建議以溶劑清洗。若仍無法解決，進行注射埠金屬本體之清洗及去活性，或是更換管柱。

2. 注射埠本體

將烘箱降溫，管柱拆下，注射埠降溫，取出玻璃內襯管，檢查以及清除注射埠目視可見之外物。

- (1) 將燒杯放於注射口下面，以洗瓶內裝丙酮，洗滌注射口內部，然後換成以甲苯洗滌。
- (2) 依據供應商之建議，準備去活化溶液 (Sylon-CT 或同級品)。在注射埠之內部金屬表面塗佈上去活化溶液後，依次以甲苯、甲醇、丙酮以及正己烷洗滌。裝回注射埠及管柱。
- (3) 管柱清洗

以數倍管柱體積之溶劑洗滌管柱。極性與非極性溶劑皆可，視殘留於管柱中之殘留物而定。例如依次以水、甲醇、丙酮及二氯甲

烷清洗，或是僅以二氯甲烷清洗，然後將管柱以二氯甲烷浸泡隔夜，使存在於管柱靜相中之雜質溶出。再以新的二氯甲烷洗滌管柱，瀝乾後在室溫下，通過超純氮氣乾燥。

註 2：本檢測方法產生之廢溶劑，依一般含氯及不含氯廢溶劑處理原則處理。

註 3：偶氮甲烷是致癌物而且在某些情況下容易爆炸，其廢溶液宜另外收集並加以註明處理。

註 4：本方法引用之行政院環境保護署公告方法之內容及編碼，以最新公告者為準。

表一 以 DB-5 單管柱法分析非衍生化酚類之滯留時間與回收率

化合物	滯留時間 (min)	混合標準品 號碼	添加濃度 (mg/kg)	回收率 %	相對標準 偏差 %
酚	6.635	1	20	93	16.9
2-氯酚	6.897	2	20	93	11.6
2-甲基酚	8.167	1	20	95	13.6
4-甲基酚	8.626 ^a	2	20	96	3.4
3-甲基酚	8.648 ^a	1	20	98	10.3
2,4-二甲基酚	9.632	1	20	93	11.5
2,5-二甲基酚	10.417	2	20	101	2.6
2,6-二甲基酚	10.543	1	20	101	8.1
2-硝基酚	10.575	2	20	99	2.8
2,4-二氯酚	11.288	2	20	102	2.5
2,3-二甲基酚	11.322	1	20	106	7.1
3-氯酚	11.684	1	20	116	6.7
2,6-二氯酚	12.177	2	20	104	2.8
4-氯-3-甲基酚	14.070	1	20	128	3.8
2,3,5-三氯酚	15.466	2	20	136	4.1
2,4,6-三氯酚	15.908	2	20	122	2.7
2,4,5-三氯酚	16.053	1	20	139	3.0
2,3,6-三氯酚	16.679	2	20	125	2.6
2,5-二硝基酚	18.373 ^a	1	40	177	5.1
3-硝基酚	18.374 ^a	2	20	124	4.0
2,4-二硝基酚	19.285	1	20	157	7.3
4-硝基酚	19.616	2	20	123	5.6
2,3,5,6-四氯酚	20.417	1	20	236	3.5
2,3,4,6-四氯酚	20.604	2	20	146	3.3
2-甲基-4,6-二硝基酚	21.717	1	40	201	3.8
五氯酚	24.849	2	20	168	5.0
2-丁基-4,6-二硝基酚	25.705	1	20	210	4.9

註 1：a 滯留時間重疊。分析者必須考量酚之型態（非衍生、甲基化或 PFBBr 衍生）、GC 條件、管柱以及配製不同之混合標準溶液。

註 2：取五個 5 g 乾淨砂質壤土分別添加標準品後，以索式萃取法用二氯甲烷萃取，再以步驟（五）3 節之 GC 條件得到之滯留時間。

註 3：本表數據僅供參考，各實驗室應建立其滯留時間與滯留時窗。

表二 以 DB-5 單管柱法分析甲基衍生化酚類之滯留時間

化合物 (衍生化)	混合標準品號碼	滯留時間 (min)
3-氯酚	1	7.74
2-氯酚	2	8.07
2,6-二氯酚	2	10.013
4-氯-3-甲基酚	1	10.27
2,4-二氯酚	2	12.064
2,4,6-三氯酚	2	13.123
3-硝基酚	2	13.476 ^a
2-硝基酚	2	13.476 ^a
2,3,6-三氯酚	2	14.148
4-硝基酚	2	14.640
2,4,5-三氯酚	1	15.869 ^a
2,3,5-三氯酚	2	15.869 ^a
2,3,5,6-四氯酚	1	17.499
2,3,4,6-四氯酚	2	17.554
2,5-二硝基酚	1	20.067
2-甲基-4,6-二硝基酚	1	20.912
五氯酚	2	21.538
2,4-二硝基酚	1	22.145
2-丁基-4,6-二硝基酚	1	23.867

註 1：a 滯留時間重疊。分析者必須考量酚之型態（非衍生、甲基化或 PFBBr 衍生）、GC 條件、管柱以及配製不同之混合標準溶液。

註 2：以步驟（五）3 節之 GC 條件得到之滯留時間。

註 3：本表數據僅供參考，各實驗室應建立其滯留時間與滯留時窗。

表三 以雙管柱法分析酚類 PFB 衍生物之滯留時間

化 合 物	滯留時間 (min)	
	DB-5	DB-1701
酚	4.69	6.36
2-甲基酚	5.68	7.44
3-甲基酚	6.05	7.99
4-甲基酚	6.21	8.13
2,6-二甲基酚	7.08 ^a	8.83
2,5-二甲基酚	7.08 ^a	9.02
2,4-二甲基酚	7.34 ^a	9.27
2,3-二甲基酚	7.96	10.11
2-氯酚	7.34 ^a	10.24
3-氯酚	7.86	10.78 ^a
3,4-二甲基酚	8.46	10.78 ^a
4-氯酚	8.19	11.31
2-氯-5-甲基酚	9.12	12.25
2,6-二氯酚	9.73 ^a	12.52
4-氯-2-甲基酚	9.73 ^a	12.89
4-氯-3-甲基酚	10.18	13.31
2,5-二氯酚	10.71	14.37
3,5-二氯酚	11.02 ^a	14.75 ^a
2,4-二氯酚	11.02 ^a	14.75 ^a
2,4,6-三氯酚	12.85	15.76
2,3-二氯酚	12.01	16.22
3,4-二氯酚	12.51	16.67
2,3,6-三氯酚	13.93	17.36
2-硝基酚	12.51	19.19
2,4,5-三氯酚	15.02 ^a	19.35 ^a
2,3,5-三氯酚	15.02 ^a	19.35 ^a
3-硝基	13.69	20.06
2,3,5,6-四氯酚	17.71	21.28
2,3,4,6-四氯酚	17.96	21.49
2,3,4-三氯酚	16.81	21.76
4-硝基酚	15.69	22.93
2,3,4,5-四氯酚	20.51 ^a	25.52
五氯酚	22.96	26.81
2,5-二硝基酚	20.51 ^a	30.15
2,5 二溴甲苯 (內標準品)	3.16	3.18
2,2',5,5'-tetrabromobiphenyl (內標準品)	25.16	28.68
2,4-二溴酚 (擬似標準品)	16.02	20.56

註 1：a 滯留時間重疊。分析者必須考量酚之型態(非衍生、甲基化或 PFBBr 衍生)、GC 條件、管柱以及配製不同之混合標準溶液。

註 2：以步驟(五)2節之 GC 條件得到之滯留時間，本表數據僅供參考，各實驗室應建立其滯留時間與滯留時窗。

表四 以雙管柱法分析非衍生酚類化合物標準品之滯留時間

化 合 物	滯留時間 (min)	
	RTx-50	DB-5
酚	11.70 ^a	10.17
2-氯酚	11.70 ^a	10.45
2-甲基酚	13.45	11.96
4-甲基酚	13.92 ^a	12.41 ^a
3-甲基酚	13.92 ^a	12.41 ^a
2-硝基酚	15.80	13.80
2,4- 二甲基酚	15.41	14.06
2,4-二氯酚	15.94	14.56
2,6-二氯酚	16.97	15.28
4-氯-3-甲基酚	18.73	16.89
2,3,5-三氯酚	19.29	17.89
2,4,6-三氯酚	19.81 ^a	18.22
2,4,5-三氯酚	19.81 ^a	18.35
2,3,4-三氯酚	20.42	18.55
2,3,6-三氯酚	20.72	18.81
2,4-二硝基酚	24.14	20.84
4-硝基酚	24.37	21.16
2,3,5,6-四氯酚	23.56	21.63
2,3,4,6-四氯酚	23.77	21.78
2-甲基-4,6-二硝基酚	25.46	22.64
2-丁基-4,6-二硝基酚	27.44	25.62
五氯酚	27.60	24.96

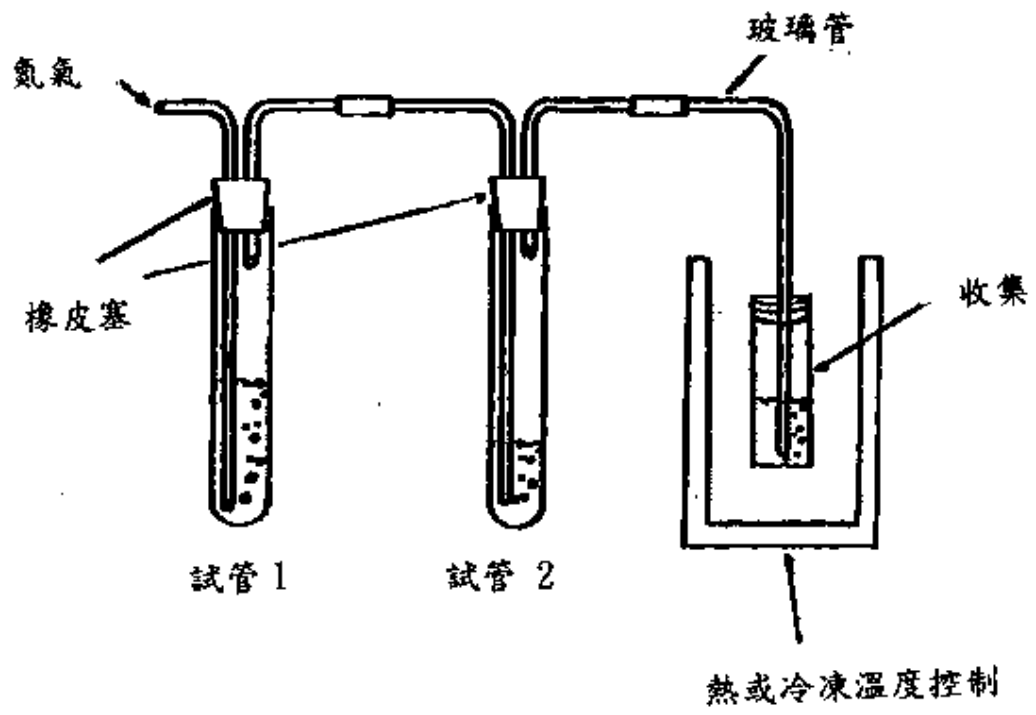
註 1: a 滯留時間重疊。分析者必須考量酚之型態 (非衍生、甲基化或 PFBBr 衍生)、GC 條件、管柱以及配製不同之混合標準溶液。

註 2: 以步驟 (五) 1 節之 GC 條件得到之滯留時間, 本表數據僅供參考, 各實驗室應建立其滯留時間與滯留時窗。

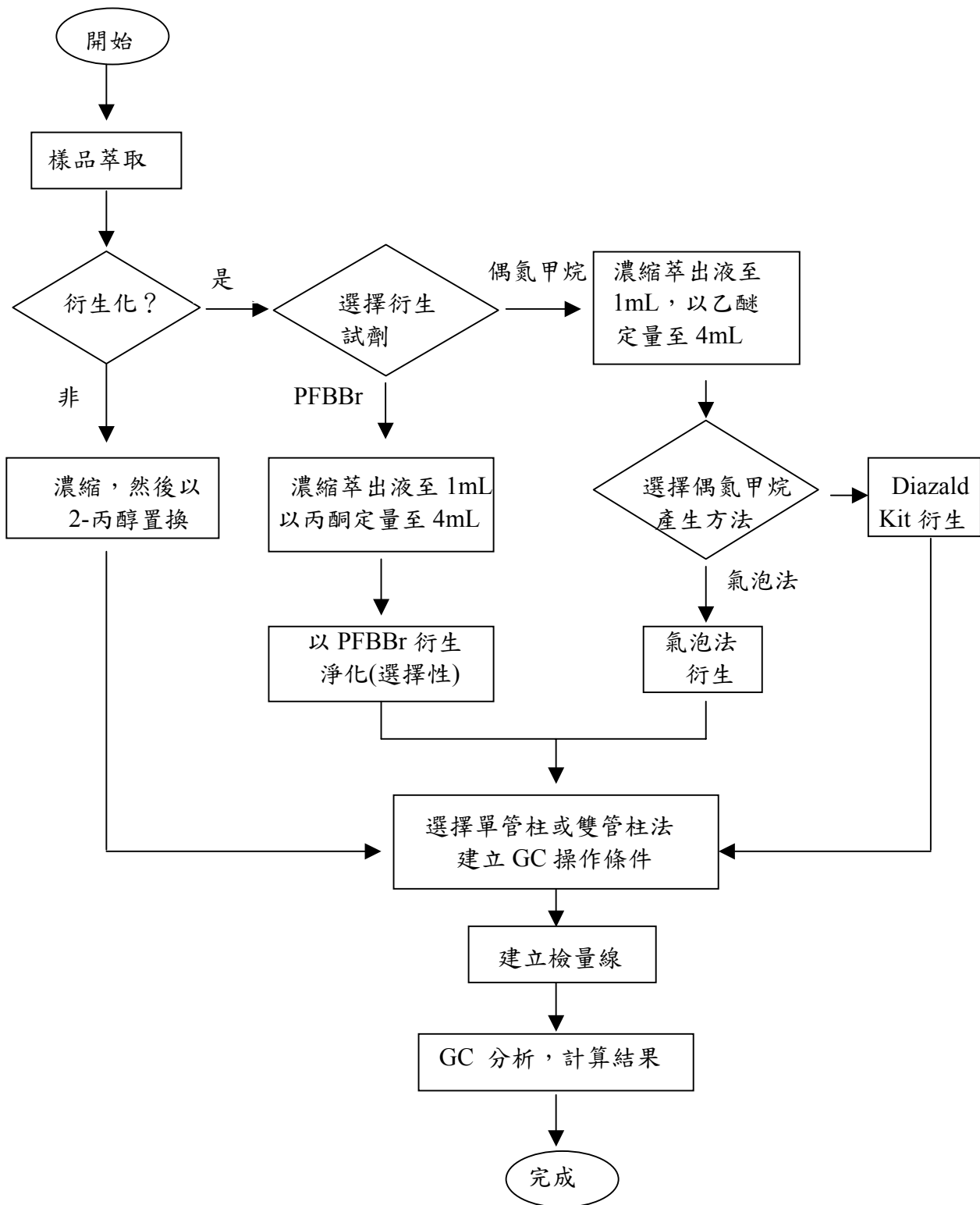
表五 單一實驗室真實土壤添加試驗之回收率

化 合 物	回收率 (%)	相對標準偏差 (%)
2-氯酚	101	4.5
間+對-甲基酚	106	3.1
2,4-二甲基酚	98	2.9
2,6-二氯酚	10	3.9
2,4,5-三氯酚	108	3.8
2,4-二硝基酚	85	13.2
2,3,4,6-四氯酚	112	4.7
2-丁基 -4,6-二硝基酚	95	12.7

註 1: 萃取方法為微波萃取, 溶劑為正己烷/丙酮 (1:1), 添加濃度為 2,560 µg/kg。



圖一 偶氮甲烷製造裝置



圖二 酚類化合物檢測方法流程圖