

土壤檢測方法總則

中華民國 98 年 10 月 12 日環署檢字第 0980092514B 號公告
自中華民國 99 年 1 月 15 日起實施
NIEA S103.61C

一、方法概要

本方法總則係依據土壤特性及待檢測項目性質，提供土壤檢測的樣品保存、樣品處理及測定等的綜合指引，作為執行土壤樣品指定項目檢測的參考。

二、適用範圍

本總則為土壤中重金屬、有機污染物含量的檢測概述。詳細的檢測方法參見表一、表二及圖一。對於土壤採樣的採樣工具選擇與使用、現場簡易篩選的方法、採樣點規劃及採樣的品管作業等，詳見「土壤採樣方法 NIEA S102」。

三、干擾

- (一) 溶劑、試劑、玻璃器皿及其他樣品處理過程中所用的器皿，皆可能對樣品分析造成誤差或干擾。必須在設定的分析條件下，進行方法空白分析，證明其無干擾。必要時需在全玻璃系統內進行試劑及溶劑的純化。
- (二) 實驗室中常用塑膠物品易造成鄰苯二甲酸酯污染，必須避免使用塑膠製品。鄰苯二甲酸酯常被用做可塑劑，且極易自塑膠物質中被萃取出來，必須執行一系列的品質管制加以避免。
- (三) 執行揮發性有機化合物檢測時，濃度較低樣品極易被同一實驗室中處理其他樣品的有機溶劑所污染。二氯甲烷極易穿透容器或管線造成污染，此時應有適當的防止措施如隔離實驗場所、獨立的空調設施等。
- (四) 無機項目的樣品瓶不論是硼矽玻璃、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、或鐵氟龍等材質，可依下述的清洗程序，以降低因容器所致的污染：清潔劑、自來水洗滌、1:1 硝酸淋洗、自來水沖洗、以 1:1 鹽酸淋洗、自來水沖洗，最後以試劑水洗淨（註 1）。

四、設備及材料

(一) 樣品容器

- 1.廣口塑膠瓶或(厚)塑膠袋：容量 1 L 或以上的塑膠瓶，或耐重的塑膠袋，使用於無機項目(如重金屬)的檢測分析。
- 2.直(廣)口玻璃瓶：容量 500 mL、1 L，瓶蓋附鐵氟龍墊片，使用於有機項目檢測用。如為檢測揮發性有機物項目，則使用容積 125 mL 或以下的直口玻璃瓶，樣品瓶中土樣需盡量裝滿，瓶蓋附鐵氟龍墊片；或依相關檢測方法的規定使用。
- 3.採樣襯管：依照「土壤採樣方法(NIEA S102)」。
- 4.其他檢測項目樣品容器，依照各檢驗測方法規定。

(二) 樣品前處理設備

- 1.木鎚。
- 2.標準篩 2 mm (10 mesh)。
- 3.玻璃或不含待測物之器皿：土壤乾燥用。
- 4.重金屬類：加熱的消化設備，可參考各待測物檢測方法規定。
- 5.有機物
 - (1)揮發性化合物：使用吹氣捕捉、頂空進樣或蒸餾處理的設備等，參考各檢測方法規定。
 - (2)半揮發性化合物：使用索氏萃取、自動索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取等前處理方法，或使用淨化裝置等，可參考各檢測方法規定。

(三) 分析儀器

- 1.重金屬類：可選用火焰式原子吸收光譜儀(FLAAS)、電熱式原子吸收光譜儀(GFAAS)、感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)、感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)、汞偵測儀(CVAAS、CVAFS)或其他適當分析儀器，詳見各檢測方法規定。
- 2.有機物類：使用層析分析方法，包括氣相層析儀(GC/FID、PID、

ELCD、ECD、NPD、FPD)、高效能液相層析儀(HPLC)、氣相層析質譜儀(GC/MS)或其他適當分析儀器,可參考各檢測方法規定。

五、試劑

- (一) 除非另有說明,否則所有檢測用的試藥,必須是分析試藥級。若須使用其他等級試藥,則在使用前必須確認該試劑的純度足夠高,不致降低檢測結果的準確度。
- (二) 試劑水:方法中所謂的水若無特別指定,皆指試劑水。
 1. 一般試劑水:適用於重金屬及一般檢測分析。通常由自來水先經過初濾及離子交換樹脂處理,再經全套玻璃蒸餾器或更進一步的離子交換樹脂處理,需避免蒸餾器受污染。試劑水需符合空白試驗的規範。
 2. 不含有機物試劑水:適用於有機物檢測。一般指試劑水中干擾物的濃度低於有機待測物的方法偵測極限。可將自來水經由活性碳吸附床處理,或由純水製造系統製造而得。
 3. 不含揮發性有機物試劑水:適用於揮發性物質分析用的不含有機物試劑水。可將上述試劑水煮沸 15 分鐘後,保持水溫在 90 °C,同時於水中通入惰性氣體 1 小時,趁熱裝入密閉容器內放冷備用。
- (三) 儲備標準品:儲備溶液可由純標準品自行配製或購置經確認的標準品。參見各特定檢測方法中敘述。
- (四) 內部標準品:為待測物的溴化物、氟化物或同位素異構物,或是類似待測物的化合物,但不可能存在於環境樣品中者。在上機分析前方加入各樣品中,參見各特定檢測方法中敘述。
- (五) 擬似標準品:為不具化學活性且不存在於環境樣品中者,其化學組成及表現與待測物相仿。擬似標準品的回收率,是用來檢查異常的基質影響和整批樣品分析過程等,必須於樣品進行處理前,加入每一樣品、空白樣品、重複樣品、品管樣品和添加樣品中。擬似標準品的類別,參見各特定檢測方法中敘述。

六、採樣與保存

- (一) 土壤採樣與保存規定詳見「土壤採樣方法 (NIEA S102)」及各待測物檢測方法中規定，表三說明檢測最少需要量與保存方式。
- (二) 如為檢測重金屬項目，將樣品放置於乾淨的玻璃或不合待測物之器皿中，目視以手剔除石礫、樹枝等雜物後，自然風乾（約需 7 至 10 天）或以 $30 \pm 4^\circ\text{C}$ 烘箱烘乾或冷凍乾燥（註 2）。風乾過程需偶而將團粒（如粒徑 $>15\text{ mm}$ ）剝散，以免土壤因脫水而緊密膠結，並有利於乾燥速度。風乾完成後，以木鎚打碎，以 2 mm (10 mesh) 標準篩篩出 $<2\text{ mm}$ 土壤（需全部過篩）。再充分混合均勻裝入樣品瓶中，置於 $4 \pm 2^\circ\text{C}$ 下冷藏保存（註 3）。
- (三) 檢測揮發性有機化合物樣品在分析前，不應作任何處理以免擾動樣品造成分析誤差。
- (四) 檢測有機項目的玻璃樣品瓶與瓶蓋的墊片使用前需先以清潔劑及自來水清洗，繼以試劑水沖洗，再放入 100°C 以下的烘箱內烘乾 1 小時（註 4）。

七、步驟

土壤的檢測需依待測物的特性並參考方法的適用範圍，選擇適當方法據以執行。以下分別依照基本性質、重金屬及有機物分類說明（參見圖一）。

- (一) 基本性質：檢測土壤基本性質的項目與方法很多，包括質地分析、密度、陽離子交換容量 (CEC) 及其他項目，可參見相關土壤分析方法進行分析。本檢測方法總則僅列出可輔助污染管制檢測方法中所需的基本性質項目，包括可將土壤濕基換算為乾基的「土壤中水分含量測定方法 — 重量法」及「土壤中氫離子濃度指數 (pH 值) 測定方法」。
- (二) 重金屬：以前處理消化方法使待測金屬成為溶解性離子狀態，再選用原子吸收、原子發射或質譜法加以分析。
 - 1. 樣品前處理：以前處理消化方法使待測金屬成為溶解性離子狀態，再選用原子吸收、原子發射或質譜法加以分析。
 - (1) 王水消化法：土壤樣品以王水在加熱迴流下消化處理，參考「土壤中重金屬檢測方法 — 王水消化法」。

(2)汞檢測的消化法：土壤樣品以王水及高錳酸鉀消化處理，參考「土壤、固體或半固體廢棄物中總汞檢測方法 — 冷蒸氣原子吸收光譜法」。

(3)砷檢測的消化法：土壤樣品以 9.6 M 鹽酸消化處理，參考「土壤中砷檢測方法 — 砷化氫原子吸收光譜法」。

(4)其他使用硝酸/鹽酸/過氧化氫的酸消化法、以氫氟酸/硝酸/及/或鹽酸的微波消化法及鹽酸部分萃取法等，各為特定檢測目的使用，不在本檢測方法總則內敘述。

2. 檢測儀器：

(1)原子吸收光譜儀：依原子化裝置不同，分為火焰式原子吸收光譜儀 (FLAAS)、電熱式原子吸收光譜儀 (GFAAS)、檢測砷的氫化式原子吸收光譜儀 (HGAAS)、或檢測汞的冷蒸氣原子吸收光譜儀 (CVAAS) 或冷蒸氣原子螢光光譜儀 (CVAFS)。

(2)感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-AES)。

(3)感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS)。

(三) 有機物：各種前處理方法，對土壤有機待測物的萃取或回收程度不同，須依土壤特性及待測物性質，選擇適當的樣品製備、萃取及/或淨化方法處理樣品，再選擇適當的檢測方法執行檢測。以下分別敘述：

1. 檢測半揮發性有機物 (含多氯聯苯、有機氯等) 的樣品製備、萃取及/或淨化：樣品的處理應參考方法的適用範圍選擇，有索氏萃取法、自動索氏萃取法、超音波萃取法、加壓流體萃取法等。參見表一。

如處理後的萃液基質複雜或有干擾產生時，則再經適當的淨化方法，予以淨化，可選擇的淨化方法如：礬土管柱淨化法、矽酸鎂淨化法、矽膠淨化法、膠滲透淨化法、酸鹼分配淨化法、去硫淨化法、硫酸/高錳酸鉀淨化法等，參見表一。

2. 檢測揮發性有機物的樣品製備與萃取：依待測物的特性，選擇不同的前處理方法，詳各方法的適用範圍。針對水溶性低者，

可選擇土壤中揮發性有機物檢測—頂空進樣法、土壤中揮發性有機物檢測—吹氣捕捉進樣法；針對水溶性高者，則宜使用土壤中揮發性有機物檢測—真空蒸餾法。參見表一。

3. 檢測儀器：各種儀器對各類有機物的靈敏度不同，依檢測數據的目標需求，可選用的儀器有：與氣相層析儀（GC）連接適當的偵測器（如 FID、ECD、FPD、PID、ELCD、NPD 等）、氣相層析質譜儀（GC/MS）或是高效能液相層析儀（HPLC）等。

4. 測定方法：

(1) 各類有機化合物的檢測須依據各特定檢測技術，參見表二。

(2) 除表二所列相關檢測技術，必要時亦可考慮使用氣相層析儀/霍式紅外線偵測器（GC/FTIR），可提出有機異構物的光譜圖供判定分析用。

(3) 部分有機化合物檢測鑑定可使用免疫化學法（Immunoassay methods），其快速篩選流程可提供即時的污染狀況。

(4) 部分有機化合物可使用篩選分析（Screening methods），由樣品的半定量濃度，快速提供污染狀況，或供進行標準檢測方法時，稀釋倍數的參考。

八、結果處理

除非另有規定，否則皆使用國際單位系統(SI)表示，土壤通常以 mg/kg（乾基）表示，高濃度時可用 % 表示。

九、品質管制

(一) 品質管制係為監控檢測過程，在規範下執行，土壤檢測的品管規定，依據各特定檢測方法執行。

(二) 以 20 個樣品數為一個分析批次；不足 20 個樣品則仍以一個批次計。

(三) 檢量線：完成檢量線製作後，必須以另一不同來源或不同批號的標準品，執行檢量線中間濃度確認。另每批次分析結束時/或每隔 20 個樣品後，檢量線必須以檢量線中間濃度查核。

(四) 空白樣品分析：每批次分析檢測時應同時分析空白樣品，依其目的有如下二種：

1. 方法空白樣品又稱試劑空白樣品：用以確認樣品，在分析檢測過程是否受到污染。方法空白樣品中的待測物濃度，應至少不能高於下述二種情況的最高者時，方能被接受：

A、方法偵測極限的 2 倍。

B、須低於待測物法規管制標準值的 5%。

2. 運送空白樣品及現場空白樣品：檢測揮發性有機物的樣品，在運送過程中，須確認樣品是否受到污染。如在採樣地點且於開始採樣時，將此試劑水瓶蓋打開，迄採樣作業結束時，再蓋緊，則此試劑水瓶為現場空白樣品。

(五) 重複樣品分析：同一樣品重複分析，係將重複樣品，依相同前處理及分析步驟執行檢測，所得測定值計算其相對差異百分比 R 認定分析的精密度。重複樣品分析亦有重複樣品分析、添加重複樣品分析的不同。每批次分析檢測時，應擇一併同分析。

(六) 添加樣品分析：添加已知濃度的濃縮標準品，於一樣品中（是否須添加樣品中全部待測物標準品或特定標準品，依各檢測方法規定辦理）。再與原樣品經過相同程序處理分析，計算其添加回收率 P，可檢測樣品的基質效應與檢測方法的誤差。每批次分析檢測時，應併同分析。

(七) 查核樣品分析：一含有基質且待測物濃度為已知的樣品，目的在於檢查整個檢測方法的效率。可使用經確認方法濃度的樣品（如標準參考樣品 SRM），其測定值須在可接受範圍內，否則應停止檢測並尋找原因。

十、參考資料

(一) U.S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical / Chemical Methods, SW - 846. Chapter One "Quality Control", 1992, Chapter Two "Choosing The Correct Procedure", 2000, Chapter Three "Inorganic Analytes", 2000, Chapter Four "Organic Analytes", 2000.

(二) ISO / DIS 11464: Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analysis, 1992.

(三) 行政院環境保護署，「土壤採樣方法 NIEA S102」。

(四) ASTM vol 14.02 E11-04 Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes p14-18.

註 1：不得用鉻酸清洗無機檢測項目的玻璃器皿，特別是需分析樣品中的鉻時。市售非鉻清潔劑（如：Nochromix）可作為鉻酸清潔劑的替代品，但其清潔成效，必須有符合分析品質管制需求的書面證明。（鉻酸亦不得用於塑膠瓶的清洗）。

註 2. 任何一種預處理方法，皆會影響部分土壤性質，剔除雜物時，應儘量回收附著其上的土壤樣品。烘乾方法因乾燥速度較快，可降低微生物作用的影響。乾燥、研磨、過篩等預處理工作，最好能在個別獨立的空間中進行，並避免樣品間的交互污染。風乾或烘乾的土樣，厚最好不超過 15 mm，風乾時，須避免直接日曬，並使用不吸水的容器。對受有機性污染的土壤樣品，必須採取特殊措施，避免與皮膚接觸，且在乾燥過程，必須注意通風與排氣等

註 3. 敲碎或研磨、過篩後，皆應將土壤樣品，重新混合。若檢測樣品量小於 2 g，則需另取經過 2 mm 篩的代表性土樣，至少 20 g 進一步研磨，如果檢測項目，只有汞及砷時，使通過 0.250 mm（60 mesh）篩網，如果檢測項目，尚包括汞、砷及其它重金屬時，則全部一次通過 0.150 mm（100 mesh）篩網，再進行檢測或依檢測方法的規定進行。

註 4. 瓶蓋墊片不宜加熱過久，如加熱 105 °C 超過 1 小時，矽烷會開始劣化。

註 5. 本方法總則引用的公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一 待測有機物土壤樣品製備、萃取與淨化方法一覽表

有機物類別	製備與萃取	淨化方法
非鹵有機物化	頂空進樣、吹氣捕捉、真空蒸餾	

合物		
揮發性芳香族及鹵化物	頂空進樣、吹氣捕捉	
揮發性有機物	頂空進樣、吹氣捕捉、真空蒸餾	
酚類	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	矽膠、膠滲透、酸鹼分配
鄰苯二甲酸酯類	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	礬土、矽酸鎂、膠滲透
硝基芳香族和環酮	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	矽酸鎂、膠滲透
多環芳香族烴	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	礬土、矽膠、膠滲透
氯化碳氫化合物	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	矽酸鎂、膠滲透
苯胺及其衍生物	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	矽酸鎂、膠滲透
氯系除草劑	見氯系除草劑方法	見氯系除草劑方法
有機氯殺蟲劑	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	矽酸鎂、膠滲透、去硫
有機磷農藥	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	矽酸鎂
多氯聯苯	自動索氏萃取、索氏萃取、超音波萃取、加壓流體萃取	矽酸鎂、矽膠、硫酸高錳酸鉀
胺基甲酸鹽	見胺基甲酸鹽檢測方法	見胺基甲酸鹽檢測方法
戴奧辛/呔喃	見戴奧辛/呔喃檢測方法	見戴奧辛/呔喃檢測方法

表二 有機物檢測方法一覽表

有機物類別	GC/MS 技術	特定 GC 技術	HPLC 技術
非鹵有機化合物		FID	
揮發性芳香族及鹵化物		PID-ELCD	
揮發性有機物	√		
酚類		FID	
鄰苯二甲酸酯類		ECD	
硝基芳香族與環酮		ECD、NPD	
多環芳香族烴	√		√
氯化碳氫化合物		ECD	
苯胺及其衍生物		NPD	
氯系除草劑	√		
有機氯殺蟲劑		ECD	
有機磷農藥		FPD、NPD	
多氯聯苯		ECD	
半揮發性有機物	√		
胺基甲酸鹽			√
戴奧辛/呔喃	√		

GC 使用偵測器：ECD 表示使用電子捕捉偵測器

ELCD 表示使用電解導電感應偵測器

FID 表示使用火焰離子偵測器

FPD 表示使用火燄光度偵測器

NPD 表示使用氮磷偵測器

表三 土壤樣品檢測最少需要量與保存方式

檢 測 項 目	最少樣品量 (g)	容 器 (註 6)	保 存 方 法	最 長 保 存 期 限
水分	50	密閉玻璃或塑膠袋 (瓶)	暗處, 室溫	註 7
pH 值	50	玻璃或塑膠袋 (瓶)	室溫	180 天
As、Cd、Cr、 Cu、 Pb、Ni、Zn	500	玻璃或塑膠瓶	室溫	180 天
Hg	100	玻璃或塑膠袋 (瓶)	4±2°C 冷藏	28 天
多氯聯苯	100	250 mL 直口玻璃瓶附鐵氟龍墊片	4±2°C 冷藏	—
半揮發性有機物、有機氯系農藥	250 g (mL) × 2	250 mL 直口玻璃瓶附鐵氟龍墊片	4±2°C 冷藏	14 天 (採樣至萃取) 40 天 (萃取至分析)
揮發性有機物	125 g (mL) × 2	125 mL 直口玻璃瓶附鐵氟龍墊片	4±2°C 冷藏	14 天 (採樣至分析)

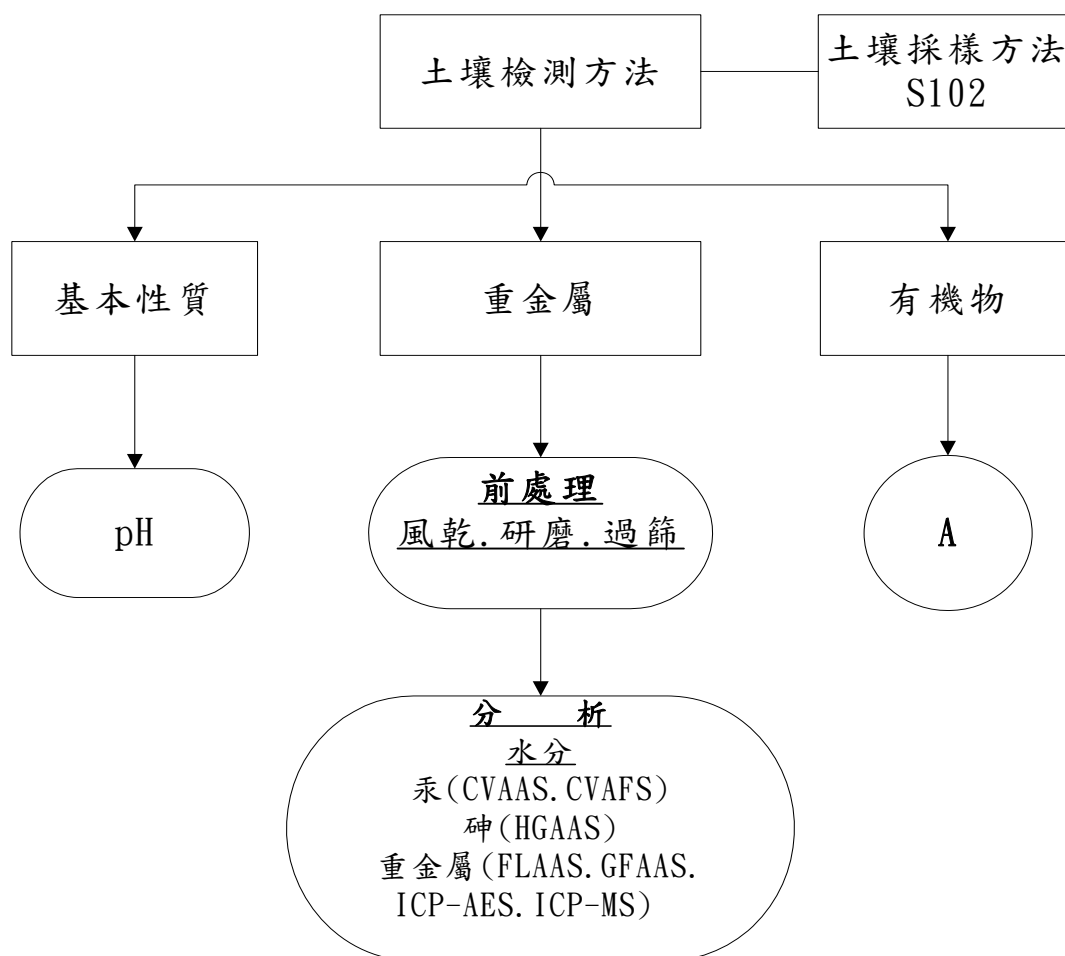
註 6：(1)採樣襯管或採樣管：亦可作為各種成分項目樣品容器。

(2) PET、鐵氟龍襯管及金屬管：適用於各種成分。但銅管不適用於檢測銅的土樣。

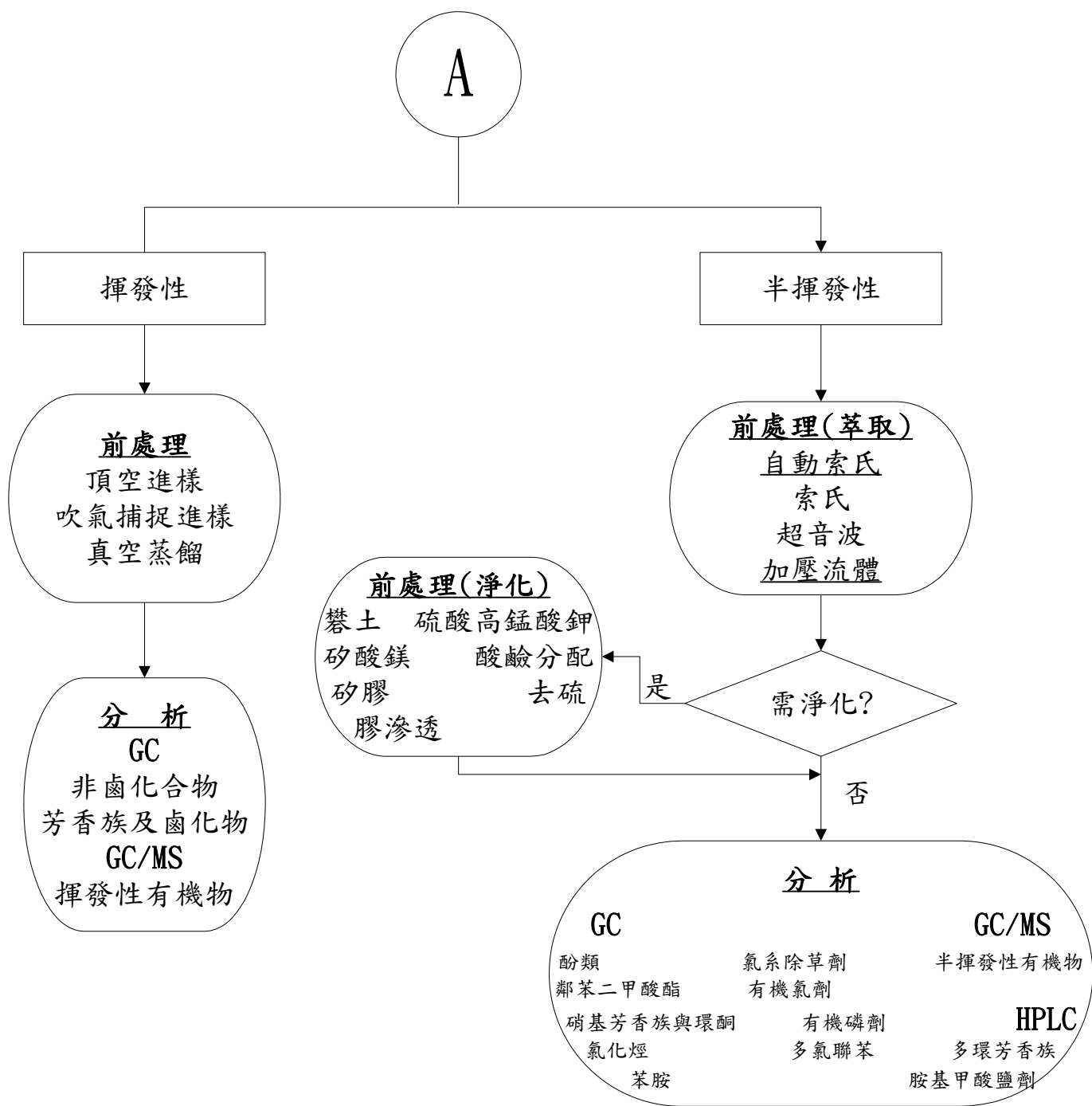
註 7：土壤水分的保存期限依分析目的不同分為下述二種：

(1)現場採樣後瞭解水分含量時，應儘速進行測試，保存時避免水分逸失。

(2)計算乾基狀態下污染物濃度用時，應在污染物分析取樣同時進行水分測試。



圖一 土壤樣品檢測方法流程圖



圖一 土壤樣品檢測方法流程圖 (續)