

# 事業廢棄物萃出液中揮發性有機物檢測方法 —吹氣捕捉／毛細管柱氣相層析質譜儀偵測法

中華民國 107 年 5 月 14 日環署授檢字第 1070002859 號公告  
自中華民國 107 年 8 月 15 日生效  
NIEA R703.12B

## 一、方法概要

事業廢棄物樣品經由「事業廢棄物毒性特性溶出程序」(NIEA R201)以零空間萃取容器(Zero-headspace extraction vessel, ZHE)萃取後，其萃出液以吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法，分析揮發性有機物(VOCs)。分析流程係將萃出液以注射器或自動注射裝置，注入吹氣捕捉系統中，於室溫下，將惰性氣體通入，使其中之揮發性成份，自液相轉成氣相，再將其吹入捕捉管中，使所有的揮發性有機物吸附在其中。當吹氣捕捉過程完成後，將捕捉管加熱，並以惰性氣體，將吸附於其內的成份，逆向吹洗下來，使其中之揮發性有機物，脫附並導入氣相層析質譜儀(GC/MS)中進行分析，以每個化合物的相對滯留時間及質譜，檢測樣品中的含量。

## 二、適用範圍

本方法適用於檢測事業廢棄物萃出液中的苯、四氯化碳、氯苯、氯仿、1,4-二氯苯、1,1-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯乙烯、1,2-二氯乙烷及丁酮等化合物。

## 三、干擾

- (一) 大部分污染問題，源自於吹氣氣體中的不純物，以及來自捕捉管前端接頭處，釋出的有機物。於設定的分析條件下，須以實驗室的試劑空白，確認整個分析系統確實無污染。
- (二) 當分析高濃度樣品後，接著分析低濃度樣品，會發生高濃度樣品殘留物轉入下次樣品中的跨次污染，當分析異常高濃度樣品後，需接著分析試劑水，以檢查是否有跨次污染。捕捉管及系統中其他部分易受污染，因此，需經常進行整個系統的烘脫及吹氣。

## 四、設備與材料

- (一) 烘箱。
- (二) 微量注射針：1  $\mu\text{L}$ 、5  $\mu\text{L}$ 、10  $\mu\text{L}$ 、25  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、250  $\mu\text{L}$ 、500  $\mu\text{L}$  及 1000  $\mu\text{L}$ 。
- (三) 注射針閥：二通式，具旋轉密合接頭，適用於吹氣裝置。

- (四) 注射器。
- (五) 分析天平：精確至 0.0001 g。
- (六) 量瓶：10 mL 及 100 mL，具磨砂口瓶蓋。
- (七) 吹氣捕捉系統：吹氣捕捉系統包括三個獨立的設備，樣品吹氣設備、捕捉管及脫附設備，有市售商品可供使用；亦可使用其他可有效分離待測物之吹氣捕捉與吸附及脫附系統，參見水中揮發性有機化合物檢測方法－吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法 (NIEA W785)。
- (八) 氣相層析質譜儀
  - 1. 氣相層析儀：可控溫及具有微調流量控制器。
  - 2. 分離管柱：DB - 624，60 m×0.32 mm ID，膜厚 1.8 μm 毛細管柱，或可使用其他可有效分離待測物之層析管柱。
  - 3. 質譜儀：每 0.7 秒內可由 35 amu 掃描至 265 amu，使用 EI 方式離子化，撞擊電子能量為 70 eV。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：不含有機物之水，或符合前述規格之市售純水，水中待測物之含量低於方法偵測極限且不含其他干擾物。此類試劑水可由純水製造系統製造不含有機物之去離子水。針對揮發性有機物質分析用之不含有機物試劑水，可將蒸餾水煮沸 15 min 後，將水溫保持在 90°C，通入惰性氣體 1 小時。
- (二) 甲醇：殘量級（或同等級）。
- (三) 氦氣(He)：純度為 99.999% 以上。
- (四) 氮氣(N<sub>2</sub>)：純度為 99.99% 以上。
- (五) 化合物標準品：分析試藥級或同級品，純度 98% 以上。可使用單一或混合之標準品。
  - 1. 苯(Benzene)
  - 2. 氯仿(Chloroform)
  - 3. 四氯化碳(Carbon tetrachloride)
  - 4. 氯苯(Chlorobenzene)
  - 5. 丁酮(2-Butanone)
  - 6. 1,2 - 二氯乙烷(1,2 - Dichloroethane)

7.1,1 - 二氯乙烷(1,1 - Dichloroethene)

8.四氯乙烷(Tetrachloroethylene)

9.1,4-二氯苯(1,4 - Dichlorobenzene)

10.三氯乙烷(Trichloroethylene)

11.氯乙烷(Vinyl chloride)

(六) 儲備標準溶液(Stock standards solution)：儲備溶液可由純標準品自行配製或採購市售之標準品。

1.將 10 mL 量瓶放在天平上先歸零，加入大約 9.8 mL 甲醇，使其靜置約 10 分鐘，不要加蓋，直到所有沾到甲醇液體的容器表面乾燥為止，精確秤量至 0.1 mg。

2.依下述步驟，加入參考標準品：

液體：使用 100  $\mu$ L 的注射針，立即加入兩滴或兩滴以上的標準參考品於量瓶中，再秤重。加入的標準品液體必需直接落入甲醇液體中，不得與量瓶的瓶頸部份接觸。

3.再秤重，稀釋至刻度，蓋上瓶蓋，倒置量瓶數次，使充份混合。以參考標準品的淨重，計算其於溶液中的濃度(mg/L)。若該化合物的純度為 98% 或更高時，則所秤之重量，可直接計算儲備標準溶液之濃度，而不需考慮因標準品純度不足 100% 所造成之誤差。

4.將儲備溶液倒入有鐵氟龍內襯附螺旋蓋或夾壓式密封蓋的褐色玻璃瓶。瓶端空間愈少愈好，儲存於  $-10^{\circ}\text{C}$  至  $-20^{\circ}\text{C}$  低溫。使用後應儘速返還冰櫃中以避免揮發性有機物揮發，儲存期限為 1 年或依製造商標示。

(七) 中間標準溶液：將儲備標準溶液，以甲醇稀釋配製成所需之單一或混合化合物之中間標準溶液。

(八) 檢量線標準品：取中間標準溶液，以不含有機物的試劑水製備至少五種不同濃度之檢量線標準品，最低一點濃度須接近方法定量極限，其他濃度須涵蓋真實樣品之預估濃度或氣相層析質譜儀的偵測線性範圍內之濃度。

(九) 擬似標準品(Surrogate standards)：配製或購買含 Toluene -  $d_8$ ，4 - Bromofluorobenzene 和 1,2 - Dichloroethane -  $d_4$ ，以甲醇為溶劑之 250  $\mu\text{g}/\text{mL}$  至 2500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  儲備溶液。

(十) 內標準品(Internal standards)：配製或購買含 Fluorobenzene, Chlorobenzene - d<sub>5</sub> 和 1,4 - Dichlorobenzene - d<sub>4</sub>，以甲醇為溶劑之 250 µg/mL 至 2500 µg/mL 儲備溶液。

(十一) 質譜儀校正標準品溶液：配製或購買含對氟溴化苯(4 - Bromofluorobenzene, BFB)標準品。

## 六、採樣與保存

略

## 七、步驟

(一) BFB 績效測試：氣相層析質譜儀分析前，應先分析 25 ng 或更小量之 BFB，確定其質譜能符合表二之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。此一分析應每 12 小時執行 1 次。

(二) 檢量線製作

1. 分取至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，裝入注射器或自動進樣設備，其最低一點濃度須接近方法定量極限。調整適當體積後，加入適量之內標準品及擬似標準品溶液並充分混合，注入吹氣捕捉裝置，進行吹氣、捕捉、脫附、自動導入氣相層析質譜儀中，將尖峰面積與化合物濃度及內標準品濃度，依下式計算感應因子(Response factor, RF)：

$$RF = A_x \times C_{is} / A_{is} \times C_x$$

A<sub>x</sub>：化合物特性離子之面積

A<sub>is</sub>：內標準品特性離子之面積

C<sub>is</sub>：內標準品之濃度

C<sub>x</sub>：化合物之濃度

2. 在工作之濃度範圍內，感應因子之相對標準偏差應小於 20 % 內，以平均感應因子作定量分析，否則須檢查儀器狀況，重新製作檢量線。

3. 檢量線確認：檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認。

(三) 氣相層析儀條件參考如下（可視實際需要適當調整）：

分離管柱：DB - 624，60 m × 0.32 mm ID，膜厚 1.8 µm

烘箱溫度：啟始 60 °C 維持 4 分鐘，每分鐘以 8 °C 升溫

到 200 °C 維持 7 分鐘。

注射溫度：160 °C

載流氣體：氦氣

載流氣體流速：1.2 mL/min

分流比率：1:10

(四) 質譜儀操作條件參考如下(可視實際需要適當調整)：

離子化方式：EI, 70 eV

質譜掃描範圍：35 amu 至 265 amu

界面傳輸溫度：240°C

離子源溫度：170°C

掃描時間：每一尖峰至少須有 8 次掃描，且每一掃描不得超過 0.7 秒。

(五) 樣品分析

1. 確認氣相層析質譜儀之條件合於分析條件。
2. 將樣品裝入注射器或自動進樣設備，並調整適當體積後添加適量內標準品及擬似標準品溶液，於注射器中，充分混合後，注入吹氣捕捉裝置，進行吹氣、捕捉、脫附、自動導入氣相層析質譜儀中，進行定性及定量之分析。
3. 分析時個別添加擬似標準品與內標準品，於每一待上機分析之檢量線標準品、空白樣品、真實樣品及品管樣品中。

## 八、結果處理

(一) 定性分析

1. 氣相層析質譜儀之 BFB 校正符合表二規範。
2. 樣品與標準品比較其相對滯留時間差，應在其檢量線平均滯留時窗的 3 倍相對偏差或平均滯留時間  $\pm 0.03$  分鐘範圍。
3. 比較特性離子時應符合下列要求：
  - (1) 標準質譜中相對強度大於 10% 之特性離子均應出現在樣品中。
  - (2) 樣品中符合上項要求特性離子之大小應在標準品相對離子強度的  $\pm 20\%$  之間。

(3)對於有些重要的離子（如分子離子），雖然其相對強度小於 10%，亦應列入評估中。

## (二) 定量分析

參考表三中所列化合物之主要特性離子積分定量，如果主要特性離子在樣品中遭受干擾，可採用次要特性離子來定量。本方法之定量分析是採取內標準法，待測物濃度計算方式如下：

$$\text{濃度}(C) (\mu\text{g/L}) = [(A_x)(C_{is})(D_f)] / [(A_{is})(\overline{RF})(V_o)]$$

其中

$A_x$  = 待測物之定量離子圖譜面積

$C_{is}$  = 注入內標準品量(ng)

$D_f$  = 萃出液稀釋倍數

$A_{is}$  = 內標準品的定量離子圖譜面積

$\overline{RF}$  = 待測物平均感應因子

$V_o$  = 萃出液樣品取量體積(mL)

## 九、品質管制

- (一) 檢量線確認：所得之感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差應在±20%內（或所測得濃度之相對誤差應在 ±20%內）。
- (二) 檢量線查核：每批次或每 12 小時樣品分析，其感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差應在 ±25%內（或所測得濃度之相對誤差應在 ±25%內）。
- (三) 空白樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次空白樣品分析。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次查核樣品分析，其回收率應在 75% 至 125%之間。
- (五) 重複樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 25%內。
- (六) 添加樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行 1 次添加樣品分析，其回收率應在 65% 至 135%之間。
- (七) 內標準品監測：進行樣品分析時，必須同時評估內標準品(如表四)之感應面積，其感應面積與檢量線標準溶液之感應面積比較，應在 50% 至 150%範圍之間，或其感應面積與最近的檢量線查核溶液之感應面積比較，應在 70% 至 130%範圍之間。

- (八) 擬似標準品回收率：進行樣品分析時，必須同時評估擬似標準品之回收率，應在 60% 至 140%範圍之間。

#### 十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室以不含待測物的飛灰真實樣品經過溶出試驗後，所得的萃出液進行添加分析，表五及表六分別為標準品及擬似標準品添加的分析結果，添加濃度為 50 µg/L。表七為二個真實樣品萃出液進行標準品添加重複分析的回收率及相對差異百分比，添加濃度為 50 µg/L。

#### 十一、參考資料

- (一) U.S.EPA , Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Method 524.3, 2009.
- (二) U.S.EPA , Purge-and-Trap for Aqueous Samples. Method 5030C, 2003.
- (三) U.S. EPA ,Closed - System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Wasted Sample", Method 5035,1996.
- (四) U.S. EPA , Hexadecane Extraction and Screening of Purgeable Organics", Method 3820,1986.
- (五) 行政院環境保護署，水中揮發性有機化合物檢測方法—吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法 NIEA W785.56B，中華民國 106 年。

表一 可使用本方法檢測的化合物

化合物名稱	CAS No.
1. 苯 (Benzene)	71 - 43 - 2
2. 四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	56 - 23 - 5
3. 氯苯 (Chlorobenzene)	108 - 90 - 7
4. 氯仿 (Chloroform)	67 - 66 - 3
5. 1,4-二氯苯 (1,4 - Dichlorobenzene)	106 - 46 - 7
6. 1,1 - 二氯乙烯 (1,1 - Dichloroethylene)	75 - 35 - 4
7. 三氯乙烯 (Trichloroethylene)	79 - 01 - 6
8. 四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	127 - 18 - 4
9. 氯乙烯 (Vinyl chloride)	75 - 01 - 4
10. 1,2 - 二氯乙烷 (1,2 - Dichloroethane)	107 - 06 - 2
11. 丁酮 (2 - Butanone)	78 - 93 - 3



表二 BFB 相對強度規範

Mass (m/z)	Relative abundance criteria
50	15 to 40% of mass 95
75	30 to 80% of mass 95
95	Base peak, 100% relative abundance
96	5 to 9% of mass 95
173	less than 2% of mass 174
174	Greater than 50% of mass 95
175	5 to 9% of mass 174
176	Greater than 95% but less than 101% of mass 174
177	5 to 9% of mass 176

表三 各化合物之滯留時間及定量離子

化合物名稱	滯留時間(min)	主要離子	次要離子
Fluorobenzene (內標準品)	12:22	96	77
Chlorobenzene - d <sub>5</sub> (內標準品)	17:57	117	113,77
1,4-Dichlorobenzene - d <sub>4</sub> (內標準品)	22:48	152	115,150
1,2-Dichloroethane-d <sub>4</sub> (擬似標準品)	11:48	65	102
Toluene - d <sub>8</sub> (擬似標準品)	15:09	98	70,100
4 - Bromofluorobenzene (擬似標準品)	20:18	95	174,176
氯乙烯(Vinyl chloride)	06:14	62	64
1,1 - 二氯乙烯(1,1 - Dichloroethylene)	07:59	96	61,63
丁 酮(2 - Butanone)	10:27	72	57,43
氯 仿(Chloroform)	10:56	83	85
四氯化碳(Carbon tetrachloride)	11:41	117	119
1,2 - 二氯乙烷(1,2 - Dichloroethane)	11:55	62	98
苯(Benzene)	11:58	78	-
三氯乙烯(Trichloroethylene)	12:57	95	97,130,132
四氯乙烯(Tetrachloroethylene)	16:22	164	129,131,166
氯 苯(Chlorobenzene)	17:58	112	114,77
1,4 - 二氯苯(1,4 - Dichlorobenzene)	22:41	146	111,148

表四、內標準品及其對應的化合物

Fluorobenzene (內標準品)	Chlorobenzene-d <sub>5</sub> (內標準品)
1,2 - Dichloroethane - d <sub>4</sub> (擬似標準品)	Toluene - d <sub>8</sub> (擬似標準品)
氯乙烯(Vinyl chloride)	四氯乙烯(Tetrachloroethylene)
1,1 - 二氯乙烯(1,1 - Dichloroethylene)	氯苯(Chlorobenzene)
丁酮(2-Butanone)	
氯仿(Chloroform)	1,4 - Dichlorobenzene-d <sub>4</sub> (內標準品)
四氯化碳(Carbon tetrachloride)	
1,2 - 二氯乙烷(1,2 - Dichloroethane)	4 - Bromofluorobenzene (擬似標準品)
苯(Benzene)	1,4 - 二氯苯(1,4 - Dichlorobenzene)
三氯乙烯(Trichloroethylene)	

表五 真實樣品萃出液中添加 50 µg/L 標準品分析回收率(%)

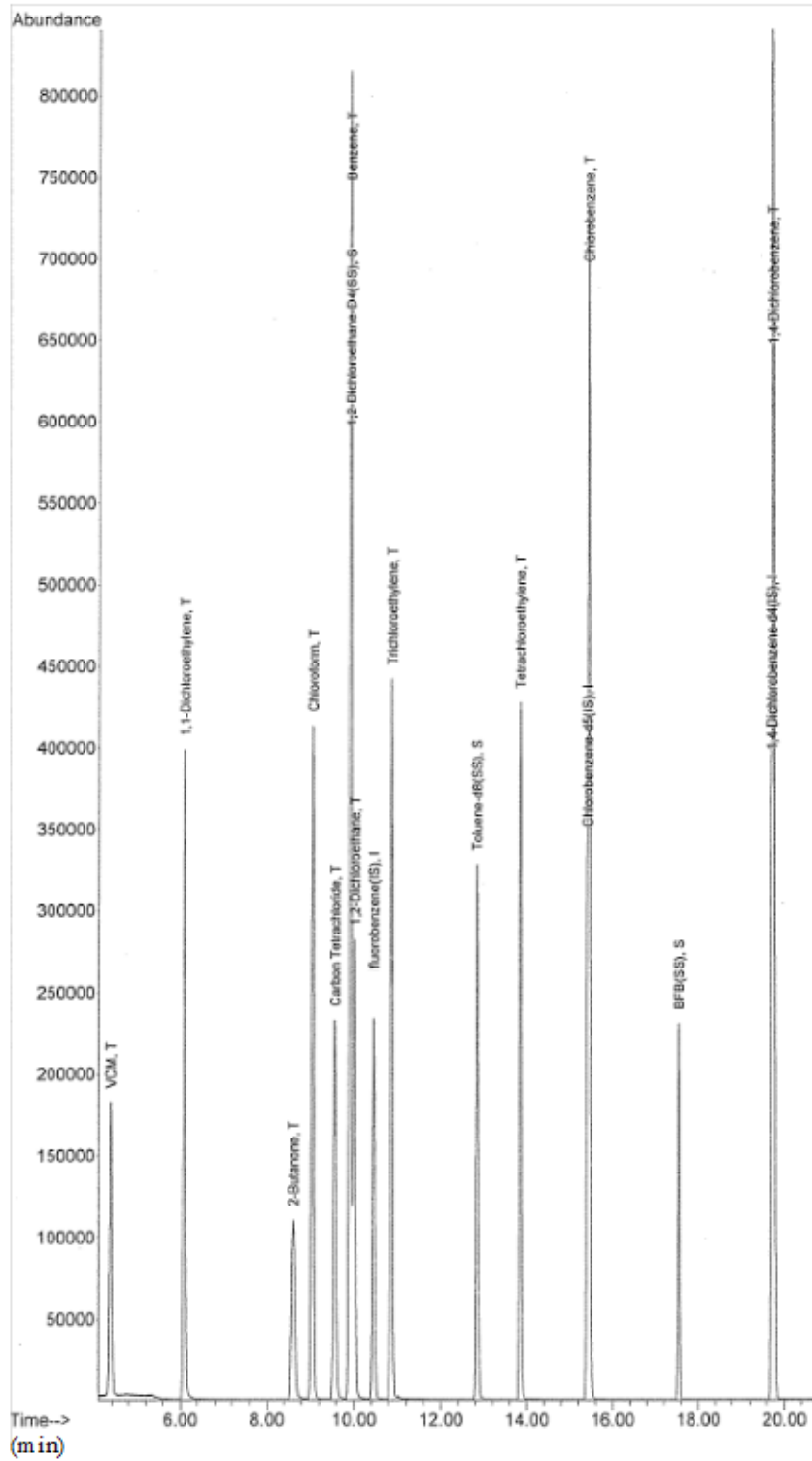
化合物名稱	飛灰	污泥	爐渣
氯乙烯(Vinyl chloride)	70.3	75.8	90.9
1,1 - 二氯乙烯(1,1 - Dichloroethylene)	100.6	95.6	102.9
丁 酮(2-Butanone)	108.0	108.7	125.2
氯 仿(Chloroform)	104.7	102.0	101.1
四氯化碳(Carbon tetrachloride)	98.3	95.2	96.8
1,2 - 二氯乙烷(1,2-Dichloroethane)	101.6	102.3	105.1
苯(Benzene)	104.3	102.3	93.3
三氯乙烯(Trichloroethylene)	98.9	97.5	88.4
四氯乙烯(Tetrachloroethylene)	97.0	99.5	93.0
氯 苯(Chlorobenzene)	97.2	100.5	90.3
1,4-二氯苯(1,4 - Dichlorobenzene)	86.6	94.8	86.3

表六 單一實驗室真實樣品萃出液中擬似標準品回收率分析結果

擬似標準品化合物	回收率(%)
1,2 - Dichloroethane-d <sub>4</sub>	75 ~124
Toluene - d <sub>8</sub>	88 ~ 114
4 - Bromofluorobenzene	78 ~ 116

表七 真實樣品萃出液中添加與添加重複分析回收率及其相對差異百分比

化合物名稱	污泥			爐渣		
	添加回收率 (%)	添加重複回收率 (%)	相對差異百分比 (%)	添加回收率 (%)	添加重複回收率 (%)	相對差異百分比 (%)
氯乙烯(Vinyl chloride)	73.3	78.3	6.6	95.4	86.4	9.9
1,1 - 二氯乙烯(1,1 - Dichloroethylene)	91.5	99.6	8.5	102.8	103.0	0.2
丁酮(2-Butanone)	80.0	75.6	5.7	80.7	78.5	2.8
氯仿(Chloroform)	99.3	104.7	5.3	98.6	103.5	4.8
四氯化碳(Carbon tetrachloride)	91.5	98.9	7.8	94.7	98.0	4.3
1,2 - 二氯乙烷(1,2-Dichloroethane)	97.9	106.7	8.6	104.0	106.1	2.0
苯(Benzene)	99.4	105.2	5.7	92.9	93.6	0.8
三氯乙烯(Trichloroethylene)	95.8	99.1	3.4	88.5	88.3	0.2
四氯乙烯(Tetrachloroethylene)	98.5	100.5	2.0	92.8	93.2	0.4
氯苯(Chlorobenzene)	99.3	101.7	2.4	90.5	90.0	0.6
1,4-二氯苯(1,4 - Dichlorobenzene)	92.4	97.1	5.0	86.8	85.7	1.3



圖一 標準品層析圖譜