

...

# 揮發性鹵化物檢測方法

## 一 毛細管柱氣相層析法/串聯式光離子化偵測器及電解導電感應偵測器檢測法

中華民國85年10月15日 (85)環署檢字第54109號公告

NIEA R701.20C

中華民國91年3月5日 環署檢字第0910014627號公告修正為NIEA M612.00C

...

### 一、方法概要

- (一) 本方法提供鹵化及芳香族揮發性有機物之氣相層析法的偵測條件，樣品可依吹氣捕捉檢測方法之樣品製備，經由直接注射法或吹氣捕捉法進行分析，地下水樣品必須先使用吹氣捕捉法之樣品製備步驟後，再進行檢測。利用氣相層析法的升溫設定將各化合物分離，再利用串聯式光離子化偵測器 (Photoionization Detector, PID) 及電解導電感應偵測器 (Electrolytic Conductivity Detector, HECD; 亦稱 ELCD) 測定。
- (二) 將標準品與樣品在相同的分析條件下進行分析，並比較二者在氣相層析儀的滯留時間，可作為化合物的暫行確認方法；化合物的正式確認方法則須比較二個偵測器上所顯示的相對感應訊號。已確認化合物的濃度則由該化合物所產生的感應訊號與使用的內標準品產生的感應訊號的比值來測定。

### 二、適用範圍

- (一) 本方法是用來測定各種固體廢棄物基質中揮發性有機化合物 (如下表列之化合物)。本方法幾乎可適用於所有形式的樣品，且不受其中所含水份的影響，包括地下水、液狀污泥、腐蝕性液體、酸性液體、廢溶劑、油狀廢棄物、膠體、煤焦油、纖維性廢棄物、聚合乳化液、濾餅、廢活性炭、廢觸媒、土壤及沉積物。

化合物	CAS <sup>a</sup> 編號	適用方法	
		吹氣捕捉法	直接注射法
苯(Benzene)	71-43-2	b	b
溴苯(Bromobenzene)	108-86-1	b	b
溴氯甲烷 (Bromochloromethane)	74-97-5	b	b
溴二氯甲烷 (Bromodichloromethane)	75-27-4	b	b
溴仿(Bromoform)	75-25-2	b	b
溴甲烷(Bromomethane)	74-83-9	b	b
正丁基苯(n-Butylbenzene)	104-51-8	b	b
1-甲基-丙基苯 (sec-Butylbenzene)	135-98-8	b	b
1,1-二甲基-乙基苯 (tert-Butylbenzene)	98-06-6	b	b
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	56-23-5	b	b
氯苯 (Chlorobenzene)	108-90-7	b	b
	124-48-1	b	b

一氯二溴甲烷 (Chlorodibromomethane)			
氯乙烷(Chloroethane)	75-00-3	b	b
氯仿(Chloroform)	67-66-3	b	b
氯甲烷 (Chloromethane)	74-87-3	b	b
2-氯甲苯 (2-Chlorotoluene)	95-49-8	b	b
4-氯甲苯 (4-Chlorotoluene)	106-43-4	b	b
1,2-二溴-3-氯丙烷 (1,2-Dibromo-3-chloropropane)	96-12-8	pp	b
1,2-二溴乙烷 (1,2-Dibromoethane)	106-93-4	b	b
二溴甲烷 (Dibromomethane)	74-95-3	b	b
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	95-50-1	b	b
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	541-73-1	b	b
1,4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	106-46-7	b	b

化合物	CAS <sup>a</sup> 編號	適用方法	
		吹氣捕捉法	直接注射法
二氯二氟甲烷 (Dichlorodifluoromethane)	75-71-8	b	b
1,1-二氯乙烷 (1,1-Dichloroethane)	75-34-3	b	b
1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	107-06-2	b	b
1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethene)	75-35-4	b	b
順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-Dichloroethene)	156-59-4	b	b
反-1,2-二氯乙烯 (trans-1,2-Dichloroethene)	156-60-5	b	b
1,2-二氯丙烷 (1,2-Dichloropropane)	78-87-5	b	b
1,3-二氯丙烷 (1,3-Dichloropropane)	142-28-9	b	b
2,2-二氯丙烷 (2,2-Dichloropropane)	590-20-7	b	b
1,1-二氯丙烯 (1,1-Dichloropropene)	563-58-6	b	b
順-1,3-二氯丙烯 (cis-1,3-dichloropropene)	10061-01-5	b	b
反-1,3-二氯丙烯 (trans-1,3-dichloropropene)	10061-02-6	b	b
乙基苯 (Ethylbenzene)	100-41-4	b	b

六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	87-68-3	b	b
異丙基苯 (Isopropylbenzene)	98-82-8	b	b
對-異丙基甲苯 (p-Isopropyltoluene)	99-87-6	b	b
二氯甲烷 (Methylene chloride)	75-09-2	b	b

化合物	CAS <sup>a</sup> 編號	適用方法	
		吹氣捕捉法	直接注射法
萘(Naphthalene)	91-20-3	b	b
正丙基苯 (n-Propylbenzene)	103-65-1	b	b
苯乙烯(Styrene)	100-42-5	b	b
1,1,1,2-四氯乙烷 (1,1,1,2-Tetrachloroethane)	630-20-6	b	b
1,1,2,2-四氯乙烷 (1,1,2,2-Tetrachloroethane)	79-34-5	b	b
四氯乙烯 (Tetrachloroethene)	127-18-4	b	b
甲苯(Toluene)	108-88-3	b	b
1,2,3-三氯苯 (1,2,3-Trichlorobenzene)	87-61-6	b	b
1,2,4-三氯苯 (1,2,4-Trichlorobenzene)	120-82-1	b	b
1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane)	71-55-6	b	b
1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-Trichloroethane)	79-00-5	b	b
三氯乙烯 (Trichloroethene)	79-01-6	b	b
三氯一氟甲烷 (Trichlorofluoromethane)	75-69-4	b	b
1,2,3-三氯丙烷 (1,2,3-Trichloropropane)	96-18-4	b	b
1,2,4-三甲基苯 (1,2,4-Trimethylbenzene)	95-63-6	b	b
1,3,5-三甲基苯 (1,3,5-Trimethylbenzene)	108-67-8	b	b
氯乙烯(Vinyl chloride)	75-01-4	b	b
鄰-二甲苯(o-Xylene)	95-47-6	b	b
間-二甲苯(m-Xylene)	108-38-3	b	b
對-二甲苯(p-Xylene)	106-42-3	b	b

註：a 化學文摘社登記號碼。

b 本方法可得到足夠的分析訊號。

pp 吹氣效率不佳，定量極限評估值(EQLs)較高。

(二) 方法偵測極限(MDLs)因化合物而異，且因吹氣效率及濃度而不同。各待測物的方法偵測極限列於表一。本方法的適用濃度範圍隨化合物及使用之儀器而異，但大致濃度範圍為0.1至200mg/L。當待測物的濃度過低無法有效的自水樣中被吹洗出來時，則不予檢測；但若其含量

足夠時，並合乎適當的精密度及準確度規範，則可檢測。若干結構異構物，如二甲苯可能會因滯留時間相近而造成互相干擾。

- (三) 本方法之各化合物的定量極限評估值如下：土壤及沉積物樣品約為1mg/kg(樣品濕重)；廢棄物為100mg/kg(樣品濕重)；地面水為1mg/L(參見表三)。對須以萃取液萃取的樣品及為避免超出偵測器的有效偵測範圍而須稀釋或減少體積的樣品，其定量極限評估值將相對偏高。(註1)

### 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，以實驗室的試劑空白來確認整個分析系統確實無污染。於吹氣裝置中，須避免使用非鐵氟龍表面塗敷用品，非鐵氟龍螺紋封口及含橡膠組成的流量控制器。
- (二) 於運送及儲存過程中，揮發性有機物(尤其是氟氯碳化合物及二氯甲烷)藉擴散方式經由樣品容器墊片污染到樣品，此項污染是否發生，可藉運送空白來檢查，即以不含有機物的試劑水製備運送空白，攜帶至採樣現場並經歷其後的儲存、前處理等過程檢查之。
- (三) 當分析高濃度樣品後接著分析低濃度樣品，會發生前次高濃度樣品殘留物轉入本次樣品中的交互污染，當分析異常高濃度樣品後，須接著分析不含有機物的試劑水，以檢查是否有交互污染。捕捉管及系統中其他部分易受污染，因此，須經常進行整個系統的烘脫及吹氣。
- (四) 進行揮發性有機物分析的儀器室，必須不含任何有機溶劑。
- (五) 二氧化硫是分析氯乙烯時的可能干擾物。

### 四、設備

- (一) 樣品注射裝置—吹氣捕捉裝置：包括樣品吹氣設備、捕捉管及脫附設備，參考吹氣捕捉檢測方法之樣品製備方法中樣品注射裝置。
- (二) 氣相層析儀：具升溫設定功能；具可變固定分量流量控制閥，低於室溫的烘箱溫度控制器，以一小段未被覆的毛細管 0.32 至 0.5mm 內徑，聯接光離子化偵測器及電解導電感應偵測器，及數據處理系統。
- 1、分離管柱：60m × 0.75mm 內徑，VOCOL 寬口毛細管柱，膜厚 1.5 μm。(Supelco Inc., 或同級品)
  - 2、光離子化偵測器(Tracor 703 型或同級品)。
  - 3、電解導電感應偵測器(Tracor Hall 700-A 型，或同級品)。
- (三) 注射針筒：5 mL 玻璃針筒附氣密接頭。
- (四) 注射針閥：二通式，附氣密接頭(鐵氟龍或 Kel-F 材質)。
- (五) 微量注射針：25 mL，2 in×0.006 in 內徑，22° 斜角針尖。(Hamilton #702N 或同級品)
- (六) 微量注射針：10、100 mL。
- (七) 注射針：0.5、1.0 及 5 mL，氣密式附開關閥。
- (八) 樣品瓶：15 mL，鐵氟龍內襯附螺旋蓋或夾壓式密封蓋。
- (九) 分析天平：可精秤至 0.0001 克。
- (十) 冰箱。
- (十一) 量瓶：A 級，適當體積具磨砂口玻璃瓶塞。

### 五、試劑(註2)(註3)

- (一) 所有檢測時使用的無機化合物必須是試藥級，除非另有說明，否則所有無機試藥，必須符合美國化學會分析試藥委員會所訂定的規格。若須使用其他等級試藥，則在使用前必須確認該試藥的純度足夠高，使檢測結果的準確度不致降低。

(二) 不含有機物試劑水 — 方法中所用的不含有機物之試劑水，是指試劑水中干擾物之濃度低於方法中待測物之偵測極限，此類試劑水可將自來水經由約 1 磅活性碳之吸附床去除水中有機物而得，或亦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，可將自來水煮沸 15 分鐘後，將水溫保持在 90°C 同時通入惰性氣體產生氣泡於水中持續 1 小時。

(三) 甲醇，CH<sub>3</sub>OH：殘量級或同級品，不含待測物，與其他溶劑分開存放。

(四) 氯乙烯（純度99.9%）：CH<sub>2</sub>=CHCl，可購自下述公司：

- 1、Ideal Gas Products, Inc., Edison, New Jersey.
- 2、Matheson, East Rutherford, New Jersey.
- 3、或其他來源。

經確認之氯乙烯在氮氣中的混合氣體，其濃度為 1.0 及 10.0 ppm (v/v) 者，有多種不同來源。

(五) 儲備標準品：儲備溶液可由純標準品自行配製或採購經確認之標準品。使用預先確認過成份純度的液體或氣體來製備以甲醇為溶劑的專用儲備標準溶液。由於若干有機鹵化物具毒性，進行稀釋等製備步驟時，須在抽風櫃中進行。（註4）

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，精確稱量至 0.1 mg。

2、依下述步驟，加入已預先確認過純度的標準參考品：

(1)液體：使用 100 mL 的注射針，立即加入兩滴或兩滴以上已預先分析過的標準參考品於量瓶中，再稱重。加入的標準品液體必須直接落入甲醇液體中，不得與量瓶的瓶頸部份接觸。

(2)氣體：製備沸點在 30°C 以下的標準品（如溴甲烷、氯乙烷、氯甲烷、二氯二氟甲烷、三氯一氟甲烷、氯乙烯等），將 5 mL 氣密式注射針閥內充滿標準參考品至刻度，將針頭伸入量瓶內甲醇液體表面上 5 mm 處，在液面上緩緩將標準參考品釋出，比重較重的氣體很快的溶入甲醇液體中。亦可使用小型標準氣體鋼瓶附墊片裝置（Hamilton Lecture Bottle Septum, #86600），將鐵氟龍管接到側面的釋放閥上，將標準氣體的和緩氣流導入甲醇液體中。

3、再稱重，稀釋至刻度，蓋上瓶蓋，倒置量瓶數次，使充份混合。以標準參考品的淨重，計算其於溶液中的濃度，mg/L。若該化合物的純度為 96% 或更高時，則所稱之重量，可直接計算儲備標準溶液之濃度，而不須考慮因標準品純度不足 100% 所造成之誤差。任何濃度之市售標準品，經製造商或一獨立機構確認過，皆可使用。

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玻璃瓶。瓶端空間愈少愈好，儲存於 -10°C 至 -20°C 低溫，避光。

5、氣體之儲備溶液，須每週重新配製；若與查核標準品比對發現有問題時，須在最短時間內重新配製。反應性較強的化合物如 2-氯乙基乙炔醚和苯乙烯須重新配製的頻率較高。其他化合物的標準品每六個月重新配製一次。所有氣體或液體標準品必須嚴密監測以確保其準確性，當與第一次製備的檢量線或品管查核標準品比對，偏差超過 20% 時，則該標準品須更新。

(六) 將儲備標準溶液以甲醇稀釋配製成所須之單一或混合化合物之中間標準溶液。將中間標準溶液，再分別稀釋配製成五、（七）節中在儀器分析線性範圍內之各檢量線標準品。儲存中間標準溶液時，瓶端空間須儘量少，以避免揮發性有機物的逸失，同時須經常檢查成分化合物是否被裂解破壞或因蒸發而減少，用以製備檢量線前，尤其須確定成分化合物沒有改變。

(七) 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，第一點之濃度須接近但稍高於方法偵測極限，其他濃度須涵蓋真實樣品之預估濃度或氣相層析儀的偵測線性範圍內之濃度。檢量線標準品可為一組或多組，必須包含本方法中所有待測物。為製備準確的標準品溶液，須注意事項列如下：（註5）

1、勿注入 20 mL 以上之醇類標準品於 100 mL 水中。

2、使用 25 mL 之 Hamilton 702N 微量注射針或同級品。（注射針頭的幾何形狀之改變，會嚴重影響溶於甲醇中標準品溶液注入水中體積之再現性）



- 3、以注射針將溶於醇類中的標準品溶液很快的注入已裝入不含有機物之試劑水的量瓶內，並以最快的速度將針頭移走。
  - 4、將量瓶倒置三次，以充份混合標準品的水溶液。
  - 5、以微量注射針汲取量瓶中之標準品時，須汲取量瓶寬大處的溶液(切勿汲取量瓶頸部的溶液)。
  - 6、切勿使用吸管進行稀釋或移置樣品或標準品水溶液。
  - 7、標準品水溶液不穩定，配製後 1 小時即須棄置；但若適當的密封在裝滿標準品水溶液的瓶內，瓶端內之空間不含空氣，則可有效保存 12 小時。
  - 8、可使用經確認之混合氣體執行每日例行校正，有市售之溴甲烷、氯甲烷、氯乙烷、氯乙烯、二氯二氟甲烷及三氯一氟甲烷等氣體於氮氣中之混合氣體可使用，此混合氣體有書面文件證明其品質可穩定六個月，而不須冷藏。(VOA-CYL III, RESTEK Corporation, Cat. #20194 或同級品)
- (八) 內標準品：依五、(五)及五、(六)節步驟，製備氟苯及 2-溴-1-氯丙烷標準品添加至甲醇中之標準溶液。各內標準品之中間標準溶液的建議濃度值為 5 mg/L。取此中間標準溶液 10 mL 加入於 5.0 mL 樣品或檢量線標準品中，其相當濃度為 10 mg/L。
- (九) 擬似標準品：檢測人員於執行各種基質的真實樣品檢測時，須以二種或二種以上之擬似標準品，添加於樣品、標準品及試劑空白中，以檢查一系列之分析系統及方法的有效性。1,4-二氯丁烷及溴氯苯之混合溶液，分析時可涵括本方法之全程層析升溫設定範圍，可做為本方法之擬似標準品。於五、(五)節中所製備的儲備標準溶液，取適當體積加入於內含 45 mL 不含有機物試劑水之 50 mL 量瓶內，使每一擬似標準品的加入量相當於 750mg，混合均勻，並稀釋至刻度，則擬似標準品之濃度為 15 ng/mL。於每一樣品及參考標準品分析時，取 10 mL 擬似標準品直接加入 5mL 樣品注射針筒中，一併進行分析。若執行內標準品校正步驟，則擬似標準品可直接加入於五、(八)節所製備之內標準品溶液中。

## 六、採樣及保存

- (一) 採樣容器為 40 mL 附有鐵氟龍塗敷之矽膠襯墊之螺旋蓋的玻璃瓶，須先以清潔劑及水清洗，再以去離子水沖洗後，再放入 100°C 的烘箱內烘乾 1 小時。(註6)
- (二) 採集固體和液體樣品時，須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，重新採樣；採樣時須將瓶內充滿水樣，於蓋緊並密封附襯墊的瓶蓋後，倒置樣品瓶，不應見到有空間存在。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。
 

採集固體或半固體樣品時，儘量充滿樣品瓶，裝入時，須輕敲瓶壁，使空隙儘量少。

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，以避免相互污染。(對高污染的樣品，可於塑膠袋中裝入活性炭，以避免交互污染)。
- (三) 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襯墊致污染樣品。為檢查此等可能的污染，須使用以純水系統製備之不含有機物的試劑水，製備運送空白樣品，經過採樣，保存及運送的過程。
- (四) 採樣後之樣品須於 4°C 之下冷藏，並須在 14 天內完成分析。

## 七、步驟

- (一) 揮發性有機物經由直接注射法或吹氣捕捉法導入氣相層析儀內進行分析。吹氣捕捉法可直接應用於地下水樣品或低濃度污染之土壤及沉積物樣品之分析；對中濃度污染之土壤或沉積物，於進行吹氣捕捉分析前，須先執行如吹氣捕捉法中所述之甲醇萃取步驟。
- (二) 氣相層析儀建議分析條件
  - 1、設定光離子化偵測器與電解導電感應偵測器串聯偵測之氣相層析系統。
  - 2、烘箱設定
 

載流氣體 (He) 流速：6mL/分

升溫設定

最初溫度：10°C，持續 8 分鐘

升溫速率：10°C至180°C，4°C/分

最終溫度：180°C，持續至所有待測化合物都析出。

- 3、於進入光離子化偵測器前，載流氣體氮氣的流量須另增加 24 mL，此種補充氣體是為使二個串聯的偵測器得到最佳感應訊號。
- 4、由於非鹵化有機物可於吹氣階段同時被吹出，故使用鹵化物特定分析系統，只測定有機鹵化物，可免除誤測的情況。單一實驗室使用 Tracor Hall 型式 700-A 電解導電感應偵測器，所得之準確度和精密度結果，列於表二。所使用的分析條件如下：

反應槽：鎳製，外徑 1/16 吋

反應槽溫度：810°C

反應槽基座溫度：250°C

電解液：100% 正丙醇

電解液流率：0.8 mL/分

反應氣體：氫氣，40 mL/分

載流氣體及補充氣體：氮氣，30 mL/分

- 5、依上述分析條件所檢測之樣品層析圖如圖五，所得到的檢測結果敘述於第十節中，估計滯留時間及方法偵測極限值列於表一。其他分析條件及偵測器，若能符合第九節中所訂的規範，亦可使用。

(三) 檢量線：可使用外標準品方法或內標準品方法製備檢量線。參見表一及表二作為選擇檢量線最低點的參考。

1、建立檢量線時標準品導入儀器方法必須與分析真實樣品的方法相同（參見七(四)1 節）。

2、使用外標準品或內標準品製備檢量線，程序如下：

(1)外標準品校正程序：

- ①精取一種或一種以上之儲備標準溶液（Stock standard）置於量瓶中，以適當之溶劑加以稀釋之配製至五種不同濃度之校正用標準溶液，其中一個濃度須接近但稍高於儀器偵測極限，其餘濃度可為真實樣品濃度範圍或偵測器工作濃度範圍內之濃度。
- ②以與注入真實樣品之相同方式，將校正用標準溶液注入氣相層析儀，並將尖峰面積或高度對樣品注入量做成檢量線（Calibration Curve），標準溶液注入氣相層析儀，所得之感應訊號（Response）對注入量所得之比例稱為校正因子（Calibration Factor, CF）在計算不同濃度時之校正因子，工作之濃度範圍內，若校正因子之相對標準偏差百分比（Percent relative standard deviation, % 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校正曲線做定量分析。

$$\text{校正因子} = \frac{\text{尖峰面積}}{\text{注入量(ng)}}$$

- ③檢量線或校正因子於每一工作日均須檢核之，檢核頻率視偵測器種類而異，如電子捕捉偵測器（Electron capture detector, ECD）之感應，在樣品量小於 10<sup>-9</sup>g 時，常因分析管柱及樣品之影響而變化，因此須要較頻繁之檢核，而火焰離子化偵測器（Flame ionization detector, FID）之感度較差，較不須要經常檢核。在檢量線之濃度範圍內，注入一種或一種以上濃度之標準溶液，如所得之校正因子之偏差超過 ±15%，則須重新製作檢量線。

$$\text{偏差} = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\%$$

R1 :第一次分析時之校正因子

R2 :第一次以後分析之校正因子

## (2)內標準品校正程序

- ①使用內標準品作校正時，必須選擇一種或多種與待測物層析性質類似之化合物做為內標準品，且驗證選擇之內標準品在測定時不受檢測方法或基質干擾之影響，基於這些限制沒有一種內標準品適用於所有樣品的分析。
- ②精取一種或一種以上之儲備標準溶液，置於量瓶中，分別加入等量之一種或多種內標準品，再以適當溶劑稀釋之配製至少五種不同濃度之校正用標準溶液，其中一個濃度須接近但稍高於儀器偵測極限，其餘濃度可為真實樣品濃度範圍或偵測器工作濃度範圍內之濃度。
- ③以與注入真實樣品之相同方式，將校正用標準溶液注入氣相層析儀，將尖峰面積或高度對化合物濃度及內標準品濃度做成表格，依下式計算感應因子（Response Factor RF）：

$$\text{感應因子} = (A_s) \times (C_{is}) / (A_{is}) \times (C_s)$$

$A_s$ ：待測物之感應訊號

$A_{is}$ ：內標準品之感應訊號

$C_s$ ：待測物之濃度，m g/L

$C_{is}$ ：內標準品之濃度，m g/L

在工作之濃度範圍內，若感應因子之相對標準偏差小於 20%，則可以平均感應因子作定量分析，否則以  $A_s/A_{is}$  對 RF 做檢量線。

- ④檢量線或感應因子，於每一工作天均須檢核之。如注入標準溶液所得之感應因子偏差超

## (四) 氣相層析分析

- 1、依吹氣捕捉法或直接注射法（參考七、(四)1、(1)節）將揮發性有機化合物導入氣相層析儀中。若使用內標準品校正方法，則於樣品進行吹氣前，先加入 10 mL 之內標準品。
  - (1)直接注射法 — 在極少數的分析案例中，如液體廢棄物，可以 10 mL 注射針將樣品打入直接注射法氣相層析系統中進行分析，由於偵測極限極高（約為 10,000 m g/L），因此，只適於預估濃度超出 10,000 m g/L 的樣品及不適於吹氣的水溶性化合物的分析。本系統必須以直接注射方式校正（即不經過吹氣捕捉裝置的直接注射方式）。
- 2、依氣相層析分析法中之氣相層析分析步驟的指示，執行稀釋，建立每日滯留時窗及確認條件，並且每分析 10 個樣品後，即行分析一檢量線中間濃度的標準品
- 3、[表一](#)中列出本方法所分析的一系列有機化合物，以二個偵測器分析所得的預估滯留時間。
- 4、記錄進行吹氣的樣品體積或直接注射的樣品體積，以及感應訊號的大小（尖峰面積或高度）。
- 5、參考八、結果處理計算濃度。
- 6、若有干擾存在或須做確認分析時，建議使用第二支層析管。
- 7、若樣品感應訊號超出訊號範圍，如超出標準品校正範圍，則以不含有機物的試劑水稀釋樣品，用來被稀釋的樣品，必須是另一個完整密封且適當保存尚未開封使用的另一個相同的重覆備品。

## 八、結果處理

- (一) 外標準品校正方法：樣品中待測物之濃度可使用七、(三) 2、(1) 中建立之檢量線或校正因子及待測物之尖峰面積或高度計算之。

計算方式如下：

## 1、水樣

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

$A_x$ ：樣品萃取液中待測物之尖峰面積（或高度）。

$V_i$ ：樣品萃取液注入量（m L）。



D：樣品萃取液之稀釋倍數（樣品萃取液在分析前之稀釋倍數）。

Vt：樣品萃取液之總體積（mL）。

CF：待測物之校正因子。

Vs：水樣體積（mL）。

## 2、非水樣

$$\text{濃度}(\text{ng/g}) = \frac{[(Ax)(Vt)(D)]}{[(CF)(Vi)(W)]}$$

W：樣品重量(g)。

Ax，Vt，D，CF，Vi 等之定義如水樣中所述

(二) 內標準品校正方法，待測物濃度計算方式如下：

## 1、水樣

$$\text{濃度}(\text{m g/L}) = \frac{[(Ax)(Cis)(D)]}{[(Ais)(RF)(Vs)]}$$

Ax：樣品萃取液中待測物之尖峰面積（或高度）。

Cis：內標準品添加於樣品萃取液之量(ng)。

D：樣品萃取液之稀釋倍數。

Ais：內標準品之尖峰面積（或高度）。

RF：待測物之感應因子。

Vs：水樣體積(mL)。

## 2、非水樣

$$\text{濃度}(\text{m g/kg}) = \frac{[(Ax)(Cis)(D)]}{[(Ais)(RF)(Ws)]}$$

Ws：樣品重量(g)。

Ais，Ax，Cis，D 和 RF 之定義如水樣中之定義

## 九、品質管制

(一) 參考品質管制之特定品質管制步驟及氣相層析法中之氣相層析步驟。為確保吹氣捕捉裝置操作適當的品質管制步驟，敘述於吹氣捕捉法中。

(二) 氣相層析系統操作確認的品質管制規範，敘述於氣相層析分析法中。

1、氣相層析分析法中所使用的品質管制參考樣品應包含每一待測物，其於甲醇中之濃度為 10 mg/L。

2、[表二](#)列出被分析待測物於 10 m g/L 濃度時的準確度與精密度。

(三) 計算所有樣品、空白樣品及添加樣品中之擬似標準品回收率，檢查回收率是否在管制標準之內，管制標準須依列述於氣相層析分析法中的品質管制步驟執行後自行建立。

1、若回收率超出管制標準，則須執行下列步驟：

(1) 檢查計算步驟、擬似標準品、內標準品是否無誤？同時檢查儀器功能是否正常？

(2) 若發現數據計算及／或萃取液的分析有問題，則重新執行，並改正錯誤。

(3) 若沒有發現任何錯誤或問題，則重新萃取並重新分析樣品；或於樣品檢測結果數據旁註明“估計濃度”字樣。

## 十、精密度及準確度

(一) 各待測物的方法偵測極限，是將 0.1 m g/L 標準品添加於不含有機物的試劑水中，進行分析，將所得數據計算而得，列於[表一](#)。

(二) 本方法曾於單一實驗室中，將 10 m g/L 之標準品添加於不含有機物的試劑水中進行測試，單一實驗室依本方法分析各待測物，以本方法所用的二個偵測器測試所得結果的精密度及準確度列於[表二](#)。

## 十一、參考資料

- (一) Halogenated Volatiles by Gas Chromatography Using Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series: Capillary Column Technique, Method 8021A, Rev.1; Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory: Cincinnati, Ohio, September, 1994
- (二) U.S. EPA. Purge-and-Trap, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 5030A, July. 1992.
- (三) Volatile Organic Compounds in Water by Purge-and-Trap Capillary Column Gas Chromatography with Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series, Method 502.2, Rev.2.0(1989); "Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water", Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, OH, EPA/600/4-88/039, December, 1988
- (四) The Determination of Halogenated Chemicals in Water by the Purge and Trap Method, Method 502.1; Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Support Laboratory : Cincinnati, Ohio 45268, September, 1986.
- (五) Volatile Aromatic and Unsaturated Organic Compounds in Water by Purge and Trap Gas Chromatography, Method 503.1; Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory : Cincinnati, Ohio, September, 1986.
- (六) Glaser, J.A.; Forest, D.L.; McKee, G.D.; Quave, S.A.; Budde, W.L. "Trace Analyses for Wastewaters" ; Environ. Sci. Technol. 1981, 15, 1426.
- (七) Bellar, T.A.; Lichtenberg, J.J. The Determination of Synthetic Organic Compounds in Water by Purge and Sequential Trapping Capillary Column Gas Chromatography; U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory : Cincinnati, Ohio, 45268.
- (八) U.S. EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Sec. 4.1 of Chapter four, Sept. 1994.
- (九) U.S. EPA. Gas Chromatograph, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8000A, July. 1992.
- (十) 行政院環境保護署環境檢驗所,環境檢測方法彙編,氣相色層分析法,NIEA M102.00T Dec.1994。

註1：本方法須由合格人員執行檢測，合格人員包括：具有檢測低濃度範圍（m g/L）之可吹除性有機物經驗的分析人員，或在合格分析人員指導下的有經驗之技術人員。

註2：本方法中所使用的化合物其毒性或致癌性尚未完全確定，將每一化合物當做是對健康有潛在危害，而儘量減少曝露於其中。實驗室必須對化合物的使用安全負責，其他的有關實驗室安全的資料可參見參考資料（五），供分析人員參考。

註3：下列化合物被暫時歸類為人類或哺乳類動物的已知或可疑致癌物：苯、四氯化碳、1,4-二氯苯、1,2-二氯乙烷、六氯丁二烯、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、氯仿、1,2-二溴乙烷、四氯乙烯、三氯乙烯、氯乙烯等。上述化合物的純標準品及儲備溶液須在抽風櫃中使用。當分析人員使用高濃度的上述毒性物質時，須配戴合格的毒性氣體呼吸器。

註4：若使用直接注射法分析時，配製標準溶液的溶劑必須與樣品溶劑相同，而不須製備高濃度之混合標準品溶液。

註5：若使用直接注射法分析水樣時，必須製備方法中所需濃度範圍之標準檢量線溶液。

註6：矽膠襯墊的加熱時間不要超過1小時，因矽膠於105°C時會逐漸裂解。

表一 揮發性有機物於光離子化偵測器（PID）及電解導電感應偵測器(HECD)之氣相層析滯留時間及方法偵測極限（MDL）

待測物	PID	HECD	PID	HECD
	滯留時間 <sup>a</sup>	滯留時間	方法偵測極限	方法偵測極限
	分	分	mg/L	mg/L

二氯二氟甲烷	— <sup>b</sup>	8.47		0.05
氯甲烷	—	9.47		0.03
氯乙炔	9.88	9.93	0.02	0.04
溴甲烷	—	11.95		1.1
氯乙烷	—	12.37		0.1
三氯一氟甲烷	— <sup>fs24</sup>	13.49		0.03
1,1-二氯乙烯	16.14	16.18	ND <sup>c</sup>	0.07
二氯甲烷	—	18.39		0.02
反-1,2-二氯乙烯	19.30	19.33	0.05	0.06
1,1-二氯乙烷	—	20.99		0.07
2,2-二氯丙烷	—	22.88		0.05
順-1,2-二氯乙烯	23.11	23.14	0.02	0.01
氯仿	—	23.64		0.02
溴氯甲烷	—	24.16		0.01
1,1,1-三氯乙烷	—	24.77		0.03
1,1-二氯丙烯	25.21	25.24	0.02	0.02
四氯化碳	—	25.47		0.01
苯	26.10	—	0.009	
1,2-二氯乙烷	—	26.27		0.03
三氯乙烯	27.99	28.02	0.02	0.01
1,2-二氯丙烷	—	28.66		0.006
一溴二氯甲烷	—	29.43		0.02
二溴甲烷	—	29.59		2.2
甲苯	31.95	—	0.01	
1,1,2-三氯乙烷	—	33.21		ND
四氯乙烯	33.88	33.90	0.05	0.04
1,3-二氯丙烷	—	34.00		0.03
二溴一氯甲烷	—	34.73		0.03
1,2-二溴乙烷	—	35.34		0.8
氯苯	36.56	36.59	0.003	0.01
乙基苯	36.72	—	0.005	
1,1,1,2-四氯乙烷	—	36.80		0.005
間-二甲苯	36.98	—	0.01	

(續)表一

待測物	PID	HECD	PID	HECD
	滯留時間 <sup>a</sup> 分	滯留時間 分	方法偵測極限 mg/L	方法偵測極限 mg/L
對-二甲苯	36.98	—	0.01	
鄰-二甲苯	38.39	—	0.02	
苯乙烯	38.57	—	0.01	
異丙基苯	39.58	—	0.05	
溴仿	—	39.75		1.6

1,1,2,2-四氯乙烷	—	40.35		0.01
1,2,3-三氯丙烷	—	40.81		0.4
正丙基苯	40.87	—	0.004	
溴苯	40.99	41.03	0.006	0.03
1,3,5-三甲基苯	41.41	—	0.004	
2-氯甲苯	41.41	41.45	ND	0.01
4-氯甲苯	41.60	41.63	0.02	0.01
1,1-二甲基-乙基苯	42.92	—	0.06	
1,2,4-三甲基苯	42.71	—	0.05	
1-甲基-丙基苯	43.31	—	0.02	
對-異丙基甲苯	43.81	—	0.01	
1,3-二氯苯	44.08	44.11	0.02	0.02
1,4-二氯苯	44.43	44.47	0.007	0.01
正丁基苯	45.20	—	0.02	
1,2-二氯苯	45.71	45.74	0.05	0.02
1,2-二溴-3-氯丙烷		48.57		3.0
1,2,4-三氯苯	51.43	51.46	0.02	0.03
六氯丁二烯	51.92	51.96	0.06	0.02
萘	52.38	—	0.06	
1,2,3-三氯苯	53.34	53.37	ND	0.03
內標準品				
氟苯	26.84	—		
2-溴-1-氯丙烷	—	33.08		

a 滯留時間是以 60m×0.75mm 內徑 VOCOL 毛細管測得；  
升溫設定：於10°C 持續 8分鐘；以 4°C/分，升溫至  
180°C，持續至所有待測物皆被析出。

b 破折號 "—" 表偵測器無訊號。

c ND表未測出。

表二 水中揮發性有機物於單一實驗室之準確度和精密度數據<sup>d</sup>

待測物	光離子化偵測器(PID)		電解導電感應偵測器(HECD)	
	回收率, %	回收率之標準偏差	回收率, %	回收率之標準偏差
苯	99	1.2	— <sup>b</sup>	—
溴苯	99	1.7	97	2.7
溴氯甲烷	—	—	96	3.0
一溴二氯甲烷	—	—	97	2.9
溴仿	—	—	106	5.5
溴甲烷	—	—	97	3.7
正丁基苯	100	4.4	—	—
1-甲基-丙基苯	97	2.6	—	—
1,1-二甲基-乙基苯	98	2.3	—	—
四氯化碳	—	—	92	3.3
	100	1.0	103	3.7



氯苯				
氯乙烷	—	—	96	3.8
氯仿	—	—	98	2.5
氯甲烷	—	—	96	8.9
2-氯甲烷	ND <sup>c</sup>	ND	97	2.6
4-氯甲烷	101	1.0	97	3.1
1,2-二溴-3-氯丙烷	—	—	86	9.9
二溴一氯甲烷	—	—	102	3.3
1,2-二溴乙烷	—	—	97	2.7
二溴甲烷	—	—	109	7.4
1,2-二氯苯	102	2.1	100	1.5
1,3-二氯苯	104	1.7	106	4.3
1,4-二氯苯	103	2.2	98	2.3
二氯二氟甲烷	—	—	89	5.9
1,1-二氯乙烷	—	—	100	5.7
1,2-二氯乙烷	—	—	100	3.8
1,1-二氯乙烯	100	2.4	103	2.9
順-1,2-二氯乙烯	ND	ND	105	3.5
反-1,2-二氯乙烯	93	3.7	99	3.7
1,2-二氯丙烷	—	—	103	3.8
1,3-二氯丙烷	—	—	100	3.4
2,2-二氯丙烷	—	—	105	3.6
1,1-二氯丙烯	103	3.6	103	3.4

表二(續)

待測物	光離子化偵測器(PID)		電解導電感應偵測器(HECD)	
	回收率, %	回收率之標準偏差	回收率, %	回收率之標準偏差
乙基苯	101	1.4	—	—
六氯丁二烯	99	9.5	98	8.3
異丙基苯	98	0.9	—	—
對-異丙基甲苯	98	2.4	—	—
二氯甲烷	—	—	97	2.8
萘	102	6.3	—	—
正丙基苯	103	2.0	—	—
苯乙烯	104	1.4	—	—
1,1,1,2-四氯乙烷	—	—	99	2.3
1,1,2,2-四氯乙烷	—	—	99	6.8
四氯乙烯	101	1.8	97	2.4
甲苯	99	0.8	—	—
1,2,3-三氯苯	106	1.9	98	3.1
1,2,4-三氯苯	104	2.2	102	2.1
1,1,1-三氯乙烷	—	—	104	3.4
1,1,2-三氯乙烷	—	—	109	6.2
三氯乙烯	100	0.78	96	3.5

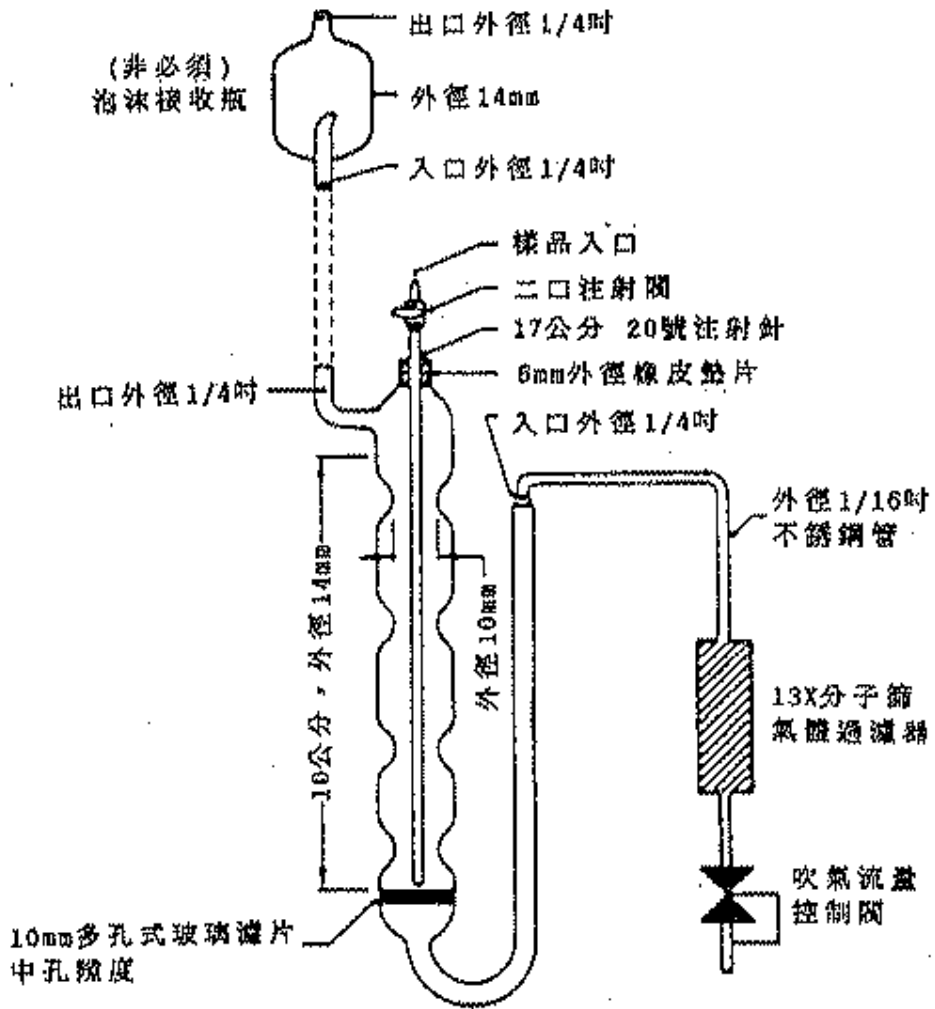
三氯一氟甲烷	—	—	96	3.4
1,2,3-三氯丙烷	—	—	99	2.3
1,2,4-三甲基苯	99	1.2	—	—
1,3,5-三甲基苯	101	1.4	—	—
氯乙烯	109	5.4	95	5.6
鄰-二甲苯	99	0.8	—	—
間-二甲苯	100	1.4	—	—
對-二甲苯	99	0.9	—	—

- a 回收率及標準偏差的結果是將每一化合物重覆添加於 7 個樣品分析而得，添加濃度為 10mg/L。使用內標準品法測試回收率，光離子化偵測器 (PID) 的內標準品為氟苯；電解導電感應偵測器 (HECD) 的內標準品為 2-溴-1-氯丙烷。
- b 表偵測器無訊號。
- c ND 表未測出。
- d 本方法是在單一實驗室，於水中添加 10m g/L 的化合物測試而得的結果 (參考資料 (六))。

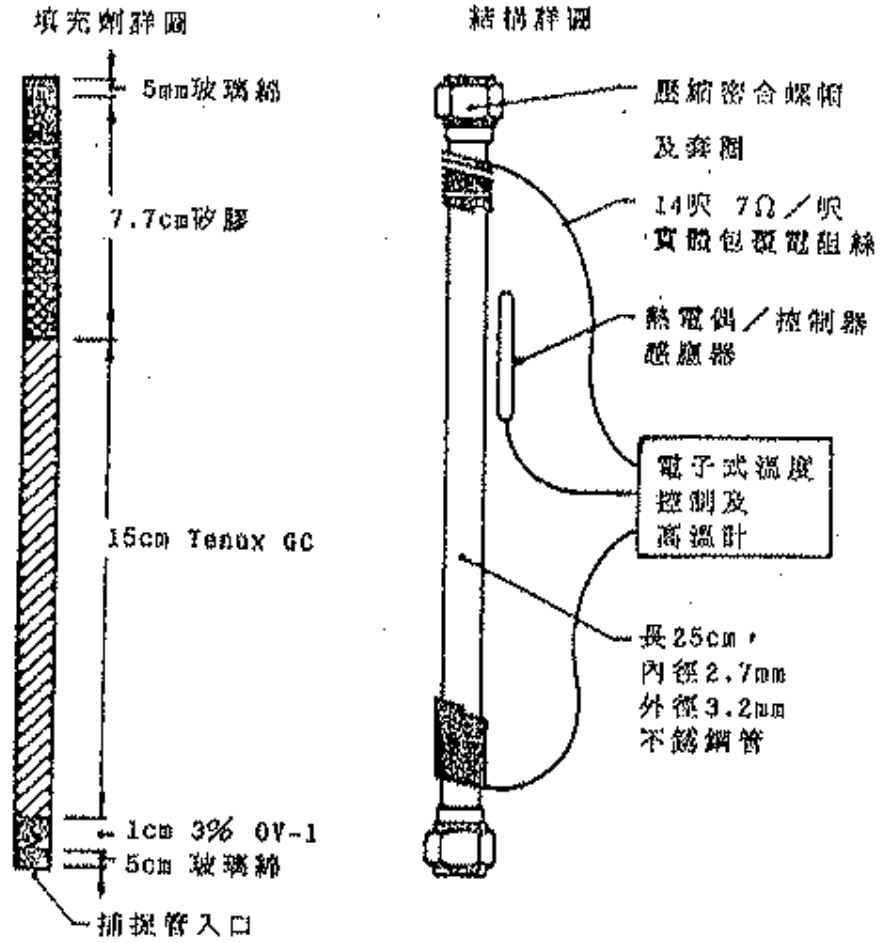
表三 各種真實樣品基質之定量極限評估值(EQL)測定<sup>a</sup>

基質	因子
地面水	10
低濃度土壤	10
水溶性液體廢棄物	500
高濃度土壤及污泥	1250
非水溶性廢棄物	1250

- a 定量極限評估值 (EQL) = [方法偵測極限 (如表二)] × [因子 (本表中)]。對非水溶液樣品，此因子是以濕重為基準。樣品之定量極限評估值視基質種類而異，此處所列定量極限評估值是供做參考指標，不見得適用於所有狀況。

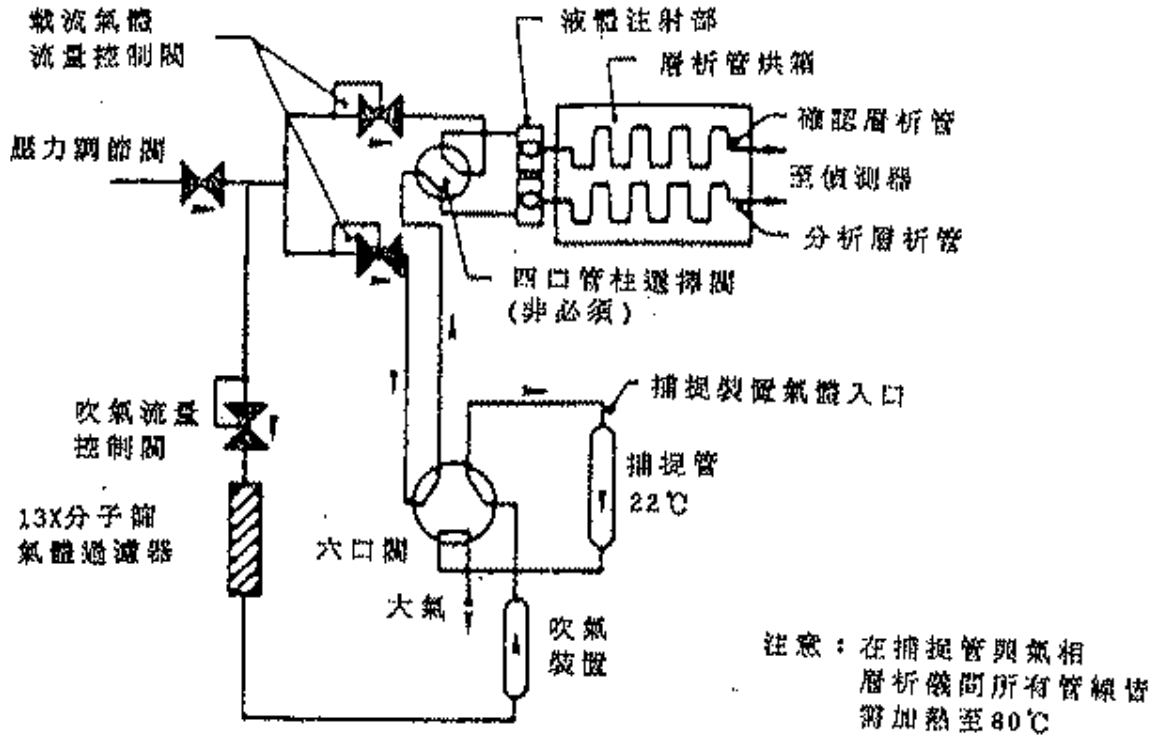


圖一 吹氣裝置

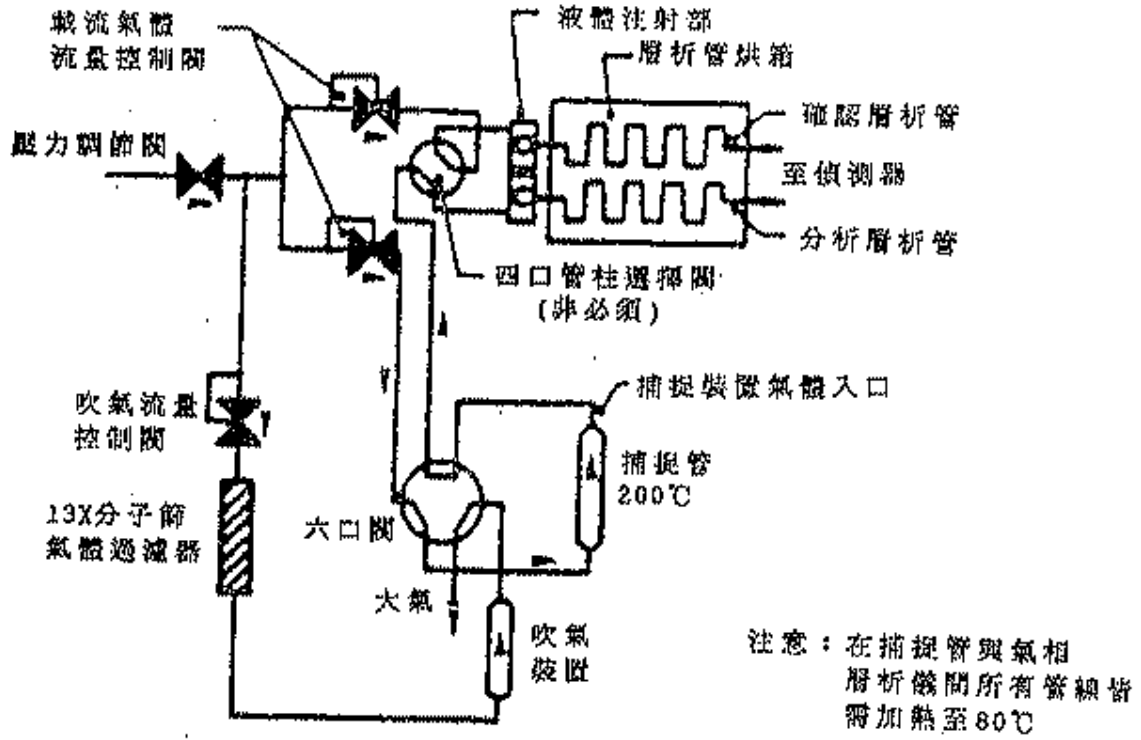


圖二 捕捉管填充劑及結構包含脫附功能

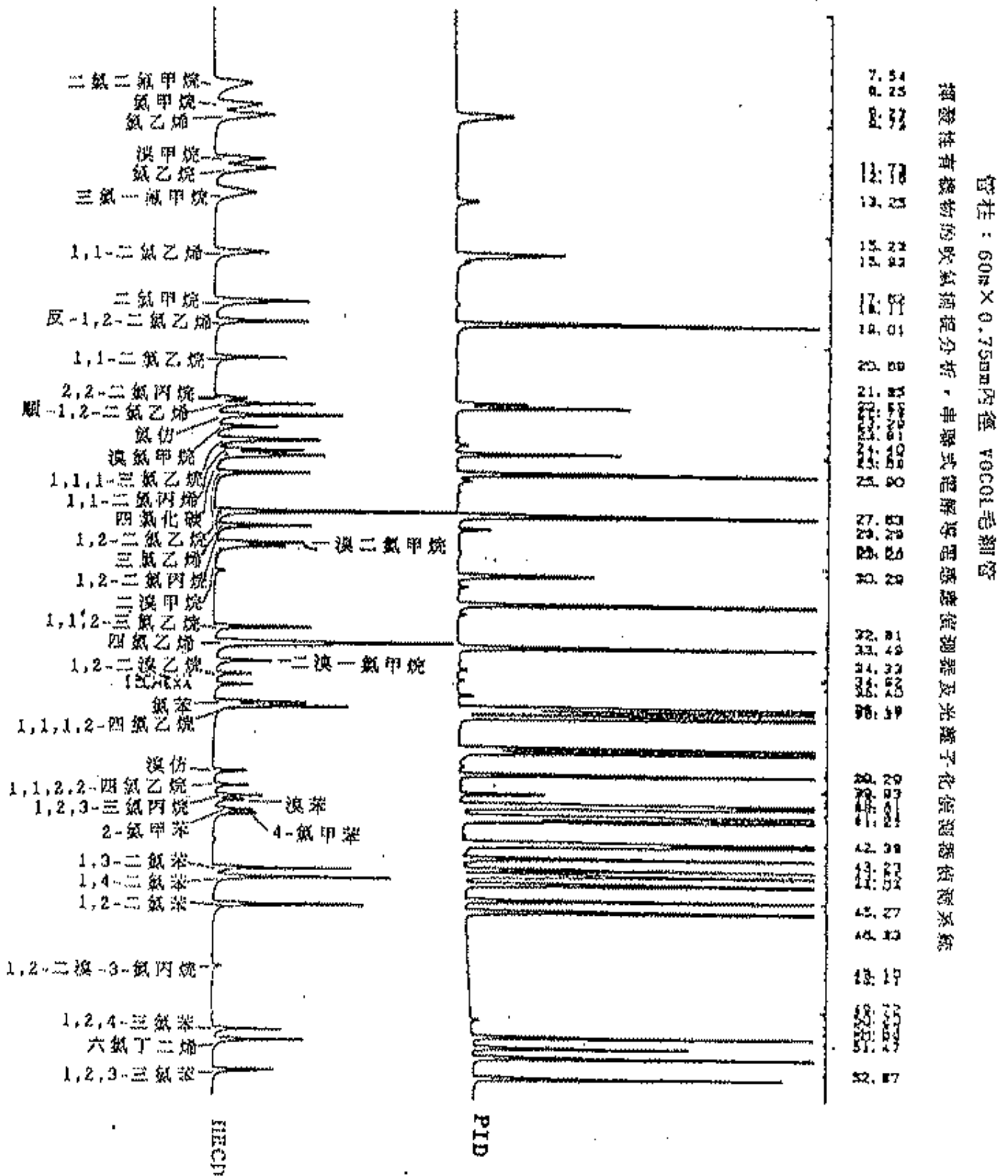




圖三 吹氣捕捉系統－吹氣型式



圖四 吹氣捕捉裝置示意圖－脫附型式



圖五 揮發性有機物氣相層析圖

附錄 揮發性鹵化物檢測方法 - 毛細管柱氣相層析法 / 串聯式光離子化偵測器及電解導電感應偵測器檢測法  
流程圖

