

氯化碳氫化合物檢測方法－氣相層析儀／電子捕捉偵測器法

中華民國 102 年 4 月 23 日環署檢字第 1020032896 號公告

自中華民國 102 年 7 月 15 日生效

NIEA M623.01C

一、方法概要

本方法對環境中的樣品，於使用本方法前，必須執行適當的樣品萃取步驟。樣品經萃取或直接稀釋法處理後，所得乾淨且已被稀釋的有機液體，可使用直接注射法進行分析。本方法是使用氣相層析儀配備毛細管柱，及單一或雙電子捕捉偵測器進行樣品之分析。

二、適用範圍

(一) 本方法適用於分析水、土壤和底泥樣品之 ppb 濃度範圍及廢棄物樣品之 ppm 濃度範圍內之下列氯化碳氫化合物。本方法使用單一毛細管柱 / 單一偵測器及雙管柱 / 雙偵測器等兩種氣相層析檢測方法。(下表中待測物前之編號係與圖譜上之編號對應)

待測物	CAS No. ^a
1. 二氯甲苯 (Benzal chloride)	98 - 87 - 3
2. 三氯甲苯 (Benzotrichloride)	98 - 07 - 7
3. 氯甲苯 (Benzyl chloride)	00 - 44 - 7
4. 2 - 氯萘 (2 - Chloronaphthalene)	91 - 58 - 7
5. 鄰 - 二氯苯 (1,2 - Dichlorobenzene)	95 - 50 - 1
6. 間 - 二氯苯 (1,3 - Dichlorobenzene)	541 - 73 - 1
7. 對 - 二氯苯 (1,4 - Dichlorobenzene)	106 - 46 - 1
8. 六氯苯 (Hexachlorobenzene)	118 - 74 - 1
9. 六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	87 - 68 - 3
10. α - 六氯環己烷 (α - Hexachlorocyclohexane, α - BHC)	319 - 84 - 6
11. β - 六氯環己烷 (β - Hexachlorocyclohexane, β - BHC)	319 - 85 - 7
12. γ - 六氯環己烷 (γ - Hexachlorocyclohexane, γ - BHC)	58 - 89 - 9
13. δ - 六氯環己烷 (δ - Hexachlorocyclohexane, δ - BHC)	319 - 86 - 8
14. 六氯環戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	77 - 47 - 4
15. 六氯乙烷 (Hexachloroethane)	67 - 72 - 1
16. 五氯苯 (Pentachlorobenzene)	608 - 93 - 5

17. 1,2,3,4 - 四氯苯 (1,2,3,4 - Tetrachlorobenzene)	634 - 66 - 2
18. 1,2,4,5 - 四氯苯 (1,2,4,5 - Tetrachlorobenzene)	95 - 94 - 2
19. 1,2,3,5 - 四氯苯 (1,2,3,5 - Tetrachlorobenzene)	634 - 90 - 2
20. 1,2,4 - 三氯苯 (1,2,4 - Trichlorobenzene)	120 - 82 - 1
21. 1,2,3 - 三氯苯 (1,2,3 - Trichlorobenzene)	87 - 61 - 6
22. 1,3,5 - 三氯苯 (1,3,5 - Trichlorobenzene)	108 - 70 - 3

a 化學文摘社登記號碼 (Chemical Abstract Services Registry Number) .

- (二) 雙管柱 / 雙偵測器檢測方法，使用二個 30 m × 0.53 mm 內徑之不同極性的熔矽 (fused-silica) 管柱，因選擇性的不同，達到分離目標待測物的目的。此 二管柱同時接到層析儀的三通接頭上，及二個相同的偵測器上。
- (三) 表一列舉各個待測物在不含有機物試劑水中的方法偵測極限，測試實際樣品所得到的方法偵測極限會因為受到來自樣品基質的干擾而可能和表一中所列舉的數值有所不同，表二列舉在其他基質中的定量極限評估值 (EQL) 。
- (四) 表三列出本方法使用單一管柱檢測所得之化合物及其滯留時間。表四列出雙管柱 / 雙偵測器的滯留時間數據。圖一及圖二為單一管柱之層析圖譜，圖三為依照表六所列的 GC 分析條件，使用 DB-5 / DB-1701 雙管柱分析目標待測物，以電子捕捉偵測器偵測所得之層析圖譜。

三、干擾

- (一) 電子捕捉偵測器可偵測所有具陰電性的化合物，因此，他種鹵化物、鄰苯二甲酸酯類及其氧化物、有機氮、有機硫和有機磷等化合物，皆有可能形成干擾。除非已預先對樣品來源做過適當的確認步驟，否則，須以第二支管柱或 GC / MS 執行對待測物的確認步驟。
- (二) 分析高濃度樣品後，接著分析低濃度樣品，會發生殘留物交互污染，為避免殘留物交互污染，樣品注射針必須每打一個樣品後，即以溶劑清洗乾淨。每當分析樣品萃取液後，發現其濃度超過檢量線最高濃度時，必須分析一個溶劑空白，以檢查是否有交互污染。當溶劑空白分析結果顯示有交互污染時，於分析各樣品之間，應插入溶劑空白的分析。

- (三) 存在於樣品中的鄰苯二甲酸酯類會干擾六氯環己烷同分異構物的分析，因為它們會共同在矽酸鎂管柱淨化法中的第二分流部份流出。避免接觸塑膠材質及使用試劑純化及玻璃器皿清洗的標準步驟，可減少鄰苯二甲酸酯類的存在與干擾問題。
- (四) 硫之存在會產生大尖峰，會將 1,2,4,5 - 四氯苯之後析出的化合物遮蓋住。可應用去硫淨化方法去除硫。
- (五) 於某些狀況，有些化合物會經由一支管柱或兩支管柱同時析出，定量時須注意，並於報告中備註，此同時析出的混合物，必要時可再依半揮發性有機物之氣相層析質譜儀之毛細管柱檢測方法，另行分析。雙管柱分析系統的共同析出化合物列如下：

DB-5	對二氯苯 / 氯甲苯 1,2,3,5-四氯苯 / 1,2,4,5-四氯苯 1,2,3,4-四氯苯 / 2-氯萘
DB-1701	氯甲苯 / 鄰-二氯苯 / 六氯乙烷 二氯甲苯 / 1,2,4-三氯苯 / 六氯丁二烯

在某些分析圖譜上顯示 1,2,4-三氯苯可與另二種化合物區分開，但不是經常如此，因此本化合物列在同時析出物內。

- (六) 來自溶劑、試劑、玻璃器皿和樣品處理中所用其他設備的污染物，均可能造成干擾，導致氣相層析圖中的基線升高而引起誤判。因此，必須分析試劑空白，證實上述的材料不會造成干擾。

四. 設備及材料

- (一) 氣相層析儀：適用於直接管端 (On-column) 注射和分流-非分流式注射，且配備所有必須的附件，包括注射針、分析管柱、氣體、電子捕捉偵測器或電解導電感應偵測器以及記錄器/積分儀或數據處理系統。使用雙管柱分析時，氣相層析儀需配備二個電子捕捉偵測器。氣相層析儀配備單一管柱及一個偵測器者亦可使用，但需再用第二支管柱做確認工作，較費時。下列所述，為本方法中所使用的單一及雙管柱組合，所得各化合物滯留時間的數據。列在雙管柱組合中的管柱，亦適用於單一管柱的分析。

1. 單一管柱分析

(1)管柱 1：內覆三氟丙基-甲基聚矽膠之熔矽毛細管柱，30 m × 0.53 mm 內徑（DB-210 或同級品）。

(2)管柱 2：內覆聚乙炔甘油之熔矽毛細管柱，30 m × 0.53 mm 內徑（DB-WAX，或同級品）。

2.雙管柱分析

(1)管柱 1：以 95% 二甲基及 5% 二苯基-矽氧烷以交叉及化學鍵結合型式之熔矽毛細管柱，30 m × 0.53 mm 內徑（DB-5，RTx-5，SPB-5，或同級品），0.83 mm 或 1.5 mm 膜厚。

(2)管柱 2：以 14% 丙氰基苯及 86% 二甲基-矽氧烷以交叉及化學鍵結合型式之熔矽毛細管柱，30 m × 0.53 mm 內徑（DB-1701，RTx-1701 或同級品），1.0 mm 膜厚。

3.分流器：若使用雙管柱分流注射系統，三種建議之分流器分述如下，或是同級品亦可使用。

(1)分流器 1：J & W Scientific 緊壓-密合式，Y-型玻璃製三相式連接分流器（J & W Scientific 或同級品）。

(2)分流器 2：Supelco 已去活性 20 公分（8 吋）的玻璃製三相注射管（Supelco 或同級品）。

(3)分流器 3：Restek Y - 型熔矽連接管（Restek 或同級品）。

(二) 微量注射針：100 μL、50 μL、10 μL 及 50 μL。

(三) 分析天平：精確至 0.1 mg。

(四) 量瓶：A 級，10.0 mL 至 1000.0 mL。

五、試劑

(一) 所有測試分析均需使用試藥級化學藥品，除非有特別註明。可使用其他等級之試劑，但須先確認其純度足夠高，不會降低分析結果之準確度。（註 1）

(二) 溶劑

1.正己烷：殘量級或同級品。

2.丙酮：殘量級或同級品。

3.異辛烷：殘量級或同級品。

(三) 儲備標準溶液 (1000 mg/L)：可由純標準品配製，或購買市售之確認標準溶液。

1. 儲備標準溶液的製備：精確稱量 0.0100 g 之純標準品，溶於異辛烷或己烷中，並於 10 mL 量瓶中稀釋至標線。若純標準品之純度證實大於 96% 以上時，其重量可不經校正，而直接用來計算儲備標準溶液之濃度。一般市售之儲備標準溶液，不論其濃度為何，如經廠商或另一獨立來源予以確認，亦可使用。

2. 對若干化合物無法完全溶解於己烷或異辛烷，則建議使用丙酮和己烷的混合溶液溶解之。

(四) 混合儲備標準溶液：可由各單獨之儲備標準溶液配製而成，若配製含 25 種成分以內之混合儲備標準溶液，則取濃度為 1000 mg/L 之每個單一儲備標準溶液各 1 mL，加入 25 mL 量瓶內，再加入溶劑至標線混合之。例如：含 20 種單一成分的混合標準品溶液，其最終體積為 25 mL，則每一種成分的濃度 40 mg/L。此混合標準溶液，可再稀釋至所需之濃度。

(五) 檢量線標準溶液：以正己烷或異辛烷稀釋混合儲備標準溶液，製備至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，濃度範圍應涵括真實樣品中的預估濃度範圍，且需涵蓋在偵測器的線性範圍之內。表七為建議之檢量線標準溶液之濃度值。

(六) 建議使用的內標準品：製備 1000 mg/L 之 1,3,5-三溴苯溶液。（若有基質干擾的問題，則建議使用另二種內標準品：2,5-二溴甲苯及 α,α' -二溴-間-二甲苯）。添加時，將溶液稀釋至 50 ng/ μ L，再以每 mL 萃液中加入 10 μ L 此 50 ng/ μ L 之內標準品溶液。於所有檢量線標準溶液及樣品中所加入之內標準品溶液的濃度需保持一致。將內標準品添加溶液儲存於鐵弗龍密封的容器內，於 $4\pm 2^\circ\text{C}$ 暗處保存。

(七) 建議使用的擬似標準品：以擬似標準品的測試結果來評估方法的有效性，將擬似標準品加入於所有樣品、方法空白樣品、基質添加樣品及檢量線標準品中。先製備 1000 mg/L 之 1,4-二氯萘，再稀釋至 100 ng/ μ L，於 1 L 的液體樣品中加入 100 μ L 之 100 ng/ μ L 上述溶液。若有基質干擾的問題，則使用另二種擬似標準品： $\alpha,2,6$ -三氯甲苯或 2,3,4,5,6-五氯甲苯。

六、採樣與保存

- (一) 採樣容器：針對土壤、底泥、污泥樣品使用 250 mL；水樣使用 4 L，附有鐵弗龍塗敷之矽膠襯墊之螺旋蓋的玻璃瓶，需先以清潔劑及水清洗，再以甲醇或異丙醇沖洗後備用，使用前再以分析需用之相同溶劑淋洗。
- (二) 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。每一採樣點需採集兩個樣品，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碳，以避免交互污染）。
- (三) 於樣品運送及儲存期間，為檢查可能的污染，需使用以純水系統製備出來，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) 採樣後之樣品需於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下冷藏；若水樣中含餘氯，則採樣時立即於每升水樣中加入 0.8 mL 10% 之硫代硫酸鈉溶液。樣品需於採樣後 7 天內完成萃取，萃取後 40 天內完成分析。

七、步驟

(一) 萃取和淨化

1. 依 NIEA M151 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所述，選擇適當的萃取步驟。一般而言，水樣是在中性或其原來之 pH 下，以二氯甲烷為萃取溶劑，使用 NIEA R106 分液漏斗液相-液相萃取法或 NIEA R107 連續式液相-液相萃取法萃取之。固體樣品則依 NIEA M165 索氏萃取法、自動索氏萃取法或 NIEA M167 超音波萃取法等方法，以二氯甲烷/丙酮 (1:1) 做為萃取溶劑。
2. 若有必要，樣品可依矽酸鎂管柱淨化方法及/或 NIEA M184 膠滲透淨化法，進行淨化。進行樣品淨化步驟時，需依樣品的特性，選擇適當的淨化方法及步驟，如使用 NIEA M186 去硫淨化法以去除硫。
3. 於進行氣相層析分析之前，須將萃取溶劑置換成正己烷，使用各萃取方法中所述之 K-D 濃縮步驟以進行溶劑置換。若萃取液中有殘留之二氯甲烷存在，將會造成氣相層析分析時出現極寬的溶劑尖峰。

(二) 氣相層析分析條件

表三和表四為每一待測物的滯留時間，表五和表六為建議之氣相層析儀分析條件。圖一、圖二和圖三為按照本分析方法，分別依表五及表六的分析條件，使用單一管柱及雙管柱進行待測物分析，所得之典型層析圖譜。

(三) 檢量線校正

依五試劑(四)之步驟，製備檢量線標準溶液，並建立檢量線，可使用內標準品或外標準品檢量線校正步驟。

(四) 氣相層析儀分析(註2)

1. 依照氣相層析分析法中所述，進行氣相層析分析的一系列步驟，執行適當的稀釋，建立待測物每日分析之滯留時間視窗及相關的確認規範標準，一般是以標準品平均滯留時間 ± 3 倍標準偏差訂為滯留時間視窗。
2. 若使用自動注射法，則建議每次注入 1 μL 之樣品；若使用人工注射法，則每次注入樣品量需不大於 2 μL 。但使用人工注射法時，分析人員必須證明其定量精密度偏差在 10% 之相對標準偏差以內。若樣品中溶劑量維持在最低量，則可使用溶劑沖洗注射法；若使用內標準品校正，則於樣品注射前，於每 1 mL 之樣品萃取液中，加入 10 μL 之內標準品。
3. 若樣品萃取液經氣相層析分析所得之圖譜中的尖峰，是在每日滯留時間視窗之內，該待測物可暫時被確認。
4. 氣相層析系統之定性功能評估：於進行七步驟(三)之全程校正程序中，安插數個中間濃度的標準品測試，以評估本項規範標準。若有任何一個標準品測試結果落在其每日滯留時間視窗之外時，表示系統失控，找出失控的原因並改正(參見七步驟(五))。
5. 記錄注入之樣品體積，準確至 0.05 μL 及層析圖譜之尖峰大小，以尖峰高度或面積為計算依據。依氣相層析分析法，使用內標準品或外標準品檢量線校正步驟，將樣品層析圖譜中每一成分尖峰與校正之標準品比對，進行定性及定量的確認，再依八結果處理的公式計算。

- 6.若尖峰的感度超出層析系統的線性範圍，則於稀釋萃取液後，重新分析。若尖峰有重疊現象，使尖峰面積的積分導致誤差時，則需以尖峰高度的積分來代替。
- 7.若尖峰有部分重疊或有同時析出的尖峰時，則可更改層析管柱或使用 GC/MS 方法。若有干擾物的存在，對待測物的確認及定量造成影響時，則需以適當的淨化步驟進行淨化。

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步驟 (三) 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

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

其中 A_x ：樣品萃液中待測物之尖峰面積（或高度）。

V_i ：樣品萃液注入量（mL）。

D ：樣品萃液之稀釋倍數（樣品萃取液在分析前之稀釋倍數）。

V_t ：樣品萃液之總體積（mL）。

CF ：待測物之校正因子。

V_s ：水樣體積（mL）。

2.非水樣

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

其中 W ：樣品重量（g）。

A_x ， V_t ， D ， CF ， V_i 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

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

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。

A_{is} ：內標準品之尖峰面積（或高度）。

RF ：待測物之感應因子。

V_s ：水樣體積（mL）。

2. 非水樣

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

其中 W_s ：樣品重量（g）。

A_{is} 、 A_x 、 C_{is} 、 D 和 RF 之定義如水樣中之定義。

九、品質管制

- (一) 參考有機物萃取及樣品製備方法及氣相色層分析法中的特殊品質管制步驟。參考有機物萃取和各個萃取法中的品質管制說明，以確認樣品萃取程序。如需淨化樣品，則參考有機物淨化和各個淨化法中的品質管制說明。
- (二) 為確保氣相層析系統的操作正常，每批次樣品（至多 20 個樣品）需執行空白樣品、添加樣品、查核樣品及重複樣品或添加樣品重複分析等品質管制步驟，空白及添加樣品分析需進行與樣品相同的所有製備及檢測步驟。

- (三) 計算所有樣品，空白樣品及添加樣品之擬似標準品回收率，並判定是否在實驗室之品質管制規範內，若落在管制規範之外時，需執行下列步驟：
1. 檢查並確定在計算過程，製備擬似標準品和內標準品溶液有無任何錯誤，同時檢查儀器功能是否正常。
 2. 若在上述查核中發現問題，重新計算及/或重新分析萃取液。
 3. 若上述查核皆無問題，則重新分析重新萃取過的樣品，或者註明該數據為“估計濃度”。
- (四) 若使用數據處理系統，自動依照滯留時間或滯留時間索引來確認目標待測物，則於出報告之前，需由有經驗的分析人員再檢查一遍，以確認之。
- (五) 若使用內標準品檢量線校正步驟，則需進行所有樣品中之內標準品之尖峰面積檢查。以樣品中之內標準品測試之尖峰面積與檢量線標準品中之內標準品之平均尖峰面積比較，其偏差需在 50 % 以內，表示分析結果為可接受；若偏差超出 50 %，則所有超出此規範的樣品，需重新分析。
- (六) 檢量線查核：在分析一系列樣品時，每分析 20 個樣品須分析一個檢量線中間濃度的標準品，其感應因子須落在以多個濃度建立檢量線所得之平均值的 $\pm 15\%$ 之內。若感應因子落在上述規範以外時，則在該中間濃度標準品之後分析的所有樣品，需於進行儀器維修，且將問題改善後，重新分析。若重新分析後，仍無改善，則需重新建立檢量線。
- (七) 氣相層析質譜儀 (GC/MS) 確認：
1. 氣相層析質譜分析需正確的引用，以佐證本方法之定性確認，依半揮發性有機物氣相層析質譜 (GC / MS)：毛細管柱法中的操作步驟規範執行，且萃液中待測物的濃度需足夠，以便進行 GC/MS 的確認分析。
 2. 必要時，可使用化學離子化 (CI) 質譜法作為定性確認方法。
 3. 對待測物的確認鑑定，必須在相同的層析條件下，將待測物樣品之萃液的層析質譜圖，先經過背景校正後，再與儲備標準溶液或檢量線標準溶液的層析質譜圖作比較。進行 GC/MS 分析的物質，其注射量至少需 25 ng。對待測物定性確認，必須符合於半揮發性有機物氣相層析質譜 (GC / MS)：毛細

管柱法中所列的確認規範。若質譜分析無法提供滿意的結果，則在進行重新分析之前，應考慮更換另一支填充式或毛細管柱，或進行額外的樣品淨化步驟。

十、精密度與準確度

- (一) 列於表一中的方法偵測極限值是以不含有機物的試劑水測試而得，真正分析時的方法偵測極限值，會隨儀器的靈敏度及基質的影響而改變。
- (二) 本方法曾於單一實驗室，針對不含有機物的試劑水、土壤樣品、及添加一種濃度之各待測物的萃液等基質進行分析，單一分析人員的分析結果精密度及方法的準確度，與待測物的濃度及基質種類有關連。
- (三) 單一實驗室的準確度數據是由測試黏土中之氯化碳氫化合物而得，視待測物對電子捕捉偵測器的靈敏度不同，其添加的濃度範圍自 500 至 5000 mg/kg，將添加溶液於加入土壤的同時即行混合，接著立即轉置到萃取裝置中，並浸入萃取溶劑中，再依自動索氏萃取法進行添加樣品的萃取，得到單一檢測的數據結果。表九是依本方法，使用毛細管柱氣相層析儀/電子捕捉偵測器，進行氯化碳氫化合物的分析結果。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Chlorinated Hydrocarbons by Gas Chromatography : Capillary Column Technique. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8121, 1994.
- (二) Glazer, J.A., G.D. Foerst, G.D. McKee, S.A. Quave, and W.L. Budde, Trace Analyses for Wastewaters, Environ. Sci. and Technol. 15: 1426-1431, 1981.
- (三) Lopez-Avila, V., Baldin, E., Benedicto, J., Milanes, J.; Beckert, W.F., Application of Open - Tubular Columns to SW- 846 GC Methods; final report to the U.S. Environmental Protection Agency on Contract 68 - 03 - 3511; Mid - Pacific Environmental Laboratory, Mountain View, CA, 1990.
- (四) Lopez-Avila, V. (Beckert, W., Project Officer), Development of a Soxtec Extraction Procedure for Extracting Organic Compounds

from Soils and Sediments, EPA 600 / X - 91 / 140, US EPA, Environmental Monitoring Systems Laboratory-Las Vegas, 1991.

- (五) 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。
- (六) U.S.EPA, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC / MS) : Capillary Column Technique. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8270D, 2007.
- (七) U.S.EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Chapter One, 1986.

註 1：將所有標準溶液，包括儲備溶液、混合溶液、校正溶液、內標準品及擬似標準品等，儲存於鐵氟龍密封的容器內，保存於 4 °C，暗處。所有標準溶液每 6 個月或更短時間內（若例行的品管分析發現問題時），必須更換。

註 2：儀器維修

- (1) 廢棄物樣品的萃取液注入儀器分析時，常會將高沸點的雜質殘留在注射部區、分流器（若使用分流系統）及注射部末端與管柱連接處。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，使待測物裂解等），因此如何維護儀器就極重要。雜質在分流器上累積，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，需進行適當的清理步驟，以減少此種污染問題，並以品管樣品的分析結果來判定，是否需執行儀器的維護工作。
- (2) 氣相層析分析系統之維修：下列的維護動作有助於獲得正確的檢測結果。
 - a. 分流器聯接部分：雙管柱的聯接器是以緊壓密合式的 Y 型玻璃分流器或 Y 型熔矽玻璃聯接器，將分流器清潔之，並去活性；或換上新的乾淨且去活性的分流器。
 - b. 毛細管柱式層析儀：清潔注射器之玻璃內襯管或以潔淨且不具活性之玻璃內襯管置換之。將近注射口之毛細管末端切除數公分至 30 公分左右，依製造廠商之指示方法，移去管柱

再以溶劑逆沖洗（Back - Flush）管柱，若經由上述步驟仍無法改善待測物的裂解問題，則需將金屬注射器本體去活性或置換新管柱。

- c. 金屬注射器本體：將層析儀烘箱之電源切斷，俟烘箱冷卻後移去分析管柱，將注射器冷卻至室溫，移去注射器之玻璃內襯管，檢查注射器除去外來之異物。置一燒杯於烘箱內注射部之下方，依序以丙酮、甲苯沖洗注射部內部以燒杯盛接洗液。依製造廠商之指示方法配製去活性試劑（Sylon - CT 或相當之試劑）以去活性試劑塗敷於注射部內部之金屬表面後，依序以甲苯、甲醇、丙酮及己烷沖洗注射部，重新裝置注射部及分析管柱。

註 3：本方法產生之廢液以含氯有機廢液處理。

表一 氯化碳氫化合物使用單一管柱分析的方法偵測極限

待測物	CAS Reg. NO.	方法偵測極限 ^a (ng / L)
Benzal chloride	98 - 87 - 3	2 - 5 ^b
Benzotrichloride	98 - 07 - 7	6.0
Benzyl chloride	100 - 44 - 7	180
2 - chloronaphthalene	91 - 58 - 7	1,300
1,2 - Dichlorobenzene	95 - 50 - 1	270
1,3 - Dichlorobenzene	541 - 73 - 1	250
1,4 - Dichlorobenzene	106 - 46 - 1	890
Hexachlorobenzene	118 - 74 - 1	5.6
Hexachlorobutadiene	87 - 68 - 3	1.4
α - Hexachlorocyclohexane (α - BHC)	319 - 84 - 6	11
β - Hexachlorocyclohexane (β - BHC)	319 - 85 - 7	31
γ - Hexachlorocyclohexane (γ - BHC)	58 - 89 - 9	23
δ - Hexachlorocyclohexane (δ - BHC)	319 - 86 - 8	20
Hexachlorocyclopentadiene	77 - 47 - 4	240
Hexachloroethane	67 - 72 - 1	1.6
Pentachlorobenzene	608 - 93 - 5	38
1,2,3,4 - Tetrachlorobenzene	634 - 66 - 2	11
1,2,4,5 - Tetrachlorobenzene	634 - 90 - 2	8.1
1,2,4 - Trichlorobenzene	120 - 82 - 1	130
1,2,3 - Trichlorobenzene	87 - 61 - 6	39
1,3,5 - Trichlorobenzene	108 - 70 - 3	12

a 方法偵測極限 (MDL) 是用不含有機物之試劑水所測試而得的，MDL 值是進行全程的分析方法 (萃取、矽酸鎂管柱淨化和 GC / ECD 分析) 重覆分析 8 次所得。

$$MDL = t(n - 1, \alpha = 0.99) S$$

式中之 $t(n - 1, \alpha = 0.99)$ 為 99% 可信度和 $n - 1$ 自由度之標準偏差下的 Student's t 值，SD 為 8 次重覆分析的標準偏差。

b 從儀器偵測極限 (IDL) 估算得來。

表二 不同基質中的定量極限評估值 (EQL) 之因子^a

基質因子	
地下水	10
超音波萃取後以凝膠滲透層析管柱淨化之低濃度土壤	670
超音波萃取後之高濃度土壤和污泥	10,000
非水溶性廢棄物	100,000

- a EQL = [方法偵測極限 (參見表一)] × [因子 (表二)]。
- 對於非水溶液樣品，該因子是基於樣品的濕重。樣品之 EQLs 受基質影響非常的大，本表所列的 EQLs 僅供參考，並非一定可以達到的。

表三 氯化碳氫化合物之氣相層析滯留時間：單一管柱分析方法

待測物	滯留時間 (分)	
	DB-210 ^a	DB-WAX ^b
1. Benzal chloride	6.86	15.91
2. Benzotrichloride	7.85	15.44
3. Benzyl chloride	4.59	10.37
4. 2 - Chloronaphthalene	13.45	23.75
5. 1,2 - Dichlorobenzene	3.66	7.73
7. 1,4 - Dichlorobenzene	3.80	8.49
8. Hexachlorobenzene	19.23	29.16
9. Hexachlorobutadiene	5.77	9.98
10. α - BHC	25.54	33.84
11. γ - BHC	24.07	54.30
12. δ - BHC	26.16	33.79
14. Hexachlorocyclopentadiene	8.86	^c
15. Hexachloroethane	3.35	8.13
16. Pentachlorobenzene	14.86	23.75
17. 1,2,3,4 - Tetrachlorobenzene	11.90	21.17
18. 1,2,4,5 - Tetrachlorobenzene	10.18	17.81
19. 1,2,3,5 - Tetrachlorobenzene	10.18	17.50
20. 1,2,4 - Trichlorobenzene	6.86	13.74
21. 1,2,3 - Trichlorobenzene	8.14	16.00
22. 1,3,5 - Trichlorobenzene	5.45	10.37
內標準品		
2,5 - Dibromotoluene	9.55	18.55
1,3,5 - Tribromobenzene	11.68	22.60
α, α' - Dibromo - meta - xylene	18.43	35.94
擬似標準品		
$\alpha, 2, 6$ - Trichlorotoluene	12.96	22.53
1,4 - Dichloronaphthalene	17.43	26.83
2,3,4,5,6 - Pentachlorotoluene	18.96	27.91

(表中待測物前之編號係與圖一及二上之編號對應)

a 氣相層析條件：

管柱：30 m × 0.53 mm 內徑，1 mm 膜厚，DB-210 熔矽毛細管柱

載流氣體：氮氣，10 mL/min

補充氣體：氮氣，40 mL/min

升溫設定：65 °C, 4 °C/分至 175 °C (保持 20 分鐘)

注射部溫度：220 °C

偵測器溫度：250 °C

b 氣相層析條件：

管柱：30 m × 0.53 mm 內徑，1 mm 膜厚，DB-WAX 熔矽毛細管
柱

載流氣體：氮氣，10 mL/min

補充氣體：氮氣，40 mL/min

升溫設定：60 °C, 4 °C/分至 170 °C (保持 30 分鐘)

注射部溫度：200 °C

偵測器溫度：230 °C

c 該待測物在管柱中已裂解。

表四 氯化碳氫化合物之氣相層析滯留時間^a：雙管柱分析方法

待測物	滯留時間 (分)	
	DB-5	DB-1701
6. 1,3 - Dichlorobenzene	5.82	7.22
7. 1,4 - Dichlorobenzene	6.00	7.53
3. Benzyl chloride	6.00	8.47
5. 1,2 - Dichlorobenzene	6.64	8.58
15. Hexachloroethane	7.91	8.58
22. 1,3,5 - Trichlorobenzene	10.07	11.55
1. Benzal chloride	10.27	14.41
20. 1,2,4 - Trichlorobenzene	11.97	14.54
21. 1,2,3 - Trichlorobenzene	13.58	16.93
9. Hexachlorobutadiene	13.88	14.41
2. Benzotrichloride	14.09	17.12
19. 1,2,3,5 - Tetrachlorobenzene	19.35	21.85
18. 1,2,4,5 - Tetrachlorobenzene	19.35	22.07
14. Hexachlorocyclopentadiene	19.85	21.17
17. 1,2,3,4 - Tetrachlorobenzene	21.97	25.71
4. 2 - Chloronaphthalene	21.77	26.60
16. Pentachlorobenzene	29.02	31.05
10. α - BHC	34.64	38.79
8. Hexachlorobenzene	34.98	36.52
11. β - BHC	35.99	43.77
12. γ - BHC	36.25	40.59
13. δ - BHC	37.39	44.62
內標準品		
1,3,5 - Tribromobenzene	11.83	13.34
擬似標準品		
1,4 - Dichloronaphthalene	15.42	17.71

(表中待測物前之編號係與圖三上之編號對應)

a 氣相層析條件：

管柱 1：30 m × 0.53 mm 內徑，0.83 mm 膜厚，DB-5 熔矽毛細管柱；

管柱 2：30 m × 0.53 mm 內徑，1.0 mm 膜厚，DB-1701 熔矽毛細管柱，二支管柱接在 20 公分之注射部三相連接頭上 (Supelco Inc.)

載流氣體：氮氣，6 mL / min

補充氣體：氮氣，20 mL / min

升溫設定：80 °C (保持 1.5 分鐘)，2°C/分升溫至 125 °C (保

持 1 分鐘)；再以 5 °C/分升溫至 240 °C (保持 2 分鐘)，
注射部溫度：250°C
偵測器溫度：320 °C

表五 氯化碳氫化合物之單一管柱分析方法的氣相層析條件

管柱 1：	30 m × 0.53 mm 內徑，DB-210 熔矽毛細管柱，內覆化學鍵結之三氟丙基-甲基聚矽膠 (trifluoropropyl methyl silicone) 載流氣體：氮氣，10 mL / min 管柱溫度： 起始溫度 65 °C 升溫設定 65 °C, 4 °C/分至 175 °C， 最終溫度 175 °C，保持 20 分鐘 注射部溫度：220 °C 偵測器溫度：250 °C 注射體積：1 至 2 mL
管柱 2：	管柱 2：30 m × 0.53 mm 內徑，DB-WAX 熔矽毛細管柱，內覆化學鍵結之聚乙烯甘油 載流氣體：氮氣，10 mL / min 管柱溫度： 起始溫度 60 °C 升溫設定 60 °C, 4 °C/分至 170 °C 最終溫度 170 °C，保持 30 分鐘 注射部溫度：200 °C 偵測器溫度：230 °C 注射體積：1 至 2 mL

表六 氯化碳氫化合物之雙管柱分析方法的氣相層析條件

管柱 1：	DB - 1701 (J & W Scientific) 或同級品
	30 m × 0.53 mm 內徑
	膜厚 1.0 mm

管柱 2：	DB - 5 (J & W Scientific) 或同級品
	30 m × 0.53 mm 內徑
	膜厚 0.83 mm
	載流氣體：氮氣，6 mL/分
	補充氣體：氮氣，20 mL/分
	昇溫設定：80 °C (保持 1.5 分鐘)，2 °C/分升溫至 125 °C (保持 1 分鐘)；再以 5 °C/分升溫至 240 °C (保持 2 分鐘)
	注射部溫度：250 °C
	偵測器溫度：320 °C
	注射體積：2 mL
	溶劑：己烷
	注射部型式：快速蒸發
	偵測器型式：雙重電子捕捉偵測器
	範圍：10
	訊號設定 (attenuation)：32 (DB-1701) / 32 (DB-5)
	分流器型式：Supelco 20 公分三相式注射器

表七 檢量線溶液之建議濃度^a

待測物	濃度 (ng / μ L)				
Benzal chloride	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
Benzotrichloride	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
Benzyl chloride	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
2 - Chloronaphthalene	2.0	4.0	10	16	20
1,2 - Dichlorobenzene	1.0	2.0	5.0	8.0	10
1,3 - Dichlorobenzene	1.0	2.0	5.0	8.0	10
1,4 - Dichlorobenzene	1.0	2.0	5.0	8.0	10
Hexachlorobenzene	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
Hexachlorobutadiene	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
α - BHC	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
β - BHC	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
γ - BHC	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
δ - BHC	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
Hexachlorocyclopentadiene	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
Hexachloroethane	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
Pentachlorobenzene	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
1,2,3,4 - Tetrachlorobenzene	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,2,4,5 - Tetrachlorobenzene	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,2,3,5 - Tetrachlorobenzene	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,2,4 - Trichlorobenzene	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,2,3 - Trichlorobenzene	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
1,3,5 - Trichlorobenzene	0.1	0.2	0.5	0.8	1.0
擬似標準品					
α ,2,6 - Trichlorotoluene	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2
1,4 - Dichloronaphthalene	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
2,3,4,5,6 - Pentachlorotoluene	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2

a 在進行 GC/ECD 分析之前，應添加 1 或多種內標準品至所有的檢量線溶液中，添加的內標準品濃度在所有的檢量線溶液中須保持相同。

表八 氯化碳氫化合物的沖提圖型：從矽酸鎂管柱用石油醚沖提（第一分流部分）和 1：1 石油醚/乙醚沖提（第二分流部分）

待測物	含量 (μg)	回收率 (%) ^a	
		第一分流部分 ^b	第一分流部分 ^c
Benzal chloride ^d	10	0	0
Benzotrichloride	10	0	0
Benzyl chloride	100	82	16
2 - Chloronaphthalene	200	115	
1,2 - Dichlorobenzene	100	102	
1,3 - Dichlorobenzene	100	103	
1,4 - Dichlorobenzene	100	104	
Hexachlorobenzene	1.0	116	
Hexachlorobutadiene	1.0	101	
α - BHC	10		95
β - BHC	10		108
γ - BHC	10		105
δ - BHC	10		71
Hexachlorocyclopentadiene	1.0	93	
Hexachloroethane	1.0	100	
Pentachlorobenzene	1.0	129	
1,2,3,4 - Tetrachlorobenzene	10	104	
1,2,4,5 - Tetrachlorobenzene ^e	10	102	
1,2,3,5 - Tetrachlorobenzene ^e	10	102	
1,2,4 - Trichlorobenzene	10	59	
1,2,3 - Trichlorobenzene	10	96	
1,3,5 - Trichlorobenzene	10	102	

a 重覆分析的平均值

b 用 200 mL 的石油醚沖提

c 用 200 mL 的石油醚 / 乙醚 (1:1) 沖提

d 本待測物和 1,2,4-三氯苯同時析出；另外的實驗證明此化合物不能從矽酸管柱之任何分流中回收

e 用 DB-210 熔矽毛細管柱不能分離這對化合物

表九 單一實驗室將氯化碳氫化合物添加於黏土樣品中，以自動索氏萃取法萃取之檢測結果準確度數據^a

待測物	添加量 µg / kg	回收率 (%)	
		DB-5	DB-1701
1,3 - Dichlorobenzene	5000	b	39
1,2 - Dichlorobenzene	5000	94	77
Benzal chloride	500	61	66
Benzotrichloride	500	48	53
Hexachlorocyclopentadiene	500	30	32
Pentachlorobenzene	500	76	73
α - BHC	500	89	94
δ - BHC	500	86	b
Hexachlorobenzene	500	84	88

a 自動索氏萃取法操作條件：

浸漬時間 45 分鐘；

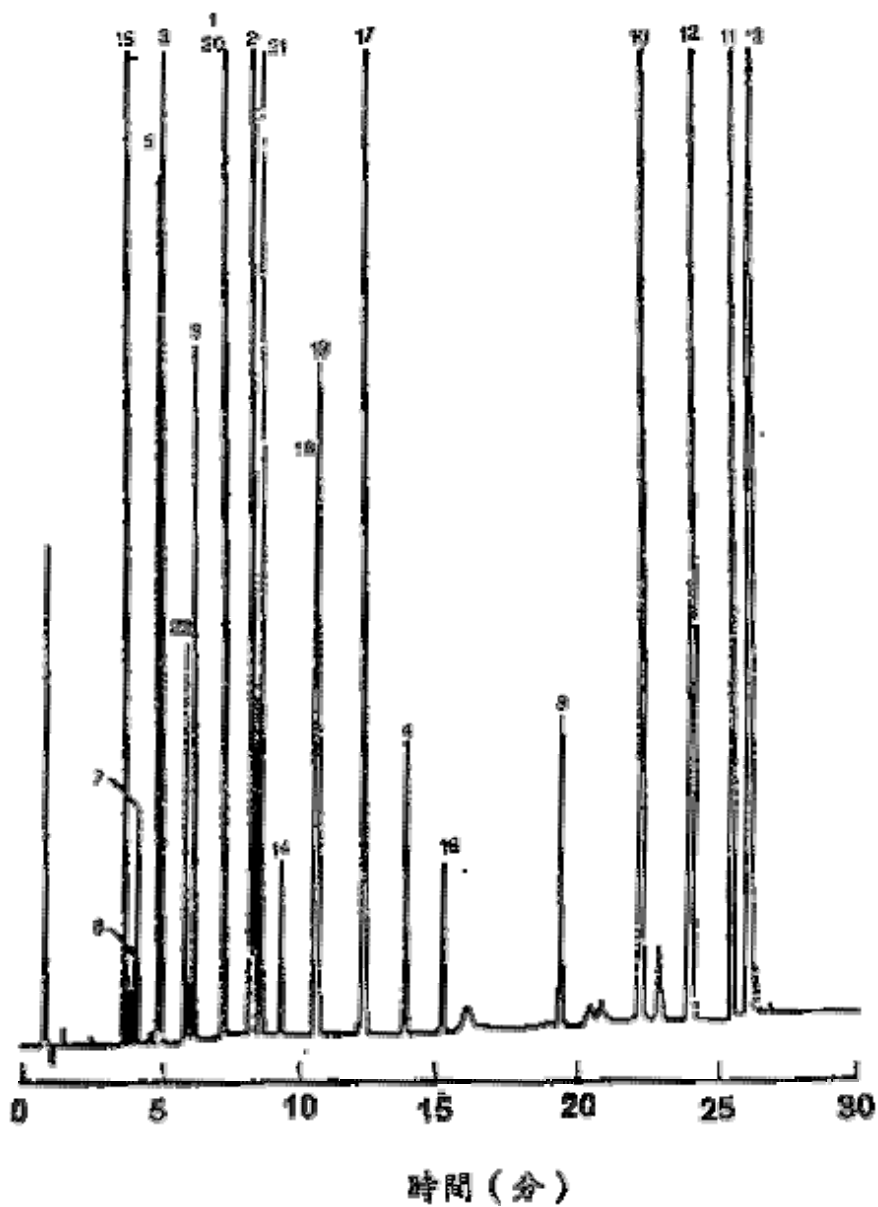
萃取時間 45 分鐘；

樣品量：10 g 黏土

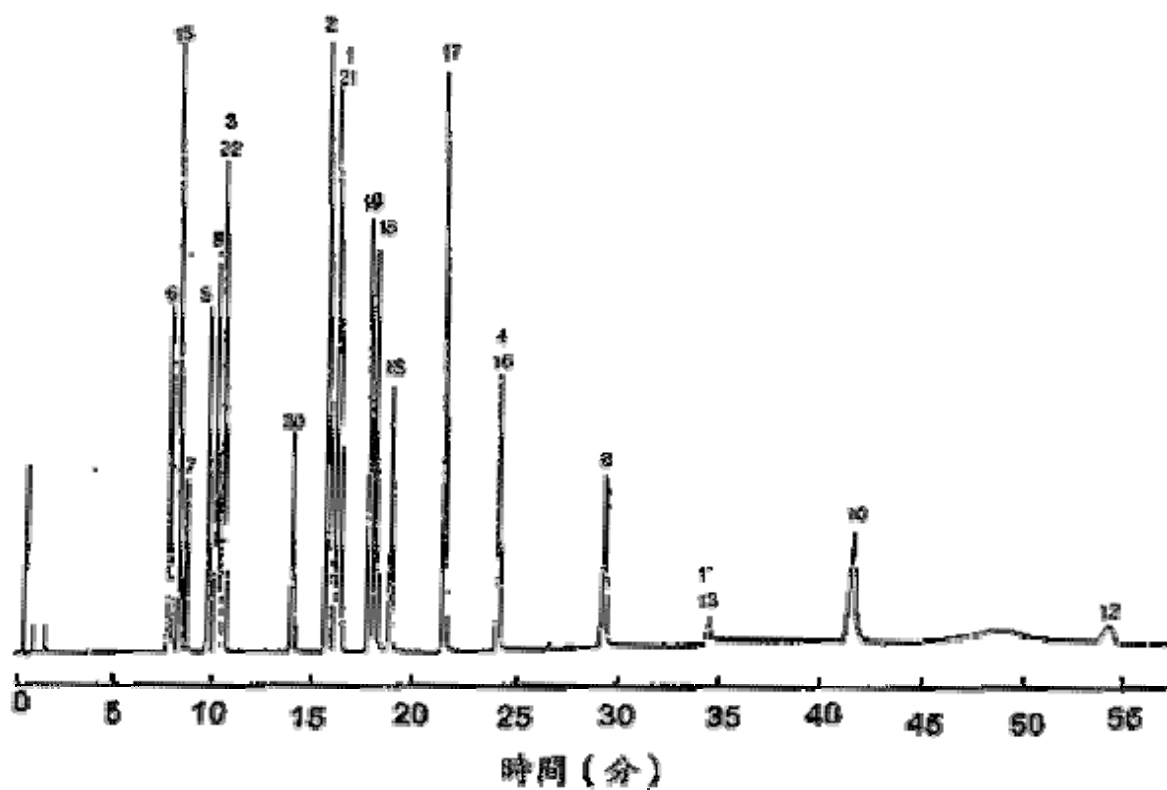
萃取溶劑：丙酮／己烷，1：1

待測物添加入黏土樣品後，立即進行萃取，無靜置時間。

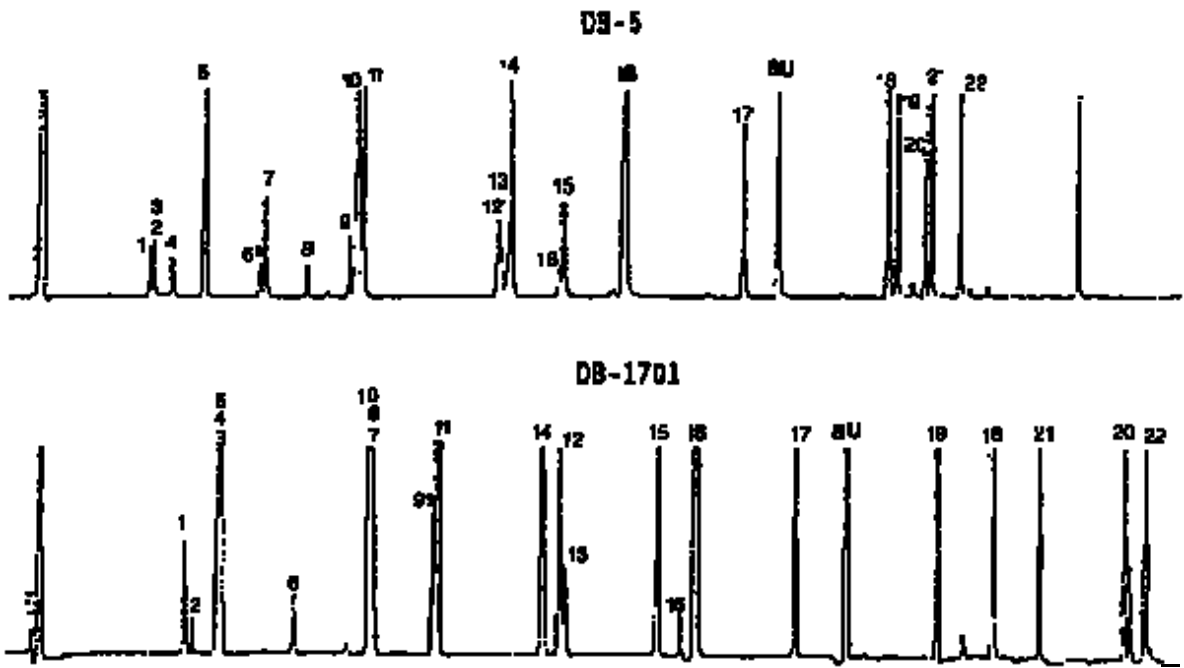
b 因干擾無法檢測本表之數據摘自參考資料五。



圖一 本方法之混合標準品，以 30 m × 0.53 mm 內徑 DB-210 熔矽毛細管柱分析之 GC/ECD 層析圖譜（氣相層析條件列在七步驟（四）節中，各化合物的鑑定參見表三）

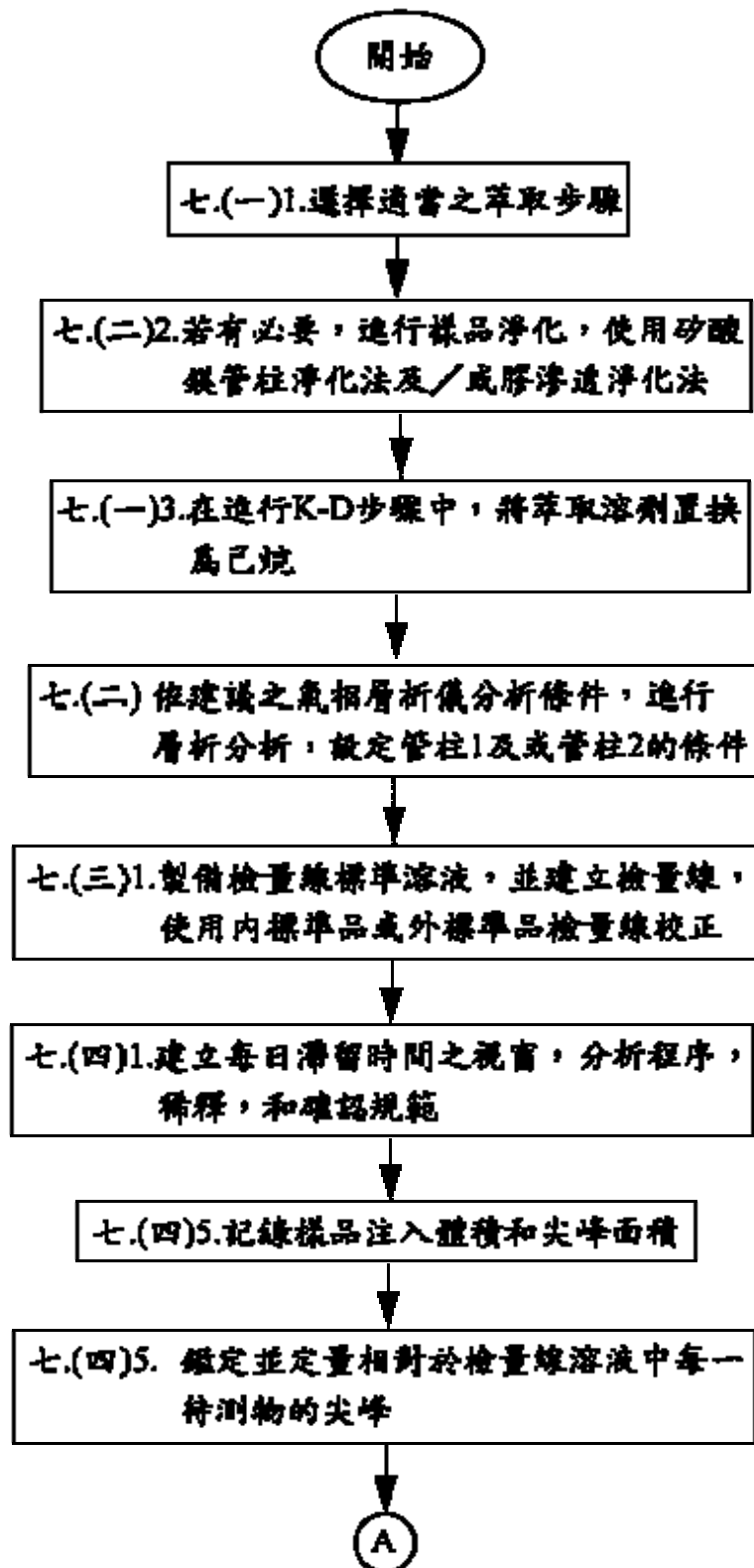


圖二 本方法之混合標準品，以 30 m × 0.53 mm 內徑 DB-WAX 熔矽毛細管柱分析之 GC/ECD 層析圖譜（氣相層析條件列在七步驟（四）節中，各化合物的鑑定參見表三）



圖三 氯化碳氫化合物以 DB-5/DB-1701 兩支熔矽毛細管柱分析之 GC/ECD 層析圖譜，氣相層析條件：30 m × 0.53 mm 內徑 DB-5（膜厚 0.83 mm）和 30 m × 0.53 mm 內徑 DB-1701（膜厚 1.0 mm），二者接至 20 公分注射部三相連接頭上（Supelco Inc.），升溫設定：80 °C（保持 1.5 分鐘），2 °C/分升溫至 125 °C（保持 1 分鐘）；再以 5 °C/分升溫至 240 °C（保持 2 分鐘）。

附錄：氯化碳氫化合物檢測方法－毛細管柱氣相層析儀/電子捕捉偵測器
法流程圖



附錄：氯化碳氫化合物檢測方法－毛細管柱氣相層析儀/電子捕捉偵測器
法流程圖（續）

