

總石油碳氫化合物之碳數分類檢測方法 - 氣相層析/火焰離子偵測法

中華民國100年5月2日環署檢字第1000033998號公告

自即日生效

NIEA M901.00B

一、方法概要

以二氯甲烷、正戊烷或其他適當溶劑萃取樣品，萃取液濃縮後，並經氧化鋁/矽膠複合管柱進行淨化與分餾，分別得到脂肪族與芳香族兩個餾分，再以氣相層析/火焰離子偵測器分析，由層析圖譜滯留時窗，適當區分碳數範圍並分別計算脂肪族碳氫化合物濃度與芳香族碳氫化合物濃度。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於土壤/底泥沉積物及水中之總石油碳氫化合物 (TPH) 之碳數分類檢測，以應用於健康風險評估之計算，將總石油碳氫化合物分為芳香族(Aromatic)與脂肪族(Aliphatic)兩大類，再各自依據碳氫化合物之碳數分組定量脂肪族與芳香族之碳氫化合物濃度，可得到符合總石油碳氫化合物規範工作小組 (Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group, 簡稱 TPHCWG) 分類或其他碳數分類之評估方式。
- (二) 大多數碳氫化合物其沸點在 70°C 至 500°C 之石油及石油產物，都可用本方法萃取及檢測，此範圍化合物包括：汽油、煤油、柴油或 2 號燃料油及部分重油和潤滑油。

三、干擾

- (一) 包括植物油或動物油及油脂、有機酸、含氯碳氫化合物、酚和鄰苯二甲酸酯會被偵測到。如含有上述成分會改變石油碳氫化合物之圖譜形態，會成為總石油碳氫化合物餾分定量的一部份，可藉由淨化沖提程序，排除對脂肪族或芳香族餾分之干擾。
- (二) 樣品製備過程中，可藉由可拋棄式玻璃減少污染，每批次或每 20 個樣品應進行試劑空白分析以證明系統無污染，如

果樣品預期為高濃度之待測物，上機分析時應穿插溶劑空白，以減少交叉污染。

- (三) 此方法依據碳數範圍，對未解析波峰作積分，如果基線不正確將明顯影響報告濃度，必須確認層析圖譜之正確基線（註1）。
- (四) 污染物或樣品若包含天然未加工的油、航空燃油或其他基質，則層析圖譜可能會變得較複雜。污染物若是來自某些的石油產物還是有可能被判定出來，工業的溶劑雖會干擾分析，然而，層析的指紋辨識還是可明顯地被分辨出來。
- (五) 當污染物來自多個污染來源時，應該做碳數區分點之判斷。例如，若土壤同時被汽油與柴油污染，兩種類型油類在重疊區有共同的化合物，則以 C10 為碳數的區分點。當分析物混著航空燃油與煤油時，則沒有適當的碳數區分點，這是因為有大片的重疊區所致。若樣品本身含有多種混合油品，可定量全部的碳氫化合物並說明碳數分布範圍。
- (六) 任何碳氫化合物在汽油到柴油範圍有相似沸點與極性時，可能造成 TPH 濃度的正偏差。例如，揮發性的工業溶劑、清洗劑，以及非來自柴油的天然存在化合物可能干擾分析。通常溶劑以及清洗劑的存在可辨認出來，因為其會造成汽油、煤油、柴油以及其他較重的物質其指紋特性峰改變。

四、設備及材料

- (一) 廣口玻璃瓶：4 oz. (120 mL)，附螺旋蓋及鐵氟龍墊片。
- (二) 樣品瓶：40 mL，棕色玻璃瓶，附中空螺旋蓋及鐵氟龍墊片。
- (三) 上機樣品瓶(Vials)：2 mL，棕色玻璃瓶，附內襯鐵氟龍墊片之中空螺旋蓋。
- (四) 量瓶：10.0 mL 等，棕色，硼矽玻璃材質。
- (五) 可拋棄式吸管：如巴斯德 (Pasteur)。

- (六) 玻璃試管：25 mL、50 mL，玻璃材質，如 K.-D. 管，或具相同功能之濃縮試管。
- (七) 氣密式注射針：5 mL、10 mL，玻璃材質。
- (八) 分離管柱：1.3 公分內徑，長 50 公分，玻璃材質，附鐵氟龍栓塞。
- (九) 玻璃棉：使用前以正己烷淋洗。
- (十) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (十一) 小型旋渦式震盪器：如 Vortex Mixer。
- (十二) 震盪器：旋轉式或水平式。
- (十三) 烘箱：自動控溫，附排氣設備，可加熱至 350°C 者。
- (十四) 乾燥皿。
- (十五) 濃縮裝置：可使用 K.-D. 濃縮裝置、減壓濃縮裝置、吹氮濃縮裝置；或其他相似功能之裝置。
- (十六) 離心機。
- (十七) 氣相層析儀附火焰離子偵測器及數據處理系統：具程式溫度烘箱、進樣注射口裝置及微調流量控制系統或具相同功能之儀器；數據處理系統具有儲存與重建層析資料功能。建議層析管柱為，DB-1 (HT) 30 m(長) × 0.32 mm(內徑)，膜厚 0.1 μm 內覆 100% 二甲基矽酯的熔矽毛細層析管柱或同級品。(註 2)

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有干擾物質之蒸餾水或去離子水。
- (二) 鹽酸(1+1)：將一體積之濃鹽酸緩緩加入一體積之試劑水中。
- (三) 正戊烷、正己烷、二氯甲烷和丙酮試藥級或同等級(註 3)。
- (四) 無水硫酸鈉：粒狀，殘量級。

- (五) 鹼性或中性氧化鋁：活性 Super I，150 mesh 或同級品。使用前加熱至 350°C，至少 12 小時活化後，密封保存於乾燥皿內。
- (六) 矽膠：75~230 mesh，使用前於 110~130°C 加熱至少 16 小時使之活化。未使用的矽膠在使用前必須保存在乾燥皿內。
- (七) 檢量儲備標準品溶液：本方法允許選擇不同的檢量標準品來定量，可使用石油產品的標準品或含有不同碳數之碳氫化合物做為標準品；不同碳數之碳氫化合物標準品可用來定義滯留時窗和做為管柱解析度確效之用。
- (八) 石油產品的標準品：石油碳氫化合物校正標準品的配製方法，必須準確量秤約 0.05~0.1 克(最小刻度至 0.0001 克)的汽油與柴油(1+1)的混合物(以體積或重量混合皆可)至 10 mL 的定量瓶，並以正戊烷定容至刻度。如果只有汽油範圍或柴油範圍的碳氫化合物要被檢測，校正標準品的配製就各別取汽油或柴油 0.1 克配製即可，使用濃度範圍約介於 5~5000 µg/mL 之間，或購置市售已確認濃度之標準品。
- (九) 含不同碳數之碳氫化合物標準品：
1. 依沸點/碳數分布標記和分離檢查儲備標準品：針對總石油碳氫化合物的校正，滯留時窗、沸點分布標記和矽膠分離效果之確認。精秤各別的正烷類化合物，包括正己烷到正二十烷並加上正二十五烷、正二十八烷及正三十五烷，約 0.01 克至 50 mL 定量瓶，以正戊烷定容至刻度，或購置市售已確認濃度之標準品。
 2. 視需要標準品可另包含苯、甲苯、乙基苯、鄰, 間, 對-二甲苯、異丙基苯和其他目的之待測物(如萘、蒽、芘等)。各種正烷類的沸點參考如表 1。本儲備標準品各成分的大約濃度為 200 µg/mL，如果此標準品是用來作為定滯留時窗及沸點分布的標記時，則不需準確濃度。如果應用於偵測較廣的碳數範圍，則可使用較少碳數的正烷類標準品標記。

六、採樣與保存

- (一) 土壤及底泥樣品採集於附有鐵氟龍內襯蓋子的廣口瓶，樣品

自採集起到萃取前需保於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，樣品必須在採集後 14 天內完成萃取，並且在萃取後 40 天內完成分析。

- (二) 水體樣品採集於 40 mL 樣品瓶(完全裝滿水樣)，加入鹽酸溶液 HCl (1+1) 調整 pH 值至 2 以下(約 2 滴)，以附有鐵氟龍內襯墊片蓋鎖緊，倒轉樣品瓶，檢查是否有氣泡(需無殘留氣泡)，保存於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。樣品必須在採集後 7 天內完成萃取，並且在萃取後 14 天內完成分析。

七、步驟

(一) 樣品萃取 (註 4)

1. 土壤/底泥萃取

- (1) 稱取 10 克樣品(精稱至 0.01 克)，於 40 mL 樣品瓶內，必要時，可加入足夠之無水硫酸鈉以去除水分，確認樣品達到鬆散狀態，並應儘可能快速完成萃取，以避免揮發物質的可能損失。
- (2) 添加 10 mL 正戊烷於樣品瓶內，蓋上附有內襯鐵氟龍墊片蓋子後，以小型旋渦式震盪器萃取至少 1 分鐘，或以震盪器萃取至少 1 小時，靜置分層後，取萃液吹氮濃縮約至 1 mL 以下，接續進行七(二)節萃液分餾程序。
- (3) 取 10 g 之砂土或其他相似空白基質土壤，同上節步驟進行空白樣品、添加及查核樣品之萃取。
- (4) 如果微粒物質懸浮於溶劑層或產生乳狀層，則必須離心樣品以取得清徹的溶劑層，萃液應儲存於附鐵氟龍蓋的玻璃瓶，並存放於 -10°C 以下。

2. 水樣萃取

- (1) 取出冷藏之 40 mL 樣品瓶回溫至室溫。使用注射器穿過墊片取出約 10 mL 樣品棄至廢液瓶(此處建議於取樣同時，以另一注射針插於墊片上，使得當取出 10 mL 樣品時，空氣能流入樣品瓶內)。用紙巾擦乾樣品瓶外部，以天平稱取樣品瓶及內容物之重量精確至 0.01 克，總重(W1)。

- (2) 以 5 mL 注射針吸取 3 mL 之正戊烷後，穿過樣品瓶墊片，將 3 mL 之正戊烷加入 40 mL 樣品瓶，以小型旋渦式震盪器萃取至少 1 分鐘，或以震盪器萃取至少 1 小時。
- (3) 另取數個 40 mL 樣品瓶分別填充約 30 mL 試劑水，可作為製備空白樣品、添加樣品及查核樣品，同上節步驟進行萃取程序。
- (4) 以吸管取出上層正戊烷萃液，置於 k-d 濃縮管內以氮氣吹除濃縮至 1 mL 以下，接續進行七(二)節萃液分餾程序。
- (5) 丟棄 40 mL 樣品瓶中殘餘之水樣，將樣品瓶、蓋子及墊片至於烘箱中以 70°C 乾燥。
- (6) 冷卻後重新組合 40 mL 樣品瓶，並於天平秤取重量精確至 0.01 克，空瓶重(W2)。
- (7) 樣品總重(W1)減去樣品瓶空重(W2)，計算得到樣品取樣重。

(二)萃液分餾(分餾萃液使其分為脂肪族化合物及芳香族化合物)

1. 分離管柱充填：

- (1) 填充適量玻璃棉於內徑為 1.3 公分之分離管柱底部，並組裝鐵氟龍栓塞，加入約 40 mL 正己烷於分離管柱，確認其開關是否順暢無滲漏。
- (2) 依序填充已活化之矽膠約 7.5 g，輕拍管柱使之沉降至 16 公分高，再填充已活化之氧化鋁約 5 g，輕拍管柱使之沉降至 7 公分高，使之緊密堆疊，並於上端加 1 至 2 公分的無水硫酸鈉。

2. 溶劑沖提 (註 5)：

- (1) 先以 40 mL 的正己烷預洗管柱，沖提速率約 2 mL/min，丟棄此沖提液，使分離管柱上方之正己烷溶劑表面接觸硫酸鈉層界面頂端。
- (2) 將濃縮後之萃取液約 1 mL，全部移入分離管柱頂端並加

少量正己烷清洗樣品瓶使之轉移完全，待液面降至硫酸鈉層界面頂端。

- (3) 依序加入 20 mL 正己烷沖提，並收集第一段餾液 26 mL，進行脂肪族化合物分析，待液面降至硫酸鈉層界面頂端。
- (4) 接續加入正己烷/二氯甲烷(v/v 1:1)溶劑，持續沖提至可收集第二階段餾液 32 mL，進行芳香族化合物分析。

3. 最終樣品：

將分別收集的第一段餾液（脂肪族化合物）和第二階段餾液（芳香族化合物），吹氮濃縮並定容至 1 mL 後上機分析。

（三）氣相層析儀條件（建議參考條件）

1. 升溫程式：起始溫度 40°C，維持 5 分鐘，後以 10°C/min 升溫速率，升溫至 350°C，維持 10 分鐘。
2. 樣品注射：1 μ L，不分流。
3. 載流氣體：氦氣，流量為 3 mL/min。
4. 輔助氣體：氦氣或氮氣，建議流量為 45 mL/min。
5. 氦氣及空氣：氦氣流量為 40 mL/min，空氣流量為 350 mL/min。
6. 偵測器溫度：320°C ~ 350°C
7. 注射口溫度：310°C ~ 350°C
8. 層析效能規範：
 - (1) 氣相層析儀操作條件應選擇能夠適切分離溶劑前端的化合物和正己烷（註 6），此外，在 C₆~C₁₂ 範圍，圖譜應有清晰的基線（baseline）。注意：使用膜厚較薄（<0.32 μ m 膜厚）之層析管柱來分離正己烷和溶劑前端化合物也許有些困難。膜厚較薄層析管柱比較容易在合理的時間範圍內沖提出碳數達 35 之正烷類碳氫化合物。雖然有

些管柱宣稱可以適切的分離 C₆~C₃₅ 範圍的碳氫化合物，但膜厚較厚之層析管柱在 C₆~C₂₈ 的範圍，能夠分離的相當不錯。

- (2) 從開始到結束標記化合物之滯留時間範圍應清楚規範，樣品中相似沸點或碳數的分布的判定，可使用正烷類的碳數範圍求得。

(四) 檢量線製備

配製至少 5 種不同濃度檢量線標準溶液，於氣相層析儀以火焰離子偵測器分析，建立起始檢量線，最低一點濃度宜與方法定量極限之濃度相當，其餘的濃度，須涵蓋實際樣品的預測濃度，或在偵測器之工作範圍內。石油碳氫化合物的線性範圍大約的濃度介於 50 μg/mL 到 10000 μg/mL 之間。

標準溶液注入氣相層析儀所得之感應訊號 (Response) 對注入量所得之比值稱為校正因子 (Calibration Factor, CF)。石油碳氫化合物之校正因子 (CF) 計算式如下：

$$\text{校正因子 (CF)} = \frac{\text{尖峰面積總和}}{\text{所注入之總量 (ng)}}$$

計算不同注入量時之校正因子，若工作之範圍內校正因子之相對標準偏差 (RSD%) 小於 20%，則可假設檢量線為通過原點之直線，而以平均校正因子作定量。

$$\overline{CF} = \frac{\sum_{i=1}^n CF_i}{n}$$

\overline{CF} ：平均校正因子

n：檢量線標準品點數(例如 5 點不同濃度標準品；n=5)

以線性回歸用於定量計算時，其線性相關係數應大於或等於 0.995。可依下列線性方程式迴歸後，會得到一斜率和截距：

$$y = ax + b$$

其中：y：儀器訊號（定量離子尖峰面積和）。

a：直線的斜率(亦稱 x 的係數)。

x：校正標準品的濃度。

b：截距

將迴歸方程式移項，用以計算樣品的濃度，公式如下：

$$x = \frac{(y - b)}{a}$$

此校正公式可使電腦化儀器能直接將濃度數據讀出，同時以校正之最適公式（Goodness-of-Fit equation）作為定量之量測。

（五）檢量線確認

檢量線製作之同時，須配製第二來源之檢量線中間濃度標準品來做檢量線之確認。若待測物校正因子（或計算濃度）之相對誤差在 $\pm 15\%$ 以內，則此檢量線有效；若相對誤差大於 $\pm 15\%$ 時，則必須檢核系統後重新製作檢量線或確認第二來源。

（六）檢量線查核

在進行樣品分析前，須以配製近檢量線中間濃度標準溶液，做檢量線之查核。分析過程中，每 12 小時亦須作一次檢量線查核。若相對誤差值大於 $\pm 15\%$ ，則須重新配製檢量線標準溶液再查核；若相對誤差值仍大於 $\pm 15\%$ ，則須重新製備檢量線。以校正因子計算相對誤差值之算式如下：

$$\text{相對誤差值 (\%)} = \frac{CF - \overline{CF}}{\overline{CF}} \times 100\%$$

\overline{CF} ：起始檢量線之平均校正因子

CF：查核之校正因子

（七）水分測定

執行土壤及底泥樣品時，應同時進行水分含量測定；依據

本署公告方法「土壤水分含量測定方法－重量法（NIEA S280）」，測定乾重量為基礎的水分含量百分比。

（八）計算

樣品依選定待測目標分析物的滯留時窗範圍內之基線以上尖峰面積加總計算而得。

八、結果處理

總石油碳氫化合物、脂肪族碳氫化合物、芳香族碳氫化合物或已選定目標分析物的濃度，可以由適當的積分面積來計算，用校正因子或線性迴歸分析計算均可。土壤及底泥樣品濃度須以乾基為計算基礎。

$$C_s = (C_c \times V_t \times D / W_s) \times (1\text{mg} / 1000 \mu\text{g})$$

$$W_s = W_{\text{wet}} \times (100 / (100 + W_{\text{H}_2\text{O}}))$$

C_s = TPH（脂肪族或芳香族碳氫化合物群或特定分析物）的濃度（mg/kg 或 mg/L）

C_c = 檢量線濃度（ $\mu\text{g/mL}$ ）（若用 CF 作計算，此值為面積/CF）

V_t = 萃取體積

D = 稀釋因子

W_s = 萃取樣品乾重(kg)，若是水樣單位為 L(比重統一以 1 計算)

W_{wet} = 樣品濕基重量(kg)

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ = 乾重量為基礎之水分含量百分比（m/m，%）。

九、品質管制

- （一）於進行樣品分析之前，檢測人員必須執行試劑空白分析，以確認系統有無干擾。
- （二）每一批次或每 20 個樣品執行一個空白樣品分析、查核樣品分析、重複樣品分析及添加樣品分析，空白樣品分析值，

應小於檢量線最低點濃度之 1/10。

- (三) 添加樣品分析回收率須符合實驗室之品管規範，若添加樣品分析回收率未能介於 60% 到 140%，須註明本批次受基質干擾。
- (四) 重複樣品分析的相對差異百分比 (RPD) 須在 30% 以內，或查核樣品分析重複的相對差異百分比須在 30% 以內。

十、精密度與準確度

表 2 為單一實驗室，不同人員製備分離管柱，以 2 號燃料油進行分離脂肪族之碳氫化合物及芳香族之碳氫化合物之精密度測試的回收率及相對百分偏差結果。

十一、參考文獻

- (一) USEPA Test Method for the Evaluation of Solid Waste (SW-846), 3rd Edition, 1996.
- (二) TNRCC TX Method 1005 - Total Petroleum Hydrocarbons, December 1997.
- (三) API Publication Number 4599: Interlaboratory Study of Three Methods for Analyzing Petroleum Hydrocarbons in Soils: Diesel-Range Organics (DRO), Gasoline-Range Organics (GRO), Petroleum Hydrocarbons (PHC)”, June 1994.
- (四) American Association of Railroads - Risk Management Division, Comparison of Analytical Methods for Use in Evaluating the Risk from Petroleum Hydrocarbons in Soil”, prepared by Remediation Technologies, Inc., R-903, 1997.
- (五) Total Petroleum Hydrocarbons Criteria Working Group Series, Volume 3, Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations”, July 1997, Amherst Scientific Publishers

- (六) USEPA Test Method for the Evaluation of Solid Waste (SW-846), Method 3611B, Alumina Column Cleanup and Separation of Petroleum Wastes” ,1996.
- (七) USEPA Test Method for the Evaluation of Solid Waste (SW-846), Method 3630C, Silica Gel Cleanup", 1996.
- (八) Massachusetts Department of Environmental Protection, Method for the Determination of Extractable Petroleum Hydrocarbons (EPH)” , 1995.
- (九) 行政院環境保護署，土壤水分含量測定方法—重量法(NIEA S280. 61C)，中華民國 91 年 1 月。
- (十) 行政院環境保護署，土壤中總石油碳氫化合物檢測方法—氣相層析儀/火焰離子化偵測器法 (NIEA S703. 61B)，中華民國 96 年 10 月。

註 1：層析效能規範：氣相層析儀操作條件應選擇能夠適切分離溶劑前端的化合物和正己烷(C₆)。此外，在 C₁₀ 前滯留時窗範圍，圖譜應有清晰的基線 (baseline)。

註 2：如有符合本署相關品保品管規定之數據以證明其能力與可信度時(如層析的解析度及靈敏度等)，實驗室亦可選擇最適之管柱及條件。

註 3：廢液分類處理原則—本檢驗中所產生含二氯甲烷之樣品廢液，須依有機含鹵素(含氯有機溶劑)廢液處理。

註 4：建議在進行分離為「脂肪族及芳香族碳氫化合物」步驟前，先以 GC 分析樣品萃取液，可用於評估樣品中碳氫化合物之種類及分布狀態、推估污染來源、及決定是否需要進行進一步分離成脂肪族及芳香族碳氫化合物。

註 5：每階段使用溶劑量依分離管柱規範及矽膠與氧化鋁充填使用量而異，必要時需確認脂肪族化合物與芳香族化合物最佳分離效率之沖提溶劑使用量；當使用商業化分離管柱時，必須驗證分離效率。

註 6：層析由儀器設定自動積分條件，若無法獲得良好水平基線時，而影響積分面積之偏差，可改以手動積分方式調整基線，以獲得正確積分面積。

表 1 不同碳數之正烷類的沸點表

正烷標記	沸點, °C	正烷標記	沸點, °C
n-C ₆	69	n-C ₂₁	357
n-C ₇	98	n-C ₂₂	369
n-C ₈	126	n-C ₂₃	380
n-C ₉	151	n-C ₂₄	391
n-C ₁₀	174	n-C ₂₅	402
n-C ₁₁	196	n-C ₂₆	412
n-C ₁₂	216	n-C ₂₇	422
n-C ₁₃	236	n-C ₂₈	431
n-C ₁₄	253	n-C ₂₉	441
n-C ₁₅	270	n-C ₃₀	450
n-C ₁₆	287	n-C ₃₁	458
n-C ₁₇	302	n-C ₃₂	467
n-C ₁₈	316	n-C ₃₃	474
n-C ₁₉	329	n-C ₃₄	481
n-C ₂₀	343	n-C ₃₅	499

表 2 單一實驗室分離芳香族及脂肪族碳氫化合物之精密度及準確度測試結果

分離管柱	脂肪族碳氫化合物 (%)	芳香族碳氫化合物 (%)	總石油碳氫化合物 (%)
1	25.96	55.28	81.24
2	29.07	51.49	80.56
3	25.46	56.86	82.32
4	26.6	53.01	79.61
5	27.12	52.92	80.04
平均值	26.8	53.9	80.8
標準偏差 (SD)	1.4	2.1	1.1
相對標準偏差 (RSD)	5.2	4.0	1.3

註：參考分析條件：層析管柱：DB -1 (HT) 30 m (長) × 0.32 mm (內徑)，膜厚 0.1 μm

載流氣體 (He) 流速：3 mL/min

輔助氣體 (N₂) 流速：45 mL/min

注射埠溫度：350°C

偵測器溫度：350°C

起始溫度：40°C，持續 5 分鐘

升溫速度：以每分鐘 10°C 由 40°C 升溫至 350°C

最終溫度：350°C，持續 10 分鐘

氫氣流速：40 mL/min

空氣流速：350 mL/min

注射方式：splitless

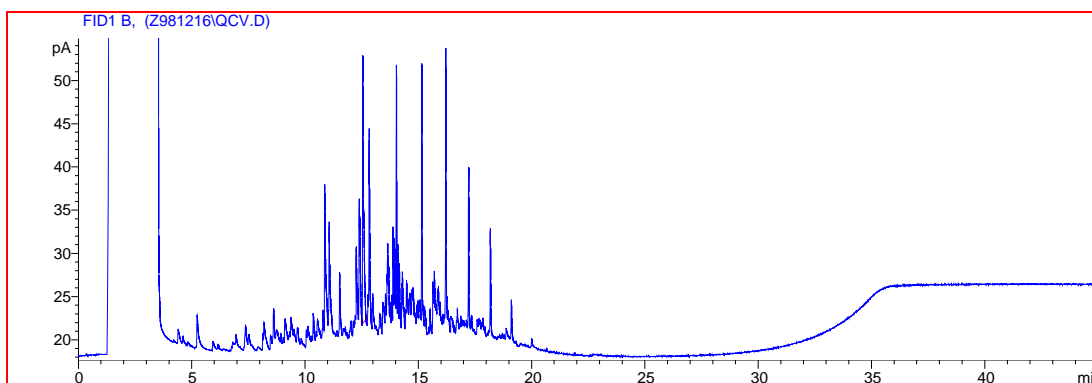


圖 1 石油總碳氫化合物圖譜

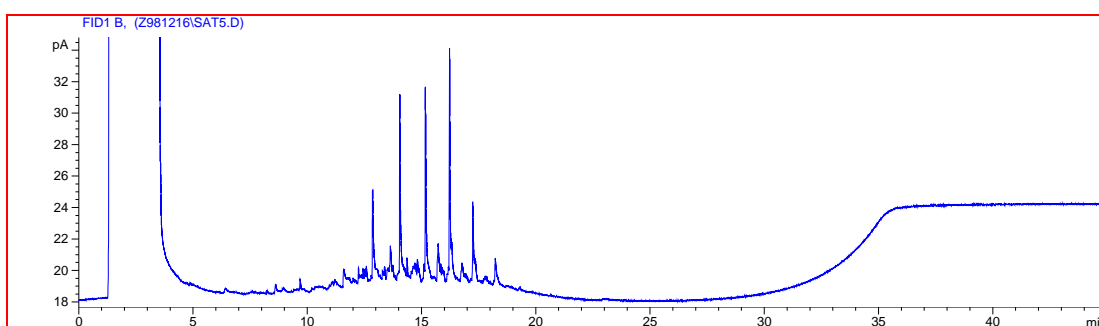


圖 2 石油總碳氫化合物中分離之脂肪族碳氫化合物圖譜

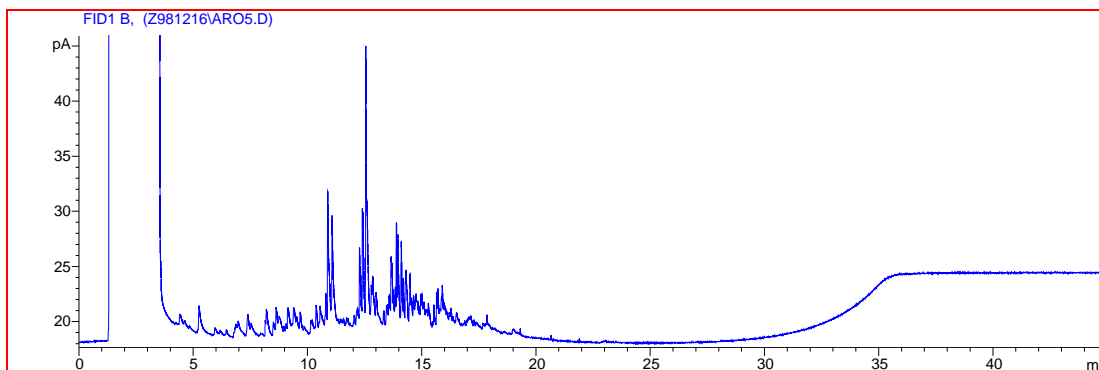


圖 3 石油總碳氫化合物中分離之芳香族碳氫化合物圖譜