

毒性及關注化學物質中有機化合物檢測方法 — 氣相層析儀火焰離子化偵測器法

中華民國 111 年 9 月 30 日環署授檢字第 1117106623 號公告
自中華民國 112 年 1 月 15 日生效

NIEA T705.22B

一、方法概要

本方法將經「毒性化學物質中有機化合物檢測方法—樣品製備法(NIEA T704.2)」製備後之「毒性及關注化學物質」及「毒性有害事業廢棄物」(註1)樣品，以氣相層析儀火焰離子化偵測器(GCFID)分析，以確認並定量樣品中所含有機化合物成分。

二、適用範圍

本方法適用於毒性及關注化學物質及毒性有害事業廢棄物樣品中所含有機化合物之檢測，適用之有機化合物參見表一，其他未在表列中的毒性及關注化學物質及毒性有害事業廢棄物，經驗證後亦可適用本方法。

三、干擾

- (一) 試藥、溶劑或玻璃器皿所含之雜質，可能污染並干擾分析結果，為確保試藥或溶劑之適用性，必須執行空白試驗。玻璃器皿使用完畢，應立即以最後使用之溶劑淋洗，然後以清潔劑清洗，以水沖洗，繼之以試劑水淋洗、晾乾，再以二氯甲烷淋洗，晾乾後以鋁箔紙封口，放置於乾淨地點，避免污染。
- (二) 處理分析數據時，必須對空白樣品、真實樣品及重複樣品分析所得之原始數據仔細評估，確認樣品在前處理過程中，並未遭到污染，若發現可能有污染的情況，必須採取修正措施以解決污染的問題。
- (三) 使用殘量分析級或高純度的試劑及溶劑可將干擾程度減至最小，必要時應使用蒸餾及再結晶等方法純化之。
- (四) 樣品中之干擾物隨來源之不同而異。若被溶解或稀釋後的樣品，因干擾而無法分析時，樣品溶液需先進行淨化。方法可參考「矽酸鎂淨化法(NIEA M182.0)」或其他公告方法淨化之。
- (五) 當低濃度樣品緊接在高濃度樣品之後分析時，可能會有殘留污染的現象發生，因此在高濃度樣品分析完成時，注射針筒必須以溶劑清洗乾淨，並以此注射針筒注入分析一溶劑空白，確認無殘留污染的情況。
- (六) 火焰離子化偵測器為非選擇性偵測器，許多樣品中所含的非目標待測物均可能造成分析的干擾。

四、設備與材料

- (一) 氣相層析儀：可梯度升溫，具電子流量控制裝置。

- (二) 建議之氣相層析管柱 DB-Wax 長度 30 m× 內徑 0.32 mm，膜厚 0.25 μm 或相同功能之同級品。
- (三) 偵測器：火焰離子化偵測器。
- (四) 微量注射針：5 μL ，10 μL 。
- (五) 量瓶：適當大小並具磨砂口瓶塞。
- (六) 分析天平：可精稱至 0.0001 g。

五、試劑

- (一) 樣品製備使用試劑依照「毒性化學物質中有機化合物檢測方法—樣品製備法(NIEA T704.2)」規定。
- (二) 丙酮：殘量級或同級品。
- (三) 甲醇：殘量級或同級品。
- (四) 二氯甲烷：殘量級或同級品。
- (五) 氮氣：純度 99.9995 %。
- (六) 試劑水：不含待測物之去離子水或符合前述規格之市售純水
- (七) 儲備標準溶液：分別稱取約 50 mg（精確稱至 0.1 mg）之標準品（須具有純度確認報告書），置於 10 mL 之量瓶，分別以適當溶劑溶解後，稀釋至刻度，其濃度約為 5000 mg/L，或使用經濃度確認之市售標準溶液，此溶液應保存於附鐵氟龍墊片螺旋蓋棕色瓶中，儲存於約 -10 $^{\circ}\text{C}$ 以下。
- (八) 檢量線標準溶液：以儲備標準溶液配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，其濃度須涵蓋實際樣品的預期濃度或 GC/FID 的工作範圍。

六、採樣與保存

參照「毒性化學物質中有機化合物檢測方法—樣品製備法(NIEA T704.2)」。

七、步驟（註2）

- (一) 建議氣相層析條件

層析管柱：DB-Wax 長度 30 m × 內徑 0.32 mm，膜厚 0.25 μm 。

烘箱起始溫度：40 $^{\circ}\text{C}$ 維持 4 分鐘，再以每分鐘 15 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至 280 $^{\circ}\text{C}$ 維持 10 分鐘

注入口溫度：250 $^{\circ}\text{C}$

氣體及流率：每分鐘 3 mL

分流比率：1：80

分流時間：注射後開始分流

進樣量：以自動進樣器抽取 0.5 μL 樣品分析。

(二) 檢量線製備

1. 將待測化合物配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準液。建議其濃度範圍為 100 mg/L 至 500 mg/L。
2. 檢量線製備可採用線性迴歸法(Lmeargression)、校正因子(Calibrauonfactor)、感應因子(Responsefactor)之校正方法。

(1) 線性迴歸法：

$$y=cx+b$$

其中

y：訊號面積

a：斜率

c：濃度

b：截距

(2) 校正因子法：

$$CF = \frac{A_x}{W_x}$$

A_x ：待測物之尖峰面積

W_x ：待測物的重量 (ng)

CF：校正因子

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

$\overline{CF}$ ：平均校正因子

CF_i ：每一檢量線濃度標準品之校正因子 i (i = 1 至 5)

每一待測物的校正因子的標準偏差(SD)及相對標準偏差(% RSD)計算如下：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (CF_i - \overline{CF})^2}{n-1}}$$

$$RSD(\%) = \frac{SD}{\overline{CF}} \times 100$$

(3) 感應因子法：

$$RF = \frac{A_s / A_{is}}{C_s / C_{is}}$$

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}}$$

$$RSD(\%) = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100\%$$

A_s ：待測物所對應的尖峰面積或高度

A_{is} ：內標準品所對應的尖峰面積或高度

C_s ：待測物的量或濃度

C_{is} ：內標準品的量或濃度

$\overline{RF}$ ：待測物初始校正得到的平均感應因子

RF_i ：每一點檢量線標準溶液中，待測物的感應因子

n ：不同濃度檢量線標準品的數目

SD ：檢量線標準溶液待測物感應因子的標準偏差

RSD ：相對標準偏差

3. 線性係數(r)應大於等於 0.995，感應因子或校正因子之相對標準偏差 % RSD 必須 ≤ 20 %，才能視為一有效檢量線。如果無法達到上述需求，則應檢查氣相層析儀，找出問題來源，作適當修正後，重新建立檢量線，直到符合要求為止。

4. 檢量線製備完成，即應以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準溶液或獨立配製之標準溶液，進行檢量線分析確認，其分析結果相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

(三) 檢量線查核

1. 檢量線至少必須每 12 小時查核一次。建議以檢量線中間濃度之標準品進行查核。
2. 以下列公式計算初始校正和其後分析的確認標準品間儀器訊號的相對誤差值 $\%$ ：

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

3. 溶劑空白和方法空白應與檢量線查核分析同時進行，以確定不致因實驗室之污染而造成偽陽性之結果。

(四) 氣相層析儀樣品分析

1. 定性分析：

- (1) 樣品分析時的儀器設定應和進行儀器校正時相同。
- (2) 所有在樣品分析中之目標待測物必須落在先前已建立之滯留時窗內（樣品中化合物的相對滯留時間(RRT)與標準品相較須在 ± 0.06 RRT 或 ± 0.03 分鐘滯留時窗(Retention time windows)的時間單位，若有任一待測物滯留時間不在所建立的時窗內，則必須採取修正措施復原系統或重新製作該化合物之檢量線。
- (3) 樣品中的待測物之滯留時間須符合(2)之需求，方可判定此成分待測物存在，必要時，以氣相層析質譜儀(GC/MS)再加以定性確認。

2. 定量分析：

- (1) 樣品分析時的儀器設定應和進行檢量線建立時相同。
- (2) 樣品的濃度可用其感應值和起始檢量線所得的感應值來計算，其值若超過起始檢量線範圍，則樣品或樣品稀釋液應予稀釋。
- (3) 樣品係分批次以特定之分析序列進行。每分析批次開始前，應先進行檢量線查核，繼而分析樣品稀釋液。每批次樣品分析之滯留時間或檢量線偏差超出品質管制要求時，分析序列即告結束或中止。當超出品質管制規範時，應在重新校正和進行樣品分析前，檢視氣相層析系統，以瞭解其原因並決定所需要進行的維護工作。

八、結果處理

待測物濃度依檢量線製備方式採用下列之一計算公式：

(一) 採用線性迴歸法：

待測物濃度計算公式

$$c = \frac{y-b}{a}$$

其中

c：待測物濃度

y：待測物波峰面積

b：截距

a：斜率

(二) 採用校正因子法：

待測物濃度計算公式

$$C(\text{mg/mL}) = \frac{A}{V_i \times \overline{CF}}$$

其中

A：樣品中待測物之波峰面積。

V_i ：注入儀器之萃取液體積（ μL ）

$\overline{CF}$ ：平均校正因子（面積/ μg ）。

(三) 採用感應因子法：

待測物濃度計算公式

$$C(\text{mg/mL}) = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times \overline{RF}}$$

其中

A_x ：樣品中待測物之波峰面積。

A_{is} ：樣品中內標準品之波峰面積。

C_{is} ：樣品中內標準品之濃度 (mg/mL)。

$\overline{RF}$ ：平均感應因子。

- (四) 一般樣品以重量百分比計量者，則以前述(一)~(三)求得之待測物濃度(mg/mL)經下式換算求得待測物重量百分比(%，w/w)。

其中

$$C(\%, w/w) = \frac{C(\text{mg/mL}) \times V \times D_f}{W \times 10^6} \times 100 \%$$

C ：待測物之濃度 (mg/mL)。

V ：樣品定容體積 (mL)

D_f ：樣品稀釋倍數

W ：樣品取樣量 (g)

九、品質管制

- (一) 檢量線查核：其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內，否則應重新製備檢量線。
- (二) 空白樣品分析：每批次（當該批樣品少於 20 個時）或每 20 個樣品至少執行 1 個空白分析，應小於檢量線最低點濃度之 1/10。
- (三) 重複樣品分析：每批樣品（至多 20 個樣品）分析時，須執行一個重複樣品分析。

十、精密度與準確度

表二為單一實驗室，以氯甲酸乙酯樣品測試，所得的準確性及精密度。

十一、參考資料

- (一) 「研訂毒性化學物質中有機物質前處理方法及有機物質檢測方法」，EPA-95-1401-02-02，行政院環境保護署環境檢驗所，中華民國 95 年 12 月。
- (二) 「研訂毒性化學物質中有機物質前處理方法及有機物質檢測方法（第二年）」，EPA-96-1401-02-01，行政院環境保護署環境

檢驗所，中華民國 96 年 12 月。

- (三) 行政院環境保護署，「環境檢驗檢量線製備及查核指引」NIEA PA103，中華民國 93 年 10 月。
- (四) USEPA, Nonhalogenated Organics Using GCFID, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8015D, November 2003.
- (五) Bellar, T.A., and J.J Lichtenberg. Determining Volatile Organics at Microgram-per-Liter Levels by Gas Chromatography, J. Amer. Water Works Assoc., 66 (12) , pp. 739-744 1974.
- (六) Development and Application of Test Procedures for Specific Organic Toxic Substances in Wastewaters : Category 11-Purgeables and Category 12-Acrolein, Acrylonitrile, and Dichlorodifluoromethane, Report for EPA Contract 68-03-2635.
- (七) USEPA, Volatile, Nonpurgeable, Water-Soluble Compounds by Azeotropic Distillation, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 5031, Dec., 1996.
- (八) USEPA, Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS) : Capillary Column Technique, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8260D, Feb. 2017.
- (九) USEPA, Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS) : Capillary Column Technique, Test Methods For Evaluating Solid Waste, Method 8270E, Jun., 2018.
- (十) Capillary Column Technique, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8215A.
- (十一) USEPA, Sample Preparation for Volatile Organic Compounds, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 5000, Dec., 1996.

註1：本方法所稱之「毒性及關注化學物質」或「毒性有害事業廢棄物」，係環保法規所定義之專有名詞；本方法引用之所有公告方法名稱及編碼，以行政院環境保護署最新公告者為準。

註2：執行本方法時，應於抽氣櫃內操作及本方法所產生之廢液均為有機溶劑，請依各實驗室之規定處理。

表一 本方法適用之有機化合物

毒性及關注化學物質 列管編號	CAS No.	中文名稱	英文名稱
032-01	542-88-1	二氯甲醚	<i>bis</i> -Chloromethyl ether
051-01	107-13-1	丙烯腈	Acrylonitrile
052-01	71-43-2	苯	Benzene
053-01	56-23-5	四氯化碳	Carbon tetrachloride
054-01	67-66-3	三氯甲烷	Chloroform
057-01	107-30-2	氯甲基甲基醚	Chloromethyl methyl ether
061-01	75-21-8	環氧乙烷	Ethylene oxide
062-01	106-99-0	1,3-丁二烯	1,3-Butadiene
063-01	127-18-4	四氯乙烯	Tetrachloroethylene
064-01	79-01-6	三氯乙烯	Trichloroethylene
065-01	75-01-4	氯乙烯	Vinyl chloride
071-01	109-86-4	乙二醇甲醚	2-Methoxyethanol
071-01	110-80-5	乙二醇乙醚	2-Ethoxyethanol
072-01	106-89-8	環氧氯丙烷	Epichlorohydrin
075-01	107-06-2	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane
077-01	75-35-4	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene
077-02	540-59-0	1,2-二氯乙烯	1,2- Dichloroethylene
078-01	74-87-3	氯甲烷	Chloromethane
079-01	75-09-2	二氯甲烷	Dichloromethane
089-01	75-15-0	二硫化碳	Carbon disulfide
093-01	123-91-1	1,4-二氧陸圓	1,4-Dioxane
095-01	74-88-4	碘甲烷	Methyl iodide
100-01	107-02-8	丙烯醛	Acrolein

101-01	107-18-6	丙烯醇	Allyl alcohol
105-01	75-05-8	乙腈	Acetonitrile
108-01	123-72-8	丁醛	Butyraldehyde
111-01	126-99-8	氯丁二烯	Chloroprene
117-01	108-10-1	甲基異丁酮	Methyl isobutyl ketone
124-01	74-95-3	二溴甲烷	Dibromomethane
126-01	75-00-3	氯乙烷	Chloroethane
140-01	107-19-7	炔丙醇（2-丙炔-1-醇）	Propargyl alcohol
143-01	4170-30-3	巴豆醛（2-丁烯醛）	Crotonaldehyde
146-01	108-05-4	醋酸乙烯酯	Vinyl acetate
147-01	78-87-5	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane
160-01	1634-04-4	甲基第三丁基醚	Methyl-tert-butyl ether
163-01	77-73-6	二環戊二烯	Dicyclopentadiene

表二 單一實驗室測試氯甲酸乙酯之準確度與精密度^(註)

	100 µg/mL	300 µg/mL	500 µg/mL
平均值 (µg/mL)	100.49	299.55	503.44
標準差 (µg/mL)	5.08	5.67	13.40
準確度	103.3 % ± 4.1 %	99.8 % ± 4.3 %	100.2 % ± 1.9 %
精密度	5.1 %	1.9 %	2.7 %

註：平均值、標準差、精密度及準確度均為 7 次重複試驗之結果。