

行政院環境保護署公告

中華民國 106 年 10 月 6 日

環署檢字第 1060078996 號

主 旨：預告廢止「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（NIEA R703.11B）」。

依 據：行政程序法第 151 條第 2 項準用第 154 條第 1 項。

公告事項：

- 一、廢止機關：行政院環境保護署。
- 二、廢止依據：廢棄物清理法第 75 條。
- 三、廢止理由：旨揭公告已整併納入「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（NIEA R703.12B）」草案，爰配合辦理廢止預告。
- 四、原公告及廢止總說明如附件。本案另詳載於本署環境檢驗所網站（http://www.niea.gov.tw/niea/epa_www.asp）「環境檢測方法草案預告」網頁及公共政策網路參與平台之眾開講（<https://join.gov.tw/policies/>）。
- 五、對於本草案內容有任何意見或修正建議者，請於本預告刊登公報之次日起 60 日內陳述意見或洽詢：
 - (一) 承辦單位：行政院環境保護署環境檢驗所
 - (二) 地址：桃園市中壢區民族路 3 段 260 號
 - (三) 電話：(03)4915818 分機 2112
 - (四) 傳真號碼：(03)4910419
 - (五) 電子郵件：mryang@epa.gov.tw

署 長 李應元

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（NIEA R703.11B）廢止總說明

「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（NIEA R703.11B）」於九十一年三月公告，因方法中溶出液修正為萃出液；四、設備及與材料中吹氣捕捉系統與分離管柱等增加其適用性；六、採樣與保存中之敘述修正為略；五、試劑中對試劑水有一致性的敘述，並刪除標準品以氣體標準品配製方式；七、步驟中刪除具有限制性操作步驟之敘述；九、修正品質管制之敘述與現行方法一致等，爰依據廢棄物清理法第七十五條廢止本方法，且本方法已整併納入「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（NIEA R703.12B）」草案。

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 87 年 6 月 20 日 (87) 環署檢字第 39533 號公告

自中華民國 87 年 9 月 20 日起實施

NIEA R703.10B

中華民國 91 年 3 月 5 日環署檢字第 0910014627 號公告

修正原方法名稱「事業廢棄物溶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」，

方法編號修正為 NIEA R703.11B

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」(參考 NIEA R201.10T) 以零空間式萃取容器 (Zero - headspace extraction Vessel, ZHE) 萃取後，其溶出液依據吹氣捕捉揮發性有機物分析方法分析揮發性有機物 (VOC) (參考 NIEA R104.00C)。吹氣捕捉流程：溶出液以針筒或自動注射裝置注入吹氣捕捉裝置中，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成份吸附在其中。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來檢測樣品中的含量，檢測之化合物如下：

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

二、適用範圍

本方法適用於檢驗廢棄物溶出液中的苯、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，其方法偵測極限如表一。

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，需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) 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。
- (三) 進行揮發性有機物分析的實驗室，必須不含任何有機溶劑。

四、設備

- (一) 旋轉裝置：如圖一，此裝置必須能以每分鐘 30 ± 2 次之頻率旋轉萃取容器。
- (二) 萃取容器：圖二為零空間式萃取容器，欲測試廢棄物中揮發性成份之流動性時，使用此種萃取容器。在此萃取容器中可使固液相有效分離並排除剩餘空間，利用它可進行廢棄物的初步固液相分離及萃取後之萃取液過濾，而不需打開此裝置；它應具有內容積 500 至 600 mL 及能裝置直徑 90 mm 濾紙，裝置中 O 一環須常更換；內含之活塞必須在

壓力 15 psi 或以下即可推動，否則需更換 O 一環或經修護後再行使用。每次萃取後，須檢查萃取容器之密閉情形。若容器本身裝有壓力錶，則加壓至 50 psi，靜置一小時後檢查壓力；若未裝有壓力錶則加壓至 50 psi 後放入水中，觀察有無氣泡產生。若發現漏氣現象則檢查萃取容器並更換 O 一環，直至測試無漏氣現象，方可使用。

- (三) 過濾裝置（過濾宜在抽氣櫃中進行）：欲測試廢棄物中揮發性成份時，使用零空間式萃取容器過濾，此容器必須能使用玻璃纖維濾紙，並能承受 50 psi 之壓力以完成過濾。
- (四) 濾紙：使用硼矽纖維製之濾紙，不含燒結材料，孔洞大小在 0.6 至 0.8 μm 之間。玻璃纖維濾紙易碎，應小心使用。
- (五) pH 計。
- (六) 零空間式萃取收集裝置：使用 TEDLAR 袋、玻璃、不鏽鋼或鐵氟龍製之氣密式注射器（Syringe）以收集濾液或萃取液，若廢棄物之液相僅為水溶液或非水溶液之液相含量少於總量之 1%，使用 TEDLAR 袋；若廢棄物之非水溶液之液相含量大於總量之 1%，則可任選 TEDLAR 袋或注射器其中一種來收集濾液或萃取液；若廢棄物為單一相之固體或液體，則 TEDLAR 袋或注射器皆可使用，但使用注射器為收集裝置時，應棄置最初之 5 mL 液體。
- (七) 零空間式萃取液傳送裝置：任何可以傳送萃取液而不改變其性質之裝置皆可（如傳送幫浦、氣密式注射器、加壓過濾器或零空間式萃取裝置）。
- (八) 天平：可精秤至 0.01 g。
- (九) 烘箱。
- (十) 微量注射針：1 μL 、5 μL 、10 μL 、25 μL 、100 μL 、250 μL 、500 μL 及 1,000 μL 。此種注射針必須配備足以自吹氣裝置之樣品入口延伸至距多孔性玻璃濾片 1 公分處的 20 號（內徑 0.006 吋）注射針頭。針頭長度需配合所使用的吹氣裝置而定。

- (十一) 注射針閥：二通式，具旋轉密合接頭，適用於吹氣裝置。
- (十二) 注射針筒：5 mL，氣密式具開關閥。
- (十三) 分析天平：精確至 0.0001g。
- (十四) A 級量瓶：10 mL 及 100 mL，具磨砂口瓶蓋。
- (十五) 樣品瓶：2mL，氣相層析儀自動取樣裝置用之樣品瓶。
- (十六) 藥杓：不銹鋼製。
- (十七) 可丟棄式吸管：巴斯德 (Pasteur) 吸管。
- (十八) 吹氣捕捉裝置：吹氣捕捉裝置包括三個獨立的設備：樣品吹氣設備、捕捉管及脫附設備。有數種全套市售商品可供使用。
1. 吹氣腔需備有一至少 3 公分高的盛水管柱，可盛裝 5 mL 的樣品，在管柱與捕捉管之間的氣體空間總體積必須少於 15 mL，樣品吹氣用之氣體必須通過盛水管柱，於氣體入口處以直徑小於 3 mm 的細微氣泡形式通過，該氣體導入口與盛水管柱底部距離須少於 5 mm。圖三之樣品吹氣設備符合上述設計條件。若其他型式的樣品吹氣設備可證明其具相同功能者，亦可使用。
 2. 捕捉管長度至少需 25 公分，內徑至少需 0.105 吋（同級品或適用之規格產品），自入口處起，必需填充下列吸附劑：全管的 1/3 填充 2,6 - 次聯苯氧化物之聚合物（2,6 - diphenylene oxide polymer），1/3 為矽膠，另 1/3 為椰子殼活性碳。最好在捕捉管的入口處填充 1 公分被覆矽化甲基填充物，以增加捕捉管使用期限。若不分析二氯二氟甲烷或其他相似揮發性的氟化碳化合物，則不必填充活性碳，而將 2,6 - 次聯苯氧化物的聚合物填充 2/3（參見圖四）；若只分析沸點在 35℃ 以上的化合物，則矽膠及活性碳皆不必填充，而將全管填充聚合物即可。於第一次使用前，捕捉管需以 180℃ 隔夜

加熱同時以每分鐘通入 20 mL 的惰性氣體逆吹洗調整，將捕捉管排出的氣體通入抽氣櫃中，不要導入分析管柱中。每日使用前捕捉管需通氣於 180 °C 加熱 10 分鐘，所排出的氣體可導入分析管柱中，但此分析管柱於分析樣品前必須先經過升溫設定步驟空跑一次。

3. 脫附設備需能將捕捉管快速加熱至 180 °C 以進行脫附。於加熱烘脫功能執行時，捕捉管中填充的聚合物段，溫度不應高過 180 °C，其餘填充劑段，溫度不應高過 220 °C。

4. 吹氣捕捉裝置可拆開成各自獨立的設備，或可與氣相層析儀聯接，聯接時之捕捉及脫附模式如圖五及圖六所示。

5. 捕捉管填充劑

(1) 2,6 - 次聯苯氧化物之聚合物 (2,6 - diphenylene oxide polymer) : 60 / 80 mesh (Tenax GC 或同級品)。

(2) 矽化甲基填充物: OV - 1 (3%) 於 Chromosorb - W 上, 60 / 80 mesh 或同級品。

(3) 矽膠 — 35 / 60 mesh, Davison, 等級 15 或同級品。

(4) 椰子殼活性碳: 由 Barnebey Cheney 製造 CA - 580 - 26 批號 #M - 2649 或同級品, 壓碎後通過 26 號篩網過篩。

(十九) 採樣瓶: 200 mL 玻璃瓶, 附內襯為鐵氟龍墊片之螺旋瓶蓋; 若使用無色玻璃瓶, 可以鋁箔紙包於瓶外, 以遮避陽光。

(二十) 氣相層析質譜儀 (GC / MS)

1. 氣相層析儀: 可梯度升溫。

2.分離管柱：DB - 624 0.32 mm ID ×60 m，厚度 1.8 μm 毛細管柱，J & W，Scientific，或其他同等級層析管。

3.質譜儀：每 2 秒以下或每個波峰至少應有五次掃描，自 35amu 掃描至 260 amu。使用 Electron Impact Ionization 時，標準電壓為 70 ev。注入 50 ng 4 - Bromofluorobenzene (BFB) 後應符合 GC / MS 調整及質譜校正如表二各項要求。

4.分析控制及數據處理系統。

五、試劑

(一) 不含有機物之試劑水：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 450 公克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。針對有機揮發性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 同時通入惰性氣體於水中 1 小時。

(二) 甲醇，CH₃OH：殘量級或同級品，不含待測物，與其他溶劑分開存放。

(三) 氦氣 (He)：純度為 99.999 % 以上，並需使用去水及去氧裝置淨化之。

(四) 氮氣 (N₂)：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

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 - 二氯乙烯 (1,1 - Dichloroethene)

8. 四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)

9. 1,4-二氯苯 (1,4 - Dichlorobenzene)

10. 三氯乙烯 (Trichloroethylene)

11. 氯乙烯 (Vinyl Chloride) 純度 99.9 % 氯乙烯可購自下述公司：

(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 10.0ppm (v/v) 者，有多種不同來源。氯乙烯配製於甲醇中經確認之 1000 mg/L 儲備溶液。

(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，需在抽風櫃中進行。

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 0.1mg。

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確認過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。

(2)氣體：製備沸點在 30 °C 以下的標準品（如氯乙烯），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下 5 mm 處，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，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.再秤重，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。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.氣體之儲備溶液需每週重新配製，或與查核標準品比對發現有問題時，需在最短時間內重新配製。其他化合物的標準品每六個月重新配製，或與查核標準品比對發現有問題時，需在最短時間內重新配製。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，則該標準品需更新。

(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，一般氣體及液體之混合標準溶液分開裝瓶保存。將中間標準溶液，再分別稀釋配製成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，瓶端空間需儘量少，以避免揮發性有機物

的逸失，同時需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，尤其需確定成分化合物沒有改變。

(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，第一點之濃度需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質譜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，需注意事項如下：

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，需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 小時即需棄置；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。

(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 至 2500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 儲備溶液。以甲醇為溶劑配製成每一化合物濃度為 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之擬似標準品，分析時個別添加 10 μL 的擬似標準品

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。

(十) 內標準品 (Internal standards)：配製或購買含 1,4 - difluorobenzene, Chlorobenzene - D₅ 和 1,4 - Dichlorobenzene - D₄，以甲醇為溶劑之 250 至 2500 µg / mL 儲備溶液。以甲醇為溶劑配製成每一化合物濃度為 25 µg / mL 內標準品，分析時，個別添加 10 µL 的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、品管樣品中，使每個內標準品的注入量為 250 ng。

(十一) 基質添加標準溶液 (Matrix Spiking Standard)：配製或購買含內含 1,1 - Dichloroethene、Trichloroethene、Chlorobenzene 及 Benzene 濃度為 25 µg / mL，以甲醇為溶劑。

(十二) 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：濃度為 25 µg / mL，以甲醇為溶劑。

(十三) 所有的溶液應配於甲醇中，以附鐵氟龍墊片之 1 ~ 2 mL 玻璃瓶盛裝，瓶端空間愈少愈好，並存於無待測物干擾之 -10 °C ~ -20 °C 冰箱。

(十四) 冰醋酸 (Acetic acid glacial)：分析試藥級

(十五) 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide)：分析試藥級

(十六) 萃取液

1. 萃取溶液：在 1000 mL 量瓶中，將 5.7mL 冰醋酸加入 500 mL 不含有機物之試劑水中，再加入 64.3 mL 1.0N NaOH，稀釋至刻度。此溶液之 pH 為 4.93 ± 0.05 ，使用前檢查 pH 值。

2. 萃取液應經常檢查其是否有不純物質造成干擾。

六、採樣與保存

參考「事業廢棄物毒性特性溶出程序」(NIEA R201.10T)之第六節。以零空間式萃取收集裝置收集廢棄物溶出液，收集之樣品需冷藏在 4℃，並於 14 天內完成分析。

七、步驟

(一) 起始校正：使用吹氣捕捉樣品導入技術於氣相層析質譜前，需進行系統的校正，一般校正使用內標準品檢量線校正方法，選擇一個或數個與待測化合物分析性質相似的內標準品，且不受分析方法及基質干擾而影響分析結果。調整適當儀器條件，以微量注射針筒取 2 μL 之質譜校正標準品，其相當於 50 ng 之 BFB 上機分析，所得質譜必須符合表二的要求才能進行檢量線的建立及樣品分析工作。

(二) 檢量線建立

1. 檢量線標準溶液製備參照第五節(八)檢量線標準品配製，以中間標準溶液(或儲備標準溶液)配製至少五種不同濃度之檢量線之標準品，其中一個濃度需接近但稍高於儀器偵測極限，其餘濃度則需涵括待測樣品濃度或在儀器偵測線性範圍內。而每一不論欲分析之氣體或液體標準溶液，應以檢量線及品管樣品經常比對。
2. 線性關係訂定確認質譜儀調整合乎要求後，將備有旋轉密合針頭及開關針閥的 5.0 mL 注射針筒的腔塞移出，將檢量線標準品倒入至恰好溢出，將腔塞復回並擠壓檢量線標準品，排出其中的空氣，利用注射針個別添加 10 μL 25 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的內標準品及擬似標準品(擬似標準品及內標準品可預先混合在一起)。爾後注射針插入吹氣裝置之樣品入口，打開樣品注射針閥，將檢量線標準品注入吹氣腔中，二個針閥均關閉，進行吹氣。參照第七節(四)樣品分析之儀器分析條件進行不同濃度檢量線標準品分析，取得之分析圖譜應與圖七相似，各化合物滯留時間如表三。分析完成後，依照表三各化合物定量離子與表四內標準品及其對應之化合物，依照

下列公式計算每一濃度之每一化合物之感應因子 (Response Factor, RF)

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

A_x ：化合物特性離子之面積

A_{is} ：內標準品特性離子之面積

C_{is} ：內標準品之濃度

C_x ：化合物之濃度

由上述求得之 RF 計算每一化合物之平均感應因子，其中系統績效查核化合物 (System Performance check Compound, SPCC) 之平均感應因子的最小值需加查核。再計算每一化合物平均感應因子之相對標準偏差 (RSD %)，其計算式如下：

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

RSD：相對標準偏差

\overline{RF} ：平均感應因子

SD：平均感應因子之標準偏差(計算式如下)

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

對於檢量線查核化合物 (Calibration Check Compound, CCC) 之相對標準偏差應小於 30 %。若每一化合物相對標準偏差小於 15 %，而且檢量線查核化合物 1,1-Dichloroethene, Chloroform 及 Vinyl Chloride 之相對標準偏差小於 30 %，系統績效查核化合物 Chlorobenzene 之平均感應因子大於 0.30，才能視為一有效檢量線。如

果無法達到上述需求，則應檢查氣相層析質譜儀，找出問題來源，解決問題後，重新建立檢量線，直到符合要求為止。（當平均感應因子之相對標準偏差大於 15 % 時可用非線性迴歸標準檢量線定量之。）

（三）每日氣相層析質譜儀校正

- 1.每日分析樣品前，先分析 50 ng BFB 標準品，其結果應符合表二，連續分析時應每 12 小時執行一次。
- 2.確認 BFB 符合要求後，即可查核分析系統之檢量線適用性，每日分析或連續分析之每 12 小時，需以當天配製之檢量線中間濃度標準品查核起始檢量線。分析結束，以上述公式計算每一化合物 RF，再以下列公式計算偏差度（Percent Difference, %D）

$$\%D = \frac{\overline{RF} - RF}{\overline{RF}}$$

\overline{RF} ：檢量線建立之平均感應因子

RF：查核分析所得之感應因子

任一 CCC 化合物之偏差度應小於 20 %，系統績效查核化合物之感應因子需大於 0.30，符合需求後則可視為分析系統良好且檢量線仍然適用。

（四）樣品分析

- 1.進行吹氣捕捉分析前先篩選樣品，可提供樣品是否需稀釋的參考，以及避免吹氣捕捉裝置被污染。可用的兩種篩選技術為：
 - (1)使用自動式瓶端空間取樣器（瓶端空間檢測方法），連接至氣相層析儀上，配備串聯式之光離子化偵測器（PID），及電解導電感應偵測器（HECD）偵測系統。

(2)以十六烷萃取樣品（十六烷萃取及可吹氣有機物篩選方法），以氣相層析儀配備火焰離子化偵測器（FID）及 / 或電子捕捉偵測器（ECD）分析萃取液。

2.所有樣品及標準品於分析前需回溫至室溫。

3.組裝吹氣捕捉裝置。

4.將 5 mL 注射針筒的腔塞移出，並將針閥關閉，小心地將回溫至室溫的樣品由 TEDLAR 袋擠入注射針筒腔內至恰好不溢流，將注射針筒腔塞還原並壓擠樣品，將針閥打開，調整樣品體積至 5 mL，排出殘留的空氣。

5.下列步驟適用於稀釋可吹氣之樣品，所有步驟必須無間斷的執行，直至被稀釋的樣品裝入氣密式針筒中為止。

(1)稀釋可在 10 mL 或 100 mL 量瓶中進行。選擇適當的量瓶進行必要的稀釋，若需大量稀釋，可分段進行。

(2)先計算需加入試劑水大約體積，再將略低於計算體積之試劑水加入其中。

(3)將欲稀釋的樣品，自樣品注射針筒內注入適量樣品於量瓶中，注入量至少需 1 mL，再以試劑水稀釋至刻度，蓋緊瓶蓋，反轉搖晃混合三次。若需進行再稀釋，則重覆上述步驟。

(4)依七.（四）5.步驟將稀釋後的樣品裝入 5 mL 注射針筒內。

6.自針閥口處加入 10.0 μL 25 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 之擬似標準品，及 10.0 μL 25 $\mu\text{g} / \text{mL}$ 之內標準品，然後關閉針閥。擬似標準品及內標準品可預先混合，再同時一次加入樣品中。若需執行基質樣品添加，則於此時加入 10.0 μL 之基質樣品添加溶液於樣品中。

7.將樣品注射針插入吹氣裝置之樣品入口，打開樣品注射針閥，將樣品注入吹氣腔中。

8.二個針閥均關閉，開始樣品吹氣，建議分析條件如下：

(1)吹氣捕捉 (Purge & Trap) 部分

a.吹氣溫度 (Purge Temp.)：室溫 (25 °C)

吹氣時間 (Purge Time)：11 min

b.脫附溫度 (Desorb Temp.)：180 °C

脫附時間 (Desorb Time)：4 min

c.烘培淨化溫度 (Bake Temp.)：220 °C

烘培淨化時間 (Bake Time)：10 min

d.吹氣氣體：高純度氮氣，40 mL / min

(2)氣相層析儀部份

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

b.烘箱溫度：起始 60 °C 維持 4 分鐘，每分鐘以 8 °C 升溫到 200 °C 維持 7 分鐘。

c.注射器溫度：160 °C

d.載流氣體：氮氣

e.載流氣體流速：1.2 mL / min

f.分流比率：1 比 10

(3)質譜儀部分

a.游離能：70 電子伏特

b.掃描速度：每秒 0.6 ~ 2 次

c.質譜掃描範圍：35 ～ 260 amu

d.離子源溫度：170 °C

e.傳輸管溫度：240 °C

- 10.於吹氣時間終止時，將系統調整到脫附功能，開始氣相層析儀的升溫設定及數據收集。在脫附進行的同時，將捕捉管快速加熱至 180 °C，同時以 20 至 60 mL / 分流量之惰性氣體將被捕捉的化合物逆吹洗下來，導入氣相層析儀之分離管中。
- 11.捕捉管內化合物被脫附至氣相層析儀時，將吹氣腔清乾，並以每次 5 mL 試劑水（或先以甲醇再以試劑水）沖洗吹氣腔至少二次，以避免化合物跨次污染到其後的樣品分析。
- 12.若樣品或稀釋後之樣品在第一次分析後，其中待測物濃度超過檢量線範圍，則樣品需再稀釋後，重新分析。當樣品分析時，若其中的化合物使偵測訊號達飽和，則需接著執行不含有機物之試劑水空白分析，若空白分析的結果顯示有干擾存在，則整個系統需執行去除污染的處理，直到由空白分析的結果顯示系統中無干擾存在後，才可繼續樣品的分析。
- 13.以第八節所述的方法進行定性及計算待測物之濃度，如果待測物的濃度超出檢量線範圍，則必須將樣品稀釋重新分析，使分析結果能在檢量線濃度範圍且接近中間濃度為佳。各化合物滯留時間及定量離子列於表三，內標準品及其對應之化合物如表四。
- 14.樣品分析之流程圖如圖八。

八、結果處理

- （一）定性分析樣品中待測物的認定可經由比較其滯留時間和質譜與在標準品分析中的滯留時間和質譜而後定性。標準質譜應該以使用者的質譜儀掃描而得，或是從檢量線標準品

的分析取得，以作為樣品定性的依據。樣品中待測物確認的取捨標準如下：

1. 樣品中待測物的相對滯留時間（Relative Retention Time，RRT）必須介於其在標準品中 RRT 的 ± 0.06 單位之內。而其滯留時間則應以 12 小時內和樣品分析同一批次的檢量線查核分析為基準來比較。若樣品中有干擾物質和待測物共同層析，而無法由總離子層析圖中得到待測物正確的滯留時間時，則必須以待測物質譜中另一較為特殊的質量數，作一離子圖譜，並由其中得出該待測物的滯留時間。相對滯留時間的計算方式如下：

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{is}}$$

其中

RT_x ：待測物滯留時間

RT_{is} ：相對應內標準品滯留時間

2. 待測物在標準質譜中相對強度大於 10 % 的所有離子必須存在於樣品的質譜。
3. 在上述 2. 中離子的相對強度必須介於待測物標準質譜的 $\pm 20\%$ 之間。

（二）定量分析

1. 當待測物定性確認後，該化合物的定量必須根據定量離子的圖譜，以內標準品方法進行。
2. 計算樣品中每一個確認過的待測物濃度如下：

$$\text{濃度} (\mu\text{g/L}) = \frac{(Ax)(Cis)(Df)}{(Ais)(RF)(Vo)}$$

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 = 萃液稀釋倍數

A_{is} = 內標準品的定量離子圖譜面積

RF = 待測物的感應因子

V_o = 溶出液樣品取量體積 (mL)

九、品質管制

(一) 儀器調整及校正：層析質譜儀必須能達到第七節所述對 BFB 測物和系統查核 化合物的品管要求。

(二) 樣品分析：分析樣品時，應伴隨做品管樣品並查驗擬似標準品的回收率以及內標準品的變化。

1. 方法空白：在處理任何樣品，必須先以試劑水做一方法空白，其處理過程必須和樣品一樣，以確認分析系統、玻璃器皿、試藥、溶劑均無污染，方法空白每一批次或每 10 個樣品應執行一次。

2. 樣品添加：添加適量的待測物到溶出液樣品中，其頻率每一批次或每 10 個樣品中應做一個樣品添加及添加重覆，計算待測物的回收率及兩個添加樣品間的相對差異百分比。

3. 品管樣品：以空白溶出液為基質，加入和樣品添加等量的待測物，計算其回收率；品管樣品的頻率和樣品添加相同；當樣品添加的結果顯示有基質影響時，品管樣品的回收率可作為實驗室分析能力的依據。

4. 擬似標準品的回收率：實驗室應評估每個樣品中擬似標準品的回收率，並與本身所建立的品管要求比較，觀察有無異常情況出現。

5.內標準品查核：在同一 12 小時批次內，樣品中每一個內標準品的滯留時間應該在檢量線查核分析內標準品滯留時間的 $\pm 0.3\%$ 之內，而其定量離子圖譜面積，則應在 50% 到 200% 之間。

十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室以七組品管樣品測試所得的精密度及準確度如表五。
- (二) 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，所得的溶出液進行添加分析，表六及表七分別為標準品及擬似標準品添加的分析結果，添加濃度為 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 。表八為三個真實樣品溶出液進行標準品添加重覆分析的回收率及相對差異百分比，添加濃度為 $50\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

十一、參考文獻

- (一) "Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC / MS) :Capillary Column Technique" U.S. EPA, Test Methods for Evaluating solid Waste, Method 8260B, Jan. 1995.
- (二) " Purge - and - Trap", U.S. EPA, Test Methods for Evaluating solid waste, Method 5030A, July. 1992.
- (三) " Closed - System Purge-and-Trap and Extraction for Volatile Organics in Soil and Wasted Sample", U.S. EPA, Test Methods for Evaluating solid waste, Method 5035, Jan. 1995.
- (四) " Hexadecane Extraction and srceening of Purgeable Organics", U.S. EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3820, Sep. 1986.
- (五) 行政院環境保護署環境檢驗所“廢棄物採樣檢測方法總則”中華民國七十九年一月十六日 NIEA R101.00T。

- (六) "事業廢棄物毒性特性溶出程序"行政院環境保護署環境檢驗所環境檢測方法彙編，中華民國八十三年十二月，NIEA R201.10T。
- (七) "行政院環境保護署環境檢驗所環境檢測標準方法驗證程序準則"行政院環境保護署環境檢驗所環境檢測標準方法審議委員會，中華民國八十四年八月二十五日及九月二十九日。
- (八) "有害事業廢棄物認定標準"行政院環境保護署，中華民國八十三年三月十日。

表一 方法偵測極限

化合物名稱	方法偵測極限 $\mu\text{g} / \text{L}$
氯乙烯 (Vinyl Chloride)	0.3
1,1 - 二氯乙烯 (1,1 - Dichloroethylene)	0.6
丁 酮 (2-Butanone)	3.1
氯 仿 (Chloroform)	0.2
四氯化碳 (Carbon Tetrachloride)	0.1
1,2 - 二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	0.4
苯 (Benzene)	0.1
三氯乙烯 (Trichloroethylene)	0.6
四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	0.1
氯 苯 (Chlorobenzene)	0.1
1,4-二氯苯 (1,4 - Dichlorobenzene)	0.6

表二 BFB 校準要求

Mass(m / z)	Required Intensity (relative abundance)
50	15 to 40 % of m / z 95
75	30 to 60 % of m / z 95
95	Base peak, 100 % relative abundance
96	5 to 9 % of m / z 95
173	less than 2% of m / z 174
174	Greater than 50 % of m / z 95
175	5 to 9 % of m / z 174
176	Greater than 95% but less than 101 % of m / z 174
177	5 to 9% of m / z 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 ₅ (內標準品)	17:57	117	113,77
1,4-Dchlorobenzene - d4 (內標準品)	22:48	152	115,150
1,2-Dichloroethane-D ₄ (擬似標準品)	11:48	65	102
Toluene - D ₈ (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	72,43
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 ₅ (內標準品)
1,2 - Dichloroethane - D ₄ (擬似標準品)	Toluene - D ₈ (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 ₄ (內標準品)
四 氯 化 碳 (Carbon Tetrachloride)	4 - Bromofluorobenzene (擬似標準品)
1,2 - 二 氯 乙 烷 (1,2 - Dichloroethane)	1,4 - 二 氯 苯 (1,4 - Dichlorobenzene)
苯 (Benzene)	
三 氯 乙 烯 (Trichloroethylene)	

表五 單一實驗室準確度及精密度分析結果

化合物名稱	品管樣品配製值 ($\mu\text{g/L}$)	檢測個數	平均回收率 (R%)	標準偏差 (SD)	相對標準偏差 (RSD%)
氯乙烯 (Vinyl Chloride)	56.0	7	100.7	11.8	21.0
1,1 - 二氯乙烯 (1,1 - Dichloroethylene)	73.6	7	81.1	4.0	6.7
丁 酮 (2-Butanone)	89.5	7	92.7	23.5	28.3
氯 仿 (Chloroform)	70.4	7	95.0	3.8	5.6
四氯化碳 (Carbon Tetrachloride)	46.2	7	86.4	1.7	4.1
1,2 - 二氯乙烷 (1,2 - Dichloroethane)	73.1	7	86.4	5.0	8.0
苯 (Benzene)	52.0	7	80.9	1.7	4.0
三氯乙烯 (Trichloroethylene)	34.8	7	91.9	1.7	5.2
四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	26.5	7	87.0	0.9	3.8
氯 苯 (Chlorobenzene)	57.1	7	83.5	2.1	4.5
1,4-二氯苯 (1,4 - Dichlorobenzene)	63.8	7	102.5	9.4	14.3

表六 真實樣品溶出液中添加標準品分析回收率（%）

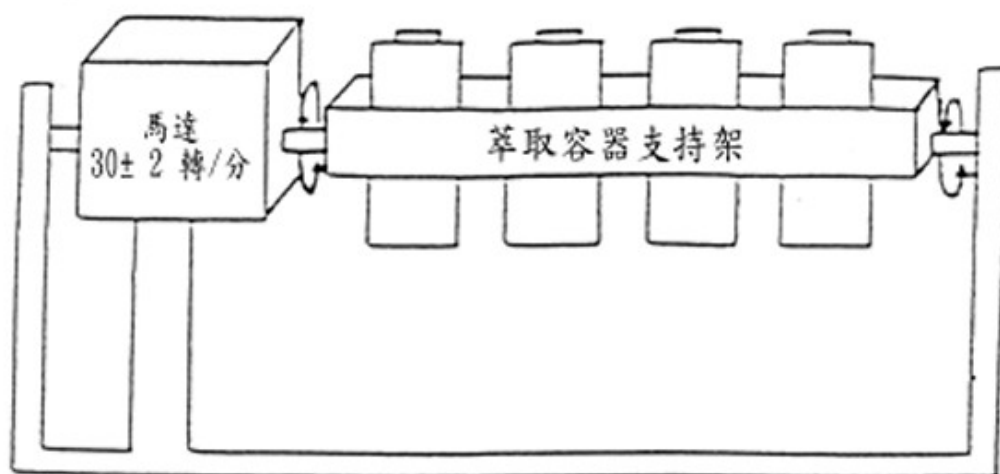
化合物名稱	飛灰	污泥	爐渣
氯乙烯（Vinyl Chloride）	70.3	75.8	90.9
1,1 - 二氯乙烯（1,1 - Dichloroethylene）	100.6	95.6	102.9
丁 酮（2-Butanone）	108.0	108.7	125.2
氯 仿（Chloroform）	104.7	102.0	101.1
四氯化碳（Carbon Tetrachloride）	98.3	95.2	96.8
1,2 - 二氯乙烷（1,2-Dichloroethane）	101.6	102.3	105.1
苯（Benzene）	104.3	102.3	93.3
三氯乙烯 （Trichloroethylene）	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

表七 單一實驗室真實樣品溶出液中添加擬似標準品回收率分析結果

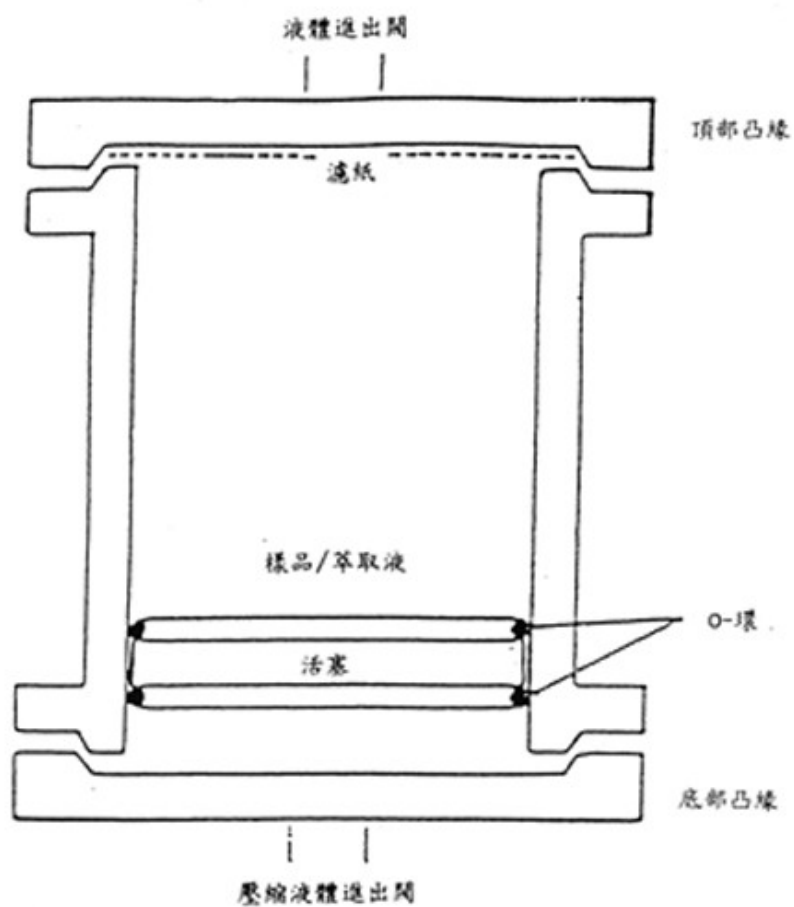
擬似標準品化合物	回收率(%)
1,2 - Dichloroethane-D ₄	75 ~ 124
Toluene - D ₈	88 ~ 114
4 - Bromofluorobenzene	78 ~ 116

表八 真實樣品溶出液中標準品添加與添加重覆分析回收率及其相對差異百分比

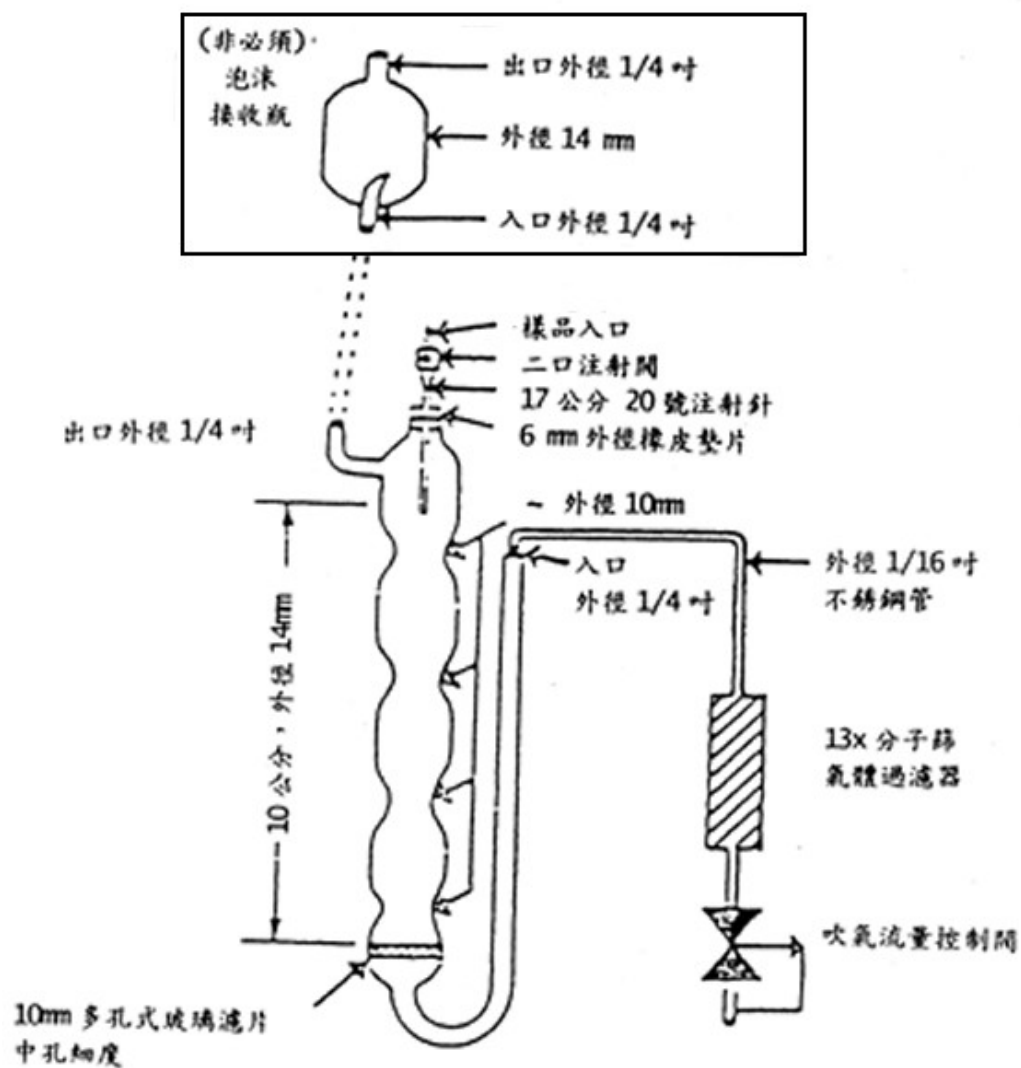
化合物名稱	土壤			污泥			爐渣		
	添加回收率 (%)	添加重覆回收率 (%)	相對差異百分比 (%)	添加回收率 (%)	添加重覆回收率 (%)	相對差異百分比 (%)	添加回收率 (%)	添加重覆回收率 (%)	相對差異百分比 (%)
氯乙烯 (Vinyl Chloride)	118.7	120.1	1.2	73.3	78.3	6.6	95.4	86.4	9.9
1,1 - 二氯乙烯 (1,1 - Dichloroethylene)	116.1	112.6	3.1	91.5	99.6	8.5	102.8	103.0	0.2
丁 酮 (2-Butanone)	99.8	100.6	0.8	95.0	122.4	25.2	99.4	151.0	41.2
氯 仿 (Chloroform)	117.1	117.4	0.3	99.3	104.7	5.3	98.6	103.5	4.8
四氯化碳 (Carbon Tetrachloride)	144.8	145.9	0.8	91.5	98.9	7.8	94.7	98.0	4.3
1,2 - 二氯乙烷 (1,2- Dichloroethane)	138.2	135.2	2.2	97.9	106.7	8.6	104.0	106.1	2.0
苯 (Benzene)	94.5	94.1	0.4	99.4	105.2	5.7	92.9	93.6	0.8
三氯乙烯 (Trichloroethylene)	118.0	114.5	3.0	95.8	99.1	3.4	88.5	88.3	0.2
四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	98.6	100.6	2.0	98.5	100.5	2.0	92.8	93.2	0.4
氯 苯 (Chlorobenzene)	92.7	95.2	2.7	99.3	101.7	2.4	90.5	90.0	0.6
1,4-二氯苯 (1,4 - Dichlorobenzene)	112.3	119.5	6.2	92.4	97.1	5.0	86.8	85.7	1.3



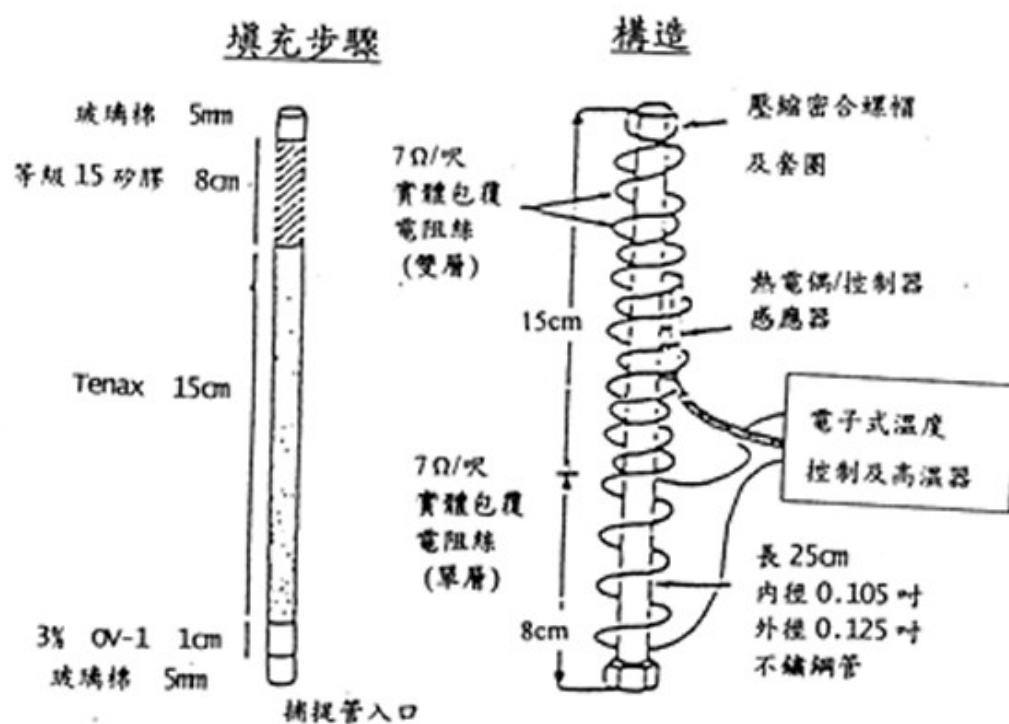
圖一 毒性特性溶出試驗旋轉裝置



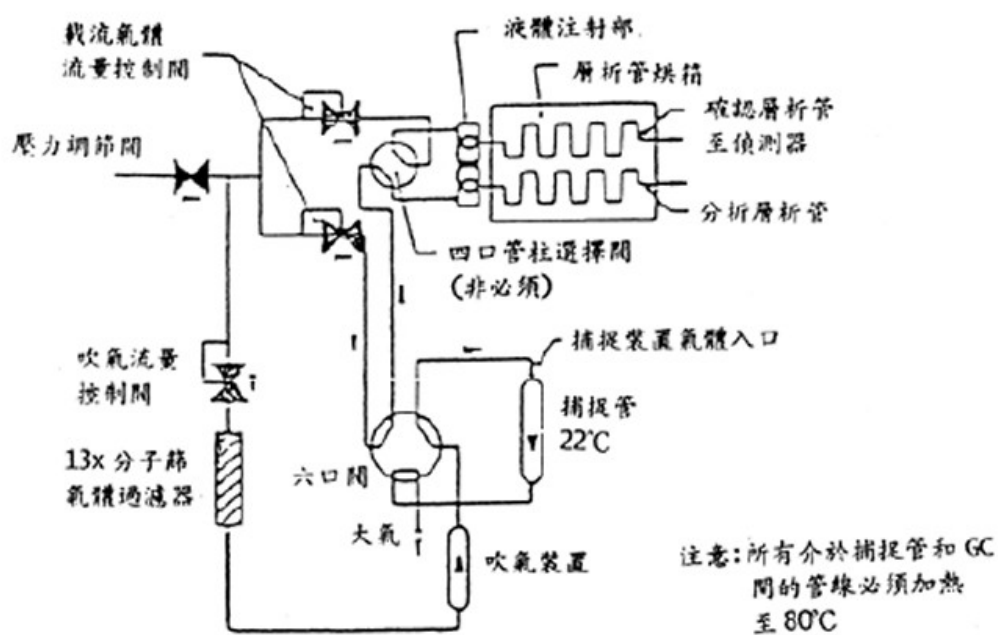
圖二 零空間式萃取容器 (Zero-headspace extraction Vessel, ZHE)



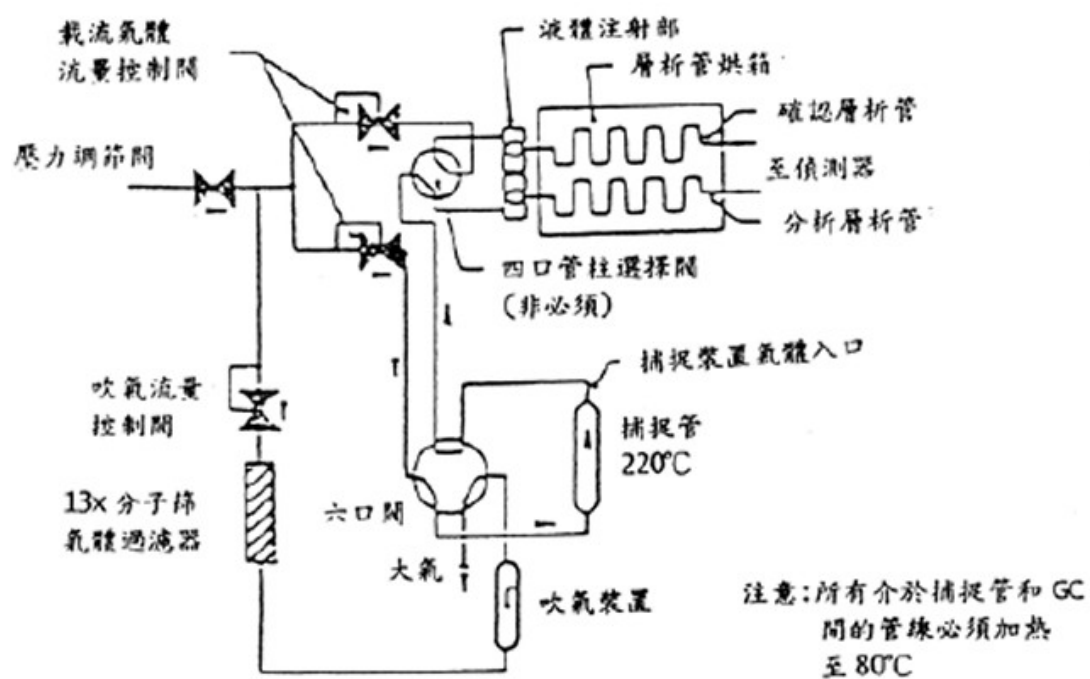
圖三 吹氣腔構造圖



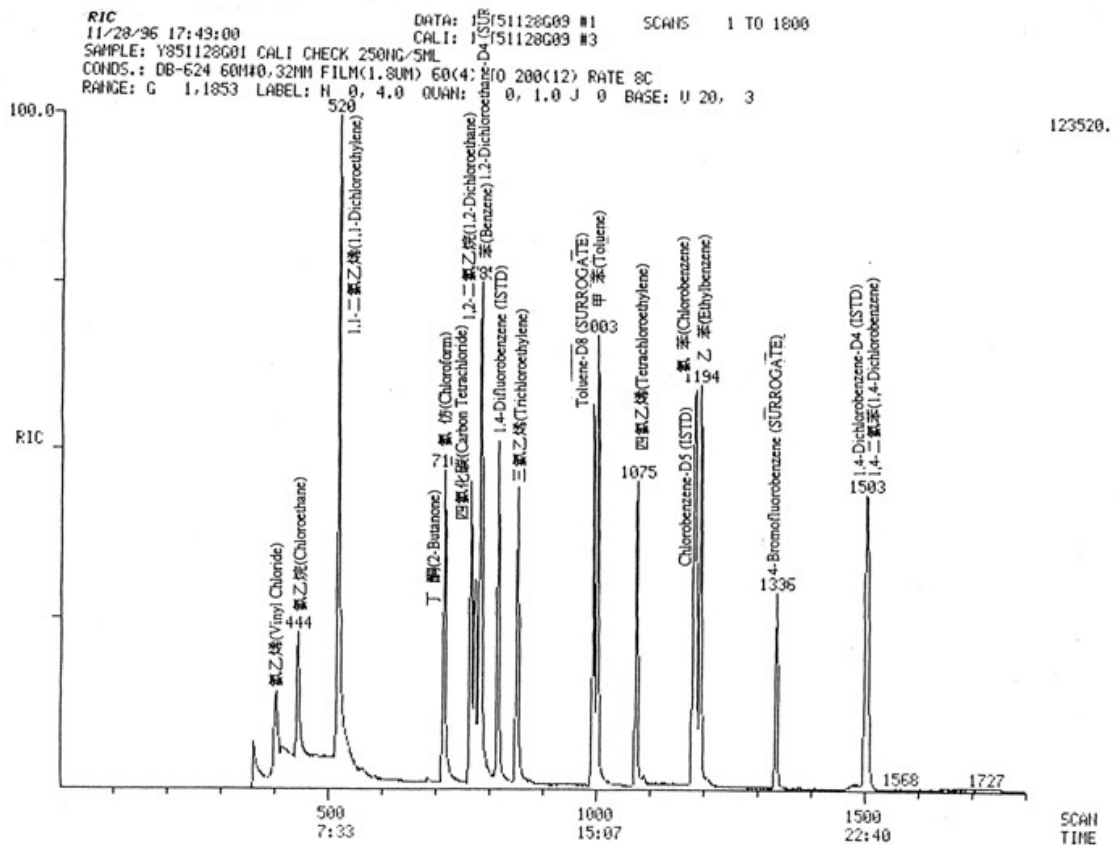
圖四 吹氣捕捉之捕捉管填充劑及構造圖



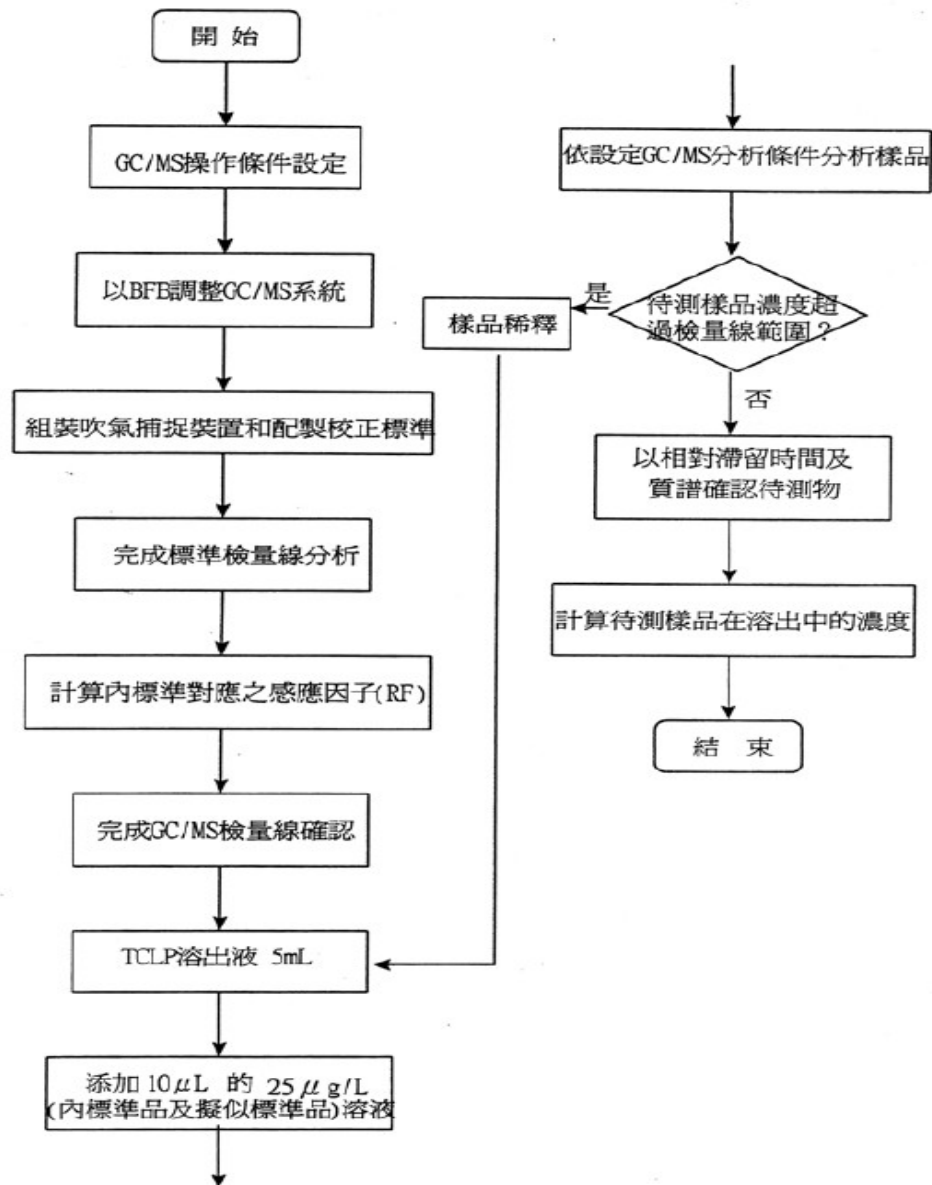
圖五 揮發性有機物之氣相層析法吹氣捕捉系統之吹氣吸附功能圖



圖六 揮發性有機物之氣相層析法吹氣捕捉系統之脫附功能圖



圖七 標準品層析圖譜



圖八 樣品分析流程