

土壤、底泥及事業廢棄物中揮發性有機物檢測之樣品製備與萃取 方法—密閉式吹氣捕捉法

中華民國 109 年 3 月 20 日環署授檢字第 1091001257 號公告
自中華民國 109 年 6 月 15 日生效
NIEA M155.02C

一、方法概要

- (一) 低濃度樣品檢測：適用於土壤、底泥及事業廢棄物樣品中，揮發性有機物濃度範圍為 0.5 µg/kg 至 200 µg/kg 之樣品檢測。

於採樣現場或實驗室中將採集的土壤、底泥及事業廢棄物樣品稱取 1 g 至 5 g，加入攪拌子及試劑水或硫酸氫鈉保存劑之附密封墊片的螺旋蓋樣品瓶中（參見設備與材料），將樣品瓶密封後待進行其揮發性有機物的檢測。檢測時，將整個樣品瓶不需打開而直接置入分析儀器之自動進樣轉盤上，於進行分析前亦不需打開密封的樣品瓶而直接將擬似標準品和內標準品（若有必要）加入樣品中，將樣品加熱至 40°C，並將樣品瓶放在磁攪拌器上，使採樣時置入樣品瓶中的攪拌子進行轉動攪拌，同時從樣品瓶底通入惰性氣體進行吹氣。被吹氣出來的成分通過一聯接管線進入捕捉管中，當吹氣完成後，將捕捉管加熱並以氦氣逆吹洗，使其上的待測樣品成分被脫附出來後，立即導入氣相層析儀管柱中進行所選用的檢測方法測定。

- (二) 高濃度樣品檢測：適用於土壤、底泥及事業廢棄物樣品中，揮發性有機物濃度大於 200 µg/kg 者。適用範圍（一）節之樣品導入步驟不適用之所有樣品，尤其是含高濃度（一般指大於 200 µg/kg）的揮發性有機物會超過捕捉管中吸附劑的負荷或超過檢測儀器系統的校正線性濃度範圍，此種情況發生時，可依下列所敘述的另二種樣品採集方法及配合的樣品吹氣步驟執行。

1. 方法一：係採集原始樣品於樣品瓶中或其他適當的容器，但不加適用範圍（一）節所述的保存劑，於實驗室進行分析時，取一部分樣品溶解於一水溶性的溶劑中，使其中的揮發性有機物成分溶解出來，取適當量的樣品溶液加入於吹氣腔中的 5 mL 試劑水中，並將擬似標準品和內標準品（若有必要）加入此樣品溶液中，再依公告方法「樣品製備與萃取方法—吹氣捕捉法 NIEA R104」進行吹氣步驟，及適當的檢測方法進行檢測。由於本方法涉及將樣品瓶打開及自其中取出部分樣品，在執行過程中，樣品中的揮發性成分可能會漏失。
2. 方法二：係採集約 1 g 至 5 g 樣品於已預先稱重，內含 5 mL 水溶性溶劑（如甲醇）之密封墊片的螺旋蓋樣品瓶中（參見四、設

備與材料)，於進行檢測前，加入擬似標準品，取出部分溶劑依公告方法 NIEA R104 進行吹氣步驟，及以適當的檢測方法進行測定分析。

(三) 高濃度油狀廢棄物檢測：適用於油狀廢棄物樣品中揮發性有機物濃度大於 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 且可被水溶性溶劑稀釋的樣品檢測。含油份或含大量油份的廢棄物樣品之分析具高度挑戰性，下述方法適用於溶於水溶性溶劑中的樣品。

1. 取一小部分樣品進行溶解度試驗，若能溶於甲醇或聚乙二醇中，則另取一適量樣品並添加擬似標準品，再以適當溶劑稀釋之，取此適量溶液加入於內含 5 mL 試劑水的吹氣腔，必須注意此吹氣腔內液面不能有漂浮的油層，加入內標準品（若有必要），再依公告方法 NIEA R104 進行吹氣步驟，及以適當的檢測方法進行測定分析。

2. 樣品中若含油狀物，而不溶於水溶性溶劑，則需依公告方法「廢棄物中檢測揮發性有機物之樣品稀釋法 NIEA R123」製備。

二、適用範圍

(一) 本方法係敘述以密閉式吹氣捕捉步驟進行土壤、底泥及事業廢棄物樣品中揮發性有機物之檢測。本方法適用於樣品中低濃度揮發性有機物檢測，但也提供含高濃度揮發性有機物之固體樣品和油狀廢棄物樣品之採集和製備步驟。對於高濃度和油狀廢棄物樣品之採集和製備步驟，係依本方法執行，而其後之樣品導入分析系統的檢測步驟，則依公告方法 NIEA R104 對水溶液的吹氣捕捉步驟執行。本方法可與任何的氣相層析檢測方法合併使用，如公告方法「土壤、底泥及事業廢棄物中非鹵有機物檢測方法—氣相層析儀/火焰離子化偵測法 (GC/FID) NIEA M611」、「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 NIEA M612」及「土壤、底泥及事業廢棄物中揮發性有機物檢測方法—氣相層析質譜儀法 NIEA M711」，以及其他適合的檢測方法。

(二) 本方法中針對低濃度土壤、底泥樣品係使用密封的樣品瓶，自採樣至分析過程中，皆不需將密封狀態的樣品瓶打開。由於樣品自採樣後，即不再暴露於大氣中，在樣品運送、處理和分析的過程裡，其內揮發性有機物的漏失皆可忽略。低濃度土壤樣品檢測方法的適用濃度範圍，視檢測方法、基質種類和待測物而定，但一般係在 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 至 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 範圍內。

(三) 本方法提供對高濃度樣品的製備方法，供其後依公告方法 NIEA R104 進行樣品製備。高濃度樣品係指樣品中揮發性有機物的濃度

大於 200 µg/kg 者。

- (四) 本方法適用溶於與水互溶之溶劑中的油狀廢棄物樣品的製備方法，其後再依公告方法 NIEA R104 進行樣品製備。
- (五) 本方法適用不溶或微溶於水且沸點低於 200°C 之大部分揮發性有機化合物樣品的製備方法，水溶性揮發性化合物亦可使用本方法進行樣品製備，但因吹氣效率差，以氣相層析儀或氣相層析質譜儀分析時，其定量極限約會高出 10 倍。
- (六) 本方法與公告方法 NIEA M611 併同使用時，可檢測總石油碳氫化合物 (Total petroleum hydrocarbons, 簡稱 TPH) 輕油部分的脂肪族化合物，例如汽油。對於芳香族部分 (苯、甲苯、乙苯、二甲苯, 簡稱 BTEX)，則將本方法與 NIEA M612 併同使用進行檢測。完整之汽油類檢測，則將公告方法 NIEA M611 與 NIEA M612 二方法串連使用。
- (七) 經任何樣品製備步驟所得的樣品，於執行揮發性有機物檢測前，需先執行樣品篩選步驟，以避免吹氣捕捉裝置被高濃度樣品所污染。此外，密封的樣品一旦被打開，就會影響其完整性，因此採樣時需採集多個重複樣品，以備執行樣品篩選及重複分析之用。
- (八) 低濃度樣品之密閉式吹氣捕捉裝置不適用於在現場採集並以甲醇保存的土壤樣品檢測，此類樣品可使用公告方法 NIEA R104 進行檢測。

三、干擾

- (一) 來自吹氣氣體中之不純物及捕捉管入口接頭處所釋出的有機物是造成污染問題的主要原因，必須執行空白分析來確認系統未受污染。在吹氣裝置上的各元件須避免使用非聚四氟乙烯表面塗敷、非聚四氟乙烯材質之螺紋密封元件及含橡膠成分的流量控制閥，因其材質會釋出有機物，而於吹氣操作步驟執行時一併濃縮至捕捉管中，使得檢測步驟執行時產生干擾或誤判污染物存在的正偏差。
- (二) 樣品於運送和儲存期間，可能因揮發性有機物 (尤其是二氯甲烷和氟氯化碳) 經由樣品瓶蓋上的密封墊片滲透而受污染。以不含有機物的試劑水製備的運送空白樣品，經過與樣品相同的採樣和處理步驟，以檢查此等污染。
- (三) 當分析高濃度樣品後接著分析低濃度樣品時，會產生交互污染，因此，只要分析過異常高濃度樣品後，需接著分析一不含有機物的試劑水，以檢查是否有交互污染。若本次樣品分析結果中發現有前一個異常高濃度樣品中所含的目標待測物時，檢驗員必須確

認本次分析結果不是由於交互污染所造成；反之，樣品分析結果並未發現前一個異常高濃度樣品中所含的目標待測物時，則不須執行不含有機物的試劑水檢測。

- (四) 進行揮發性有機物分析時，實驗室中需完全不含有機溶劑，尤其執行二氯甲烷檢測時需特別注意，在分析和樣品儲存區域需完全隔絕周圍環境中的二氯甲烷來源，否則會使分析時產生混亂的背景雜訊。由於二氯甲烷會透過聚四氟乙烯管線，所有氣相層析儀載流氣體管線和吹氣氣體管線，必須使用不銹鋼管或銅管。檢測人員在執行液相/液相萃取前處理步驟時，衣物曾暴露於二氯甲烷蒸氣中，亦可能污染樣品。當分析揮發性有機物時，實驗室內若放置其他有機溶劑，會導致分析時產生混亂的背景雜訊，亦需注意之。

四、設備與材料

(一) 樣品容器

依使用之吹氣捕捉裝置來決定所需的樣品容器（參見（二）吹氣捕捉裝置），有各種不同的市售商品可供選擇。若干系統係使用內附多孔玻璃(frit)之 40 mL 透明樣品瓶，並附兩面皆為聚四氟乙烯材質之矽膠墊片；亦有其他系統使用容量足夠大的高品質玻璃樣品瓶，可盛裝至少 5 g 土壤或固體樣品，以及至少 10 mL 試劑水，且該樣品瓶附兩面皆為聚四氟乙烯材質之矽膠墊片的密封螺旋蓋。參見吹氣捕捉裝置說明書中對適當的樣品瓶、墊片、密封蓋及機械攪拌裝置的相關說明。

(二) 吹氣捕捉裝置

本裝置係包含一組可自動添加試劑水、擬似標準品和內標準品（若有必要）於內含樣品的樣品瓶中的裝置，及一面攪拌樣品一面通入惰性氣體將其中的揮發性有機物吹洗出來，並另以捕捉管捕集，經過脫附步驟後，導入氣相層析儀進行檢測。符合下列規範的不同廠牌產品皆可使用。

1. 吹氣裝置需能承接容量足夠盛裝 5 g 土壤、底泥樣品及一個磁攪拌子和 10 mL 試劑水的樣品瓶。系統能將樣品瓶加熱至 40°C，且能於惰性氣體通入樣品中時，維持在該溫度，以便對樣品進行有效的吹氣步驟。系統需能導入至少 5 mL 試劑水於樣品瓶中，並可捕捉被置換出的頂空氣體。系統於吹氣過程進行中需能進行密封樣品的攪拌（如採集樣品前先將磁攪拌子置入樣品瓶中，進行超音波震盪，或其他的方法）。被吹氣出來的待測物必需能全量轉置於含吸附劑之捕捉管中，此捕捉管能將所吸附的揮發性有機物導入氣相層析儀中進行檢測（見下節敘述）。

2. 本方法可使用各種捕捉管及吸附劑，吸附劑的選擇須視目標待測物而定，不論使用何種捕捉管，捕捉管必須具備足夠的吸附和脫附效率，以符合各特定檢測方法偵測極限測定，以及公告方法「層析檢測方法總則 NIEA M150 和各適用檢測方法中所述的品質管制規範的需求。一般在常溫常壓下氣體之 VOC 較難定量捕捉，而二氯二氟甲烷更是其中最困難的。捕捉管必須能有效的將沖提時間較長的目標待測物脫附下來。（註 1）

(1) 本方法測試時所使用的捕捉管長 25 cm，內徑 0.27 cm，內部填充 Carbo-pack/Carbosieve (Supelco, Inc)。

(2) 其他的吹氣捕捉法中所使用的捕捉管亦可使用。該種捕捉管長 25 cm，內徑至少 0.27 cm，從入口起填充如下所例之三種等量之吸附劑。充入 1.0 公分長之塗敷矽甲烷的填充劑 (Davison, 35/60 篩目，等級 15 或同級品)，以延長捕捉管的使用期限。若不需分析二氯二氟甲烷或它種具相似揮發性的氟化碳化合物，則不須填充活性碳，而將 2,6-次聯苯氧化物之聚合物 (2,6-Diphenylene oxide polymer) 的量增為 2/3；若只分析沸點在 35°C 以上的化合物，則活性碳和矽膠皆不需填充，整支捕捉管只填充聚合物。

A. 2,6-次聯苯氧化之聚合物：60/80 篩目，層析級，(Tenax GC 或同級品)。

B. 矽甲烷填充劑：OV-1 (3%) 於 Chromosorb-W 60/80 篩目，或同級品。

C. 椰子殼活性碳：使用 Barneby Cheney, CA-580-26，通過 26 號篩網，或同級品。

(3) 除上述吸附劑外若能符合下款規範的其他吸附劑，亦可使用。

3. 適當的脫附設備必須能在脫附氣體通入捕捉管前，迅速將捕捉管加熱至吸附劑製造商所建議的溫度，有數種市售脫附設備 (吹氣捕捉裝置) 可供選擇。

(三) 注射針和注射針閥

1. 25 mL 注射針筒：附旋轉密合針頭 (Luer-Lok) 或同級品，(視所需的樣品體積大小，可使用其他尺寸)。

2. 二向式注射針閥：附旋轉密合接頭。

3. 25 μ L 微量注射針筒：附 5 cm \times 0.015 cm 內徑，22° 斜角針頭，(Hamilton # 702N 或同級品)。

4. 微量注射針筒：10 μ L、100 μ L。

5. 注射針筒：0.5 mL，1.0 mL 及 5 mL，附氣密式開關閥。

(四) 其他設備

1. 樣品瓶：

(1) 60 mL，附密封墊片，供樣品進行篩選測試及乾重測定的樣品。

(2) 40 mL，附聚四氟乙烯內襯密封墊片螺旋蓋，使用前需檢查樣品，確認其表面平整均勻，能密封完善。

2. 天平：精確至 0.01g。

3. 玻璃瓶：20 mL，附鐵氟龍內襯螺旋蓋，或玻璃培養瓶附鐵氟龍內襯螺旋蓋，為稀釋油狀廢棄物樣品用。

4. 量瓶：A 級，10 mL、100 mL，附磨砂玻璃塞。

5. 氣相層析儀自動取樣小瓶：約 2 mL 玻璃瓶，供以甲醇或聚乙二醇萃取之油狀廢棄物樣品檢測用。

6. 不鏽鋼藥杓：窄型，能伸入樣品瓶中。

7. 可丟棄式吸管：巴斯德 (Pasteur) 吸管。

8. 磁攪拌子：表面附有聚四氟乙烯或玻璃塗敷，適當大小能置入樣品瓶中，充分洗淨後攪拌子可重複使用。

(五) 現場樣品採集設備

1. 吹氣捕捉土壤樣品採集器：型號 3780PT (Associated Design and Manufacturing Company, 814 North Henry Street, Alexandria, VA 22314)，或同級品。

2. 其它：或者可使用拋棄式塑膠針筒，針筒外徑須比樣品瓶口小。採樣前先將針筒尾端切除，一個針筒只能採集一個樣品。

3. 攜帶式天平：供採樣現場使用，精稱至 0.01 g。

4. 天平校正砝碼：現場使用的天平應以適當的砝碼校正，於進行樣品稱量前，每日至少執行刻度校正一次，或依採樣計畫中的規定執行，所使用的砝碼重量，須與樣品容器、樣品、攪拌子、加入的試劑水、瓶蓋、及墊片等之總重相近。

五、試劑

(一) 試劑水：符合下述規格之水，皆可使用。

1. 不含有機物之水或符合前述規格之市售純水。

2. 水中待測物之含量低於方法偵測極限且不含其他干擾物。此類試

劑水可由純水製造系統製造不含有機物之去離子水。

3.可將蒸餾水煮沸 15 分鐘後，將水溫保持在 90°C，通入惰性氣體 1 小時，製造不含有機物之試劑水。

(二) 甲醇(Methanol)：吹氣捕捉級或同級品，與其他溶劑分開存放。

(三) 聚乙二醇 (Polyethylene glycol, PEG)， $H(OCH_2CH_2)_nOH$ ：干擾需低於目標待測物之偵測極限。

(四) 低濃度樣品保存劑

1.硫酸氫鈉， $NaHSO_4$ ：試藥級或同級品。

2.應於實驗室內先加入樣品保存劑，再攜帶至採樣現場，亦即必需先加入保存劑後再加入樣品。

(五) 參見各檢測方法及公告方法「土壤、底泥及事業廢棄物中揮發性有機物檢測樣品製備方法總則 NIEA M152」中，有關內標準品、擬似標準品的使用準則。

六、採樣與保存

依據「事業廢棄物採樣方法」(NIEA R118)、「土壤採樣方法」(NIEA S102)、「底泥採樣方法」(NIEA S104)及其他有機物檢測相關規定執行。如果無法明確預期濃度範圍則採低濃度樣品。

(一) 樣品瓶準備

樣品瓶準備步驟視預期的樣品濃度範圍而定，對低濃度土壤、底泥樣品及高濃度土壤、底泥和事業廢棄物樣品，有不同的準備步驟。

1.低濃度土壤、底泥樣品

(1) 於每一潔淨樣品瓶中加入潔淨的磁攪拌子，若吹氣捕捉裝置（參見設備與材料）不使用磁攪拌器進行樣品攪拌（如使用超音波、或其他機械方式攪拌），則不須加入磁攪拌子。

(2) 於樣品瓶運送至採樣現場前，就需先將保存劑加入樣品瓶中。每一樣品瓶中約加入 1 g 硫酸氫鈉，若所採集的樣品量明顯大於或小於 5 g，則酌量調整保存劑的添加量，相當於每 1 g 樣品大約加 0.2 g 保存劑，樣品中須有足夠的硫酸氫鈉使 $pH \leq 2$ 。

(3) 於每一樣品瓶中加入 5 mL 不含有機物的試劑水，水和保存劑會形成酸性溶液，會降低或抑制樣品中大部分的生物活性作用，而得以避免樣品中揮發性有機目標待測物的生物分解現象發生。

- (4) 以附密封墊片的螺旋蓋密封樣品瓶。若使用附多孔性玻璃濾片雙口樣品瓶，則依製造廠商建議方式密封兩端開口。
- (5) 將每一樣品瓶貼上樣品標籤，如此可避免在採樣現場執行樣品瓶的標示，並確認需在樣品標籤上註明樣品瓶的淨重。（於採樣現場在樣品標籤上所作的任何註記的重量，可忽略不計）。
- (6) 稱量準備好的樣品瓶，精確至 0.01 g，記錄淨重並記載於樣品標籤上。
- (7) 因樣品瓶內水溶液中的揮發性有機物會逸散至頂空間，當打開樣品瓶時，即會漏失，因此，只能在樣品加入樣品瓶中後，才能加入擬似標準品、基質添加標準品，及內標準品（若有必要），這些標準品應於樣品送回實驗室後，進行檢測前，用人工以微量注射針穿透墊片方式加入，或利用儀器的自動注射系統方式加入。
- (8) 或可依六、(一)、2 節方式進行。

2. 高濃度土壤、底泥樣品採集不加保存劑

當高濃度樣品採集而不加保存劑時，各種樣品容器皆可使用，如 60 mL 附密封墊片玻璃瓶亦可使用。（參見設備與材料）

3. 高濃度土壤、底泥樣品採集，及現場添加保存劑

依下述步驟製備之樣品瓶，適用於需於現場添加甲醇保存劑之高濃度土壤樣品採集，及使用公告方法 NIEA R104「樣品製備與萃取方法—吹氣捕捉法」之吹氣捕捉裝置進行水樣檢測。

- (1) 每一樣品瓶中加入 10 mL 甲醇。
- (2) 以附密封墊片的螺旋蓋密封樣品瓶。
- (3) 將每一樣品瓶貼上樣品標籤，如此可避免在採樣現場執行樣品瓶的標示，並確認需在樣品標籤上註明樣品瓶的淨重。（於採樣現場在樣品標籤上所作的任何註記的重量，可忽略不計）。
- (4) 稱量準備好的樣品瓶，精確至 0.01 g，記錄淨重並記載於樣品標籤上。（註 2）
- (5) 樣品送回實驗室後，進行檢測前，將擬似標準品、基質添加標準品，及內標準品（若有必要），加入樣品瓶中。

4. 油狀廢棄物樣品

若已知油狀廢棄物樣品溶於甲醇或 PEG，樣品瓶需使用適當溶劑並依上述「3、高濃度土壤、底泥樣品採集，及現場添加保存

劑」製備。若不知廢棄物樣品的溶解狀況，樣品採集時，不要加保存劑，樣品瓶的準備依上述「2、高濃度土壤、底泥樣品採集不加保存劑」執行。

(二) 樣品採集

依採樣計畫執行樣品採集，針對所有揮發性有機物樣品採集，必須小心儘量避免攪動樣品，以減少揮發性有機物的漏失。

1. 低濃度土壤、底泥樣品

- (1) 用適當的採樣器採集約 1 g 至 5 g 樣品，採樣時動作要快速，使採集之土壤、底泥或其他固體樣品暴露於大氣中的時間儘量短，一般最多只能暴露數分鐘。再用乾淨的布或紙巾小心擦拭採樣器外部。
- (2) 使用採樣器將約 1 g 至 5 g (2 cm 至 3 cm) 土壤、底泥樣品裝入內含保存劑的樣品瓶中，快速的將瓶口外螺旋紋上沾黏的土壤刷掉，並立即以附密封墊片的螺旋蓋密封樣品瓶，保存於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。(註 3)
- (3) 若可行，使用攜帶式天平稱量內含樣品之密封樣品瓶，以確保其內已加入 1 g 至 5 g 樣品，天平應於採樣現場使用與樣品容器重量相近之砝碼進行校正(參見設備與材料(五))。記錄內含樣品之密封樣品瓶重量，精確至 0.01 g。
- (4) 或使用切口之塑膠針筒採集數個試驗樣品，稱量每一試驗樣品，並量度針筒腔塞中圓柱狀樣品的長度，建立 1 g 至 5 g 樣品重所對應的圓柱狀土壤樣品的長度數據值。將試驗樣品丟棄。
- (5) 至少應採集 2 個重複樣品，可供實驗室進行重複檢測。二個重複樣品應採自相同的土壤層、底泥層或相同部分的固體廢棄物，採樣點應儘量接近。
- (6) 樣品瓶一經打開即會影響樣品的完整性，因此，至少需再多採集一份重複樣品，供樣品篩選，乾重測定和高濃度樣品檢測(若有需要)之用。此第三個重複樣品可採集於一 60 mL 附密封墊片的玻璃瓶中，或第三個 40 mL 樣品瓶中。此第三個 40 mL 樣品瓶必需不含樣品保存劑，因其中一部分樣品需用來執行乾重測定。若高濃度樣品係採集於內含甲醇的樣品瓶中，則另外需再多採集二個重複樣品，其中一個含甲醇的樣品將用來執行高濃度樣品檢測，另一個不含甲醇或低濃度水溶性保存劑的樣品則用來執行乾重測定。
- (7) 若已知或預期樣品中所含目標待測物的濃度範圍極廣，因此可

能需執行多次樣品檢測，建議再多採集一個 1 g 至 2 g 樣品於內含保存劑之低濃度樣品瓶中，而不是採至 5 g 樣品，以免採集 5 g 的樣品，會導致待測物超出儀器校正範圍。

- (8) 採集低濃度土壤、底泥樣品於內含甲醇的樣品瓶中，不適用於本方法之密閉式吹氣捕捉系統（參見採樣與保存六、(二) 2 節）的檢測。
- (9) 或可依六、(二)、3 節方式進行。

2. 高濃度土壤、底泥樣品之現場保存

有些方法建議將採集之土壤、底泥樣品置入內含甲醇的樣品瓶中，甲醇既可當保存劑又可當萃取劑，但不適用於本方法中針對的低濃度土壤樣品製備步驟。（註 4）

- (1) 若已知樣品中含高濃度之揮發性有機物，經稀釋後，樣品檢測結果會落在方法中的校正範圍時，則樣品於採集後，可立即置入內含吹氣捕捉等級的甲醇樣品瓶中。
- (2) 用適當的採樣器採集約 1 g 至 5 g 樣品，採樣時動作要快速，使採集之土壤或其他固體樣品暴露於大氣中的時間儘量短，一般最多只能暴露數分鐘。再用乾淨的布或紙巾小心擦拭採樣器外部。
- (3) 使用採樣器將約 1 g 至 5 g 土壤樣品裝入內含 10 mL 甲醇的樣品瓶中，快速的將瓶口外螺旋紋上沾黏的土壤刷掉，並立即以附密封墊片的螺旋蓋密封樣品瓶，保存於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。
- (4) 若可行，使用攜帶式天平稱量內含樣品之密封樣品瓶，以確保其內已加入 1 g 至 5 g 樣品，天平應於採樣現場使用與樣品容器重量相近的砝碼進行校正。記錄內含樣品之密封樣品瓶重量，精確至 0.01 g。
- (5) 或使用切口之塑膠針筒腔塞採集數個試驗樣品，稱量每一試驗樣品，並量度針筒腔塞中圓柱狀土壤樣品的長度，建立 1 g 至 5 g 樣品重所對應的圓柱狀土壤樣品的長度數據值。將試驗樣品丟棄。
- (6) 樣品量和甲醇體積可視樣品情況作增減，但檢測員需證明全程檢測程序中的品保品管符合檢測品質需求。
- (7) 需多採集一個樣品以執行乾重測定，樣品若採集於甲醇溶劑中，則運送時需依採樣與保存（三）節規定執行，並需標示內含甲醇，提醒檢測人員不能逕依本方法所述的密閉式吹氣捕捉系統進行檢測。

3.高濃度土壤、底泥樣品現場不進行保存

於現場不進行保存之高濃度土壤、底泥樣品的採集，一般採樣與保存六、(二) 1 和 2 節中所述以相似的步驟進行，但是樣品瓶中不含甲醇及任何液體保存劑。若在採樣現場不執行保存，最好採集較多量的樣品而儘量充滿樣品瓶，使瓶頂空間儘量小。此種樣品採集方式，一般不須針對乾重測定另行採集樣品，但最好另外採集一個樣品供篩選之用，以免樣品中的揮發性有機物成分漏失。

4.油狀廢棄物樣品

油狀廢棄物樣品的採集方式，視是否已知其溶解於甲醇或其他溶劑而異。

- (1) 若已知油狀廢棄物樣品溶於甲醇或 PEG 溶劑中，則樣品可採集於內含此種溶劑（參見採樣與保存(一) 4 節）的樣品瓶中，並依(二) 2 節步驟執行樣品的採集。
- (2) 若未知油狀廢棄物樣品的溶解度，樣品可採集於如採樣與保存(二) 3 節所述之不含保存劑的樣品瓶中；或需於採樣現場將試驗樣品置入含有溶劑的樣品瓶中，進行樣品溶解度測試，若試驗樣品溶於溶劑中，則依採樣與保存六、(二) 2 節步驟執行油狀廢棄物樣品的採集，否則，依採樣與保存六、(二) 3 節步驟執行不加保存劑的樣品採集。

(三) 樣品處理及運送

採集揮發性有機物的樣品，需於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 冷藏，放置在用冰塊保持低溫之適當的運送容器中，運送至實驗室。

(四) 樣品儲存

1. 樣品進入實驗室後需一直保存於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 直至取出分析，且樣品保存區域需不含有機溶劑蒸氣。
2. 所有樣品需在保存期限內，儘早完成分析，若在樣品保存期限之外分析的樣品，必須特別註明，其數據的可靠性極低。
3. 當低濃度樣品具強鹼性或高石灰質，則硫酸氫鈉保存劑可能無法將土壤/水溶液的 pH 調整到 2 以下，因此，若已知或預期待採集之低濃度土壤樣品具強鹼性或高石灰質，需使用其他方法進行樣品保存，如：加入大量硫酸氫鈉保存劑於非石灰質樣品中、將樣品保存於 -10°C （需注意不能將樣品瓶裝太滿，以免瓶中液體膨脹將樣品瓶脹破）、或減短低濃度土壤樣品的最長保存期限等。不論使用何種步驟，都必須在採樣計畫中作詳細而清楚的敘述，

分發給現場和實驗室相關人員，參見採樣與保存六、(二) 1 (2) 節之其他相關規定。

七、步驟

本節係敘述樣品篩選、低濃度土壤、底泥樣品、高濃度土壤、底泥樣品、及油狀廢棄物樣品的製備與萃取方法。高濃度樣品再依「樣品製備與萃取方法—吹氣捕捉法」以氣相層析系統進行檢測；油狀廢棄物樣品若溶於水溶性之溶劑中時，則依公告方法 NIEA R104 以氣相層析系統進行檢測，若不溶於水溶性之溶劑中時，則依公告方法 NIEA R123 「廢棄物檢測揮發性有機物之樣品稀釋法」進行檢測。

(一) 樣品篩選

1. 所有樣品於進行吹氣捕捉/氣相層析儀或氣相層析質譜儀分析前，最好先進行篩選步驟，樣品中可能含有大量超出預期之可吹氣有機物，導入吹氣捕捉系統中後，造成嚴重污染，必需徹底清洗系統及儀器維護。樣品篩選結果數據，可用來針對特定樣品，自低濃度密閉式直接吹氣捕捉法（參見步驟七、(二) 節）、或高濃度（甲醇萃取）法（參見步驟七、(三) 節）、或非水溶液（油狀廢棄物樣品）之甲醇或 PEG 稀釋法（參見步驟七、(四) 節）三步驟中，選用最適當的一個樣品製備步驟。
2. 檢測人員可使用任何適當的樣品篩選步驟。兩個建議篩選方法敘述如下：
 - (1) 自動頂空器連上氣相層析儀或氣相層析質譜儀，參見「樣品製備與萃取方法—平衡狀態頂空處理法，NIEA M157」。
 - (2) 以十六烷萃取樣品，（參見「廢棄物檢測揮發性有機物之樣品稀釋法」），再以氣相層析儀附火焰離子化偵測器及/或電子捕捉偵測器分析萃取液。
3. 檢測員執行一個包含目標待測物的標準品分析，其濃度相當於低濃度檢測方法校正範圍的最高濃度，用此標準品結果來決定篩選樣品的分析是否接近低濃度土壤檢測方法之校正濃度範圍的最高濃度。若無法得到線性關係或此標準品分析結果需符合其他的品保規範，則可使用其他的方法來預估樣品的濃度。
4. 若由篩選步驟結果得到樣品的預估濃度落在檢測方法的檢量線濃度範圍內時，可使用低濃度密閉式吹氣捕捉方法（參見步驟七、(二) 節）；若樣品的預估濃度超出低濃度土壤、底泥樣品檢量線濃度範圍時，則可使用高濃度樣品製備方法（參見步驟七、(三) 節），或使用油狀廢棄物樣品製備方法（參見步驟七、(四) 節）。

(二) 低濃度土壤、底泥檢測 (濃度範圍約為 0.5 µg/kg 至 200 µg/kg 真正適用的濃度範圍需視檢測方法及待測物的靈敏度而定)。

1. 起始校正

進行本步驟前需先執行系統校正，才能進行其後之氣相層析儀或氣相層析質譜儀檢測。校正方法通則請參閱公告方法 NIEA M150 各特定檢測方法及公告方法 NIEA M152 中，則對標準品的製備和校正方法步驟有詳細的敘述。通常，氣相層析儀法 (非質譜偵測) 最好使用外標準品校正，因內標準品校正可能會有干擾問題。若根據以往檢測的經驗得知沒有內標準品校正干擾問題，或使用氣相層析質譜儀法，則可使用內標準品校正。

- (1) 組裝符合設備與材料四、(二) 節規格的吹氣捕捉裝置，並連接至氣相層析儀或氣相層析質譜儀系統上，以下可依廠商建議之條件操作及調整。
- (2) 使用前將 Carbo-pack/Carbosieve 捕捉管於 245°C 溫度，流量至少為 20 mL 的惰性氣體逆吹洗狀況下隔夜淨化 (Condition)；若捕捉管中填充它種填充劑，則依製造商的建議方法進行淨化。將捕捉管出口氣體排至抽氣櫃中，不要排放到分析管柱內。每日使用前，需將捕捉管於 245°C 溫度及惰性氣體逆吹洗狀況下淨化 10 分鐘。每日執行捕捉管例行淨化時，捕捉管出口氣體可通過分析管柱，但在進行樣品分析前，需執行與樣品相同昇溫程式的空白分析。
- (3) 若使用設備與材料四、(二) 2 (2) 節中的標準捕捉管，使用前，將捕捉管於 180°C 溫度，流量至少為 20 mL 的惰性氣體逆吹洗狀況下隔夜淨化；或依製造商的建議方法進行淨化。將捕捉管出口氣體排至抽氣櫃中，不要排放到分析管柱內。每日使用前，需將捕捉管於 180°C 溫度及惰性氣體逆吹洗狀況下調整 10 分鐘。每日執行捕捉管例行淨化時，捕捉管出口氣體可通過分析管柱，但在進行樣品分析前，需執行與樣品相同昇溫程式的空白分析。
- (4) 建立吹氣捕捉儀器操作條件，調整儀器注入試劑水的體積為 5 mL，將樣品加熱至 40°C 並持續維持於此溫度 1.5 分鐘後，再進行吹氣程序，或依儀器製造商的建議步驟。
- (5) 依公告方法 NIEA M150 以不含有機物的試劑水，製備至少五種不同濃度包含所有目標待測物和擬似標準品之起始校正標準溶液，用於製備校正標準品的不含有機物的試劑水之體積，必須與樣品分析時所加入的試劑水之體積相同，(一般係於運送到採樣現場前，先加入 5 mL 於樣品瓶中，再加上檢

測時儀器所加入的試劑水)。起始校正標準溶液中亦需包含與樣品中大約相同量的硫酸氫鈉保存劑(約 1 g 左右)，以抵消保存劑對吹氣效率的影響。內標準品必須利用儀器的自動注射系統，校正標準品與樣品需以相同的方式加入。將內含溶液之土壤樣品瓶放置於儀器的自動進樣轉盤上。為了利用五種不同濃度校正標準品內之擬似標準品進行校正，執行時不使用儀器之自動注射系統，將擬似標準品添加於內含校正標準品的樣品瓶中(參見儀器說明書)。進行吹氣前，將樣品瓶加熱至 40°C 並持續 1.5 分鐘，或依製造商的建議。

- (6) 依步驟七、(二) 3 至 5 節步驟執行吹氣捕捉步驟。
- (7) 依公告方法 NIEA M150 步驟，計算每一目標待測物之校正因子(CF)或感應因子(RF)。計算每一待測物之平均校正因子(外標準品校正法)或平均感應因子(內標準品校正法)。評估校正數據的線性關係；或依公告方法 NIEA M150 和各檢測方法中的規範，使用其他的校正方式。
- (8) 使用氣相層析質譜分析時，必須先執行系統功能測試且符合規範後，才能進行檢量線校正步驟，(參見「揮發性有機物檢測方法—氣相層析質譜儀偵測法」)。若依「揮發性有機鹵化物檢測方法—毛細管柱氣相層析儀/串聯式光離子化偵測器及電解導電感應偵測法」執行吹氣捕捉步驟時，需評估下列四種化合物的感應訊號：氯甲烷(Chloromethane)、1,1-二氯乙烷(1,1-Dichloroethane)、溴仿(Bromoform)、及 1,1,2,2-四氯乙烷(1,1,2,2-Tetrachloroethane)，以檢查吹氣時氣體流量是否適當，以及是否因管線的污染，或因系統中含有活性基而導致化合物的裂解。
 - A. 氯甲烷：若吹氣之氣體流量太快時，此化合物最易漏失。
 - B. 溴仿：若吹氣之氣體流量太慢時，此化合物的吹氣效率極低。管線中有冷區(cold spots)及/或活性基時，會使感應訊號降低。
 - C. 四氯乙烷和 1,1-二氯乙烷：吹氣捕捉系統中的管線污染及/或捕捉管中填充物上有活性基時，會使此二化合物裂解。
- (9) 依「揮發性有機鹵化物檢測方法—毛細管柱氣相層析儀/串聯式光離子化偵測器及電解導電感應偵測法」分析滯留時間長的化合物時(如六氯丁二烯、1,2,3-三氯苯等)，當分析高濃度樣品或者甚至是標準品時，常會發生交互污染和記憶效應的問題，故於每次分析樣品後，另行再清洗吹氣腔，則可改善此問題。新型的吹氣捕捉系統於執行吹氣捕捉步驟後，將

系統進行有效的烘脫程序，亦可改善此問題，而且，活性炭捕捉管吸濕性較低，可減少此種問題的發生。

2. 檢量線確認

參見公告方法 NIEA M150 中對檢量線校正確認的詳細步驟。取檢量線濃度範圍之中點附近的一個濃度，作為校正確認標準品之濃度，此校正確認標準品中亦需包含約 1 g 之硫酸氫鈉。

3. 樣品之吹氣捕捉

本方法之適用樣品量為約 5 g，但亦可使用較少的樣品量；若需使用較大樣品量時，參見儀器說明書中的建議，以免阻塞吹氣裝置。土壤樣品瓶於採樣現場即行密封，且需持續此密封狀態，以確保樣品的完整性。由於樣品瓶已預先稱過空重，故在拿取樣品瓶時，必須戴手套。若有土壤沾到樣品瓶或蓋子外面時，必須小心的清除乾淨後再稱重。即使在採樣現場已稱過重的樣品，仍需稱量樣品瓶及內容物之重，精稱至 0.01 g，並記錄重量值。此第二次稱量係檢查現場樣品採集步驟的正確性，及再次確認樣品重量的正確性。若樣品在現場與在實驗室內所稱之重有顯著差異時，應依品保規範註明，數據使用者應謹慎評估。

- (1) 將樣品瓶自冷藏箱中取出並回溫至室溫，輕搖樣品瓶以確定瓶中內容物皆呈流動狀，可有效的攪拌，依製造商說明書之步驟將樣品瓶放置於自動進樣轉盤中。
- (2) 利用自動進樣裝置，將 5 mL 之不含有機物的試劑水，內標準品和擬似標準品加入一直維持在密封狀態的樣品瓶中。亦可加入不同體積之不含有機物的試劑水，但所有樣品、空白樣品、校正標準品於加入不含有機物的試劑水後，其最終體積必須相同。進行吹氣前，將樣品瓶加熱至 40°C，並持續 1.5 分鐘，或依儀器之建議步驟執行。
- (3) 需進行基質樣品添加檢測的樣品，依公告方法 NIEA M152 五節所述，依儀器說明書中步驟，以人工或自動加入方式，加入基質樣品添加標準品於樣品中。基質樣品添加標準品的濃度及加入量需依公告方法 NIEA M150 第八節步驟執行。
- (4) 將氫氣或他種惰性氣體以 40 mL/min（視目標待測物群的不同，吹氣流量可設定在 20 mL/min 至 40 mL/min 之間）的吹氣流量進行樣品吹氣，持續吹氣 11 分鐘，同時並以磁攪拌子或其他機械方式攪拌樣品，被吹洗出來的待測物經矽化表面鈍化處理的管線，自樣品瓶導入填充適當吸附物質的捕捉管中。

4. 樣品脫附

- (1) 非冷凍界面系統：吹氣 11 分鐘後，將吹氣捕捉系統轉到脫附執行功能，並在無脫附氣體流入狀態，將捕捉管預熱至 245°C，接著通入流量為 10 mL/min 的脫附氣體，持續約 4 分鐘（針對「非鹵化有機物檢測方法」中之待測物，一般只要 1.5 分鐘就夠了），開始氣相層析儀的升溫程式，並收集數據結果。
- (2) 冷凍界面系統：吹氣 11 分鐘後，將吹氣捕捉系統轉到脫附執行功能，確定冷凍界面系統是在 -150°C 或更低的溫度，接著快速的將捕捉管加熱至 245°C，同時以流量為 4 mL/min 的惰性氣體逆吹洗，持續 5 分鐘（針對「非鹵化有機物檢測方法」中之待測物，一般只要 1.5 分鐘就夠了），於完成 5 分鐘脫附步驟後，立即將冷凍的捕捉管加熱至 250°C，立即開始氣相層析儀的升溫程式，並收集數據結果。

5. 捕捉管的重新調整

樣品脫附 4 分鐘後，將吹氣捕捉系統轉到吹氣執行功能，重新調整捕捉管，溫度維持在 245°C（或依捕捉管中填充物質製造商的其他建議溫度），約 10 分鐘後，將捕捉管的加熱器關閉，並停止通入吹氣氣體，當捕捉管冷卻後，進行下一個樣品的分析。

6. 數據評估

依據各檢測方法及公告方法 NIEA M150 的規範，執行檢測數據結果的定性及定量評估，若樣品中任一目標待測物的濃度超出檢量線校正範圍，則需以高濃度樣品檢測方法重新檢測該樣品。重新執行檢測時，只需針對濃度超出低濃度檢測方法之校正濃度範圍的待測物進行檢測；或者，採樣時，有另外採集一個只有 1 g 至 2 g 的樣品（參見採樣與保存六、(二) 1 (7) 節），則使用此較少量的樣品進行檢測，而不用會超出儀器校正範圍的 5 g 樣品。若檢測報告需附樣品乾基之重，依步驟 (五) 節步驟執行。或依六、(二)、3 節採集之樣品則以最快的速度打開樣品容器，以窄的金屬藥杓精稱 1 g 至 5 g 於樣品瓶儘速依七、(二) 節進行。

(三) 濃度高於 200 µg/kg 之土壤、底泥樣品檢測

高濃度土壤、底泥樣品檢測係使用溶劑萃取，視固體樣品在水溶性溶劑中的溶解度情形，決定以溶劑萃取或稀釋。取一部分樣品萃取液加入內含擬似標準品和內標準品、基質樣品添加標準品（若有必要）的不含有機物的試劑水中，依 NIEA R104 進行吹氣步驟，再依適當的方法進行檢測。不溶於甲醇中的廢棄物樣品

(如油品和焦碳廢棄物)則以十六烷進行稀釋或萃取(參見步驟七、(三)8節)。

樣品的製備步驟視採樣時,是否在採樣現場於樣品中加入保存劑而定,若在採樣現場未於樣品中加入保存劑,則依下述1節步驟執行樣品的製備;若在採樣現場於樣品中加入保存劑,則依下述4節步驟執行樣品的製備。

- 1.當高濃度樣品未於採樣現場加入保存劑,而樣品係充滿整個樣品容器,不要漏失浮在表面的液體。於樣品容器在密閉狀態,將其中之內容物以震盪或其他機械方式確實混合均勻,若樣品無法以震盪方式混合均勻,則以最快的速度打開樣品瓶,以窄的金屬藥杓將容器內的樣品混合均勻,並立即將樣品瓶重新密封。
- 2.若樣品來源未知應先進行溶解度試驗。自樣品瓶中取出數克樣品,並快速的將樣品瓶密封起來,以避免揮發性有機物的漏失。於數個試管或其他適當的容器中,各加入稱量之1g樣品,於第一個試管中加入10mL甲醇,於第二個試管中加入10mL PEG,於第三個試管中加入10mL十六烷,搖晃每個試管中的樣品,觀察其是否溶於溶劑中,一旦確定溶解度後,將試驗後溶液丟棄之。若樣品溶於甲醇或PEG中,則依下節步驟執行;若樣品只溶於十六烷中,則逕依8節步驟執行。
- 3.針對溶於甲醇的土壤、底泥和固體廢棄物樣品,快速加入9.0mL甲醇和1.0mL擬似標準品添加溶液於20mL瓶內並歸零之,再加入於天平所稱量之1g至5g(溼重)樣品於此瓶中,迅速蓋緊瓶蓋,並再稱量此樣品瓶,記錄樣品瓶之總重,精確至0.1g,搖晃樣品瓶2分鐘。若樣品不溶於甲醇但溶於PEG中,依上述相同步驟執行,只是需以9.0mL PEG取代甲醇,再繼續第5節步驟。(註5)
- 4.針對土壤和固體廢棄物樣品,於採樣時即保存於甲醇或PEG溶液中,則再稱量此樣品瓶精確至0.1g,以確認現場測量之樣品瓶之總重,以注射針穿透樣品瓶蓋上的密封墊片將擬似標準品加入樣品瓶中,搖晃樣品瓶2分鐘,如上節所述,再繼續下節5步驟。
- 5.以可丟棄式巴斯德吸管汲取上述3節或4節步驟所製備之約1mL萃取液至乾淨的氣相層析儀樣品瓶中,密封之,其餘的萃取液則可棄置。另取約1mL之執行樣品萃取時相同的甲醇或PEG溶劑,於另外的氣相層析儀樣品瓶中,作為該批次樣品之方法空白。
- 6.萃取液於進行檢測前需保存於 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 之暗處,取適量的萃取液(參見表一)加入於5mL不含有機物的試劑水中,再依「樣

品製備與萃取方法「吹氣捕捉法」及適當的檢測方法進行檢測。依「樣品製備與萃取方法－吹氣捕捉法」中七、步驟，進行高濃度樣品檢測。

- 7.若檢測結果報告需以樣品乾重為基準，則於完成樣品萃取，並將萃取液置入氣相層析儀樣品瓶中密封之後，另取一分樣品依下述（五）節步驟執行乾重測定。
- 8.對不溶於甲醇或 PEG 溶劑之固體廢棄物樣品（如主要含有油品或焦炭廢棄物的樣品），則依「廢棄物檢測揮發性有機物之樣品稀釋法」之步驟，以十六烷稀釋或萃取。

（四）高濃度油狀廢棄物樣品

油狀廢棄物樣品的檢測係以甲醇或 PEG 溶劑進行樣品稀釋，必須注意避免將浮在液面上的油層導入儀器中，取適當量之已稀釋的樣品加入於 5 mL 不含有機物的試劑水中，依「樣品製備與萃取方法－吹氣捕捉法」進行吹氣，及適當的檢測方法進行檢測。

對不溶於甲醇或 PEG 溶劑之油狀廢棄物樣品（如主要含有油品或焦炭廢棄物的樣品），則依「廢棄物樣品中揮發性有機物檢測之稀釋方法」之步驟，以十六烷稀釋或萃取。

樣品的製備步驟視採樣時，是否在採樣現場於樣品中加入保存劑而定，若在採樣現場未於樣品中加入保存劑，則依下述 1 節步驟執行樣品的製備；若在採樣現場於樣品中加入保存劑，則依下述 3 節步驟執行樣品的製備。

- 1.對溶於甲醇或 PEG 中的廢棄物樣品，未於採樣現場加入保存劑，則於已預先歸零之 10 mL 量瓶內、玻璃瓶、或培養管內，稱取 1 g（溼重）樣品。若使用玻璃瓶或培養管，於使用前必須先校正，校正步驟必需於打開樣品瓶，執行稱量樣品前完成。
 - （1）容器校正：以吸量管吸取 10.0 mL 甲醇或 PEG 於待校正之容器內，於液面凹處劃切線作記號。
 - （2）丟棄此溶液，進行 1 g 樣品稱重步驟。
- 2.快速加入 1.0 mL 擬似標準品添加溶液於量瓶、玻璃瓶或培養管內，並以適當溶劑（甲醇或 PEG）稀釋至 10.0 mL，搖晃此容器，使內容物混合，接著震盪容器 2 分鐘。
- 3.若採樣時樣品瓶中已含甲醇或 PEG 溶液，則再稱量此樣品瓶精確至 0.1 g，以確認現場測量之樣品瓶之總重，以注射針穿透樣品瓶蓋上的密封墊片將擬似標準品加入樣品瓶中，搖晃樣品瓶，使內容物混合，接著劇烈震盪容器 2 分鐘，依下述步驟執行。

4. 不論樣品是何種採集方式，目標待測物和大部分的油狀廢棄物（如有些油狀物可能仍浮在液面上）一同被萃取出到萃取溶劑中，若有油狀物浮在液面上，則使用可丟棄式巴斯德吸管汲取 1 mL 至 2 mL 甲醇萃取液至乾淨的氣相層析儀樣品瓶中，必須小心不要將油沾到樣品瓶內。
5. 將 10 μ L 至 50 μ L 甲醇萃取液加入於 5 mL 之不含有機物的試劑水中，依「樣品製備與萃取方法—吹氣捕捉法」進行吹氣捕捉檢測。
6. 取 10 μ L 至 50 μ L 溶於甲醇中之基質樣品添加標準品，加入於 1 g 之油狀廢棄物樣品中，以製備基質樣品添加樣品。搖晃樣品瓶，使基質樣品添加標準溶液均勻的分散在油狀廢棄物樣品中，然後加入 10 mL 萃取溶劑，依本節 2 至 5 步驟執行萃取及檢測。依公告方法 NIEA M150 計算添加標準品的回收率，若回收率不符合品保規範，則另行依「廢棄物樣品中揮發性有機物檢測之稀釋方法」之七、步驟，進行十六烷稀釋步驟。

（五）樣品乾重百分比測定

若檢測結果報告需以樣品乾重為基準，則需執行樣品乾重測定。
（註 6）

1. 從 60 mL 樣品瓶中取 5 g 至 10 g 樣品於已在天平上歸零之坩堝內，稱重之。
2. 將樣品於 105°C 隔夜乾燥後進行乾重百分比測定，於乾燥瓶內冷卻後，稱重。（註 7）

依下式計算樣品乾重百分比：

$$\text{乾重 \%} = \frac{\text{乾燥後樣品重 (g)}}{\text{樣品重 (g)}} \times 100 \%$$

八、結果處理

略

九、品質管制

- （一）參考品質管制相關之特定品質管制步驟及公告方法 NIEA M152 之品質管制步驟。
- （二）於進行樣品分析之前，檢測人員必須執行不含有機物的試劑水方

法空白分析，以確認所有玻璃器皿和試劑無干擾。執行每批次樣品萃取或使用新試劑時，必須執行方法空白分析，以確認實驗室內例行干擾不存在。方法空白樣品必須進行所有的樣品製備及檢測步驟。

- (三) 績效評估：每一實驗室必須對樣品製備及接續的檢測步驟，進行起始績效評估，於潔淨基質中的目標待測物之分析數據結果必須符合精密度及準確度規範。當進行新進人員訓練或檢測儀器系統有重大改變時，實驗室必須持續進行此種績效評估。參見公告方法 NIEA M152 及公告方法 NIEA M150 對績效評估執行的相關規定。
- (四) 樣品製備及分析品質管制：參見公告方法 NIEA M152 及公告方法 NIEA M150 對持續檢測每批次樣品時之容許品質管制規範，內容包括方法空白、基質樣品添加/基質樣品添加重複樣品或基質樣品添加和重複樣品分析，實驗室品管樣品，以及將擬似標準品添加至每一樣品和品管樣品中。

十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室之精密度及準確度數據是依本檢測方法執行三種基質：砂質土、飛灰和高嶺土中的待測物而得。於砂質土、飛灰每一種基質的樣品中添加待測物的濃度為 50 ng/g，高嶺土的樣品中添加待測物的濃度為 125 ng/g。相關數據可參見「揮發性有機物之毛細管柱氣相層析儀/氣相層析質譜儀檢測方法」中之各數據結果表。
- (二) 針對有些方法中的待測物以甲醇為萃取溶劑，進行油狀液體樣品萃取，於單一實驗室所得分析數據精密度和準確度結果列於「揮發性有機物之毛細管柱氣相層析/質譜儀檢測法」的表中，其執行方式係依步驟七（四）節之基質樣品添加步驟，將標準品添加於三個重複油狀液體廢棄物樣品（採自廢棄物樣品現場）中。表中的數據係列出各種不同來源的油狀液體廢棄物樣品之回收率分析數據結果最差者。

十一、參考資料

U.S. EPA, Closed-System Purge-and-Trap and Extraction For Volatile Organics in Soil And Waste Samples, Method 5035A, 2002.

註 1：當使用它種同級的活性碳捕捉管（如 Vocarb 4000）時，需檢查溴化物的偵測訊號，因有可能需設定較高的脫附溫度（尤其是高於 240°C 至 250°C）致使化合物裂解。2-氯乙基乙烯醚（2-Chloroethyl vinyl ether）會在 Vocarb 4000 上裂解，但於 Vocarb 3000 上則適用。主要原則是必需使所有目標待測物能符合計畫目的所需的靈敏

度測定相關規範即可使用。

- 註 2：內部盛裝甲醇的樣品瓶，於使用當日必須再次稱重，若發現樣品瓶中的甲醇有漏失時（重量損失大於 0.01 g 時），則不能用來採集樣品。
- 註 3：內含碳酸礦物質之土壤樣品（自然界生成或製程產物），與酸性保存劑接觸時，於低濃度樣品瓶中會產生氣泡。若產生少量氣泡（數 mL），而樣品瓶係快速密封者，則揮發性有機物漏失極少，可予忽略；若產生大量氣泡，則不僅樣品中之待測物會大量損失，而且大量氣體所形成的壓力，會將密封的樣品瓶脹破。因此，若已知或猜想可能樣品含有大量碳酸鹽類時，需採集一個試驗樣品，置入樣品瓶中，檢查是否會產生氣泡，若產生快速或劇烈反應，則廢棄此樣品，另行將樣品採集於不含保存劑的低濃度樣品瓶中。
- 註 4：使用甲醇保存劑尚未經方法評估過，檢測人員應對二個潛在問題有所認知，第一個問題，使用甲醇作為保存劑和萃取溶劑，會導入極大的稀釋效應，導致方法偵測極限落在低濃度直接吹氣捕捉方法的有效濃度範圍（0.5 µg/kg 至 200 µg/kg）之外。萃取稀釋因子視溶劑和樣品質量而定，稀釋因子超過 1000 時，會對若干待測物是否符合法規管制標準的判定有困難。因目標待測物具揮發性，甲醇萃取液無法濃縮以克服稀釋的問題。若樣品中的成分未知，可能需要採集重複二個樣品，一個進行本密閉式檢測方法，而將另一個重複樣品保存於甲醇中，再使用其他方法進行檢測。第二個問題，樣品中加入甲醇，會使樣品具可燃性，使得未使用的樣品成為有害廢棄物。
- 註 5：自步驟七（三）1（1）節至步驟七（三）1（3）節需快速且不中斷的執行，以避免揮發性有機物的漏失，且需在不含有機溶劑蒸氣的實驗室內進行。
- 註 6：建議在已確定樣品不需用高濃度樣品檢測方法再分析後，才將置於 60 mL 之揮發性有機物樣品瓶中的樣品拿來作乾重測定，此係為減少樣品中揮發性有機物的漏失，並避免樣品被實驗室的环境污染。乾重測定樣品沒有樣品保存期限的限制，因此樣品一直維持密封並在適當保存狀態下，在樣品結果報告製作前任何時間完成乾重測定都可。
- 註 7：乾燥用之烘箱需放在抽風櫃中或抽氣設備中。
- 註 8：本檢測方法產生之廢溶劑，依一般含氯及不含氯廢溶劑處理原則處理。
- 註 9：本方法引用之公告方法內容以最新公告者為準。

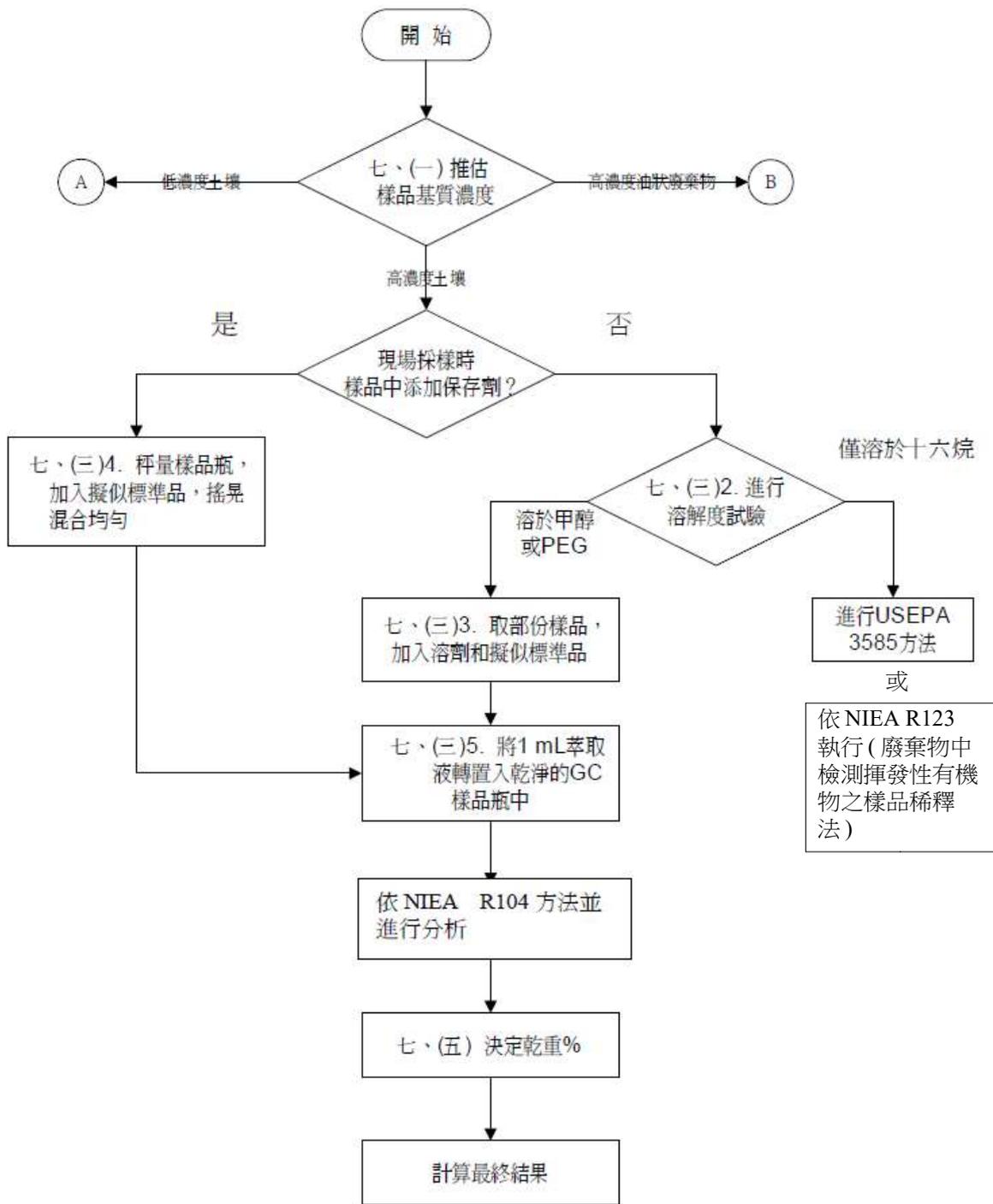
表一 高濃度土壤/底泥/沉積物樣品檢測時之甲醇萃取液需用體積

大約濃度範圍	甲醇萃取液體積 ^a
500 µg/kg 至 10,000 µg/kg	100 µL
1,000 µg/kg 至 20,000 µg/kg	50 µL
5,000 µg/kg 至 100,000 µg/kg	10 µL
25,000 µg/kg 至 500,000 µg/kg	100 µL 之 1/50 稀釋液 ^b

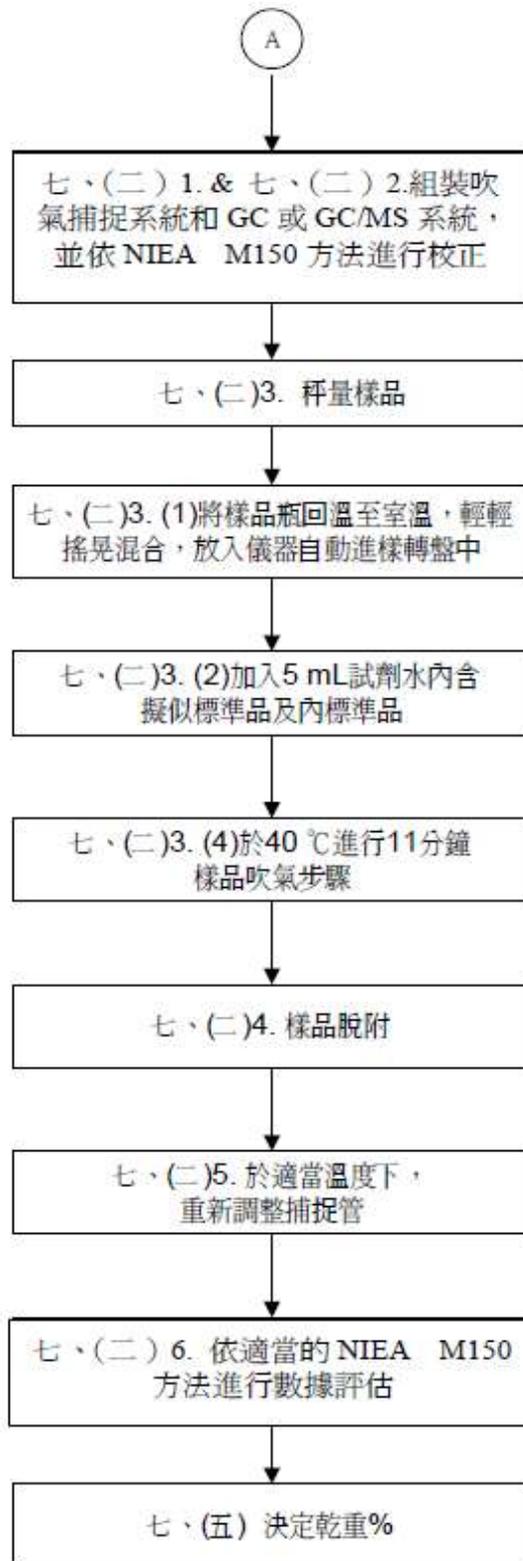
濃度超過本表所示範圍時，計算適當的稀釋倍數。

^a 為進行吹氣步驟而加入於 5 mL 水中之甲醇溶液體積必須保持固定，因此，不論需加入於 5 mL 注射針筒中的甲醇溶液體積為何，最後加入的溶液總體積必須一律為 100 µL。

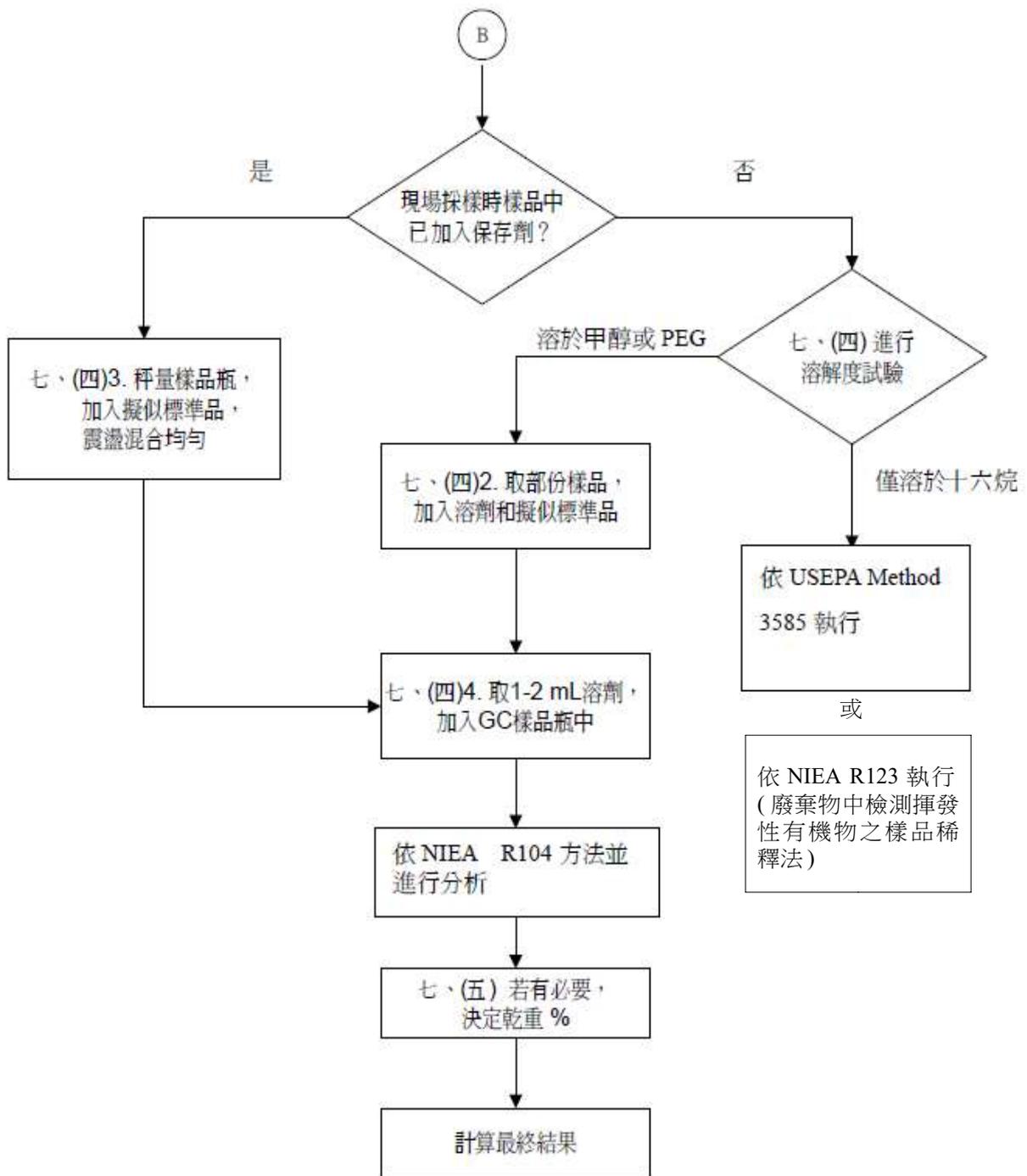
^b 取固定體積之甲醇溶液稀釋後，再取 100 µL 進行分析。



樣品製備與萃取方法-密閉式吹氣捕捉法



(續 1) 樣品製備與萃取方法-密閉式吹氣捕捉法



(續 2) 樣品製備與萃取方法-密閉式吹氣捕捉法