

公告修訂水中揮發性有機化合物檢測方法－吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法（NIEA W785.52B）並自公告日起一個月後施行

（原行政院環境保護署 89.03.22（89）環署檢字第 14989 號公告不予適用）

發文機關：行政院環境保護署

發文字號：行政院環境保護署 91.08.20. 環署檢字第0910057343號

發文日期：民國91年8月20日

主旨：公告修訂「水質類檢測方法」壹種（詳如公告事項），並自公告日起一個月後施行。

依據：「水污染防治法」第六十八條、「土壤及地下水污染整治法」第十條第四項、「飲用水水源水質標準」第八條、「飲用水水質標準」第七條。

公告事項：

一、水中揮發性有機化合物檢測方法－吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法（NIEA W785.52B）。

二、本署八十九年三月二十二日（89）環署檢字第 14989 號公告「水中揮發性有機化合物檢測方法－吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法（NIEA W785.51B）」，自本公告施行日停止適用。

附件：水中揮發性有機化合物檢測方法－吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法
NIEA.W785.52B

一、方法概要

含揮發性有機物之水樣以針筒或自動進樣設備注入吹氣捕捉裝置的吹氣管中，於室溫下通以惰性氣體，將其中揮發性有機物導入捕捉管收集。待捕捉完成後，以瞬間加熱脫附並使用氬氣逆向通過捕捉管之方式，將有機物質導入氣相層析儀中。利用氣相層析管柱分離各個成份後，再以質譜儀作為偵測器，進行水中揮發性有機物之檢測。

二、適用範圍

本分析方法適用於飲用水、地面水（含海水）、地下水及污水中可被吹出之有機化合物，本方法可檢測的化合物及單一實驗室所測得之方法偵測極限如表一。

三、干擾

- （一）吹氣氣體中之雜質、捕捉管中之有機物質及實驗室中之溶劑蒸氣都會造成干擾。應避免使用非鐵氟龍材質之管路，或含橡膠之流速控制器，同時應以不含有機物之試劑水進行空白分析，證明分析系統中不含干擾物質。
- （二）樣品儲存及運送過程中，可能會因有機揮發物之擴散而造成污染，因此攜帶一不含有機物之試劑水，伴隨運送或儲存，用以檢測污染干擾之程度，每一批水樣中，都應做一空白分析。
- （三）當分析高濃度樣品後接著分析低濃度樣品時，會產生交互污染的現象。預防措施是在分析樣品後，以兩份試劑水清洗吹氣裝置及樣品注射針。當含高濃度揮發性有機化合物的樣品被分析完成後，須分析一個或多個實驗室試劑空白以檢查是否有交互污染。

四、設備及材料

- （一）微量注射器：2 μ L、5 μ L、10 μ L 及 25 μ L 以上之注射針；而 2 μ L 及 5 μ L 之注射針內，附 0.5mm 內徑之不鏽鋼實心推針。
- （二）注射器閥：雙通式，含 Luer end。
- （三）注射器或自動進樣設備：注射器須為 5 mL 或 25 mL 附氣閉式開關；自動進樣設

備可引進 5mL 或 25 mL 的樣品至吹氣捕捉設備

(四) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 者。

(五) 定量瓶。

(六) 小樣品瓶：2 mL，供配製標準品盛裝用。

(七) 樣品瓶：40 mL，棕色玻璃瓶附螺旋蓋及鐵氟龍墊片。

(八) 吹氣捕捉系統：此系統包括 3 個獨立的設備 - 吹氣裝置、捕捉管及脫附裝置，有數種市售且符合下列規格的系統可供使用；亦可使用績效相當之吹氣捕捉及脫附系統。

1. 全玻璃製的吹氣裝置 (圖一) 必須能盛裝 5 mL 的樣品體積 (若因受限於方法偵測極限，無法達到需求時，則以 25 mL 之水樣取代 5 mL 水樣體積) 且至少具 5 cm 高的盛水管柱。在樣品上面的氣體空間要保持最小 (小於 15 mL)，以減少滯留體積效應。在樣品槽的底部要裝置多孔式玻璃濾片，如此吹氣氣體會被分裂成直徑小於 3 mm 的細微氣泡型式通過盛水管柱，也可使用針管式噴氣器。吹氣氣體導入口與盛水管柱底部距離須等於或小於 5 mm。

2. 捕捉管長度至少 25 公分且內徑至少 0.105 英吋 (參見圖二)。自入口處起，捕捉管必須填充的吸附劑依序為：全管的三分之一為 2,6-聯伸苯氧化物之聚合物 (2,6-Diphenylene oxide polymer)，三分之一為矽膠，以及另三分之一為椰子活性碳。建議在捕捉管的入口處填充 1 公分甲基矽烷 (Methyl silicone) 塗敷的填充物以防止氣膠懸浮物被吸附劑吸附及確保吸附劑是完全被包圍在捕捉管的加熱區域，排除可能之過冷部分，並可延長捕捉管的使用期限；另一個取代方式是在捕捉管入口處以矽化玻璃棉作為間隔的裝置。若不須分析二氟二氯甲烷，在捕捉管內不必填充活性碳，聚合物層可增加至全部的三分之二。若僅分析沸點高於 35 °C 的化合物，在捕捉管內可不必填充矽膠及活性碳，而將全管填充聚合物即可。捕捉管在最初使用前，必須以 180 °C 隔夜加熱調整狀態，並通入流速至少為 20 mL/min 的惰性氣體逆吹洗。從捕捉管排出之氣體應排至室內中，不可導入分析管柱中。於每天使用前，捕捉管須在 180 °C 下逆吹洗 10 分鐘，所排出之氣體可能導入分析管柱中，此分析管柱於分析樣品前須先經過升溫設定步驟空跑一次。

3. 脫附裝置 (圖二) 須能將捕捉管快速加熱至 180 °C，避免加熱至 200 °C。捕捉管中填充的聚合物部分溫度不應過高，否則捕捉管的使用期限將減短。捕捉管失效的兩個特徵為：在吹氣過程中，捕捉管兩端的壓力差大於每平方英尺 3 磅，或是在分析溴仿時得到很差的靈敏度。

(九) 氣相層析管柱

1. 管柱 1：60 m x 0.25 mm 內徑，VOCOL Fused silicacapillarycolumn，膜厚 1.5 μ m。

2. 管柱 2：60 m x 0.25 mm 內徑，DB-624 Narrow-borecapillarycolumn，膜厚 1.5 μ m。

3. 亦可使用績效相當之毛細管柱。

(一〇) 質譜儀：每 0.7 秒內可由 45 amu 掃描至 265 amu，使用 EI 方式離子化，標準電子能量為 70 eV。

(一一) 毛細界面管柱：

1. 連接脫附裝置與氣相層析儀分離管柱間之界面管柱，此界面管柱具有將吹氣

捕捉裝置中高溫脫附後之各成份，以液氮低溫（ -150°C ）收集於一未塗佈固定相之空的毛細界面管柱前端，再將此毛細界面管柱以 15 秒或更短時間內加熱到 250°C 之方式，瞬間將各成份傳輸到氣相層析儀之分離管柱中。此毛細界面管柱前端與後端所連接之吸附管及分離管柱內徑不同，必須利用不鏽鋼螺旋帽轉接，以不漏氣為連接原則。

2. 在可達到本方法之績效下，亦可不使用毛細界面管柱。

五、試劑

(一) 試劑水：本方法需使用不含有機物之試劑水，即試劑水中干擾物之濃度需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。針對揮發性有機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 ，通入惰性氣體 1 小時。

(二) 甲醇：殘量級（或同等級）。

(三) 儲備標準溶液：儲備溶液可採購經確認或由純標準品自行配製之標準品。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。

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，精確稱量至 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 μL 的注射針，立即加入兩滴或兩滴以上已預先分析過的標準參考品於量瓶中，再稱重。加入的標準品液體必須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（如溴甲烷、氯乙烷、氯甲烷、二氯二氟甲烷、三氯一氟甲烷、氯乙烯等），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上 5 mm 處，在液面上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。

3. 再稱重，稀釋至刻度，蓋上瓶蓋，倒置量瓶數次，使充分混合。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，則所稱之重量，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，須每週重新配製。其它的儲備溶液須每月重新配製或與查核標準品比對發現有問題時須重新配製。

(四) 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。將中間標準溶液，再分別稀釋配製成五、(五)

中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，瓶端空間須儘量少，以避免揮發性有機物的逸失。

(五) 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儀的偵測線性範圍內之濃度。

- (六) 內標準品及擬似標準品添加溶液：依五、(三) 及五、(四) 所敘述，製備氟苯、1,2-二氯苯-d4 及 4- 溴氟苯標準品添加至甲醇中之標準溶液。若以注射器進樣時，配製各標準品之中間標準溶液的建議濃度值為 $5\mu\text{g}/\text{mL}$ ，取此中間標準溶液 $5\mu\text{L}$ 加入於 5mL (或 25mL) 樣品或檢量線標準品中，其相當濃度為 $5\mu\text{g}/\text{L}$ (或 $1\mu\text{g}/\text{L}$)；若以自動進樣設備進樣時，建議配製濃度值為 $12.5\mu\text{g}/\text{mL}$ ，取此中間標準溶液 $2\mu\text{L}$ 加入於 5mL (或 25mL) 樣品或檢量線標準品中，其相當濃度為 $5\mu\text{g}/\text{L}$ (或 $1\mu\text{g}/\text{L}$)。
- (七) BFB (4-Bromofluorobenzene) 校正標準溶液：建議配製成 $5\mu\text{g}/\text{mL}$ 或 $12.5\mu\text{g}/\text{mL}$ 之 BFB 甲醇溶液。
- (八) 品管查核標準品：可購置經確認之標準溶液，若無法購得則可自行配製。
- (九) 抗壞血酸 (Ascorbic acid)：顆粒狀，試藥級。
- (一〇) 鹽酸 (1+1)：小心將等體積的濃鹽酸加入試劑水中。
- (一一) 硫酸水溶液，3 M：緩緩加 17mL 濃硫酸於攪拌之試劑水中，並稀釋至 100mL (注意：配製過程中會產生大量熱)。

六、採樣及保存

- (一) 所有樣品皆需作重覆採樣。若樣品中含有餘氯，在採樣前須於 40mL 棕色附鐵氟龍墊片之樣品瓶內添加約 25mg 抗壞血酸；若餘氯濃度大於 $5\text{mg}/\text{L}$ 時，於每 $5\text{mg}/\text{L}$ 餘氯之樣品瓶內添加約 25mg 抗壞血酸。採樣時須將採樣瓶內水樣略溢流 (overflow)，但要避免將溶解的抗壞血酸沖出。避免於裝填水時有氣泡通過樣品或封瓶時有氣泡滯留。採樣至一半時，每 40mL 水樣加入兩滴 1:1 鹽酸或 3 M 硫酸水溶液，使水樣的 pH 值小於 2，以鐵氟龍內襯朝下之瓶蓋密封樣品瓶後，劇烈搖動 1 分鐘，倒轉樣品瓶，輕敲瓶壁，檢查是否有氣泡。
- (二) 採樣後之樣品須於 4°C 冷藏，在包裝運送過程中必須使用足夠的冰塊，以確保樣品到達實驗室時，仍保持在 4°C 。
- (三) 樣品在分析前，必須置於 4°C 下貯藏，樣品貯藏區域不可存在有機溶劑蒸氣。
- (四) 採樣後 14 日內要完成樣品分析。

七、步驟

- (一) 吹氣捕捉裝置條件 (供參考用，可視實際需要適當調整之)：
- 吹氣溫度：室溫
 - 吹氣時間： 11min
 - 去水裝置脫附溫度： 5°C
 - 毛細管界面冷卻溫度： -150°C
 - 脫附溫度： 230°C
 - 脫附時間： 4min
 - 注射溫度： 200°C
 - 注射時間： 1min
 - 回洗溫度： 230°C
 - 回洗時間： 8min
 - 氣體流速：高純度氮氣或氬氣 (99.95 % 以上)，流速為 $40 \pm 3\text{mL}/\text{min}$ 。
- (二) 氣相層析儀條件 (供參考用，可視實際需要適當調整之)：
- 分離管柱：管柱 1。
 - 管柱升溫條件：最初溫度設定在 35°C ，保持 5min ，再以每分鐘 3°C 升溫至

200℃，保持 10 分鐘。

載流氣體：氦氣，流速 0.8 mL /min，純度 99.99%以上。

(三) 質譜儀操作條件 (僅供參考用，可視實際需要適當調整之) :

離子化方式：EI, 70 eV

質譜掃描範圍：45 至 265 amu (避免圖譜出現二氧化碳波峰之干擾)

界面傳輸溫度：280 °C

離子源溫度：280 °C

其標準圖譜如圖三所示

掃描時間：每一尖峰至少須有 5 次掃描，且每一掃描不得超過 0.7 秒。

(四) 績效測試及建立檢量線

1. BFB 績效測試：以氣相層析質譜儀從事分析前，應先分析 25 ng或更小量之 BFB，確定其質譜能符合表二之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。此一分析應每 12 小時執行乙次。

2. 檢量線製作

(1) 分取至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液裝入注射器或自動進樣設備，其中一種濃度須接近但稍高於方法偵測極限。調整體積至 5 mL (或 25mL) 後，加入適量 (使用注射器時，建議添加 5 μL；若是使用自動進樣設備，建議添加 2 μL) 之內標準品及擬似標準品添加溶液並充分混合，注入吹氣捕捉裝置，進行吹氣、捕捉、脫附、自動導入氣相層析質譜儀中，將尖峰面積或高度對化合物濃度及內標準品濃度做成表格，依下式計算感應因子 (Response factor RF) :

$$\text{感應因子} = \frac{(A_s) (C_{is})}{(A_{is}) (C_s)}$$

其中 A_s : 待測物之感應訊號

A_{is} : 內標準品之感應訊號

C_s : 待測物之濃度, $\mu\text{g} / \text{L}$

C_{is} : 內標準品之濃度, $\mu\text{g} / \text{L}$

(2) 在工作之濃度範圍內，若感應因子之相對標準偏差小於 20 %，則可以平均感應因子作定量分析，否則須檢查儀器狀況，重新製作檢量線。

(3) 檢量線或感應因子，於每 12 小時均需檢核之。如注入標準溶液所得之感應因子與檢量線平均感應因子相對偏差超過±25%，則需重新製作檢量線。

3. 內標準品查核：在作檢量線查核時，必須同時評估內標準品之感應面積，其感應面積與檢量線標準溶液之感應面積比較，應在 50%~150 %範圍之間，或其感應面積與最近的檢量線查核溶液之感應面積比較，應在 70 %~130 %範圍之間，若超過上述範圍時，亦須立即尋找原因並加以修正。

4. 擬似標準品查核：在作檢量線查核時，必須同時評估擬似標準品之感應面積，其感應面積與檢量線標準溶液之感應面積比較，應在 50 %~150 %範圍之間，或其感應面積與最近的檢量線查核溶液之感應面積比較，應在 70 %~130 %範圍之間，若超過上述範圍時，亦須立即尋找原因並加以修正。

(五) 樣品分析

1. 樣品或標準品分析前均須回溫。

2. 依九、品質管制 (二) 說明之方式，校正氣相層析質譜儀之條件使合於分

析條件。

3. 將樣品裝入注射器或自動進樣設備，並調整體積至 5mL（或 25. mL）後，添加適量（使用注射器時，建議添加 5 μ L；若是使用自動進樣設備，建議添加 2 μ L）內標準品及擬似標準品添加溶液於 5 mL（或 25 mL）注射器中，充分混合後，注入吹氣捕捉裝置，進行吹氣、捕捉、脫附、自動導入氣相層析質譜儀中，進行定性及定量之分析。

（六）吹氣捕捉／氣相層析質譜儀法流程如圖四所示。

八、結果處理

（一）定性分析

1. 定性分析之原則是樣品與標準品之特性離子圖譜比較，且須符合下列條件。
 - （1）若氣相層析質譜儀之 BFB 校正符合每日校正要求，則可進行樣品與標準品之特性離子做比較。
 - （2）樣品與標準品比較其相對滯留時間差最多不得超過其滯留時窗的 3 倍相對偏差範圍。
 - （3）比較特性離子時應符合下列要求：
 1. 標準質譜中相對強度大於 10 % 之特性離子均應出現在樣品中。
 2. 樣品中符合上項要求特性離子之大小應在標準品相對離子強度的 $\pm 20\%$ 之間。
 3. 對於有些重要的離子（如分子離子），雖然其相對強度小於 10%，亦應列入評估中。

（二）定量分析

本方法之定量分析是採取內標準法，待測物濃度計算方式如下：

$$\text{濃度 } (\mu\text{g/L}) = \left[\frac{(Ax) (Cis) (D)}{(Ais) (RF) (Vs)} \right]$$

其中

Ax：樣品溶液中待測物之尖峰面積（或高度）。

Cis.：內標準品添加於樣品溶液之量（ng）。

D.：樣品溶液之稀釋倍數。

Ais.：內標準品之尖峰面積（或高度）。

RF：待測物之平均感應因子。

Vs：水樣體積（mL）。

九、品質管制

（一）各實驗室使用此方法時應擬定一低濃度範圍（ $\mu\text{g/L}$ ）之品質管制計畫，此計畫至少要包含該實驗室能力及分析添加標準品之數據品質。

1. 分析樣品前，應做空白分析以查核是否受到污染。於高濃度樣品分析或更換溶劑後亦須進行空白分析。空白分析值應低於兩倍方法偵測極限。
2. 每一工作天分析樣品前，應執行檢量線查核，以確認檢量線之適用性。
3. 每批次或 10 個樣品至少執行一次添加分析，以監測及評估分析數據。
4. 每 10 個或每批次樣品至少執行一次品管查核樣品分析。
5. 內標準品監測：進行樣品分析時，必須同時評估內標準品之感應面積，其感應面積與檢量線標準溶液之感應面積比較，應在 50%~150 % 範圍之間，或其感應面積與最近的檢量線查核溶液之感應面積比較，應在 70 %~130 % 範圍之間，對於超過上述範圍之樣品，須於檢測報告中備註。
6. 擬似標準品回收率：進行樣品分析時，必須同時評估擬似標準品之回收率，應

在 70 %至 130%範圍之間。若超過上述範圍時，應重覆分析樣品，確認擬似標準品的精密度在 0 至 20 %之間。

(二) 質譜儀調整

1. 每次分析前，應先以不含有機物試劑水查核儀器系統是否受污染，在確定無污染後才可進行檢測工作。
2. 以質譜儀所附之校正標準品 PFTBA 校準儀器至符合儀器所定之規範。
3. 經由吹氣裝置，注入 25ng 或更低量 BFB 校正標準溶液，其特性離子比例須符合如表二所示，若無法符合，則須調整儀器至符合為止。在分析樣品過程中，此一查核步驟，至少需每隔 12 小時重新測試一次。

(三) 建立能力可接受之準確性，分析人員可依下列方式進行：

1. 購買或自行配製待測化合物之品管查核標準品，其建議濃度為500 倍的最大污染量 (Maximum contaminant level, MCL) 或 $5\mu\text{g/mL}$ 於甲醇溶液中，此溶液與校正標準品分別準備。
2. 利用微量針筒取品管查核標準品 (建議濃度為： $5\mu\text{g/mL}$) 適量體積 (建議值為： $10\mu\text{L}$) 到 5mL (或 25 mL) 不含有機物試劑水中，即成為品管查核標準品，濃度為 $10\mu\text{g/L}$ (或 $2\mu\text{g/L}$)；或配製濃度為 $10\mu\text{g/L}$ (或 $2\mu\text{g/L}$) 之品管查核標準品，由自動進樣設備引進 5 mL 或 25 mL 的樣品至吹氣捕捉設備中。
3. 依步驟分析此品管查核標準品。
4. 由分析值計算每個待測化合物之回收率是否在 70 %至 130%之間。若回收率值落在範圍外，則須再分析。
5. 當其中有某些化合物回收率一直不合時，應先檢討原因，找出問題所在，進行必要之修正措施，然後再重新分析。

(四) 每批次或每 10 個樣品執行一次基質添加分析。

1. 若分析數據用來判定是否符合標準，則添加量應為管制值或背景值之 1 至 5 倍。
2. 分別分析樣品及添加標準品樣品，並計算其回收率 (R)。計算方式如下：
$$R.\% = \frac{(A - B)}{T} \times 100\%$$
其中 A：為樣品添加分析值
B：為樣品分析值
T：為添加濃度
3. 若有任何化合物之回收率超出範圍，則須對此化合物進行檢討，找出問題所在，完成修正措施再重新分析。

一○ 精密度及準確度

表三為單一實驗室檢測之精密度與準確度。

一一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Environmental Monitoring System Laboratory, Cincinnati, Revision 4.1, Method 524.2, 1995.
- (二) 行政院環境保護署，修訂已公告有機類水質檢測方法，EPA-87-1302-03-02, 1998。
- (三) US EPA, SW-846, Chapter 4 "Organic Analytes", 1998.

註：本檢驗相關樣品廢液，依有機鹵素類溶劑（含氯有機溶劑）廢液處理。