

土壤及事業廢棄物中有機氯農藥檢測方法—氣相層析儀／電子捕捉偵測器／電解導電感應偵測器法

NIEA M618.03C

一、方法概要

本方法適用於特定基質 (Matrix-specific) 的樣品，以下述適當之萃取技術，萃取已知體積或重量的樣品 (大約1 L液體或2至30 g的固體)。

液態樣品之萃取係使用「分液漏斗液相—液相萃取法 (NIEA R106)」、「固相萃取法 (NIEA M188)」或其他適當的技術，在pH值中性下，以二氯甲烷萃取之。

固態樣品之萃取係使用「索氏萃取法 (NIEA M165)」、「超音波萃取法 (NIEA M167)」、「加壓流體萃取法 (NIEA M189)」、「微波萃取法」、「超臨界流體萃取法 (NIEA M192)」或其他適當技術，以正己烷—丙酮 (1:1) 或二氯甲烷—丙酮 (1:1) 等溶劑萃取之。

可依據樣品基質干擾及目標待測物的性質，選擇各種不同的步驟淨化萃液。建議的淨化方法包括：「礬土管柱淨化法 (NIEA M181)」、「矽酸鎂淨化法 (NIEA M182)」、「矽膠淨化法 (NIEA M183)」、「膠滲透淨化法 (NIEA M184)」以及「去硫淨化法 (NIEA M186)」。

淨化之後，將已知量樣品注射至配備有窄口或寬口熔矽毛細管柱和電子捕捉偵測器 (ECD) 或電解導電感應偵測器 (ELCD) 之氣相層析儀 (GC) 中測定之。

二、適用範圍

(一) 本方法適用於土壤、事業廢棄物或其他基質樣品萃液中各種有機氯農藥之檢測，使用開口式熔矽毛細管柱以及電子捕捉偵測器或電解導電感應偵測器。下列化合物可利用單管柱或雙管柱分析系統測定。

化合物	CAS No. ^a
阿特靈 (Aldrin)	309-00-2
α -蟲必死 (α -BHC)	319-84-6
β -蟲必死 (β -BHC)	319-85-7
靈丹 (Lindane, γ -BHC)	58-89-9
δ -蟲必死 (δ -BHC)	319-86-8
克氯苯 (Chlorobenzilate)	510-15-6
α -可氯丹 (α -Chlordane)	5103-71-9
γ -可氯丹 (γ -Chlordane)	5103-74-2
二溴氯丙烷 (1,2-Dibromo-3-chloropropane, DBCP)	96-12-8
4,4'-滴滴滴 (4,4'-DDD)	72-54-8
4,4'-滴滴依 (4,4'-DDE)	72-55-9
4,4'-滴滴涕 (4,4'-DDT)	50-29-3
二醛酯 (Diallate)	2303-16-4
地特靈 (Dieldrin)	60-57-1
α -安殺番 (α -Endosulfan)	959-98-8
β -安殺番 (β -Endosulfan)	33213-65-9
安殺番硫酸鹽 (Endosulfan sulfate)	1031-07-8
安特靈 (Endrin)	72-20-8
安特靈醛 (Endrin aldehyde)	7421-93-4
安特靈酮 (Endrin ketone)	53494-70-5
飛佈達 (Heptachlor)	76-44-8
環氧飛佈達 (Heptachlor epoxide)	1024-57-3
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	118-74-1

六氯環戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	77-47-4
異氯甲橋 (Isodrin)	465-73-6
甲氧DDT (Methoxychlor)	72-43-5
毒殺芬 (Toxaphene)	8001-35-2

a 化學摘要註冊號碼 (Chemical Abstract Services Registry Number)

- (二) 本方法不包含多氯聯苯的分析，「土壤及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法—氣相層析儀／電子捕捉偵測器／電解導電感應偵測器法 (NIEA M619)」有為多氯聯苯分析所特別設計的淨化與定量步驟，可以獲得品質較佳的數據。因此，若預期有多氯聯苯存在，應以「土壤及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法—氣相層析儀／電子捕捉偵測器／電解導電感應偵測器法」分析，而以本方法做有機氯農藥的分析。如果沒有資訊顯示多氯聯苯是否存在，可使用免疫酵素分析 (Immunoassay) 篩選多氯聯苯，或是將樣品萃液，在進行淨化步驟前，先行均分，將有機氯農藥及多氯聯苯分開淨化分析。
- (三) 分析員必須針對擬測定的特定待測物，選擇最適合的管柱、偵測器及校正步驟。對於每一種分析基質 (例如，經由樣品萃取所得的正己烷溶液、稀釋的油樣.....等) 需建立基質績效數據、分析系統和儀器校正情形均需具有穩定性。
- (四) 雖然本方法中，列出許多目標待測物的績效數據，但不可能在一次分析中，測定所有的待測物。因許多物質的化學性質及層析行為，會導致共同流出 (Co-elution) 之現象。在本方法及有機物淨化法中，提供了一些淨化及分離流程。
- (五) 數種多組成混合物 (Multi-component mixture) (例如，可氯丹及毒殺芬) 於本方法中列為目標待測物。當樣品含有一種以上多組成待測物時，需要較有經驗的分析員，才能得到可接受的定性及定量分析結果。對於會在環境中分解或因處理技術而分解之多組成待測物而言，同樣也需要較有經驗的分析員，來進行分析。這些多組成混合物變質後，其尖峰形態 (Peak patterns) 會和標準品有明顯差異。
- (六) 以單一管柱分析所得的化合物，應以第二種管柱做確認，或至少以一種其他定性分析技術，作為支持證據。本方法將說明以第二種氣相層析管柱做確認的分析條件。如果靈敏度合適，GC/MS、GC/AED也可作為確認技術。
- (七) 本方法中，可選擇使用雙管柱 (Dual-column)。此雙管柱系統的硬體結構，可將二種分析管柱連接至單一注入口及二個偵測器，使單一注射，即可做雙管柱分析。
- (八) 本方法限於對氣相層析法經驗豐富及熟悉氣相層析圖譜解析的分析員使用，或在其監督下使用。每位分析員，必須證明其具有產生可接受的分析結果之能力。
- (九) 適合以本方法分析的萃液，也可用於有機磷農藥的分析。若沒有低回收率的問題，則某些萃液也可用於分析三氮雜苯 (Triazine) 除草劑。
- (十) 本適用範圍(一)所列以外之部分化合物 (如下表)，也可以用本方法測定，但是需要經過方法測試驗證。

化合物	CAS No. ^a
拉草 (Alachlor)	15972-60-8
四氯丹 (Captafol)	2425-03-1
加芬松 (Carbophenothion)	786-19-6
地茂散 (Chloroneb)	2675-77-6
克氯蟎 (Chloropropylate)	5836-10-2
四氯異苯腈 (Chlorothalonil)	1897-45-6
大克草 (Dacthal, DCPA)	1861-32-1

大克隆 (Dichlone)	117-80-6
氯硝胺 (Dichloran)	99-30-9
大克蟎 (Dicofol)	115-32-2
氯唑靈 (Etridiazole)	2593-15-9
鹵蠟-1000 (Halowax-1000)	58718-66-4
鹵蠟-1001 (Halowax-1001)	58718-67-5
鹵蠟-1013 (Halowax-1013)	12616-35-2
鹵蠟-1014 (Halowax-1014)	12616-36-3
鹵蠟-1051 (Halowax-1051)	2234-13-1
鹵蠟-1099 (Halowax-1099)	39450-05-0
滅蟻樂 (Mirex)	2385-85-5
護谷 (Nitrofen)	1836-75-5
克氯丹 (trans-Nonachlor)	39765-80-5
五氯硝苯 (Pentachloronitrobenzene, PCNB)	82-68-8
百滅寧 (Permethrin, cis + trans)	52645-53-1
潘生 (Perthane)	72-56-0
毒草胺 (Propachlor)	19181-16-7
蝨除滅 (Strobane)	8001-50-1
氟樂靈 (Trifluralin)	1582-09-8

三、干擾

(一) 參考「土壤及事業廢棄物中半揮發性／非揮發性有機物檢測樣品製備方法總則 (NIEA M151)」及「層析檢測方法總則 (NIEA M150)」中對於干擾之討論，應執行方法空白樣品分析，以確認系統未遭受任何污染。

(二) 本方法中干擾源可歸為三大類：

- 1、溶劑、試劑或樣品處理所用器材的污染。
- 2、GC載流氣體、組件、管柱表面或偵測器表面受到污染。
- 3、由樣品基質中萃取出來的化合物，使偵測器產生感應，樣品中共同萃取出來之干擾物，隨樣品不同，而有相當大的差異。本方法中，所提出之淨化技術，為一般所用者，特別的樣品，可能需用其他淨化法，才足以辨識及定量。

(三) 樣品製備過程中污染的鄰苯二甲酸酯 (Phthalate ester) 所造成的干擾，會成為測定時的主要問題。

- 1、分析前可以利用「膠滲透淨化法」或是「矽膠淨化法」去除這些干擾物質。
- 2、一般軟質塑膠均含有鄰苯二甲酸酯，在實驗室的操作過程中，很容易自塑膠中萃取或洗出。
- 3、當萃取步驟中使用塑膠品，特別是當須將器皿表面以溶劑潤濕時，常使乾淨的玻璃器皿受到交互污染 (Cross-contamination)。
- 4、避免接觸塑膠材質，並且檢查所有溶劑和試劑，是否有鄰苯二甲酸酯的污染，可使其干擾減至最低。為了消除鄰苯二甲酸酯造成的背景污染，有時須將各種溶劑、試劑及玻璃器皿徹底淨化。

(四) 玻璃器皿必須清洗乾淨。建議清洗方式：玻璃器皿使用後，儘快以最後使用之溶劑沖洗，再以清潔劑浸泡後，用自來水及不含有機物之試劑水清洗，流乾玻璃器皿中的水後，置

(Methoxychlor) / 大克蟎 (Dicofol)

DB-1701 β -蟲必死 (β -BHC) / 四氯異苯腈

(Chlorothalonil) / δ -蟲必死 (δ -BHC) /

大克草 (DCPA) / 百滅寧 (Permethrin) /

α -可氯丹 (α -Chlordane) / 克氯丹

(trans-Nonachlor) -

護谷 (Nitrofen)、大克隆 (Dichlone)、加芬松 (Carbophenothion) 及 Dichloran 在此二管柱所得尖峰均有相當長的拖尾現象。草滅淨 (Simazine) 及草脫淨 (Atrazine) 在電子捕捉偵測器的感應很差。三氮雜苯 (Triazine) 化合物應使用「有機磷農藥檢測方法—毛細管柱氣相層析法 (NIEA R610)」分析。

四、設備及材料

(一) 氣相層析儀：一套配備完整的GC分析系統，適用於直接管端 (On-column) 注射和分流—非分流式注射，且配備所有必須的附件，包括注射針、分析管柱、氣體、電子捕捉偵測器以及記錄器/積分儀或數據處理系統。若符合計畫所需，也可使用電解導電感應偵測器。使用雙管柱分析時，氣相層析儀需配備二個偵測器。

(二) GC管柱

本節說明使用單管柱及雙管柱分析的步驟。單管柱法中包括以一次分析決定化合物的存在，接著以第二次分析，確認該化合物。單管柱法可使用窄口管柱 (≤ 0.32 mm內徑) 或寬口管柱 (0.53 mm內徑)。雙管柱法是將二支管柱，安裝於同一部氣相層析儀內，單一次注射即可分流至此二支管柱。雙管柱法僅能使用寬口管柱 (0.53 mm內徑)。另一替代方式為安裝於同一部氣相層析內之雙管柱，分別接上不同的注射口及偵測器。

下列管柱是用於本方法績效數據測試的管柱。本方法中雖列示這些管柱，但並不排除使用其他管柱的可能性。實驗室如能得到其他毛細管柱的方法績效數據 (如：層析解析度、待測物是否分解和方法偵測極限)，而且得到等於或超過本方法所描述的績效，或是這些數據足敷其狀況之應用，並製作成書面文件，則亦可使用這些管柱。

1、以窄口管柱做單管柱分析

應使用二種管柱來確認化合物的成份，除非採用另一種確認技術 (如GC/MS)。

- (1) 30 m \times 0.25或0.32 mm ID，塗覆95% 二甲基-5% 二苯基聚矽氧烷之SE-54 (DB-5或同級品)，膜厚1 μ m。
- (2) 30 m \times 0.25 mm ID，塗覆之35% 苯基—甲基聚矽氧烷 (DB-608、SPB-608或同級品)，膜厚0.5或0.83 μ m。
- (3) 窄口管柱須裝設於分流/非分流式 (Grob-type) 注射器。

2、以寬口管柱做單管柱分析

使用下列三種管柱中的二種來確認化合物的成份，除非採用另一種確認技術（如 GC/MS）。

- (1) 30 m × 0.53 mm ID，塗覆之35%苯基－甲基聚矽氧烷（DB-608、SPB-608、RTx-35或同級品），膜厚0.5 μm或0.83 μm。
- (2) 30 m × 0.53 mm ID，塗覆之14%氰丙基－甲基聚矽氧烷（DB-1701或同級品），膜厚1.0 μm。
- (3) 30 m × 0.53 mm ID，塗覆之95%二甲基- 5%二苯基聚矽氧烷（DB-5、SPB-5、RTx-5或同級品），膜厚1.5 μm。
- (4) 寬口管柱應安裝於1/4英吋注射器，此注射器應具有專為使用這些管柱所設計的去活化內襯。

3、以寬口管柱做雙管柱分析，自下列兩對管柱中選擇一對。

(1) 管柱對1

- a、30 m × 0.53 mm ID，塗覆之95%二甲基- 5%二苯基聚矽氧烷SE-54（DB-5，SPB-5，RTx-5或同級品），膜厚1.5 μm。
- b、30 m × 0.53 mm ID，塗覆之14%氰丙基－甲基聚矽氧烷（DB-1701或同級品），膜厚1.0 μm。

管柱對1裝置於壓合（Press-fit）的Y型玻璃三通分流管（3-way union splitter）（J&W Scientific）或Y型熔矽接頭（Restek）或同級品。（註1）

(2) 管柱對2

- a、30 m × 0.53 mm ID，塗覆之95%二甲基- 5%二苯基聚矽氧烷SE-54（DB-5，SPB-5，RTx-5或同級品），膜厚0.83 μm。
- b、30 m × 0.53 mm ID，塗覆之14%氰丙基－甲基聚矽氧烷（DB-1701或同級品），膜厚1.0 μm。

管柱對2裝置於一個8吋去活化玻璃製注射Y型管（Deactivated glass injection tee）（Supelco.）或同級品。

(三) 管柱清洗裝備：鍵結相（Bonded-phase）管柱清洗裝備（J&W Scientific）或同級裝備。

(四) 量瓶：用於標準溶液之製備。

五、試劑

所有檢測使用的試劑，必須是試藥級或殘量級。若須使用其他等級試藥，則在使用前，必須確認該試藥的純度足夠高，使檢測結果的準確度，不致降低。試劑必須存放在玻璃容器內，以避免塑膠容器之污染物溶入其中。

(一) 試劑水：本方法中所用的試劑水，為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。其製備方式請參照本署公告之「事業廢棄物檢測方法總則（NIEA R101）」相關規定。

(二) 溶劑：所有溶劑應為殘量級或同級品。

- 1、樣品萃取及淨化過程：使用包括正己烷、二乙醚、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯及異辛烷（2,2,4-三甲基戊烷），上機分析前，須將溶劑置換成正己烷或異辛烷。
 - 2、標準溶液配製：一般使用正己烷或異辛烷，某些標準溶液，可能須以丙酮或甲苯製備。
- (三) 空白樣品：原則上儘可能以相似基質之空白土壤或廢棄物作為空白樣品，須確認不含待測物質及干擾成分。
- (四) 儲備標準溶液（1,000 mg/L）可由純的標準品製備，或購買經確認的標準溶液。

精確稱取約0.0100 g純的化合物，以製備儲備標準溶液。將這些化合物，溶於異辛烷或正己烷中，並於10 mL量瓶內，稀釋至標線。若化合物的保證純度為96%或更高時，則於計算儲備標準溶液濃度時，其所稱取之重量，可不經校正直接使用。市售製備好的儲備標準溶液其濃度若經製造商或另一獨立機構予以確認，則亦可使用。 β -蟲必死、地特靈及某些其他標準品，在異辛烷中的溶解度可能不夠，可於製備儲備標準溶液時，加入少量丙酮或甲苯使其溶解。

- (五) 混合儲備標準溶液：可由各個儲備標準溶液配製。

製備含25種成分以下的混合儲備標準溶液時，精確量取各個1,000 mg/L儲備標準溶液1 mL置於25 mL量瓶中，加入溶劑至標線，混合均勻。例如，以上述方法，製備含有20種標準品的混合標準液，在體積調整至25 mL後，其中每一成分的濃度為0.04 mg/mL。此混合標準液，可進一步稀釋至所需的濃度。製備含有25種以上成分的混合標準液時，應使用適當體積的量瓶（例如50 mL、100 mL），並依上述步驟完成。

- (六) 檢量線標準溶液由混合儲備標準液，以異辛烷或正己烷稀釋而成，至少5種濃度。最低一點濃度應宜與方法定量極限之濃度相當，這些濃度應和真實樣品的預期濃度範圍相當，且須涵蓋偵測器的線性範圍。

- 1、雖然本方法中，所有的單一組成待測物，均可用新的35%苯基—甲基聚矽氧烷管柱（例如：DB-608）加以分離，但在分析各種單一組成待測物時，仍應製備2種檢量線混合標準溶液。因為所用的確認管柱或舊的35%苯基—甲基聚矽氧烷管柱，可能會有解析度及定量上的問題，因此，採用2種檢量線混合標準溶液，可以減少這些問題。此步驟也可用來測定方法品質管制中所規定，須測定的安特靈和滴滴涕的裂解程度。
- 2、每個多組成目標待測物（例如：毒殺芬和可氣丹），應分別製備各自的檢量線標準溶液。某些毒殺芬成分，尤其是含氮量較多之成分，易產生脫氮反應，故對特定毒殺芬標準品，應審慎評估。也因此，不同廠牌之標準品其性質，亦可能有所不同，造成分析上的誤差或定量上的差異。

- (七) 內標準品（選用）

- 1、在單管柱分析中，五氯硝苯（Pentachloronitrobenzene）若不是目標待測物，則可做為內標準品，1-溴-2-硝苯（1-Bromo-2-nitrobenzene）亦可做為內標準品。建議配製濃度為5,000 mg/L（5,000 ng/ μ L）之五氯硝苯或1-溴-2-硝苯溶液，在每1 mL的樣品萃液中，添加10 μ L此溶液。
- 2、在雙管柱分析中，1-溴-2-硝苯可作為內標準品。建議配製濃度為5,000 mg/L（5,000 ng/ μ L）之1-溴-2-硝苯溶液，在每1 mL的樣品萃液中添加10 μ L此溶液。

- (八) 擬似標準品（選用）

將擬似標準品添加在所有的樣品、空白樣品、添加樣品及檢量線標準溶液中，以評估檢測方法的績效。

- 1、十氯聯苯（Decachlorobiphenyl）和四氯間二甲苯（Tetrachloro-m-Xylene）可適用於單管柱及雙管柱分析之擬似標準品。針對水樣和沉積物／土壤樣品，建議製備濃度為1 mg/L，溶於丙酮中的擬似標準溶液；針對廢棄物樣品，則濃度為5 mg/L。
- 2、若雙管柱氣相層析儀分析條件無法避免待測物與上述擬似標準品共析出，造成互相干擾現象，則可使用4-氯-3-硝基三氟甲苯（4-Chloro-3-nitrobenzo-trifluoride）作為擬似標準品。但此種化合物，在層析過程中，較早被沖提出，因此可能存在其他干擾問題。建議製備濃度為500 mg/L。每個樣品或每1 L水溶液樣品中添加100 μ L。
- 3、配妥之擬似標準溶液，移入以鐵氟龍密封的容器中，並貯存於4 \square 之暗處。

註：將標準溶液（儲備溶液、混合標準溶液、檢量標準溶液、內標準溶液及擬似標準溶液）置於以鐵氟龍密封的容器中，貯存於4 \square 之暗處。當製備一批次標準溶液時，建議將之分裝，分別貯存於小玻璃瓶中。

六、採樣與保存

(一) 樣品採集必須依據「事業廢棄物採樣方法（NIEA R118）」、「土壤採樣方法（NIEA S102）」及其他相關規定執行，所採集樣品必須具有代表性。=

(二) 樣品需於4 \square 暗處冷藏；採樣後7天內完成萃取；萃取後40天內完成分析。=

七、步驟

(一) 樣品萃取

固體樣品是使用「索氏萃取法」、「超音波萃取法」、「微波萃取法」或「加壓流體萃取法」，以正己烷－丙酮（1：1）或二氯甲烷－丙酮（1：1）進行萃取（註2）。固體樣品亦可使用「超臨界流體萃取法」；廢液或水溶液樣品是利用「分液漏斗液相－液相萃取法」、「連續液相－液相萃取法」、「固相萃取」、稀釋或其他合適方法，在中性酸鹼度下，以二氯甲烷萃取。

萃取液的選擇，決定於待測物。沒有任何溶劑，能適用於所有的分析物。對於使用之溶劑系統，包括本方法特別表列出之系統，必須依欲分析之物質、濃度證明其績效性。至少，證明含使用乾淨參考基質時之績效。每一種樣品形態，均須添加擬測定的化合物，以測定其回收率百分比和偵測極限。參見「層析檢測方法總則」中關於證明方法熟練度的說明，以及例行樣品分析之基質添加說明。

(二) 淨化萃液

對於比較乾淨的樣品基質而言，可能不須進行淨化步驟。但是由環境和廢棄物樣品萃取出來的萃液，在分析之前，多半需要額外的處理。淨化步驟之選用，依分析樣品的性質及數據品質目標（Data-quality objective）而定。

- 1、含有高分子量物質的樣品，建議使用「膠滲透淨化法」。經常在膠滲透淨化後，也需要再經過一種吸附層析淨化法（礬土、矽膠或矽酸鎂）淨化。
- 2、「礬土管柱淨化法」可用於去除鄰苯二甲酸酯。
- 3、「矽酸鎂淨化法」用於自脂肪族、芳香族及含氮化合物中分離有機氯農藥。
- 4、「矽膠淨化法」可用於由某些干擾物質中，分離單一組成的有機氯農藥。
- 5、底泥及工業廢棄物中，可能含有元素硫，在使用氣相層析法／電子捕捉偵測器（GC/ECD）測定某些有機氯農藥時，會造成干擾，須先以「去硫淨化法」去除硫。

(三) 氣相層析儀之建議分析條件

使用本方法時，可選擇採用單管柱或雙管柱裝置，管柱可為寬口或窄口者。依據單管柱之滯留時間，辨識化合物時，必須以第二種管柱或其他定性技術來確認。

1、單管柱分析

使用此毛細管柱GC/ECD方法時，可選擇使用0.25至0.32 mm內徑的毛細管柱（窄口）或0.53 mm內徑的毛細管柱（寬口）。本方法提供了這兩種管柱的績效數據。

- (1) 當分析員需要較高的層析解析度時，建議使用窄口（0.32 mm內徑）管柱，雖然窄口管柱有較低樣品容量。窄口管柱適用於分析較乾淨的樣品，或分析經過一種以上本方法所述之淨化方法淨化過的萃液。寬口管柱（0.53 mm內徑）則適用於較複雜的環境和廢棄物基質。
- (2) 表一列示使用寬口毛細管柱，分析水及土壤基質中的目標待測物時，所得之平均滯留時間。表二列示使用窄口毛細管柱，分析水及土壤基質中的目標待測物時，所得之平均滯留時間。表三列示其它基質的定量極限估計值（EQLs）。
- (3) 表四及表五列示單管柱分析方法的GC建議操作條件。

2、雙管柱分析

雙管柱／雙偵測器的方法，使用2支30 m × 0.53 mm內徑熔矽開口式管柱，這兩支管柱極性不同，因此對目標待測物的選擇性不同。兩支管柱均連接在同一注入口，且各連接一個電子捕捉偵測器。

- (1) 表六列示有機氯農藥混合液在雙管柱中的滯留時間，其GC建議的操作條件列於表七。
- (2) 毒殺芬（Toxaphene）和蟲除滅（Strobane）為多組成混合物，其參考層析圖如圖一和圖二。
- (3) 表八列示靜相層較厚之DB-5/DB-1701管柱對的操作條件。這一對管柱，用於分析多組成的有機氯化合物。
- (4) 表七列示靜相層較薄之DB-5/DB-1701管柱對的操作條件，其升溫速度較慢，使護谷及大克瞞之尖峰形狀較佳。

(四) 檢量線製備

- 1、依第五節製備檢量線標準溶液步驟。配製至少5種不同濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度應與方法定量極限之濃度相當。或參考「層析檢測方法總則」中適當的校正規範，來做檢量線製備。檢量線製備過程，可使用內標準法或外標準法。由於電子捕捉偵測器的高靈敏度，以及內標準品可能會受干擾物之影響，本方法在應用時，多半選用外標準法。由於單管柱法會有數種有機氯農藥之共同流出現象，分析員應使用二組檢量線標準混合溶液（參見第五（六）節），並應選擇適當的檢量線標準混合溶液，以使尖峰重疊的問題降至最低。（註3）

檢量線製備完成，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準溶液（若無第二來源標準品時，至少應使用另一獨立配製之標準溶液）進行分析作確認，其分析結果應合於相對誤差值在±15%以內，確認不過時，應追查原因。

- 2、參考表四、五、七或八，建立所用的單管柱或雙管柱結構的GC適當操作條件（第七（三）節）。調整儀器條件，以獲得對目標待測物最佳的解析度及靈敏度。管柱起始

溫度可能須小於或等於140至150℃，以分離四個BHC異構物。最終溫度，可能須達240至270℃之間，以使十氯聯苯沖提出來。採行注射埠升壓程式（Pressure program），設定可改善較晚沖提出來的尖峰之層析圖。（註4）

- 3、建議每一種檢量線標準溶液的注入體積為2 μL。分析員若能證明其他的注入體積，對擬測定的化合物，具有足夠的靈敏度，則亦可使用。
- 4、因為注入GC/ECD的有機氯農藥標準溶液濃度很低，若GC有一日以上未曾使用時，可能會因管柱的吸附作用產生問題，因此，在開始進行檢量線製備前，可先注入一濃度約為中間濃度20倍的有機氯農藥標準品混合液，使管柱去活化。（註5）
- 5、檢量線校正因子（Calibration factor）與感應因子（Response factor）之校正方法或線性迴歸校正法（Linear regression）

採用外標準法校正時，以下列公式計算每一待測物，在各濃度下的校正因子、平均校正因子及校正因子的相對標準偏差（RSD）；採線性迴歸校正法，則利用統計技術，製備最適直線之檢量線，最常用者為最小平方方法（Least squares method），求得各測定值之最適迴歸線，此校正公式可使電腦化儀器能直接將濃度數據讀出。若採用內標準法校正，則依據「層析檢測方法總則」計算感應因子。

- (1) 每一待測物在各濃度下的校正因子計算如下：

$$CF = \frac{\text{標準品中化合物的尖峰面積（或高度）}}{\text{所注入化合物的重量（ng）}}$$

- (2) 每一待測物的平均校正因子計算如下：

其中n是標準溶液的分析次數

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

- (3) 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：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (CF_i - \overline{CF})^2}{n-1}}$$
$$RSD\% = \frac{SD}{\overline{CF}} \times 100$$

若各待測物的RSD均小於或等於20%，則儀器的感應視為線性，可用平均校正因子做樣品之定量，或線性線性相關係數r應大於或等於0.995，以校正之最適公式作為定量之量測。

若RSD大於20%或線性線性相關係數r小於0.995則應檢查系統及檢討原因後，始可採取其他校正方法。

- 6、滯留時窗（Retention time window）

通常以絕對滯留時間作為化合物的確認方法，而當樣品注入絕對量的多寡不一或是當層析系統稍有變動時，均可能使絕對滯留時間發生少許改變，因此建議設立滯留時窗（Retention time windows）加以補救，以避免產生測定結果的偏差。當滯留時窗太窄時，可能會漏失待測物的存在判定，而得到假陰性的錯誤檢定，或因擬似標準品或添加標準品之無法確認，而重新執行不必要的樣品分析；當滯留時窗太寬時，可能會導致化合物的誤認，而得到假陽性的錯誤檢定，這種情況下，即使再進行分析也無法進一步確認。

- (1) 在建立滯留時窗前，須先確定氣相層析系統是在最佳操作條件下。
- (2) 滯留時窗的寬度定義為：在72小時之間分析三個含待測物之標準溶液，計算出三次標準品絕對滯留時間的標準偏差，以三倍標準偏差當作是滯留時窗的寬度。執行細節參見「層析檢測方法總則」。

(五) 樣品分析與檢量線查核

- 1、樣品分析須使用與起始校正相同的GC操作條件。
- 2、在進行樣品分析前，須配製一個檢量線中間濃度標準溶液來做檢量線之查核，分析過程中，每12小時亦須作一次檢量線查核。

- (1) 做定量分析時，每一待測物的校正因子與起始校正時的相對誤差百分比不應超過±15%。

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

\overline{CF} ：由起始校正所得的平均校正因子（面積/ng）

CF_v ：待測物的校正因子（面積/ng）

- (2) 若檢量線查核超過前述±15%標準時，須檢查儀器的操作條件或進行儀器的維護保養，假如需要，使儀器回復到起始設定，並取另一份查核標準溶液注入儀器分析之，若待測物的訊號，仍無法落在±15%以內，則該待測物須重新執行最初校正。
- 3、將檢量線標準溶液中每一待測物的滯留時間與第七(四)6節中所建立的滯留時窗加以比較。如「層析檢測方法總則」所述，每一待測物的滯留時窗的中心，為起始校正之中間濃度標準溶液的絕對滯留時間。在12小時一輪的分析工作執行期間，標準液中的每個待測物的滯留時間均須落在其滯留時窗內，否則須調整氣相層析系統，以使標準液中所有待測物的滯留時間，均落在其滯留時窗內，或是重新做起始校正，並建立新的滯留時窗。
- 4、取已知量的濃縮樣品萃出液注入GC，建議注射量為2 μL，標準溶液和樣品應有相同注射量，除非有可被接受不同注射量的績效證明。記錄注入的體積和其相對之尖峰面積。
- 5、當樣品萃液之尖峰落在待測物的絕對滯留時窗內時，得到此待測物存在的初步定性辨識（不論是單一成分或多成分）。若樣品組成無法確認時，須以另一支不同靜相的GC管柱或另一種技術（如GC/MS）加以確認。
- 6、在使用內標法或是外標法分析樣品時，均須包括符合品保規範的起始校正、檢量線之分析確認或檢量線查核標準溶液的分析結果。當這些查核標準溶液不符合品保規範時，在前次符合品保規範之後注入的所有樣品，都必須重新分析。雖然只分析一個中間濃

度標準溶液（混合標準溶液或多組成待測物）即能滿足查核之最低要求，但本方法仍建議分析員應在分析過程中使用較多的查核標準溶液。也建議使用多種不同濃度的標準溶液（混合標準溶液或多組成待測物），以確保偵測器在所有待測物之校正範圍內，均可維持穩定的感應。

- 7、在查核及分析樣品期間，所做的標準溶液的檢測，若能符合儀器品保規範的要求，則可繼續分析樣品。本方法建議每12小時，須檢測一個標準溶液，以減少當其超過品保規範極限時必須重新分析的樣品數量。當一批樣品已注入完畢，或不符合定性或定量的品保規範時，即須結束此分析程序。
- 8、使用內標準法分析時，每次分析，應檢查內標準溶液之滯留時間及面積感度，若滯留時間和前次校正標準之滯留時間相差30秒以上或內標準品面積相差 -50至100%時，則需探討其發生原因。
- 9、若尖峰的感應低於基線雜訊的2.5倍，則定量結果的有效性可能有問題。分析員必須考慮樣品的來源，以決定是否對樣品做進一步的濃縮。

10、GC系統定性能力之確認

利用標準溶液的分析結果，來評估滯留時間的穩定性。在12小時的樣品分析過程中，應檢查其檢量線標準溶液的滯留時間，是否落在滯留時窗內。若有任何一個落在其滯留時窗外，表示GC系統，已失去控制。必須找出問題所在，並做適當修正。若問題無法修正，則須重做起始校正。

- 11、可氯丹及毒殺芬等混合物的辨識，是依據其特性尖峰（Characteristic peak）的滯留時間及形狀作為鑑定的“指紋”；其定量則是利用內標準法或外標準法，產生與各特性尖峰相同滯留時間和形狀的校正尖峰，再比較兩尖峰的面積予以計算。
- 12、若因為受到干擾，而不能做化合物的辨識或定量（例如：出現寬、胖的尖峰，或難以正確選擇基線），則須淨化萃液或更換毛細管柱或偵測器。以另一部儀器再做一次樣品分析，以判定問題是由儀器造成或是由樣品基質所造成。參照去「疏淨化法」的步驟，以進行樣品淨化。

(六) 多組成待測物的定量：多組成待測物在測定上有些問題。本節中提供一些分析毒殺芬、蝨除滅、可氯丹、蟲必死及滴滴涕的建議。

- 1、毒殺芬及蝨除滅：毒殺芬是由莧烯（Camphenes）氯化製成，而蝨除滅是由莧烯及蒎烯（Pinenes）的混合物氯化產生的。毒殺芬或蝨除滅的定量不容易，但仍可獲得合理的準確度。由GC/ECD的結果，計算毒殺芬的方法如下：

(1) 調整樣品注入量，使毒殺芬的主要尖峰佔全信號（Full-scale deflection, FSD）的10至70%。

(2) 注入樣品含量 ± 10 ng 以內的毒殺芬標準品。

(3) 利用毒殺芬圖形的4 - 6個主要尖峰或所有尖峰的總面積定量。

a、雖然毒殺芬含有相當多的化合物，可在GC/ECD中被完全分離出，但也包含許多無法以層析法分離之化合物。這些無法被分離之複雜混合物，以圓丘狀顯示於圖譜上，並成為此混合物之特性。完全分離之尖峰，雖對此混合物的鑑定極為重要，但對無法分離之部分，其面積對總面積亦佔有相當顯著的部分。

b、為了測定總面積，在毒殺芬標準品的第一個和最後析出之毒殺芬成分尖峰的滯留時間之間，建立一條基線。使用總面積法測定毒殺芬時，應比較樣品和標準品圖

譜形狀，以確定標準品中所有主成分存在於樣品中。否則，樣品濃度可能被低估。

- c、利用樣品的總尖峰面積，以及僅比對4~6個主要尖峰面積的兩種方法，來計算一系列毒殺芬殘留物的含量，發現這二種方法所得到的結果一致，所以當毒殺芬層析圖中較早沖提出來的尖峰受到其他物質（如DDT）干擾時，使用第二種方法計算樣品中，毒殺芬的含量會較為容易。
 - d、當毒殺芬是以比對4~6個尖峰法計算時，應小心評估樣品和標準品中，這些選用尖峰之間的相對面積。雖然尖峰完全一致的可能性不高，但應避免選擇和標準品尖峰形狀或面積大小相差甚遠之樣品尖峰。
 - e、樣品毒殺芬濃度的計算方式，可加總選用之4~6個尖峰的高度或面積值與標準品比較計算。也可使用另一方式，以標準品中毒殺芬的總量為基準，計算此4~6個選用尖峰之校正因子，再據以計算樣品圖譜中相對應尖峰之濃度，而樣品最終濃度是以平均這4~6個尖峰濃度值後所得。
- 2、可氯丹：可氯丹是一種工業用混合物，至少含有11種主要成分及30種以上的次要成分。順式及反式-可氯丹（分別為 α 及 γ ）為其中2個主要成分。但其確切的含量百分比並未完全確定，且每一批次又不盡相同。除此，為了製備特殊殺蟲劑配方，工業級可氯丹組成也可能產生變化。因此可氯丹的評估和報告，通常取決於報告的最終用途及分析員對多成分有機氯農藥殘留量分析解釋能力。下段討論數種可氯丹報告方法，以供選擇。
- (1)可氯丹殘留物的GC圖譜型態和標準品可能相當不同。在此情況下，以樣品圖譜反推有機氯農藥中工業級可氯丹活性成分含量，顯然不可行。因此，依據分析目的，分析員可將所有被鑑定出之可氯丹成分加總後，以CAS號碼57-74-9出具”可氯丹”報告。
 - (2)使用適當的參考物質，對應 α -可氯丹、 γ -可氯丹及飛佈達的尖峰做定量，並且個別報告其殘留含量。
 - (3)當殘留物的GC圖形與工業級可氯丹類似時，分析員可藉由與可氯丹層析圖譜比較總面積或比較3~5個主要尖峰面積來做定量。若環氧飛佈達的尖峰很小，則計算殘留量時，將其併入可氯丹總面積來計算。若飛佈達或環氧飛佈達佔很大比率，則分別計算其面積，並且自可氯丹的總面積中扣除，以獲得修正的可氯丹面積。（註6）
 - (4)測定可氯丹層析圖的總面積時，注入一定量的工業級可氯丹標準品，使其所產生層析圖的主要尖峰大小與樣品層析圖者大約相同。在第一個和最後析出之可氯丹成分尖峰的滯留時間之間，建立工業級可氯丹標準品層析圖譜之基線。用此面積和標準品中可氯丹之質量計算其校正因子。在樣品圖譜中，建立類似之基線，量測其面積，並以校正因子計算樣品濃度。
- 3、六氯環己烷（Hexachlorocyclohexane）：六氯環己烷也就是BHC，是由從前的名稱六氯化苯（Benzene hexachloride）而來。工業級BHC為奶油色的非晶形固體，具有非常特別的霉臭味，由六個化學異構物及一個或更多的七氯環己烷（Heptachloro-cyclohexanes）和八氯環己烷（Octachloro-cyclohexane）所組成的混合物。市售 BHC中，各異構物的含量百分比有相當大的差異。分別用純異構物的標準品各別比對每一個異構物（ α 、 β 、 γ 及 δ ）做定量。
- 4、滴滴涕（DDT）：工業級DDT主要的組成是4,4'-DDT（約75%）及2,4'-DDT（約25%）的混合物。DDT在環境中會生成4,4'-DDE、2,4'-DDE、4,4'-DDD及2,4'-DDD。環境中的DDT、DDE和DDD主要是4,4'-異構物，因此定量樣品萃液時，以4,4'-DDT、4,4'-DDE及4,4'-DDD各別的純異構物標準品，來分別進行定量。

(七) 若濃度夠高，可用GC/MS偵測到，則在單管柱分析或雙管柱分析時，均可使用GC/MS 做定性確認。

- 1、採用全掃描（Full-scan）GC/MS時，通常要求最終萃液中每個單一組成化合物的濃度達到大約10 ng/μL。若為離子阱（Ion trap）或選擇性離子監測法（Selected ion monitoring）則通常要求濃度達到大約1 ng/μL。
- 2、當GC/MS用於定量分析時，必須以特定的目標有機氯農藥，做檢量線校正。若GC/MS只是用於定性確認目標待測物，則只要單點分析一含有目標待測物的標準品，其濃度相當或低於GC/ECD鑑定出的有機氯農藥濃度，以證明GC/MS確有定性此待測物的能力即可。
- 3、當萃液中的濃度低於1 ng/μL時，不可使用GC/MS做定性確認，除非使用感應較佳的儀器。
- 4、以GC/MS做確認時，應取用與GC/ECD分析相同的樣品萃液及其方法空白萃液。
- 5、以GC/MS做確認時，若經證實有機氯農藥待測物，在酸／鹼分配過程中是穩定的，且擬似標準品和內標準品，對測定不構成干擾，則亦可使用分析半揮發有機物之水溶液樣品的鹼性／中性／酸性萃液及相關的空白萃液，進行分析定性。然而，如果在鹼性／中性／酸性萃液中沒有偵測到這些待測化合物，則仍應以有機氯農藥萃液，進行GC/MS的分析。
- 6、含有此待測化合物的查核樣品也必須以GC/MS分析。查核樣品的濃度須足夠，以使經GC/ECD初步辨識的有機氯農藥，可被GC/MS偵測到並能加以確認。

(八) 層析系統的保養建議：當系統的性能不能達到品保規範的要求時，需要進行改善，可能包含下列改善措施。

- 1、分流管的連接：對於利用壓合（Press-fit）Y型玻璃分流管，或Y型熔矽連接管來連接的雙管柱，將分流管套管（Splitter port insert）清乾淨及去活化，或換上一乾淨且已去活化的分流管。將管柱注入口端，切除前段數公分（最大可至30 cm）。依照製造商的說明書移開管柱，並以溶劑逆吹洗（Back flush）。若這些程序不能消除分解的問題，則可能必須將金屬注射埠本體去活化或換新管柱。
- 2、GC注射埠十分重要，特別是在分析滴滴涕和安特靈時。注射埠受到污染、化學活化、或過熱都會造成待測物的分解。安特靈和滴滴涕會分解成安特靈醛、安特靈酮、滴滴涕或滴滴依。當發現有這種分解情形時，須將注射埠清乾淨及去活化，切除至少30 cm的管柱再裝回去。檢查注射埠溫度，必要時將之降至205℃。採用包覆式管端注射埠（Ambient on-column injectors）比較不會有安特靈和滴滴涕分解的問題。
- 3、金屬注射埠本體：關閉加熱箱開關，待加熱箱冷卻後，移去分析管柱。取出注射埠玻璃套管（附有管端注射的儀器），使注射埠溫度降至室溫，檢查注射埠，清除沾附的物質。
 - (1) 在加熱箱中，樣品注射埠下方放一燒杯。用洗瓶先以丙酮，再以甲苯沖洗注射埠內部，沖洗液用燒杯收集。
 - (2) 依製造商的指示，製備去活化試劑（Sylon-CT或同級品）。塗敷於注射埠內部之金屬表面後，依序以甲苯、甲醇、丙酮，及正己烷淋注射埠，沖洗完畢後，裝回注射埠及管柱。
- 4、管柱的淋洗：應以數倍於管柱體積的適當溶劑淋洗管柱。可使用極性或非極性溶劑，依預期樣品殘留物的性質來選擇，譬如，最初可能用水淋洗，接著用甲醇和丙酮。二氯甲烷是很好的最終淋洗液，在某些情況下，也可以是唯一所需的溶劑。以二氯甲烷

作為最終淋洗液時，應將管柱注滿二氯甲烷，置放隔夜，以使靜相中的雜質溶入溶劑中，最後以新的二氯甲烷沖洗管柱，使流乾後，於室溫下通以極純的（Ultrapure）氮氣乾燥之。

八、結果處理

- (一) 當使用外標準法校正程序時，須決定樣品層析圖中，對應於檢量線標準溶液中之各個成份尖峰的大小。選擇合適的基線，以測定尖峰面積或尖峰高度，才能得到正確的定量結果，樣品濃度之計算公式如下：

$$\text{土壤或事業廢棄物中濃度 } (\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_x)(V_i)(D)}{(\overline{CF})(V_s)(W_s)}$$

或

$$\text{土壤或事業廢棄物中濃度 } (\mu\text{g/kg}) = \frac{(A)(V_i)(D)}{(V_s)(W_s)}$$

其中

A_x ：樣品中待測物的尖峰面積（或高度）

A ：由檢量線計算求得之化合物含量（ng）

V_t ：濃縮萃液的總體積（ μL ）

D ：稀釋因子，若樣品或萃液在分析前稀釋。若未經稀釋， $D=1$ 。稀釋因子沒有單位。

\overline{CF} ：由起始校正所得的平均校正因子（面積/ng）

V_i ：注入GC的萃液體積（ μL ）。樣品及檢量線標準溶液注入的體積必須相同。

W_s ：液體樣品為原取樣重（g）。固體樣品以乾重量（g）計，若以濕樣品（ W ）萃取分析時，須要將水分含量扣除之。

- (二) 若採用內標準法定量時，樣品濃度之計算公式如下：

其中

$$\text{土壤或事業廢棄物中濃度 } (\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_x)(C_{is})(D)}{(A_{is})(\overline{RF})(W_s)}$$

C_{is} ：內標準品添加於樣品萃液之量（ng）。

A_{is} ：內標準品之尖峰面積（或高度）。

\overline{RF} ：待測物之平均感應因子。

A_x 、 D 、 W_s ：同上(一)說明。

- (三) 若感應超過系統的校正範圍，稀釋萃液，重新分析。當尖峰面積因尖峰之重疊而造成積分誤差時，建議採用尖峰高度做定量。
- (四) 若發現尖峰有部分重疊或共同流出現象時，須改用他種GC管柱或嘗試以GC/MS定量。
- (五) 報告如為執行法規管制標準用時，其報告單位需和管制標準之單位一致。

九、品質管制

- (一) 本方法的一般品質管制程序，可參見「層析檢測方法總則」，各種樣品製備技術的品質管制步驟，可參見「土壤及事業廢棄物中半揮發性／非揮發性有機物檢測樣品製備方法總則」，萃液淨化步驟之品質管制可參見有機物各項淨化方法。每個實驗室應有一套正式的品質保證計畫，且應保存數據品質相關的文件記錄。
- (二) 用於評估GC系統操作的品質管制步驟參見「層析檢測方法總則」，這些品質管制步驟，包括評估滯留時間、檢量線之查核以及樣品之層析法分析。
- (三) 初始績效評估
 - 1、實驗室首先必須證明其熟練於所採用的樣品製備過程及測定方法，證明方式為測定乾淨基質中目標待測物，產生可接受之精密度與準確度，來展示其製備與分析樣品之能力。
 - 2、建議配製10 mg/L溶於丙酮之查核標準溶液，若添加1 mL之此溶液於1 L試劑水，將產生濃度為10 µg/L之查核樣品。如果此方法只用來分析可氯丹或毒殺芬，則查核標準溶液應包含最具代表性的多組成混合物，建議查核標準溶液濃度為50 mg/L，溶於丙酮中。
 - 3、若查核樣品中，任一化合物的回收率低於配製值的60%或高於配製值的120%，則判定此實驗室之此項分析，已失去控制，必須改正所存在的問題後，重新製備一組檢量線標準溶液，並重新分析之。
- (四) 樣品製備及分析的品質管制：實驗室必須訂定樣品基質對於方法績效（精密度、準確度及偵測極限）的影響之書面文件的建立程序。至少應包括下述品質管樣品的分析：空白樣品、添加樣品、重複樣品和查核樣品分析。
 - 1、每批次樣品必須至少進行一次添加，以及重複樣品分析或添加樣品重複分析，以評估基質效應。若預期樣品含有標的待測物，則進行添加樣品以及重複樣品分析，若預期不含有標的待測物，則進行添加樣品以及添加樣品重複分析。表九及表十中列示單一實驗室使用此方法的準確度及回收率數據。
 - 2、每批樣品或同批中每隔20個樣品，至少要做一個空白樣品分析、重複樣品分析、添加樣品分析、查核樣品分析。空白樣品分析值應小於方法偵測極限值之二倍。
 - 3、每12小時須檢測一個檢量線查核標準溶液，以查核檢量線。檢量線查核所得的感應因子應在起始校正的±15%內。當此持續校正的結果超出此一可接受範圍時，實驗室應停止分析，並採取矯正措施。
 - 4、使用內標準法定量時，應評估內標準品的結果是否可接受。內標準品的測得面積與校正期間求得之平均面積的差異不可超過-50%至100%。內標準品的尖峰面積超過此品保規範的所有樣品，均須重新分析。除此，內標準品之滯留時間若漂移超過30秒，樣品亦需重新分析。
 - 5、滴滴涕和安特靈在注射埠處很容易裂解。注射埠套管受到以前注射的高沸點殘留物污染，或是注射埠有金屬配件時，都會造成這些化合物的裂解。注射只含有4,4'-DDT和

安特靈的標準品，可檢查是否有裂解的問題。若發現有4,4'-DDE、4,4'-DDD或安特靈、安特靈酮或安特靈醛的存在即表示有裂解。若DDT裂解超過15%，則在進行校正前須先採行改正措施。

(1) 以下式計算裂解百分比：

$$\text{滴滴涕裂解 \%} = \frac{\text{分解之尖峰面積總和 (DDD + DDE)}}{\text{所有尖峰面積總和 (DDT + DDE + DDD)}} \times 100$$

$$\text{安特靈裂解 \%} = \frac{\text{分解之尖峰面積總和 (醛 + 酮)}}{\text{所有尖峰面積總和 (安特靈 + 醛 + 酮)}} \times 100$$

(2) 在分析樣品之前及每12小時一次的檢量線查核分析開始時，均應先測定滴滴涕和安特靈的裂解情形。如果任一化合物的裂解大於15%，則應保養注射埠，並重新校正儀器（第七(八)2節）。

6、當使用「矽膠淨化法」或「矽酸鎂淨化法」時，必須證明此淨化步驟具有再現性。使用矽膠或矽酸鎂管柱時，不同批次間組成的差異或是管柱的過度負載，均可能改變有機氯農藥在管柱內之分佈型態。當二個沖提分液中，均有待測物時，須將分液中待測物濃度相加，並對因此造成的稀釋做修正。

(五) 擬似標準品的回收率：個別樣品中擬似標準品之回收率，必須與已建立之容許規範對照。

(六) 建議各實驗室依據樣品特性與實驗室需求，建立品管品保制度，儘可能以標準參考樣品，來自我評估實驗室之分析能力。

十、精密度與準確度

(一) 實驗室應建立其特殊基質的方法偵測極限。預估定量極限 (Estimated quantitation limits 簡稱EQLs) 可用表三之因子計算之。

(二) 本方法中層析法分離的結果經過測試。此測試是在單一實驗室中進行，使用乾淨的正己烷，並在液體和固體廢棄物萃液中添加三種濃度的待測物。測試結果發現單一分析員的精密度、總體精密度、和方法的準確度，均與化合物的濃度及基質的種類有關。

(三) 表九及表十列示由下水道的污泥和二氯乙烷的蒸餾塔底殘留物分析，所得資料之精密度與準確度。表十一列示添加濃度為500 $\mu\text{g/kg}$ 於黏土的回收率。將添加液混和於土壤後迅速移置萃取設備並沉浸於萃取液中，以自動索氏萃取法進行萃取並以毛細管柱／電子捕捉偵測器檢測之。

(四) 本方法的準確度及精密度，視樣品基質、樣品製備技術、所選擇的淨化方法以及所用的校正程序而定。

十一、參考資料

(一) U.S.EPA, Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography, Method 8081B, 2007

(二) 行政院環境保護署環境檢驗所，層析檢測方法總則，NIEA M150, 2002。

(三) 行政院環境保護署環境檢驗所，土壤及事業廢棄物中半揮發性／非揮發性有機物檢測樣品製備方法總則，NIEA M151, 2004。

(四) 行政院環境保護署環境檢驗所，土壤檢測方法總則，NIEA S103, 2002。

- (五) 行政院環境保護署環境檢驗所，事業廢棄物檢測方法總則，NIEA R101，2003。
- (六) 行政院環境保護署環境檢驗所，索氏萃取法，NIEA M165，2002。
- (七) 行政院環境保護署環境檢驗所，超音波萃取法，NIEA M167，2002。
- (八) 行政院環境保護署環境檢驗所，固相萃取法，NIEA M188，2004。
- (九) 行政院環境保護署環境檢驗所，加壓流體萃取法，NIEA M189，2004。
- (十) 行政院環境保護署環境檢驗所，超臨界流體萃取法，NIEA M192，2004。
- (十一) 行政院環境保護署環境檢驗所，分液漏斗液相－液相萃取法，NIEA R106，2002。
- (十二) 行政院環境保護署環境檢驗所，礬土管柱淨化法，NIEA M181，2002。
- (十三) 行政院環境保護署環境檢驗所，膠滲透淨化法，NIEA M184，2002。
- (十四) 行政院環境保護署環境檢驗所，去硫淨化法，NIEA M186，2002。
- (十五) 行政院環境保護署環境檢驗所，矽膠淨化法，NIEA M183，2002。
- (十六) 行政院環境保護署環境檢驗所，土壤採樣方法，NIEA S102，2005。
- (十七) 行政院環境保護署環境檢驗所，事業廢棄物採樣方法，NIEA R118，2005。

註1：當使用壓合Y型接頭，將毛細管柱之末端浸泡於乙醇中10秒鐘使外層的聚醯亞胺軟化可使接縫效果更好。

註2：對於一些環境及廢棄物基質中的有機氯農藥而言，使用正己烷－丙酮萃取的萃液中干擾物較少，並可改進訊號對雜訊比。

註3：因為電子捕捉偵測器的靈敏度很高，故在進行起始校正之前必須先將注入口及管柱清乾淨。

註4：操作條件一旦建立後，必須用相同條件進行校正及樣品分析。

註5：於上述系統準備過程之後所作的注射，可能會觀察到包括阿特靈的一些待測物的存在。因此在分析任何標準品或樣品前，須先做空白分析，且須得到可接受的空白分析結果。

註6：八氯環氧（Octachloro epoxide）為可氯丹的代謝物，在非極性的GC管柱中，很容易被誤認為是環氧飛佈達。

註7：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。

表一

有機氯農藥的氣相層析滯留時間－利用寬口毛細單管柱法

化合物	滯留時間 (min)	
	DB-608 ^a	DB-1701 ^a
阿特靈 (Aldrin)	11.84	12.50
α -蟲必死 (α -BHC)	8.14	9.46
β -蟲必死 (β -BHC)	9.86	13.58
δ -蟲必死 (δ -BHC)	11.20	14.39
靈丹 (Lindane, γ -BHC)	9.52	10.84
α -可氯丹 (α -Chlordane)	15.24	16.48
γ -可氯丹 (γ -Chlordane)	14.63	16.20
4,4'-滴滴滴 (4,4'-DDD)	18.43	19.56
4,4'-滴滴依 (4,4'-DDE)	16.34	16.76
4,4'-滴滴涕 (4,4'-DDT)	19.48	20.10
地特靈 (Dieldrin)	16.41	17.32
α -安殺番 (α -Endosulfan)	15.25	15.96
β -安殺番 (β -Endosulfan)	18.45	19.72
安殺番硫酸鹽 (Endosulfan sulfate)	20.21	22.36
安特靈 (Endrin)	17.80	18.06
安特靈醛 (Endrin aldehyde)	19.72	21.18
飛佈達 (Heptachlor)	10.66	11.56
環氧飛佈達 (Heptachlor epoxide)	13.97	15.03
甲氧 DDT (Methoxychlor)	22.80	22.34
毒殺芬 (Toxaphene)	MR	MR

註1：MR表示多重感應化合物 (Multiple response compound)。

註2：^a GC操作條件參見表五。

註3：資料僅供參考使用。實驗室必須建立其使用方法的滯留時間及滯留時窗。

表二

有機氯農藥的氣相層析滯留時間—利用窄口毛細單管柱法

化合物	滯留時間 (min)	
	DB-608 ^a	DB-1701 ^a
阿特靈 (Aldrin)	14.51	14.70
α -蟲必死 (α -BHC)	11.43	10.94
β -蟲必死 (β -BHC)	12.59	11.51
δ -蟲必死 (δ -BHC)	13.69	12.20
靈丹 (Lindane, γ -BHC)	12.46	11.71
α -可氯丹 (α -Chlordane)	NA	NA
γ -可氯丹 (γ -Chlordane)	17.34	17.02
4,4'-滴滴滴 (4,4'-DDD)	21.67	20.11
4,4'-滴滴依 (4,4'-DDE)	19.09	18.30
4,4'-滴滴涕 (4,4'-DDT)	23.13	21.84
地特靈 (Dieldrin)	19.67	18.74
α -安殺番 (α -Endosulfan)	18.27	17.62
β -安殺番 (β -Endosulfan)	22.17	20.11
安殺番硫酸鹽 (Endosulfan sulfate)	24.45	21.84
安特靈 (Endrin)	21.37	19.73
安特靈醛 (Endrin aldehyde)	23.78	20.85
飛佈達 (Heptachlor)	13.41	13.59
環氧飛佈達 (Heptachlor epoxide)	16.62	16.05
甲氧 DDT (Methoxychlor)	28.65	24.43
毒殺芬 (Toxaphene)	MR	MR

註1：NA表示沒有數據 (Data not available)。

註2：MR表示多重感應化合物 (Multiple response compound)。

註3：^a GC操作條件參見表四。

註4：資料僅供參考使用。實驗室必須建立其使用方法的滯留時間及滯留時窗。

表三

決定各種基質的定量極限評估值^a (EQLs) 因子

基質	因子
地面水	10
低濃度土壤以超音波萃取及膠滲透淨化	670
高濃度土壤及污泥以超音波萃取	10,000
非水溶性廢棄物	100,000

註1：表實驗室建立不含有機物試劑水中的方法偵測極限後，可再以下列公式計算待測物在環境及廢棄物基質中的定量極限評估值。

$$EQL = [\text{水的MDL}] \times [\text{本表中的因子}]$$

註2：對於非水溶液樣品而言，此因子是以濕重為基礎。樣品的EQLs深受基質影響，依此法得到的EQL僅供參考，並非一定能達到。

表四

有機氯化物之GC操作條件—使用窄口單管柱法

管柱 1：30 m × 0.25 或 0.32 mm ID，塗覆 95 % 二甲基- 5% 二苯基聚矽氧烷（SE-54（DB-5 或同級品），膜厚 1 μm。	
載流氣體	氮氣
載流氣體壓力	16 psi
注射埠溫度	225 °C
偵測器溫度	300 °C
起始溫度	100 °C，維持 2 分鐘
升溫設定	100 °C 以每分鐘 15 °C 升溫至 160 °C，再以每分鐘 5 °C 升溫至 270 °C
最終溫度	270 °C
管柱 2：30 m × 0.25 mm ID，塗覆 35 % 苯基- 甲基聚矽氧烷（DB-608、SPB-608 或同級品），膜厚 1 μm。	
載流氣體	氮氣
載流氣體壓力	20 psi
注射埠溫度	225 °C
偵測器溫度	300 °C
起始溫度	160 °C，維持 2 分鐘
升溫設定	160 °C 以每分鐘 5 °C 升溫至 290 °C
最終溫度	290 °C，維持 1 分鐘

表五

有機氯化合物之GC操作條件—使用寬口單管柱法

管柱 1：30 m × 0.53 mm ID，塗覆 35 % 苯基—甲基聚矽氧烷 (DB-608、SPB-608、RTx-35 或同級品)，膜厚 0.5 μm 或 0.83 μm。

管柱 2：30 m × 0.53 mm ID，塗覆 14 % 氰丙基—甲基聚矽氧烷 (DB-1701 或同級品)，膜厚 1.0 μm。

管柱 1 與管柱 2 使用相同 GC 操作條件

載流氣體	氮氣
載流氣體流速	5-7 mL/min
補充氣體	氫氣/甲烷 (P-5 或 P-10) 或氮氣
補充氣體流速	30 mL/min
注射埠溫度	250 °C
偵測器溫度	290 °C
起始溫度	150 °C，維持 0.5 分鐘
升溫設定	150 °C 以每分鐘 5 °C 升溫至 270 °C
最終溫度	270 °C，維持 10 分鐘

管柱 3：30 m × 0.53 mm ID，塗覆 95 % 二甲基- 5% 二苯基聚矽氧烷 SE-54 (DB-5、SPB-5、RTx-5 或同級品)，膜厚 1 μm。

載流氣體	氮氣
載流氣體流速	6 mL/min
補充氣體	氫氣/甲烷 (P-5 或 P-10) 或氮氣
補充氣體流速	30 mL/min
注射埠溫度	205 °C
偵測器溫度	290 °C
起始溫度	140 °C，維持 2 min
升溫設定	140 °C 以每分鐘 10 °C 升溫至 240 °C，維持 5 分鐘；再以每分鐘 5 °C 升溫至 265 °C
最終溫度	265 °C，維持 18 分鐘

表六

有機氯農藥之滯留時間^a (RT) — 雙管柱法

化合物	DB-5 RT (min)	DB-1701 RT (min)
二溴氯丙烷 (DBCP)	2.14	2.84
六氯環戊二烯 (Hexachlorocyclopentadiene)	4.49	4.88
依得利 (Etridiazole)	6.38	7.42
二氯甲氧苯 (Chloroneb)	7.46	10.60
六氯苯 (Hexachlorobenzene)	12.79	14.58
二醛酯 (Diallate)	12.35	15.07
雷蒙得 (Propachlor)	9.96	15.43
三福林 (Trifluralin)	11.87	16.26
α -蟲必死 (α -BHC)	12.35	17.42
五氯硝苯 (PCNB)	14.47	18.20
靈丹 (Lindane, γ -BHC)	14.14	20.00
飛佈達 (Heptachlor)	18.34	21.16
阿特靈 (Aldrin)	20.37	22.78
拉草 (Alachlor)	18.58	24.18
四氯異苯腈 (Chlorothalonil)	15.81	24.42
β -蟲必死 (β -BHC)	13.80	25.04
異氯甲橋萘 (Isodrin)	22.08	25.29
大克草 (DCPA)	21.38	26.11
δ -蟲必死 (δ -BHC)	15.49	26.37
環氧飛佈達 (Heptachlor epoxide)	22.83	27.31
α -安殺番 (α -Endosulfan)	25.00	28.88
γ -可氯丹 (γ -Chlordane)	24.29	29.32
α -可氯丹 (α -Chlordane)	25.25	29.82
克氯丹 (trans-Nonachlor)	25.58	30.01
4,4'-滴滴依 (4,4'-DDE)	26.80	30.40
地特靈 (Dieldrin)	26.60	31.20
潘生 (Perthane)	28.45	32.18
安特靈 (Endrin)	27.86	32.44
克氯蟎 (Chloropropylate)	28.92	34.14
克氯苯 (Chlorobenzilate)	28.92	34.42

護谷 (Nitrofen)	27.86	34.42
4,4'-滴滴滴 (4,4'-DDD)	29.32	35.32
β -安殺番 (β -Endosulfan)	28.45	35.51
4,4'-滴滴涕 (4,4'-DDT)	31.62	36.30
安特靈醛 (Endrin aldehyde)	29.63	38.08
滅蟻樂 (Mirex)	37.15	38.79
安殺番硫酸鹽 (Endosulfan sulfate)	31.62	40.05
甲氧 DDT (Methoxychlor)	35.33	40.31
四氯丹 (Captafol)	32.65	41.42
安特靈酮 (Endrin ketone)	33.79	42.26
百滅寧 (Permethrin)	41.50	45.81
開噴 (Kepone)	31.10	b
開樂散 (Dicofol)	35.33	b
大克隆 (Dichlone)	15.17	b
α, α' -二溴-間二甲苯 (α, α' -Dibromoxylene)	9.17	11.51
2-溴聯苯 (2-Bromobiphenyl)	8.54	12.46

^a GC 操作條件參見表七。

^b 在 2ng 注入量下，儀器未偵測到。

表七

有機氯農藥之GC操作條件—雙管柱、低溫、薄膜法

管柱 1：DB-1701 或同級品，30 m × 0.53 mm 內徑，膜厚 1.0 μ m	
管柱 2：DB-5 或同級品，30 m × 0.53 mm 內徑，膜厚 0.83 μ m	
載流氣體	氮氣
載流氣體流速	6 mL/min
補充氣體	氮氣
補充氣體流速	20 mL/min
注射埠溫度	250 $^{\circ}$ C
偵測器溫度	320 $^{\circ}$ C
起始溫度	140 $^{\circ}$ C，維持 2 分鐘
升溫設定	140 $^{\circ}$ C 以每分鐘 2.8 $^{\circ}$ C 升溫至 270 $^{\circ}$ C
最終溫度	270 $^{\circ}$ C，維持 1 分鐘

表八

有機氯農藥之GC操作條件—雙管柱、高溫、厚膜法

管柱 1	DB-1701 或同級品，30 m × 0.53 mm 內徑，膜厚 1.0 μm
管柱 2	DB-5 或同級品，30 m × 0.53 mm 內徑，膜厚 1.5 μm
載流氣體	氮氣
載流氣體流速	6 mL/min
補充氣體	氮氣
補充氣體流速	20 mL / min
注射埠溫度	250 °C
偵測器溫度	320 °C
起始溫度	150 °C，維持 0.5 分鐘
升溫設定	150 °C以每分鐘 12 °C升溫至 190 °C維持 2 分鐘，再以每分鐘 4°C升溫至 275°C
最終溫度	270 °C，維持 1 分鐘

表九

下水道污泥中待測物之回收率

化合物	超音波萃取		索氏萃取	
	回收率%	相對標準偏差%	回收率%	相對標準偏差%
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	80	7	79	1
2-氯奈 (2-Chloronaphthalene)	50	56	67	8
4-溴二苯醚 (4-Bromodiphenyl ether)	118	4	ND	ND
α -蟲必死 (α -BHC)	88	25	265	18
靈丹 (Lindane, γ -BHC)	55	9	155	29
飛佈達 (Heptachlor)	60	13	469	294
阿特靈 (Aldrin)	92	33	875	734
β -蟲必死 (β -BHC)	351	71	150	260
δ -蟲必死 (δ -BHC)	51	11	57	2
環氧飛佈達 (Heptachlor epoxide)	54	11	70	3
α -安殺番 (α -Endosulfan)	52	11	70	4
γ -可氯丹 (γ -Chlordane)	50	9	65	1
α -可氯丹 (α -Chlordane)	49	8	66	0
滴滴依 (DDE)	52	11	74	1
地特靈 (Dieldrin)	89	19	327	7
安特靈 (Endrin)	56	10	92	15
β -安殺番 (β -Endosulfan)	52	10	88	11
滴滴涕 (DDT)	57	10	95	17
安特靈醛 (Endrin aldehyde)	45	6	42	10
滴滴滴 (DDD)	57	11	99	8
四氯間二甲苯 (Tetrachloro-m-xylene)	71	19	82	1
十氯聯苯 (Decachlorobiphenyl)	26	23	28	48

註1：ND表示未偵測到。

註2：樣品中之添加濃度：500-1000 ng/g，分析三個重複樣品

註3：索氏萃取法以二氯甲烷萃取。

註4：超音波萃取法以二氯甲烷／丙酮 (1:1) 萃取。

註5：樣品淨化採用膠滲透淨化法。

註6：GC管柱為DB-608，30 m × 0.53 mm內徑。

表十

二氯乙烷蒸餾塔底物質中待測物之回收率

化合物	超音波萃取		索氏萃取	
	回收率%	相對標準偏差%	回收率%	相對標準偏差%
六氯乙烷 (Hexachloroethane)	70	2	50	30
2-氯奈 (2-Chloronaphthalene)	59	3	35	35
4-溴二苯醚 (4-Bromodiphenyl ether)	159	14	128	137
α -蟲必死 (α -BHC)	55	7	47	25
靈丹 (Lindane, γ -BHC)	43	6	30	30
飛佈達 (Heptachlor)	48	6	55	18
阿特靈 (Aldrin)	48	5	200	258
β -蟲必死 (β -BHC)	51	7	75	42
δ -蟲必死 (δ -BHC)	43	4	119	129
環氧飛佈達 (Heptachlor epoxide)	47	6	66	34
α -安殺番 (α -Endosulfan)	47	4	41	18
γ -可氯丹 (γ -Chlordane)	48	5	47	13
α -可氯丹 (α -Chlordane)	45	5	37	21
滴滴依 (DDE)	45	4	70	40
地特靈 (Dieldrin)	45	5	58	24
安特靈 (Endrin)	50	6	41	23
β -安殺番 (β -Endosulfan)	49	5	46	17
滴滴涕 (DDT)	49	4	40	29
安特靈醛 (Endrin aldehyde)	40	4	29	20
滴滴滴 (DDD)	48	5	35	21
四氯間二甲苯 (Tetrachloro-m-xylene)	49	2	176	211
十氯聯苯 (Decachlorobiphenyl)	17	29	104	93

註1：樣品中之添加濃度：500 - 1,000 ng/g，分析三個重複樣品。

註2：索氏萃取法以二氯甲烷萃取。

註3：超音波萃取法以二氯甲烷／丙酮 (1:1) 萃取。

註4：樣品淨化採用膠滲透淨化法。

註5：GC管柱為DB-608，30 m × 0.53 mm 內徑。

表十一

單一實驗室使用自動索氏萃取檢測黏土添加有機氯農藥之準確度

化合物	回收率%	
	DB-5	DB-1701
α -蟲必死 (α -BHC)	89	94
β -蟲必死 (β -BHC)	86	ND
飛佈達 (Heptachlor)	94	95
阿特靈 (Aldrin)	ND	92
安特靈醛 (Heptachlor epoxide)	97	97
γ -可氯丹 (γ -Chlordane)	94	95
α -安殺番 (α -Endosulfan)	92	92
地特靈 (Dieldrin)	ND	113
安特靈 (Endrin)	111	104
β -安殺番 (β -Endosulfan)	104	104
4,4'-滴滴涕 (4,4'-DDT)	ND	ND
滅蟻樂 (Mirex)	108	102

註1：自動索氏萃取操作條件

浸泡時間：45分鐘

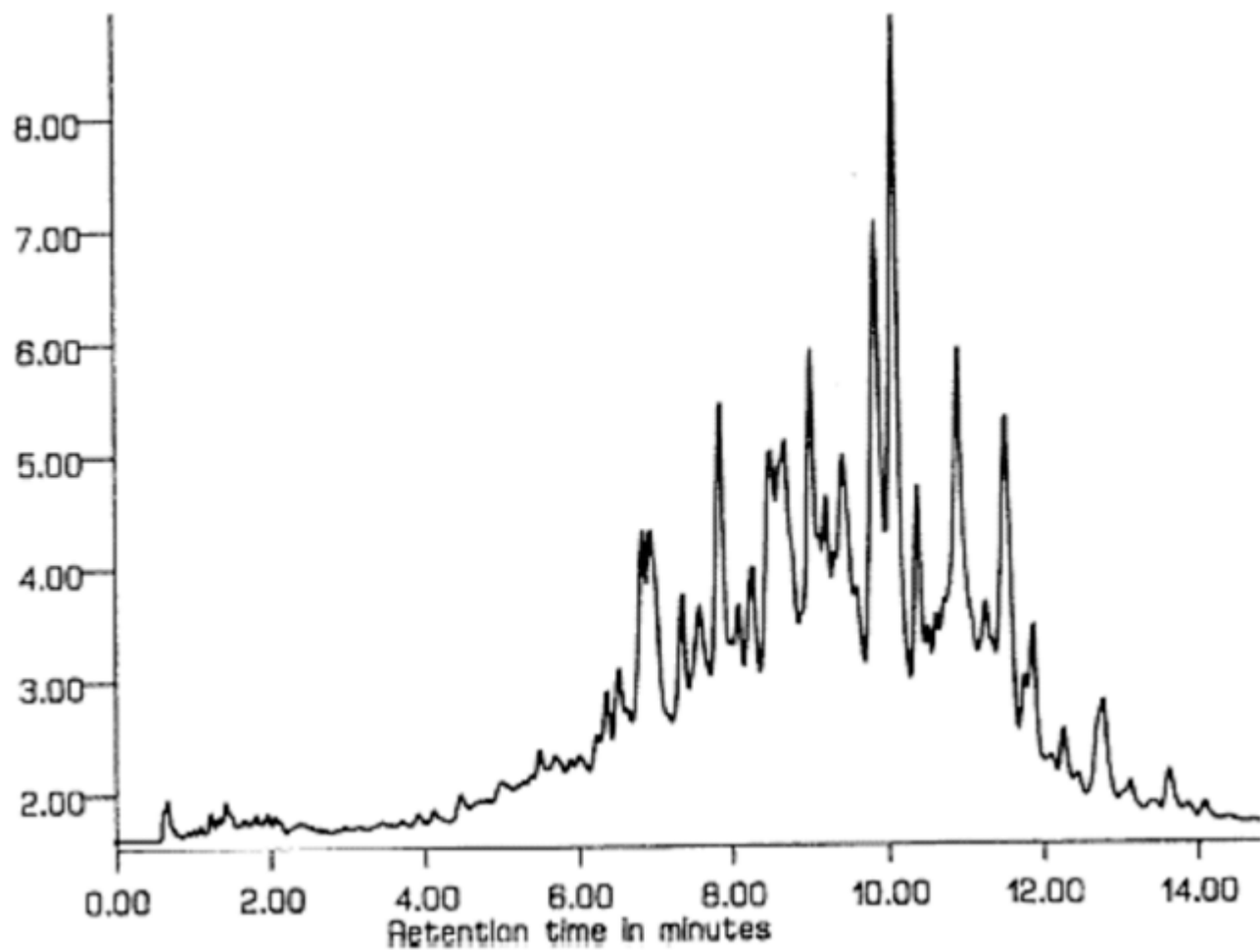
萃取時間：45分鐘

取樣量：10 g

萃取溶液：1/1的丙酮/己烷

註2：N.D.表示未測出。

註3：所有樣品添加量為 500 μ g/kg。



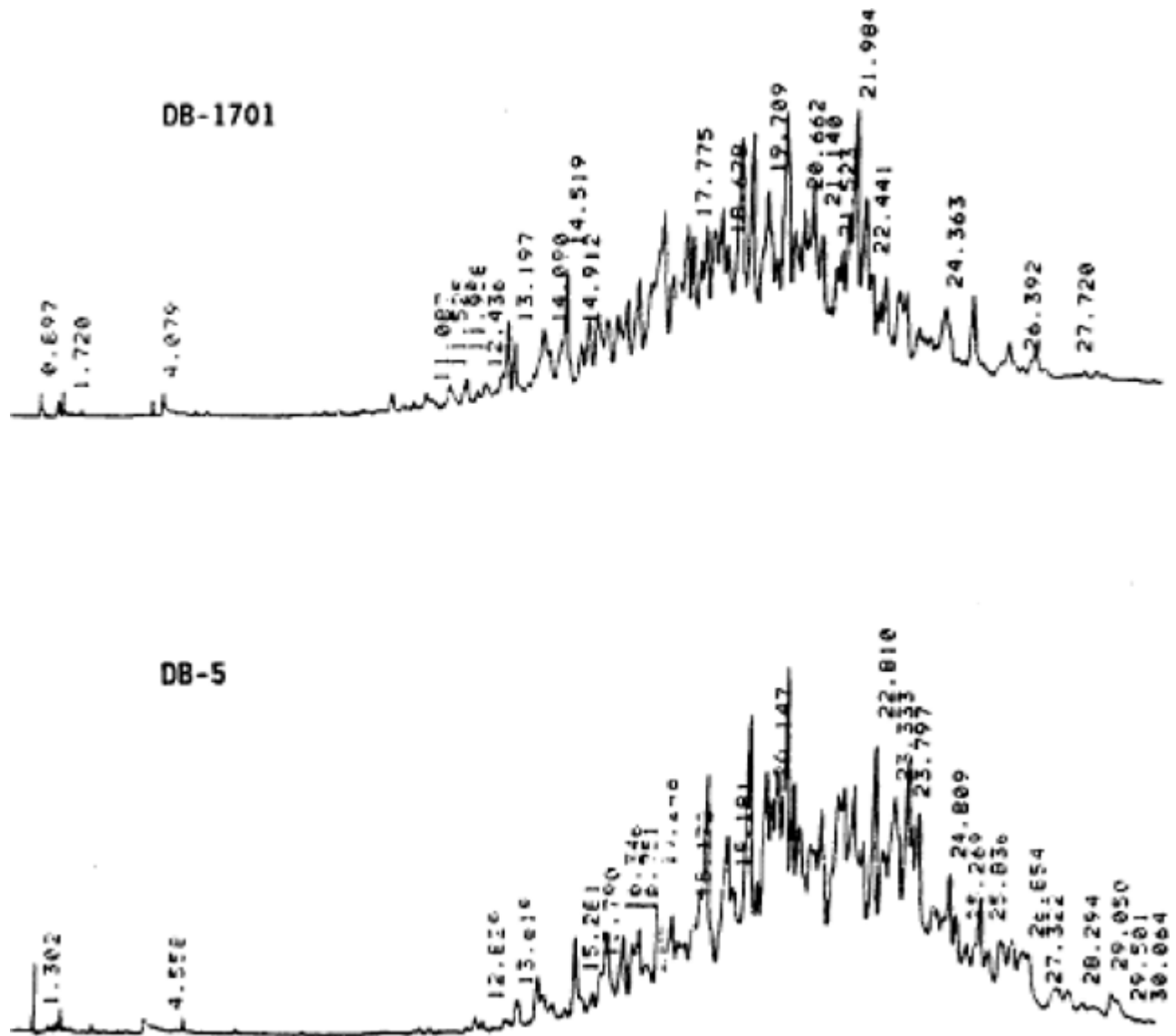
圖一 毒殺芬氣相層析圖譜

儀器條件：

管柱：SPB-608 (30 m × 0.53 mm內徑)

升溫程式：200℃ (維持2分鐘) 以每分鐘6℃ 的速率升至290℃

載流氣體壓力：16psi



圖二 蟲除滅氣相層析圖譜實例

儀器條件：

上者為DB-5管柱（30 m × 0.53 mm內徑，1.0 μm膜厚）之圖譜。

下者為DB-1701管柱（30 m × 0.53 mm內徑，1.5 μm膜厚）之圖譜。

升溫程式：150□（維持0.5分鐘）以每分鐘12□的速率升至190□（維持2分鐘），再以每分鐘4□的速率升至275□（維持10分鐘）。

分流器型式：管柱連接在一個注射埠的Y型連接器（J&W Scientific）和各自的電子捕捉偵測器。