一、 方法概要

本方法利用吹氣捕捉方式將水樣注入吹氣腔中，再通入惰性氣體，將水中汽油總碳氫化合物帶至捕捉管中，吹氣結束後，將捕捉管加溫，把捕捉管內的汽油總碳氫化合物藉由惰性氣體帶入氣相層析儀，搭配火焰離子偵測器，分析汽油總碳氫化合物含量。

二、 適用範圍

本方法檢測之汽油總碳氫化合物，相當於烷類從C_6到C_9範圍的碳氫化合物，其沸點約在60□到170□間。適用於地面水體、地下水、放流水、飲用水、飲用水水源及海水之汽油總碳氫化合物含量的檢測，單一實驗室所測得之方法偵測極限如表一及表二。

三、 干擾

(一) 大部分污染問題源自於吹氣捕捉設備載送氣體中的不純物，以及來自捕捉管前端接頭處釋出的有機物。必要時可以試劑空白來確認整個分析系統確實無污染。

(二) 樣品可能會在運送和儲存過程中，由於揮發性有機物（尤其是二氯甲烷及氟氯碳化合物）藉擴散透過樣品瓶的密封墊片而被污染。

(三) 分析過程如遇到濃度特別高的樣品，可緊隨著分析空白溶劑樣品，以確認系統是否有跨次污染。

(四) 水樣中可能會有一些非汽油系列之待測物，造成定量上的誤差。

四、 設備及材料

(一) 微量注射針：2 μL、5 μL、10 μL及25 μL以上之注射針；而2 μL及5 μL之注射針內，附0.5 mm內徑之不鏽鋼實心推針。

(二) 注射針閥：二通式，具旋轉密合接頭，適用於吹氣裝置。

(三) 注射針筒：5 mL或適量容積注射針筒，氣密式具開關閥。

(四) 分析天平：精確至 0.1 mg。

(五) 量瓶：10.0 mL等，棕色，硼矽玻璃材質。

(六) 小樣品瓶：約2 mL，供配製標準品盛裝用棕色樣品瓶，附螺旋蓋及內襯鐵氟龍墊片。

(七) 樣品瓶：約40 mL，採集水樣用之棕色樣品瓶，附螺旋蓋及內襯鐵氟龍墊片。

(八) 氮氣及氦氣：純度爲99.999%以上，可使用去水、去有機物及去氧裝置淨化之。

(九) 吹氣捕捉裝置或自動化吹氣捕捉裝置：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。以下爲參考條件：

１、 吹氣腔：可承裝5 mL或 25 mL等，樣品吹氣可採用直管式或濾膜式吹氣方式。

２、 捕捉管：長度至少需25公分，填充物的吸附劑依序爲：全管的三分之一爲2,6-聯伸苯氧化物之聚合物（2,6-Diphenylene oxide polymer），三分之一爲矽膠，及三分之一爲椰子活性碳；或其他如VOCARB 3000 K Type Trap之適當吸附材質。使用前需以270□加熱60分鐘。捕捉管需通氣於250□加熱6分鐘，同時將層析管柱加熱至260□驅趕干擾物。

３、 脫附設備：可將捕捉管快速加熱至270□以進行脫附。

(十) 氣相層析儀：具設定昇溫程式功能之氣相層析儀，以及其它必需之附件，如注射針、層析管柱及氣體等的完整分析系統。

１、 層析管柱：DB－624，長度30或60 m × 0.25至0.53 mm內徑，膜厚爲1.0至1.8μm；或其他可適當分離汽油成份之層析管柱。

２、 火焰離子偵測器

偵測器溫度：300□

輔助氣體：氮氣，45 mL/min

氫氣流速：30 mL/min

空氣流速：350 mL min

３、 數據處理系統

五、 試劑（註）

(一) 試劑水：不含有機物之去離子水，加熱並通入惰性氣體，去除水中可能含有的揮發性有機物質；或符合前述規格之市售純水。試劑水須儲存於乾淨的玻璃瓶中，加蓋保存於無有機溶劑污染的場所。

(二) 甲醇：殘量級或同級品，須與其他溶劑分開存放。

(三) 汽油標準品：可用市售之汽油或購置經確認濃度之標準溶液，作爲汽油標準品，儲存於–10□以下低溫。

(四) C_6、C_9汽油範圍烷類標準品：2-甲基戊烷（2-methylpentane）及1,2,4-三甲基苯（1,2,4-trimethylbenzene），用以建立汽油範圍始末滯留時間。

(五) 儲備標準溶液：精秤適量汽油標準品約0.1 g於10 mL量瓶中，以甲醇稀釋並定容，加瓶塞並翻轉量瓶數次加以混合，轉移至具鐵氟龍裡襯且附螺旋蓋之棕色瓶中，儲存於 -10□以下低溫。

(六) 中間標準溶液：由儲備標準溶液以甲醇溶劑稀釋至適當濃度，中間標準溶液貯存於具鐵氟龍襯裡且附螺旋蓋之棕色小瓶中，並使瓶端空間保持最小，儲存於 -10□以下低溫。

六、 採樣與保存

(一) 以乾淨採樣瓶裝填樣品時，須避免採樣人員的手套接觸樣品而產生污染。

(二) 採樣時打開樣品瓶瓶蓋，須以輕緩的動作將水樣導入採樣瓶內，避免震動而使水中之汽油揮發性物質漏失。裝滿水樣後，蓋上瓶蓋，並翻轉過來查看是否有氣泡產生，若有氣泡則重採樣品。

(三) 採樣後，立即密封樣品，必須冷藏在4 ± 2□下暗處保存，並於14天內完成分析。

七、 步驟

(一) 分析條件（僅供參考，可視實際需要適當調整之）

１、吹氣捕捉設備條件

吹氣溫度：35□

吹氣氣體：氮氣，40 mL/min

吹氣時間：11 min

除水吹氣（Dry Purge）時間：3 min

脫附預熱溫度：240□

脫附溫度：250□

逆吹洗氣體流率：4 mL/min

脫附時間：6 min

烘培淨化溫度：260□

烘培淨化時間：4 min

２、氣相層析分析條件（僅供參考，可視實際需要適當調整）

使用管柱：DB－624，60 m × 0.32 mm內徑，膜厚1.8 μm

注射器溫度：200□

載流氣體：氦氣，1.5 mL/min

層析升溫程式：40□維持6分鐘，再以每分鐘8□升溫至240□，維持在240□ 10分鐘。

(二) 檢量線製備

由自動進樣設備將水樣導入吹氣捕捉系統，或將5 mL注射針或其他容積注射針的腔塞移出，關閉針閥，加入不含有機物的試劑水至溢流，裝回腔塞，打開針閥調整不含有機物的試劑水至5 mL或適當水樣，再以微量注射針取1 μL檢量線標準溶液加入注射針內，關閉針閥，翻轉搖晃使之混合均勻，然後將注射針接至吹氣捕捉裝置，打開注射針之雙向閥，將此含有汽油標準溶液試劑水注入吹氣管內，關閉所有閥門，移去注射針，開始吹氣捕捉及層析分析的步驟。由五、(六)中間標準溶液，配製至少5種不同濃度檢量線標準溶液，於氣相層析儀以火焰離子偵測器，建立起始檢量線。最低一點濃度宜與方法定量極限之濃度相當，其餘的濃度，須涵蓋實際樣品的預測濃度，或在偵測器之工作範圍內。圖一為汽油氣相層析圖

選取代表汽油範圍（C_6～C_9）所在層析滯留時間，以2-甲基戊烷層析滯留時間為第一個主要尖峰，至1,2,4-三甲基苯最後一個主要尖峰，範圍內的尖峰面積總和與相對注入量製作成檢量線。標準溶液注入氣相層析儀所得之感應訊號（Response）對注入量所得之比值稱為校正因子（Calibration Factor，CF）。汽油總碳氫化合物之校正因子（CF）計算式如下：

$$\text{校正因子（CF）} = \frac{\text{尖峰面積總合}}{\text{所注入之重量（ng）}}$$

計算不同注入量時之校正因子，若工作之範圍內校正因子之相對標準偏差百分比（RSD%）小於20%，則可假設檢量線爲通過原點之直線，而以平均校正因子作定量。

檢量線製作之同時，須配製第二來源之檢量線中間濃度標準溶液，來做檢量線之確認。若待測物感應（或計算濃度）之相對誤差在 ± 15%以內，則此檢量線有效；若相對誤差大於 ± 15%時，則必須檢核系統後重新製作新檢量線。

(三) 檢量線查核

在進行樣品分析前，須配製近檢量線中間濃度標準溶液，做檢量線續用性之查核。分析過程中，每12小時亦須作一次檢量線續用性查核。若相對誤差值大於20%，則須重新配製檢量線標準溶液再確認；若相對誤差值仍大於20%，則須重新製備檢量線。以校正因子計算相對誤差值之算式如下：

$$\text{相對誤差值}\ (\%)=\frac{CF_1-\overline{CF}}{\overline{CF}}\times 100\%$$

$\overline{CF}$ ：起始檢量線之平均校正因子

CF_1：查核用之中間濃度校正因子

(四) 樣品分析

相同於檢量線製作的步驟，由自動進樣設備將水樣導入吹氣捕捉系統，或將5 mL及適當水樣注入吹氣腔內。樣品執行添加樣品分析或查核樣品分析，則以微量注射針取適當濃度的標準溶液注入水樣中或試劑水中，然後注入吹氣腔內，進行吹氣捕捉及層析分析步驟。

八、 結果處理

樣品中汽油總碳氫化合物含量之濃度可使用七、(二)中建立之檢量線平均校正因子及待測物滯留時間範圍內之尖峰面積總和計算之。計算方式爲

$$\text{濃度}\ (mg/L)=\frac{A}{\overline{CF}}\times D\times\frac{1}{V}\times 10^{-3}$$

其中

A：水中汽油樣品滯留時間範圍內之尖峰面積總和

D：樣品稀釋倍數

$\overline{CF}$ ：平均校正因子

V：水樣之體積（mL）

九、 品質管制

(一) 空白樣品分析：於進行樣品分析之前，檢測人員必須執行不含有機物試劑水的方法空白分析，以確認所有玻璃器皿和試劑無干擾。每批次樣品（樣品少於10個時）或每10個樣品至少執行一個空白分析，空白樣品分析結果需小於2倍方法偵測極限。

(二) 查核樣品分析：以空白樣品爲基質，加入適量的標準溶液後進行分析，計算其回收率。其頻率爲每一批次或每10個樣品執行一個查核樣品分析。

(三) 重複樣品分析：每一批次或每10個樣品執行一個重複樣品分析。

(四) 添加樣品分析：添加適量標準溶液到真實樣品後進行分析，計算其回收率。頻率爲每批次或每10個樣品中應做一個樣品添加。

十、 精密度與準確度

(一) 表一及表二爲單一實驗室進行真實樣品標準添加重複分析的回收率及相對百分偏差結果。

(二) 表三及表四爲單一實驗室以淡水及海水爲樣品基質，進行5組添加分析，添加量爲20 μg/L，測試所得的精密度及準確度。

十一、參考文獻

(一) 行政院環境保護署，水中石油系碳氫化合物檢測方法之建立，EPA–89–E3S3–03–01，中華民國89年12月。

(二) 行政院環境保護署環境檢驗所，土壤中汽油總碳氫化合物含量檢測方法，EPA–87–E3S4–03–01，中華民國87年6月。

(三) 行政院環境保護署，樣品製備與萃取方法－吹氣捕捉法，NIEA R104.01C，中華民國89年11月24日。

(四) 行政院環境保護署，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 R701.20C，中華民國85年10月15日。

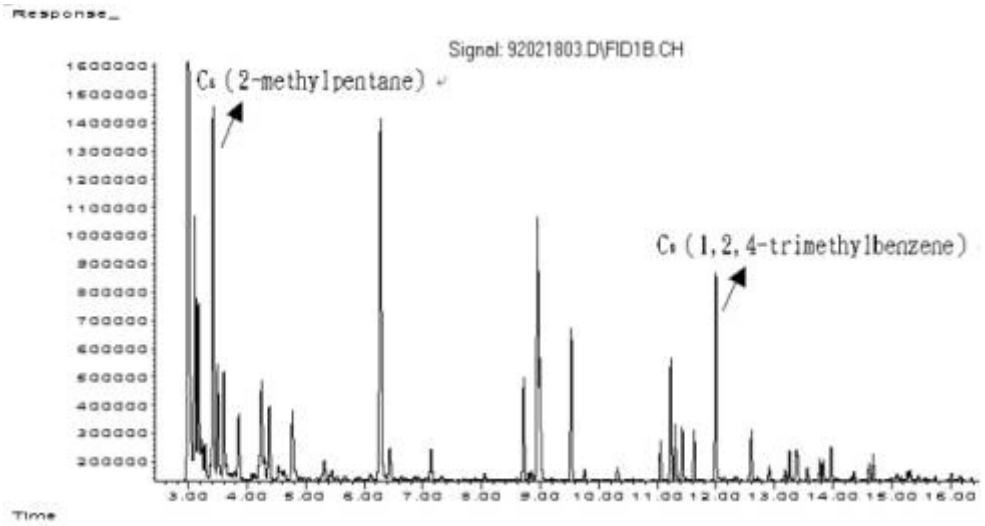
(五) 行政院環境保護署，非鹵有機物檢測方法－氣相層析儀／火焰離子化偵測法（GC/FID），NIEA R710.20C。中華民國87年6月20日。

(六) 行政院環境保護署，土壤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 M611.02C，中華民國92年9月24日。

(七) 行政院環境保護署，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 W785.54B，中華民國95年5月16日。

(八) U.S.EPA. Nonhalogenated Organics Using GC/FID Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8015B, Jan. 1995.

註：廢液分類處理原則－本檢驗相關樣品廢液，依有機非鹵素（不含氯有機溶劑）廢液處理。



圖一　汽油標準溶液層析圖

表一

淡水基質真實樣品之汽油總碳氫化合物分析結果

樣品編號	樣品分析值 μg/L	添加濃度 μg/L	添加分析值 μg/L	添加重複分析值 μg/L	添加回收率 %	添加重複回收率 %	相對百分偏差 %	方法偵測極限 μg/L
A	3.8	6.0	10.4	9.9	110	102	5.3	0.81
B	19.9	20.0	39.9	39.6	100	98	0.8	
C	9.5	10.0	19.0	18.0	95	85	5.4	

註： 樣品A～C分別爲以真實地下水及河川水基質任意添加待測物後之樣品分析所得結果。

表二

海水基質真實樣品之汽油總碳氫化合物分析結果

樣品編號	樣品分析值 μg/L	添加濃度 μg/L	添加分析值 μg/L	添加重複分析值 μg/L	添加回收率 %	添加重複回收率 %	相對百分偏差 %	方法偵測極限 μg/L
D	2.3	4.0	7.2	6.2	125	98	15.7	0.88
E	3.7	6.0	9.9	10.5	102	114	6.6	
F	32.1	20.0	54.6	54.5	112	112	0.3	

註： 樣品D～F分別爲以真實海水基質任意添加待測物後之樣品分析所得結果。

表三

淡水基質汽油總碳氫化合物之準確度和精密度測試結果

分析值μg/L	平均值μg/L	平均回收率（%）	標準偏差μg/L	精密度（RSD）%	準確度（X）%
19.4 18.4 19.6 19.7 17.9	19.0	95	0.8	4.2	87～103

配製濃度：20μg/L（相當於水樣濃度）

表四

海水基質汽油總碳氫化合物之準確度和精密度測試結果

分析值μg/L	平均值μg/L	平均回收率（%）	標準偏差μg/L	精密度（RSD）%	準確度（X）%
19.3 19.5 18.7 20.2 19.0	19.3	97	0.6	3.0	91～103

配製濃度：20μg/L（相當於水樣濃度）