

土壤、底泥及事業廢棄物中多氯聯苯檢測方法 - 氣相層析儀法

中華民國 102 年 7 月 17 日環署檢字第 1020060742 號公告

自中華民國102年9月15日生效

NIEA M619.03C

一、方法概要

本方法使用配備電子捕捉偵測器 (ECD) 或電解導電感應偵測器 (ELCD) 之毛細管柱氣相層析儀，檢測各類基質樣品萃液中之多氯聯苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs)，分析結果可用阿洛可樂 (Aroclors) 表示或個別之多氯聯苯同源物 (congeners) 表示。

二、適用範圍

(一) 本方法適用於土壤、底泥、事業廢棄物 (含液態) 或其他基質樣品萃液中之多氯聯苯檢測。可使用單或雙管柱兩種方法，檢測下表中之待測物，且亦可適用於分析其他種同源物。

待測物	CAS No. ^a	IUPAC # ^b
Aroclor 1016	12674-11-2	-
Aroclor 1221	11104-28-2	-
Aroclor 1232	11141-16-5	-
Aroclor 1242	53469-21-9	-
Aroclor 1248	12672-29-6	-
Aroclor 1254	11097-69-1	-
Aroclor 1260	11096-82-5	-
2-氯聯苯 (2-Chlorobiphenyl)	2051-60-7	1
2,3-二氯聯苯 (2,3-Dichlorobiphenyl)	16605-91-7	5
2,2',5-三氯聯苯 (2,2',5-Trichlorobiphenyl)	37680-65-2	18
2,4',5-三氯聯苯 (2,4',5-Trichlorobiphenyl)	16606-02-3	31
2,2',3,5'-四氯聯苯 (2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl)	41464-39-5	44
2,2',5,5'-四氯聯苯 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	35693-99-3	52
2,3',4,4'-四氯聯苯 (2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)	32598-10-0	66
2,2',3,4,5'-五氯聯苯 (2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphenyl)	38380-02-8	87
2,2',4,5,5'-五氯聯苯 (2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl)	37680-73-2	101
2,3,3',4',6-五氯聯苯 (2,3,3',4',6-Pentachlorobiphenyl)	38380-03-9	110
2,2',3,4,4',5'-六氯聯苯 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	36065-28-2	138
2,2',3,4,5,5'-六氯聯苯 (2,2',3,4,5,5'-Hexachlorobiphenyl)	52712-04-6	141

2,2',3,5,5',6-六氯聯苯 (2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphenyl)	52663-63-5	151
2,2',4,4',5,5'-六氯聯苯 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	35065-27-1	153
2,2',3,3',4,4',5-七氯聯苯 (2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl)	35065-30-6	170
2,2',3,4,4',5,5'-七氯聯苯 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	35065-29-3	180
2,2',3,4,4',5',6-七氯聯苯 (2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphenyl)	52663-69-1	183
2,2',3,4',5,5',6-七氯聯苯 (2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl)	52663-68-0	187
2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯聯苯 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl)	40186-72-9	206

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

^b 國際純化學暨應用化學聯合會 (IUPAC) 定義之同源物代號

- (二) Aroclors 為一多成分之混合物，當樣品中含有一種以上之 Aroclors 時，較有經驗之分析員，才可以得到可接受的定性和定量分析結果。當樣品經風化或處理技術，而分解後，也需要較有經驗的分析員，來進行分析。經風化後之多成分混合物的層析圖譜的波峰型態，可能會和 Aroclors 標準品之層析峰圖型相差甚多。
- (三) 上表中之七種 Aroclors，經常被列入環保法規。管制單位一般許可用 Aroclors，表示多氯聯苯之定量結果，但以此法，定量長期曝露在環境中之多氯聯苯極為困難。本方法，因此提供分析多氯聯苯同源物之步驟，上表中之 19 項多氯聯苯同源物，已經過本方法測試，選用這些同源物測試的原因，在於此 19 項在一般 Aroclors 的配方中，極為常見。這 19 項多氯聯苯同源物，並不代表平面或毒性最強的多氯聯苯。這 19 項同源物的分析程序，亦可適用於其他不在表中的同源物，或用為建立其他同源物，分析程序的範本。但是並非所有 209 個多氯聯苯同源物，都可用本方法所述的層析管柱及程序分離，如以本方法的步驟，擴展至其他同源物的分析時，分析員必須紀錄解析度可能較差的同源物，或是針對實際的應用，訂定一適用於計算共同流出的同源物檢測結果的方式。
- (四) 當樣品中有多氯聯苯時，多氯聯苯同源物法，可以提供較準確之定量結果，因此，可視管制需要和計畫目的，使用本方法分析

Aroclors、多氯聯苯同源物或多氯聯苯總量。檢測經環境曝露之 Aroclors 時，同源物法非常有用。然而，當管制濃度是以 Aroclors 表示時，分析員使用同源物法時需注意，此外，如需檢測低濃度（ppt）平面多氯聯苯的同源物時，本方法並不適用。

- (五) 單管柱分析結果，需用第二種管柱確認或使用至少另一種方法予以定性。本方法提供第二種管柱之分析條件，可用以確認第一支管柱之分析結果。若感度許可的話，亦可使用氣相層析/質譜儀予以確認。
- (六) 本方法，包含選擇使用雙管柱的分析方式；此方式係在硬體的配備中，將兩支層析管柱連接在同一注入口上，管柱末端，則分別接在不同的偵測器。選用此分析方式，可以在同一次注入樣品時，得到兩種不同管柱的分析結果。
- (七) 分析員需針對特定之待測物，選擇最適用之管柱、偵測器和校正步驟。對每一分析樣品基質（如萃取樣品後之正己烷溶液、稀釋之油樣等）需建立基質績效數據、分析系統穩定性和儀器校正。可參考所附的層析圖和氣相層析儀條件。
- (八) 在採用本方法前，分析員應參閱可能使用於本檢測方法過程中，各種基本方法的步驟（如樣品的萃取、製備、淨化及分析等步驟），以取得更多的資料，如品質管制流程、可接受品質規範的建立、計算方式及常用的指引等，同時分析員，亦有責任證明其所使用的分析技術，適用於所檢測的待測物、樣品基質以及其濃度範圍。

三、干擾

- (一) 高、低濃度樣品交互分析時，常有因樣品殘留，而導致之污染，為減少污染，樣品注射器應以溶劑充分沖洗，在分析完一高濃度之樣品後，注入溶劑以檢視是否有污染。
- (二) 來自樣品共萃物之干擾，會隨基質不同而改變，本方法雖然有提供一般的淨化技術或參考文獻，特殊樣品仍需額外之淨化步驟，以達到所需之分離程度和定量要求，本方法的四個干擾來源可區分為：
 1. 污染之溶劑、試劑或樣品處理設備。
 2. 污染之氣相層析儀載流氣體、配件、管柱表面或偵測器表面。
 3. 從樣品中萃出之化合物，對偵測器會產生感應者，如有機氯農藥等包括 DDT 及其衍生物（DDE、DDD）。（註 1）
 4. 並非所有 209 個多氯聯苯同源物，都可用本方法所述的層析管柱及程序分離，如以本方法的步驟，擴展至其他同源物的分析

時，分析員必須紀錄解析度可能較差的同源物，或是針對實際的應用，訂定一適用於計算共同流出的同源物檢測結果的方式。

- (三) 分析多氯聯苯時，在處理樣品時，所導入的鄰苯二甲酸酯污染，會造成嚴重的問題。
1. 普通柔軟塑膠中，含有不等量的鄰苯二甲酸酯，在操作中易被萃出或溶出，最好避免接觸鄰苯二甲酸酯材質，並檢查溶劑和試劑中之鄰苯二甲酸酯污染，以減少鄰苯二甲酸酯之污染。
 2. 可能需徹底淨化溶劑、試劑和玻璃器皿，以消除來自背景之鄰苯二甲酸酯干擾。
 3. 可使用「硫酸/高錳酸鉀淨化法」除去此類化合物。
- (四) 在萃取時，經常會交互污染玻璃器皿，尤其是曾經溶劑濕覆的器皿表面。玻璃器皿需清洗的非常乾淨。
1. 使用玻璃器皿後，儘速以最後使用的溶劑淋洗，再依序以溶於水中之清潔劑、自來水、不含有機物之試劑水淋洗，晾乾玻璃器皿後，在 130 °C 烘箱乾燥數小時，或用甲醇淋洗後再晾乾，儲存玻璃器皿於乾淨之環境中。（註 2）
 2. 亦可採用其他適當的方式，清潔玻璃器皿，如以高溫爐升溫至 430 °C 加熱 30 分鐘。但不可將定量容器放入高溫爐內，因高熱將燒除容器上的刻度，並使容器變形，改變其體積。
- (五) 硫（S₈）很容易從土壤樣品中萃出，在分析多氯聯苯時，會造成干擾，可用「去硫淨化法（NIEA M186）」予以去除。

四、設備及材料

- (一) 氣相層析儀：具備管端注射及分流/非分流式注射埠之完整配備的氣相層析儀分析系統及所有附件配備，包括注射針、分析管柱、氣體、電子捕捉偵測器（ECD），記錄儀/積分儀或數據處理系統。如符合計畫需求，亦可使用電解導電感應偵測器（ELCD）。使用雙管柱時，層析儀必須配備兩個獨立的偵測器。
- (二) 氣相層析管柱：本方法使用單一及雙管柱分析法。單一管柱分析，使用第一支管柱測定待測物後，再用第二支管柱做確認分析（見第八（四）節中之氣相層析儀/質譜儀（GC/MS）確認分析之敘述）。單一管柱分析，可使用窄口（≤ 0.32 mm 內徑）管柱或寬口（0.53 mm 內徑）管柱。雙管柱分析，則是將單一注入物分流到在同一氣相層析儀中的兩支管柱，雙管柱分析，通常使用寬口（0.53 mm 內徑）管柱；在實際應用上，只要分析員能證實方法績效可被接受並保留紀錄，其他口徑的管柱亦可使用。第三

種方式為在同一氣相層析儀中使用雙管柱，但管柱分別接到不同的注入口及偵測器。

本節中所列的管柱，為測試方法績效時所採用之管柱；本方法列出下述管柱，不代表排除採用其他管柱的可行性，只要方法績效的數據（如解析度、待測物的分解及靈敏度等），能夠符合實際應用上的品管要求，實驗室亦可使用別種毛細管柱或其他口徑的管柱。

1. 單一管柱分析用之窄口管柱（除非用 GC/MS 做確認分析，否則需使用下列兩種管柱分析），需裝置在分流/非分流注射埠上。
 - (1) 30 m × 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 μm。
 - (2) 30 m × 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 1 μm。
2. 單一管柱分析用之寬口管柱（除非用 GC/MS 做確認分析，否則需使用下列三種管柱中的兩種管柱做分析），寬口管柱需使用 1/4 吋注射埠和專為此類管柱用之去活性內襯。
 - (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 SE-54 (DB-5, SPB-5, Rtx-5 或同級品)，膜厚 1.5 μm。
3. 雙管柱分析用寬口管柱（選用下列任一組合）
 - (1) 管柱組合 1：
30 m × 0.53 mm ID，塗覆之 95 % 二甲基- 5% 二苯基聚矽氧烷之 SE-54 (DB-5, SPB-5, Rtx-5 或同級品)，膜厚 1.5 μm。
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。
管柱組合 1，需裝置在壓緊-密合式 Y-型玻璃製三向式連接分流器 (J&W. Scientific 或同級品)，或 Y-型熔矽連接器 (Restek 或同級品) (註 3)。
 - (2) 管柱組合 2：
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。

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。

管柱組合 2 需裝置在 8 吋去活性 Y-型玻璃製三向式連接分流器 (Supelco，或同級品)。

(三) 量瓶：10 mL 和 25 mL，用於配製標準溶液。

五、試劑

(一) 正己烷、乙醚、二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、甲苯及異辛烷：殘量級或同級品。

(二) 試劑水：不含待測物之試劑水。

(三) 儲備標準溶液 (1,000 mg/L)：可用純標準品自行配製或採購經確認之標準溶液。(註 4)

1. 儲備標準溶液的製備：稱量 0.01 g (精秤至 ±0.1 mg) 之純標準品，置於 10 mL 之量瓶中，以異辛烷或正己烷溶解，稀釋定容至標線。若純標準品之純度，證實大於 96 % 以上時，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。

2. 市售之儲備標準溶液，不論其濃度為何，如經廠商或另一獨立來源予以確認，亦可使用。

(四) Aroclors 之檢量線標準溶液

1. 由 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 混合，所製備的標準溶液，會包括其他 5 種 Aroclors 的主要波峰，因此，可混合 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260，所製備的 5 種不同濃度之標準溶液，來建立初始檢量線，並確認偵測器感應的線性，而不需建立所有 7 種 Aroclor 的多點檢量線；此外，這項標準品混合液，可用以證實樣品中，不含任何 Aroclors 的波峰，如某一樣品中，含有 Aroclor 1016 或 Aroclor 1260，則此標準品亦可用為定量。用異辛烷或正己烷稀釋儲備標準溶液，製備至少 5 種不同濃度且含等量 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 的檢量線標準溶液。其濃度需涵蓋真實樣品之預估濃度，並在氣相層析儀偵測器的線性範圍內。

2. 必須藉助其他 5 種 Aroclors 標準品的個別圖譜型態，來辨認樣品中待測物的組成類別。如果上述 Aroclor 1016/1260 標準品，顯示偵測器呈線性，且選用檢量線，通過原點的校正方式時，則可用這 5 種 Aroclors 單獨的標準溶液，來計算每個 Aroclor 的感應因子；用其他 5 種 Aroclors，分別配製一標準溶液。配製濃

度通常應落於偵測器線性範圍的中間，亦可選擇配製更低的濃度。

- 3.可採用其他標準品（如其他 Aroclors）和其他校正的方式（如對單獨的 Aroclors 以非線性的方式校正）以達到計畫的需求。如已知 PCBs 污染的來源，則可使用該特定的 Aroclors 標準品。參見「層析檢測方法總則（NIEA M150）」中，非線性的校正方式。

（五）多氯聯苯同源物之檢量線標準溶液

- 1.若檢測結果，需以個別之多氯聯苯同源物表示，需配製每一純同源物之檢量線標準溶液，適用範圍之表中列有本方法測試過之 19 種多氯聯苯同源物及其 IUPAC 代號。本方法，亦可能適用於測試其他種多氯聯苯同源物，但必須紀錄解析度可能較差的同源物，或是針對實際的應用，訂定一適用於計算共同流出的同源物檢測結果的方式。
- 2.使用和配製 Aroclors 標準溶液相同之步驟，配製多氯聯苯同源物標準溶液，或購買市售之標準溶液。使用異辛烷或正己烷稀釋儲備標準溶液，配製至少 5 種不同濃度的標準溶液，其濃度需涵蓋真實樣品之預估濃度，並在氣相層析儀偵測器的線性範圍內。

（六）內標準品（選用）

- 1.分析多氯聯苯同源物時最好使用內標準品，以十氯聯苯（Decachlorobiphenyl）為內標準品，在分析前添加至各樣品萃液內。亦需添加至起始檢量線標準溶液內。
- 2.分析多氯聯苯混合物（即 Aroclors）時不需使用內標準品，使用十氯聯苯為擬似標準品。
- 3.當分析某些多氯聯苯同源物，而十氯聯苯為待測物之一時，參見下節（七）擬似標準品之第 2 點。

（七）擬似標準品（選用）

本方法的績效，應以擬似標準品來監測，擬似標準品需添加至所有樣品，擬似標準品的選擇，則依分析的類別而定（即 Aroclors 或多氯聯苯同源物）。下列化合物為建議使用的擬似標準品，其他擬似標準品，只要能證實並記錄方法績效數據品質，可符合特定應用需求，則亦可採用此化合物。

- 1.分析多氯聯苯混合物（即 Aroclors）時，使用十氯聯苯為擬似標準品，在萃取前添加至各樣品中。以丙酮製備十氯聯苯溶液，建議濃度為 5 mg/L，四氯間二甲苯亦可用為 Aroclor 分析的擬似

標準品，如需以丙酮配製，建議添加溶液濃度為 5 mg/L（如適用於特定應用時，亦可使用其他擬似標準品濃度）。

2. 分析多氯聯苯同源物時，十氯聯苯已被用為內標準品，故不能再用其為擬似標準品。因此，可使用四氯間二甲苯為擬似標準品。建議以丙酮配製濃度為 5 mg/L 的四氯間二甲苯溶液（如適用於特定應用時，亦可使用其他擬似標準品濃度）。

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）」、「底泥採樣方法（NIEA S104）」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±2 暗處冷藏；採樣後 14 天內完成萃取；萃取後 40 天內完成分析。採樣後之樣品需放置於暗室中冷藏，水溶液樣品須在 7 天，固體或半固體樣品須在 14 天內萃取淨化處理，樣品於萃取後，應在 40 天內完成分析。（註 5）

七、步驟

（一）樣品萃取

1. 參閱各方法的指引，選擇適當的萃取方法，一般而言事業廢棄物萃液或水溶液可用「分液漏斗液相 - 液相萃取法」、「連續式液相 - 液相萃取法」、「固相萃取法」，或其他適當的前處理方法，在酸鹼度為中性時，以二氯甲烷萃取。固體樣品則可用正己烷/丙酮（1：1）或二氯甲烷/丙酮（1：1）以「索氏萃取法」、「加壓流體萃取法（NIEA M189）」、「微波萃取法」、「超音波萃取法（NIEA M167）」、「超臨界流體萃取法（NIEA M192）」或其他適當的前處理方法萃取。組織樣品可用「超臨界流體萃取法」或其他適當的前處理方法萃取。（註 6）

溶劑的選取，需視待測物而定，沒有任何一種溶劑，可適用於所有的待測物族群，必須以待測物及其濃度範圍的合理方法績效數據，來證實所採用的溶劑（包括方法所述之溶劑）為恰當。此項評估，至少需包括以潔淨基質，作一最初績效評估，對每一種新類別的樣品，都必須添加標的待測物，並量測其回收率；「層析檢測方法總則」中對此項評估、以及添加樣品和查核樣品等分析，應如何建立方法績效要求的程序，均有詳述。

2. 參考樣品（SRM）、野外污染樣品或添加樣品，可用來證實所選擇的萃取方法，適用於分析新的樣品基質，因此分析不同基質之新的樣品前，需將待測物（Aroclors 或多氯聯苯同源物）添

加至該樣品基質中，以測定待測物之回收率和偵測極限。若不預期樣品中，含特定的 Aroclors，則添加 Aroclor 1016/1260 的混合液不失為一適當的選擇。可參考各萃取方法及「層析檢測方法總則」中所述，在例行分析時，相關之起始方法績效測試和添加樣品分析的說明。

(二) 萃液淨化

乾淨的樣品基質，通常不需經過淨化程序，但多數環境及廢棄物樣品的萃液，在分析前皆需經另外的處理。淨化方法的選用，應依樣品的特性及檢測數據品質目標而定。參考「去硫淨化法」和「硫酸/高錳酸鉀淨化法」中所述之萃液淨化步驟。

(三) 氣相層析儀之建議分析條件

本方法容許選用單一注射口連接單一管柱或雙管柱的配置；本方法所列的管柱，為測試方法績效時，所採用之管柱。只要方法績效的數據（如解析度、待測物的分解及靈敏度等）能夠符合實際應用上的品管要求，實驗室亦可使用別種毛細管柱或其他口徑的管柱。

1. 單管柱分析：可選用 0.25 至 0.32 mm 內徑或 0.53 mm 內徑毛細管柱，需要較佳之層析解析度時，建議使用窄口（0.25 至 0.32 mm 內徑）管柱，但樣品容許量較低。使用窄口管柱分析時，樣品最好是較為乾淨或是已經過淨化的萃取液；寬口管柱（0.53 mm 內徑）則適用於分析較複雜之環境和廢棄物樣品。可自行選用適當的管柱。
2. 雙管柱分析：雙管柱/雙偵測器法使用二種不同極性之 30 m × 0.53 mm 內徑的熔矽毛細管柱，對待測物有不同之選擇性。此對管柱可連接在一個注射埠的 Y-型連接器和各自的電子捕捉偵測器或兩個注射埠及各自的偵測器上。可自行選用適當的管柱。
3. 氣相層析儀升溫設定和流速
 - (1) 表二列出單管柱分析時，使用窄口或寬口毛細管柱，分析多氯聯苯混合物（即 Aroclors）時的氣相層析儀分析條件，表三列雙管柱分析時的氣相層析儀分析條件。參考此二表中，建議之氣相層析儀分析條件，建立能分離待測物，所需之氣相層析儀升溫設定和流速。
 - (2) 分析多氯聯苯同源物時，可能會遇到多氯聯苯-153 同源物和其他樣品之組成化合物共同流出之困難；分析多氯聯苯混合物（即 Aroclors）時，需調整氣相層析儀分析條件至能足夠分離每一 Aroclors 中之特性波峰。

(3) 表四和表五為使用表二之氣相層析儀分析條件，採雙管柱分析所得之 73 個 Aroclors 波峰的滯留時間；表中所列，僅為說明使用本方法所述之氣相層析管柱、升溫程式及流速等條件時，所得滯留時間。表中所用的波峰編號，並非 IUPAC 的同源物代號，而是代表其從氣相層析儀管柱沖提出的先後次序。

(4) 條件設定後，所有標準品及樣品均需以相同操作條件分析。

(四) 檢量線製備

1. 配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度應宜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與確認。(註 7)

2. 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品(若無第二來源標準品時，至少應使用另一獨立配製之標準品)進行分析確認，其分析結果應合於相對誤差值在 $\pm 15\%$ 以內，確認不過時應追查原因。

3. 當多氯聯苯需定量為同源物時，起始檢量線需包含所有待測物的標準品。參見「層析檢測方法總則」中的各種校正方式。

4. 當多氯聯苯需定量為 Aroclors 時，起始檢量線可分為兩部分，說明如下：

(1) 如五(四)1.節所述，由 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 混合所製備的標準溶液，包括代表其他 5 種 Aroclors 的眾多波峰，因此這項標準品混合液，可用以確認偵測器感應的線性及證實樣品中，不含任何 Aroclors 的波峰；此外，如某一樣品中含有 Aroclor 1016 或 Aroclor 1260，則此標準品，亦可用為定量。因此可用 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 的混合溶液，建立多點起始檢量線。參見「層析檢測方法總則」七、步驟中，有關線性及非線性校正的指引。

(2) 樣品中待測物的組成類別，須由其他 5 種 Aroclors 標準品的個別圖譜型態來辨認。如果上節所述 Aroclor 1016/1260 的混合標準品，顯示偵測器呈線性，則可用個別的標準，以傳統檢量線通過原點的校正方式，計算每種 Aroclors 單一濃度的感應因子；此 5 種個別 Aroclors 的標準溶液需在分析樣品前分析，但與上節分析 5 種 Aroclor 1016/1260 混合標準溶液次序前後並不重要。非線性校正的方式，可參見下節的說明。

- (3) 當只監測幾種 Aroclors 時，可針對這幾種 Aroclors 建立多點檢量線（如：待測物為 Aroclor 1232，則配製 5 種不同濃度 1232 的標準溶液，以線性方式校正），而不應使用第五（四）1.節中所述 1016/1260 的混合標準溶液，或第五（四）2.節中所述辨認圖譜型態的標準品。使用非線性校正模式時，對每一種待測的 Aroclors，需注入 5 種以上不同濃度的標準溶液，以適當量度偵測器的感應。
5. 建立適當的單一管柱或雙管柱組合的氣相層析儀分析條件（七（三）節），將儀器調整到適當的條件，使待測物可得最高的解析度和靈敏度。最終溫度需達 240 至 275 才能將十氯聯苯沖提出；使用具升壓程式的注射埠，可以改善較晚沖提出待測物的波峰形狀。（註 8）
 6. 注入 2 μ L 的檢量線標準溶液。若能證實待測物能產生足夠感度時，亦可注入其他體積之檢量線標準溶液。
 7. 記錄定量用之每一同源物或每一 Aroclor 特性波峰的波峰面積（或高度）。
 - (1) 每一 Aroclors 至少需選用 3 個波峰，最好選用 5 個，這些波峰需能代表待測之 Aroclors；應選用該 Aroclors 標準品內最大波峰 25 % 以上高度的波峰，對每一種 Aroclors，所使用的 3 至 5 個波峰，必須至少有一個波峰是該 Aroclors 所特有；在 1016/1260 的混合標準液，至少應選用 5 個波峰，任一波峰，均不應為此兩種 Aroclors 所共有。
 - (2) 較晚沖提出的波峰成份，通常在環境中最為穩定。表六所列為在單一管柱分析時，所用之兩種氣相層析儀管柱上不同 Aroclors 特性波峰，所得到之滯留時間，表七所列，為在各 Aroclors 混合物中的 13 種多氯聯苯同源物組成，表八所列為用 DB-5 寬口管柱所得到之 20 種多氯聯苯同源物的滯留時間。可參考上述各表，選取適當的波峰。
 8. 使用內標準品法分析多氯聯苯同源物時，用下式計算檢量線標準溶液中每一同源物相對於內標準品十氯聯苯的感應因子（RF）。

$$RF = \frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s}$$

其中

A_s = 待測物或擬似標準品之波峰面積（或高度）。

A_{is} = 內標準品之波峰面積 (或高度)。

C_s = 待測物或擬似標準品之濃度, $\mu\text{g/L}$ 。

C_{is} = 內標準品之濃度, $\mu\text{g/L}$ 。

9. 使用外標準品法分析多氯聯苯混合物 (即 Aroclors) 時, 用下式計算起始檢量線標準溶液中每一 Aroclors 特性波峰的校正因子 (CF)。

$$CF = \frac{\text{標準溶液之波峰面積(或高度)}}{\text{注入標準品的總量(ng)}}$$

依上述公式, 每一特性波峰, 都可用注入標準品的總量, 計算出一校正因子, 這些單獨的校正因子, 可用來定量樣品中每一相對應波峰的分析結果。詳見八結果處理。

由 Aroclor 1016/1260 標準溶液製作的五點檢量線, 將有五組校正因子, 每一組包含對此混合液所選用的五個 (或更多) 波峰, 換言之, 此混合液至少有 25 個單獨的校正因子。其他單一濃度的每一 Aroclors 標準溶液, 則至少有 3 個校正因子, 每一個相對應於所選用的波峰。

10. 採線性方式校正時, 使用從起始檢量線標準溶液, 所得到之 RF 或 CF, 評估起始檢量線之線性; 計算每一多氯聯苯同源物或 Aroclors 波峰之平均 RF 或 CF, 標準偏差, 和相對標準偏差 (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。

使用 Aroclor 1016/1260 混合液, 來檢視偵測器感應時, 對其他 5 種只分析單一濃度的 Aroclors, 必須採線性校正模式。如對個別的 Aroclors 製作多點檢量線, 以標準溶液所得到的校正因子, 來評估其線性, 參見「層析檢測方法總則」中對檢量線線性評估, 一般而言, 非線性校正也會對 Aroclors 的每個特性波峰另作考量。

(五) 滯留時窗

化合物的確認，通常以絕對滯留時間來判定；由於滯留時窗對判定待測物非常重要，採用絕對滯留時間時，必須以「層析檢測方法總則」中所述方式，建立滯留時窗。建立滯留時窗，可補償因樣品注入量和正常之層析變異，導致絕對滯留時間的少許偏移，需小心建立滯留時窗的寬度，以減少偽陽性和偽陰性結果；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，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；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。應詳細參閱「層析檢測方法總則」中建立滯留時窗的方式。在實際應用上，其他確認化合物的方式，如經證實為適當並保留紀錄，則亦可採用。當以內標準品法，判定多氯聯苯含有那些同源物，可同時使用絕對滯留時間及相對滯留時間（相對於內標準品）。

(六) 樣品分析與檢量線查核

1. 使用與起始校正時相同之氣相層析儀分析條件分析樣品。
2. 在進行樣品分析前，須配製一個檢量線中間濃度標準品來做檢量線之查核，分析過程中，每 12 小時亦須作一次檢量線查核。分析 Aroclors 時，查核標準品需為 Aroclor 1016 和 Aroclor 1260 的混合物，檢量線查核不包括分析其他供圖型辨認用之 Aroclors 標準溶液，但分析員可能需在分析 Aroclor 1016/1260 混合物做檢量線查核後，再分析其他一種 Aroclors。

- (1) 在例行校正時，從檢量線中間濃度查核標準品計算求得之每一待測物的校正因子 (CF_v) 和起始校正時，所求得到之平均校正因子 (\overline{CF}) 的相對誤差百分比不得超過 $\pm 15\%$ 。

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

\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) 使用內標準品法，分析多氯聯苯同源物時，從檢量線中間濃度查核標準品計算，求得之感應因子 (RF_v) 和起始校正時所求之平均感應因子 (RF) 的相對誤差百分比不得超過 $\pm 15\%$ 。

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

$\overline{\text{RF}}$ ：由起始校正所得的平均感應因子

RF_v ：待測物的感應因子

- (3) 若有任一 CF 或 RF 落在上述管制範圍外時，依「層析檢測方法總則」七、步驟中，所述方式計算所有待測物的平均相對誤差百分比，如果所有待測物的平均感應在 $\pm 15\%$ 之內，則可視為檢量線已經查核，但此項平均值需如方法總則中所述，包含檢量線中所有的待測物，無論該待測物是否為計畫中的標的物；同時必須提供數據使用者，此項檢量線查核數據，或一份已超出 $\pm 15\%$ 範圍待測物的表單。
- (4) 如果校正無法在 $\pm 15\%$ 範圍內（每個化合物或所有化合物的平均值），檢查儀器操作條件，必要時，將條件回復到原始的設定，重新分析檢量線查核標準品，如待測物仍不能達到 $\pm 15\%$ 的要求，則必須重新製作檢量線。
3. 注入一定量的樣品萃取液，建議使用 $2 \mu\text{L}$ ，分析標準品和樣品萃取液所注射的體積必須相同，記錄注射體積和層析圖中之波峰面積。
4. 使用內標準品或外標準品法對已確認的待測物進行定量，若波峰的感應超出層析系統的線性範圍，稀釋萃取液後，重新分析。若波峰有重疊現象，導致誤算波峰面積時，建議使用波峰高度以代替波峰面積。
5. 以外標準品法分析樣品，需伴有可接受之起始校正、檢量線之分析確認，和每 12 小時須作一次檢量線查核。所有這些標準品的分析結果必須符合七（六）2.節的要求。建議注入多種濃度之標準溶液（多氯聯苯混合物或同源物），確認所有待測物在檢量線範圍內，偵測器感應保持穩定。
當檢量線查核標準品分析結果落在管制範圍外時，需評估所有在最近符合品管要求的標準溶液之後分析的樣品，以免造成定量的錯誤及偽陰性的結果，或是需再重新注入樣品萃取液。如標準品不符合品管要求時，增加標準溶液分析的頻率，可以降低可能需重新分析樣品的數量。
在一系列樣品分析後，若標準品之任一分析物感應超過可接受範圍，例如查核相對誤差 $> 15\%$ ，而在樣品分析中，並未檢測出此物質，則樣品萃液不需重新分析，因為就如查核標準品所

顯示，樣品含此分析物時應可被檢測出。相反地，假如偵測出萃液含此分析物時，則需重新分析，以查核其定量值。又此分析物未被檢測出，但標準品感度比初始校正感度低於 15%，為避免因偵測器衰化而導致的分析誤差，則應重新分析。

6. 只要查核及分析樣品期間，所做的標準品溶液的檢測，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，須檢測一個標準品溶液，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，或不符定性或定量的品保規範時，即須結束此分析程序。
7. 使用內標準品法分析時，必須監測每一分析中內標準的滯留時間及感應面積；與最接近的標準溶液分析結果比較，滯留時間差異大於 30 秒且/或內標準面積落於 -50 到 +100% 之外的分析，都必須加以探討。
8. 若波峰的感應訊號小於基線雜訊的 2.5 倍，則定量結果的有效性值得懷疑，須評估樣品是否需要再濃縮。
9. 檢量線標準溶液的分析結果，評估滯留時間的穩定性，若有任一標準品，落在每日滯留時窗之外，表示系統已失控，需找出問題原因並改正。
10. 若有干擾（如寬圓型波峰或不清楚之基線）存在，不能辨識或定量待測物時，需採取修正措施；淨化萃取液、更換毛細管柱或更換偵測器，均可能為必要措施，亦可用另一儀器，重新分析樣品，以判定問題是源自儀器或樣品基質。樣品淨化的步驟，可參見各淨化方法。

（七）層析系統維修之修正動作

當系統績效不能符合品管要求時，需執行下述之一種或多種的修正動作。

1. 分流器之連接部分：雙管柱的連接器為緊壓密合式的 Y-型玻璃分流器或 Y-型熔矽連接器，清潔分流口內之嵌入物，並去活性，或換上乾淨且去活性的分流器。將靠近注射埠之毛細管末端切除數公分至 30 公分左右，依製造廠商之說明，拆下管柱，用溶劑逆沖洗管柱。若經由上述步驟，仍無法改善待測物的裂解問題，則需將金屬注射埠本體去活性，或更換新的管柱。
2. 金屬注射埠本體：關掉層析儀烘箱之電源，俟烘箱冷卻後，拆下分析管柱，冷卻注射埠至室溫，移去注射埠之玻璃嵌入物（有管端注射之儀器），檢查注射埠，除去外來之異物。

- (1) 置一燒杯於烘箱內注射埠之下，用洗瓶依序以丙酮、甲苯淋洗注射埠內部，盛接洗液至燒杯。
- (2) 依製造廠商之說明，配製去活性試劑（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、丙酮及正己烷淋洗注射埠，重新裝置注射埠，更換分析管柱。

八、結果處理

(一) 定性確認

本方法採電子捕捉偵測器，以確認 Aroclors 或多氯聯苯同源物，其原理係基於樣品圖譜中待測物波峰的滯留時間，應與使用標準溶液建立的滯留時窗吻合。

待測物初步的判定，係以樣品萃取液中的波峰落在某一標準待測物的滯留時窗之內，若樣品的組成不易辨認，則需再予確認；參見「層析檢測方法總則」有關初步判定的確認，見八（四）節以 GC/MS 為確認方法的步驟。

當分析結果，以不同類型的第二層析管柱確認時，應查看兩者定量的數據是否吻合；參見「層析檢測方法總則」中討論此一比對及出具適當分析數據的方式。

1. 當以同一注射進行雙管柱分析時，指定其中之一為分析管柱，另一為確認管柱的方式，並不切實際；因檢量線標準品係以兩者管柱分析，兩者皆須符合校正品管規範，如果波峰的滯留時間，在兩種管柱都落在滯留時窗之內，則可認為該待測物已被確認。
2. 以單一注射管柱分析的結果，可用不同類型的第二管柱確認，確認前，應先建立第二管柱的滯留時窗，此外，應證實第二管柱的分析具足夠的靈敏度，證實方式須包括分析待測物標準品濃度接近該待測物在第一支管柱所得到的數值。此標準品可以是單一同源物、單一 Aroclors 或 Aroclor 1016/1260 的混合溶液。
3. 若已知所分析的樣品來源，含特定的 Aroclors，單一管柱分析的結果可用辨認圖譜型態的方式，來確認其中的 Aroclors，此一方式不應使用於未知或不熟悉來源、或可能含有混合 Aroclors 的樣品。使用此確認方式時，分析員必須紀錄：
評估樣品圖譜及 Aroclors 標準圖譜時所採用的波峰。
樣品中其他 Aroclors 的主要波峰並不存在。
樣品來源資料顯示，樣品中預期含有此種 Aroclors（如以往數

據、發電機資料等)

上述資料需提供給數據使用人或保存在實驗室。

4.氣相層析質譜儀的確認，可參見八(四)節。

(二) 定量多氯聯苯為同源物

- 1.使用內標準品法，參考「層析檢測方法總則」，比對樣品層析圖和多氯聯苯同源物之層析圖，定量各個多氯聯苯同源物，計算每一同源物之濃度。
- 2.視計畫之目的，分析多氯聯苯同源物之結果，可直接以同源物報告，或相加後得到總和，以多氯聯苯總量報告。當法規管制是基於 Aroclors 濃度時，分析員使用同源物法定量樣品時，需加以注意(見八(四)3節)。
- 3.本方法所述 19 項同源物的分析程序，亦可適用於其他不在表中的同源物，或用為建立其他同源物分析程序的範本。但是並非所有 209 個多氯聯苯同源物都可用本方法所述的層析管柱及程序分離，如以本方法的步驟擴展至其他同源物的分析時，分析員必須紀錄解析度可能較差的同源物，或是針對實際的應用，訂定一適用於計算共同流出的同源物檢測結果的方式。

(三) 定量多氯聯苯為 Aroclors

比較樣品層析圖與最相似之 Aroclors 標準品層析圖，用 Aroclors 之種類和濃度定量多氯聯苯。選用和樣品相似之 Aroclors，判定其能確實代表樣品中之多氯聯苯。

- 1.使用個別之 Aroclors 標準品(而非 1016/1260 混合物)，測定 Aroclor 1221、1232、1242、1248 和 1254 之波峰圖型，Aroclors 1016 和 Aroclors 1260 的圖型可從其混合檢量線標準溶液看出。
- 2.辨認樣品之 Aroclors 圖型後，用外標準品法，比較 Aroclors 1016/1260 混合檢量線標準溶液中 3 至 5 個主要波峰的感應和樣品萃液中之波峰，用上述 3 至 5 個主要波峰的各自的 CF(七(四)7節)，計算 Aroclors 含量，平均各個波峰的定量結果，求得 Aroclors 濃度。
- 3.多氯聯苯經風化及廢棄物處理過程後，可能導致變化，使得 Aroclor 的型態再無法辨認，樣品含多種 Aroclors 時，也會造成相同的困擾；如分析的目的，並非使用於以 Aroclors 濃度為基準的法規管制監測，則樣品可以本方法所述，分析多氯聯苯同源物之方式進行。如分析結果必須以 Aroclors 的濃度表示，則必須以樣品圖譜的總面積和與其最相似的 Aroclors 來定量，圖譜中所有滯留時間，無法被確認為多氯聯苯的波峰，必須自總

面積中扣除；採用此方式定量時，應將問題明確告知數據使用者，同時應詳實紀錄分析員，所採用的定量步驟。

(四) 若待測物濃度高至可用 GC/MS 偵測，單管柱或雙管柱分析法，則皆可用 GC/MS 做確認分析。

1. 四極質譜儀全質譜掃描法靈敏度通常比離子阱或選擇離子較低，須在待測物濃度較高時才可測出；此濃度視儀器而定，最終萃液中之濃度需約為 10 ng/μL，才能用全質譜掃描 (full-scan) GC/MS 測定；用離子阱 (ion trap) 或選擇離子監測 (selected ion monitoring 簡稱 SIM) 可測濃度低至 1 ng/μL 之待測物。
2. 以 GC/MS 對特定的待測物作定量分析時，儀器系統必須事先經過校正。如氣相層析質譜儀僅用於定性及確認待測物，必須證明以 GC/ECD 偵測器檢出的 PCBs，可以用 GC/MS 確認。上述確認可用分析某一含相關待測的標準品來進行，而此標準品的濃度，則應在樣品以 GC/ECD 檢出的濃度上下為宜。採用選擇離子監測法 (SIM) 確認時，須選用該 Aroclors 所特有的離子及滯留時間。
3. GC/MS 的確認，必須取用與在 GC 分析相同的樣品及相關的方法空白萃取液來進行。

(五) 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：

$$\text{土壤底泥或事業廢棄物中濃度}(\mu\text{g/kg}) = \frac{(A_x)(V_t)(D)}{(CF)(V_i)(W_s)}$$

或

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

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 ）。樣品及檢量線標準品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。

（六）若採用內標準法定量時，樣品濃度之計算公式如下：

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

其中

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）。

RF ：待測物之平均感應因子。

A_x 、 D 、 W_s ：同上(五)說明。

（七）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（NIEA M151）」，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紀錄。

（二）評估 GC 系統操作的品質管制步驟參見「層析檢測方法總則」，包括評估滯留時窗、檢量線查核以及樣品之層析法分析。

1. 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 $\pm 15\%$ 內。當此持續檢量線查核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。

2. 如採用內標準品進行定量，必須評估內標準感應是否適當；內標準波峰的面積，與建立檢量線時所得面積的平均值比較，其差異應小於 50%；當內標準波峰的面積超出此一範圍時，所有不符合這項品管標準的樣品均應重新分析。

（三）初始績效評估

1. 每一實驗室必須針對其所使用的一系列樣品製備和檢測方法，進行最初績效評估，評估方法係以潔淨基質中包含標的待測物

的參考樣品，依樣品製備和檢測方法執行檢測，數據結果的精密度和準確度必須在容許標準內，當實驗室的儀器有重大改變或進行新進人員訓練時，皆須再執行下述之步驟。如何進行最初績效評估，可參見「層析檢測方法總則」。

2. 水樣基質之管制樣品溶液中，需含有 10 至 50 mg/L 的 Aroclors 或相同濃度之多氯聯苯同源物，添加 1 mL 此溶液至 1 L 試劑水中，可以製備濃度為 10 至 50 $\mu\text{g/L}$ 的樣品。若並不預期樣品中，含有 Aroclors 則此管制樣品，可用 Aroclor 1016 及 1260 混合液製備，但如已知或預期樣品中，含特定的 Aroclors，則應以該特定的 Aroclors 製備管制樣品。如何進行最初績效評估的詳細資料，可參見「層析檢測方法總則」。如符合特定應用的需求，亦可採用其他濃度。
3. 計算品管參考樣品中標的待測物的回收率及其標準偏差，參見「層析檢測方法總則」，評估方法績效。

(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。
2. 土壤樣品另應依照「土壤檢測方法總則（NIEA S103）」規定，每批樣品或同批中每隔 20 個樣品，至少要做一個空白樣品、重複樣品、添加樣品和查核樣品分析。廢棄物樣品則依照事業廢棄物檢測方法總則規定，以每隔 20 個樣品執行少要一個空白樣品、重複樣品、添加樣品和查核樣品分析以查核之。空白樣品分析值應小於 2 倍方法偵測極限值。
3. 每 12 小時須檢測一個檢量線查核標準溶液查核檢量線。檢量線查核所得的感應因子應在起始校正的 $\pm 15\%$ 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。

(五) 擬似標準品回收率：

實驗室必須評估每一樣品中擬似標準品的回收率，並與實驗室所建立的品管範圍比較；有關評估擬似標準品數據，以及建立、更新其品管範圍的資料，可參見「層析檢測方法總則」；評估多項

擬似標準品的作業及相關修正措施，必須在認可的計畫書中加以定義。

- (六) 建議檢驗室在使用本方法時，採取更多品保措施；最具效率的特定品保措施，須視檢驗室的需要及樣品的本質而定；當情況許可的時候，檢驗室必須分析標準參考物質 (SRM) 並參與適當的績效評鑑計畫。

十、準確度和精密度

- (一) 每一實驗室均須針對不同的基質建立方法偵測極限 (MDL)，表一中之因子，可用以計算定量極限估計值 (EQLs)。
- (二) 本方法的準確度和精密度取決於樣品基質、樣品前處理步驟、淨化步驟和檢量方法。表九列出單一實驗室使用「自動索氏萃取法」萃取黏土和土壤添加 Aroclors 樣品的回收率，表十列出多家實驗室，以同一方式萃取土壤添加 Aroclors 所得到的準確度及精密度數據。
- (三) 研究方法績效時，以 Aroclors 測得之濃度較多氯聯苯同源物測得之濃度高；某些土壤中干擾會導致不能檢測同源物；環境參考物質的同源物回收率則介於確認值之 51% 至 66% 間。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography. Method 8082A, 2007.
- (二) 行政院環境保護署，礬土管柱淨化法 NIEA M181.00C，中華民國 91 年。
- (三) 行政院環境保護署，膠滲透淨化法 NIEA M184.00C，中華民國 91 年。

註 1：使用本方法時應注入 DDT 及其衍生物的標準品，以確認 PCBs 或 Aroclors 在所使用的管柱是否會被干擾。

註 2：以烘箱乾燥分析 PCBs 的玻璃器皿會增加污染，因 PCBs 在烘箱內會揮發擴散到其他玻璃容器，因此應格外注意不可將分析高濃度 PCBs 樣品與分析微量的玻璃器皿，同時在烘箱內乾燥。

註 3：以 Y-型連接器連接管柱時，如將管柱末端浸入乙醇中約 10 秒鐘，軟化其表面的聚醯亞胺覆膜可得到較緊密的連接效果。

註 4：儲存所有標準溶液（包括儲備溶液、混合溶液、檢量線標準溶液、內標準品及擬似標準品等）於鐵氟龍密封的容器內，於 4 ± 2 暗處保存，配製一批次之標準溶液時，儲存部份分液於小瓶中。每一年或更短時間內（若在例行品管分析時發現問題）更換所有儲

備標準溶液；每 6 個月或更短時間內（若在例行品管分析時發現問題）更換其他標準溶液。

註 5：上述保存期限僅為建議，多氯聯苯在許多基質中相當穩定在上述保存條件下，其保存期限可能長達一年。

註 6：使用正己烷/丙酮為溶劑通常可降低萃取造成的干擾，並增加信號與雜訊的比值。

註 7：由於電子捕捉偵測器非常靈敏，在起始校正前必須先清潔注射埠和管柱。

註 8：條件設定後，所有標準品及樣品均需以相同操作條件分析。

註 9：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、不同基質中測定的定量極限評估值^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：a 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。

表二、分析多氯聯苯混合物（即 Aroclors）的氣相層析儀條件 - 單一管柱分析

窄口管柱

窄口管柱 1：30 m × 0.25 或 0.32 mm ID，塗覆之95 % 二甲基- 5% 二苯基聚矽氧烷（95 % Dimethyl- 5% Diphenyl polysiloxane）SE-54（DB-5 或同級品），1 μm 膜厚

載流氣體（氮氣）	16 psi
注射埠溫度	225
偵測器溫度	300
起始溫度	100 ，保持 2 分鐘
升溫設定	以每分鐘 15 升溫 100 至 160 ；再以每分鐘 5 升溫 160 至 270
最終溫度	270

窄口管柱 2：30 m × 0.25 mm ID，塗覆之35 % 苯基-甲基聚矽氧烷（DB-608，SPB-608 或同級品），1 μm 膜厚

載流氣體（氮氣）	20 psi
注射埠溫度	225
偵測器溫度	300
起始溫度	160 ，保持 2 分鐘
升溫設定	以每分鐘 5 升溫 160 至 290
最終溫度	290 ，保持 1 分鐘

寬口管柱

寬口管柱 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），0.5 μm 或 0.83 μm 膜厚。

寬口管柱 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），1.0 μm 膜厚。

載流氣體（氮氣）	5-7 mL/分
補充氣體（氫/甲烷[P-5或 P-10]或氮氣）	30 mL/分
注射埠溫度	250
偵測器溫度	290
起始溫度	150 ，保持 0.5 分鐘
升溫設定	以每分鐘 5 升溫 150 至 270
最終溫度	270 ，保持 10 分鐘

寬口管柱 3：30 m × 0.53 mm ID，塗覆之5 % 二甲基- 5% 二苯基聚矽氧烷（95 % Dimethyl- 5% Diphenyl polysiloxane）SE-54（DB-5，SPB-5，RTx-5 或同級品），1.5 μm 膜厚。

載流氣體（氮氣）	6 mL/分
補充氣體（氫/甲烷[P-5 或 P-10]或氮氣）	30 mL/分
注射埠溫度	205
偵測器溫度	290
起始溫度	140 ，保持 2 分鐘
升溫設定	以每分鐘 10 升溫 140 至 240 （保持 5 分鐘）；再以每分鐘 5 升溫 240 至 265
最終溫度	265 ，保持 18 分鐘

表三、雙管柱分析多氯聯苯混合物 (Aroclors) 的氣相層析儀條件

管柱 1	DB-1701 或同級品, 30 m × 0.53 mm 內徑, 1.0 μm 膜厚
管柱 2	DB-5 或同級品, 30 m × 0.53 mm 內徑, 1.5 μm 膜厚

載流氣體 (氮氣) 流速	6 mL/分
補充氣體 (氮氣) 流速	20 mL/分
升溫設定	150 (保持 0.5 分鐘), 以每分鐘 12 升溫至 190 (保持 2 分鐘); 再以每分鐘 4 升溫 190 至 275 (保持 10 分鐘)
注射埠溫度	250
注測器溫度	320
注射體積	2 μL
溶劑	正己烷
注射方式	瞬間揮發
偵測器	雙電子捕捉偵測器
範圍	10
衰減	64 (DB-1701) / 64 (DB-5)
分流器型式	J&W Scientific, 緊壓密合 Y-型導入分流器

表四、Aroclors 在 DB-5 管柱之氣相層析滯留時間^a - 雙管柱分析

波峰編號 ^b	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260
1		5.85	5.85				
2		7.63	7.64	7.57			
3	8.41	8.43	8.43	8.37			
4	8.77	8.77	8.78	8.73			
5	8.98	8.99	9.00	8.94	8.95		
6	9.71			9.66			
7	10.49	10.50	10.50	10.44	10.45		
8	10.58	10.59	10.59	10.53			
9	10.90		10.91	10.86	10.85		
10	11.23	11.24	11.24	11.18	11.18		
11	11.88		11.90	11.84	11.85		
12	11.99		12.00	11.95			
13	12.27	12.29	12.29	12.24	12.24		
14	12.66	12.68	12.69	12.64	12.64		
15	12.98	12.99	13.00	12.95	12.95		
16	13.18		13.19	13.14	13.15		
17	13.61		13.63	13.58	13.58	13.59	13.59
18	13.80		13.82	13.77	13.77	13.78	
19	13.96		13.97	13.93	13.93	13.90	
20	14.48		14.50	14.46	14.45	14.46	
21	14.63		14.64	14.60	14.60		
22	14.99		15.02	14.98	14.97	14.98	
23	15.35		15.36	15.32	15.31	15.32	
24	16.01			15.96			
25			16.14	16.08	16.08	16.10	
26	16.27		16.29	16.26	16.24	16.25	16.26
27						16.53	
28			17.04		16.99	16.96	16.97
29			17.22	17.19	17.19	17.19	17.21
30			17.46	17.43	17.43	17.44	
31					17.69	17.69	
32				17.92	17.91	17.91	
33				18.16	18.14	18.14	
34			18.41	18.37	18.36	18.36	18.37
35			18.58	18.56	18.55	18.55	
36							18.68
37			18.83	18.80	18.78	18.78	18.79
38			19.33	19.30	19.29	19.29	19.29
39						19.48	19.48
40						19.81	19.80
41			20.03	19.97	19.92	19.92	
42						20.28	20.28
43					20.46	20.45	

表四、Aroclors 在 DB-5 管柱之氣相層析滯留時間^a - 雙管柱分析 (續)

波峰編號 ^b	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260
44						20.57	20.57
45				20.85	20.83	20.83	20.83
46			21.18	21.14	21.12	20.98	
47					21.36	21.38	21.38
48						21.78	21.78
49				22.08	22.05	22.04	22.03
50						22.38	22.37
51						22.74	22.73
52						22.96	22.95
53						23.23	23.23
54							23.42
55						23.75	23.73
56						23.99	23.97
57							24.16
58						24.27	
59							24.45
60						24.61	24.62
61						24.93	24.91
62							25.44
63						26.22	26.19
64							26.52
65							26.75
66							27.41
67							28.07
68							28.35
69							29.00

a 氣相層析儀分析條件見表三，滯留時間單位為分

b 波峰依沖提順序編號，並非同分異構物之代號

表五、Aroclors 在 DB-1701 管柱之氣相層析滯留時間^a - 雙管柱分析

波峰編號 ^b	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260
1		4.45	4.45				
2		5.38					
3		5.78					
4		5.86	5.86				
5	6.33	6.34	6.34	6.28			
6	6.78	6.78	6.79	6.72			
7	6.96	6.96	6.96	6.90	6.91		
8	7.64			7.59			
9	8.23	8.23	8.23	8.15	8.16		
10	8.62	8.63	8.63	8.57			
11	8.88		8.89	8.83	8.83		
12	9.05	9.06	9.06	8.99	8.99		
13	9.46		9.47	9.40	9.41		
14	9.77	9.79	9.78	9.71	9.71		
15	10.27	10.29	10.29	10.21	10.21		
16	10.64	10.65	10.66	10.59	10.59		
17				10.96	10.95	10.95	
18	11.01		11.02	11.02	11.03		
19	11.09		11.10				
20	11.98		11.99	11.94	11.93	11.93	
21	12.39		12.39	12.33	12.33	12.33	
22			12.77	12.71	12.69		
23	12.92			12.94	12.93		
24	12.99		13.00	13.09	13.09	13.10	
25	13.14		13.16				
26						13.24	
27	13.49		13.49	13.44	13.44		
28	13.58		13.61	13.54	13.54	13.51	13.52
29				13.67		13.68	
30			14.08	14.03	14.03	14.03	14.02
31			14.30	14.26	14.24	14.24	14.25
32					14.39	14.36	
33			14.49	14.46	14.46		
34						14.56	14.56
35					15.10	15.10	
36			15.38	15.33	15.32	15.32	
37			15.65	15.62	15.62	15.61	16.61
38			15.78	15.74	15.74	15.74	15.79
39			16.13	16.10	16.10	16.08	
40							16.19
41						16.34	16.34
42						16.44	16.45
43						16.55	

表五、Aroclors 在 DB-1701 管柱之氣相層析滯留時間^a - 雙管柱分析 (續)

波峰編號 ^b	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260
44			16.77	16.73	16.74	16.77	16.77
45			17.13	17.09	17.07	17.07	17.08
46						17.29	17.31
47				17.46	17.44	17.43	17.43
48				17.69	17.69	17.68	17.68
49					18.19	18.17	18.18
50				18.48	18.49	18.42	18.40
51						18.59	
52						18.86	18.86
53				19.13	19.13	19.10	19.09
54						19.42	19.43
55						19.55	19.59
56						20.20	20.21
57						20.34	
58							20.43
59					20.57	20.55	
60						20.62	20.66
61						20.88	20.87
62							21.03
63						21.53	21.53
64						21.83	21.81
65						23.31	23.27
66							23.85
67							24.11
68							24.46
69							24.59
70							24.87
71							25.85
72							27.05
73							27.72

a 氣相層析儀分析條件見表三，滯留時間單位為分

b 波峰依沖提順序編號，並非同分異構物之代號

表六、多氯聯苯之特性波峰在 0.53 mm 內徑管柱之氣相層析滯留時間單一管柱分析

波峰編號 ^a	在DB-608之滯留時間 ^b	在DB-1701之滯留時間 ^b	Aroclors ^c
	4.90	4.66	1221
	7.15	4.96	1221、1232、1248
	7.89	7.65	1061、1221、1232、1242
	9.38	9.00	1016、1232、1242、1248
	10.69	10.54	1016、1232、1242
	14.24	14.12	1248、1254
VII	14.81	14.77	1254
VIII	16.71	16.38	1254
IX	19.27	18.95	1254、1260
X	21.22	21.23	1260
XI	22.89	22.46	1260

^a 波峰依沖提順序編號，並非同分異構物之代號

^b 升溫設定：起始溫度為 150（保持 30 秒），以每分鐘 5 升溫至 275

^c 下線表示在該 Aroclors 之層析圖中感度最強之波峰

表七、Aroclors 中之特徵多氯聯苯

同源物	IUPAC代號	1016	1221	1232	1242	1248	1254	1260
聯苯 (biphenyl)	--		x					
2-CB	1	x	x	x	x			
23-DCB	5	x	x	x	x	x		
34-DCB	12	x		x	x	x		
244'-TCB	28*	x		x	x	x	x	
22'35'-TCB	44			x	x	x	x	
23'44'-TCB	66*					x	x	x
233'4'6-PCB	110						x	
23'44'5-PCB	118*						x	x
22'44'55'-HCB	153							x
22'344'5'-HCB	138							x
22'344'55'-HpCB	180							x
22'33'44'5'-HpCB	170							x

* 明顯會同時流出：28 和 31 (2,4',5-TCB)

66 和 95 (2,2',3,5',6-PCB)

118 和 149 (2,2',3,4',5',6-HCB)

表八、多氯聯苯同源物在 DB-5 寬口管柱之氣相層析滯留時間

IUPAC代號	滯留時間(分)
1	6.52
5	10.07
18	11.62
31	13.43
52	14.75
44	15.51
66	17.20
101	18.08
87	19.11
110	19.45
151	19.87
153	21.30
138	21.79
141	22.34
187	22.89
183	23.09
180	24.87
170	25.93
206	30.70
209	32.63

(內標準品)

表九、單一實驗室以自動索氏萃取法^a萃取黏土及土壤樣品中PCBs的回收率

基質	Aroclor	添加濃度 (ppm)	測試編號	回收率 ^b
黏 土	1254	5	1	87.0
			2	92.7
			3	93.8
			4	98.6
			5	79.4
			6	28.3
	50	1	65.3	
		2	72.6	
		3	97.2	
		4	79.6	
		5	49.8	
		6	59.1	
土	1260	5	1	87.3
			2	74.6
			3	60.8
			4	93.8
			5	96.9
			6	113.1
	50	1	73.5	
		2	70.1	
		3	92.4	
		4	88.9	
		5	90.2	
		6	67.3	
壤	1254	5	1	69.7
			2	89.1
			3	91.8
			4	83.2
			5	62.5
			6	84.0
	50	1	77.5	
		2	91.8	
		3	66.5	
		4	82.3	
		5	61.6	
		6	83.9	
壤	1260	5	1	82.8
			2	81.6
			3	96.2
			4	93.7
			5	93.8
			6	97.5
	50	1	76.9	
		2	69.4	
		3	92.6	
		4	81.6	
		5	83.1	
		6	76.0	

註 a：自動索氏萃取條件 浸入時間：60 min 迴流時間：60 min

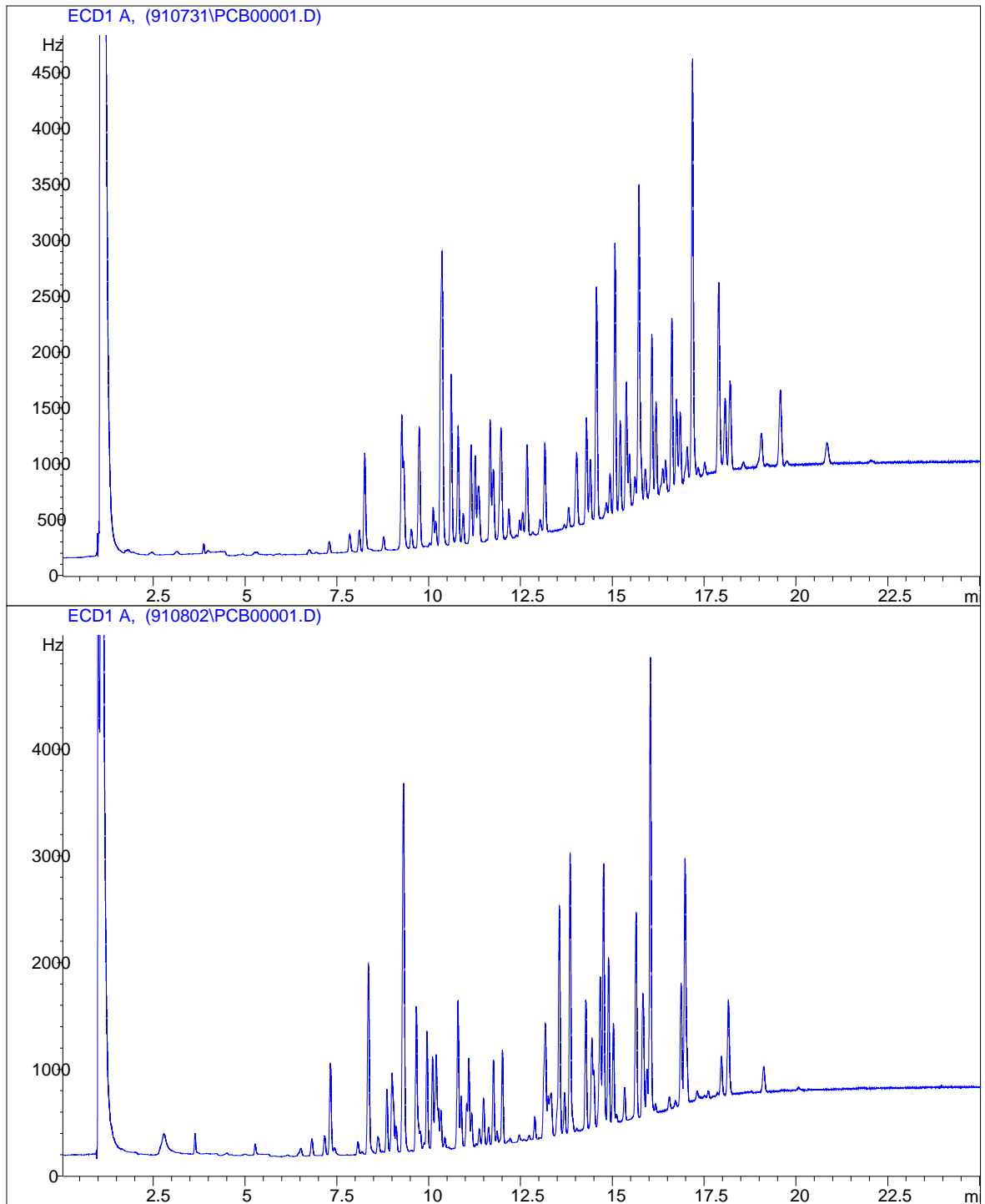
註 b：多項結果來自兩種萃取器

數據來源為參考資料 (一) US EPA SW-846 Method 8082

表十、多家實驗室以自動索氏萃取法萃取 PCBs 所得之準確度及精密度

		Aroclor 1254 不同添加濃度的回收率 (µg/kg)			Aroclor 1260 不同添加濃度的回收率 (µg/kg)			平均回收率
		5	50	500	5	50	500	所有濃度
Lab 1	個數	3	3		3	3		12
	平均值	101.2	74.0		83.9	78.5		84.4
	標準偏差	34.9	41.8		7.4	7.4		26.0
Lab 2	個數		6	6		6	6	24
	平均值		56.5	66.9		70.1	74.5	67.0
	標準偏差		7.0	15.4		14.5	10.3	13.3
Lab 3	個數	3	3		3	3		12
	平均值	72.8	63.3		70.6	57.2		66.0
	標準偏差	10.8	8.3		2.5	5.6		9.1
Lab 4	個數	6	6		6	6		24
	平均值	112.6	144.3		100.3	84.8		110.5
	標準偏差	18.2	30.4		13.3	3.8		28.5
Lab 5	個數		3	3		3	3	12
	平均值		97.1	80.1		79.5	77.0	83.5
	標準偏差		8.7	5.1		3.1	9.4	10.3
Lab 6	個數	2	3		3	4		12
	平均值	140.9	127.7		138.7	105.9		125.4
	標準偏差	4.3	15.5		15.5	7.9		18.4
Lab 7	個數	3	3		3	3		12
	平均值	100.1	123.4		82.1	94.1		99.9
	標準偏差	17.9	14.6		7.9	5.2		19.0
Lab 8	個數	3	3		3	3		12
	平均值	65.0	38.3		92.8	51.9		62.0
	標準偏差	16.0	21.9		36.5	12.8		29.1
All Labs	個數	20	30	9	21	31	9	120
	平均值	98.8	92.5	41.3	95.5	78.6	75.3	87.6
	標準偏差	28.7	42.9	14.1	25.3	18.0	9.5	29.7

數據來源為參考資料 (一) US EPA SW-846 Method 8082

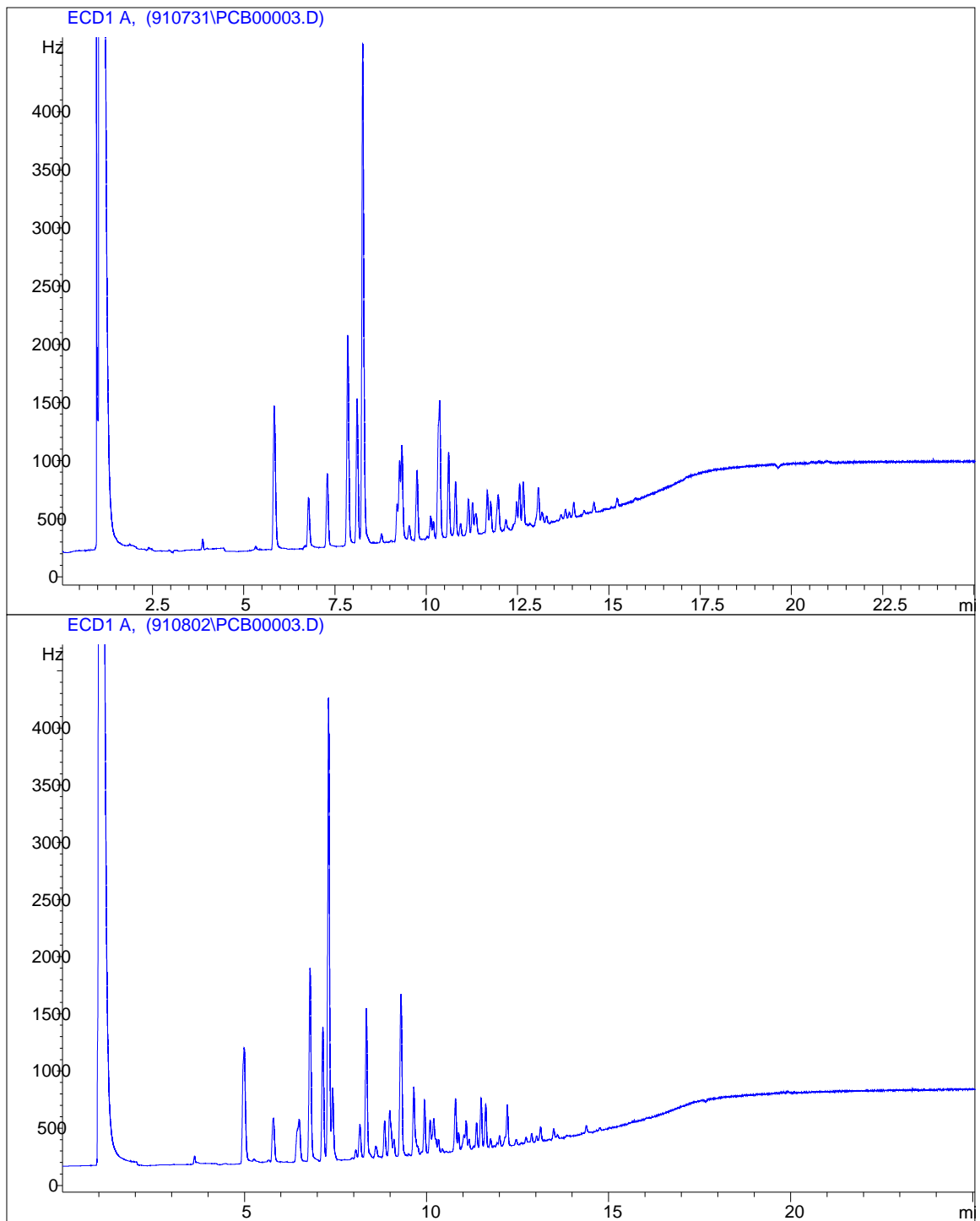


圖一、Aroclor 1016/1260 混合標準液以 R_{tx-5} / SPB 608 管柱組分別連接至注射口所得 GC/ECD 的圖譜實例

上者為 R_{tx-5} 管柱 (30 m×0.53 mm 內徑, 1.5 μ m 膜厚) 之圖譜,

下者為 HP 608 管柱圖譜 (30 m×0.53 mm 內徑, 0.5 μ m 膜厚)。

升溫程式: 150 (維持 1 分鐘) 以每分鐘 8 的速率升至 280 保持 17 分鐘。

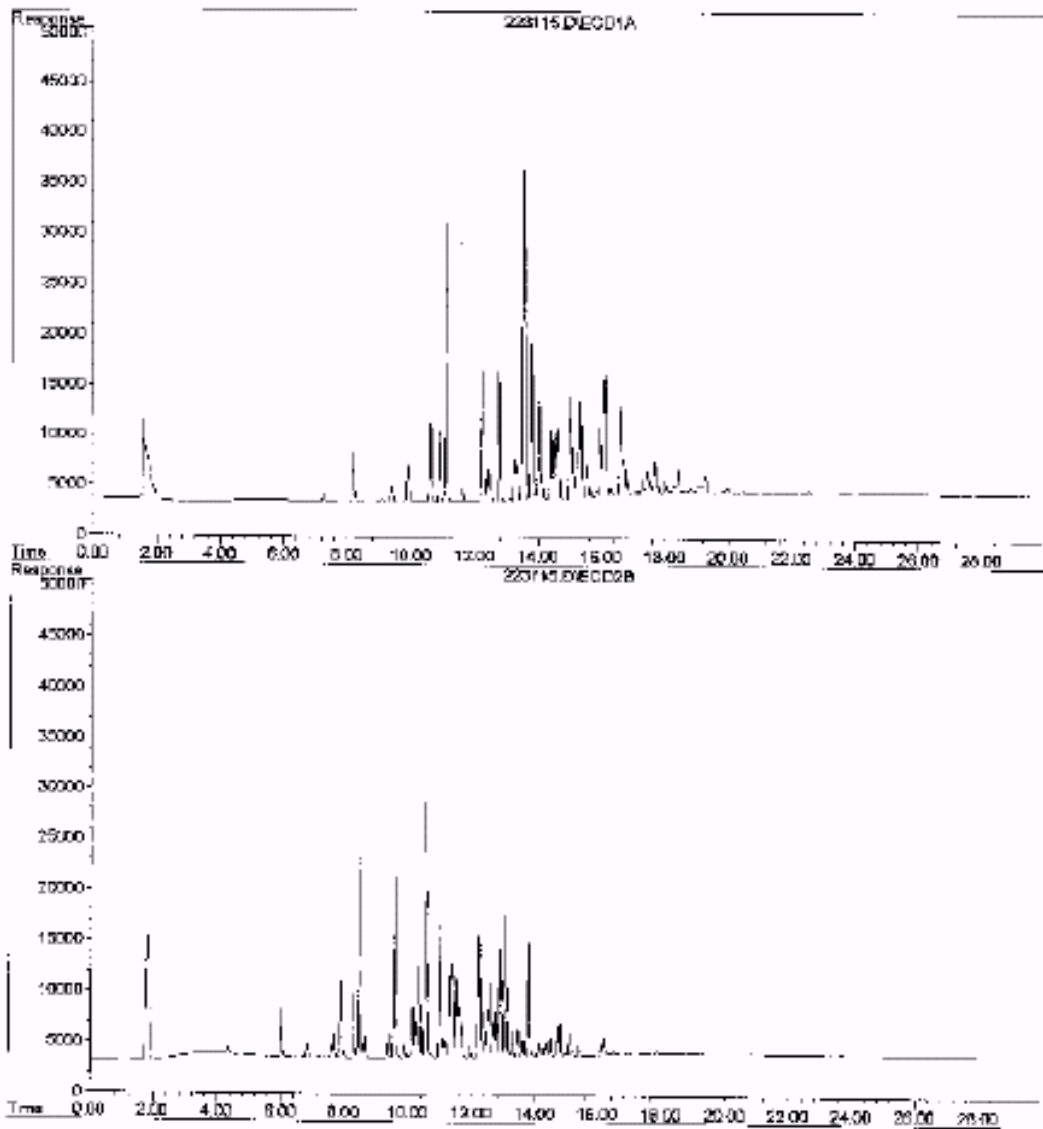


圖二、Aroclor 1221 標準品以 R_{tx} -5/SPB 608 管柱組分別連接至注射口所得 GC/ECD 的圖譜實例

上者為 R_{tx} -5 管柱（30 m×0.53 mm 內徑，1.5 μ m 膜厚）之圖譜，

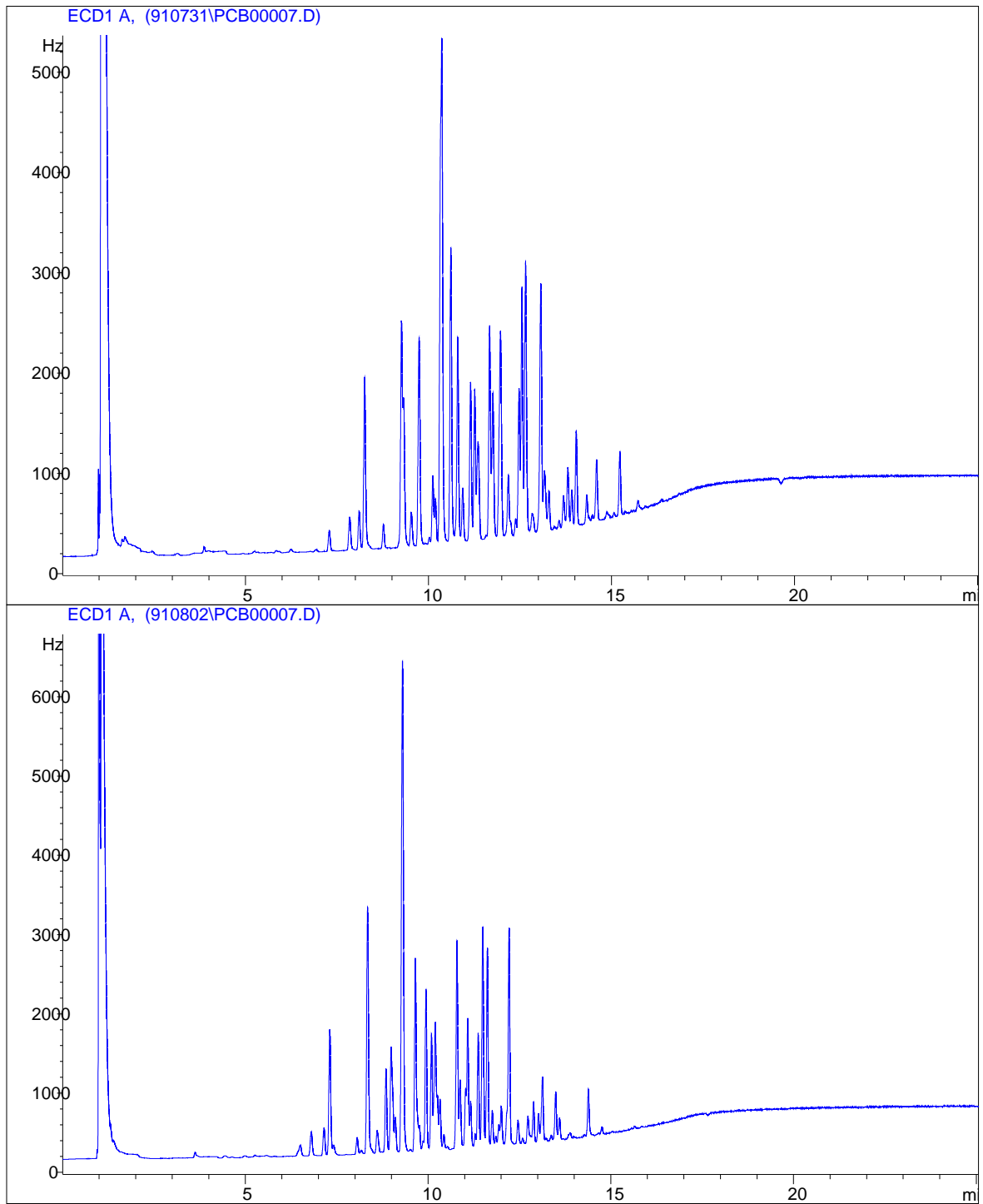
下者為 HP 608 管柱圖譜（30 m×0.53 mm 內徑，0.5 μ m 膜厚）。

升溫程式：150（維持 1 分鐘）以每分鐘 8 的速率升至 280 保持 17 分鐘。



圖三、Aroclor 1232 標準品以 R_{ix}-5 / HP 608 管柱組分別連接至注射口所得 GC/ECD 的圖譜實例

上圖為 R_{ix}-5 管柱 (30 m×0.53 mm內徑, 1.5 μm 膜厚) 之圖譜,
 下圖為 HP 608 管柱圖譜 (30 m×0.53 mm內徑, 0.5 μm 膜厚)。
 升溫程式: 150 (維持 1 分鐘) 以每分鐘 8 的速率升至 280 保持 17 分鐘。

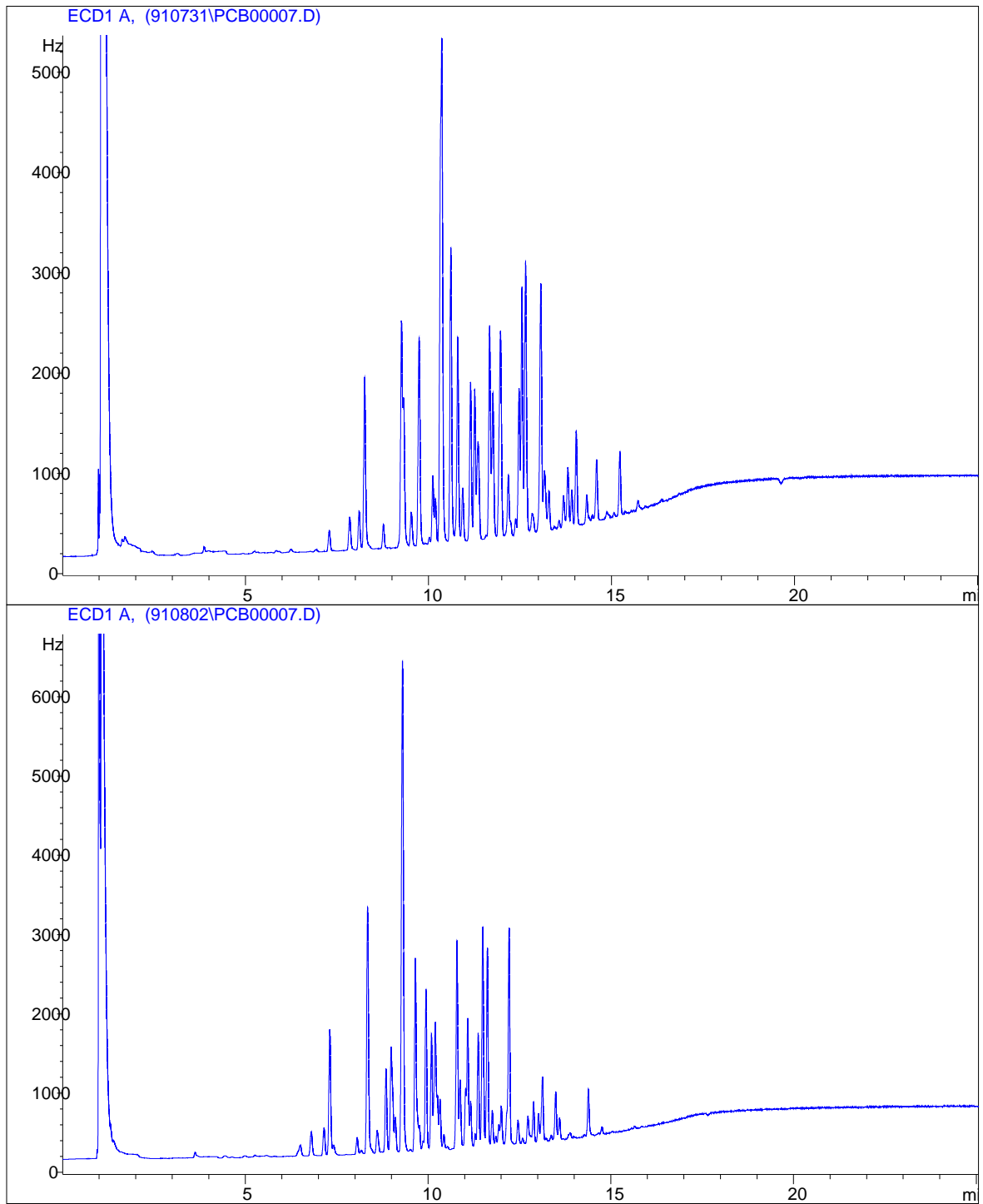


圖四、Aroclor 1242 標準品以 R_{tx} -5 / SPB 608 管柱組分別連接至注射口所得 GC/ECD 的圖譜實例

上圖為 R_{tx} -5 管柱 (30 m×0.53 mm 內徑, 1.5 μ m 膜厚) 之圖譜,

下圖為 HP 608 管柱圖譜 (30 m×0.53 mm 內徑, 0.5 μ m 膜厚)。

升溫程式: 150 (維持 1 分鐘) 以每分鐘 8 的速率升至 280 保持 17 分鐘。

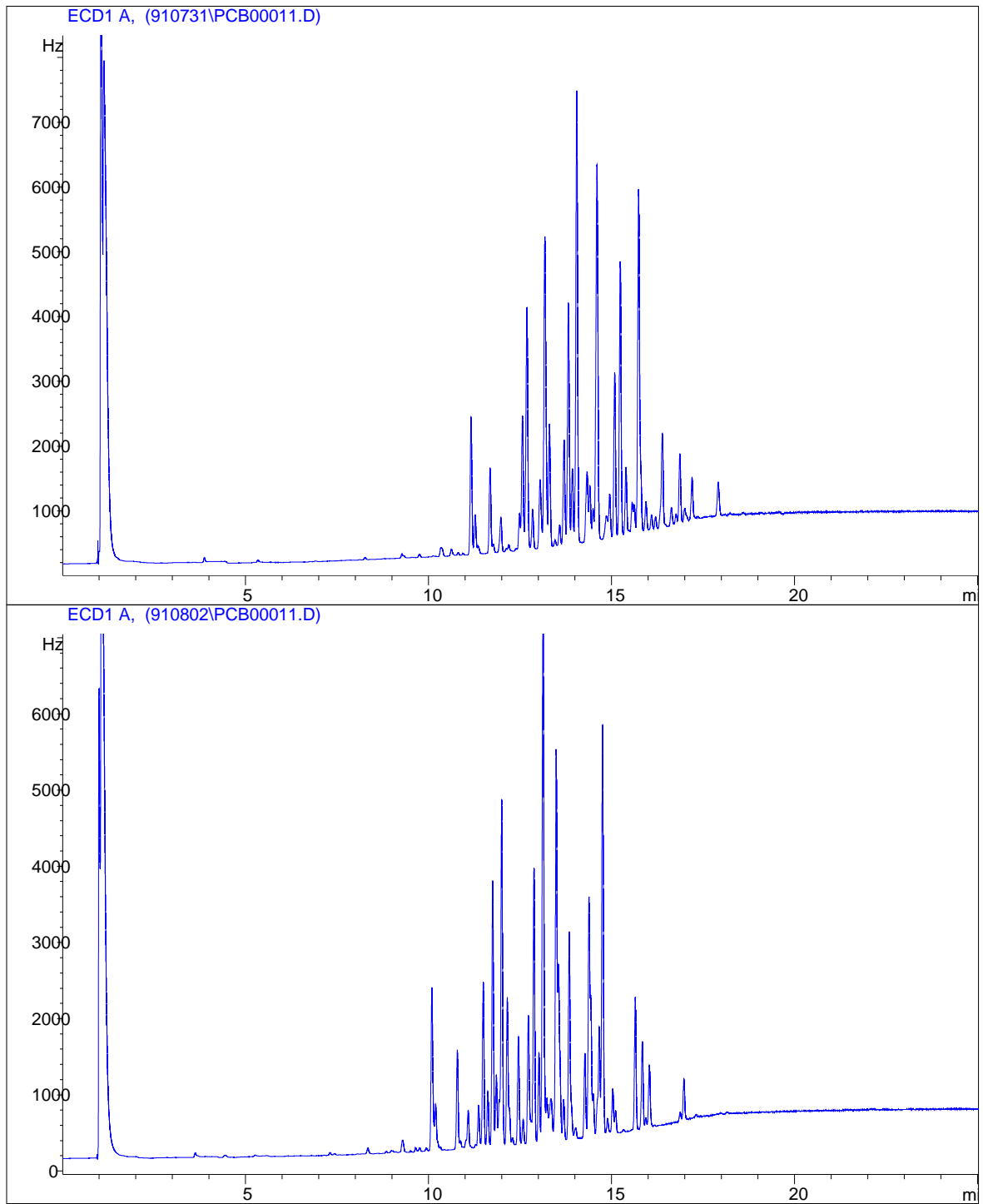


圖五、Aroclor 1248 標準品以 R_{tx} -5 / SPB 608 管柱組分別連接至注射口所得 GC/ECD 的圖譜實例

上圖為 R_{tx} -5 管柱 (30 m×0.53 mm內徑, 1.5 μ m 膜厚) 之圖譜,

下圖為 HP 608 管柱圖譜 (30 m×0.53 mm內徑, 0.5 μ m 膜厚)。

升溫程式: 150 (維持 1 分鐘) 以每分鐘 8 的速率升至 280 保持 17 分鐘。

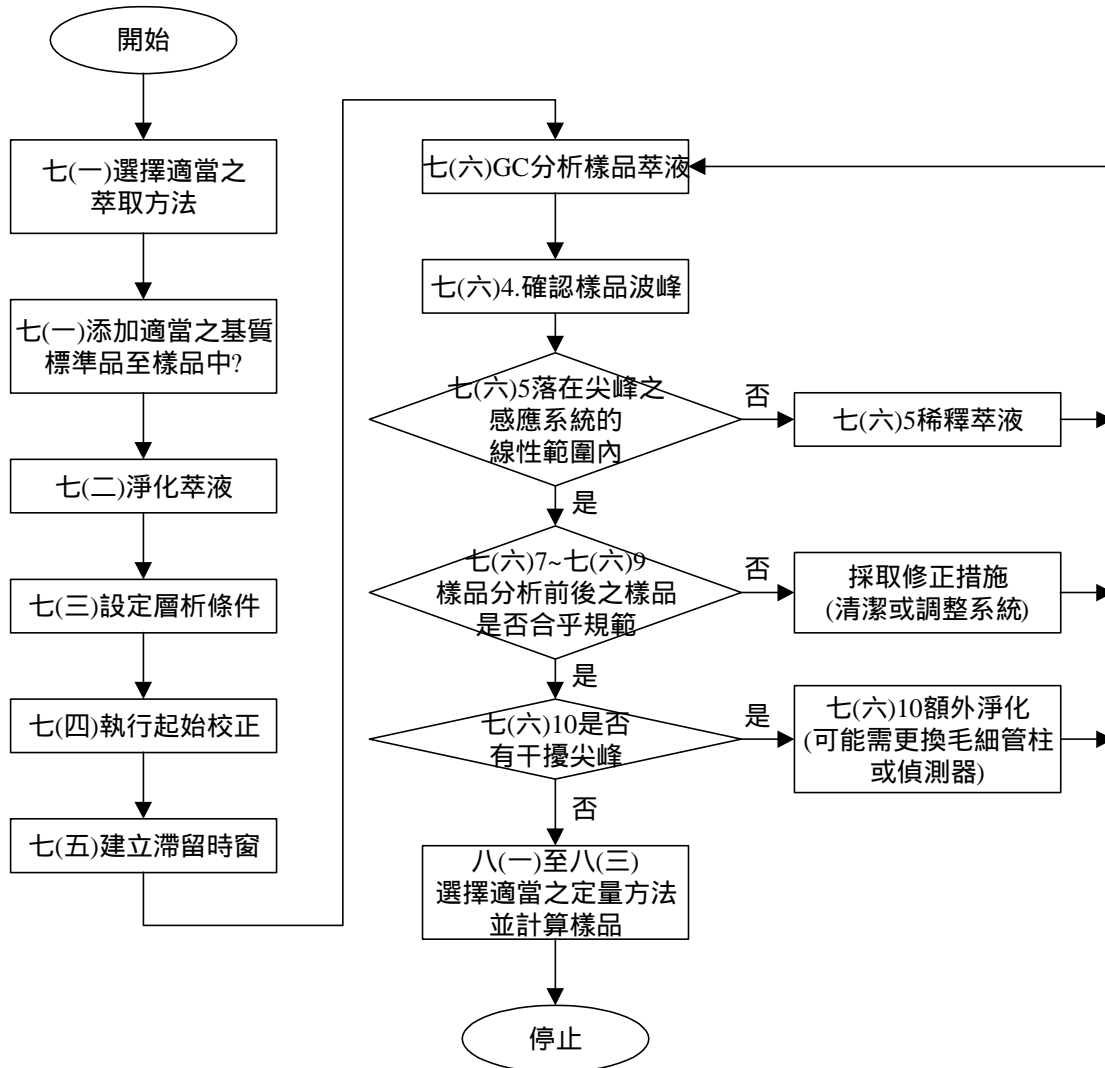


圖六、Aroclor 1254 標準品以 R_{ix}-5/HP 608 管柱組分別連接至注射口所得 GC/ECD 的圖譜實例

上圖為 R_{ix}-5 管柱 (30 m×0.53 mm 內徑, 1.5 μm 膜厚) 之圖譜

下圖為 HP 608 管柱圖譜 (30 m×0.53 mm 內徑, 0.5 μm 膜厚)。

升溫程式：150 (維持 1 分鐘) 以每分鐘 8 的速率升至 280 保持 17 分鐘。



圖七、多氯聯苯檢測方法流程圖