

...

毒性化學物質三氯甲烷、四氯化碳、苯、丙烯腈及丙烯醯胺化學製劑檢測方法 — 氣相層析儀/火焰離子化偵測器法

中華民國84年11月27日(84)環署檢字第61007號公告
NIEA T902.10B

...

一、方法概要

樣品以甲醇溶解後，經適當之稀釋，將稀釋液直接注入於氣相層析儀中，利用火焰離子化偵測器檢測其中三氯甲烷(CHCl_3)、四氯化碳(CCl_4)、苯(C_6H_6)、丙烯腈(CH_2CHCN)及丙烯醯胺(Acrylamide)之含量。

二、適用範圍

本方法適用於毒性化學物質三氯甲烷、四氯化碳、苯、丙烯腈及丙烯醯胺化學製劑之檢驗，其適用範圍為三氯甲烷含量 0.14 % (w/w)、四氯化碳含量 0.08 % (w/w)、苯含量 0.03 % (w/w)、丙烯腈含量 0.02 % (w/w) 及丙烯醯胺含量 0.26 % (w/w) 以上。

三、干擾

樣品可能受到其他工業上常用溶劑之干擾。克服干擾之方法可經由改變層析管柱或藉用氣相層析質譜儀(GC/MS)來做確認工作。

四、儀器設備

- (一) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (二) 注射針：1 mL 及 5 mL 氣體注射針，附鐵氟龍套頭。
- (三) 微量注射針：1 μL 及 10 μL 。
- (四) 量瓶：5 mL 及 10 mL 硼矽玻璃製品。
- (五) 氣相層析儀，附火焰離子化偵測器。
- (六) 層析管柱：內徑 2 mm，長度 2 m 之不銹鋼管，內充填 1 % SP-1000 固著於篩目 60/80 Carbowax-B 之支持物上。以下列分析條件所得層析圖如圖一所示。

分析條件（僅供參考用，可視實際需要適當調整之）：

注射溫度：200°C

管柱升溫條件：最初溫度設定在 120°C 保持 1 分鐘，再以每分鐘 10°C 升溫至 200°C 保持 6 分鐘。

偵測器溫度：250°C

載流氣體：N₂，流速 20 mL/min

偵測器點火之氣體流速：H₂, 30 mL/min

Air, 300 mL/min

- (七) 確認管柱：Supelcowax（或同性質者），內徑 0.53 mm，長度 30 m 之毛細管柱，內填充聚乙二醇(PEG) 在 Carbowax 20 M 之支持物上。以下列分析條件所得層析圖如圖二所示。

分析條件（僅供參考用，可視實際需要適當調整之）：

注射溫度：200°C

管柱升溫條件：最初溫度設定在 50°C 保持 10 分鐘，再以每分鐘 30°C 升溫至 200°C 保持 5 分鐘。

偵測器溫度：250°C

載流氣體：N₂，流速 20 mL/min

偵測器點火之氣體流速：H₂, 30 mL/min

Air, 300 mL/min

五、試劑

- (一) 三氯甲烷標準液：純度 99.5 %。
- (二) 四氯化碳標準液：純度 99.5 %。
- (三) 苯標準液：純度 99.5 %。
- (四) 丙烯腈標準液：純度 99 %。
- (五) 丙烯醯胺標準固體：純度 98 %。
- (六) 甲醇：殘量分析級或同等級品。
- (七) 無水硫酸鈉：殘量分析級。
- (八) 氬氣：純度為 99.99 % 以上。

(九) 氫氣：純度為 99.99 % 以上

(十) 空氣：氧 (21 %) 及氮 (79 %) 之混合氣體。

(十一) 儲備標準液：

1. 直接使用五、試劑 (一)、(二)、(三) 及 (四) 為儲備標準品 (註)。

註：本方法所使用之標準品或分析樣品皆屬於毒性物質，對人體健康有害，故實驗操作時應於排煙櫃中進行；穿著實驗衣，戴安全眼鏡及手套，並應盡量避免標準品濺到身體上。此外實驗室應備有物質安全資料表，以供緊急意外傷害時之參考。

2. 精秤五、試劑 (五) 丙烯醯胺約 10 g (精確至 0.1 mg，並記錄重量) 於 10 mL 量瓶中，再以注射針注入甲醇至標線，此溶液之濃度為 98 % (w/v)。

(十二) 混合標準液配製：分別精秤約 1 g (精確至 0.1 mg，並記錄重量) 之三氯甲烷、四氯化碳、苯及丙烯腈儲備標準液，以注射針分別吸取後，注入於 10 mL 量瓶中；精秤約 1 g (精確至 0.1 mg，並記錄重量) 已配製好之 98 % 丙烯醯胺儲備溶液，以注射針吸取，注入於上述 10 mL 量瓶中；最後再以注射針注入甲醇至標線，此混合標準液之濃度為三氯甲烷約 10 % (w/v)、四氯化碳約 10 % (w/v)、苯約 10 % (w/v)、丙烯腈約 9.9 % (w/v) 及丙烯醯胺約 9.8 % (w/v)。本混合標準液置於 -10°C 至 -20°C 間冷藏可保存六個月。

六、採樣及保存

採樣時須使用棕色瓶子，且採樣後的樣品須保存在 4°C 冷藏室內並避免受光直射。

七、步驟(檢測方法流程，請參閱附錄)

(一) 檢量線之配製

1. 吸取混合標準液 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL 及 3.0 mL，分別置於已裝有 5 mL 甲醇之 10 mL 量瓶中，再以甲醇定量至標線，此檢量線各點之濃度分別為 0.5 % (w/v)、1.0 % (w/v)、1.5 % (w/v)、2.0 % (w/v) 及 3.0 % (w/v)。

2. 將儀器調整至適當之操作條件，使用溶劑沖洗法以微量樣品注入器 (或自動樣品注入器)，分別注射一定體積 (0.1 至 0.2 μ L) 之標準溶液，記錄各化合物之滯留時間及波峰面積，然後繪製波峰面積與化合物注入量之檢量線。

(二) 樣品製備及分析

1. 樣品若含有水份，則先流經無水硫酸鈉以去除水份。

2. 秤取適量樣品並記錄重量 (W，精確至 0.1 mg)，置於 5 mL 或 10 mL 定量瓶內，以甲醇定量至標線；若樣品濃度超過檢量線範圍，則加以稀釋。

3. 樣品製備後直接注射 0.1 或 0.2 μ L 於氣相層析儀/火焰離子化偵測器檢測之。

4. 記錄樣品注射量及化合物在層析譜中之波峰面積。

5. 如分析物有基質干擾之現象時，建議使用四、儀器設備 (七) 之確認管柱做確認工作。

八、結果處理

由檢量線求得欲分析化合物之檢出量 A (mg)，依下式公式計算樣品之濃度：

$$(\% (w/v)) = A \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{1}{W} \times 100(\%)$$

A：由檢量線求得之化合物檢出量 (mg)

V1：樣品最終體積 (mL) (考慮稀釋倍數)

V2：樣品注射量 (μ L)

W：樣品重量 (g)

九、品質管制

(一) 當使用檢量線時，每工作日皆須做檢量線查核，其查核方法為選擇檢量線上的一個濃度做查核，若其尖峰面積相對偏差值在 $\pm 15\%$ 之外時，則重新製做檢量線。

(二) 空白試驗：在檢測樣品之同時，須檢測一組不加入任何欲測樣品，但須與欲測樣品經相同製備或稀釋過程之溶液；此方法之目的是用來查核在製備或稀釋過程中樣品是否受到污染。

(三) 分析任何一批或一組樣品須做 1 個重複分析，若樣品數目超過 10 個時，在每 10 個樣品中須再加做一個重複分析，其測試結果之精密度需在 $\pm 5\%$ 以內。

(四) 為確保分析結果之可信度，每 10 個樣品或每一批次樣品 (樣品數目小於 10 個)，必須以另一獨立標準品及試劑配製一查核樣品，依步驟檢測，並計算其回收率。

(五) 每 10 個樣品或每一批次樣品 (樣品數目小於 10 個)，須做一個樣品添加分析，其回收率須落在 80% 至 120% 之間。

(六) 每 10 個樣品或每一批次樣品 (樣品數目小於 10 個)，須用經確認濃度之品質管制查核樣品，以檢查方法之準確度，若經分析結果超出該確認樣品之容許偏差範圍以上時，則須重新查核每一個實驗步驟，找尋問題發生之原因並解決之。

十、精密度及準確度

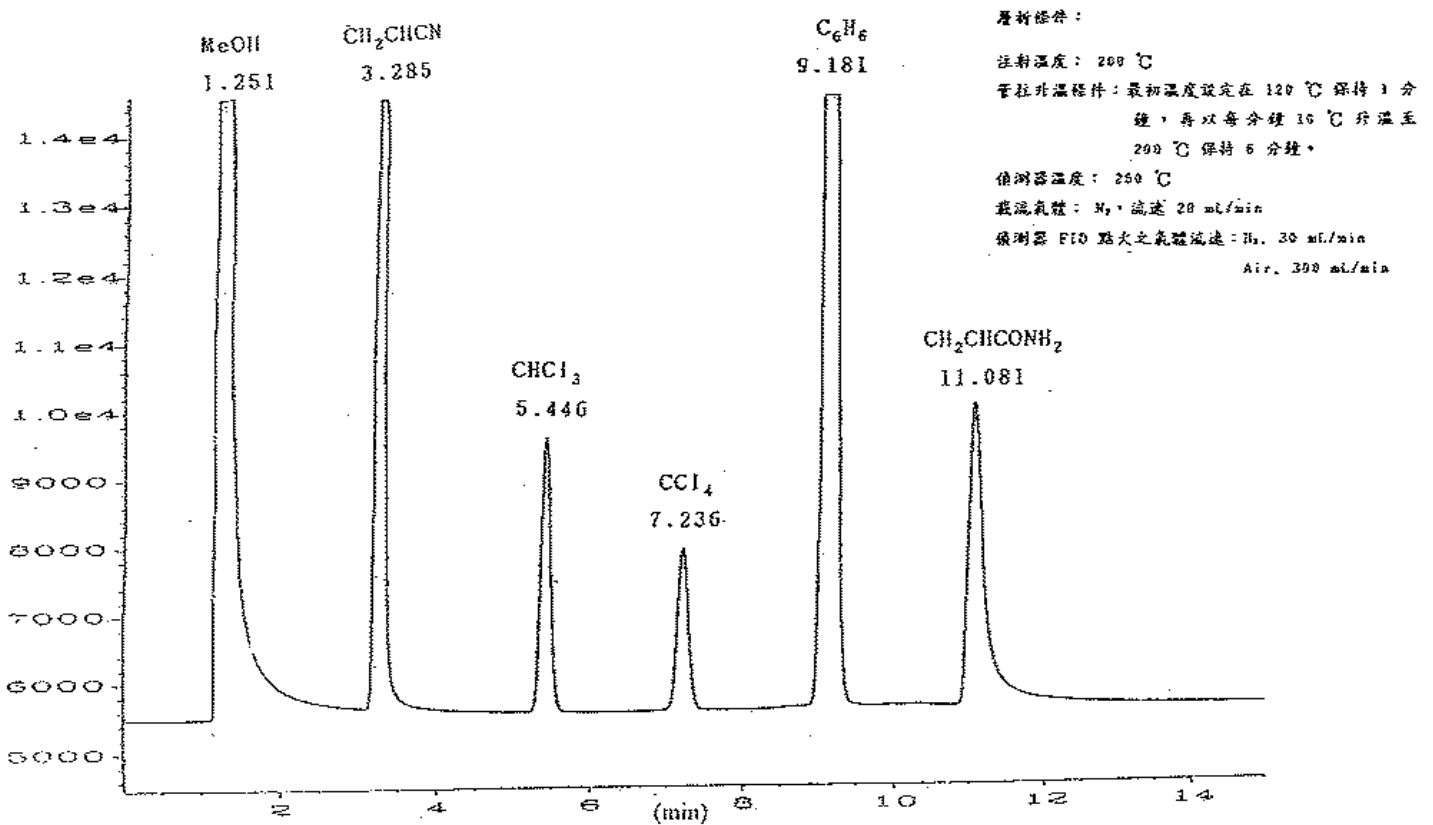
本方法經單一實驗室分析，所得之精密度及準確度如下表所示。

毒性物質名稱	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (%)	品管樣品 (ppm)	分析次數
三氯甲烷	103.4	1.4	4965.2	7
丙烯腈	98.5	1.0	5150.0	7
四氯化碳	100.7	2.3	4875.0	7
苯	99.9	1.5	5274.2	7
丙烯醯胺 ^a	—	—	—	—

a. 丙烯醯胺無分析數據。

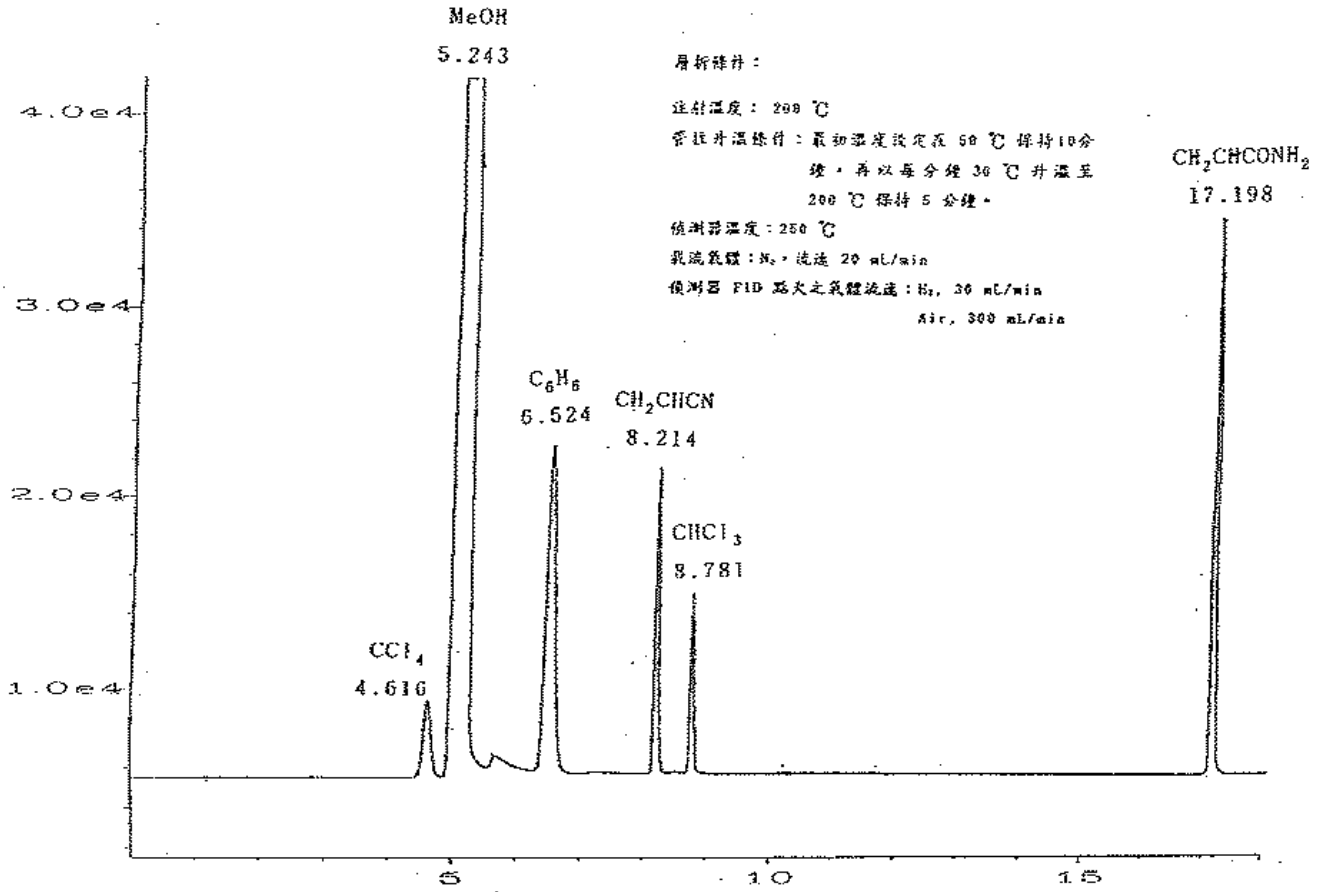
十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署。1995。已公告毒性化學物質 CHCl_3 、 CCl_4 、 C_6H_6 、 CH_2CHCN 、Acrylamide 管制濃度 50 ~ 70 % (W/W) 檢驗方法之建立。EPA-84-1103-09-02-4。
- (二) 日本規格協會(JIS)。1985。JIS K2421 Methods for Testing Benzenes, pp.2191~2255。 (三) International Standard. 1987. ISO 6353-3, pp.9-17。
- (四) U.S. Environmental Protection Agency. 1990. Gas Chromatography Methods. Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, 3rd ed., Method 8010 and Method 8015。
- (五) American Society for Testing and Materials. 1991. Standard Test Method for Carbon Tetrachloride and Chloroform in Liquid Chlorine by Direct Injection (Gas Chromatography Procedure), E806-86, pp.504-509。
- (六) Supelco, Inc., 1994. Supelco Chromatography Products, p. 720。



圖一 五種毒性化學物質之氣相層析圖

(使用 1% SP-1000 Carboxpack-B 層析管柱)



圖二 五種毒性化學物質之氣相層析圖
(使用 Supelcowax 層析管柱)

附錄 三氯甲烷、四氯化碳、苯、丙烯腈及丙烯醯胺分析流程

