

塗料中揮發性有機物含量測定法—氣相層析法

中華民國 105 年 1 月 12 日環署檢字第 1050001444 號公告

自中華民國 105 年 4 月 15 日生效

NIEA A754.10C

一、方法概要

將已知重量的塗料溶解分散在甲醇（水性塗料）或四氫呋喃（油性塗料），並添加內標準品後，以毛細管柱氣相層析法分析得到塗料中的個別揮發性有機化合物(VOC)物種含量。將個別揮發性有機化合物的重量百分率加總，即可得到該塗料的揮發性有機物總含量重量百分率（註1），若再以密度換算可得揮發性有機物總含量之重量體積比(g/L)。

表一列出氣相層析儀在表面(air-dry)塗料中可能發現的揮發性有機化合物，以及一些可能使用到的內標準品之滯留時間。

二、適用範圍

本方法用於測定塗料中個別揮發性有機化合物的重量百分率，適用於揮發性有機物總含量低於 5% 的水性塗料。揮發性有機化合物濃度等於或大於 0.005% 者可使用本方法測定。

本測試方法可用於分析含有矽烷、矽氧烷和矽烷/矽氧烷混合物等塗料的揮發性有機化合物，但並不適用採化學反應固化的塗料（包括雙成分塗料和加熱固化塗料），因為用溶劑稀釋將妨礙那些靠化學反應才能固化的塗料其化學反應的進行。

三、干擾

（略）。

四、設備與材料

（一）氣相層析儀：氣相層析儀應配備火焰離子化偵測器或質譜偵測器、分離管柱、溫度控制之樣品迴路、電子化數據擷取系統、可以提供穩定載流氣體流量的電子化流量控制及閥等裝置（註2）。

（二）毛細分離管柱：如表二所示。

- (三) 積分器。
- (四) 微量注射器：體積為 10 μL 、25 μL 、50 μL 或其他適當體積，經校正且具氣密性之注射器。
- (五) 拋棄式注射筒：1 mL 及 10 mL。
- (六) 分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- (七) 定量瓶：10 mL。
- (八) 樣品瓶：容量 20 和 40 mL，玻璃瓶附螺旋蓋及鐵氟龍墊片。
- (九) 陶瓷微珠：0.5~1.0 mm 的直徑。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有機物之試劑水。
- (二) 載流氣體：99.995% 或純度更高的氮氣。
- (三) 甲醇：HPLC 等級。
- (四) 四氫呋喃 (THF)：HPLC 等級。
- (五) 乙二醇 (EG)、丙二醇 (PG)、乙二醇單丁醚 (EB)、二甘醇單丁醚 (DB) 及 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯 (TMPD-IB)，在計算儲備標準溶液之濃度時，若該化合物的純度為 96% 或更高時，則所稱的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 (註 3)。
- (六) 儲備標準溶液：準備包含乙二醇 (EG)、丙二醇 (PG)、乙二醇單丁醚 (EB)、二甘醇單丁醚 (DB) 及 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯 (TMPD-IB) 的儲備標準溶液，各取 200 毫克上述試劑至一個裝有甲醇或四氫呋喃的定量瓶中，定量至 10 mL，每個成分重量應大致相同，並精確到 0.1 毫克。將試樣瓶中的內容物充分混合，溶液中的每個已知標準品濃度約為 20 mg / mL。
- (七) 內標準品：取 1 g 乙二醇二乙醚 (EGDE) 或其它合適的內標準品 (如：1-丙醇、異丙醇、對-氟甲苯、環己醇、對氯甲苯、棕櫚酸甲酯) 至一個已裝有甲醇或四氫呋喃的定量瓶中，定量至 10 mL，並精確到 0.1 毫克。將試樣瓶中的內容物充分混合，內標準品濃度約為 100 mg / mL。
- (八) 內標記化合物 (internal marker)：棕櫚酸甲酯，視需要添加，用

於確認層析的滯留時間是否符合七、(四) 2 節規範。

六、採樣及保存

- (一) 採樣前先充分混合均勻樣品，採集代表性樣品。
- (二) 樣品以褐色瓶盛裝，於常溫下保存，並於 14 日內完成樣品分析。

七、步驟

(一) 標準品及檢量線製備

1. 分別注入適量之儲備標準溶液至已裝有甲醇或四氫呋喃的定量瓶中，再加入 50 μL 的乙二醇二乙醚 (或其它內標準品) 溶液，定量至 10 mL。製備至少五種不同濃度之檢量線標準品，第一點之濃度宜與方法定量極限之濃度相當，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。

2. 抽取七、(一) 1. 中的溶液 1 μL 注入裝有 PMPS (或 PDMS、Carbowax) 管柱的層析儀，採用表二的層析條件進行分析。

(二) 檢量線確認與查核：檢量線製備完成應即以第二來源標準品配製檢量線中點濃度之標準品進行分析作確認，其相對誤差值差應在 20% 以內。每日分析時，需以檢量線中間濃度之標準溶液，注入氣相層析儀，查核檢量線之準確性，其相對誤差值差應在 20% 以內。

(三) 樣品製備：取 10 mL 甲醇或四氫呋喃倒入含 3~5 g 陶瓷微珠的 20 或 40 mL 試樣瓶中。使用拋棄式 1 mL 注射筒，將約 0.6~0.8 克之塗料加入試樣瓶中，並精確到 0.1 毫克 (註 4)。再使用微量注射器，加入 50 μL 的乙二醇二乙醚 (或其它內標準品) 溶液，將試樣瓶內的混合物劇烈搖動 1 分鐘，使其混合均勻，再將試樣瓶靜置，使顏料色素沉澱。

(四) 分析程序

1. 毛細管柱應根據製造商的建議進行調理。

2. 抽取七、(三) 中的樣品溶液 1 μL 注入裝有 PMPS (或 PDMS、Carbowax) 管柱的層析儀，採用表二中的層析條件進行分析。調整分流比以得到輪廓清晰的層析波峰。添加的內標記化合物

(棕櫚酸甲酯，沸點為 338°C) 的滯留時間應該約在 18.4 分鐘。

3. 重疊層析尖峰：一些含有二甲苯的油性塗料中的揮發性有機物，其層析尖峰往往會重疊。這些包括丙二醇單甲醚乙酸酯/乙苯和丁氧基乙醇/鄰二甲苯。通常可以透過簡單地調整層析升溫速率來改善層析尖峰分離情形。
4. 含有矽烷、矽氧烷和矽烷/矽氧烷混合物的塗料：如果塗料含有矽烷、矽氧烷和矽烷/矽氧烷混合物，應該於進行上機分析的 30 分鐘前，在七、(三) 節中所提到的溶液中添加大約 50 毫克的對甲苯磺酸固體。對甲苯磺酸會催化烷氧基矽烷的水解反應，使其分解為游離醇類（通常為乙醇）。

(五) 鑑別方法

1. 使用 GC/MS 鑑定揮發性化合物物種，而各物種的定量則是用 GC/FID 分析。一種方便的步驟是用 SPME 或 SPDE 搭配熱脫附對塗料樣品頂空採樣之後，再以質譜儀鑑定。這種技巧在鑑別含氧化合物、芳香族化合物和其他揮發性有機化合物時特別有用（註 5）。
2. 如果塗料中出現不是七、(一) 1. 節中所提到的那些揮發性化合物，其物種的鑑別應該透過將其 FID 的滯留時間與真實物質的滯留時間比較或者透過 GC/MS 來完成，其感應因子應該以八、(一) 節所提到的方式測得（註 6）。

八、結果處理

- (一) 檢量線可使用下列關係式計算每個相對於 EGDE 或其他合適的內標準品之待測物相對感應因子：

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

其中

RRF_a ：待測物相對感應因子。

A_s ：待測物所對應的尖峰面積。

C_{is} ：內標準品的量。

A_{is} ：內標準品所對應的尖峰面積。

C_s ：待測物的量。

應配製至少 5 種濃度，計算各待測物平均相對感應因子 ($\overline{RRF_a}$)

(二) 樣品可使用下列關係式計算每個層析尖峰的重量百分率 (%)：

$$X\% = \frac{(A_s)(C_{is})(100)}{(A_{is})(\overline{RRF_a})(M_C)}$$

其中

X ：塗料中可能的待測揮發性有機化合物的其中一種。

$\overline{RRF_a}$ ：待測物的平均相對感應因子。

A_s ：待測物所對應的尖峰面積。

C_{is} ：內標準品的量。

A_{is} ：內標準品所對應的尖峰面積。

M_C ：塗料的重量。

(三) 樣品可使用下列關係式計算揮發性有機物含量之重量體積比 (g/L)。

$$W_D = W_o \times D_m \times F$$

其中

W_D ：揮發性有機物總含量之重量體積比，g/L。

W_o ：揮發性有機物總含量重量百分率，%。

D_m ：密度，g/mL (NIEA A748)。

F ：10，單位轉換因子。

(四) 檢測結果報告：

1. 準備一張表格 (如表四所示)，內容包含每個在塗料中存在的揮發性有機化合物物種相關資訊。
2. 將無法辨識的揮發性有機化合物標示為未知物種 (UK) 並整理列出清單。同時使用 2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇單異丁酸酯的相對感應因子來計算這些未知不明的揮發性有機化合物重量百分率。

九、品質管制

- (一) 檢量線：至少五點不同濃度，其相對感應因子之相對標準偏差應 $\leq 20\%$ 。
- (二) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行一次空白分析，以查核是否受到污染。
- (三) 重複樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次重複樣品分析。
- (四) 查核樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次查核樣品分析。
- (五) 添加樣品分析：每 10 個或每批樣品至少執行一次基質添加樣品分析。

十、精密度與準確度

揮發性有機化合物的重量百分率總和的實驗室間研究，是由七間實驗室根據 ASTM 作業規範 E691 分析五種不同材質的樣品，每間實驗室針對每個樣品重複分析三次而得到實驗結果。這五種商業化水性塗料包括底漆、平光漆（啞光漆）、絲光漆、半光漆和亮光漆，其 VOC 含量範圍介於 0.25% ~ 4.50% 之間。每間實驗室根據 ASTM 作業規範 E691 詳細載明的程序分析塗料三次。針對上述 5 種塗料，分別計算每一種塗料中所找到的揮發性有機化合物之重量百分率總和，其精密度相關數據列在表三中。

1. 95% 重複性限值（同一實驗室內）：同一實驗室內的變異係數為 2.7%。對於兩個平均值之間的差值，其 95% 信賴區間為測試結果的 7.5%。
2. 95% 再現性限值（不同實驗室之間）：不同實驗室之間的變異係數為 5.8%。對於兩個平均值之間的差值，其 95% 信賴區間為測試結果的 16.2%。

十一、參考資料

- (一) Standard Test Method for Determination of the Weight Percent Individual Volatile Organic Compounds in Waterborne Air-Dry Coatings by Gas Chromatography, ASTM D6886-14, 2014.
- (二) Test Method for Volatile Content of Coatings, ASTM D2369-10e1, 2010.
- (三) Standard Practice for Determining Volatile Organic Compound (VOC) Content of Paints and Related Coatings, ASTM D3960-05 (Reapproved 2013), 2013.
- (四) Test Method for Water Content of Coatings by Direct Injection Into a Gas Chromatograph, ASTM D3792-05 (Reapproved 2009), 2009.
- (五) Test Method for Water in Paints and Paint Materials by Karl Fischer Method, ASTM D4017-02 (Reapproved 2008), 2008.
- (六) Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method, ASTM E691-14, 2014.

註 1：所有水性塗料應以甲醇當作溶劑。油性塗料則用四氫呋喃為溶劑。丙酮也可用於油性塗料，但不應被用在水性塗料，因為它可能與氨和水性塗料中常見的胺起反應。如果需要的話其它溶劑可以使用，但應說明選擇的溶劑。

註 2：一些塗料可能含有高沸點成分，在經過 20 分鐘之後可能會從 GC 毛细管柱流洗出來。建議將這些層析管柱烘脫 (Bake out)。

註 3：EG、PG、EB、DB 及 TMPD-IB 被廣泛應用於製造水性塗料，可預期極可能是這些塗料的主要成分。

註 4：塗料應使用未附加針頭之注射器抽取。過量的塗料從注射器擦拭後裝上注射針頭，以利塗料樣品的轉移。塗料的重量可以由任何在填充和空注射器的重量差，或者在之前的小瓶的重量差並加入塗料後確定。

註 5：對於如何確認沒有被觀察到的不是分解產物，固相微萃取、固相動態

萃取和靜態頂空分析法是特別有用的技術。通常在含有乙酸乙烯酯樹脂的塗料中，有時可以發現少量的醋酸（最多 0.5%）。在 GC 進樣口形成的分解產物醋酸，不應該被視為揮發性有機化合物。一些含有添加劑（例如，氨基甲酸酯殺菌劑）的塗料，可能會在氣相層析儀高溫入口產生分解產物。如果分析人員懷疑有分解產物的存在，一個用來判斷是否有這種現象的方便步驟是用靜態頂空氣相層析法來分析塗料。使用靜態頂空分析法時，取用 15 至 20 克的塗料樣品，並添加 10 毫克/克 EGDE 當作內標準品以及約 5 毫升的陶瓷微珠，透過手動搖動的方式加以混合，直到塗料和內標準品完全混合均勻。靜態頂空分析步驟是以 20 毫升的壓蓋鉗口頂空試樣瓶裝填前述已完全混合內標準品的塗料約 40 至 60 毫克。靜態頂空條件包括：烤箱，在 130°C 下 20 至 30 分鐘；迴路，150°C；傳輸線，150°C。層析條件則如表二所述。另外，如果缺少靜態頂空、固相微萃取或固相動態萃取時，可以改用較低的入口溫度進行分析，只要調整後的溫度足以使不明化合物完全揮發。如果化合物是因為 GC 高溫進樣口的熱脫附而產生，則可以改用冷管上進樣（Cool on-column injection）進行分析。

註 6：商用 2,2,4-三甲基-1,3-二醇單異丁酸酯（TMPD-IB）可能含有少量的 2,2,4-三甲基-1,3-二醇，其滯留時間在丁基卡必醇（butyl carbitol）之前約 0.5 分鐘，而 2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇二異丁酸酯（TMPD-DIB）的滯留時間約在 2,2,4-三甲基-1,3-二醇單異丁酸酯（TMPD-IB）之後約 1.5 分鐘。丙酮和異丙醇中在 PMPS 層析管柱具有幾乎相同的滯留時間，如果發現這二個成分的存在，應該以聚乙二醇層析管柱（Carbowax）或 GC/MS 確認物種和定量。異丁醇會與溶劑（四氫呋喃）共沖提（coelutes），必須以不同的層析管柱（聚乙二醇）或者改用不同的溶劑（甲醇）來分析測量。

表一 水性表面塗料中可能存在揮發性有機化合物之滯留時間(以分鐘表示)
及相對感應因子(RRF)

化合物	RRF	PMPS	Carbowax	PDMS
Methanol	0.66	2.35	5.16	1.97
Ethanol	1.00	2.75	5.85	2.08
Acetone	1.02	3.12	3.93	2.21
2-propanol	1.02	3.13	5.71	2.19
t-butyl alcohol		3.42		
Methyl acetate	0.60	3.59	4.1	2.31
1-propanol		3.82	7.91	2.44
Vinyl acetate		4.40		
Methyl ethyl ketone	1.25	4.74	5.24	2.7
2-butanol	1.18	4.78	7.63	2.72
Ethyl acetate	0.83	5.05		
Tetrahydrofuran(THF)		5.31	4.65	3.05
Isobutyl alcohol	1.62	5.31	8.94	2.97
1-butanol	1.59	5.97	9.92	3.39
Propylene glycol monomethyl ether	0.79	6.18	9.66	3.62
Ethylene glycol	0.55	6.42	16.94	3.91
Ethyl acrylate		6.48		
t-butyl acetate	1.22	6.65	5.31	4.18
Methyl methacrylate		6.74		
2-ethoxyethanol	0.70	6.83		
Methyl pivalate		7.00		
Propylene glycol	0.73	7.18	16.48	4.8
AMP-95	0.84	7.46		
Toluene	2.07	7.82	8.02	5.44
p-fluorotoluene		8.03		
Ethylene glycol diethyl ether (EGDE)	1.00	8.12		
2-propoxyethanol (EP)	1.00	8.27	12.58	6.41
Butyl acetate	1.16	8.33		
Propylene glycol monopropyl ether (PnP)	1.01	8.72	11.65	7.32
Diacetone alcohol		8.73		

註：依表二的 GC/FID 操作條件執行。

表一 水性表面塗料中可能存在揮發性有機化合物之滯留時間(以分鐘表示)及相對感應因子(RRF) (續)

化合物	RRF	PMPS	Carbowax	PDMS
Furfuryl alcohol	0.93	8.88		
Ethylbenzene	2.04	8.92	10.87	7.75
Parachlorobenzotrifluoride	1.02	8.93		
Propylene glycol, mono t-butyl ether	1.16	8.96	12.58	7.67
Propylene glycol, methyl ether acetate	0.86	8.99		
p-xylene	2.17	9.19	9.72	7.6
m-xylene	2.17	9.19	9.87	7.81
Butyl ether		9.20	9.99	7.81
2-heptanone	1.46	9.32		
Cyclohexanol		9.32		
Butyl acrylate		9.32		
Butyl propionate		9.45		
o-xylene	2.17	9.47		
2-butoxyethanol(EB)	1.11	9.51	10.78	8.28
Hexylene glycol		9.62	14.05	8.6
Diethylene glycol monomethyl ether	0.70	9.81	16.89	
Propylene glycol monobutyl ether (PnB)	1.09	9.87	16.52	
Diethylene glycol diethyl ether	0.68	9.88		
PnB (minor component)		10.05	13.15	9.41
Glycerin	0.65	10.12		
Diethylene glycol	0.57	10.14		
p-chlorotoluene		10.17	13.97	9.66
Butyl methacrylate		10.20		
Dipropylene glycol monomethyl ether (DPM)	0.80	10.46, 10.51, 10.71		
Diethylene glycol monoethyl ether	0.69	10.49		
p-cymene	2.13	10.84	15.62	10.67
Benzyl alcohol	1.65	10.89		
N-methylpyrrolidinone	0.72	10.96	12.18	10.94

註：依表二的 GC/FID 操作條件執行。

表一 水性表面塗料中可能存在揮發性有機化合物之滯留時間(以分鐘表示)
及相對感應因子(RRF) (續)

化合物	RRF	PMPS	Carbowax	PDMS
Ethylene glycol butyl ether acetate		11.25	17.73	
Diethylene glycol monopropyl ether(DP)		11.34	14.8	11.85
Diethylene glycol monopropyl ether(DPnP)	0.76	11.79, 11.82		
2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol diethylene glycol monobutyl ether(DB)	0.93	12.12		
Naphthalene	2.03	12.43		
2-(2-ethylhexyl)ethanol		12.51		
Triethylene glycol	0.58	12.53		
Dipropylene glycol monobutyl ether (DPnB)	1.04	12.53, 12.58	18.86	13.41
Propylene glycol monophenyl ether	1.14	12.67		
2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol monoisobutyrate (TMPD-IB)	1.27	13.62, 1374		
Tetraethylent glycol	0.59	14.54		
2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol, diisobutyrate (TMPD-DIB)	1.17	15.15		
2-ethylhexylbenzoate	1.39	16.05		
Methyl palmitate (內標記)		18.40		
Dibutyl phthalate	1.16	18.50		
Mineral Spirits	2.23	9 to 11		
Aromatic100	2.10	9.2 to 10.6		

註：依表二的 GC/FID 操作條件執行。

表二 GC/FID 和 GC/MS 儀器條件

儀器條件	GC/FID	GC/MS
偵測器	火焰離子法	70 eV 電子衝擊式質譜儀
管柱	主要管柱： 30m×內徑 0.25 mm，膜厚 1.0 μm 5% phenyl/95% methyl siloxane (PMPS，聚甲基苯基硅氧烷) ^A 確認管柱： 30m×內徑 0.25 mm，膜厚 0.25 μm polydimethylsiloxane (PDMS)； Carbowax(CW)，30m×內徑 0.25 mm， 膜厚 0.25 μm	主要管柱： 30m×內徑 0.25 mm，膜厚 1.0 μm 5%phenyl/95%methyl siloxane (PMPS，聚甲基苯基硅氧烷) ^A 確認管柱： 30m×內徑 0.25 mm，膜厚 0.25 μm polydimethylsiloxane(PDMS), Carbowax(CW)，30m×內徑 0.25 mm， 膜厚 0.25 μm
載流氣體	氮氣	氮氣
流率	1.0 mL/min，固定流率(在 40°C 下為 24.9 cm/s)	1.0 mL/min，固定流率(在 40°C 下為 24.9 cm/s)
分流比	50:1	50:1
溫度，°C		
主要管柱入口	260°C	260°C
偵測器	270°C	-
起使溫度	50°C 維持 4 分鐘	50°C 維持 4 分鐘
昇溫速度	每分鐘昇溫 20°C，直到 250°C 之後維 持 6 分鐘(總執行時間為 20 分鐘)	每分鐘昇溫 20°C，直到 250°C 之後維 持 6 分鐘(總執行時間為 20 分鐘)
溫度，°C		
確認管柱入口	260°C	260°C
偵測器	270°C	-
起使溫度	50°C 維持 4 分鐘	50°C 維持 4 分鐘
昇溫速率	每分鐘昇溫 10°C，直到 250°C 之後維 持 25 分鐘	每分鐘昇溫 10°C，直到 250°C 之後維 持 25 分鐘
離子源		230°C
四極柱		230°C
傳輸管線		260°C
掃描參數		Mass 29–400 amu

註：商業化 PMPS 管柱可由幾家廠商取得，其產品型號包括 DB-5、SPB-5、HP-5、AT-5、CP Sil 8CB、RTx-5 和 BP-5 等。商業化 PDMS 管柱可由幾家廠商取得，其產品型號包括 DB-1、SPB-1、HP-1、AT-1、CP Sil

5 CB 和 Rtx-1 等。商業化 Carbowax 管柱可由幾家廠商取得，其產品型號包括 Supelcowax 10、DB-Wax、HP-Wax、AT-Wax、CP-Wax 52 CB、Rtx-Wax 和 BP-20 等。

表三 以氣相層析法分析低 VOC 含量水性塗料的實驗結果之精密度統計

塗料	總揮發性有機物重量百分比，平均值	重複性標準偏差	再現性標準偏差	重複性限值	再現性限值
A	0.25	0.009	0.020	0.03	0.06
B	2.85	0.058	0.125	0.16	0.35
C	4.04	0.087	0.187	0.24	0.52
D	4.49	0.145	0.314	0.41	0.88
E	4.50	0.100	0.215	0.28	0.60

表四 檢測結果報告格式

揮發性有機化合物名稱	氣相層析儀滯留時間	重量百分率測值 (X%)
揮發性有機物總含量重量百分率 (Wo) =		
以密度換算揮發性有機物總含量之重量體積比(g/L) =		