

毒性化學物質苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺及 1-萘胺檢測方法—氣相層析儀/火焰離子偵測法

中華民國 101 年 9 月 17 日環署檢字第 1010083686 號公告

自中華民國 101 年 10 月 31 日生效

NIEA T503.11B

一、方法概要

毒性化學物質樣品視其固、液體特性以適當方法萃取，再依基質與分析數據要求用適當的淨化方法去除雜質，以甲基第三丁基醚（Methyl tert-Butyl Ether, MTBE）定容到適當體積，利用氣相層析儀/火焰離子化偵測器（GC/FID）測定樣品中苯胺（Aniline）、鄰-甲苯胺（o-Toluidine）、間-甲苯胺（m-Toluidine）、對-甲苯胺（p-Toluidine）、1-萘胺（1-Naphthylamine）之含量。

二、適用範圍

本方法適用於原物料、廢棄物、廢污泥及廢液中苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺及 1-萘胺等五種毒性化學物質之檢測，其方法偵測極限如表一所示。

三、干擾

- （一）本方法之干擾可能來自工業常用溶劑（如：甲苯、二甲苯）及製程中（如：染、顏料製程）之中間體，可使用適當的淨化方法克服此類干擾。
- （二）干擾程度會依樣品來源之不同而改變，因此必要時應使用氣相層析質譜儀確認分析結果。

四、設備及材料

- （一）氣相層析儀（GC）：具有分流—非分流注射系統，火焰離子化偵測器及控溫程式。
- （二）分離管柱：
 - 1.30 m × 0.53 mm 內徑之熔矽毛細管柱，內覆聚乙二醇（PEG），膜厚為 1.0 μm（Supelcowax 10 或同級品）。
 - 2.30 m × 0.53 mm 內徑之熔矽毛細管柱，內覆 95 % dimethyl-5 % diphenyl polysiloxane（DB-5），膜厚為 1.0 μm，或同級品。

3.30 m × 0.53 mm 內徑之熔矽毛細管柱，內覆 DB-624，膜厚為 1.0 μm，或同級品。

- (三) 分析天平：可精稱至 0.1 mg。
- (四) 微量注射針：10 μL。
- (五) 微量移液管：10 μL、20 μL、50 μL、100 μL 及 200 μL。
- (六) 燒杯：300 mL 或 500 mL 硼矽玻璃製品。
- (七) 量瓶：5 mL 或 10 mL 硼矽玻璃製品附鐵氟龍瓶塞。
- (八) 瓷漏斗。
- (九) 三角錐瓶：500 mL 或 1000 mL 硼矽玻璃製品。
- (十) 濾紙：Whatman 41 或同級品。
- (十一) 超音波萃取裝置：附震盪針。
- (十二) 淨化用玻璃管柱：內徑 2 cm，長 40 cm 之硼矽玻璃製品，附鐵氟龍活栓。
- (十三) 圓底燒瓶：500 mL。
- (十四) 減壓濃縮裝置或 K-D 濃縮裝置。
- (十五) 水浴：可加熱至 85°C，溫度控制在 ±2°C 以內者。
- (十六) 氮氣吹除裝置。
- (十七) 玻璃綿：殘量級或同級品。

五、試劑

(一) 試藥

1. 苯胺標準品：純度為 96% 以上。
2. 鄰-甲苯胺標準品：純度為 96% 以上。
3. 間-甲苯胺標準品：純度為 96% 以上。
4. 對-甲苯胺標準品：純度為 96% 以上。
5. 1-萘胺標準品：純度為 96% 以上。
6. 甲基第三丁基醚 (MTBE)：殘量級或同級品。
7. 無水硫酸鈉：殘量級或同級品。
8. 鹼性礬土：Type E，60 mesh。

9. 氮氣及氫氣純度為 99.99% 以上，使用時視需要以除水及除氧裝置淨化之。

10. 空氣及氫氣純度為 99.9% 以上。

(二) 標準溶液

1. 儲備標準溶液

分別精稱約 0.1000 g 之苯胺、或鄰-甲苯胺、或間-甲苯胺、或對-甲苯胺、或 1-萘胺標準品，分別置於 10 mL 量瓶中，以甲基第三丁基醚溶解定體積至刻度，此儲備標準溶液之濃度約為 10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ，以 $4\pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏可保存六個月。

2. 混合標準溶液

分別精取 1 mL 10000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺及 1-萘胺儲備標準溶液於 10 mL 量瓶中，以甲基第三丁基醚定體積至刻度，此混合標準溶液各成份濃度約為 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。以 $4\pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏可保存 6 個月，此混合標準溶液必須經常檢核是否有分解或揮發情形發生，如確認濃度有問題時，必須重新配製。

六、採樣與保存

(一) 採樣容器需使用棕色玻璃瓶附有鐵氟龍襯墊之瓶蓋，採集之樣品需於 $4\pm 2^\circ\text{C}$ 冷藏。(原物料除外)。

(二) 樣品必須在 14 天內完成萃取及淨化之處理，並於前處理後 40 天內完成分析。

七、步驟

本方法所分析之標準品或樣品皆屬於毒性物質，對人體健康有害，前處理均需在排煙櫃中進行，處理含高濃度之標準品或樣品時，需配帶合格之防毒口罩。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。

(一) 檢量線製備

1. 檢量線標準溶液製備：精取 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準溶液 50 μL 、100 μL 、250 μL 、0.5 mL、1 mL、5 mL 及 10 mL 分別置於 10 mL 量瓶中，以甲基第三丁基醚定體

積至刻度，此檢量線標準溶液濃度分別為 5 µg/mL、10 µg/mL、25 µg/mL、50 µg/mL、100 µg/mL、500 µg/mL 及 1000 µg/mL。（檢量線標準溶液之濃度範圍僅供參考，分析人員可依實際需要調整之。）

2. 氣相層析儀操作條件建議如下：分離管柱：30 m × 0.53 mm 內徑之熔矽毛細管柱，內覆聚乙二醇（PEG），膜厚為 1.0 µm 之 Supelcowax 10。

注射方式：非分流注射系統。

注射器溫度：210°C

偵測器溫度：280°C

管柱溫度：起始溫度 120°C，維持時間 1 分鐘，升溫速率每分鐘 8°C，最終溫度 270°C，維持時間 10 分鐘。

載流氣體：He，流速 8 mL/min。

輔助氣體：N₂，流速 30 mL/min。

FID 氣體流速：H₂，30 mL/min 及 Air，300 mL/min。

3. 以注射針或自動注入器，分別注入 1 至 2 µL 之檢量線標準溶液，記錄各化合物之滯留時間及尖峰面積，繪製各化合物之尖峰面積對應注入濃度之檢量線。圖一為苯胺等五種毒性物質各 500 µg/mL 之檢量線標準溶液層析圖。

（二）樣品製備

視樣品之固、液體特性，分類為原物料、污泥或廢液，再分別遵循下列方法分析。

1. 原物料樣品

稱取適量樣品於 5 mL 或 10 mL 之量瓶內，參考廢棄物樣品稀釋法（NIEA R111）以甲基第三丁基醚稀釋定容至刻度。

2. 污泥樣品

(1) 參考超音波萃取法（NIEA R114），稱取 5 至 10 g 樣品於 250 mL 或 300 mL 燒杯中，加入適量無水硫酸鈉，攪拌混合至樣品呈乾燥粉末狀為止，再加入 100 mL 甲基第三丁基醚，以超音波萃取裝置萃取 3 分鐘，使用濾紙，以抽氣過濾方式過濾萃

液，再以 100 mL 甲基第三丁基醚重覆萃取二次，收集三次萃液於圓底燒瓶中。

- (2)以減壓濃縮裝置濃縮收集液至約 5 mL。
- (3)參考礬土管柱淨化法 (NIEA R102)，將少許玻璃綿置於淨化管柱之底部，使用 12 g 鹼性礬土，加入約 30 mL 甲基第三丁基醚，攪拌成泥狀，迅速倒入淨化管內，輕敲淨化管靜待鹼性礬土沉降後，添加約 2 g 之無水硫酸鈉於其上，輕敲使無水硫酸鈉沉降。開栓，讓甲基第三丁基醚流出，直至液面與無水硫酸鈉層表面平齊後關栓，棄置洗液。輕敲淨化管柱使填充物達適當緊密度。
- (4)徐徐加入上述七、(二) 2.(2)之濃縮液至淨化管，開栓，使液面下降至無水硫酸鈉層表面後閉栓，以 4 至 5 mL 甲基第三丁基醚分數次淋洗圓底燒瓶，洗液加入淨化管，並開栓使液面下降至無水硫酸鈉層表面。
- (5)以 200 mL 甲基第三丁基醚沖提淨化管，沖提流率為 1 至 2 mL/min，收集沖提洗液於圓底燒瓶。
- (6)以減壓濃縮裝置濃縮收集液至近乾，再以 2 至 3 mL 甲基第三丁基醚分數次洗出殘留物，置於 10 mL 定量管內。以氮氣吹除裝置，將收集液吹除至近乾，再以甲基第三丁基醚定體積至 1 mL。

3.廢液樣品

稱取約 1 g 樣品於 250 或 300 mL 燒杯中，加入 50 mL 甲基第三丁基醚，攪拌使之混合均勻，通過無水硫酸鈉除水過濾之，收集濾液於圓底燒瓶中，繼續七、(二) 2.(2) 至(6)之步驟。

(三) 樣品分析

- 1.使用與七.(一).2 相同之儀器操作條件，注入一定體積 (1 μ L ~ 2 μ L) 之試樣濃縮液，比較其與標準品之滯留時間，以定性試樣是否含有待測之化合物。定性時應使用滯留時間寬度。如有認定之困難，可使用 GC/MS 作進一步確認，或使用另一支層析管柱如 DB-5 或 DB-624 來分析確認之。

2.經確認試樣含有待測之化合物，讀取並記錄該化合物在層析譜中之尖峰面積。

3.若樣品尖峰面積超過檢量線範圍，須進一步稀釋，直至落在檢量線範圍以內。

註：(1)DB-5 層析管柱只能分離出苯胺、間-甲苯胺、1-萘胺，無法分離鄰-甲苯胺及對-甲苯胺（參見圖二）。

(2)DB-624 層析管柱只能分離出苯胺、間-甲苯胺、1-萘胺，無法分離鄰-甲苯胺及對-甲苯胺（參見圖三）。

八、結果處理

由檢量線求得待測物之濃度 A ($\mu\text{g/mL}$)，依下列公式計算樣品中待測物之濃度：

$$\text{濃度 } (\mu\text{g/g}) = (A \times V_1 \times D) / W$$

A ：由檢量線求得待測物之濃度

V_1 ：樣品最終體積 (mL)

D ：稀釋倍數

W ：樣品重量 (g)

九、品質管制

(一) 檢量線：至少 5 點不同濃度，線性相關係數應大於或等於 0.995。

(二) 檢量線查核：每批次或每 20 個樣品須查核檢量線之適用性，所測得濃度之相對誤差值不應超過 15%。

(三) 空白分析值應小於檢量線最低點濃度之 1/10。

(四) 每批樣品（至多 20 個樣品）分析時，必須執行一個空白樣品分析，一個重複樣品分析。

十、精密度及準確度

單一實驗室將標準品添加至無水硫酸鈉及污泥樣品中，以本方法檢測所得之精密度與準確度詳見表二至表三。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，毒性化學物與事業廢棄物檢測方法建立與驗證－毒性化學物質苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺及 1-萘胺檢驗方法建立，EPA-85-1103-09-03，中華民國 85 年。
- (二) U.S.EPA, Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) . Method 8270D, 2007.
- (三) NIOSH, Manual of Analytical Method. Method 2002, 1994.
- (四) 日本規格協會 (JIS)，氨基苯類，JIS K4109，1995。
- (五) 日本規格協會 (JIS)，1-萘胺，JIS K4132，1995。
- (六) 謝俊雄，石油化學工業，文京圖書有限公司，台北，中華民國 77 年。
- (七) U.S.EPA, Organic Extraction And Sample Preparation. Method **3500C**, 2007.

表一 五種毒性化學物質方法偵測極限值

化合物	方法偵測極限值 ($\mu\text{g/g}$)
苯胺	52
鄰-甲苯胺	52
間-甲苯胺	44
對-甲苯胺	50
1-萘胺	29

註：以無水硫酸鈉為基質，添加濃度為 75 ($\mu\text{g/g}$)

表二 無水硫酸鈉添加標準品之精密度與準確度

化合物	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回收濃度 ($\mu\text{g/g}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/g}$)	平均回收率 \pm 標準偏差 (%)	相對標準 偏差 (%)
苯胺	565.5	352.1	23.6	62.3 \pm 4.2	6.7
鄰-甲苯胺	495.6	335.4	22.5	67.7 \pm 4.5	6.7
間-甲苯胺	526.2	320.4	21.8	60.9 \pm 4.1	6.8
對-甲苯胺	560.4	349.7	23.1	62.4 \pm 4.1	6.6
1-萘胺	511.0	383.9	55.3	75.1 \pm 10.8	14.4

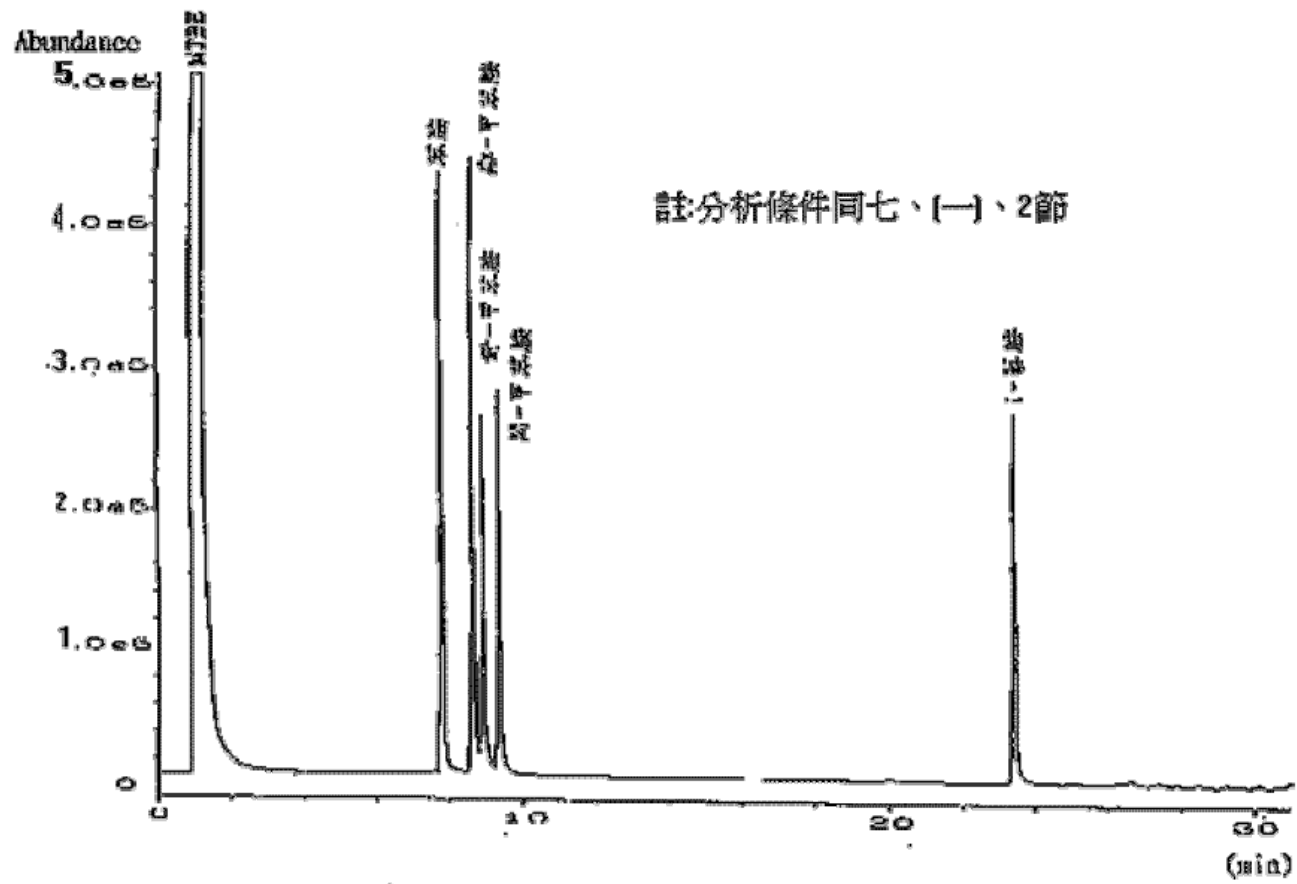
註：分析次數 $n = 4$

表三 污泥樣品添加標準品之精密度與準確度

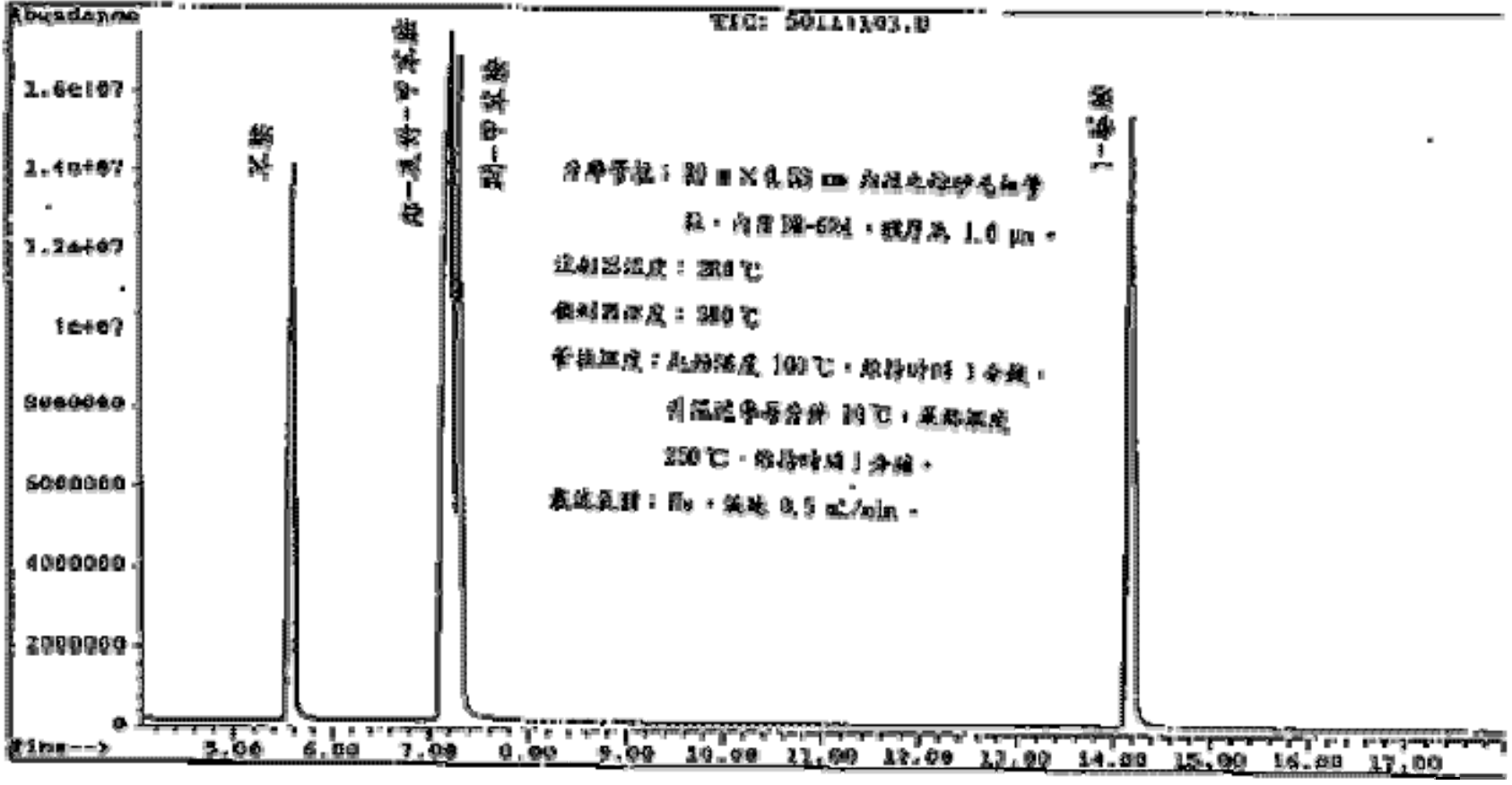
化合物	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回收濃度 ($\mu\text{g/g}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/g}$)	平均回收率 \pm 標準偏差 (%)	相對標準 偏差 (%)
苯胺	565.5	295.0	17.7	52.2 \pm 3.1	6.0
鄰-甲苯胺	495.6	309.8	16.7	62.5 \pm 3.4	5.4
間-甲苯胺	526.2	346.9	37.1	65.9 \pm 7.1	10.7
對-甲苯胺	560.4	328.5	27.3	58.6 \pm 4.9	8.3
1-萘胺	511.0	419.7	24.8	81.6 \pm 4.9	5.9

註：1. 污泥樣品來源是染料工廠之廢水處理場所產生的污泥

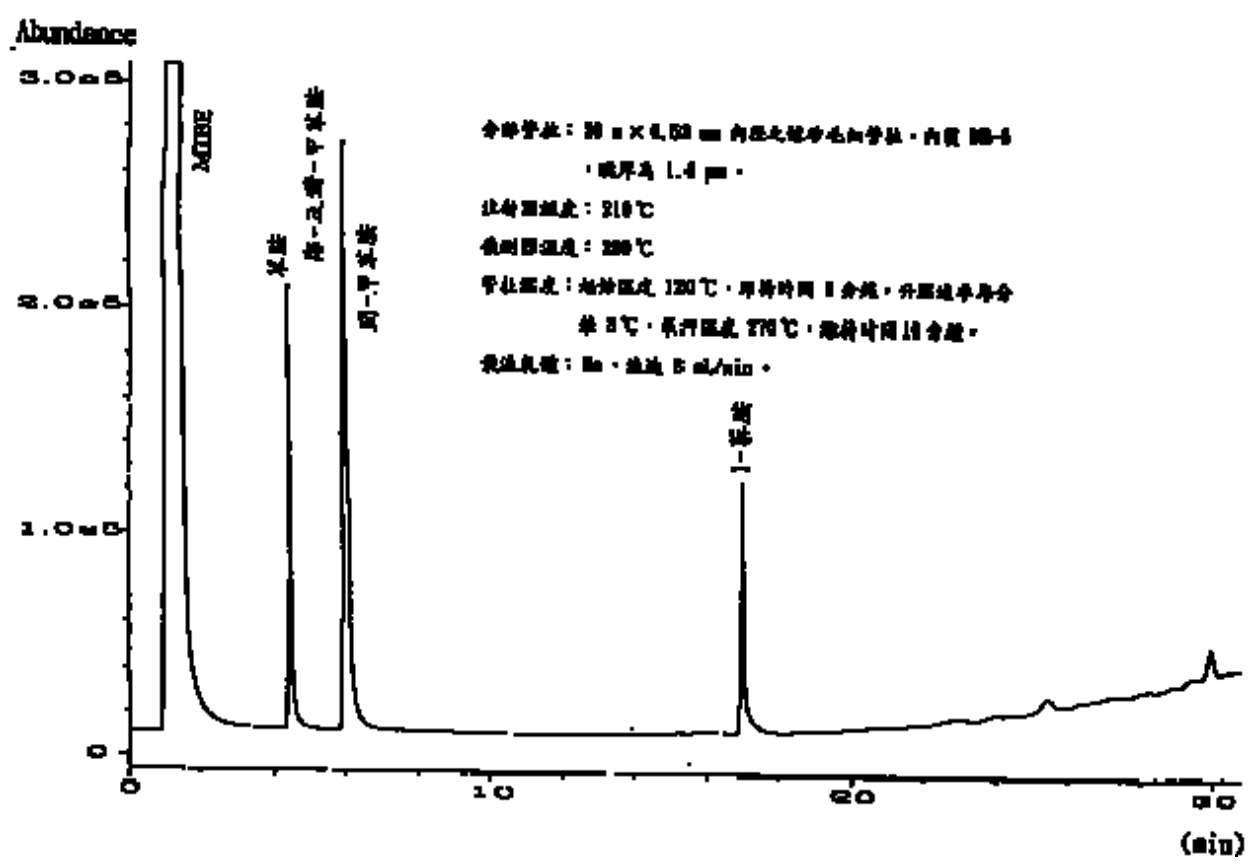
2. 分析次數 $n = 5$



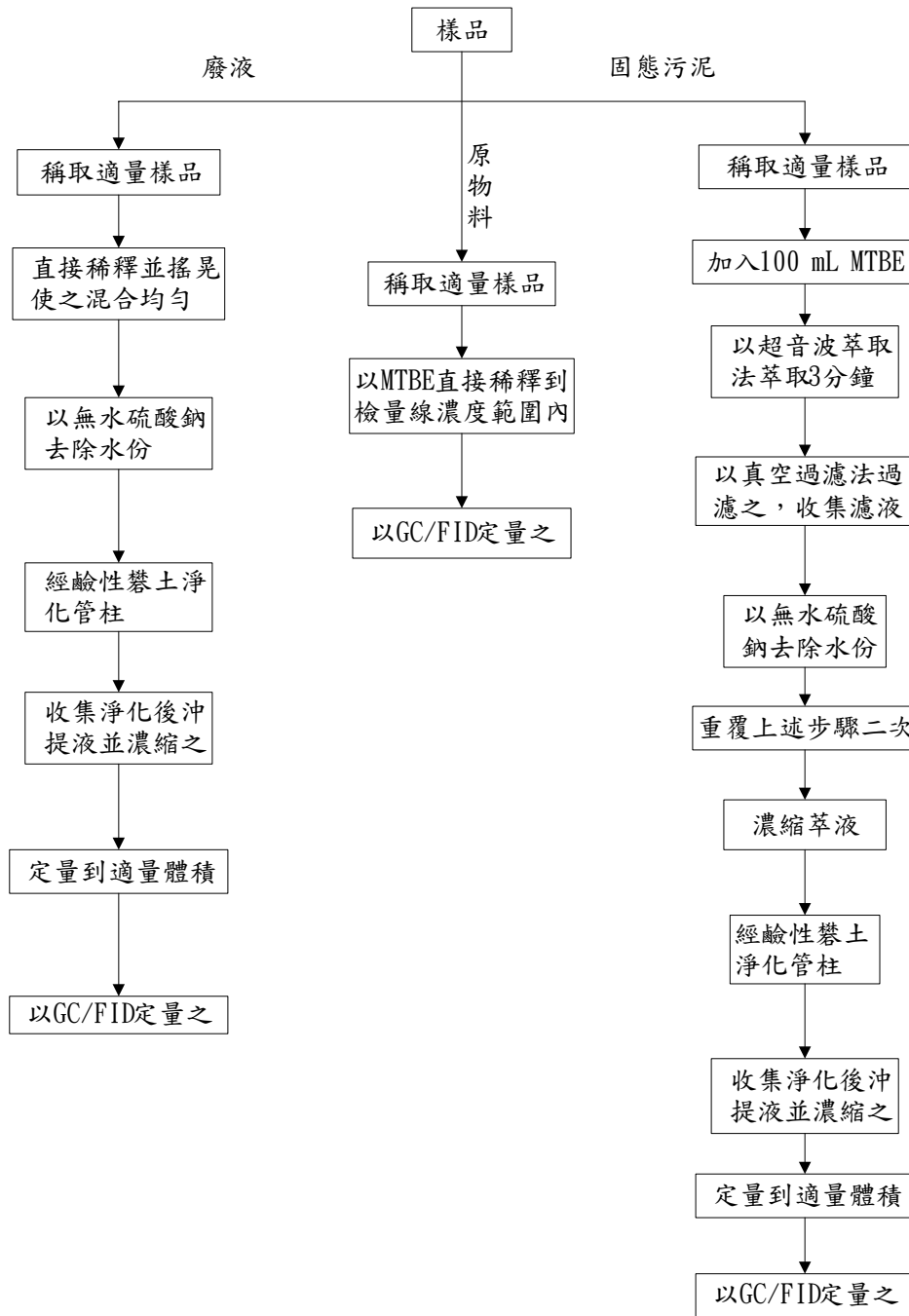
圖一、以 Supelcowax 10 分離管柱分析五種毒性物質之 GC/FID 圖譜



圖二、以 DB-5 分離管柱分析五種毒性物質之 GC/MS 圖譜



圖三、以 DB - 624 分離管柱分析五種毒性物質之 GC/FID 圖譜



圖四 氣相層析儀/毛細管柱法檢測苯胺、鄰-甲苯胺、間-甲苯胺、對-甲苯胺及 1-萘胺之流程圖