

⋮

空氣中揮發性含鹵素碳氫化合物檢驗方法

—以Tenax-TA吸附劑採樣之氣相層析法

中華民國83年3月7日(83)環署檢字第00541號公告

NIEA A714.10T

中華民國100年8月11日環署檢字第1000068920號公告修正為NIEA A714.11C

⋮

一、方法概要

空氣中揮發性含鹵素碳氫化合物，以定流量之空氣採樣泵收集至含Tenax-TA吸附劑之採樣管中，再將採樣管置於熱脫附裝置內，脫附之樣品經氣相層析儀分離，並以電子捕捉偵測器測定。

二、適用範圍

本方法適用於分析大氣及周界空氣中沸點範圍約80~200°C之揮發性碳氫化合物，如氯仿(Chloroform)、1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-Trichloroethane)、四氯化碳(Carbontetrachloride)、1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloro-ethane)、三氯乙烯(Trichloroethene)、1,2-二氯丙烷(1,2-Dichloropropane)、1,2-二溴乙烷(1,2-Dibro-moethane)、四氯乙烯(Tetrachloroethylene)、1,3-二氯丙烷(1,3-Dichloropropane)、氯苯(Chlorobezene)、溴仿(Bromoform)等。本方法之偵測極限，依化合物中所含鹵素不同而異，本法中含鹵素碳氫化合物之偵測極限參考值如表一。

三、干擾

- (一) 分析過程中可能的干擾來源，主要是採樣管中吸附劑所含雜質造成，吸附劑及採樣管在使用前應清洗乾淨。
- (二) 干擾亦可能來自成分複雜的空氣樣品及不純之載流氣體，以致造成層析圖訊號的部分重疊，必要時應以氣相層析質譜儀(GC/MS)來進行確認工作。此外採樣時應於吸附管前加裝過濾裝置，以去除懸浮微粒。

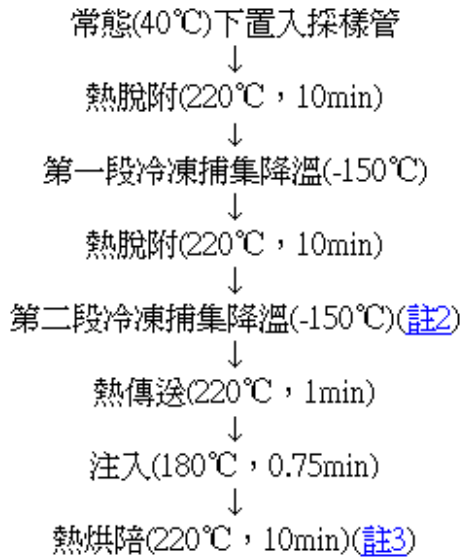
四、設備

(一) 採樣與前處理

1. 不銹鋼採樣管長17.5公分，外徑0.6公分，內徑0.5公分，內填充約0.5g Tenax-TA (60/80mesh) 吸附劑，不銹鋼採樣管構造如圖一。
2. 紅外線燈：175W紅外線燈。
3. 微量注射針：10.0μL。
4. 密封瓶：1.8mL含鐵氟龍墊片旋蓋。
5. 定流量空氣採樣泵流量可控制於1~5000mL/min間並有流量值顯示者，如SKC224-PCXR7，使用前須先以泡沫流量計或一級標準校正器進行流量校正。
6. 氣體定量玻璃容器：1.0L。
7. 索氏萃取裝置：如圖二.A。
8. 採樣管熱處理裝置設計圖例如圖三，亦可採用市售具相同功能者。
9. 排煙櫃：附有廢氣處理設備者。

(二) 儀器

1. 氣相層析儀：附有電子捕捉偵測器。
2. 熱脫附裝置：具冷凍捕集及熱脫附之裝置者。如Tekmar5010或6000型。
3. 層析用積分儀或具有積分功能之電腦程式化層析用軟體。
4. 層析分離管：熔融二氧化矽(Fusedsilica)毛細管柱，長30m，內徑0.53mm，靜相厚度3.0μm，靜相膜材質DB-624或具同級品者。
5. 熱脫附裝置操作流程：(註1)



註 本操作流程條件依裝置之不同，可作適度調整。

1：

註 具有第二段冷凍捕集裝置者，方進行第二段冷凍捕集降溫。

2：

註 採樣管熱處理用。

3：

6. 層析儀條件：注入器溫度120°C。管柱溫度程式

$45^{\circ}\text{C} (1 \text{ min}) \xrightarrow{1^{\circ}\text{C} / \text{min}} 68^{\circ}\text{C} (15 \text{ min}) \xrightarrow{10^{\circ}\text{C} / \text{min}} 180^{\circ}\text{C} (5 \text{ min})$

偵測器溫度	300°C
載流氣體（氦氣）流速	1.8mL/min
輔助氣體（空氣）流速	9.9mL/min

五、試劑

(一) 標準氣體：經供應商確認，附有保證書，並可追溯至NIST標準者。

(二) 載流氣體：純度為99.999%之氦氣。輔助氣體：純度為99.999%之空氣。烘培用氣體：純度為99.999%之氦氣或氮氣。

(三) 溶劑

1. 甲醇：分析試藥級，純度99.9%以上。
2. 正戊烷：分析試藥級，純度99.9%以上。
3. 丙酮：分析試藥級，純度99.9%以上。
4. 乙醚：分析試藥級，純度99.9%以上。

(四) 藥品所有使用之待測藥品均為分析試藥級，純度99.9%以上。（註4、註5）

(五) Tenax-TA吸附劑：包含Tenax-TA，60/80mesh。

註 本方法所使用之化學藥品部分具有高毒性，致癌性與惡臭，對人體健康有害，進行分析

4： 工作者儘可能避免曝露，藥品應密封存放於冰庫中，特別是易燃的溶劑。

註 在樣品前處理與配製標準品時，操作人員應穿著實驗衣、防毒口罩、安全眼鏡及手套，

5： 並在排煙櫃中進行操作。

六、採樣與保存

(一) 採樣管前處理

1. Tenax-TA吸附劑及玻璃綿之前處理將新購買之Tenax-TA吸附劑及玻璃綿，利用索氏萃取裝置，如圖二.B，先後以甲醇與正戊烷各連續沖洗12小時以上，取出後再以紅外線燈照射2至3小時，或置於真空烘箱中，使剩餘溶劑脫附出來。將處理過之Tenax-TA吸附劑移入含鐵氟龍墊片的密封瓶內，並放在內裝有活性碳的保存容器內保存備用。
2. 不銹鋼採樣管的填充、清洗與保存將空的不銹鋼採樣管於填充吸附劑前，先以蒸餾水和丙酮沖洗數次，待烘乾後再放入經六、（一）、1.前處理過之玻璃綿與吸附劑，製備成如

圖一之採樣管，兩端以不銹鋼螺帽封緊保存。採樣管使用前仍須經過如圖三之熱烘焙處理才能確保乾淨，將採樣管加熱至225°C以上，並通以高純度氮氣，以50mL/min流率連續沖提12小時以上，靜置冷卻後，以不銹鋼螺帽封緊保存備用。

(二) 採樣

攜帶三支採樣管至採樣位置，將採樣管連接於採樣泵入口處，打開採樣管兩端封口，以二支串聯採樣（前管作採樣用，後管作穿透測試用），另一支則作空白。採樣泵之採樣流速定在30mL/min，採樣時間設在40分鐘，惟可視實際情況增減時間或流速，並記錄採樣時之溫度、流速氣壓及採樣時間。

(三) 樣品保存

採樣完成後採樣管應立刻以不銹鋼螺帽（材質為鐵氟龍製）封住，儘速帶回實驗室。樣品運送過程應避免45°C以上高溫日照，採樣管攜回後應貯存於4°C以下冰箱中，所有樣品貯存不能超過7天。

七、步驟

(一) 儀器測定

完成採樣之採樣管直接放置於熱脫附裝置內，依照四、（二）、5.及6.所設定的條件進行熱脫附及儀器測定。

(二) 檢量線建立

1. 將分析級待測物藥品以乙醚為溶劑配製一高濃度的待測物混合標準液，於密封瓶中保存備用。
2. 將1.配製所得之標準液稀釋，配製成一序列濃度（至少三種以上不同濃度）的標準溶液，分別取1.0L注入氣相層析儀中分析測定，以注入之待測物絕對量（ng）對儀器訊號大小做一次線性關係圖，得一標準溶液檢量線，以供定量分析用。若用標準氣體時，則可直接注入至少三種以上不同濃度之標準氣體製備成檢量線。

(三) 回收率測定

以微量注射針注入七、（二）、2.配製之低、中、高三種濃度之待測物於1.0μL的氣體定量玻璃容器內（如圖四），經10分鐘的紅外線燈照射氣化，或直接注入待測物之標準氣體，利用採樣泵將乾淨空氣（以活性碳過濾）抽入容器內，使待測物通過採樣管，經40min（30mL/min）的抽氣後，同步驟七、（一）之操作測定。

八、結果處理

(一) 定性分析

本方法對待測物的定性判斷，乃根據儀器測定時各化合物於層析圖譜之滯留時間，典型含鹵素碳氫化合物之層析圖如圖五，各含鹵素碳氫化合物之滯留時間如表二。

(二) 定量分析

本方法對待測物的定量分析可依下列計算：

$$C_x = (R - B - I_d) / [M_d \times r \times V_{air}]$$

C_x ：待測物於空氣中的濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

R ：樣品中待測物的儀器測定訊號值（訊號強度， μg ）

B ：待測物的採樣現場空白訊號值（訊號強度， μg ）

I_d ：步驟七、（二）、2.之檢量線截距

M_d ：步驟七、（二）、2.之檢量線斜率

r ：回收率

V_{air} ：採樣體積（ m^3 ）

$$C_a = C_x \times \frac{24.45}{M_{WA}}$$

C_a ：待測物於空氣中的濃度（ppbv）

24.45：25°C，1atm之空氣莫耳體積

M_{WA} ：待測化合物之分子量

九、品質管制

- (一) 本方法之偵測極限可依步驟七、(三)之操作，以檢量線最低點之濃度作重覆7次測定，再以所得之標準偏差乘以三倍計算而得。
- (二) 本方法係依據待測物於層析圖譜之滯留時間來定性，所以必須測定各待測物滯留時間，以7次測定結果之相對標準偏差判斷其精確度。
- (三) 回收率太低時必須作再現性測定。
- (四) 每一採樣點前後兩管應分別加以分析，如果發現有穿透現象產生，即待測物跑到後管，其所測得濃度佔前後管總濃度比率超過20%，則該樣品即視為失敗之採樣，不可定量。

$$B(\%) = \frac{S}{S+P} \times 100(\%)$$

S：後管測得之濃度。

P：前管測得之濃度。

若B20%，則P+S可作為一良好估計值。

- (五) 在七、(三)所得回收率值與直接注入相當之標準溶液所得之層析結果值，其三種濃度必須接近。
- (六) 本方法須執行現場空白樣品之測定。

十、精密度與精確度

根據某一實驗室實際依本方法所得之測試結果：

- (一) 待測物滯留時間的相對標準偏差應小於±1.0%，如表二。
- (二) 回收率測定的相對標準偏差應小於±30%，如表三。

十一、參考文獻

1. 行政院環保署環境檢驗所(1993)，空氣中氣體污染物的標準分析方法驗證—空氣中含氯碳氫化合物之分析方法建立(EPA-82-E3S2-09-01)。
2. 詹長權，林守香，何國榮，(1993)，"大氣中揮發性有機化合物以Tenax吸附採樣GC/MS分析方法之探討"，Chemistry, Vol.51.(3):273-286。
3. U.S.EPA,(1988),"TheDeterminationofVolatileOrganic Compounds(VOCs)inAmbientAirUsingSummaPassivated CanisterSamplingandGasChromatographicAnalysis", CompendiumMethodTo-1,U.S.EPA CLP, WashingtonD.C.。
4. U.S.EPA,(1984),"CompendiumofMethodsforTheDeterminationofToxicOrganicCompoundsinAmbientAir", To-1,EPA-600/4-84/041,ResearchTrianglePark,NC27711.。

化合物	偵測極限 (ng)
氯仿 (Chloroform)	0.08
1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane)	0.01
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	0.01
1,1-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	0.91
三氯乙烯 (Trichloroethene)	0.04
1,2-二氯丙烷 (1,2-Dichloropropane)	1.23
四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	0.01
1,3-二氯丙烷 (1,3-Dichloropropane)	4.90
1,2-二溴乙烷 (1,2-Dibromoethane)	0.03
氯苯 (Chlorobenzene)	0.04
溴仿 (Bromoform)	0.06

表一 含鹵素碳氫化合物之方法偵測極限 (每一化合物測七次之平均值)

化合物	滯留時間 (min)							滯留時間 平均值 (min)	標準 偏差 (min)	相對標準 偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6	7			
氯仿 (Chloroform)	15.72	15.74	15.76	15.76	15.75	15.74	15.76	15.75	0.01	0.08
1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane)	16.52	16.55	16.56	16.56	16.55	16.55	16.57	16.55	0.01	0.08
四氯化碳 (Carbontetrachloride)	17.28	17.30	17.32	17.32	17.31	17.31	17.33	17.31	0.02	0.09
1,1-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	18.40	18.43	18.44	18.43	18.44	18.42	18.44	18.43	0.01	0.07
三氯乙烯 (Trichloroethene)	21.73	21.76	21.77	21.77	21.76	21.76	21.78	21.76	0.01	0.07
1,2-二氯丙烷 (1,2-Dichloropropane)	23.08	23.12	23.14	23.12	23.12	23.12	23.12	23.12	0.02	0.07
四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	36.91	36.96	36.98	36.99	36.98	36.98	36.98	36.97	0.03	0.07
1,3-二氯丙烷 (1,3-Dichloropropane)	37.63	37.69	37.71	37.72	37.70	37.70	37.71	37.69	0.03	0.07
1,2-二溴乙烷 (1,2-Dibromoethane)	40.89	40.92	40.93	40.94	40.93	40.94	40.94	40.93	0.02	0.04
氯苯 (Chlorobenzene)	44.89	44.93	44.95	44.96	44.97	44.99	45.00	44.96	0.03	0.07
溴仿 (Bromoform)	49.93	49.96	49.96	49.97	49.96	49.97	49.96	49.96	0.01	0.02

表二 含鹵素碳氫化合物之滯留時間 (每一化合物測七次)

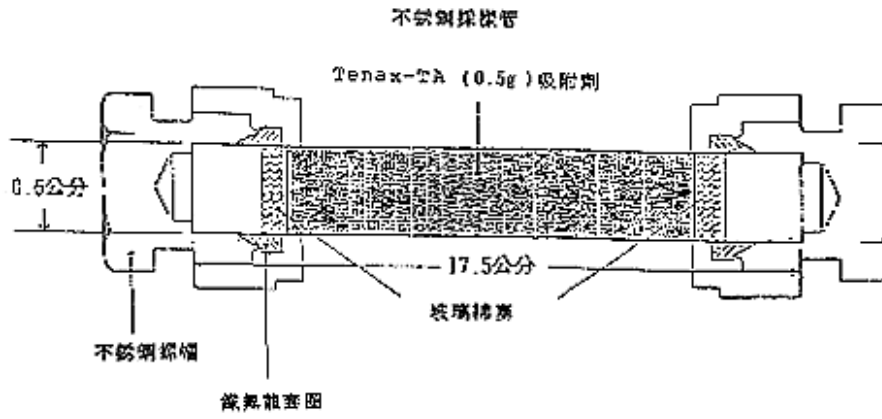
· 層析儀操作條件：

注入氣溫度 120°C
 偵測器溫度 300°C
 載流氣體 (氮氣或氦氣) 流速 1.8mL/min
 輔助氣體 (氮氣) 流速 9.9mL/min
 管柱溫度：

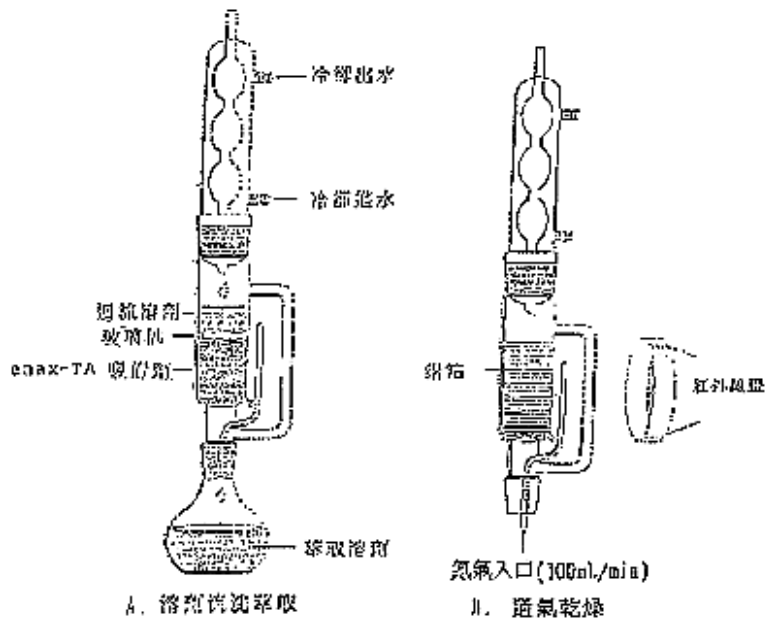
45 °C (1 min) $\xrightarrow{1\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}}$ 68 °C (15 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}}$ 180 °C (5 min)

化合物	回收率 (%)	相對標準偏差 (%)
氯仿 (Chloroform)	96.49	1.62
1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane)	96.28	1.77
四氯化碳 (Carbontetrachloride)	97.39	2.25
1,1-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	94.43	1.61
三氯乙烯 (Trichloroethene)	90.54	2.64
1,2-二氯丙烷 (1,2-Dichloropropane)	92.63	1.63
四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	98.82	2.86
1,3-二氯丙烷 (1,3-Dichloropropane)	86.52	3.01
1,2-二溴乙烷 (1,2-Dibromoethane)	86.26	2.56
氯苯 (Chlorobenzene)	97.47	3.27
溴仿 (Bromoform)	73.16	1.83

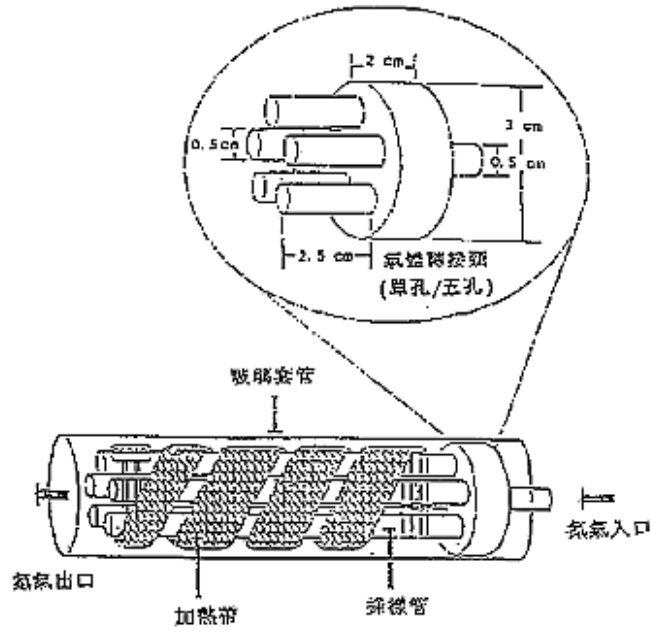
表三 含鹵素碳氫化合物之回收率與再現性



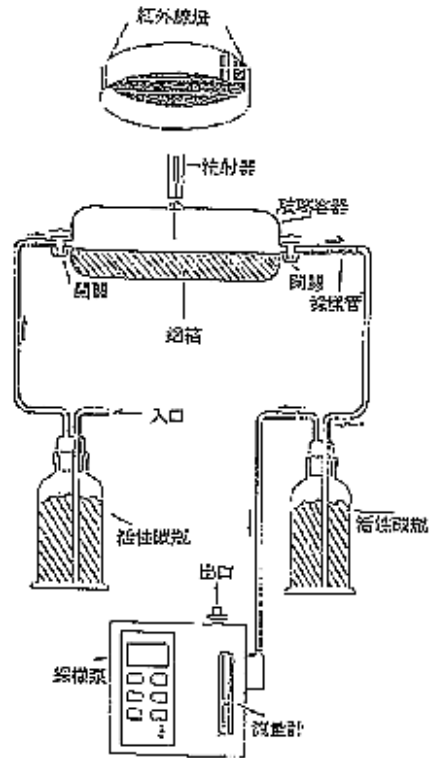
圖一、不銹鋼採樣管構造圖



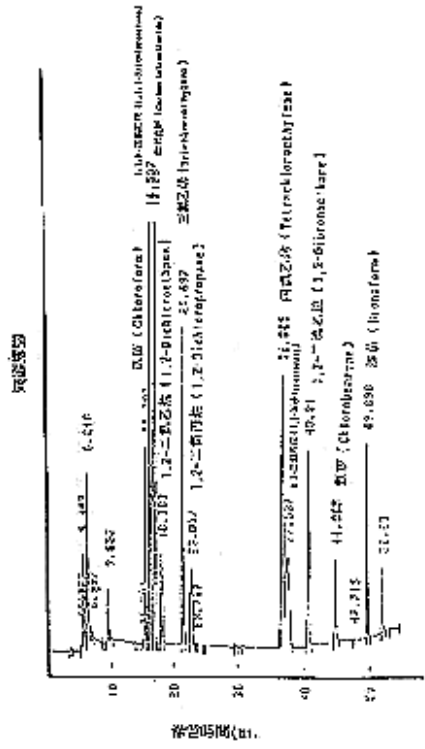
圖二、Tenax TA吸附劑前處理設備



圖三、採樣管熱處理裝置圖例



圖四、Tenax-TA採樣之回收率測定裝置



圖五、標準溶液熱脫附層析圖 (如四、(1)6.層析條件)