

空氣中環氧乙烷檢測方法—吸附管採樣/氣相層析電子捕捉偵測器 法草案

NIEA A759.10B

一、方法概要

以定流率採樣泵收集空氣中環氧乙烷（Ethylene Oxide）至塗敷溴化氫的活性碳吸附管中，使環氧乙烷與溴化氫反應生成 2-溴乙醇，再以特定溶劑脫附後，以氣相層析儀/電子捕捉偵測器（GC/ECD）分析測定樣品中 2-溴乙醇的含量，最後換算出環氧乙烷之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於大氣環境或周界空氣中環氧乙烷之含量分析。採樣體積為 12 L 時，其方法偵測極限約為 0.856 ppbv，可藉由增加採樣體積方式降低方法偵測極限。

三、干擾

- （一）分析過程中主要干擾來自試藥及脫附溶劑中所含之不純物，宜使用純度 97 % 以上之分析級試藥及 99.95 % 以上殘量級之溶劑，否則應使用蒸餾法純化之。
- （二）玻璃器皿及其它容器可能造成樣品分析上的偏差及干擾，可經由空白分析來確認無干擾現象。
- （三）成分複雜樣品可能造成層析圖譜中訊號部分重疊，可以氣相層析質譜儀分析作確認。

四、設備與材料

（一）採樣及前處理設備：

- 1.採樣泵：需為無洩漏型內襯鐵氟龍材質之抽氣泵、隔膜型泵或具相同功能者，經過校正後，流率範圍涵蓋 50 mL/min 至 150 mL/min。
- 2.採樣吸附管：塗覆約 24 % 或以上濃度溴化氫之活性碳管（活性碳前段填充 100 mg/後段填充 50 mg），例 SKC ST 226-178、Supelco ORBO™ 353 或同級品（註 1）。
- 3.皂泡式或活塞式流率校正器：流率範圍至少涵蓋 50 mL/min 至 150 mL/min，用來校正採樣泵流率，Gilian、SKC 或其他同級品。

- 4.振動器。
- 5.溫度計。
- 6.大氣壓力計。
- 7.玻璃小瓶：玻璃，內附聚四氟乙烯(PTFE)墊片。

(二) 分析設備：

- 1.注射針：體積為 5 μ L、1 μ L 或其他適當體積。
- 2.氣相層析儀/電子捕捉偵測器 (GC/ECD)。
- 3.分離管柱：長度 30 m，內徑 0.53 mm，膜厚 1 μ m 之 DB-WAX 層析管柱或同級品。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測化合物之去離子蒸餾水。
- (二) 標準品：2-溴乙醇，純度 97 % 以上，或購買具可追溯濃度確認證明文件之市售標準品。
- (三) 檢量線查核標準溶液：以 2-溴乙醇標準品配製接近檢量線中點濃度之標準溶液。此標準品必須於分析當日配製。
- (四) 甲苯：殘量級。
- (五) 乙腈：殘量級。
- (六) 脫附溶劑：甲苯及乙腈以 1:1 之體積比混合所得之溶劑。
- (七) 氬氣：純度 99.999 % 以上。
- (八) 氮氣：純度 99.999 % 以上。
- (九) 碳酸鈉：分析級。

六、採樣與保存

- (一) 採樣時攜帶吸附管至採樣點，打開吸附管兩端封口後進行空氣採樣，每批次採樣須同時進行現場空白（只將吸附管兩端封口打開後隨即蓋上，不抽入氣體）以及運送空白。

- (二) 採樣前須於吸附管前端（進氣口端）連接流率校正器確認採樣流率約 50 mL/min 並記錄，建議每次採樣體積至少 3 L。
- (三) 樣品收集結束後，再次連接流率校正器進行第二次確認，若採樣前後流率誤差超出 10%，則該次採樣無效。確認完成後移開採樣吸附管，以塑膠蓋將吸附管兩端開口密封，並以石蠟薄膜（parafilm）加封。
- (四) 樣品保存：樣品應於 $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下運送及保存並於 3 天內完成樣品前處理工作。

七、步驟

- (一) 打開活性碳管塑膠蓋，將斷口切開，使開口與管徑同大，取出前端之玻璃棉，將前段之活性碳倒入 2 mL 的玻璃小瓶。取出分隔之泡綿，後段之活性碳倒入另一個 2 mL 的玻璃小瓶。此二樣品應分開分析。
- (二) 每一玻璃小瓶中，加入 1 mL 脫附溶劑，隨後再加入 0.5 mL 試劑水或約 20 mg 碳酸鈉（註 2），立即蓋上瓶蓋。
- (三) 將玻璃小瓶劇烈振盪 60 分鐘，靜置至少 10 分鐘。上機時，取上層溶劑注入 GC/ECD 系統進行分析。
- (四) 建立檢量線
 - 1. 取 2-溴乙醇標準品以 1 mL 脫附溶劑稀釋配製至少 5 種不同適當濃度之檢量線標準溶液，最低一點濃度宜與方法定量極限（約為 3 倍方法偵測極限）之濃度相當，其餘可涵蓋工作濃度範圍內之濃度。檢量線標準溶液必須同時加入 0.5 mL 試劑水或約 20 mg 碳酸鈉。
 - 2. 檢量線製備完成應即以第二來源之標準品配製接近檢量線中點濃度之標準溶液確認，相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (五) 查核樣品製備方式為取適當濃度之 2-溴乙醇標準品（一般為檢量線中點濃度）直接添加於吸附管前段之活性碳，並經如七、（一）至（三）相同處理步驟後上機分析。
- (六) 以 GC/ECD 進行檢量線與與樣品之分析，建議參數如下：
 - 1. 注射器：溫度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，注射量為 $1.0\text{ }\mu\text{L}$ 。

- 2.偵測器溫度：225 °C。
- 3.載流氣體：氮氣或氦氣，流率 3.4 mL/min。
- 4.輔助氣體：氮氣，流率 60 mL/min。
- 5.管柱溫度：參考表二之升溫條件。

八、結果處理

由七、(二)所得檢量線計算脫附溶劑中 2-溴乙醇濃度值 (C_b)。2-溴乙醇濃度值 (C_b) 乘上脫附溶劑體積 (V_b)，即為樣品中 2-溴乙醇脫附之總量 (W_b)。

$$W_b = C_b \times V_b \times 10^{-9}$$

C_b ：樣品中 2-溴乙醇濃度值 ($\mu\text{g/L}$)

V_b ：使用之脫附溶劑體積 (mL)，

W_b ：脫附之 2-溴乙醇總量 (g)，

一莫耳環氧乙烷與一莫耳溴化氫反應生成一莫耳 2-溴乙醇，反應式如下：



因此樣品中環氧乙烷樣品濃度可由下式計算：

$$C_{\text{EtO}}(\text{ppbv}) = \frac{W_b}{\text{MW} \times V} \times 22.4 \times \frac{(273.15 + T)}{273.15} \times \frac{760}{P} \times 10^9$$

C_{EtO} ：樣品中環氧乙烷濃度 (ppbv)

MW：124.97，2-溴乙醇分子量 (g/mol)

V：採樣空氣體積 (L)，

$$V = \text{採樣流率 (mL/min)} \times \text{採樣時間 (min)} \times 10^{-3}$$

T：採樣時溫度 (°C)

P：採樣時大氣壓力 (mmHg)

九、品質管制

- (一) 檢量線：線性相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每日分析前、每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及完成樣品分析後，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (三) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個空白樣品分析，包括試劑空白樣品（依照「七、步驟（二）、（三）」方式執行）、現場空白樣品以及運送空白樣品，空白分析值應小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個查核樣品分析，查核樣品之回收率應介於 80% 至 120% 間，以確保數據之品質。
- (五) 樣品後段活性碳之待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或小於樣品前段活性碳之待測物濃度 10%。

十、精密度與準確度

單一實驗室所得方法偵測極限及精密度與準確度如表一。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，排放管道及周界中甲基第三丁基醚等 4 種化合物調查技術開發，EPA-107-1602-02-02，中華民國 107 年。
- (二) U.S. OSHA, Ethylene oxide, OSHA 1010, 2014.
- (三) Standard Test Method for Determination of Ethylene Oxide in Workplace Atmospheres (HBr Derivatization Method), ASTM D5578-04, 2015.

註 1：同級品吸附管之脫附效率應達 95%。

註 2：加入試劑水或碳酸鈉，其目的是為保護分析儀器。

表一 空氣中環氧乙烷檢測方法單一實驗室驗證結果 (N=7)

化合物名稱		CAS No	方法偵測極限 (ppbv)	準確度 (%)	精密度 (%)
中文	英文				
環氧乙烷	Ethylene oxide	75-21-8	0.856	97.99	4.74

註：採樣體積為 12 L，分析使用之偵測器為 μ ECD。

表二 建議層析管柱之升溫條件

	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	維持溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	維持時間 (min)
初始	-	70	5
第一段升溫	5	105	0
第二段升溫	10	170	5
第三段升溫	30	200	1