

# 排放管道中三氯甲苯等氣態有機化合物檢測方法—正己烷吸收／ 氣相層析質譜儀法

中華民國 110 年 11 月 5 日環署授檢字第 1101005821 號

自中華民國 111 年 2 月 15 日生效

NIEA A760.71B

## 一、方法概要

排放管道中三氯甲苯(Benzotrichloride)等氣態有機化合物以採樣泵定流率抽引採集於含正己烷(n-Hexane)吸收液之吸收瓶後，以注射針取樣注入氣相層析質譜儀(GC/MS)測定樣品中待測物濃度。

## 二、適用範圍

本方法適用於排放管道中三氯甲苯、1,1,2-三氯乙烷、1,2-二溴乙烷、三溴甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、1,4-二氯苯、苯甲氯等待測物之濃度分析。

## 三、干擾

- (一) 三氯甲苯和苯甲氯會與極性質子溶劑（例如水或甲醇等）發生反應，標準品應避免配製於此類溶劑中。
- (二) 高濃度與低濃度樣品接續分析時有交互污染之虞。

## 四、設備與材料

### (一) 採樣設備

1. 氣體採樣裝置：採樣組裝如圖一。
2. 衝擊式氣體吸收瓶(Impinger)：硼矽玻璃製，容積約 50 mL（或適當容積）。
3. 採樣管及連接管線：
  - (1) 採樣管的材質必須能承受排氣之溫度，可選用如耐熱玻璃、石英、不鏽鋼及鐵氟龍等材質之採樣管。
  - (2) 為了避免樣品氣體與塵粒混合，必須在採樣管的前端，加上合適的過濾裝置，例如：玻璃棉。
  - (3) 串接於衝擊式氣體吸收瓶前之採樣管及連接管線應加熱  $120^{\circ}\text{C} \pm 14^{\circ}\text{C}$  以防止水分凝結。
  - (4) 採樣連接管線須選擇不與待測物反應之鐵氟龍、玻璃等材質。
4. 氣壓計：測量大氣壓力，最小可讀至 2.5 mmHg 刻度。
5. 採樣泵：隔膜型泵或其它具相同功能之抽氣泵。

- 6.流率計：刻度可準確讀取採樣體積值至 0.01 L之流率計，流率範圍涵蓋實際採樣流率，且經校正合格之流率校正器確認其流率誤差小於±2%。

## (二) 分析設備

氣相層析質譜儀：

- 1.氣相層析儀：具設定升溫程式功能之氣相層析儀，以及其他必須之附件，如注射針、層析管柱及氣體等的完整分析系統。
- 2.分離管柱：長 60 m，內徑 0.25 mm，膜厚 1.4 μm 之 DB-624 MS 毛細管柱或其他具相同分離效果者。
- 3.質譜儀：四極式、離子阱或其他相同功能之質譜儀，具每秒至少可掃描 29 amu 至 300 amu 數次。除了全掃描(Full Scan)模式外，亦可採用選擇離子監測(SIM)模式進行資料擷取。

## 五、試劑

- (一) 正己烷：殘量級或同級品。
- (二) 甲醇：殘量級或同級品。
- (三) 三氯甲苯等待測物標準品：純度為 98% 以上，或市售可追溯濃度證明文件之標準品。
- (四) 內標準品：氯苯-d<sub>5</sub>、1,4-二氯苯-d<sub>4</sub> 或選擇適當標準品，純度為 98% 以上或市售可追溯濃度證明文件之標準品。
- (五) 質譜校正標準溶液：對氟溴化苯(4-Bromofluorobenzene, BFB)，以甲醇配製成濃度為 25 μg/mL 或適當濃度。
- (六) 氮氣：純度 99.999% 以上。
- (七) 氬氣：純度 99.999% 以上。

## 六、採樣與保存

### (一) 樣品採樣

- 1.選擇排放管道中氣體流速穩定之位置作為採樣點，採樣管需插入排放管道橫截面 1/3 至 1/2 位置，或距離排放管道內壁 1 公尺以上，以採集到具代表性氣體。
- 2.準備 2 個吸收瓶，分別裝入約 30 mL 之正己烷吸收液，採樣時必須串聯使用並於冰浴 6 °C 以下進行，氣體採樣裝置參考如圖一所示。
- 3.採樣前應執行採樣前組裝測漏，滲漏率不得大於平均採樣流率之 2%。

- 4.將三通活栓轉至旁路，並調整採氣流率為 0.5 L/min 至 1 L/min。
- 5.打開三通活栓的同時讀取流率計之數值，並記錄至 0.01 L。
- 6.記錄大氣壓力、流率計氣體溫度及壓力。
- 7.採集樣品氣體約 10 L 至 30 L，採集量可視排氣中濃度適當增減。
- 8.採樣結束後關掉三通活栓，並同時讀取流率計之數值，記錄至 0.01 L。
- 9.採樣結束後，應進行採樣後組裝測漏，滲漏率不得大於平均採樣流率的 2%。
- 10.以吸收液清洗前、後段吸收瓶，並分別定體積至 100 mL 或適當體積（註）。

## （二）樣品保存

採樣完成後吸收液樣品應於 4°C ± 2°C 下保存，且應在 7 天內完成待測物之分析工作。

## 七、步驟

（一）BFB 功能測試：以氣相層析質譜儀進行分析前，應先分析 25 ng 或更小量之 BFB，確定其質譜之離子比強度能符合表一之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。此一測試應每 12 小時執行 1 次。

（二）檢量線製備及確認：

### 1. 檢量線製作

- （1）將儲備標準液以正己烷稀釋成至少 5 種不同濃度做為檢量線製作使用（使用時配製），檢量線最低的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。
- （2）每一濃度之檢量線標準溶液，於上機前需添加一定量（如：20 mg/L）的內標準品。注入 1 μL（建議值）於氣相層析質譜儀中，由所得之尖峰面積與濃度關係，可由內標準品求出相對感應因子(Relative response factor, *RRF*)：

$$RRF = \frac{A_x C_{is}}{A_{is} C_x}$$

其中  $A_x$ ：待測物特性離子之積分面積

$A_{is}$ ：內標準品特性離子之積分面積

$C_x$ ：待測物之濃度( $\mu\text{g/mL}$ )

$C_{is}$ ：內標準品之濃度( $\mu\text{g/mL}$ )

平均相對感應因子：對於待測物，以下列公式計算 5 種不同濃度標準品之相對感應因子的平均值，即為平均相對感應因子( $RRF$ )。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{N}$$

其中  $RRF_i$ ：每個濃度之相對感應因子

$N$ ：相對感應因子的個數

相對標準偏差百分比(%  $RSD$ )：使用檢量線各濃度之  $RRF$  值，及下列方程式計算所有待測物之 %  $RSD$  值。

$$\%RSD = \frac{SD_{RRF}}{\overline{RRF}} \times 100$$

$$SD_{RRF} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{N-1}}$$

其中  $SD_{RRF}$ ：檢量線上各濃度相對感應因子之標準偏差

(3) 待測物檢量線之  $RRF$  相對標準偏差百分比應小於 20%，則可以  $\overline{RRF}$  作定量分析，否則須檢查儀器狀況，重新製作檢量線。

2. 檢量線確認：檢量線製備完成後，應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度，進行檢量線確認，所得之  $RRF$  與檢量線之  $\overline{RRF}$  相對誤差不得超過  $\pm 20\%$ （或所測得濃度之相對誤差不得超過  $\pm 20\%$ ）。

### (三) 儀器測定

1. 取 1.0  $\mu\text{L}$  樣品溶液直接注入氣相層析系統分析（樣品層析圖例，如圖二），利用質譜儀 Full Scan 或 SIM 模式進行分析，待測物之特性離子建議如表二。

## 2. 氣相層析質譜儀分析條件建議如下：

注射器：溫度 220 °C，以注射針直接注入分流(Split)進樣，建議分流比為 10：1。

載流氣體(氦氣)流率：1.0 mL/min

電子能量：70 eV

質譜範圍：29 amu 至 265 amu

離子源溫度：250 °C

溶劑滯留時間：18 分鐘

層析管升溫程式：最初 40 °C 保持 4 分鐘，以每分鐘 5 °C 從 40 °C 升溫至 130 °C，保持 3 分鐘；次以每分鐘 8 °C 從 130 °C 升溫至 210 °C，最後保持 15 分鐘。

## 八、結果處理

### (一) 定性分析

本方法對於表二中所列之化合物的鑑定分析，可從各待測物在管柱中不同的滯留時間及其特性離子比對參考質譜鑑定之。

1. 樣品中待測物之絕對滯留時間須在該待測物於檢量線之平均滯留時間  $\pm 3$  倍標準偏差或檢量線之平均滯留時間  $\pm 0.03$  分鐘範圍內 (可參考圖二)
2. 使用 Full Scan 模式進行分析時，待測物與參考圖譜資料庫之相似度建議要達 80 % 以上，或同 SIM 模式進行分析時一樣至少應選擇兩對主要特性離子與次要特性離子計算相對強度，其與參考質譜之相對強度差異在  $\pm 30$  % 以內，參考質譜可取自分析之標準品 (檢量線中點濃度或檢量線各濃度點之平均) 或參考資料庫。

### (二) 定量分析

由化合物測得之尖峰面積，利用下式求得各待測物之濃度。

$$C_m = \frac{A_x \times C_{is} \times DF}{A_{is} \times RRF}$$

其中  $C_m$ ：吸收瓶中之待測物濃度， $\mu\text{g/mL}$

$A_x$ ：待測物特性離子之積分面積

$A_{is}$ ：內標準品特性離子之積分面積

$C_{is}$ ：內標準品添加濃度， $\mu\text{g/mL}$

$\overline{RRF}$ ：各待測物與內標準品之平均相對感應因子

$DF$ ：稀釋倍數，如果沒有稀釋則  $DF=1$

在排放管道中之待測物濃度可由下式求得：

$$C_v = \frac{(C_{m1} + C_{m2}) \times A \times (273 + T) \times 760 \times 22.4}{V \times M \times 273 \times (P_a + P_m - P_v)}$$

$C_v$ ：排放管道中待測物之濃度(ppmv)

$C_{m1}$ ：前段吸收瓶中之待測物濃度( $\mu\text{g/mL}$ )

$C_{m2}$ ：後段吸收瓶中之待測物濃度( $\mu\text{g/mL}$ )

$A$ ：吸收瓶中吸收液之最終定量體積(mL)

$T$ ：氣體流量計所顯示氣體之溫度( $^{\circ}\text{C}$ )

$V$ ：排放管道採樣之總體積(L)

$M$ ：待測物之分子量(g/mol)

$P_a$ ：採樣時之大氣壓力(mmHg)

$P_m$ ：氣體流率計所顯示之壓差(mmHg)

$P_v$ ：氣體溫度  $T^{\circ}\text{C}$  下飽和水蒸氣壓(mmHg) (但若使用乾式氣體流率計，其氣體已先經乾燥時之  $P_v$  項可除去)

由下列公式可換算成在  $0^{\circ}\text{C}$ 、1大氣壓之待測物濃度  $C^*$  ( $\text{mg/Nm}^3$ )

$$C^* = \frac{M}{22.4} \times C_v$$

## 九、品質管制

(一) 檢量線查核：每批次或每 12 小時為週期之樣品分析工作前執行之，完成樣品分析後應再執行檢量線之查核，其感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差不得超過  $\pm 20\%$  (或所測得濃度之相對誤差超過  $\pm 20\%$ )。

(二) 空白樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個試劑空白樣

品，空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限；同一採樣現場，每批次或每 10 個樣品至少執行 1 個現場空白樣品，空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限。

- (三) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行 1 個重複樣品分析，其相對差異百分比應小於 15 %。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品至少應執行一個查核樣品分析，回收率應介於 80 % 至 120 %。
- (五) 後段吸收瓶中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或小於前段吸收瓶之 10 %。

#### 十、精密度與準確度

單一實驗室以標準液加熱汽化模擬採樣及分析結果，方法偵測極限及精密度與準確度整理如表二。

#### 十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，排放管道及周界中氯丁二烯等有機空氣污染物調查技術開發，中華民國 108 年。
- (二) 行政院環境保護署，三溴甲烷等有害空氣污染物調查技術開發，中華民國 109 年。

註：吸收液定體積步驟可在採樣現場執行，或是將其攜回檢驗室進行定體積。

表一 對氟溴化苯(BFB)功能測試標準

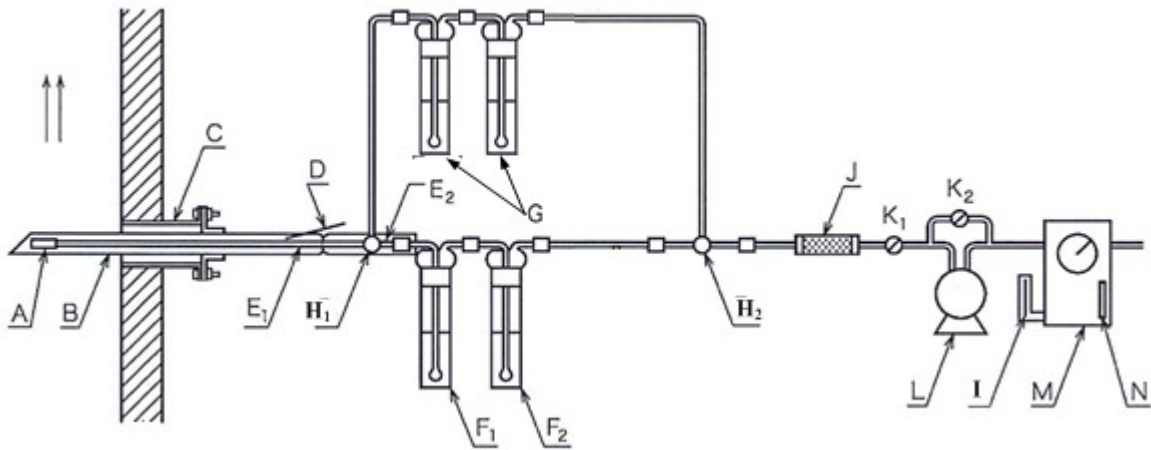
質荷比	離子比強度標準
50	質荷比(m/z) 95 之 15 %~40.0 %
75	質荷比(m/z) 95 之 30.0 %~60.0 %
95	質荷比(m/z) 100 %之相對強度
96	質荷比(m/z) 95 之 5.0 %~9.0 %
173	小於質荷比(m/z) 174 之 2.0 %
174	大於質荷比(m/z) 95 之 50.0 %
175	質荷比(m/z) 174 之 5.0 %~9.0 %
176	質荷比(m/z) 174 之 95.0 %~101.0 %
177	質荷比(m/z) 176 之 5.0 %~9.0 %



表二 單一實驗室之準確度、精密度與方法偵測極限(n=7)

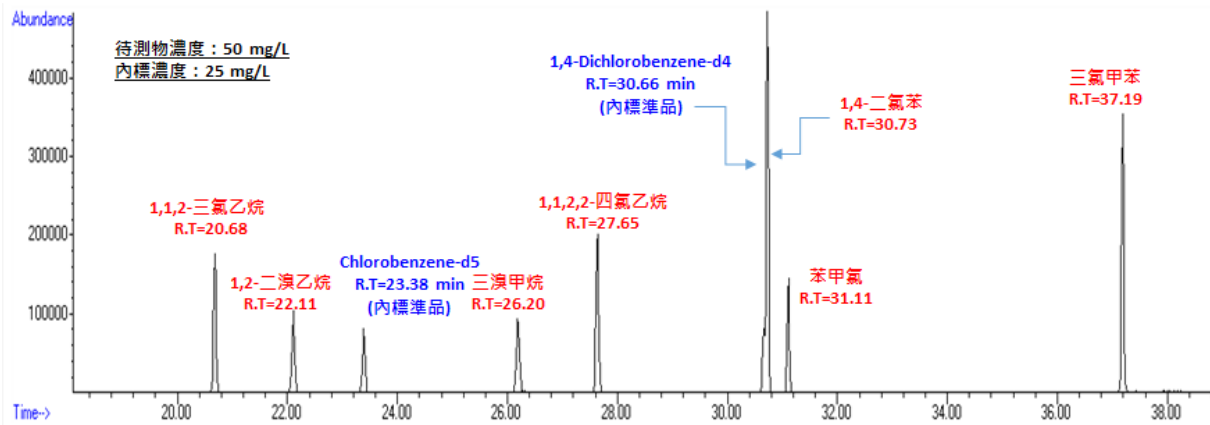
化合物名稱	方法偵測極限 (ppmv)	準確度 (%)	精密度 (%)	主要離子質荷比	次要離子質荷比	CAS No.	對應內標
1,1,2-三氯乙烷	0.183	94.2	4.0	97	83,61	79-00-5	對應內標：氯苯-d <sub>5</sub> (主要離子質荷比117，次要離子質荷比82, 119)
1,2-二溴乙烷	0.145	94.2	6.3	107	109,81	106-93-4	
三溴甲烷	0.071	96.0	6.6	173	171,175	75-25-2	
三氯甲苯	0.042	97.7	6.7	159	161,163	98-07-7	對應內標：1,4-二氯苯-d <sub>4</sub> (主要離子質荷比150，次要離子質荷比152, 115)
1,1,2,2-四氯乙烷	0.079	95.9	5.2	83	85,95	79-34-5	
1,4-二氯苯	0.114	101.8	2.2	146	148,111	106-46-7	
苯甲氯	0.135	99.8	1.8	91	126,128	100-44-7	

(資料來源：參考資料(一)、(二)，其中三氯甲苯配製濃度為 1 mg/L，其餘化合物配製濃度為 5 mg/L；另三氯甲苯方法偵測極限係以吸收液定量至100 mL、採氣體積以 30 L計算，其餘化合物採氣體積以 10 L計算)



A：過濾材質	F <sub>1</sub> ：前段吸收瓶（冰浴）	J：乾燥管
B：採樣管	F <sub>2</sub> ：後段吸收瓶（冰浴）	K <sub>1</sub> , K <sub>2</sub> ：調整流量用活栓
C：採樣口	G：沖洗瓶（內填吸收液）	L：採樣泵
D：熱電偶溫度計	H <sub>1</sub> , H <sub>2</sub> ：氣體通道之三通活栓	M：流率計
E <sub>1</sub> , E <sub>2</sub> ：加熱器	I：壓力計	N：溫度計

圖一 排放管道中三氯甲苯等氣態有機化合物採樣組裝圖例



圖二 樣品層析圖例