

毒性化學物質甲基第三丁基醚檢測方法—氣相層析質譜儀法

中華民國 101 年 10 月 26 日環署檢字第 1010097395 號公告

自中華民國 101 年 11 月 30 日生效

NIEA T702.21B

一、方法概要

本方法係將液態樣品以甲醇溶劑稀釋後，將稀釋後之樣品直接注入氣相層析質譜儀進行分析。

二、適用範圍

- (一) 本方法適用於分析液態樣品（包括油品）中甲基第三丁基醚（Methyl t-Butyl Ether, MTBE）之檢測。
- (二) 使用毛細管柱/氣相層析質譜儀檢測方法時，其方法偵測極限視樣品基質和使用儀器而定。單一實驗室所測得之方法偵測極限為 0.16 mg/L。

三、干擾

- (一) 因實驗室內普遍存在的揮發性有機物，使得執行甲基第三丁基醚分析時尤應小心避免干擾產生，例如在執行揮發性有機物分析的實驗室中，若存放其它有機溶劑，應注意其可能會導致凌亂的背景雜訊。
- (二) 油品本身為一成份複雜之有機物質，在層析過程中可能有部分物質與甲基第三丁基醚過於鄰近，造成干擾。為降低此部分造成的干擾，本方法將樣品稀釋後再進行分析。

四、設備及材料

- (一) 氣相層析質譜儀。
- (二) 層析管柱：(或績效相當之層析管柱)
 - 管柱 1：60 m × 0.32 mm 內徑，DB-624 窄口毛細管柱，膜厚 1.8 μ m。
 - 管柱 2：60 m × 0.32 mm 內徑，DB-VRX 窄口毛細管柱，膜厚 1.8 μ m。
- (三) 氣密式注射針：10 μ L、100 μ L、250 μ L 及 1 mL 或其他同級品。
- (四) 採樣瓶：250 mL 褐色玻璃瓶附鐵氟龍墊片。
- (五) 樣品上機瓶：2 mL 鋁製夾蓋（或螺旋蓋）玻璃瓶。

(六) 樣品瓶密封夾。若使用螺旋蓋則不需此夾。

(七) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 者。

五、試劑

(一) 甲醇：殘量級或同級品，建議使用無水甲醇（水含量 <0.005%）。

(二) 甲基第三丁基醚：試藥級，純度 96% 以上。

(三) 乙基第三丁基醚：試藥級，純度 96% 以上。

(四) 汽油標準品：NIST 公司出品，SRM-2292，或同級品。

(五) 儲備標準溶液配製：標準溶液可用高純度標準品配製或市售經認可之溶液。

1. 將 10 mL 量瓶放在天平上先歸零，加入大約 9.8 mL 甲醇，使其靜置約 10 min，不要加蓋，直到所有沾到甲醇液體的容器表面乾燥為止，精確秤量至 0.1 mg。

2. 使用 100 μ L 的注射針，立即加入兩滴或兩滴以上之高純度標準品於量瓶中，再秤重。加入的標準品液體必須直接落入甲醇液體中，不得與量瓶的瓶頸部份接觸。

3. 再秤重，稀釋至刻度，蓋上瓶蓋，倒置量瓶數次，使充分混合。以標準參考品的淨重，計算其於溶液中的濃度，mg/L。若該化合物的純度為 96% 或更高時，則所秤之重量，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。任何濃度之市售標準品，經製造商或一獨立機構確認過，皆可使用。

4. 將儲備標準溶液移至附有鐵氟龍墊片之螺旋蓋樣品瓶中，貯存在 -10°C 以下，並避免光線照射；檢測人員應經常檢查儲備標準溶液有無變質或溶劑蒸發的跡象，尤其是每次在使用此標準溶液建立檢量線前應格外注意。

5. 儲備標準溶液與檢量線確認標準品比對，如果發現有問題時，需重新配製。

(六) 中間標準溶液配製：將儲備標準溶液以甲醇稀釋配製成中間標準溶液。

(七) 內標準品配製：以甲醇配製乙基第三丁基醚作為內標準（亦可用適合 GC/MS 之重氫化合物當作內標準品）添加溶液，建議之內標準品添加溶液之濃度為 500 mg/L。檢量標準溶液

及樣品於上機前，每 1 mL 加入 10 μ L(建議添加量)內標準溶液。

- (八) 檢量線標準溶液配製：以甲醇稀釋中間標準溶液，配製為至少 5 種濃度之檢量線標準溶液，其中一個濃度須接近但高於方法偵測極限，其餘濃度應在偵測器的線性範圍內。
- (九) BFB(4-Bromofluorobenzene)校正標準溶液：建議配製成 25 mg/L 之 BFB 甲醇溶液。

六、採樣與保存

(一) 採樣

參照 ASTM D4057 或 ASTM D4177 之採樣方法。

(二) 樣品保存

1. 在分析前樣品應密封後以 $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 之低溫保存，樣品保存區域必須不含有機溶劑蒸氣。
2. 樣品必須於採樣後 14 天內完成分析；若未在此時間內完成分析，必須註明。

七、步驟

(一) 氣相層析質譜儀操作條件（僅供參考用，可視實際需要適當調整之）：

1. 層析管柱 1(DB-624)（其層析圖譜如圖一）

- (1) 起始溫度： 40°C 維持 10 分鐘。
- (2) 升溫程式：以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 100°C 維持 2 分鐘，再以 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 240°C 維持 10 分鐘。
- (3) 溶劑延遲時間：8 分鐘。
- (4) 載流氣體及流速：高純度氮氣， $1.0 \text{ mL}/\text{min}$ 。
- (5) 注射方式：分流；分流比 1 比 10。
- (6) 注射量： $1\mu\text{L}$ 。
- (7) 注射口溫度： 200°C 。
- (8) 傳輸管溫度： 280°C 。

2. 層析管柱 2(DB-VRX)

- (1) 起始溫度： 40°C 維持 10 分鐘。
- (2) 升溫程式：以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 100°C 維持 2 分鐘，再以 $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 240°C 維持 10 分鐘。
- (3) 溶劑延遲時間：6 分鐘。

(4) 載流氣體及流速：超高純度氮氣，1.0 mL/min。

(5) 注射方式：分流；分流比 1 比 10。

(6) 注射量：1 μ L。

(7) 注射口溫度：200 $^{\circ}$ C。

(8) 傳輸管溫度：280 $^{\circ}$ C。

3. 質譜儀操作條件(僅供參考用，可視實際需要適當調整之)：

(1) 質譜掃瞄範圍(Scan range)：35~500 amu。

(2) 掃瞄時間：每個波峰至少有 5 筆掃瞄數據，且每次掃瞄不超過 1 秒鐘。

(3) 離子化方式：電子撞擊法(70 eV EI)。

(4) 本方法所使用揮發性有機化合物之特性離子如表一所示。

(二) 績效測試及建立檢量線

1. BFB 績效測試：以氣相層析質譜儀從事分析前，應先分析 25 ng 或更小量之 BFB，確定其質譜能符合表二之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。此一分析應每 12 小時執行 1 次。

2. 檢量線製作

(1) 以甲醇配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，其中一種濃度須接近方法定量極限。將尖峰面積或高度對化合物濃度及內標準品濃度做成表格，依下式計算感應因子 (response factor RF)：

$$RF = \frac{A_s / A_{is}}{C_s / C_{is}}$$

其中 A_s ：待測物之感應訊號
 A_{is} ：內標準品感應訊號
 C_s ：待測物之濃度 (mg/L)
 C_{is} ：內標準品之濃度 (mg/L)

由上述求得之 RF 再算出每一化合物的平均感應因子 (\overline{RF})，其計算如下：

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

(2) 在工作之濃度範圍內，若感應因子之相對標準偏差應小

於 20%，則可以平均感應因子作定量分析，否則須檢查儀器狀況，重新製作檢量線。

(3) 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，所得之感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差不得超過 ±20%。

3. 檢量線查核：每批次或每十二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 ±20%。

(三) 樣品分析：秤取適量之樣品（樣品重：W），以甲醇稀釋（定量體積：V），注入氣相層析質譜儀中，進行定性及定量之分析。

八、結果處理

(一) 定性分析

1. 若氣相層析質譜儀之 BFB 校正符合表二規範，則可進行樣品與標準品之特性離子做比較。
2. 樣品與標準品比較其相對滯留時間差最多不得超過其檢量線平均滯留時窗的 3 倍相對偏差範圍。
3. 各特性離子的相對強度，必須與參考質譜的相對強度差異在 ± 20% 以內。參考質譜可取自此氣相層析質譜所分析之標準品或參考資料庫。

(二) 定量分析

1. 當甲基第三丁基醚定性確認後，必須根據定量離子的圖譜，以內標準品方法進行定量分析。
2. 計算樣品中待測物濃度如下：

$$\text{濃度 (mg/L)} = (A_s \times C_{is} \times D_f) / (A_{is} \times \overline{RF})$$

其中

- A_s ：甲基第三丁基醚之定量離子圖譜面積
- C_{is} ：內標準品濃度 (mg/L)
- D_f ：稀釋倍數
- A_{is} ：內標準品的定量離子圖譜面積

\overline{RF} ：最初校正之平均感應因子，感應因子無單位

(三) 汽油樣品或液態化學物質中 MTBE 含量：

$$\text{MTBE 含量 \% (w/w)} = (C \times V \times 100\%) / W$$

其中：

C：測得 MTBE 之濃度(mg/L)。

W：樣品重量(mg)。

V：樣品稀釋定容體積(L)。

九、品質管制

(一) BFB 績效測試：以氣相層析質譜儀從事分析前，應先分析 25 ng 或更小量之 BFB，確定其質譜能符合表二之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。此一分析應每 12 小時執行 1 次。

(二) 檢量線建立：至少配製五種不同濃度之檢量線標準溶液。檢量線感應因子之相對標準偏差應小於 20%。

(三) 檢量線查核：檢量線建立後，於每 12 小時需查核之。如所得之感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差超過 $\pm 20\%$ ，則需重新製作檢量線。

(四) 內標準品監測：進行樣品分析時，必須同時評估內標準品之感應面積，其感應面積與檢量線標準溶液之感應面積比較，應在 50%~150% 範圍之間，或其感應面積與最近的檢量線查核溶液之感應面積比較，應在 70%~130% 範圍之間。當發現超出標準時，須立即尋找原因並加以修正。

(五) 空白分析值應小於檢量線最低點濃度之 1/10。

(六) 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、精密度與準確度

單一實驗室在檢測 NIST SRM-2292 汽油參考樣品及無鉛汽油樣品之精密度與準確度如表三及表四。

十一、參考資料

(一) 李俊璋，行政院環境保護署，毒性化學物質甲基第三丁基醚檢測方法之研究，EPA-91-E354-0203，中華民國 91 年。

- (二) 行政院環境保護署環境檢驗所，揮發性有機物檢測方法－氣相層析質譜儀偵測法 NIEA M711.01C，中華民國 92 年。
- (三) Christine Achten and Wilhelm Puttmann, Method for Determination of Methyl tert-butyl Ether in Gasoline by Gas Chromatography. *J. of Chromatography A*, 910 : 377-383, 2001.
- (四) U.S.EPA, Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Method 8260C, 2006.
- (五) ASTM, Practice for Sampling and Handling of Fuels for Volatility Measurement. D5842, 2009.
- (六) ASTM, Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products, D4057, 2011.
- (七) ASTM, Standard Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products, D4177, 2010.

註：本檢驗相關樣品廢液，依非氯有機廢液處理。

表一 揮發性有機化合物之特性離子

化合物	CAS No.	主要離子	次要離子
MTBE	1634-04-4	73	43, 57
ETBE	637-92-3	43	59, 87
BFB	460-00-4	95	174,176

表二 BFB 校準需求表

質量	強度標準
50	15 to 40% of Mass 95
75	30 to 80% of Mass 95
95	Base Peak, 100% Relative Abundance
96	5 to 9% of Mass 95
173	less than 2% of Mass 174
174	Greater than 50% of Mass 95
175	5 to 9% of Mass 174
176	Greater than 95% but less than 101% of Mass 174
177	5 to 9% of Mass 176

表三 汽油參考樣品分析準確度

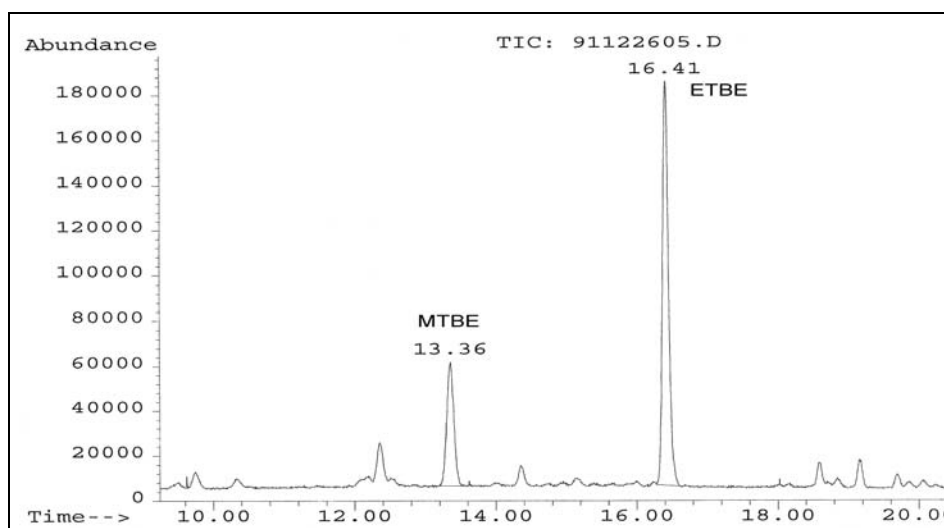
標準濃度 (MTBE 含量)	測定濃度 (MTBE 含量)	回收率
11.0%	10.9%	99.1%
	11.4%	103.6%
	11.4%	103.6%
平均值	11.2%	101.8%

註：參考樣品來源 NIST SRM-2292，以層析管柱 DB-624 進行分析。

表四 汽油樣品分析精密度

樣品名稱	MTBE 含量 (w/w %)	MTBE 平均含量 (w/w %)	精密度
中油 92 無鉛汽油	7.17	6.94	5.5%
	7.16		
	6.50		
中油 95 無鉛汽油	6.33	6.35	2.6%
	6.52		
	6.20		
中油 98 無鉛汽油	6.78	6.39	5.3%
	6.12		
	6.28		
台塑 92 無鉛汽油	1.23	1.20	2.5%
	1.18		
	1.18		
台塑 95 無鉛汽油	5.81	5.39	6.7%
	5.13		
	5.25		

註：以層析管柱 DB-624 進行分析，精密度以相對標準偏差 (RSD) 表示。



圖一 汽油樣品分析層析圖

註：以層析管柱 1 (DB-624) 分析中油 95 無鉛汽油樣品，以全離子掃描方式(TIC)進行