

⋮

空氣中氣態有機溶劑檢驗方法

—以活性碳吸附之氣相層析/火焰離子化偵測法

中華民國81年8月24日(81)環署檢字第26926號公告

NIEA A710.10T

中華民國100年8月11日環署檢字第1000068920號公告修正為NIEA A710.11C

⋮

一、方法概要

空氣中氣態有機溶劑以定流量空氣採樣泵收集於活性碳採樣管中，再以適量有機溶劑配合超音波振盪萃取，將所得有機溶劑萃取液，注入氣相層析/火焰離子化偵測器系統，測定樣品中氣態有機溶劑之含量。

二、適用範圍

本方法適用於分析大氣及周界中氣態的丙酮(Acetone)、甲基乙基酮(MethylEthylKetone)、正己烷(n-Hexane)、氯仿(Chloroform)、苯(Benzene)、四氯化碳(CarbonTetrachloride)、環己烷(Cyclohexane)、正丁醇(n-Butanol)、1, 2- 二氯丙烷(1, 2-Dichloropropane)、1, 4- 二氧環己烷(1, 4-Dioxane)、甲基異丁基酮(MethylisobutylKetone)、及甲苯(Toluene)等十二種常用有機溶劑。本法的參考偵測極限，如表一。

三、干擾

- (一) 分析過程中主要干擾來自試藥及萃取溶劑中所含之雜質，宜使用純度 99 % 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，分析時必須執行空白試驗。
- (二) 干擾亦可能來自成分複雜的空氣樣品，以致造成層析圖中訊號重疊，必要時須以氣相層析質譜儀(GC/MS)進行確認工作。

四、設備

(一) 採樣與前處理設備

1. 微量注射針筒：10.0 μ L。
2. 具有附鐵弗龍密閉蓋試藥瓶：1.5mL。
3. 活性碳吸附管：20/40Mesh，內含 150mg 活性碳，前段 100mg，後段 50mg，例如使用 ORBO-32 (S)。
4. 定流量空氣採樣泵：流量可固定於 0.00 至 1,000.00mL/min 之間，內含去除粒狀物過濾設備。
5. 超音波振盪器規格：110 伏特，2.5 安培，頻率為 35 千赫茲。
6. 空氣採樣袋：Tedlar 材質，體積 1L。
7. 天平：可精稱至 0.1mg。
8. 吸量管：1.0mL 及 2.0mL。
9. 定量瓶：10mL。
10. 排煙櫃。

(二) 儀器設備

1. 氣相層析儀，附有火焰離子化偵測器及樣品注入器(或自動樣品注入器)。
2. 層析用積分儀或紀錄器。
3. 層析分離管：參考如 HP-101，25m \times 0.2mmID，靜止相(methylsiliconefluidphasecarb Wax deactivated) 薄膜厚度 0.2 μ m。典型層析圖如圖一所示。層析儀設定參考條件：注射模式為 Split，其比例約為 20，樣品注入口溫度 140 $^{\circ}$ C，火焰離子化偵測器 150 $^{\circ}$ C，管柱起始溫度 23 $^{\circ}$ C 維持 10 分鐘，再以每分鐘 5 $^{\circ}$ C 升溫至 60 $^{\circ}$ C，然後維持直至樣品完全沖出。層析載流氣體為氮氣，流量為 0.20mL/min。可視實際分析情況加以調整。偵測器補助氣體為氮氣或氫氣，流量設定為 5.0mL/min。至於真正層析儀所使用之條件，可視實際樣品略加修改。

五、試劑

(一) 萃取用溶劑

- 1.二硫化碳：分析試藥級，純度 99.9 % 以上。
- 2.甲醇：分析試藥級，純度 99.9 % 以上。
- 3.正丁醇：分析試藥級，純度 99.9 % 以上。以上溶劑或其混合溶液，係用來萃取活性炭吸附管內所採集的待測物，宜在使用前先經過分析，並應確定無干擾性雜質存在。

(二) 藥品

- 1.丙酮：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 2.甲基乙基酮：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 3.正己烷：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 4.氯仿：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 5.苯：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 6.四氯化碳：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 7.環己烷：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 8.正丁醇：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 9.1, 2- 二氯丙烷：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 10.1, 4- 二氧環己烷：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 11.甲基異丁基酮：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。
- 12.甲苯：分析試藥級，純度 99.0 % 以上。

所有藥品必要時可以氣相層析儀判定其純度。

(三) 作業安全

- 1.本方法所使用之化學藥品部分具有高毒性與致癌性，可能對人體健康有害，進行分析實驗者儘可能避免吸入有機溶劑或直接曝露。
- 2.在樣品前處理與配置標準品時，操作人員應穿實驗衣、戴防毒口罩及手套，並在排煙櫃中進行必要操作。萃取用溶劑二硫化碳有強烈異臭，應一直保持在排煙櫃內進行萃取操作。

六、採樣及保存

- (一) 採樣 攜帶三支活性炭吸附管至採樣點，打開吸附管兩端封口，採樣點個數與採樣頻率視實際需要而定，以二支同時進行空氣採樣，另一支作為空白值(只將吸附管打開，但不抽入氣體)。採樣泵流速設定於 100 mL/min 或 200 mL/min，採樣時間約為 100 min，並記錄採樣時之溫度、氣壓及採樣泵前後之流速。採樣完後，立刻以吸附管蓋密封兩端封口，送回實驗室進行前處理。
- (二) 樣品保存 活性炭吸附管在採樣完成後，應避免高溫 45 °C 以上與日照，並應在 48 小時內完成待測物萃取與分析工作。

七、步驟

(一) 脫附萃取

- 1.每一採樣點使用之三支活性炭吸附管均應經同樣的前處理。將吸附管前段與後段所含活性炭分別取出，倒入體積 1.5 mL 的試藥瓶中，以吸量管分別加入 1.0 mL 的二硫化碳，加蓋密封。
- 2.試藥瓶用超音波震盪二分鐘，靜置半小時，即可完成脫附萃取步驟。
- 3.對測定極性高的待測物，可在二硫化碳中加入少量的極性溶劑，以提高脫附效率。如欲測丙酮時，可加入 1 % 至 2 % 的正丁醇於二硫化碳中作為萃取液，欲測正丁醇時，可加入 1 % 至 2 % 的甲醇於二硫化碳中，作為萃取液。

(二) 儀器測定

取一定體積(1.0 ~ 3.0 µL)之萃取液，注入氣相層析儀進行分析測定，典型之真實樣品層析圖如圖一所示。

(三) 脫附效率之測定

- 1.以分析試藥級待測物標準藥品，配置適當濃度的待測物混合標準液於二硫化碳溶劑中，此一標準液應於封閉的試管內配製與儲存。
- 2.以微量注射器將已知量之由七、(三)、1.所配標準溶液注入活性炭吸附管前端部分。
- 3.完成注入手續後，立刻以密封蓋密封吸附管，使吸附管保持直立，再置於 35 °C 恆溫層析儀之烘箱中三小時。
- 4.加入適量的溶劑萃取待測物，如步驟七、(一)所述，分析七、(三)中活性炭吸附管中之待測物如步驟七、(二)所述。所得層析圖的波峰面積與直接注入七、(三)、1.所配製的標準溶液所得的層析圖的波峰面積相比較，則可知每一待測物的脫附效率。

(四) 回收率測定

- 1.將經活性炭吸附管過濾或適當處理之乾淨空氣抽入或裝入適量體積之 Tedlar 採樣袋中。
- 2.用微量注射器取適量七、(三)、1.所配製之標準溶液注入 Tedlar 材質的採樣袋中，使之混合，並置於 35 °C 下約十分鐘。
- 3.將採樣袋中之氣體混合物依前述六、(一)的方法採集於活性炭吸附管中。
- 4.以七、(一)、(二)之萃取及注入步驟，分析此吸附管中待測物含量，所得層析圖的波峰面積與直接注入七、(三)、1.中標準液層析圖的波峰面積相比較，可得知本方法的回收率。回收率 P 依下式計算：

$$P = 100 (M-B) / T$$

M：添加於樣品中之標準品之測定濃度

B：樣品中待測物之背景濃度

T：目標值，即添加於樣品中之標準品之濃度

八、結果處理

(一) 定性分析

本方法對空氣中氣態有機溶劑的鑑定分析是基於各化合物在氣相層析儀中有不同滯留時間，典型的層析圖如圖一，各化合物之滯留時間，如表二，供作參考。

(二) 定量分析

- 1.以分析試藥級待測物標準品，如七、(三)、1.之步驟各別配製一系列不同濃度的待測物標準溶液。在配製過程中需在密閉的樣品瓶中進行。
- 2.以此一系列標準溶液各別直接注入氣相層析系統，並以結果層析圖之波峰面積與其相對的重量(μg)做成檢量線。可接受的檢量線校正係數 R 值應 ≥ 0.995。
- 3.在注入同體積之待測物萃取液後，待測物在空氣中之濃度可以下式求得，並以 Cs 表示之。

$$C = \frac{V_s \times R \times 10^6}{V \times F \times t}$$

Cs (μg/L)：待測物濃度。

R (μg)：由檢量線上所得待測物之重量。

Vs (mL)：所加入萃取溶劑之體積(一般為 1 mL)。

Vi (μL)：注入層析系統中待測物萃取液之體積。

F (mL/min)：空氣採樣泵之流速。

t (min)：採樣時間。

$$V_s = \frac{C}{M_w} \times \frac{24.45 (273+T)}{298} \times \frac{760}{P} \times 10^6$$

Cs (ppm, v/v)：標準狀態下之濃度(25 °C, 760 mmHg 時)

24.45 (L/mole)：25 °C 氣體之莫耳體積。

T (°C)：採樣時之溫度。

P (mmHg)：採樣時之大氣壓力。

Mw (g)：待測物之分子量。但如果活性炭吸附管的後段產生穿透現象(Breakthrough)時，則必須重新採樣定量。

九、品質管制

- (一) 本方法應執行回收率測定，如回收率不佳，則應檢查是否有吸附管穿透現象，或是採用混合溶劑如二硫化碳加甲醇或正丁醇進行萃取。

- (二) 分析任何一批樣品時，每十個樣品應執行空白試驗，以查證二硫化碳及活性碳的干擾，每批不足十個時，每批應執行至少一空白試驗。
- (三) 本方法每次以二支活性炭吸附管同時採樣，每支吸附管所得定量值，應加以比較。
- (四) 每支活性炭吸附管之前後段均應加以分析，如發現任何一支吸附管穿透至後段時，則該管不可以定量。可調整採樣泵流速或採樣時間，再重新測定。
- (五) 本方法之偵測極限可使用依據步驟七、(四)之作法，於 Tedlar 採樣器中配製 7 個相同之低濃度標準氣體，收集其氣體待測物測定之，求得測定值標準偏差之三倍，即為其偵測極限。
- (六) 如遇到空氣樣品基質十分複雜而造成層析訊號重疊時，可以同樣層析條件但改以質譜儀定性或定量。

十、精密度與準確度

- (一) 本方法之偵測極限對不同化合物之偵測極限，不應大於 1.0ppm。
- (二) 回收率測定應要求落在 $\pm 15\%$ 誤差範圍以內。
- (三) 同一採樣點重複分析結果誤差應小於 25%。

十一、參考文獻

- (一) J.D.Spengler and K.Sexton (1983), "Indoor Air Pollution : A Public Health Perspective", Sci., 221, pp.9-17.
- (二) C.I.Davidson, Shaw-Feng Lin, and J.F.Osborn (1986)
,"Indoor and Outdoor Air Pollution in the Himalays", Environ.Sci.Technol., 20, pp.561-567.
- (三) M.A.Thorsen and L.Molhave (1987)
,"Elements of a Standard Protocol for Measurements in the Indoor Atmospheric Environment", Atmos.Environ., 21, pp.1416.
- (四) C.W.Bayer and M.S.Black (1988), "Sampling and Analysis Techniques for Trace Volatile Organic Emission from Consumer Products", J.Chromatogr.Sci., 26, pp.168-173.
- (五) C.W.Bayer and M.S.Black (1988), "Capillary Chromatographic Analysis of Volatile Organic Compounds in the Indoor Environment", J.Chromatogr.Sci., 25, pp.60-64.
- (六) D.D.Saperstein (1980), "Measurement of Aromatic Air Pollutants by In Situ IR Spectroscopy of Activated Carbon", Appl.Spectrosc., 43, pp.172-176.
- (七) E.L.Atlas and K.F.Sullivan (1985), "Preconcentration of Atmospheric Organic Compounds by Heat Desorption and Solvent Microextraction", Anal.Chem., 57, pp.2417-2419.
- (八) R.G.Melcher (1983), "Industrial Hygiene", Anal.Chem., 55, 40R-56R.
- (九) M.L.Langhorst and R.G.Melcher (1985), "Industrial Hygiene", Anal.Chem., 57, 238R-254R.
- (十) T.Otagawa, S.Zaromb and J.R.Stetter (1987), "Cryogenic Sampling for Aniline Vapor with Subsequent Liquid Chromatographic-Electrochemical Detection Analysis", J.Chromatogr., 408, pp.81-92.
- (十一) J.C.Chuang, S.W.Hannan and N.K.Wilson (1987), "Field Comparison of Polyurethane Foam and XAD-2 Resin for Air Sampling for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons", Environ.Sci.Technol., 21, pp.798-804.
- (十二) R.Otson, D.T.Williams and P.D.Bothwell (1983), "Charcoal Tube Technique for Simultaneous Determination of Selected Organics in Air", A.Ind.Hyg.Assoc.J., 44, pp.489-494.

表一 再現性及偵測極限

化合物	濃度(PPM)	標準偏差(PPM)	偵測極限(PPB)
丙酮	0.83	0.038	110
甲基乙基酮	0.43	0.063	190
正己烷	0.19	0.008	20
氯仿	1.52	0.085	260
苯	0.28	0.017	50
四氯化碳	1.27	0.039	120
環己烷	0.18	0.006	20
正丁醇	0.27	0.030	90
1,2-二氯丙烷	0.25	0.003	10
1,4-二氯環己烷	0.29	0.027	80
甲基異丁基酮	0.19	0.012	40
甲苯	0.23	0.003	10

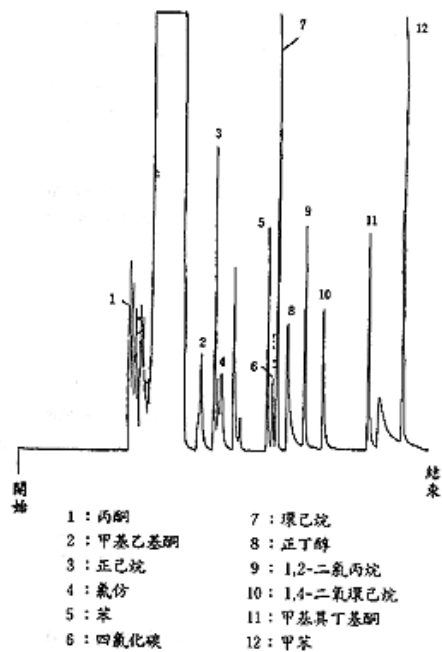
* 每一化合物測四次。

* 偵測極限 = 3X標準偏差

表二 十二種有機溶劑之滯留時間與其標準偏差

化合物	滯留時間(min)
丙酮	5.23 ± 0.01
甲基乙基酮	8.36 ± 0.07
正己烷	8.99 ± 0.08
氯仿	9.11 ± 0.08
苯	11.36 ± 0.07
四氯化碳	11.60 ± 0.07
環己烷	11.80 ± 0.06
正丁醇	12.29 ± 0.06
1,2-二氯丙烷	13.07 ± 0.06
1,4-二氯環己烷	13.92 ± 0.06
甲基異丁基酮	16.01 ± 0.06
甲苯	17.65 ± 0.05

* 每一化合物測四次



圖一 十二種常用有機溶劑典型層析圖