

原物料及產品中揮發性有機物檢測方法 —平衡狀態頂空進樣氣相層析質譜儀法

中華民國106年1月9日環署檢字第1060000540號公告

自中華民國106年4月15日生效

NIEA M735.71B

一、方法概要

原物料及產品以適當溶劑萃取後，萃取液使用平衡狀態頂空（Headspace）進樣，以氣相層析質譜儀檢測揮發性有機物含量。

二、適用範圍

- （一） 本方法適用於計算固定污染源之空氣污染物排放量計量方式之規定，可用於測定含有機溶劑之原物料、中間製品、各類廢液樣品及飲用水處理藥劑及之揮發性有機物含量。
- （二） 檢測項目列表如下：

待測物	CAS No.
苯(Benzene)	71-43-2
四氯化碳(Carbon tetrachloride)	56-23-5
三氯甲烷(Chloroform)	67-66-3
1,1-二氯乙烷(1,1-Dichloroethane)	75-34-3
1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane)	107-06-2
乙苯(Ethylbenzene)	100-41-4
二氯甲烷(Methylene chloride)	75-09-2
苯乙烯(Styrene)	100-42-5
四氯乙烯(Tetrachloroethene)	127-18-4
甲苯(Toluene)	108-88-3
1,1,1-三氯乙烷(1,1,1-Trichloroethane)	71-55-6
三氯乙烯(Trichloroethene)	79-01-6
鄰-二甲苯(o-Xylene)	95-47-6
間-二甲苯(m-Xylene)	108-38-3

註：其他揮發性有機物亦可使用本方法檢測，但須自行驗證。

(三) 本方法偵測極限視待測物、樣品基質，和使用儀器而定。

三、干擾

(一) 因實驗室內普遍存在的揮發性有機物干擾問題，在樣品製備時，應注意以下事項：

1. 檢測二氯甲烷時必須特別注意樣品分析及儲存區域，避免導致背景雜訊。
2. 檢測人員若執行液相-液相萃取等前處理步驟，而曾暴露於二氯甲烷蒸氣中，則其所穿著衣物，可能會造成樣品的污染。

四、設備與材料

- (一) 樣品瓶：體積為 22 mL 或其他可適用於該實驗室頂空系統者之玻璃瓶。樣品瓶必須以附鐵氟龍墊片之夾壓式密封蓋或螺旋蓋密封。
- (二) 頂空系統：系統必須能針對各種不同型式樣品，於高溫狀態下建立具再現性的平衡狀態，進樣時可準確地將定量之頂空氣體注入於氣相層析儀之毛細管柱中。
- (三) 分析天平：可精秤至 0.1 mg 者。
- (四) 氣密式微量注射針：25 μ L、100 μ L、1000 μ L。
- (五) 移液管(Pipette)：選擇適用高黏稠度活塞式 (Piston) 可拋棄式吸管尖。
- (六) 分注器 (Dispenser)、移液管或量筒：1 mL 至 10 mL。
- (七) 層析管柱：DB-624 毛細管柱，60 m x 0.32 mm ID，1.8 μ m 膜厚；或其他可有效分離待測物之層析管柱。

- (八) 氣相層析質譜儀：氣相層析儀需具可控溫及微調流量控制器。質譜儀部分，需能在 2 秒內或更短時間內，自質量 35 amu 掃描至 260 amu，使用 EI 方式離子化，標準電子能量為 70 eV。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含有機物之去離子水，或符合前述規格之市售純水，水中待測物之含量低於方法偵測極限且不含其他干擾物。建議取用超純水機製成的二次水。或將自來水煮沸 15 分鐘後，將水溫保持在 90°C 同時通入惰性氣體曝氣 60 分鐘以上，冷卻備用。
- (二) 甲醇：殘量級或同級品。
- (三) 丙酮：殘量級或同級品。
- (四) 內標準品 (Internal standards)：配製或購買含氟苯 (Fluorobenzene) 的內標準溶液，以甲醇為溶劑，其濃度應在 1500 至 2500 µg/mL 之間。
- (五) 質譜儀校正標準溶液 (1 µg/mL)：購買以甲醇為溶劑之對氟溴化苯 (4-Bromofluorobenzene, BFB) 標準品，其濃度宜在 1500 至 2500 µg/mL 之間。在分析前，以 10 mL 試劑水配製成 1 µg/mL BFB 校正標準溶液。
- (六) 氦氣 (He)：純度為 99.999% 以上。
- (七) 儲備標準溶液：儲備標準溶液可由純標準品自行配製或使用市售經確認之標準溶液，其濃度應在 1500 至 2500 µg/mL 之間。所含待測物項目如附表中揮發性有機物，製備儲備標準溶液方式如下：
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 分鐘，不要加蓋，直到所有沾到甲醇液體的容器表面乾燥為止，精秤量瓶重至 0.1 mg。
 2. 依下述步驟，加入已確認純度的液體標準品：使用 100 µL 的注射針，立即加入適量之標準品於量瓶中，加入的標準品液體必需直接落入甲醇液體中，不得與量瓶部分接觸。

3. 秤重後，以甲醇稀釋至刻度使充份混合。以標準品的淨重，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所造成之誤差。
4. 儲備溶液應儲存於有鐵氟龍內襯附螺旋蓋或夾壓式密封蓋的玻璃瓶，瓶端空間愈少愈好。儲存於避光及 -10°C 或更低溫，或依標準品製造商建議之溫度。使用後應儘速返還冰櫃中，以免揮發性有機物揮發。

六、採樣與保存

- (一) 原物料及產品直接採集。同製造批次 (號) 至少 3 件，室溫下攜至實驗室。樣品在分析前可保存於室溫，需妥善密封，且須在 28 天內完成分析。
- (二) 其他性質樣品則依據本署公告之「事業廢棄物之採樣方法 NIEA R118」及其他相關檢測方法之規定執行。

七、步驟

(一) 樣品預處理

1. 取樣前先將密封完整的商品或非商品化樣品充分上下震盪、倒置等方式使其成分混合均勻。
2. 使用附鐵氟龍墊片夾壓式密封蓋 (瓶蓋內墊片之鐵氟龍材質需面向樣品) 之頂空玻璃樣品瓶。樣品置入前注入 10 mL 甲醇或丙酮等適當溶劑，並在天平上歸零。以適當取樣方式將不超過 1 g 的樣品置入樣品瓶內，精秤至 0.1 mg。加蓋後之樣品瓶，使樣品分散均勻，再以機械振盪器或適當工具振盪至少 10 分鐘。
3. 以氣密式微量注射針，吸取適當量之萃取液 (吸取 5 至 200 μL) 或依照表二所示之適當萃取液體積，注入預先加入 10 mL 試劑水之樣品瓶中，再加入固定量之內標準品。

- (二) 樣品篩選：本方法可與「土壤及事業廢棄物中非鹵有機物檢測方法—氣相層析儀/火焰離子化偵測法 (GC/FID) NIEA M611」或「揮發性鹵化物檢測方法—毛細管柱氣相層析法/串聯式光離子

化偵測器及電解導電感應偵測器檢測法 NIEA M612」配合共同採用，以作為樣品篩選步驟，協助檢測人員判定樣品中揮發性有機物的大約濃度。

(三) 起始校正：使用頂空系統及氣相層析質譜儀操作條件如下(可視實際需要適當調整之)。

1. 頂空操作條件：

樣品加熱爐溫度：85°C

溫度平衡時間：45 分鐘

注射針溫度：105°C

氣體傳輸管路：110°C

振動：開啟

樣品加壓：20 psi，0.5 分鐘

樣品注入時間：0.05 分鐘

2. 氣相層析條件：

載流氣體：氮氣

載流氣體流速：1.5 mL/min

注入方式：分流比 50：1

注射口溫度：200°C

初始溫度：40°C，維持 10 分鐘

溫控程式：每分鐘 8°C 至 200°C

最終溫度：200°C

3. 質譜儀條件：

游離能：70 電子伏特 (eV)

質譜掃描範圍：35 至 260 amu

掃描速度：每秒 0.6 至 2 次

氣相層析質譜儀，以 1 µg/mL 之 BFB 平衡狀態頂空進樣上機分析，所得質譜必須符合表一的要求才能進行檢量線的建立及樣品分析工作。這一步驟在樣品分析過程，需每隔 12 小時再確認一次。

(四) 檢量線製作

1. 取 10 mL 試劑水為溶劑，置於樣品瓶中，製備至少 5 種不同含量並包含所有目標待測物之標準溶液，其含量範圍必須涵括偵測器的分析線性範圍。目標待測物標準品含量範圍為 5 至 100 µg 之間，相當於濃度範圍約 0.5 至 10 µg/mL。內標準品含量 10 至 20 µg。

2. 採用內標準法校正計算感應因子 (Response Factor, RF)：

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

其中 A_s ：檢量線溶液中待測物 S 之波峰面積。

A_{is} ：檢量線溶液中內標準品之波峰面積。

C_s ：檢量線溶液中待測物 S 之含量 (μg)。

C_{is} ：檢量線溶液中內標準品之含量 (μg)。

由上述求得之 RF 再算出每一待測物的感應因子標準偏差 (SD) 及相對標準偏差 (RSD%)，其計算如下：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}}$$

$$RSD\% = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100\%$$

3. 檢量線確認：檢量線製備完成後，應以第二來源或不同批號標準品配製接近檢量線中點溶液，進行檢量線確認。

4. 檢量線查核：每 12 小時，必須以檢量線中點標準溶液查核檢量線。

八、結果處理

(一) 定性分析

1. 待測物和參考質譜化合物兩者必須在同一掃描或各別掃描之下，能使其特性離子強度達到最大。實務上係以資料庫中待測物的層析尖峰例行地搜尋離子，若在相同的層析滯留時間中待測物所有的特定離子和參考質譜資料相同，便可視為已達到上述條件。
2. 樣品中待測物之相對滯留時間與標準品比較須在 0.06 RRT 的時間單位內。
3. 分析物之特定離子相對強度，須在參考質譜圖同一特定離子相對強度 $\pm 30\%$ 之內（如在參考質譜資料中某一離子強度為 50%，樣品分析中其同一離子強度須在 20% 至 80% 之間）。

4. 結構異構物因會產生相似之質譜，若其有明顯不同之滯留時間，便須將其視為獨立之異構物。若二異構物之尖峰重疊處小於波峰高度的 25%，便可視為獨立之波峰，否則二異構物無法分離，則將其視為一對異構物。

(二) 定量分析：

樣品中待測物重量百分率濃度計算公式：

$$C_X \left(\frac{W}{W} \right) = \frac{A_x \times C_{is} \times V_k}{A_{is} \times \overline{RF} \times V_i \times W_s} \times 100$$

其中 A_x ：樣品中待測物 X 之波峰面積。

A_{is} ：樣品中內標準品之波峰面積。

C_{is} ：樣品中內標準品之含量 (μg)。

$\overline{RF}$ ：平均感應因子 $= \frac{RF_1 + RF_2 + \dots + RF_n}{n}$

V_k ：甲醇萃取液體積 (mL)。

V_i ：甲醇萃取液取用體積 (mL)。

W_s ：樣品取樣重量 (μg)

九、品質管制

- (一) 氣相層析質譜儀調校需符合 BFB 規範。且每 12 小時執行 1 次確認。
- (二) 檢量線至少包含 5 個不同含量之標準液添加。感應因子之相對標準偏差 (RSD%) 應小於或等於 20%。
- (三) 檢量線確認：每 12 小時執行 1 次確認，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 $\pm 20\%$ (或所測得含量之相對誤差不得超過 $\pm 20\%$)。
- (四) 空白樣品分析：執行每批樣品(至多 20 個樣品)分析時，須同時進行 1 次空白樣品分析，以確認實驗室內無例行的污染。空白樣品，須進行與真實樣品相同的處理及分析步驟。其值應小於 2 倍 MDL。

- (五) 重複樣品分析：每批次樣品(至多 20 個樣品)至少執行 1 次重複樣品分析，其相對差異百分比應在 25% 內。
- (六) 查核樣品分析(檢量線查核)：每批次樣品(至多 20 個樣品)至少執行 1 次查核樣品分析。若其相對誤差值在 $\pm 25\%$ 以內，則可使用原檢量線分析；若超過 $\pm 25\%$ ，則應重新製備檢量線。
- (七) 本方法不執行添加分析。

十、精密度與準確度

單一實驗室之精密度及準確度數據分別以市售油性船舶底漆樣品與添加樣品重複分析所得及方法偵測極限結果，如表三至表六。

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis, Method 5021A, June, 2003.
- (二) U.S. EPA. Sample Preparation for Volatile Organic Compounds, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 5000, January, 1995.
- (三) U.S. EPA. Halogenated Volatiles by Gas Chromatography Using Photoionization and Electrolytic Conductivity Detectors in Series: Capillary Column Technique, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8021B, January, 1995.
- (四) U.S. EPA. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography /Mass Spectrometry (GC/MS): Capillary Column Technique, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8260B, January, 1995.
- (五) 行政院環境保護署，土壤及固體基質樣品製備與萃取方法—平衡狀態頂空處理法，NIEA M157.01C，中華民國 105 年。
- (六) 行政院環境保護署，層析檢測方法總則，NIEA M150.00C，中華民國 91 年。
- (七) 行政院環境保護署，土壤及事業廢棄物中揮發性有機物檢測樣品製備方法總則，NIEA M152.01C，中華民國 92 年。
- (八) 行政院環境保護署，土壤及事業廢棄物中揮發性有機物檢測方法—氣相層析質譜儀法，NIEA M711.03C，中華民國 105 年。

表一 BFB 質量強度規範

質量	強度標準
50	質量95的15 至 40%
75	質量95的30 至 60%
95	基準峰，100%相對強度
96	質量95的5 至 9%
173	小於質量174的2%
174	大於質量95的50%
175	質量174的5 至 9%
176	大於質量174的95%但小於101%
177	質量176的5 至 9%

資料來源：USEPA SW-846 M8260B

表二 高濃度樣品分析時之萃取液取用體積

樣品大約濃度範圍	萃取液取用體積
1,000 至 4,000 $\mu\text{g/kg}$	200 μL
2,000 至 8,000 $\mu\text{g/kg}$	100 μL
5,000 至 15,000 $\mu\text{g/kg}$	50 μL
20,000 至 80,000 $\mu\text{g/kg}$	10 μL
1,000,000 至 4,000,000 $\mu\text{g/kg}$	100 μL 之 1/50 稀釋液

濃度超過本表所示範圍時，需依個別情況計算適當的稀釋倍數。

表三 市售油性船舶底漆真實樣品，七次重複分析之精密度結果

化合物	平均重量百分比 濃度 (w/w%)	標準 偏差	RSD (%)
Toluene	20.43	0.90	4.41
Ethylbenzene	0.75	0.039	5.20
m-p-Xylene	1.45	0.078	5.38
o-Xylene	0.75	0.038	5.10

表四 水性油漆為基質之方法偵測極限結果

化合物	定量離子	次要離子	方法偵測極限 (μg)
Methylene chloride	84	86,49	0.61
1,1-Dichloroethane	63	65,83	0.31
Chloroform	83	85	0.25
1,1,1-Trichloroethane	97	99,61	0.24
Carbon tetrachloride	117	119	0.23
1,2-Dichloroethane	62	98	0.35
Benzene	78	77	0.33
Trichloroethylene	95	130,132	0.22
Toluene	92	91	0.24
Tetrachloroethylene	166	168,129	0.27
Ethylbenzene	91	106	0.45
m-,p-Xylene	106	91	0.23
o-Xylene	106	91	0.20
Styrene	104	78	0.19

表五 市售油性船舶底漆添加回收率分析結果

化合物	添加量 (μg)	回收率 (%)
Methylene chloride	10	103
1,1-Dichloroethane	10	103
Chloroform	10	103
1,1,1-Trichloroethane	10	100
Carbon tetrachloride	10	97
1,2-Dichloroethane	10	102
Benzene	10	101
Trichloroethylene	10	100
Toluene	10	110
Tetrachloroethylene	10	98
Ethylbenzene	10	102
m-,p-Xylene	10	96
o-Xylene	10	102
Styrene	10	98

表六 其他油墨及塗料樣品重量百分比濃度 (w/w%) 分析結果

化合物	A 油墨	B 油墨	C 調和漆	D 調和漆
Methylene chloride	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1-Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chloroform	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1,1-Trichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Carbon tetrachloride	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2-Dichloroethane	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Trichloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Toluene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tetrachloroethylene	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ethylbenzene	N.D.	N.D.	0.40	0.30
m-,p-Xylene	N.D.	N.D.	1.70	1.20
o-Xylene	N.D.	N.D.	1.95	0.83
Styrene	N.D.	N.D.	0.78	N.D.

註：樣品添加 20 µg 標準品，回收率約在 103~107%