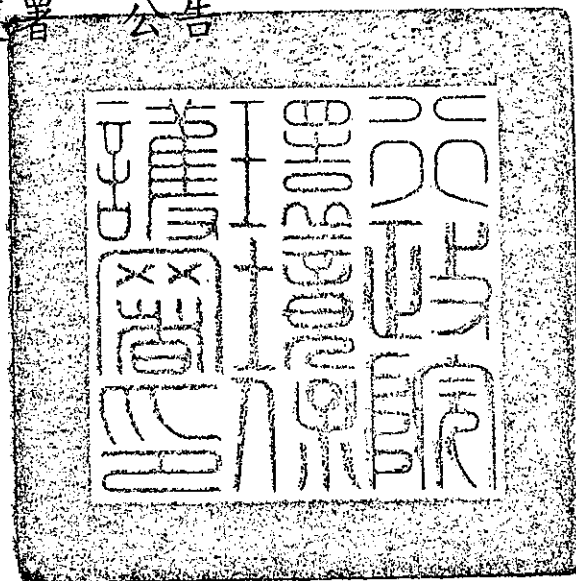


行政院環境保護署公告

發文日期：中華民國104年4月20日
發文字號：環署檢字第1040030257號



裝
訂
線
主旨：訂定「周界空氣中N-甲基吡咯酮、乙二醇及異丁醇等揮發性有機物檢測方法—吸附管採樣／氣相層析質譜儀法（NIEA A746.10B）」，並自中華民國一百零四年八月十五日生效。

依據：空氣污染防制法第四十四條第三項。

公告事項：方法內容詳如附件。

署長 魏國彥

周界空氣中 N-甲基吡咯酮、乙二醇及異丁醇等揮發性有機物檢測 方法—吸附管採樣／氣相層析質譜儀法

中華民國104年4月20日環署檢字第1040030257號公告

自中華民國104年8月15日生效

NIEA A746.10B

一、方法概要

周界空氣中N-甲基吡咯酮(N-Methyl Pyrrolidinone, NMP)、乙二醇(Ethylene glycol, EG)及異丁醇(Isobutanol, IBA)等揮發性有機物，以定流率採樣泵採集至採樣吸附管中，以熱脫附(Thermal desorption)與捕集(Trap)方式將採樣吸附管中的揮發性待測有機物集中於分析吸附管後，再熱脫附注入氣相層析質譜儀(GC/MS)中，測定樣品中N-甲基吡咯酮、乙二醇及異丁醇揮發性有機化合物的含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢測周界空氣中N-甲基吡咯酮、乙二醇及異丁醇有機化合物。本方法之最大採樣體積為6 L，如周界中揮發性有機化合物濃度過高時，得改變採樣體積。

三、干擾

- (一)空氣樣品於運送或貯存過程中，可能因揮發性有機物質(特別是氟氯碳化合物、二氯甲烷及丙酮)擴散而遭污染，須另準備乾淨之吸附管作為野外空白，以檢查是否有污染。
- (二)有機溶劑、試劑、玻璃器皿及其它容器可能造成樣品分析上的偏差及干擾，必須經由實驗室空白測試來確認無干擾現象。
- (三)交互污染發生於分析高濃度後分析低濃度樣品，分析一異常高濃度樣品後，須分析一乾淨之吸附管來確認是否有交互污染現象，在捕集系統中分析一高濃度樣品後，須進行儀器空白測試。
- (四)於熱脫附及捕集過程中，雜質可能經由氣體管路滲入造成污染，實驗室必須分析吸附管空白來確認系統無污染現象。並避免使用非鐵氟龍材質的管路配件，流率的控制管件應避免使用橡膠成分的原件。

四、設備

(一) 採樣設備

1. 採樣泵：須經過校正，流率可控制在 50.0 mL/min～200.0 mL/min，配合吸附管收集樣品。

2. 採樣吸附管：長9公分(3 1/2inch)，外徑0.635公分(1/4 inch) 不鏽鋼管，可使用SUPELCO 公司所製造之內Tenax-TA tube(商品名)或同級品，以玻璃綿或墊片將吸附劑固定於其間，如圖一。
3. 可使用鐵氟龍蓋或Swagelok螺帽密封。
- (二) 熱脫附裝置：熱脫附裝置須具備熱脫附吸附管的能力，且有溫度控制裝置，能迅速加熱至 $300\pm 10^{\circ}\text{C}$ ，可將吸附管樣品加熱脫附後，以液態氮冷凍捕集後再加熱脫附之進樣系統。並通以不含有機物質的氮氣或氬氣者，可使用Perkin-Elmer Turbomatrix-350熱脫附裝置或其他相同功能設備。
- (三) 分析吸附管：Perkin-Elmer，Air-monitoring Trap 或同級品。
- (四) 氣相層析質譜儀：為四極柱式質譜儀或其他相同功能者，具每秒至少可掃描29至300 amu 一次。
- (五) 分離管柱：DB-624，0.25 mmID $\times$ 60 m，膜厚 1.4 μm 毛細管柱，J&W Scientific 或同級品。
- (六) 微量注射針：5 μL ， 1 μL 。
- (七) 量瓶：10 mL，硼矽玻璃製附鐵氟龍瓶蓋。
- (八) 採樣袋：Tedlar採樣袋，容積為 20 L，用於盛裝零級氣體標準品。
- (九) 皂泡式或活塞式流率校正器：流率範圍包含 50 mL/min $\sim$ 200.0 mL/min，用來校正採樣泵流率，Gilian、SKC或同級品。

五、試劑

- (一)標準品：N-甲基吡咯酮、乙二醇及異丁醇，純度99%以上，檢量線配製用。
- (二)儲備標準溶液：分別取N-甲基吡咯酮10 μL 、乙二醇180 μL 及異丁醇10 μL 標準品以甲醇稀釋至10mL，配製濃度分別為1028 (NMP)、20376 (EG)以及802 (IBA) mg/L。
- (三)檢量線標準溶液：分別取儲備標準溶液，經由甲醇稀釋至少5種不同濃度之檢量線標準溶液。此標準溶液必須於分析當日配製。
- (四)檢量線確認溶液：取與檢量線不同來源之儲備標準溶液，配製接近檢量線中點濃度之標準品確認檢量線。此標準溶液必須於分析當日配製。
- (五) 檢量線查核溶液：配製接近檢量線中點濃度之標準品查核檢量線。

此標準溶液必須於分析當日配製。

(六)對氟溴化苯(4-Bromofluorobenzene, BFB)標準品：以甲醇為溶劑配製成濃度為 50 µg/mL。

(七)氦氣(He)：純度為 99.999%以上，氣相層析質譜儀載流氣體用。

(八)氮氣(N₂)：純度為 99.99%以上，用於熱脫附裝置及稀釋、製備空白樣品及標準品。

六、採樣與保存

(一)採樣組裝：採樣吸附管的製備避免在含揮發性有機物的環境下進行。

(二)採樣吸附管：每根吸附管應標示樣品進氣的流向和編號。

(三)採樣吸附管的調理 (conditioning) 及品質管制

1. 採樣吸附管於熱脫附設備測漏檢查後，採樣吸附管以相反於採樣氣流的方向放置，並通以流率50 mL/min不含有機物的高純度氮氣，於300°C下加熱30分鐘，冷卻後以螺帽或鐵氟龍封套封緊並置於含活性碳之附鐵氟龍螺旋瓶蓋的玻璃瓶中，貯存於4°C。

2. 調理處理後每批次或10支抽取一支採樣吸附管進行空白測試，測試揮發性有機物，其含量必須小於2倍方法偵測極限值，若高於2倍方法偵測極限值則必須依上述方式重新加熱處理所有採樣吸附管。

3. 採樣吸附管調理後，貯存時間不能超過一周，以避免污染。

(四)採樣前準備：採樣泵經串接2隻採樣吸附管進行採樣前測漏後，連接校正器進行採樣前流率50 mL/min校正並記錄。採樣期間採樣吸附管密封螺帽應置於乾淨玻璃器皿內。

(五)樣品收集

1. 採樣時流率通常控制在 50 mL/min，每次採樣時間約為60分鐘。
2. 樣品收集結束後，進行採樣後測漏，再連接校正器進行第二次校正確認，若超出10% 流率誤差則該次採樣無效。校正完成移開採樣吸附管，以螺帽密封，放置於4±2°C中運送及貯存。
3. 分析項目有異丁醇(IBA)時，採樣吸附管於採樣時須維持在10°C以下。

4. 分析前所有採樣吸附管樣品應密封放置於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 中運送及貯存，並且應於14天內完成分析。

(六) 空白試驗

1. 現場空白(Field Blanks): 採樣吸附管於採樣現場進行採樣前測漏後，不採樣直接以螺帽密封該採樣吸附管並貯存於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 中。每批次或每10個樣品至少須進行一現場空白。
2. 實驗室空白：每批次採樣前至少保留一支採樣吸附管不帶至採樣現場，貯存於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 中。

(七) 採樣體積計算

$$V = F \times t$$

F (mL/min)：空氣採樣泵之流率

t (min)：採樣時間

採樣時同時記錄大氣壓力及溫度。

七、步驟

- (一) 分析方式：分析系統的示意圖如圖二所示，分析驗證所採用之熱脫附裝置是Perkin-Elmer Turbomatrix-350 (同級品亦可使用)，採樣吸附管樣品經過測漏及預先吹除吸附管中之水氣後，置於 260°C 烘箱中，以不含有機物之高純度氮氣作為載流氣體(流率 45mL/min)熱脫附 10min ，捕集於分析吸附管(Air-monitoring Trap)中，分析吸附管迅速加熱至 300°C ，以載流氣體將分析吸附管內揮發性有機化合物，利用逆流方式直接注入氣相層析質譜儀中，揮發性有機化合物於程序昇溫之氣相層析儀中分離，並以質譜儀選擇離子偵測模式(SIM Mode)偵測，以檢量線計算樣品中揮發性有機化合物的含量。

(二) 儀器分析建議條件

1. 吸附管熱脫附與分流部分

(1) 熱脫附溫度： 260°C

(2) 脫附時間： 10 min

(3) 脫附氣體：高純度氮氣，流率為 20 mL/min

(4) 入口分流：流率為 5 mL/min

(5) 出口分流：流率為 5 mL/min

(6) 分流比率(Split Ratio)：15.5 %

2. 吹氣捕集部分

(1) 冷凍捕集管低溫：-20℃

(2) 熱脫附溫度：280℃

(3) 熱脫附時間：2 min

3. 氣相層析儀部分

(1) 分離管柱：DB-624， 0.25 mmID×60 m，膜厚1.4 μm（或其他同效能管柱）。

(2) 載流氣體：氮氣，流率為1.2 mL/min

(3) 管柱溫度：起始溫度為40 °C，維持1 min，再以每分鐘10°C 升溫至120°C後，再以每分鐘20°C 升溫至240°C後，維持5 min。

4. 質譜儀部分

1. 70ev 電子撞擊游離

2. 選擇離子偵測模式(SIM mode)

分析儀器條件參數與參考廠牌型號則如表一分析參數列表所列。

(三) 檢量線建立

分取1 μL檢量線標準溶液注入採樣吸附管後，將採樣吸附管經Turbomatrix-350熱脫附儀（或同級品）進行熱脫附後進入GC/MS，可得不同濃度之層析圖譜，建立檢量線。

分析過程參考表二各化合物之滯留時間與特性離子質量數，MS以SIM mode 收集特性離子強度，對每一標準品重複進行此步驟。畫出至少5種不同濃度標準品濃度（CS）與其尖峰面積值關係圖，執行線性迴歸分析，求出線性關係值。

檢量線之線性相關係數應大於或等於0.995。如果無法符合要求，必須評估系統；且樣品分析前須採取修正措施，一些可能引起不合標準的問題包括混合標準品的分解、注射器入口處污染、分析吸附管前端污染、分離管柱或氣相層析儀中活性部分產生反應，經更正動作後仍無法確定問題來源，必須建立一新檢量線。

(四) 檢量線確認

以一與檢量線不同來源之儲備標準品確認檢量線之適用性。進行方式同檢量線溶液配製標準採樣吸附管方式進行，相對誤差值需在 $\pm 15\%$ 之間，以確認檢量線適用性。

(五) 檢量線查核

每日校正：必須分析接近工作濃度範圍或檢量線中點之標準品來執行GC/MS的檢量線查核(Initial Calibration)，進行方式同檢量線溶液配製標準採樣吸附管方式進行，回收率需在 85~115% 之間。如果不符標準(>15 %)，必須採取更正措施。經更正動作後仍無法確定問題來源，必須建立一新檢量線。樣品定量分析前，必須符合此標準。

八、結果處理

(一) 定性分析

樣品中待測揮發性有機化合物的認定可經由比較其滯留時間和質譜特性離子而確認。特性離子相對強度應以檢量線標準品的分析取得，以作為樣品定性的依據。樣品中待測物確認的滯留時間應以 12 小時內和樣品分析同一批次的檢量線查核分析為基準來比較。

(二) 定量分析

由待測物測得特性離子質量數的感應面積進行定量。

1. 待測物含量：

$$R = (A_x - A_2) / A_1$$

其中 R 為待測物含量，單位為 ng；

A_x 為檢測儀器所得之待測物尖峰面積；

A_1 、 A_2 分別為待測物含量檢量線之斜率及截距。

2. 待測物在空氣中之濃度可以下式求得，並以 C 表示之

$$C = \frac{R}{Ft}$$

C (ng/L)：待測物濃度

R (ng)：由檢量線上所得待測物之重量

F (L/min)：空氣採樣泵之流率

t (min)：採樣時間

3. 待測物在空氣中標準狀態下之濃度可以下式求得，並以 Cs 表示之

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

Cs (ppbv)：標準狀態下之濃度 (25 °C，760mmHg 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

4. 實驗室空白吸附管發現超出2倍方法偵測極限，表示有污染物殘留，對於此類情形數據必須對驗證步驟加以核定，空白數據應個別報告並重新採樣。如果連續發現實驗室空白吸附管含有高濃度揮發性有機化合物，必須檢查調理、檢測及吸附管貯存步驟，以降低污染。

九、品質管制

- (一) 待測化合物檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995，檢量線確認分析結果相對誤差值應在 ±15% 以內。
- (二) 樣品分析時，每批次或每10個樣品，需進行一個實驗室空白樣品分析及檢量線查核標準品分析，完成樣品分析後應再執行一次檢量線查核。
- (三) 實驗室空白樣品分析及現場空白樣品分析之待測物濃度測值應小於2倍方法偵測極限。
- (四) 檢量線查核標準品其回收率應介於 85~115 % 之間。
- (五) 後段採樣吸附管中待測物濃度測值應小於2倍方法偵測極限或不得大於前段採樣吸附管之1/10。

十、精密度與準確度

單一實驗室取 N-甲基吡咯酮、乙二醇與異丁醇所配製的標準液(6%儲備標準溶液)絕對量分別為 61.68、1222.56 與 48.12 ng，添加於採樣吸附管，經採樣泵組裝實際模擬採樣，入口閥另一端連接裝有 20 L 高純度氮氣之採樣袋，打開採樣泵，控制流率分別約為 50 mL/min，採樣體積為 3 L，進行 7 次重覆分析，所得之方法偵測極限、回收率和精密度如表 三所示。

十一、參考文獻

- (一) 行政院環境保護署，建立周界環氧氯丙烷等有機空氣污染物之調查技術開發，EPA-101-1602-02-03，中華民國101年12月。
- (二) U.S. EPA. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. Compendium Method TO-17, 1999.

表一分析參數列表（設備及參數僅供參考，實驗室得依實際使用設備調整）

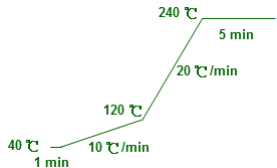
儀器別	主要項目	參數條件	備註
熱脫附儀	脫附設備	TurboMatrix-350	Perkim Elmer
	脫附溫度 (°C)	Valve : 175 Tube Desorb : 260 Transfer line : 200 Trap Hold : -20	脫附 10 min
		Trap Desorb : 280	脫附 2 min
	脫附與分流 (mL/min)	Desorb : 20 Inlet Split : 5 Outlet Split : 5	
	分流比 (%)	15.5	
層析質譜儀	分析設備	6890 GC-5973 MS	Agilent
	分析管柱	DB-624	60 m*0.25 mm*1.4 µm
	分析時間	20 min	
	載流氣體/流率	He/1.2mL/min	
	層溫條件		
	掃描模式	SIM Mode	
	定量離子	異丁醇(IBA)-41,42,74* 乙二醇(EG)-33*,62 N-甲基咯酮(NMP)-42,98,99*	*為主要離子 主要離子應該被使用作為定量離子，除非有干擾存在。 若有干擾時則使用次要離子作為定量離子。

表 二 揮發性有機化合物之滯留時間及特性離子質量數

化合物名稱		滯留時間 (min)	主要離子	次要離子
中文	英文			
N-甲基吡咯酮	N-Methyl Pyrrolidinone	16.34	74	41,42
乙二醇	Ethylene glycol	11.66	33	62
異丁醇	Isobutanol	9.41	99	42,98

表 三 周界 N-甲基吡咯酮、異丁醇與乙二醇等有機化合物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 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	準確度 (%)	精密度 (%)
中文	英文				
N-甲基吡咯酮	N-Methyl Pyrrolidinone	872-50-4	3.6	102.3	2.3
乙二醇	Ethylene glycol	107-21-1	72.3	102.4	4.8
異丁醇	Isobutanol	78-83-1	0.7	97.4	1.8

註：當採樣體積 3 L

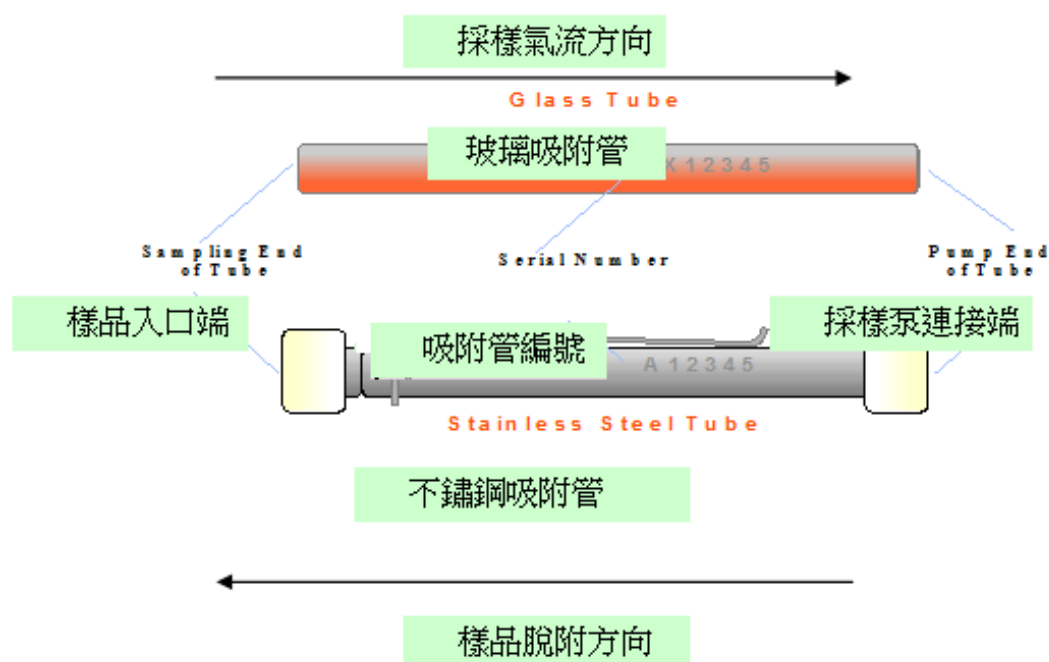
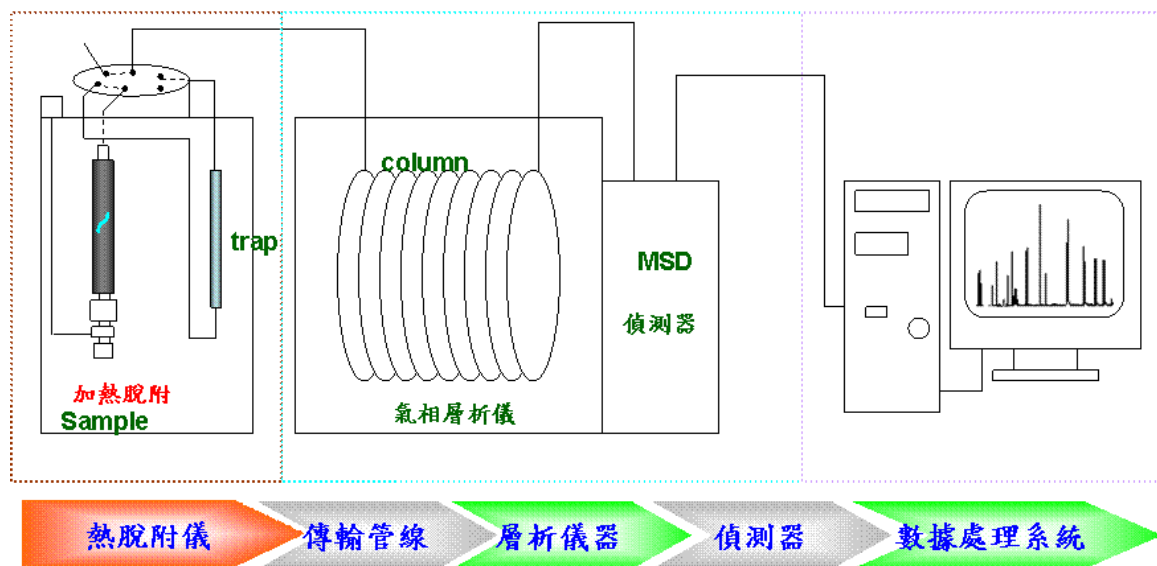
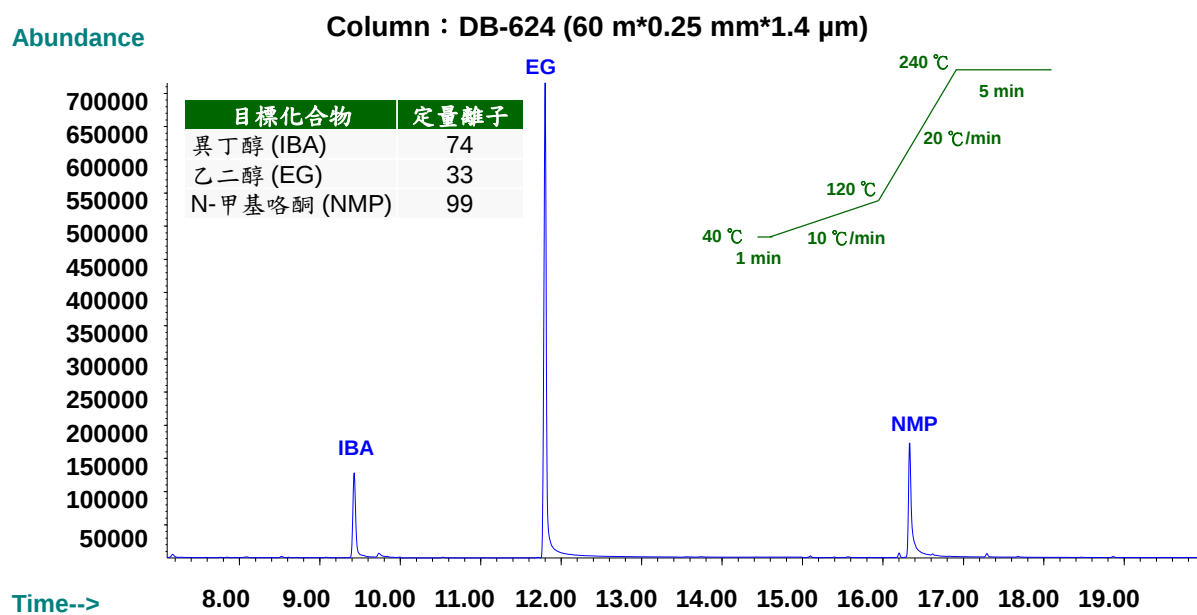


圖 一 採樣吸附管吸附及熱脫附氣體流向



圖二分析系統簡要流程圖



圖三 N-甲基吡咯酮等 3 種目標化合物層析圖譜(SIM Mode)