

空氣中胺類檢測方法－離子層析法

中華民國 107 年 1 月 16 日環署授檢字第 1070000249 號公告

自中華民國 107 年 4 月 15 日生效

NIEA A757.10B

一、方法概要

以定流率採樣泵收集空氣中甲胺（Methylamine, MA）、二甲胺（Dimethylamine, DMA）、三甲胺（Trimethylamine, TMA）、乙胺（Ethylamine, EA）、二乙胺（Diethylamine, DEA）、丙胺（Propylamine, PA）及異丙胺（Isopropylamine, IPA）等胺類成分至試劑水吸收液中，再以離子層析儀/電導度偵測器測定樣品中胺類成分之含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢測空氣中甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺及異丙胺等胺類成分，檢測範圍依採樣體積與吸收液的穿透效應而定，於採樣體積為 30 L 之空氣樣品時，其有效分析濃度範圍估計為 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 至 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，增加採氣量或稀釋試樣溶液，均可增大定量範圍。

三、干擾

- (一) 有機溶劑、試劑、玻璃器皿及其它容器之污染物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。（註 1）
- (二) 交互污染易發生於連續分析高濃度與低濃度樣品，分析一異常高濃度樣品後，應分析試劑水以確認無交互污染現象。
- (三) 空氣中鉀離子成分，會造成層析圖譜中訊號部分重疊。

四、設備與材料

（一）採樣與前處理設備

1. 鐵氟龍材質之衝擊式氣體吸收瓶〔（Impinger），以下簡稱吸收瓶〕：使用 3 個容積約 50 mL 之吸收瓶，採樣時必須串聯使用，前 2 個吸收瓶各內裝 25 mL 吸收液。
2. 採樣管：以內徑 6.4 mm 之鐵氟龍管連接吸收瓶。
3. 採樣泵：需為無洩漏型內襯鐵氟龍材質之抽氣泵、隔膜型泵或具相同功能者。抽氣流率最大為 3.0 L/min。

4. 濾膜：鐵氟龍或同等材質，不含待測物，孔徑為 0.45 μm 。
5. 量瓶：50 mL 及 100 mL。
6. 流量校正器：經校正合格，流率範圍涵蓋 0.5 L/min 至 1.0 L/min。

(二) 分析設備

離子層析儀主要單元：包括注入閥、樣品迴路、保護管柱、抑制器、離子層析管柱、幫浦、具溫度補償之電導度偵測器及紀錄器或積分儀，或適用於各廠牌儀器之特殊規定。

1. 注入器：注入量體積為 20 μL 至 1,000 μL 。
2. 偵測器：電導度偵測器。
3. 分離管柱：CS19 (Cation-exchange column, 內徑 2 mm, 長度 250 mm) 或同等級分離管柱。
4. 保護管柱：CG19 內徑 2 mm 或同等級保護管柱，用以保護分離管柱，避免污染或損壞。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之去離子水，其電阻應大於 16 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，亦做為吸收液。
- (二) 甲磺酸 (Methanesulfonic acid, MSA)：試藥級，用於沖提液配製。
- (三) 沖提液：甲磺酸 0.8 mM 至 15.0 mM 或依各廠牌儀器分離管柱之規定配製。
- (四) 再生液：依各廠牌儀器分離管柱之特殊規定配製。
- (五) 標準品：甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺及異丙胺試藥級，純度為 99% 以上。
- (六) 標準溶液：
 1. 儲備標準溶液，1,000 $\mu\text{g/mL}$ ：各精稱 0.01 g 試藥級之甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺及異丙胺溶解於適量去離子水中，定溶至 10 mL。若標準品之純度大於或等於 99%，則可由稱取之標準品重量直接計算儲備標準溶液之濃度，而不須考慮因純度不足 100% 所造成之誤差。
 2. 中間標準溶液：取儲備標準溶液 0.1 mL 分別置於 10 mL 量瓶中，以試劑水稀釋至標線，於 $4\pm 2^\circ\text{C}$ 下冷藏。

3. 檢量線標準溶液：取適當體積之中間標準溶液，置於 10 mL 量瓶中，以試劑水稀釋成至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液。
 4. 配製後的儲備標準溶液、中間標準溶液及檢量線標準溶液僅可保存 14 天，超過此保存期限應重新配製。
- (七) 氣體：純度 99.99 % 以上之氮氣或適用於各廠牌儀器之特殊規定。

六、採樣與保存

(一) 樣品採樣

1. 準備 3 個吸收瓶，前 2 個吸收瓶各裝 25 mL 試劑水，第 3 個吸收瓶作為緩衝與保護採樣泵，最後連結氣體採樣裝置（採樣設置圖例，如圖一所示）。
2. 採樣前後應執行測漏試驗，以防止採樣系統漏氣造成檢測誤差。
3. 採樣前執行測漏完成後，進行流率確認（採樣流率約 0.5 L/min 至 1.0 L/min，以流量校正器確認讀值至少 3 次以上，取平均值）。
4. 採樣時需冰水水浴在 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，採樣時間約 30 分鐘，採氣體積約 15 L 至 30 L，採集量可視空氣中濃度適當增減，記錄採樣時間、採樣流率、採樣體積。
5. 前、後吸收瓶之吸收液分別回收，以試劑水清洗吸收瓶及連接管並分別定量體積至 25 mL 或適當容積後進行分析。

(二) 樣品保存：樣品應於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保存並於 14 天內完成分析。

七、步驟

首次執行檢測時，實驗室應進行模擬採樣及層析分離分析，確認胺類回收率應介於 80-115%。胺類層析圖中鉀離子、鎂離子及鈣離子須與待測物胺類完全分離（如圖二）。（註 2）

(一) 檢量線製備及確認

1. 檢量線標準液：將儲備標準溶液以試劑水稀釋成至少五種不同濃度做為檢量線製作使用（使用時配製）。如使用高濃度的檢量線標準液配製濃度可參考表一所列濃度配製，除三甲胺，其餘各化合物檢量線皆涵蓋嗅覺閾值，如欲配製低濃度

之檢量線則可參考表二所列濃度配製，此範圍涵蓋三甲胺嗅覺閾值。

2. 檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，相對誤差應小於 15 %。

(二) 樣品分析

層析儀操作條件如下；亦可視需要進行適當調整

1. 管柱操作溫度：分為 35.0°C 及 17.5°C 兩種操作溫度
35.0°C 操作條件適合分析甲胺、乙胺、二甲胺、異丙胺及丙胺等胺類成分；17.5°C 操作條件適合分析甲胺、乙胺、丙胺、二乙胺及三甲胺等胺類成分（樣品層析圖例如圖二，各物種滯留時間參考如表三）。首次執行檢測時，如目標物質未知則上述 2 個條件均要進行層析分析，待確認後再選擇適當之條件進行分析。
2. 沖提液流率：0.2 mL/min 至 0.25 mL/min，或依據儀器的操作手冊操作條件，以固定流率通過層析管柱。
3. 沖提液濃度：依需求採梯度變化進行（如圖二）。
4. 輔助氣體：氮氣，鋼瓶壓力到達 80 kg_f/cm²。
5. 管柱壓力：依據儀器的操作手冊操作條件設定。
6. 定性分析：本方法對化合物之定性判斷乃根據化合物之滯留時間，但可能因應層析條件，如沖提液流率與濃度，管柱規格等因素改變而變異。

八、結果處理

(一) 採氣量

流經採樣管之總採氣量可由下式求得：

$$V_m = \frac{t \times Q}{1,000}$$

V_m = 總採氣量 (m³)

t = 採樣時間 (min)

Q = 平均採樣流率 (L/min)，前後流率平均值

標準狀態 (0°C 和 760 mmHg) 之總採氣量可由下式求得：

$$V_N = V_m \times \frac{P_A}{760} \times \frac{273}{273 + T_A}$$

V_N = 標準狀態 (0°C 和 760 mmHg) 下之總採氣量 (Nm³)

P_A = 大氣壓力 (mmHg)

T_A = 大氣溫度 (°C)

(二) 樣品分析 (註 3)

胺類成分在空氣中之濃度可由下式求得：

$$C = \frac{C_f \times V_s + C_b \times V_s}{V_N}$$

其中：

C = 空氣中胺類成分之濃度 (μg /Nm³)

C_f = 前段樣品中胺類成分濃度 (mg/L)

C_b = 後段樣品中胺類成分濃度 (mg/L)

V_s = 樣品溶液體積 (mL)

並可由下式可將胺類成分之空氣濃度作轉換：

$$C' = \frac{C \times 22.4}{M}$$

C' = 空氣中胺類成分之濃度 (ppb (v/v))

M = 胺類成分之分子量

九、品質管制

- (一) 檢量線之相關係數應大於或等於 0.995。
- (二) 檢量線查核：每日分析前、沖提液重新配製、每批次或每 12 小時為週期之樣品分析前及完成樣品分析後，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在 ±15 % 以內。
- (三) 試劑空白樣品：每批次、每 10 個樣品及每 12 小時應有 1 個以上試劑空白樣品，其分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 現場空白樣品：同一採樣現場，每批次及每 10 個樣品應有 1 個以上現場空白樣品 (分前、後瓶)，其分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (五) 查核樣品：每批次、每 10 個樣品及每 12 小時至少應執行 1 個查核樣品分析，回收率應介於 85 至 115 %。
- (六) 重複樣品：每批次及每 10 個樣品至少應執行 1 個重複樣品分析，相對差異百分比應小於 15 %。
- (七) 添加樣品：每批次及每 10 個樣品至少應執行 1 個添加樣品分析，並作添加樣品分析之回收率管制。

- (八) 後瓶吸收液中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或小於前瓶十分之一，否則視為破出之無效樣品；未破出之樣品，須加總前後瓶吸收液中待測物含量。

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四。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，空氣中異味物質之連續監測技術之開發 (1/2) EPA-103-1602-02-07，中華民國 103 年。
- (二) 行政院環境保護署，空氣中醋酸檢測方法－離子層析電導度法 NIEA A507.10B，中華民國 103 年。
- (三) 行政院環境保護署，環境檢驗品質管制指引通則 NIEA PA101，中華民國 93 年。
- (四) 行政院環境保護署，環境樣品採集及保存作業指引 NIEA PA102，中華民國 93 年。
- (五) 行政院環境保護署，環境檢驗檢量線製備及查核指 NIEA PA103，中華民國 93 年。
- (六) 行政院環境保護署，環境檢驗品管分析執行指引 NIEA PA104，中華民國 93 年。
- (七) 行政院環境保護署，環境檢驗品質管制圖建立指引 NIEA PA105，中華民國 93 年。
- (八) 行政院環境保護署，環境檢驗器皿清洗及校正指引 NIEA PA106，中華民國 93 年。
- (九) 行政院環境保護署，環境檢驗方法偵測極限測定指 NIEA PA107，中華民國 93 年。
- (十) 行政院環境保護署，環境檢驗儀器設備校正及維護 NIEA PA108，中華民國 95 年。
- (十一) 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。

註 1：用無磷溫和清潔劑徹底洗淨器皿，並用試劑水沖洗，使待測物空白值降至最低。

註2：在陽離子層析中除主要的干擾物種 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 外，亦可能遇到的化合物，為乙醇胺(Monoethanolamine, MEA)及氫氧化四甲銨(Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)，此外 Na^+ 與 NH_4^+ 也是常遇到之干擾物。

註3：如果樣品波峰面積、高度或感應強度超過檢量線線性範圍，則用沖提液稀釋，重新分析並於計算時乘以適當之稀釋因子。

註4：作業安全：在樣品前處理與配製標準品時，操作人員應穿戴著適當防護裝備（例如實驗衣、防毒口罩、安全眼鏡及手套等），並在排煙櫃中進行操作。

表一 檢量線標準液配製建議濃度

單位：ng/mL

化合物	濃度一	濃度二	濃度三	濃度四	濃度五	濃度六
甲胺	10.79	21.58	43.15	64.73	86.31	107.88
乙胺	9.64	19.27	38.54	57.82	77.09	96.36
二甲胺	16.02	32.04	64.08	96.12	128.16	160.21
異丙胺	8.33	16.66	33.31	49.97	66.62	83.28
丙胺	12.94	25.88	51.77	77.65	103.54	129.42
二乙胺	12.78	25.56	51.12	76.68	102.24	127.81
三甲胺	15.48	30.96	61.92	92.88	123.84	154.81

表二 三甲胺嗅覺閾值範圍配製建議濃度

編號	標準品三甲胺配製濃度 (ng/mL)	空氣中三甲胺濃度 (ppb (v/v))
1	0.77	0.24
2	1.55	0.49
3	3.10	0.98
4	6.19	1.96
5	12.38	3.9

註：假設採樣體積為 30 L，吸收液體積為 25 mL

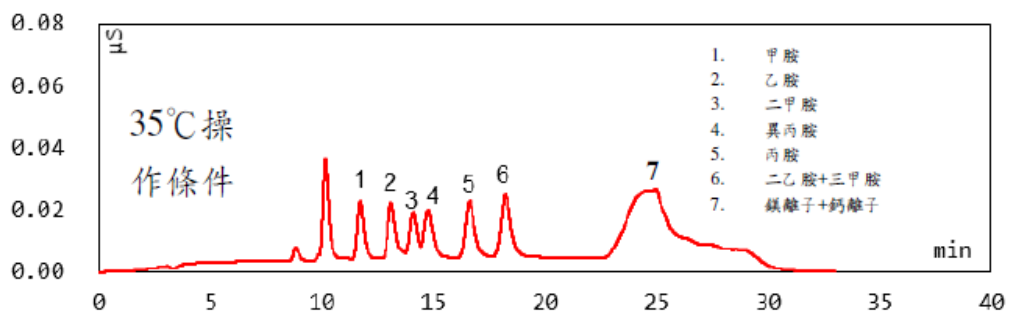
注入離子層析儀之體積為 100 μ L

表三 胺類成分滯留時間資料

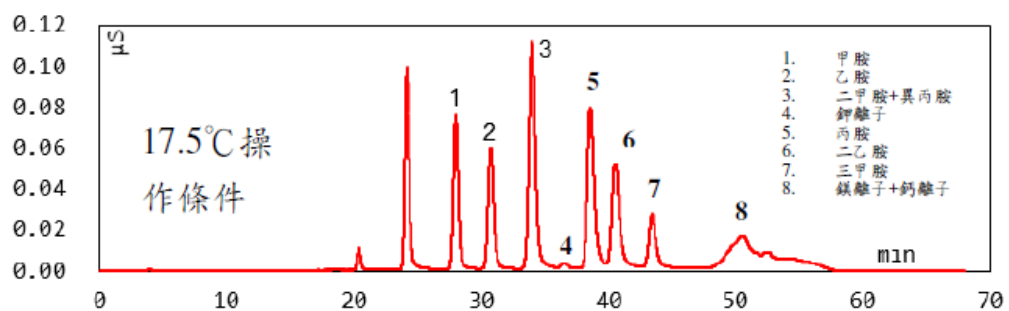
35.0°C 操作條件		17.5°C 操作條件	
物種成分	滯留時間(min)	物種成分	滯留時間(min)
乙醇胺	11.45	乙醇胺	26.81
甲胺	11.93	甲胺	28.78
乙胺	13.36	乙胺	31.62
鉀離子	13.84	二甲胺+異丙胺	34.93
二甲胺	14.38	鉀離子	36.28
異丙胺	15.09	丙胺	39.50
丙胺	17.01	二乙胺	40.52
二乙胺+三甲胺	18.82	三甲胺	43.38
氫氧化四甲胺	24.17	氫氧化四甲胺	50.45
鎂離子	29.11	鎂離子	52.72
鈣離子	37.22	鈣離子	54.23



圖一 採樣設備配置圖



時間 (min)	0.0	18.0	19.0	24.0	25.0	33.0
甲磺酸濃度梯度 (mM)	2.0	2.0	8.0	8.0	2.0	2.0



時間 (min)	0.0	28.0	35.0	42.0	44.0	50.0	51.0	68.0
甲磺酸濃度梯度 (mM)	0.8	1.0	1.5	1.5	15.0	15.0	0.8	0.8

圖二 胺類成分層析圖例

註: 注入之胺類標準品濃度分別為甲胺 86.3 ng/mL、二甲胺 128.16 ng/mL、三甲胺 123.84 ng/mL、乙胺 77.09 ng/mL、二乙胺 102.24 ng/mL、丙胺 103.54 ng/mL 及異丙胺 66.62 ng/mL