

# 周界空氣中乙醯胺等揮發性有機物檢測方法—氣相層析質譜儀法

中華民國112年12月29日環部授研字第1125107248號公告

自發布日生效

NIEA A763.10B

## 一、方法概要

以定流率之空氣採樣泵採集周界空氣樣品至含甲醇吸收液之衝擊瓶中，採樣後吸收液以氣相層析質譜儀 (Gas Chromatograph Mass Spectrometer, GC/MS) 分析吸收液中乙醯胺等揮發性有機物之含量。

## 二、適用範圍

本方法適用於分析周界空氣中乙醯胺 (Acetamide)、二甲基甲醯胺(N,N-Dimethylformamide)、二甲基乙醯胺(N,N-Dimethylacetamide)、丙二醇甲醚 (Propylene glycol methyl ether)、丙二醇甲醚醋酸酯 (Propylene glycol methyl ether acetate)、二乙二醇單丁醚 (Diethylene glycol butyl ether)、乙二醇丁醚 (2-Butoxyethanol)、乙二醇乙醚 (2-Ethoxyethanol)、乙二醇乙醚醋酸酯 (2-Ethoxyethyl acetate)、乙二醇甲醚 (2-Methoxyethanol)及乙二醇甲醚醋酸酯 (2-Methoxyethyl acetate)。適用範圍依採樣體積與吸收液的穿透效應而定，增加採氣體積、稀釋或濃縮樣品溶液均可增加定量範圍。

## 三、干擾

連續分析高濃度與低濃度樣品或標準品時可能發生交互污染，分析高濃度樣品或標準品後，可分析甲醇溶劑以確認是否有交互污染現象。

## 四、設備與材料

### (一) 採樣與前處理設備

1. 氣體衝擊瓶 (Impinger)：使用兩個約 120 mL (或適當容積) 之衝擊瓶，各裝約 40 mL (或適當體積) 吸收液，採樣時串聯使用。
2. 採樣連接管：以鐵氟龍管連接衝擊瓶。
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.量瓶：50、100 mL 或適當容積。
- 5.流率校正器：流率範圍應涵蓋實際採樣流率，且經校正合格之流率校正器，用來校正採樣泵流率，可讀至 0.01 L/min。
- 6.溫度計：最小刻度達 0.1 °C。
- 7.大氣壓力計：可量測大氣壓至 2.5 mmHg (0.1 inHg) 刻度之氣壓計。

## (二) 分析裝置

- 1.氣相層析質譜儀 (GC/MS) 裝置，規格至少包含如下：
  - (1)氣相層析系統：具設定升溫程式功能之氣相層析質譜儀，以及其它必須之輔助設備，如注射針、層析管柱及載氣（氮氣）控制功能等之完整分析系統。
  - (2)質譜儀：四極桿式、離子阱或其他相同功能之質譜儀，具每秒至少可掃描 29 amu 至 300 amu 一次。
- 2.層析管柱：具長 60 m，內徑 0.25 mm，膜厚 1.4 μm 之 DB-624 毛細管柱或其他具相同分離效果者。
- 3.數據處理系統：能顯示待測物的滯留時間及尖峰面積之定量系統。

## 五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之試劑水，其電阻率應大於 18 MΩ-cm。
- (二) 甲醇 (Methanol)：LC 級或同級品。
- (三) 乙醯胺 (Acetamide)：分析試藥級，純度 99 % 以上。
- (四) 二甲基甲醯胺 (N,N-Dimethylformamide)：分析試藥級，純度 99 % 以上。
- (五) 二甲基乙醯胺 (N,N-Dimethylacetamide)：分析試藥級，純度 99 % 以上。
- (六) 丙二醇甲醚 (Propylene glycol methyl ether)：分析試藥級，純度 98 % 以上。

- (七) 丙二醇甲醚醋酸酯 (Propylene glycol methyl ether acetate)：分析試藥級，純度 98 % 以上。
- (八) 二乙二醇單丁醚 (Diethylene glycol butyl ether)：分析試藥級，純度 98 % 以上。
- (九) 乙二醇丁醚 (2-Butoxyethanol)：分析試藥級，純度 98 % 以上。
- (十) 乙二醇乙醚 (2-Ethoxyethanol)：分析試藥級，純度 98 % 以上。
- (十一) 乙二醇乙醚醋酸酯 (2-Ethoxyethyl acetate)：分析試藥級，純度 98 % 以上。
- (十二) 乙二醇甲醚 (2-Methoxyethanol)：分析試藥級，純度 98 % 以上。
- (十三) 乙二醇甲醚醋酸酯 (2-Methoxyethyl acetate)：分析試藥級，純度 98 % 以上。
- (十四) 內標準品：五氟苯、1,4-二氟苯、氯苯-d<sub>5</sub>、1,4-二氯苯-d<sub>4</sub>或選擇適當標準品，純度 98 % 以上或市售可追溯濃度證明文件之標準品。
- (十五) 質譜校正標準溶液：對氟溴化苯 (4-bromofluorobenzene, BFB)，以甲醇配製成濃度為 25 µg/mL 或適當濃度。
- (十六) 儲備標準溶液：待測物儲備標準溶液：稱量約 10.0 mg (精稱至 0.1 mg) 之已知純度待測物標準品，溶於甲醇溶劑，於 10 mL 量瓶中稀釋至標線；亦可選用市售經確認濃度之儲備標準溶液。建議將其儲存於鐵氟龍內襯瓶蓋密封之容器內，保存於 4 °C ± 2 °C 及避光。
- (十七) 氬氣：純度 99.999 % 以上。

## 六、採樣與保存

### (一) 樣品採樣

1. 準備 3 個衝擊瓶串聯使用，前 2 個衝擊瓶各裝入約 40 mL (或適量) 吸收液，第 3 個衝擊瓶作為緩衝瓶與保護採樣泵，最後連結採樣泵 (採樣設備圖例，如圖一所示)。

- 2.採樣前須於衝擊瓶前端（進氣口端）連接流率校正器，確認採樣流率並記錄。
- 3.採樣時需冰水浴於 6 °C 以下及避光，採樣時間約 1 小時至 2 小時，採氣體積約 60 L 至 180 L，可依周界空氣中濃度適當增減；記錄採樣時間、採樣流率、採樣體積、大氣溫度及大氣壓力等。
- 4.採樣結束後，再次連接流率校正器進行採樣流率確認；若採樣前後流率誤差超出 10%，則該次採樣無效。
- 5.以吸收液清洗衝擊瓶及連接管，並分別定容至 50 mL 或適當體積。

## （二）樣品保存

樣品避光保存於 4 °C ± 2 °C，儘速送回實驗室分析，保存期限 7 天。

## 七、步驟

- （一）BFB功能測試：以氣相層析質譜儀進行分析前，應先分析 25 ng 或更小量之BFB，確定其質譜之離子比強度能符合表一之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。此一測試應每 12 小時執行 1 次。

## （二）檢量線製備及確認

### 1.檢量線製作

- （1）配製至少 5 種不同濃度之乙醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯、二乙二醇單丁醚、乙二醇丁醚、乙二醇乙醚、乙二醇乙醚醋酸酯、乙二醇甲醚及乙二醇甲醚醋酸酯做為檢量線製作使用（使用時配製），檢量線最低的濃度宜與方法定量極限（約為 3 倍方法偵測極限）之濃度相當。檢量線建議濃度範圍 1 mg/L 至 20 mg/L。
- （2）每一濃度之檢量線標準溶液，於上機前需添加一定量（如：25 mg/L）的內標準品。注入 1 μL（建議值）於氣相層析質譜儀中，由分析儀器偵測所得之尖峰面積與濃度關係，可由內標準品求出相對感應因子(Relative response factors, RRF)：

$$RRF = \frac{A_x C_{is}}{A_{is} C_x}$$

$A_x$ ：待測物特性離子之感應訊號

$A_{is}$ ：內標準品特性離子之感應訊號

$C_x$ ：待測物之濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )

$C_{is}$ ：內標準品之濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )

平均相對感應因子：對於待測物，以下列公式計算5種不同濃度標準氣體之相對感應因子的平均值，即為平均相對感應因子 ( $\overline{RRF}$ )。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^N RRF_i}{N}$$

$RRF_i$ ：每個濃度之相對感應因子

$N$ ：相對感應因子的個數

相對標準偏差百分比 (%RSD)：使用檢量線之RRF值，及下列方程式計算所有待測物之 %RSD值。

$$\% RSD = \frac{SD_{RRF}}{\overline{RRF}} \times 100$$

$$SD_{RRF} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (RRF_i - \overline{RRF})^2}{N-1}}$$

$SD_{RRF}$ ：檢量線上各濃度相對感應因子之標準偏差（每個待測物）

(3)待測物之檢量線相對標準偏差百分比應小於 20%，則可以平均相對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。

2.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  $\pm 20\%$ （或所測得濃度之相對誤差不得超過  $\pm 20\%$ ）。

### （三）儀器測定

1.取 1.0  $\mu\text{L}$  樣品溶液直接注入氣相層析系統分析（樣品層析圖例，如圖二），利用質譜儀中全幅掃描 (Scan)方式進行偵測，待測物之離子質量數建議如表二。

2.如果樣品濃度超過檢量線濃度範圍，可以適當之吸收液稀釋。

3.氣相層析質譜儀分析條件建議如下：

注射器：溫度 250  $^{\circ}\text{C}$ ，以注射針直接注入分流(Split)進樣，建議分流比為 3：1。

載流氣體（氦氣）流率： 1.0 mL/min

電子能量： 70 eV

質譜範圍： 29 amu 至 300 amu

離子源溫度：250  $^{\circ}\text{C}$

層析管柱升溫程式：最初 40  $^{\circ}\text{C}$  保持 1 分鐘，以每分鐘 5  $^{\circ}\text{C}$  從 40  $^{\circ}\text{C}$  升溫至 200  $^{\circ}\text{C}$ ，保持 1 分鐘；次以每分鐘 10  $^{\circ}\text{C}$  從 200  $^{\circ}\text{C}$  升溫至 240  $^{\circ}\text{C}$ ，最後保持 1 分鐘。

## 八、結果處理

### （一）定性分析

本方法對於表二中所列之化合物的鑑定分析，可從各待測物在管柱中不同的滯留時間及其特性離子比對參考質譜鑑定之。

## (二) 定量分析

1. 由化合物測得之尖峰面積，利用下式求得各待測物之濃度。

$$C_m = \frac{A_x \times C_{is} \times DF}{A_{is} \times \overline{RRF}}$$

$C_m$ ：衝擊瓶中之待測物濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )

$A_x$ ：待測物特性離子之積分面積

$A_{is}$ ：內標準品特性離子之積分面積

$C_{is}$ ：內標準品之濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )

$\overline{RRF}$ ：各待測物與內標準品之平均相對感應因子

DF：稀釋倍數，如果沒有稀釋則  $DF = 1$

2. 採氣量流經吸收液之總採氣量可由下式求得：

$$V_m = \frac{(T)(Q)}{1000}$$

$V_m$ ：總採氣量 ( $\text{m}^3$ )

T：採樣時間 (min)

Q：平均採樣流率 (L/min)，前後流率平均值

3. 樣品在周界空氣中之濃度可由下式求得：

$$C = \frac{(C_f \times V_{s1}) + (C_b \times V_{s2})}{V_m}$$

C：空氣中目標化合物之濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$C_f$ ：前段樣品中目標化合物濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

$C_b$ ：後段樣品中目標化合物濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

$V_{s1}$ ：前段樣品溶液的體積 (mL)

$V_{s2}$ ：後段樣品溶液的體積 (mL)

4. 下列公式可將上述各待測物濃度單位  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  轉換為 ppmv

$$C' = \frac{C \times 22.4 \times \frac{T_m}{273} \times \frac{760}{P}}{MW} \times 10^{-3}$$

$C'$ ：空氣中目標化合物之濃度 (ppmv)

$T_m$ ：採樣時大氣絕對溫度 (K)

$P$ ：採樣時大氣壓力 (mmHg)

莫耳體積：0°C，1大氣壓下，任何氣體體積 22.4 L/mol

MW：目標化合物分子量 (g/mol)

## 九、品質管制

(一) 檢量線查核：每批次樣品分析前、每 12 小時及樣品完成分析後，應作檢量線查核，所測得濃度之相對誤差值不應超過  $\pm 20\%$ 。

(二) 方法空白分析：每批次或每 10 個樣品，應執行方法空白樣品，空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限。



- (三) 現場空白分析：每批次或每 10 個樣品，應執行現場空白樣品，空白樣品分析值須小於 2 倍方法偵測極限。
- (四) 查核樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行查核樣品分析，回收率應介於 75 % 至 125 %。
- (五) 重複樣品分析：每批次或每 10 個樣品，應執行重複樣品分析，相對差異百分比應小於 25 % 內。
- (六) 後瓶吸收液中待測物濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限，或小於前瓶之 10 %；若後瓶吸收液中待測物濃度測值超過 2 倍方法偵測極限，且小於前瓶之 10 % 時，需加總前後瓶吸收液中待測物。

#### 十、精密度與準確度

單一實驗室所測得之方法偵測極限、精密度與準確度如表二。

#### 十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，排放管道及周界中乙醯胺等有害空氣污染物調查技術開發 (1/2)，中華民國 109 年。
- (二) 行政院環境保護署，排放管道及周界中丙二醇甲醚等空氣污染物調查技術開發，中華民國111年。

表一 對氟溴化苯 (BFB) 功能測試標準

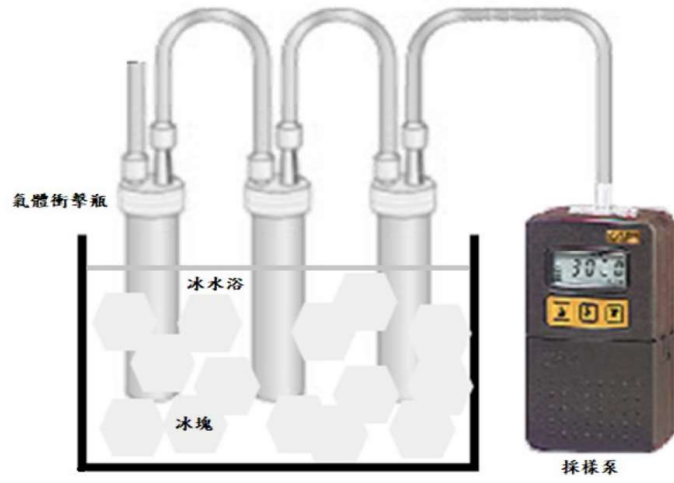
質荷比	離子比強度標準
50	質荷比 (m/z) 95 之 15 % ~ 40.0 %
75	質荷比 (m/z) 95 之 30.0 % ~ 60.0 %
95	質荷比 (m/z) 100 % 之基峰
96	質荷比 (m/z) 95 之 5.0 % ~ 9.0 %
173	小於質荷比 (m/z) 174 之 2.0 %
174	大於質荷比 (m/z) 95 之 50.0 %
175	質荷比 (m/z) 174 之 5.0 % ~ 9.0 %
176	質荷比 (m/z) 174 之 95.0 % ~ 101.0 %
177	質荷比 (m/z) 176 之 5.0 % ~ 9.0 %

表二 空氣中日標化合物檢測方法驗證結果表

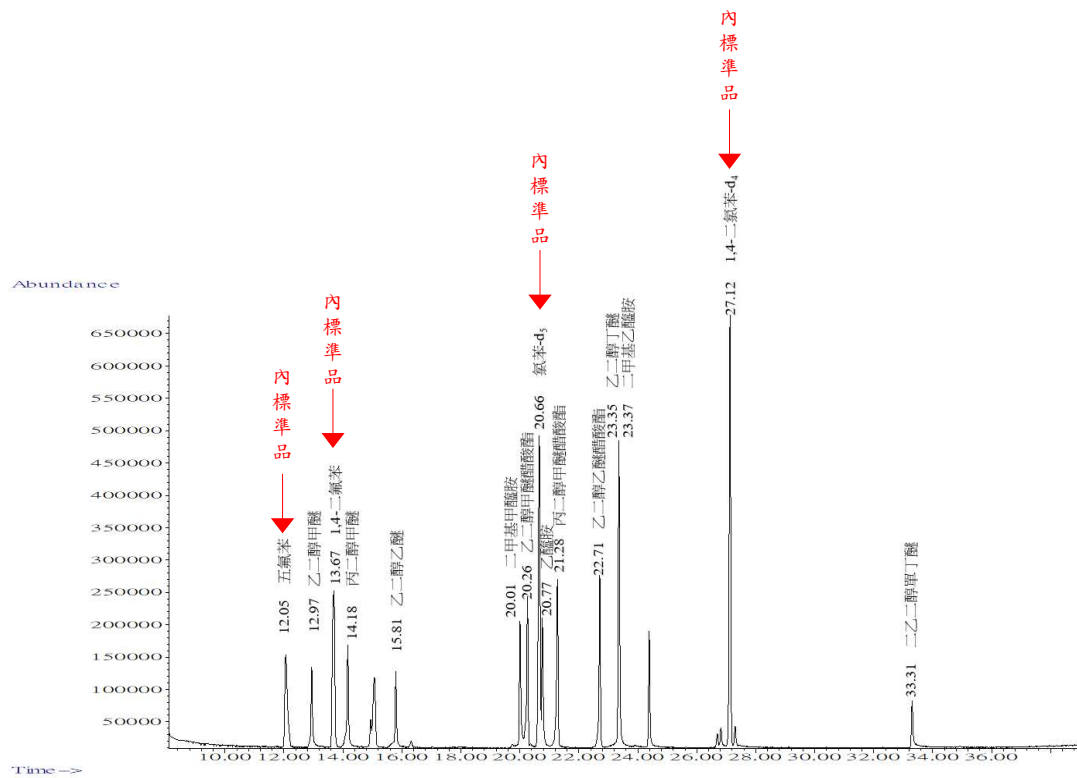
化合物名稱	CAS No.	方法偵測 極限(ppbv)	準確度 (%)	精密度 (%)	主要 離子	次要 離子
乙醯胺 <sup>*1</sup>	60-35-5	14	112	6.4	59	44, 43
二甲基甲醯胺 <sup>*1</sup>	68-12-2	9	110	9.3	73	44, 42
二甲基乙醯胺 <sup>*1</sup>	127-19-5	26	104	9.6	44	87, 72
丙二醇甲醚 <sup>*2</sup>	107-98-2	32	97	3.9	45	29, 31
丙二醇甲醚醋 酸酯 <sup>*2</sup>	108-65-6	21	100	3.1	45	47, 43, 29, 31
二乙二醇單丁 醚 <sup>*2</sup>	112-34-5	20	95	4.1	59	31, 45, 72
乙二醇丁醚 <sup>*2</sup>	111-76-2	16	96	4.1	43	45, 72, 58
乙二醇乙醚 <sup>*2</sup>	110-80-5	34	96	4.1	43	59, 72, 31
乙二醇乙醚醋 酸酯 <sup>*2</sup>	111-15-9	20	101	3.9	57	45, 41, 87
乙二醇甲醚 <sup>*2</sup>	109-86-4	47	97	3.2	59	45, 103, 7 3
乙二醇甲醚醋 酸酯 <sup>*2</sup>	110-49-6	26	99	2.0	59	45, 103, 7 3

\*1：資料來源：參考資料（一），空氣採樣量以 25 °C 下採樣體積 180 L 計算；準確度與精密度配製濃度為 1 mg/L

\*2：資料來源：參考資料（二），空氣採樣量以 25 °C 下採樣體積 60 L 計算；準確度與精密度配製濃度為 2 mg/L



圖一 採樣設備圖例



圖二 GC/MS之層析圖譜