HAPSITE 氣相層析質譜儀檢量線建置技術研究 -以桃園工業區運作之毒性化學物質為例



作者簡介

作者文儀婷上士,畢業於陸軍專科學校 99 年班,化校士高班 103-2 期,歷任副班長、班長、戰劑化驗士,現任陸軍核生化防護研究中心化學戰劑偵檢士。

提要

- 一、隨著科技進步、生活環境品質的要求提高,我國使用的化學物質數量不斷增加,化學物質運作具有洩漏、火災、爆炸等潛在性危險性,也使得國內化學物質災害事故發生率不斷升高,對人體健康及環境均可能造成重大衝擊,因此事故現場搶救與復原工作顯得極為重要。
- 二、化學意外事故急須於短時間內確認危害物質種類、濃度,以及是否含有其他未知的化學反應,以利救災人員可以迅速判斷要以何種方式進行救災, 所以事故現場的偵測儀器之偵測能力及準確性相當重要。
- 三、以美國英福康攜帶式氣相層析質譜儀HAPSITE Smart Plus(以下簡稱 HAPSITE)針對三氯甲烷、二甲基甲醯胺、1,4-二氧陸園及吡啶等4種毒化物 之檢量線製備,獲知正確濃度,同時利用內標準品實施半定量濃度換算, 比較兩者的差異性,結果顯示兩者差異極大。
- 四、希望藉由建置不同毒性化學物質之檢量線,協助緊急應變部隊可在災害現場快速檢測、查詢運用,以作為災情分析最佳工具,有效掌握災害現場實況,協助救災工作。

關鍵字:HAPSITE Smart Plus、檢量線、半定量濃度

前言

隨著生活品質要求不斷提升,產業科技技術的進展,我國使用的化學物質數量不斷增加,可使用的化學物質約 400 多萬種之多,我國常用的化學品約 2 萬餘種¹。我國管理毒性化學物質的主管機關單位為行政院環境保護署(以下簡稱環保署),毒性化學物質管理法建立於民國 75 年,至今已增列到 174 類 310 種。

化學物質的使用增加,在製造、使用、貯存或運送等過程中,可能由於人 為疏忽或專責人員及設備不足等因素,導致發生意外事故。當任何時刻的疏忽 或意外,皆會對勞工、社會大眾的生命有所威脅,或造成生態環境的破壞及污 染。而事故現場搶救與復原工作即顯得重要,故化學意外事故急須在短時間內

^{1.}郭金鷹等 3 員,〈台灣化學品管理現況及未來展望〉《環保簡訊》,第 16 期,(桃園:桃園縣大學校院產業環保技術服務團隊,101 年 8 月 24 日),頁 1。

確認危害物種類、濃度以及是否含有其他未知的化學物質,以利救炎人員可以 迅速判斷要採用何種防護等級及何種方式進行救災,所以鑑定事故現場偵測儀器之準確性與精密性即相對重要。

HAPSITE 針對毒性化學物質可執行定性分析,在定量部分是以兩個內建標準氣體協助作半定量分析,然而分析儀器對於每種化學物質靈敏性不同,僅靠其他物質做濃度推估,雖具有參考性,但研判其誤差極大。故本研究針對桃園工業區使用廠商家數較多之毒化物作為實驗藥品,以 HAPSITE 建置檢量線²,比較正確濃度與運用半定量方式兩者之差異性。

桃園工業區背景概況

一、毒性化學物質分類

毒性化學物質依環保署毒性化學物質管理法之定義為「指人為有意產製或 於產製過程中無意衍生之化學物質,經中央主管機關認定其毒性符合下列分類 規定並公告者」。其分類如下:

- (一)第一類毒性化學物質:化學物質在環境中不易分解或因生物蓄積、生物 濃縮、生物轉化等作用,致污染環境或危害人體健康者(難分解物質)。
- (二)第二類毒性化學物質:化學物質有致腫瘤、生育能力受損、畸胎、遺傳 因子突變或其他慢性疾病等作用者(慢毒性物質)。
- (三)第三類毒性化學物質:化學物質經暴露,將立即危害人體健康或生物生命者(急毒性物質)。
- (四)第四類毒性化學物質:化學物質有污染環境或危害人體健康之虞者(疑 似毒化物)。

環保署每年也定期建立、蒐集環保方面之相關規定、使用狀況及毒理等資料庫,此一毒性化學物質資料庫可由環保署網站內查詢其毒理性質。

二、桃園工業區背景介紹

桃園市為全臺第一工業科技大城。現有經濟部工業區七處:桃園幼獅工業區、龜山工業區、平鎮工業區、大園工業區、觀音工業區、林口工三工業區、中壢工業區。本研究以較接近單位駐地且使用毒化物種類最多的四大工業區(中壢工業區、觀音工業區、大園工業區、龜山工業區),其共同使用毒性化學物質最多家數的物質作為實驗藥品,以下為四大工業區之簡介:

²檢量線,是利用 5 個或多個已知濃度之標準品,在特定狀況下之儀器反應間之關係曲線,如面積(強度)與濃度關係之曲線,利用線性迴歸以求出一條直線,此線便稱檢量線,而後在測未知濃度之樣品時,利用其面積(強度)在先前求出之檢量線上找出濃度資料。檢量線之線性迴歸方法如下,利用最小二乘法,得出 Y = a + bX,以及該線之檢量線線性迴歸 R2 值,若R2 值很趨近於 1,表示迴歸資料非常接近直線,若 R2 值愈小,表示原始資料各點與迴歸直線相距愈遠。

(一)中壢工業區3

中壢工業區位於桃園市中壢區,為綜合性工業區。目前廠家數量共 543 家,占總家數 91.26%,主要為電子零件組件製造業及機械設備製造業,其中有運作毒性化學物質的廠家共計 41 家,毒化物種類有三氯甲烷、重鉻酸鉀等 71 種,工業型態如圖 1。

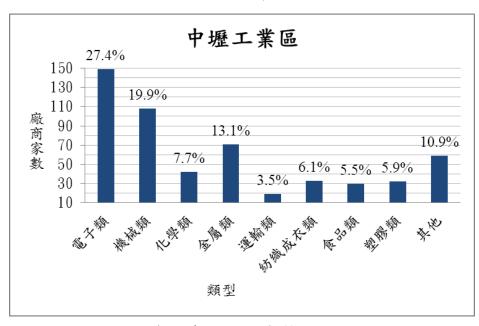


圖1中壢工業區型態

資料來源:作者整理。

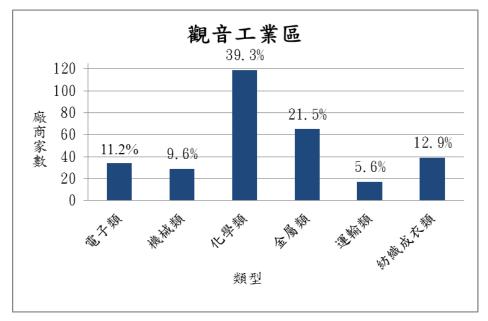
(二)觀音工業區4

觀音工業區屬於政策性的工業區。目前廠家數量共 366 家,占總家數 96.31%,主要為化學製品製造業及化學材料製造業,其中有運作毒性化 學物質的廠家共計 68 家,毒化物種類有光氣、三溴甲烷等 257 種,工業型態如圖 2。

^{3.}經濟部工業局中壢工業區服務中心,www.moeaidb.gov.tw/iphw/jhongli/,查詢日期 105 年 9 月 2 日。

^{4.}經濟部工業局觀音工業區服務中心,www.moeaidb.gov.tw/iphw/kuangin/,查詢日期 105 年 9 月 2 日。

圖 2 觀音工業區型態



資料來源:作者整理。

(三)大園工業區(大園擴大工業區)5

大園工業區位於桃園市的北區,分為第一期大園工業區及第二期大園擴大工業區。目前廠家數量共156家,占總家數78.39%。主要產業為化學製品(材料)製造業、金屬製品業及紡織(成衣)業,其中有運作毒性化學物質的廠家共計32家,毒化物種類有三氯甲烷、聯胺等55種,工業型態如圖3。

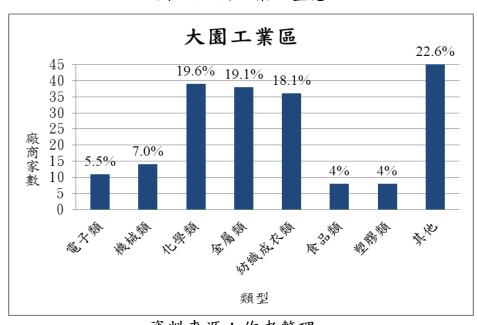


圖 3 大園工業區型態

資料來源:作者整理。

^{5.}經濟部工業局大園工業區服務中心,www.moeaidb.gov.tw/iphw/dayuan/,查詢日期 105 年 9 月 2 日。

(四)龜山工業區6

龜山工業區位於桃園火車站後方。目前廠家數量共 215 家,占總家數 94.47%,主要為紡織業及電子零組件製造業,其中有運作毒性化學物質的廠家共計 22 家,毒化物種類有 1,4-二氧陸園、聯胺等 46 種,工業型態如圖 4。

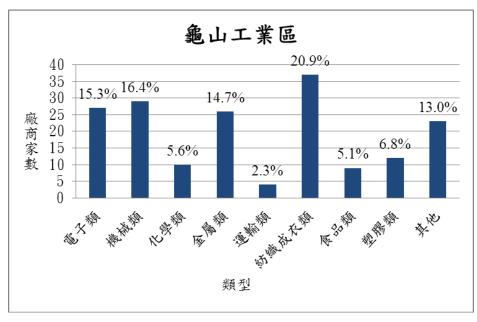


圖 4 龜山工業區型態

資料來源:作者整理。

三、桃園市毒化物運作狀況

桃園市目前使用毒性化學物質的工廠、公司、學校計有544家,其中工業區占了257家。統計桃園市四個工業區105年1月至8月,使用廠商家數較多之前15種毒性化學物質,如表1所示。

	中壢工業	 半 區	觀音工業	()	大園工業	品	龜山工業	間
項	毒化物	列管	毒化物	列管	毒化物	列管	毒化物名稱	列管
次	名稱	家數	名稱	家數	名稱	家數	毋11初石件	家數
1	重鉻酸鉀	14	二甲基甲醯胺	21	氰化鈉	10	氰化鉀	8
2	三氯甲烷	13	重鉻酸鉀	21	重鉻酸鉀	1	三氯甲烷	4
3	乙腈	11	三氯甲烷	20	氰化鉀	8	重鉻酸鉀	4

表 1 桃園四個工業區毒性化學物質使用廠商家數表

^{6.}經濟部工業局龜山工業區服務中心,www.moeaidb.gov.tw/iphw/gueishan/,查詢日期 105 年 9月 2日。

4	三乙胺	10	吡啶	17	氰化亞銅	7	吡啶	3
5	甲醛	9	甲醛	12	三氧化鉻	7	乙二醇甲醚	3
6	二甲基甲醯胺	8	氰化鉀	11	氰化銀	6	硫脲	3
7	氰化鉀	8	1,4-二氧 陸圜	10	聯胺	6	二甲基 甲醯胺	2
8	吡啶	7	鉻酸鉀	10	丙烯酸丁 脂	5	二硫化碳	2
9	二氯甲烷	7	二乙醇胺	9	硫脲	5	乙腈	2
10	環己烷	6	甲基異丁酮	9	三氯甲烷	4	丙烯酸丁酯	2
11	鉻酸鉀	6	三氧化鉻	9	吡啶	4	甲基異丁酮	2
12	三氧化二砷	6	壬基酚 聚乙氧基 醇	8	二甲基甲醯胺	4	三氧化硼	2
13	1,4-二氧 陸園	5	鄰苯二甲 酐	7	1,4-二氧陸	3	1,4-二氧陸	1
14	甲基異丁 酮	5	二異氰酸 甲苯	7	甲醛	3	汞	1
15	甲醯胺	4	二氯甲苯	7	壬基酚 聚乙氧基 醇	3	硫化鎘	1

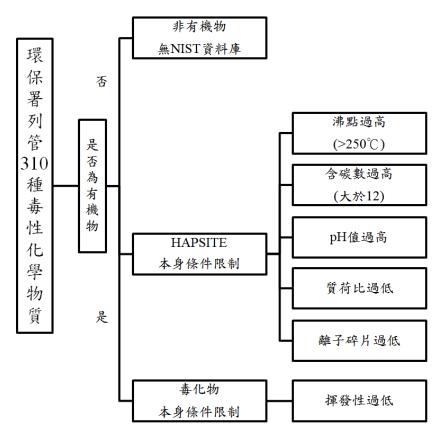
資料來源:環保署毒性化學物質許可管理系統7,資料彙整:作者整理。

本研究以最接近單位駐地之 4 個工業區,且其使用廠商家數較多之毒性化學物質作為實驗藥品,經統計後這 15 種毒化物,並非皆可由 HAPSITE 檢測,篩選原則為先將 310 種毒性化學物質,區分有機與非有機物,並確認攜帶式氣相層析質譜儀內的 NIST 資料庫,是否具有質譜圖,無質譜圖之毒化物區別出來。屬於有機化合物之毒化物者,區分儀器本身限制及毒化物本身之限制,其中儀器本身的限制有質譜掃描範圍介於 45~300 AMU 之間(儀器本身條件為 1~300 AMU,但有介於空氣大部分物質為 44 AMU 以下,故調整掃描範圍須介於45~300 AMU)、含碳數須小於 12、沸點須低於 250 °C、pH 值介於 2~11、質荷比過低、離子碎片過低,另外毒化物本身條件限制為揮發性過低,在標準狀態下(20 °C 及 760 mmHg),其蒸氣壓低於 0.1 mmHg 以上之有機化合物,將視為揮發性太低(篩選流程如圖 5)。排除儀器本身條件限制,以及非有機化合物、揮

^{7.}環保署毒性化學物質許可管理系統,http://flora2.epa.gov.tw/Report/Main.aspx,查詢日期 105 年 9 月 2 日。

發性過低等條件限制者,選出4種毒性化學物質,分別為三氯甲烷、二甲基甲醯胺、1,4-二氧陸園及吡啶(如表2)。

圖 5 HAPSITE 可分析毒化物篩選流程圖



資料來源:作者整理。

表2選出的4種毒性化學物質

藥品名稱 (化學式)	CAS.NO	TWA 單位:ppm 八小時日時量 平均容許濃度	STEL 單位:ppm 短時間時量平均 容許濃度	毒性 分類
三氯甲烷 CHCl ₃	67-66-3	-	-	1
二甲基甲醯胺 C ₃ H ₇ NO	68-12-2	10(皮膚)	15(皮膚)	2
1,4-二氧陸園 C ₄ H ₈ O ₂	123-91-1	25(皮膚)	37.5(皮膚)	1
叱啶 C ₅ H ₅ N	110-86-1	5	10	1

四、桃園市毒化災案例回顧

以下舉出兩則桃園地區所發生的化學事故,且毒災應變隊(環境事故專業技術小組)使用攜帶式氣相層析質譜儀進行偵檢作業之案例。

(一)桃園縣龍潭鄉不明異味事故8

98年7月28日毒災應變諮詢中心接獲桃園縣消防局通報:桃園縣龍潭鄉富華街三林段176巷附近疑似中油管路洩漏,請求支援。23時10分北部環境毒災應變隊出勤,23時40分抵達事故現場,經與消防、社區主委勘查後,不明異味事故為社區化糞池非中油管線洩漏,疑似住戶排放有機溶劑,經管線流入社區化糞池,導致蓄積之有機氣體異味溢散。應變隊隨即於事故點以四用氣體偵測器等三種裝備進行周界環境監測,並利用攜帶式氣相層析質譜儀(GC/MS)等兩種裝備分析不明異味為二甲苯。據社區主委估計化糞池污水量約1噸,現場處置作為以吸油棉吸附,再以大量消防水清洗與稀釋化糞池第三池水體上層之二甲苯溶劑以降低濃度,並召開善後復原會議,建議該社區晚間進行通風排氣,於29日由環保清潔業者,針對第一、二池開孔清除池中之污水。

(二)桃園市平鎮工業區某公司火警事故9

桃園市某工業股份有限公司平鎮廠發生火警,北區環境事故專業技術小組(以下簡稱技術小組)接獲桃園市消防局救災救護指揮中心通報環境事故專業諮詢中心(以下簡稱諮詢中心)「○○工業股份有限公司平鎮廠發生火警」請求支援。技術小組抵達現場後,立即於上風及下風處,使用五用氣體偵測器未偵測到 TVOC¹⁰值,霍式遙測紅外光光譜儀(FTIR)及攜帶式氣相層析質譜儀(GC/MS)均未測得其他危害物質,事故點消防廢水 pH值為 1(強酸),追蹤後發現少部分廢水已流出廠外,立即進行截流並抽至服務中心污水處理廠,初估截流 60 噸消防廢水,研判現場無立即性危害,交由環保局後續督導處理。

檢量線建置方法

一、分析藥品特性

(一)分析藥品

8.環境事故專業諮詢中心,<環境事故簡訊電子報 28 期>,環境事故簡訊電子報網站,98 年 9 月 30 日,

http://toxicdms.epa.gov.tw/edm/EpaperContent.aspx?EpaperTitleid=27&type=3&id=422 •

9.環境事故專業諮詢中心,<環境事故簡訊電子報 56 期>,環境事故簡訊電子報網站,104 年 9 月 30 日,

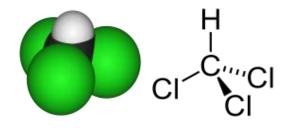
http://toxicdms.epa.gov.tw/edm/EpaperContent.aspx?EpaperTitleid=72&type=3&id=2748。 10.TVOC:Total Volatile Organic Compound,總揮發性有機化合物。

表 3 分析樣品一欄表

藥品名稱 (化學式)	質荷比(m/z)	供應商	等級/純度
三氯甲烷 CHCl ₃	83	Riedel-de Haën	99.0~99.4%
二甲基甲醯胺 C ₃ H ₇ NO	73	TCI	> 99.5%
1,4-二氧陸園 C ₄ H ₈ O ₂	88	TCI	> 99.0%
吡啶 C ₅ H ₅ N	79	Alfa Aesar	> 99.5%

資料來源:作者整理。

(二)三氯甲烷 (Chloroform)



三氯甲烷的暴露途徑為皮膚接觸、吸入、食入、眼睛接觸,症狀為刺激感、麻醉感、頭痛、困倦、嘔吐、暈眩。物理及化學性質表如表 4。

表 4 三氯甲烷物理及化學性質表

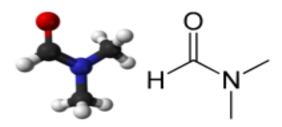
物質狀態	透明無色具甜味液體
氣味	獨特、愉快的甜味,似醚的氣味
沸點/沸點範圍	61.2 °C
密度	1.484 (20 °C) (水=1)
蒸氣壓	159.6 mmHg (20 °C); 197 mmHg (25 °C)
蒸氣密度	4.12 空氣=1
溶解度	0.8 g/100 g (水) (20 °C)

資料來源:環保署毒性化學物質 MSDS¹¹,資料彙整:作者整理。

https://toxicdms.epa.gov.tw/Chm_/Chm_index.aspx?vp=MSDS,查詢日期 105 年 9 月 2 日。 第 163 頁

^{11.}行政院環境保護署毒災防救管理資訊系統,

(三)二甲基甲醯胺 (N,N-Dimethyl formamide)



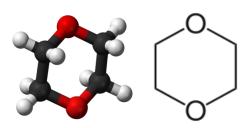
二甲基甲醯胺的暴露途徑為皮膚接觸、吸入、食入、眼睛接觸,症狀為腹痛、嘔吐,臉部發紅,血壓增加,立即經皮膚吸收。物理及化學性質表如表 5。

表 5 二甲基甲醯胺物理及化學性質表

物質狀態	無色至微黃色液體
氣味	不舒服的魚腥味
沸點/沸點範圍	153 ℃
密度	0.9445 (水=1)
蒸氣壓	2.7 mmHg (20 °C); 3.87 mmHg (25 °C)
蒸氣密度	2.51 (空氣=1)
溶解度	全溶於水

資料來源:環保署毒性化學物質 MSDS,資料彙整:作者整理。

(四)1,4-二氧陸圜 (1,4-dioxane)



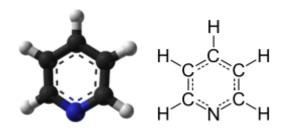
1,4-二氧陸園的暴露途徑為皮膚接觸、吸入、食入、眼睛接觸,症狀為刺激感、咳嗽、頭痛、噁心、嘔吐、疲倦、失去平衡、胃痛、食慾減退。物理及化學性質表如表 6。

物質狀態	透明無色具醚味的液體,吸濕性
氣味	醚味
沸點/沸點範圍	101.1 ℃
密度	1.033 (水=1)
蒸氣壓	30 mmHg (20 °C); 38.1 mmHg (25 °C)
蒸氣密度	3.03 (空氣=1)
溶解度	完全溶解於水

表 61,4-二氧陸園物理及化學性質表

資料來源:環保署毒性化學物質 MSDS,資料彙整:作者整理。

(五)吡啶 (Pyridine)



吡啶的暴露途徑為皮膚接觸、吸入、食入、眼睛接觸,症狀為刺激感、腹痛、胃痛、腸胃障礙、噁心、衰弱、頭痛、頭昏眼花、緊張。物理及化學性質表如表 7。

物質狀態 無色至淡黃色液體

氣味 刺激魚腥味

沸點/沸點範圍 115~116 ℃

密度 0.982 (20 ℃) (水=1)

蒸氣壓 20.8 mmHg(25 ℃)

蒸氣密度 2.73(空氣=1)

溶解度 全溶於水

表 7 吡啶物理及化學性質表

資料來源:環保署毒性化學物質 MSDS,資料彙整:作者整理。

二、儀器參數設定

(一)儀器功能說明

1.儀器系統

儀器系統主要包含 HAPSITE Plus 主機、手持取樣控制器(Probe)、頂空取樣器(HAPSITE Headspace,以下簡稱 HSS)與分析管理器等四個主要系統。

2. 樣品分析模式

主機內建樣品分析模式,有快速偵檢(Survey)模式及一般分析模式兩類,在一般分析模式可分為精細偵檢(Loop)、濃縮管(Tenax【Carbon】Concentrator)及頂空取樣系統(HSS)三種分析模式。

3.範圍與限制:

(1)偵檢範圍:

表 8 HAPSITE 偵檢範圍

項次	模式	範圍
_	快速偵檢(Survey)模式	10 ppm 以上
=	精細偵檢(Loop)模式	1 ppm~1 ppb 之間
=	濃縮管模式	1 ppb~1 ppt 之間

資料來源:作者整理。

(2) 裝備功能限制:

A.質譜掃瞄範圍:有機揮發氣體 1~300 原子質量單位(AMU)。

B. 載流氣體使用時間: 8 小時/罐。

C.內標準氣體使用時間:24 小時/罐。

D.電池使用時間:約2~3小時。

(3) 樣品限制:

A. 樣品最大含水率: 重量百分比8%。

B. 樣品酸鹼值適用範圍: pH 2-11。

C. 樣品的沸點:低於 250 °C。

D. 樣品的含碳數: C1~C12。

(二)分析參數設定

廠牌:英福康 瑞士(Inficon, Switzerland)

型號: HAPSITE Smart Plus

質譜儀真空度:10-4 托(torr)

質譜掃描範圍:1至300原子質量單位(AMU)

1. 氣相層析儀條件如表 9:

表 9 氣相層析儀條件設定

分離管柱	30 m×0.32 mm 內徑,內膜為 70%甲基矽膠與 30%聚碳酸酯,膜
力與官性	厚 1.5μm。
	起始溫度 60 ℃,維持7分鐘;7:00-11:30 以每分鐘升溫 20 ℃至
	150 ℃;11:30-14:30 以每分鐘升溫 10 ℃至 180 ℃,維持 30 秒(固
官任温及	定設定主機成待機狀態即達此溫度,若須調整須由專業技術員始
	可調整)。
載流氣體	氮 氣,流速 0.8 毫升/分鐘,純度 99.99%以上。

資料來源:作者整理。

2.質譜儀操作條件如表 10:

表 10 質譜儀條件設定

真空度	10 ⁻⁴ 托(torr)。
離子化方式	電子撞擊(EI), 70 eV。
質譜掃描範圍	45 至 250 原子質量單位(AMU)。
掃描時間	每秒 1,000 原子質量單位(AMU)或每 1 原子質量單位(AMU)有 10 點掃描。

資料來源:作者整理。

三、分析流程

- (一)利用空氣壓縮機將廠牌 SKC 232 系列121 公升的 Tedlar 空氣採樣袋13充填氣體,充填至約八分飽。
- (二)利用理想氣體方程式 PV=nRT 公式,算出五種不同濃度之氣體樣品所需量,分別將藥品利用微量注射針注入於採樣袋內,各毒化物注入量如表11。

^{12.232} 系列:聚丙烯塑膠製推氣口接頭與矽膠隔塞的單一合併接頭,具專利。

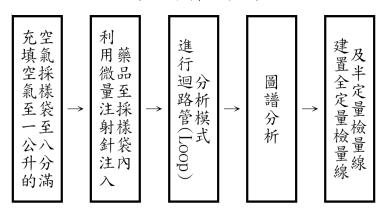
^{13.}Tedlar 空氣採樣袋: Tedlar 膜(PVC,聚氯乙烯),2mil 厚,設有聚丙烯塑膠製單一合併接頭。

表 11 空氣採樣袋藥品注射量

濃度 (ppm)	三氯甲烷 注射量(μL)	二甲基甲醯胺 注射量(μL)	1,4-二氧陸園 注射量(μL)	吡啶 注射量(μL)	
1	3.3	3.1	3.5	3.3	
3	9.8	9.4	10.4	9.8	
5	16.3	15.7	17.3	16.3	
7	22.9	21.9	24.2	22.8	
10	32.7	31.3	34.6	32.6	
註1:	四種物質的分子	量及密度分別如~	F		
W	119.38 g/mol	79.09 g/mol	88.1051 g/mol	79.101 g/mol	
d	1.484 g/cm^3	0.944 g/cm^3	1.03 g/cm^3	$0.982~\mathrm{g/cm}^3$	
	註 2:注射時溫度為 28 ℃ PV=nRT PV= W/M·RT PM=dRT				

- (三)放置一晚,待所注入樣品完全揮發。
- (四)依儀器設定參數以迴路管模式(Loop)進行分析。
- (五)氣體樣品從取樣口(Probe),由取樣泵浦導入儀器內經過熱脫附前處理元件。
- (六)由載流氣體將樣品帶進迴路管,當樣品通過迴路管後進入層析管內進行 分離,最後進入質譜儀內分析。
- (七)實驗數據分析,以美國標準與技術研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)資料庫圖譜比對(包含在 Smart IQ 軟體),可得相似度(Similarity Index,以下簡稱 SI)值,當 SI 值≥700(SI 總值為 1000)則為可接受值,作為定性之依據。
- (八)建置四種毒化質之檢量線及半定量檢量線,分析流程如圖5所示。

圖 6 分析流程圖



資料來源:作者整理。

結果與討論

一、檢量線建置

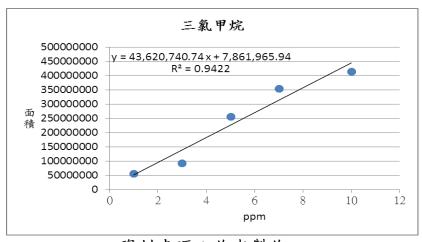
(一)三氯甲烷

檢測三氯甲烷採樣袋之結果總離子層析值及面積值如表 12。檢量線如圖 6 所示。依線性迴歸計算 R^2 值為 0.9422,顯示檢量線仍可接受。

表 12 三氯甲烷總離子層析值及面積值

濃度(ppm)	總離子層析值 TIC	面積
1	29,132,650	56,854,536
3	193,678,176	923,98,713
5	137,998,480	256,841,472
7	199,669,632	353,724,768
10	283,759,520	413,629,600

資料來源:作者整理。 圖 7 HAPSITE 三氯甲烷檢量線



資料來源:作者製作。

(二)二甲基甲醯胺

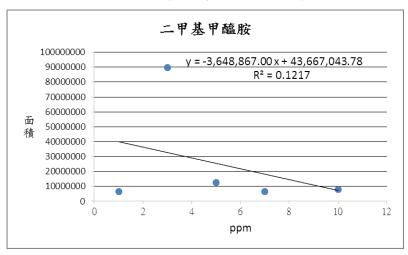
檢測二甲基甲醯胺採樣袋之結果總離子層析值及面積值如表 13。檢量線如圖 7 所示。依線性迴歸計算 R^2 值為 0.1217,主要因素為配製濃度與分析結果沒相關性,顯示檢量線不能使用。

表 13 二甲基甲醯胺總離子層析值及面積值

濃度(ppm)	總離子層析值 TIC	面積
1	359,037	6,516,794
3	6,434,153	89,895,368
5	806,314	12,645,229
7	355,355	6,516,764
10	469,818	7,890,522

資料來源:作者整理。

圖 8 二甲基甲醯胺檢量線



資料來源:作者製作。

(三)1,4-二氧陸圜

檢測 1,4-二氧陸園採樣袋之結果總離子層析值及面積值如表 14。檢量線如圖 8 所示。依線性迴歸計算 R^2 值為 0.9952,顯示檢量線可接受。

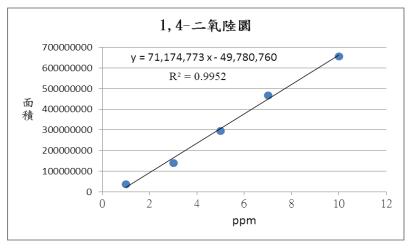
表 14 1,4-二氧陸園總離子層析值及面積值

濃度(ppm)	總離子層析值 TIC	面積
1	6,081,546	36,967,304
3	25,893,647	141,597,203
5	58,075,900	297,413,760
7	101,066,923	467,863,170
10	130,446,528	657,798,848

資料來源:作者整理。

第 170 頁





資料來源:作者製作。

(四)吡啶

檢測吡啶採樣袋之結果總離子層析值及面積值如表 15。檢量線如圖 9 所示。線性迴歸計算 R^2 值為 0.9735,顯示檢量線可接受。

表 15 吡啶總離子層析值及面積值

濃度(ppm)	總離子層析值 TIC	面積
1	4,115,766	46,804,128
3	20,712,366	188,618,032
5	64,706,120	491,983,680
7	282,417,888	925,841,062
10	239,985,344	1,520,543,488

資料來源:作者整理。 圖 10 吡啶檢量線

吡啶 1.8E+09 y = 169,163,707 x - 244,893,1991.6E+09 $R^2 = 0.9735$ 1.4E+09 1.2E+09 1E+09 面 積800000000 600000000 400000000 200000000 10 -2E+08 [⊕] 6 <u>1</u>2 ppm

資料來源:作者製作。

第 171 頁

本研究以空氣壓縮機對空氣採樣袋充填空氣,再經理想氣體方程式算出藥品所需量,以微量注射針取適當量後注入至採樣袋內,並經過靜置後再進行分析。經由人員主觀判斷採樣袋充填約八分滿的空氣,無法確認每一個採樣袋所灌的氣體量都是1公升。另外以微量注射針取樣注入採樣袋,取0.1 µL的量其精準度會有些許差異,造成濃度配製會有些許誤差。因此判斷此三氯甲烷、1,4二氧陸園及吡啶是因為人為關係,使些許濃度分析結果偏差,導致檢量線線性迴歸值 R^2 值未大於或等於0.995。另外,因為使用採樣袋配製樣品,故無法確認裝填藥劑時的分壓問題,亦是影響檢測結果之因素。

二、半定量濃度換算與定量之差異性分析

操作手冊中闡述在未建立檢量線之情況下,可藉由樣品與內標準品之正規 化值比,可求得一半定量濃度,其範圍具有±10 倍之多,在範圍內的濃度皆有 可能是分析物質的濃度。算法如下:

Approximate concentration (ppm)

Maximized Normalization#
for target ion of chemical
Maximized Normalization#
for target ion of BPFB

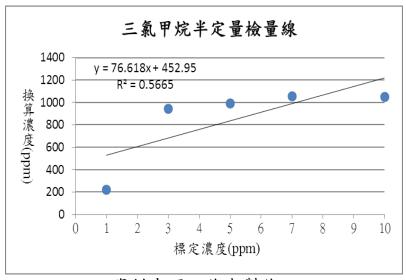
Maximized Normalization#
x 5 ppm ± one order of magnitude

三氯甲烷以採樣袋濃度為 1 ppm 為例,經半定量公式換算,半定量濃度為 220.7 ppm,可信區間範圍為 22.1~2207.3 ppm;換算濃度與定量濃度最低差了 150 倍,最高差 313 倍。依線性迴歸計算 R2 值為 0.5665,顯示半定量檢量線可 信度較低。半定量濃度換算及定量濃度值,其結果如表 16,半定量檢量線結果 如圖 10。

半定量濃度 定量濃度 ION Normalization Loop (ppm) (ppm) 83 13,135,206 三氯甲烷 220.7 1 **BPFB** 117 297,534 三氯甲烷 83 60,000,000 941.9 3 **BPFB** 318,507 117 83 60,000,000 三氯甲烷 990.3 5 **BPFB** 302,947 117 83 60,000,000 三氯甲烷 1054.2 7 **BPFB** 117 284,581 47 60,272,312 三氯甲烷 1049.7 10 **BPFB** 287,081 117

表 16 三氯甲烷濃度差異性分析表

圖 11 三氯甲烷半定量檢量線



資料來源:作者製作。

二甲基甲醯胺以採樣袋濃度為 1 ppm 為例,經半定量公式換算,半定量濃度為 5 ppm,可信區間範圍為 0.5~50.1 ppm;換算濃度與定量濃度最低差了 0.6倍,最高差 31 倍。依線性迴歸計算 R2 值為 0.1231,顯示半定量檢量線可信度較低。半定量濃度換算及定量濃度值,其結果如表 17,半定量檢量線結果如圖 11。

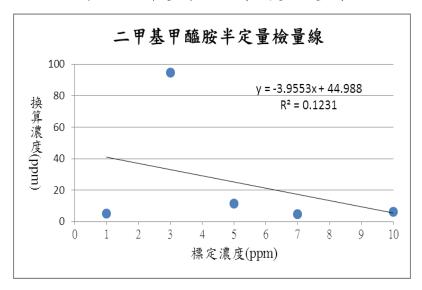
表 17 二甲基甲醯胺濃度差異性分析表

Loop	ION ¹⁴	Normalization	半定量濃度 (ppm)	定量濃度 (ppm)
二甲基甲醯胺	73	281,961	5.0	1
BPFB	117	281,346	3.0	1
二甲基甲醯胺	73	5,570,524	94.7	3
BPFB	117	294,261	94.7	3
二甲基甲醯胺	73	674,969	11.3	5
BPFB	117	299,375	11.3	3
二甲基甲醯胺	73	299,375	4.9	7
BPFB	117	300,547	4.9	/
二甲基甲醯胺	73	391,239	6.2	10
BPFB	117	313,419	0.2	10

資料來源:作者整理。

14.ION: HAPSITE 分析管理軟體建置物質之 ION 值。 第 173 頁

圖 12 二甲基甲醯胺半定量檢量線



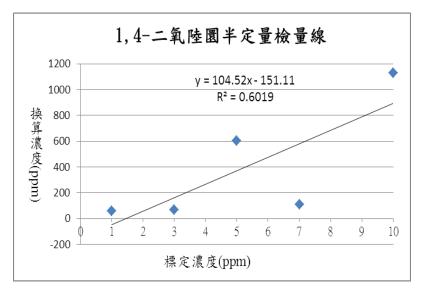
資料來源:作者製作。

1,4-二氧陸園以採樣袋濃度為 1 ppm 為例,經半定量公式換算,半定量濃度為 59.2 ppm,可信區間範圍為 5.9~591.7 ppm;換算濃度與定量濃度最低差了 15 倍,最高差 120 倍。依線性迴歸計算 R2 值為 0.6019,顯示半定量檢量線可信度較低。半定量濃度換算及定量濃度值,其結果如表 18,半定量檢量線結果如圖 12。

表 181,4-二氧陸園濃度差異性分析表

Loop	ION	Normalization	半定量濃度 (ppm)	定量濃度 (ppm)
1,4-二氧陸園	88	3,403,633	59.2	1
BPFB	117	287,610	39.2	1
1,4-二氧陸園	88	3,758,427	65.4	3
BPFB	117	287,289	03.4	3
1,4-二氧陸園	88	32,933,556	600.9	5
BPFB	117	274,037	000.9	5
1,4-二氧陸圜	88	5,969,952	107.2	7
BPFB	117	278,541	107.2	
1,4-二氧陸園	88	63,964,740	1129.2	10
BPFB	117	283,239		

圖 13 1,4-二氧陸園半定量檢量線



資料來源:作者製作。

吡啶以採樣袋濃度為 1 ppm 為例,經半定量公式換算,半定量濃度為 34.7 ppm,可信區間範圍為 3.5~346.5 ppm;換算濃度與定量濃度最低差了 34 倍,最高差 105 倍。依線性迴歸計算 R^2 值為 0.9021,顯示半定量檢量線尚可參考。半定量濃度換算及定量濃度值,其結果如表 19,半定量檢量線結果如圖 13。

表 19 吡啶濃度差異性分析表

农 10 元代版及左共 11 7 7 7 7 7 7				
Loop	ION	Normalization	半定量濃度	定量濃度
			(ppm)	(ppm)
吡啶	79	2,184,705	34.7	1
BPFB	117	315,231	34.7	1
吡啶	79	11,068,037	169.8	2
BPFB	117	325,980	109.8	3
吡啶	79	35,159,692	100 0	7
BPFB	117	359,642	488.8	5
吡啶	52	60,000,000	734.4	7
BPFB	117	408,491	/34.4	,
吡啶	79	60,000,000	754.5	10
BPFB	117	397,592	134.3	10

中で半定量檢量線

y=88.657x-24.576
R²=0.9021

ф

g

0

1000

p

圖 14 吡啶半定量檢量線

資料來源:作者製作。

進行半定量濃度換算與定量的分析比較,半定量公式算出之濃度,與實際配製之濃度誤差極大。半定量濃度的換算在實際情況下是較不準確,無法利於分析者判斷出正確濃度。

結語

化學事故現場,對環境及民眾所帶來的災害影響很大,本研究驗證 HAPSITE 設置之半定量濃度換算公式與實際配製之濃度比較,所得結果誤差極大,半定量計算方式僅能作為初步參考,可信度較低,必須藉由定量模式才可確切分析出事故現場物質濃度。藉由檢量線的建置,當 HAPSITE 測得物質之面積(強度)後,代入利用最小二乘法得知公式 Y=a+bX 內之 Y 值,即可求出濃度 X 值。

此次研究之藥品二甲基甲醯胺的線性迴歸值過低,檢量線無法做參考使用,研判因其蒸氣壓較低,使揮發濃度與儀器分析靈敏度無法配合,無法運用此方法建立檢量線,因此對於蒸氣壓較低物質,運用採樣袋方式配製標準濃度較不適用,後續可運用氣體流量校正器加以改善。另在研究過程發現無法精準確認每一個採樣袋所灌的氣體量都是1公升,且以微量注射針取樣注入採樣袋,其濃度精準度會有些許誤差。採樣袋配製樣品,無法確認裝填藥品分壓問題,研判此方法因為人為關係,使濃度分析檢量線線性迴歸 R² 值未大於 0.995。

希望藉由此次的研究以及檢討改進,可以建置完整的檢量線技術,提供緊 急應變部隊在現場危害物質鑑定的同時,同步獲得危害物質種類及濃度資訊, 提供現場指揮官命令下達之參考,減低對人員及環境的危害性。

參考文獻

一、書籍

- 1.陸軍司令部印領,《陸軍英福康攜帶式氣相層析質譜儀操作手冊》, 104 年 8 月 27 日。
- 2.陸軍司令部印頒,《陸軍核生化偵檢車操作手冊(上冊)》(第一版),99 年 11 月 24 日。
- 3. INFICON,《HAPSITE® Smart Plus 化學鑑定系統操作手冊》。

二、期刊、論文

- 1.郭金鷹等3員、〈臺灣化學品管理現況及未來展望〉《環保簡訊》,第16期, (桃園:101年8月24日,桃園縣大學校院產業環保技術服務團隊)。
- 2. 黃俊溢,〈攜帶式氣相層析質譜儀即時分析之可行性研究〉,國立雲林科技大學環境安全衛生工程研究所,碩士論文,99年。

三、網路資料

- 1.經濟部工業局中壢工業區服務中心,www.moeaidb.gov.tw/iphw/jhongli/,查 詢日期 105 年 9 月 2 日。
- 2.經濟部工業局觀音工業區服務中心,www.moeaidb.gov.tw/iphw/kuangin/,查 詢日期 105 年 9 月 2 日。
- 3.經濟部工業局大園工業區服務中心,www.moeaidb.gov.tw/iphw/dayuan/,查 詢日期 105 年 9 月 2 日。
- 4.經濟部工業局龜山工業區服務中心,www.moeaidb.gov.tw/iphw/gueishan/,查詢日期 105 年 9 月 2 日。
- 5.環保署毒性化學物質許可管理系統, http://flora2.epa.gov.tw/Report/Main.aspx, 查詢日期 105 年 9 月 2 日。
- 6.環境事故專業諮詢中心,<環境事故簡訊電子報 28 期>,環境事故簡訊電子報 網 站 , 98 年 9 月 30 日 , http://toxicdms.epa.gov.tw/edm/Epaper Content.aspx?EpaperTitleid=27&type=3&id=422。
- 7.環境事故專業諮詢中心,<環境事故簡訊電子報 56 期>,環境事故簡訊電子報 網 站 , 104 年 9 月 30 日 , http://toxicdms.epa.gov.tw/edm/EpaperContent.aspx?EpaperTitleid=72&type=3&id=2748。
- 8. 行政院環境保護署毒災防救管理資訊系統, https://toxicdms.epa.gov.tw/Chm_/Chm_index.aspx?vp=MSDS, 查詢日期 105年9月2日。