

揮發性有機化合物暴露測定樣本分析檢量線製作

Preparation of Analytical Calibration Curves of Volatile Organic Compounds for Exposure Measurement Samples

長榮大學

職業安全與衛生學系

110學年度第1學期 專題實作
指導老師:吳俊德助理教授、許憲呈副教授
學生:涂唯瑄、王依玲、黃靜儀

實驗目的

勞工工作場所會有許多揮發性有機化合物，為了瞭解甲苯、對,間-二甲苯以及鄰-二甲苯的暴露濃度，將三種化合物混合後，依照不同標準濃度化合物樣本在氣相層析儀的訊號面積和化合物質量製作線性迴歸分析檢量線及描繪其相關性。

化合物的物化特性

1. 甲苯: 熔點-95°C、沸點110.6°C、閃火點4.4°C、爆炸界線1.2%~7.1%、溶解度3.1、揮發速率 54~58 mg/100 mL。
2. 對,間-二甲苯: 熔點 13.2°C、沸點138.3°C、閃火點25°C、爆炸界線1.1%~7.0%、溶解度 162~198 mg/L。
3. 鄰-二甲苯: 熔點-25°C、沸點143~145°C、閃火點31°C、爆炸界線1.7%~7.6%。

實驗步驟

1. 將兩個燒杯標示，一個為洗針、一個為取液。
2. 標示完畢後把甲醇倒些許至取液燒杯中，並做潤杯的動作(避免燒杯內有雜質影響)。
3. 將取液燒杯中的甲醇倒入定量瓶中並潤杯，結束後把甲醇倒掉。
4. 再來將取液用甲醇倒進定量瓶中，並將瓶蓋蓋上。
5. 接著把100 μL及1000 μL的微量注射針使用洗針用甲醇進行洗針。
6. 從取液用甲醇分別打990 μL、980 μL、960 μL、920 μL、850 μL、700 μL至玻璃小瓶內(ex:可用1000 μL的針抽900 μL，再用100 μL的針抽90 μL)。
7. 使用洗針用甲醇和鄰二甲苯分別進行洗針7次的動作，洗針完畢後再抽取50 μL的鄰二甲苯至5 mL的定量瓶中。
8. 使用洗針用甲醇和對間二甲苯分別進行洗針7次的動作，洗針完畢後再抽取50 μL的對間二甲苯至5 mL的定量瓶中。
9. 使用洗針用甲醇和甲苯分別進行洗針7次的動作，洗針完畢後再抽取50 μL的甲苯至5 mL的定量瓶中。
10. 接下來使用玻璃滴管抽取取液用甲醇，把甲醇加入定量瓶內並滴定到5 mL的線上。
11. 將定量瓶上下搖晃，確保定量瓶內的物質均勻混合。
12. 將定量瓶內的儲備液溶液分裝到2個玻璃小瓶中 (1個為洗針、1個為取液)。
13. 拿取微量注射針先使用洗針用甲醇進行洗針7次的動作，甲醇洗針完畢後再使用ST溶液進行洗針7次，以防止微量注射針有雜質影響到儲備液溶液。
14. 接著抽取10 μL、20 μL、40 μL、80 μL、150 μL、300 μL的儲備液溶液至玻璃小瓶。
15. 檢量線的濃度施打結束後，用洗針用甲醇和已完成定量的1 mL玻璃小瓶進行洗針動作。
16. 洗針結束後再抽取1 μL打入熱脫附管中(抽取不同濃度的玻璃小瓶時皆需要重新洗針，避免不同濃度相互汙染，即每打一支熱脫附管時都需要重複步驟15)。
17. 將熱脫附管置於配備有火焰離子偵測器氣相層析儀的熱脫附儀進行分析。
18. 將各化合物在不同濃度的熱脫附管的分析訊號面積與各化合物的計算理論質量整理於Excel工作表中，並執行線性迴歸分析，要求分析決定係數R²需大於0.995，此三個化合物的線性迴歸分析方程式即為三個化合物的分析檢量線。

實驗器材

1. 5 mL定量瓶 (如圖1)
2. 2個燒杯 (如圖2)
3. 10 μL、100 μL、1000 μL的微量注射針(如圖3)
4. 8個玻璃小瓶瓶 (6個檢量線用、2個取液用) (如圖4)
5. 玻璃滴管(如圖5)
6. 熱脫附管(如圖6)
7. 拭鏡紙



圖1 定量瓶



圖2 燒杯



圖3 微量注射針



圖4 玻璃小瓶

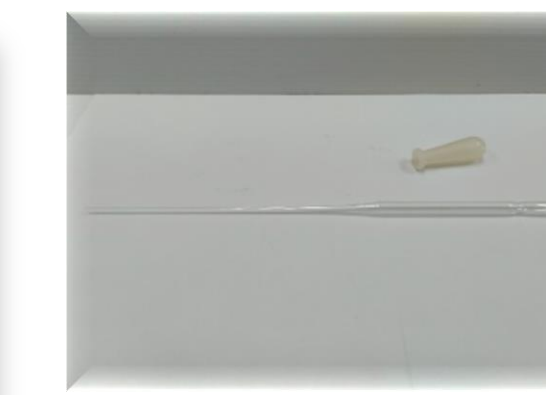


圖5 玻璃滴管

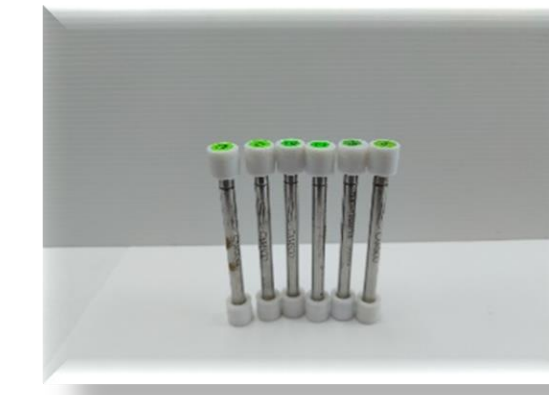


圖6 熱脫附管

實驗結果

$$\text{化合物儲備液配} = \frac{(\text{化合物原液} \times \text{化合物密度}) \times 1000}{\text{定量體積}}$$

$$\text{理論質量} = \frac{(\text{標準濃度化合物樣本取量} \times \text{儲備液濃度}) \times \text{打入熱脫附管體積}}{1000}$$

$$\text{分析測得質量} = \frac{\text{訊號面積} - \text{截距}}{\text{斜率}}$$

表1 化合物儲備液配製

物質名稱	化合物密度(g/mL)	化合物原液取量(μL)	定量體積(mL)	儲備液濃度(mg/mL)
甲苯	0.867	50	5	8.67
對,間-二甲苯	0.863	50	5	8.63
鄰-二甲苯	0.880	50	5	8.80

表2 甲苯標準濃度化合物樣本配製

檢量線編號	儲備液取量(μL)	定量體積(mL)	打入熱脫附管體積(μL)	理論質量(mg)	訊號面積	分析測得質量(mg)
1	10	1	1	0.000867	703.9	0.0001066
2	20	1	1	0.0001734	785.4	0.0001176
3	40	1	1	0.0003468	2652.7	0.0003708
4	80	1	1	0.0006936	5083.9	0.0007005
5	150	1	1	0.0013005	9610.2	0.0013143
6	300	1	1	0.0026010	19033.7	0.0025921

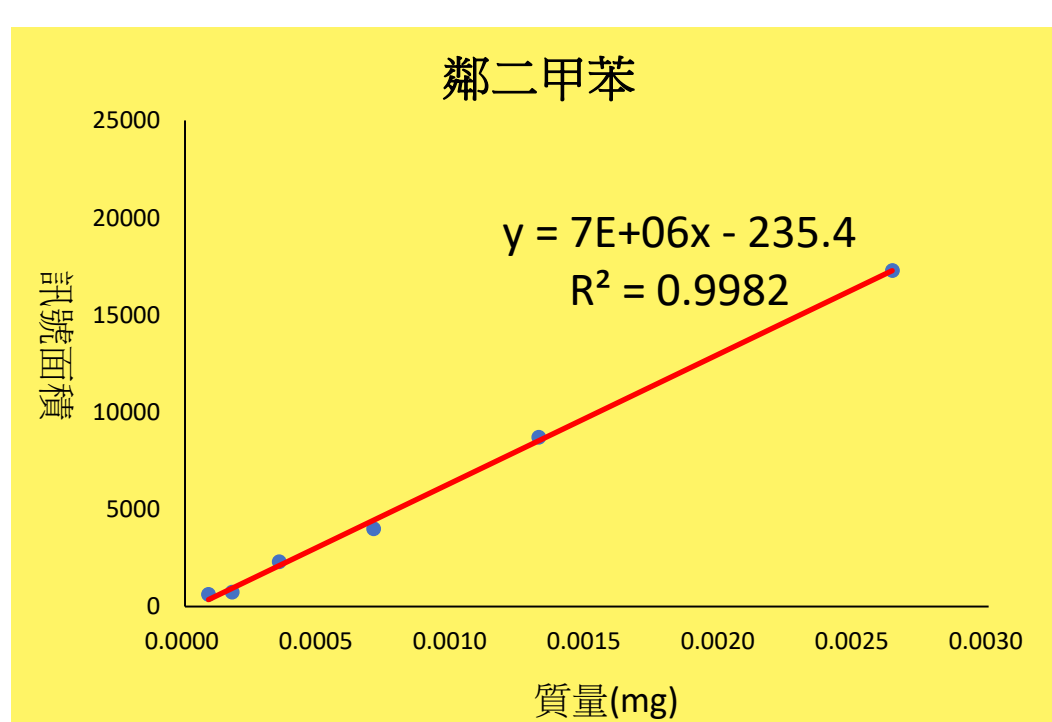
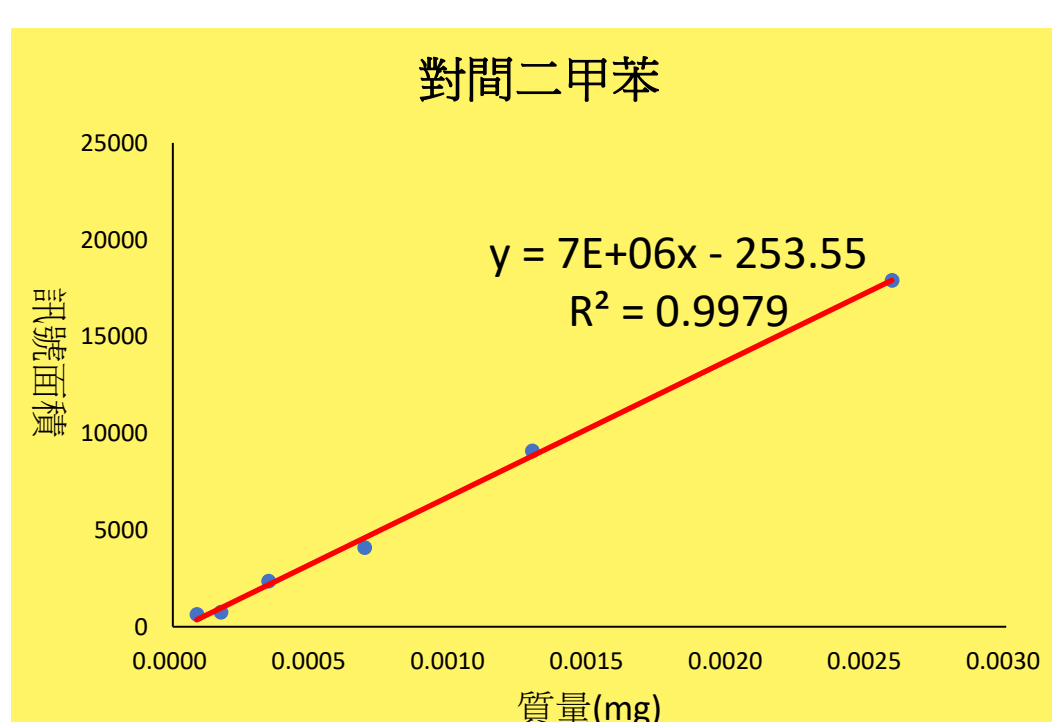
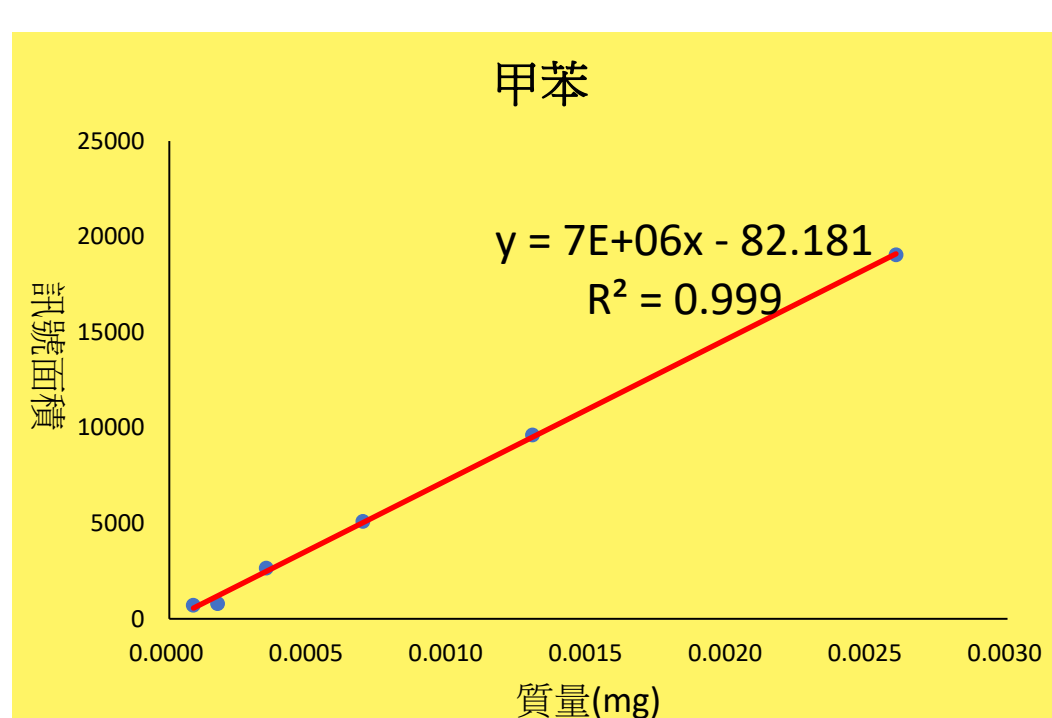
表3 對,間-二甲苯標準濃度化合物樣本配製

檢量線編號	儲備液取量(μL)	定量體積(mL)	打入熱脫附管體積(μL)	理論質量(mg)	訊號面積	分析測得質量(mg)
1	10	1	1	0.000863	636.4	0.000126865
2	20	1	1	0.0001726	739.6	0.000141576
3	40	1	1	0.0003452	2354	0.000371714
4	80	1	1	0.0006904	4095.7	0.000619999
5	150	1	1	0.0012945	9085.3	0.001331283
6	300	1	1	0.0025890	17891	0.002586563

表4 鄰-二甲苯標準濃度化合物樣本配製

檢量線編號	儲備液取量(μL)	定量體積(mL)	打入熱脫附管體積(μL)	理論質量(mg)	訊號面積	分析測得質量(mg)
1	10	1	1	0.000863	636.4	0.000126865
2	20	1	1	0.0001726	739.6	0.000141576
3	40	1	1	0.0003452	2354	0.000371714
4	80	1	1	0.0006904	4095.7	0.000619999
5	150	1	1	0.0012945	9085.3	0.001331283
6	300	1	1	0.0025890	17891	0.002586563

圖7 三個化合物線性迴歸分析檢量線



偵測極限及可量化偵測極限

配製化合物檢量線最低點的7個濃度標準樣本，經過儀器分析所得到的訊號面積，藉由訊號面積減去檢量線的截距再除以檢量線的斜率換算出樣本的質量濃度，求出此7次分析訊號面積所換算的質量濃度的標準偏差(standard deviation, SD)乘以統計t分佈在 $\alpha = 0.01$ 、自由度為6 ($n=7$, $df=n-1=6$, $1-\alpha=0.99$) 的t值3.143，此為分析方法的偵測極限，以下為方法偵測極限計算公式，定量偵測極限則將t值設定為10。表5、6和7分別呈現三種化合物的偵測極限及可量化偵測極限。

$$\text{偵測極限} = t_{(df=n-1, \alpha=0.01)} \times SD = 3.143 \times \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

SD: 標準偏差 x_i : 每次所偵測的最低點 \bar{x} : 所測得濃度的平均值
 n : 量測次數(在此 $n=7$) t : 統計t分佈在對應自由度下的t值

表5 甲苯偵測極限及可量化偵測極限

訊號面積	質量	ppb	
688.9	0.0001046	0.58	
691.1	0.0001049	0.58	
732.8	0.0001105	0.61	
690.0	0.0001047	0.58	
701.6	0.0001063	0.59	
735.0	0.0001108	0.61	
714.0	0.0001080	0.60	
平均值	708	0.0001071	0.59
標準差	20.0	0.0000027	0.01
偵測極限LOD	0.04	0.15	
可量化偵測極限LOQ			

表6 對,間-二甲苯及可量化偵測極限偵測極限

訊號面積	質量	ppb	
526.6	0.0001112	0.61	
536.3	0.0001126	0.62	
547.8	0.0001142	0.63	
587.6	0.0001199	0.66	
554.5	0.0001152	0.64	
606.6	0.0001226	0.68	
615.2	0.0001238	0.68	
平均值	568	0.0001171	0.65
標準差	35.1	0.0000050	0.03
偵測極限LOD	0.08	0.28	
可量化偵測極限LOQ			

表7 鄰-二甲苯偵測極限及可量化偵測極限

訊號面積	質量	ppb	
559.1	0.0001198	0.66	
558.8	0.0001198	0.66	
559.0	0.0001198	0.66	
608.0	0.0001272	0.70	
575.1	0.0001222	0.68	
629.9	0.0001305	0.72	
646.4	0.0001330	0.74	
平均值	591	0.0001246	0.69
標準差	37.0	0.0000056	0.03
偵測極限LOD	0.09	0.31	
可量化偵測極限LOQ			