

以吸附劑採集經熱脫附後以氣相色層分析質譜儀 (GC/MS) 分析大氣中揮發性有機化合物 (VOCs) 及 3-Ethenylpyridine (3-EP) 方法之開發

詹長權 顧家華

本研究嘗試將Tenax-TA®與Carbotrap®, 製成一複合式吸附劑(multisorbent)的採樣管, 用以採集室內及室外揮發性有機化合物, 並且以熱脫附(thermal desorption)的方法, 將樣本脫附濃縮後, 注入氣相層析儀/質譜儀(GC/MS)分析。此採樣分析方法, 可準確定量12種C6-C10的化合物, 以及三種砒啶類的化合物。分析測定結果發現: 熱脫附裝置的脫附效率可達97%。各主要分析標的化合物的偵測極限, 範圍由0.714 ng (1,3,5-Trimethylbenzene) 到4.88 ng (2-picolinee)。分析系統對於標的化合物的重複測試, 其變異係數範圍從0.4% ~ 13.6%。本採樣管在25℃相對濕度65%, 注入15種化合物總量達7500 ng的狀況下進行破出實驗, 當測試體積達14 L時, 僅有benzene與heptene有破出的現象, 其中benzene在測試體積小於7.2 L時, 不會有破出情況發生。將本採樣系統與Tenax-GC採樣設備, 一起進行大氣環境的採樣, 可發現同一種採樣設備, 其對照樣本結果的差異, 多在10% ~ 20左右, 差異性不大。將本採樣、分析設備實際應用在台北市的居家室內環境中, 發現一個晚上大約抽14-35支香煙的家戶, 其室內環境的benzene的平均濃度為14.1 ppb; 3-Ethenylpyridine 的平均濃度為0.15 ppb。(中華衛誌 1996; 15(5): 434-446)

關鍵詞: 揮發性有機化合物, Tenax, Carbotrap, 環境二手煙。

前言

近年來室內環境空氣之品質, 漸漸受到重視, 那是因為大部分的都會區居民大部分的時間是待在室內, 尤其是自己的住家中,

因此, 室內空氣污染的濃度就變得相當的重要。存在於室內空氣中的污染物有許多種, 其中VOCs是常被討論的一種, 那是因為長期低濃度暴露在VOCs中, 會對人體的呼吸系統、造血系統、及肝臟、腎臟等產生慢性的病變[1], 甚至導致癌症的產生[2,3]; 同時低濃度的VOCs也被懷疑為造成大樓症候群(sick building syndrome; SBS)的原因之一[4]。

室內環境中的VOCs是由很多種類的污染源所提供的, 而環境二手煙(environmental tobacco smoke; ETS)是其中常見的一種。若要判定來自於ETS的VOCs的比例, 就必須同時

聯絡單位: 國立台灣大學公共衛生學院職業醫學及工業衛生研究所

聯絡人: 詹長權

聯絡地址: 台北市仁愛路一段一號1447室

聯絡電話: (02)322-2362

投稿日期: 84年4月

接受日期: 85年4月

監測VOCs及對二手煙有特異性的化合物—環境二手煙的指標(ETS marker)。尼古丁(nicotine)及3-Ethenylpyridine(3-EP)都是ETS的氣狀污染物的指標，他們都對ETS有很好的專一性。不過有研究指出：尼古丁與ETS其他污染物之間的比例，會隨著時間及通風狀況的不同而有所改變；但是3-EP與其他污染物之間的比例，則較不會變動[5]。

空氣中揮發性有機化合物(VOCs)之採集方法，可分為下列幾類[6]：液體吸收法(如：impinger)、固體吸附法(如：charcoal、Carbotrap、Tenax)、全空氣採樣法(如：Tedlar bag、canister)、被動採樣、冷凝法等。其中主動採樣的固體吸附法，配合以熱脫附的方法，是目前應用範圍十分廣泛的採樣分析方法之一，如美國環保署所提供的毒性有機化合物分析方法中的TO-1[7]。因為固體吸附法不僅方便、效果好，而且配合熱脫附法，可將樣本一次注入儀器中分析，使分析的靈敏度及偵測極限提高。而且以熱脫附取代溶劑脫附，不僅可以減少脫附溶劑的使用，降低有機溶劑對於人體及環境的危害；此外在分析的圖譜上更不會受溶劑干擾的好處。基於這些理由，因此熱脫附法十分適用於一般室內環境裡，中低濃度VOCs的測量。

使用熱脫附法中，有各種不同的多孔聚合物(porous polymers)被應用來作為吸附劑，如：Tenax、Chromosorb Century series、Porapak series、XAD-2、XAD-4、Ambersorb XE-340..等，其中Tenax是常被使用的吸附劑[8]，因為Tenax具有熱穩定性、拒水性、高脫附及吸附效率、可重複使用、可吸附很大範圍的化合物種類等等優點；但是Tenax有一個主要的缺點，即其對小於或等於6個碳數的化合物，具有不高的破出體積。

因此近年來有一些研究[9,10]，嘗試將Tenax與其他吸附劑，如：Carbotrap、Carbon Molecular Sieve(CMS)，一起應用於環境採樣，以增加吸附化合物的種類，期能做更廣泛範圍的應用。

本研究即是根據此項觀念，嘗試合併使用Tenax-TA與Carbotrap兩種吸附劑來建立一

套適用於室內環境中VOCs及3-EP的採樣、分析技術。本研究包括採樣裝置的製備，及熱脫附裝置的溫度、時間等變數的測試，及採樣器破出體積的測試，以求建立一套最佳的採樣分析操作條件。最後並將此採樣器與Tenax-GC採樣管進行田野採樣比較，以瞭解此採樣器在實用性上之可比性。

材料與方法

一套確實可用的採樣分析技術，有許多設備需要建立，也有許多參數需要確定，因此本研究根據下列的實驗流程，來建立一套最佳的操作分析技術。

一、採樣管之製備

因為若採樣器本身有雜質或受污染時，將會對分析的結果造成很大影響。所以必須使各採樣管的規格統一、吸附劑重量相當且乾淨無雜質。

1. 吸附劑之前處理

Tenax-TA™ (60/80 mesh, Alltech Associates)是以索氏萃取裝置(S Soxhlet Extraction Apparatus)先後以甲醇(methanol) (GC級，純度99.8%)及正戊烷(n-pentane) (GC級，純度99%)連續沖洗16~24小時，再以紅外線燈照約2~3小時，使清洗後之溶劑蒸發出來，然後放入乾淨的鐵氟龍製螺旋帽蓋的玻璃罐中保存。

Carbotrap™ (20/40 mesh, Graphitized Carbon Black, Supelco Inc.)則在購入後即存放於裝有活性碳的保存容器(desiccator)內保存，並不進行前清洗步驟。

2. 採樣管之充填、清洗與保存

在Zero Air Chamber中將Tenax-TA與Carbotrap依序充填到不鏽鋼採樣管中，兩端以玻璃棉塞住，由於Tenax-TA的粒徑較Carbotrap為小，因此在兩種吸附劑之中，並無分隔物，以免增加壓抗。而Carbotrap十分易碎，故只要輕輕將玻璃棉蓋上Carbotrap，稍微壓平即可，以免壓碎Carbotrap，採樣管之方向性是Tenax-TA在Carbotrap之前。依據參考文獻中的建議[9]充填好之採樣管，放入採

樣管熱清洗機(Tekmar 5100 Thermal/ trap Conditioner)中，加熱到250℃。第一次清洗，需要連續充提48小時；使用後的清洗，則充提24小時。乾淨的採樣管，在-20℃的冰箱中保存。

二、最適分析條件之建立

最佳的分析條件是希望將採樣的待分析化合物，從採樣管中完全脫附出來進入分析儀器中，而不會殘留在採樣管中，或儀器管路上。而所有的目標化合物(target compounds)皆能完全分離，且其反應(response)面積能最大及最集中。並且希望偵測及定量極限愈低愈好。為了達成以上之目的，本研究需要測試並調整熱脫附儀及氣相色層分析儀/質譜儀各溫度、時間、流速等參數，以求獲得一最佳的分析條件。

1. GC/MS條件的設定

GC/MS (HP 5890 Series II/HP 5971A)的條件，主要是依據參考文獻[9]以及詹氏等人[11]的研究來設定，僅在GC的升溫程式上，稍做改變。由於在本分析實驗中，第一個內標準化合物octafluorotoluene的滯留時間與Heptene十分相近，為了將這兩個化合物分離開來，因此將起始溫度降低，但本實驗室的GC並無烘箱(oven)的冷卻系統(cooling system)，因此僅能令初始溫度由35℃開始。而最終溫度的決定，是為避免層析管柱有滲漏(bleed)的現象發生，損害層析管柱的壽命，故進行測試，找出一個最高且不會令管柱滲漏(bleed)的溫度，為最終溫度。

2. 熱脫附機條件的設定

採樣管加熱爐的加熱溫度的測試，是取一支已添加標準品(500 ng)的採樣管，放入熱脫附機中進行脫附分析步驟，當第一次脫附分析完成積分面積結果，來調整脫附程式，使第二次的脫附分析中，各化合物皆低於偵測極限[7]為止。

第一段冷凝管加熱溫度與加熱時間的測試，是利用上述的最佳脫附溫度，將採樣管中的已知濃度的標準化合物脫附出來，進入層析質譜儀中分析，比較滯留時間較長的化

合物，與第二個內標準化合物之間的積分面積，來調整傳送(Transfer)溫度及時間，使滯留時間在較後面的化合物，其反應(response)面積能最大及最集中。

三、分析系統之標定

1. 標準品之配製

本研究主要是將六種添加化合物(n-propylbenzene、1,3,5-trimethyl-benzene、n-butylbenzene、pyridine、2-picoline、4-ethenylpyridine；純度98.0%-99.5%)，以甲醇當溶劑，配製成與TO1-A (Toxic Organics Mix 1-A, SUPELCO. 成份包含了：benzene, toluene, Isopropylbenzene, ethylbenzene, 1-heptene, o,m,p-xylene, n-heptane，每一種化合物的量為2mg溶在1ml的甲醇)相等濃度 (2×10^6 ng/ml)的標準液，再與TO1-A混合標準液相混合，然後一起以甲醇稀釋，配製成2 到200 ng/ μ l等五種濃度的標準液。

2. 標準品的注入

抽取5 μ l的標準品，注入Flash Evaporization Unit中，此Flash Evaporization Unit已在詹氏等人的研究[11]中經過測試，證明其操作之差異在2% 以內，並且無破出(Breakthrough)現象的發生。

所有的採樣管在分析之前，皆注入相同量(400ng)的內標準品，以便定量時進行校正。在本實驗中是以八氟甲苯(octafluorotoluene)及對-溴氟苯(p-bromofluorobenzene)做為內標準品。這是因為octafluorotoluene的滯留時間很接近benzene；而p-bromofluorobenzene的滯留時間很接近3-EP，因此對於benzene以及3-EP的定量將更為準確。

四、方法偵測極限之決定

本實驗之偵測與定量極限的測定方法，是取五根採樣管，注入2 ng/ μ l濃度的標準品5 μ l(即10 ng的量)。放入儀器分析後，由其分析所得的量，可得出其標準偏差，再將此標準偏差乘以3倍，即為此化合物之偵測極限[7]。

五、分析系統準確度之決定

取濃度 $50 \text{ ng}/\mu\text{l}$ 的標準液 $5 \mu\text{l}$ (即 250 ng 的量)，添加入採樣管中，再將此採樣管放入熱脫附裝置中脫附分析，其結果由檢量曲線換算成濃度；重複進行此測試步驟三次，計算其結果的準確性及儀器的穩定度。

六、採樣器破出實驗之決定

四支採樣管分別注入 $5 \mu\text{l}$ 的 $100 \text{ ng}/\mu\text{l}$ 濃度的標準品，即每支採樣管中，含有15種化合物各 500 ng 。每支採樣管的後面，再接上一支乾淨的採樣管，後連接一台個人空氣採樣幫浦，流量為 $60 \text{ ml}/\text{min}$ 。這四組模擬採樣的設備，接上一個有10組通口的不鏽鋼管(圖一)，這不鏽鋼管分為兩層：內層通以 $3 \text{ L}/\text{min}$ 流速的乾淨空氣，外層通以定溫的水，以確保實驗在固定溫度狀態下進行。高壓空氣經過活性碳等的過濾設備，去除有機氣體與水份，並調整濕度後，通入上述不鏽鋼管中。當各採樣設備連接上不鏽鋼管後，同時啟動幫浦，每隔一個小時就取下一組採樣設備，因此各採樣設備，便通過 3.6 L 到 14.4 L 不等體積的空氣。而各個前置與連接其後的採樣

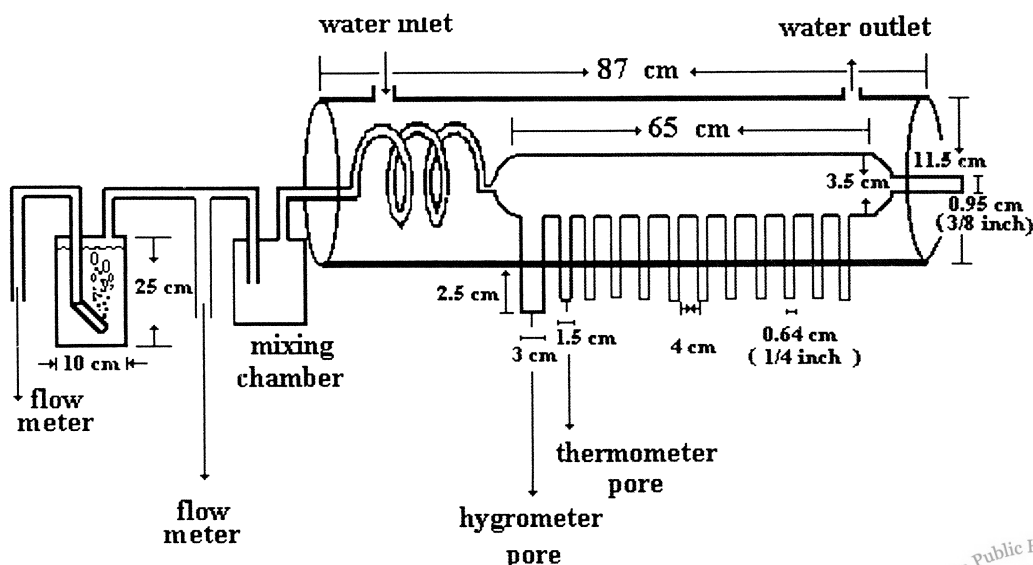
管，則放入分析系統中分析定量，比較前後兩根採樣管，可瞭解在該採樣體積下，採樣管是否有破出的現象。

另有一組採樣設備，不注入標準品，與其他採樣設備一起，連接在不鏽鋼管上，抽取空氣四小時，以判定Zero Air是否有污染物的存在。此外在不鏽鋼管上，沒有連接採樣設備的通口，以不鏽鋼的六角螺帽密封。不鏽鋼管尚有連接酒精溫度計，與直讀式溼度計，以監測並記錄實驗過程中的溫濕度狀況。直讀式溼度計在實驗之前，須經過校正。

七、與Tenax-GC之平行比對

為了解本採樣、分析系統的實用性，因此在系統建立完成後，將本採樣分析方法，與已成功的應用在台北市通勤時的大氣環境、辦公室及教室等室內環境中VOCs採樣的Tenax-GC採樣分析設備[11-13]，一起採樣進行比較。

將本採樣管與填充 0.6 g Tenax-GC吸附劑的採樣管，一起進行採樣，採樣地點是在環保署的古亭監測站上，採樣分為兩類：一為高流量短時間之採樣，幫浦流速為 $60 \text{ ml}/$



圖一 破出體積實驗設備之剖面圖

min，採樣時間是1小時，從上午10點至11點；一為低流量長時間之採樣，幫浦流速為10 ml/min，採樣時間是12小時，從上午10點至晚上10點。

Tenax-TA/Carbotrap採樣管，是以上述實驗所得之條件進行脫附；而Tenax-GC採樣管之脫附，則是依據詹氏等人[11]的條件，進行熱脫附。但是層析儀的管柱、升溫程式，及質譜儀的條件，兩種採樣設備則完全一致。

兩種採樣管，在每種採樣方式中，皆採集對照樣本(Duplicate Sample)，如此不僅可瞭解兩種採樣設備的可比性，亦可瞭解各採樣設備之準確度。

八、田野運用

本次調查主要在瞭解本方法是否適用於室內環境中之VOCs及3-EP的採樣及分析，因此選定六個抽煙情形較頻繁的家戶，於1994年3月22日至3月30日，進行室內空氣品質採樣。

空氣採樣大約開始在晚上7點30分至8點30分之間，因為配合家戶活動時間，以及各家戶對台大基礎醫學大樓的距離不同，故採樣開始時間並不會十分一致。而採樣則結束於家戶就寢前。採樣時分為兩種形式，即高流速，短時間(60ml/min, 1小時)和低流速，長時間(10ml/min, 12小時)。

結 果

一、最佳分析條件之建立

圖二是分析標準品得到的層析圖譜，GC的最佳升溫程式是：起始溫度設在35℃，維持六分鐘，再以每分鐘3℃升溫速度升至142℃，維持1分鐘，而後以每分鐘10℃的速度，快速升溫至200℃，保持3分鐘。質譜儀以掃描(scan)的形式，完成偵測步驟，掃描核質比(m/z)的範圍從35到250。層析管柱是：SUPELLOWAX™10 (60m*0.25mm*0.25um) fused silica capillary column。

熱脫附裝置的過程，是利用高溫脫附方

式，將採樣管中的樣本從吸附劑上脫附出，然後經過兩段的冷凝濃縮，再注入層析質譜儀中分析；其中熱脫附裝置的各項溫度、時間等條件的變動，會影響注入分析的量。以下是本實驗的各項條件及其決定因素：

1. 脫附溫度：250℃

在本項試驗中，一共測試三個溫度：230℃、250℃、270℃；其中230℃在第一次脫附之後殘留在採樣管上的比例從0.0%～10.1% (表一)，270℃的脫附溫度，則是大部分化合物在第二次脫附分析時，其量皆低於偵測極限。250℃的脫附溫度，化合物在第二次脫附分析中，僅有少數殘留，且其殘留比率從o-xylene與heptene的0.0%～n-butylbenzene的3.5%，並不十分嚴重，因此選擇250℃為脫附溫度。

2. 傳送溫度：270℃；傳送時間：5 min

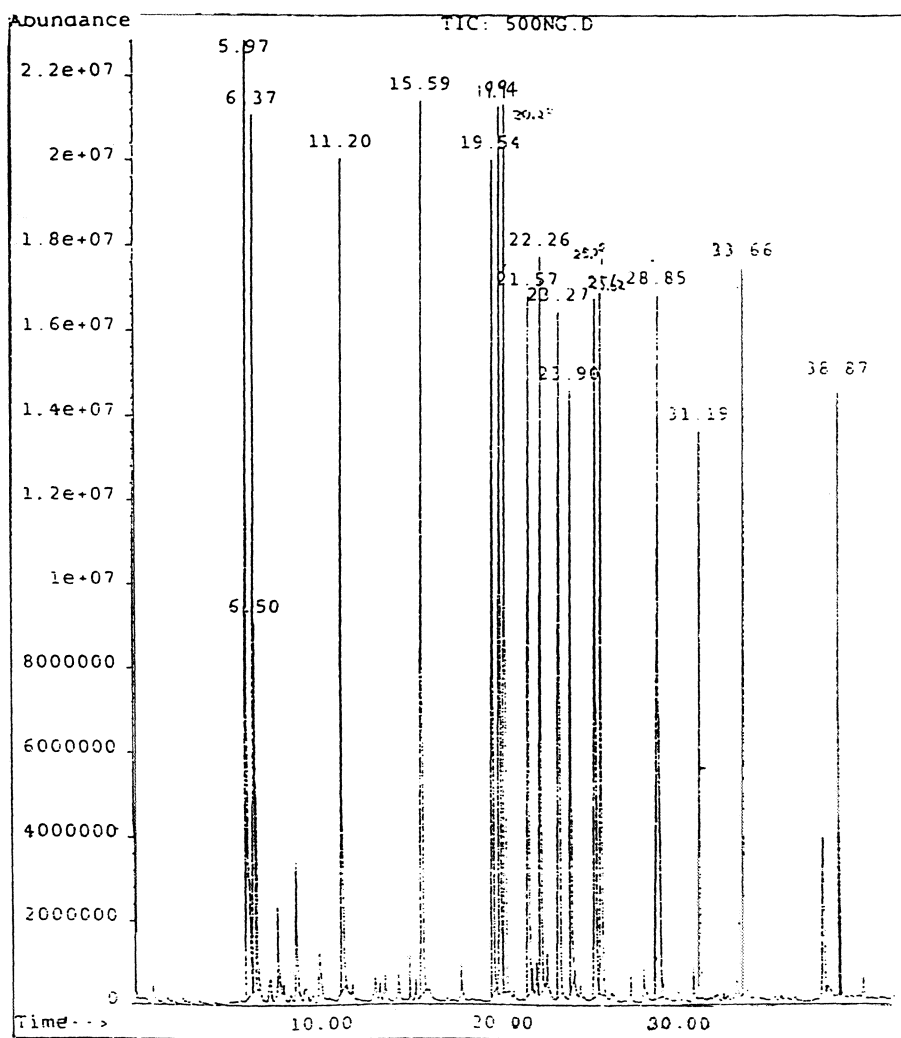
當第一段冷凝管加熱，將化合物傳送至第二段冷凝管上的傳送溫度及時間變動時，可以發現滯留時間在較後面的化合物，其積分面積會有改變(表二)。如3-ethenylpyridine當傳送溫度由260℃增加到280℃時，其積分面

表一 測試熱脫附儀之各種脫附溫度得到之脫附殘存率(%)

化合物	230℃	250℃	270℃
heptene	0.0%	0.0%	0.0%
octane	1.7%	1.6%	1.0%
benzene	2.7%	2.4%	1.4%
toluene	1.0%	0.7%	0.0%
ethylbenzene	0.6%	0.5%	0.0%
p-xylene	0.9%	0.7%	0.0%
m-xylene	1.3%	0.5%	0.0%
Isopropylbenzene	1.0%	0.5%	0.0%
o-xylene	0.6%	0.0%	0.0%
pyridine	5.0%	3.1%	2.3%
n-propylbenzene	2.1%	1.0%	0.9%
2-picoline	4.4%	2.9%	3.0%
1,3,5-Trimethylbenzene	6.2%	2.8%	3.2%
n-butylbenzene	10.1%	3.5%	0.5%
3-Ethenylpyridine	8.5%	2.3%	0.0%

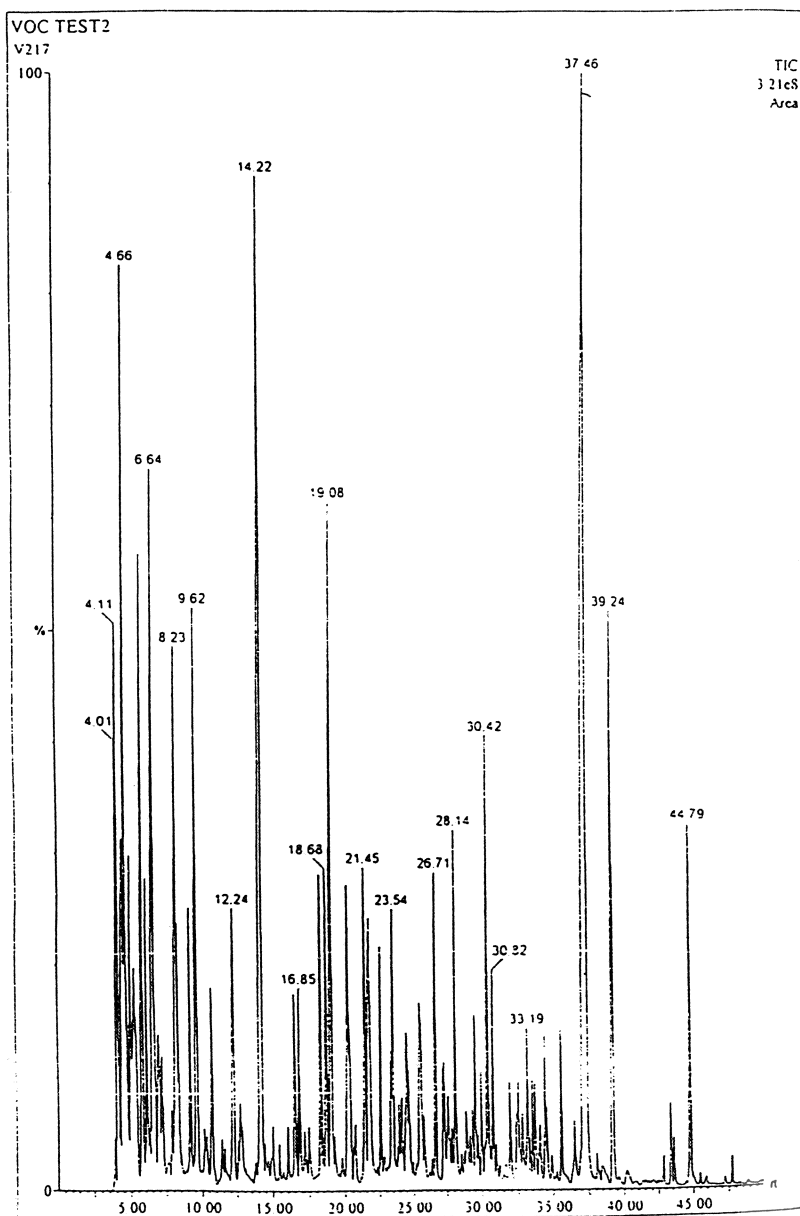
* 脫附效率 = 第二次脫附分析area / (第一次 + 第二次) 脫附分析area

5.97	heptane	19.94	p-xylene	25.29	2-picoline
6.37	heptene	20.25	m-xylene	25.62	1,3,5-Trimethylbenzene
6.50	Octafluorotoluene(inter 1)	21.57	isopropylbenzene	28.85	n-Butylbenzene
11.20	benzene	22.26	o-xylene	31.19	bromofluorotoluene(inter 2)
15.59	toluene	23.27	pyridine	33.66	3-Ethylpyridine
19.54	ethylbenzene	23.90	n-propylbenzene	38.87	3-vinylpyridine



圖二 標準品的層析儀圖譜

6.64	heptene	18.68	m-xylene	30.42	carbon tetrachloride
8.23	octane	19.08	isopropylbenzene	37.46	1,1,1-trichlororide
9.62	benzene	21.45	o-xylene	39.24	dichloroethane
12.24	toluene	23.54	n-propylbenzene	44.79	3-Ethylpyridine
14.22	ethylbenzene	26.71	1,3,5-Trimethylbenzene		
16.85	p-xylene	28.14	n-Butylbenzene		



圖三 台北市居家室內空氣樣本的層析儀圖譜

積會隨溫度愈高而愈大，而傳送時間愈長，其積分面積也會愈大。n-butylbenzene則沒什麼變動。此外在各項溫度及時間的變動之下，內標準品(p-bromofluorobenzene)的積分面積變動並不大，因此p-bromofluorobenzene是十分適合作為內標準品。

二、偵測極限(LOD)

在本實驗中各化合物的偵測極限為0.714 ng (1,3,5-Trimethylbenzene) 到4.88 ng (2-picoline)。若以14 L為採樣體積，則benzene的偵測極限為0.07 ppb；toluene為0.08 ppb；3-ethenylpyridine為0.05 ppb。

三、分析系統之穩定性(Repeatability)

系統準確度的測試結果見表三，各化合物在分析系統的測試結果，與實際標準品的濃度之差異範圍在2.1 ng~27.9 ng之間，其變異係數範圍在0.4%~13.6%之間，大部分的化合物，其變異係數都在10%以內，僅有octane、benzene與toluene之變異係數大於10%，但其變異係數也僅達到13%左右。

四、破出測試

在本破出測試的實驗中，測試溫度是維持在25℃~27℃之間；濕度則維持在62%~

表二 測試熱脫附儀脫附條件得到分析化合物與內標準品之反應面積比

Transfer	Temp	內標準品	2-Picoline	1,3,5-Trimethyl	n-Butyl	3-Ethenyl
Transfer	Time	之積分面積	化合物之積分面積/內標準品之積分面積	benzene	benzene	pyridine
260℃	5 min	533595945	1.68	4.06	2.70	1.32
270℃	5 min	534364208	1.75	4.03	2.54	1.64
280℃	5 min	554457979	1.68	4.01	2.57	1.80
300℃	5 min	536340999	2.39	1.84	2.53	1.49
300℃	4 min	512679497	2.36	1.84	2.59	1.36
300℃	3 min	540410708	1.78	2.41	2.45	0.95

表三 系統對各化合物分析準確度與穩定性測試結果(單位ng)

	1st	2nd	3rd	Mean	*SD	**CV%
heptene	245.1	265.0	228.9	246.3	18.08	7.3%
octane	227.6	287.0	229.2	247.9	33.84	13.6%
benzene	278.5	213.6	242.3	244.8	32.52	13.3%
toluene	275.7	224.4	262.1	254.1	26.58	10.5%
ethylbenzene	255.2	236.5	219.7	237.1	17.76	7.5%
p-xylene	255.8	230.4	214.	233.6	20.83	8.9%
m-xylene	245.5	225.5	227.5	232.8	11.02	4.7%
isopropylbenzene	254.2	246.1	230.4	243.6	12.10	5.0%
o-xylene	251.2	232.4	218.3	234.0	16.51	7.1%
pyridine	248.0	238.9	235.6	240.8	6.42	2.7%
n-propylbenzene	255.9	255.3	253.8	255.0	1.08	0.4%
2-picoline	259.6	277.7	275.2	270.8	9.81	3.6%
1,3,5-trimethylbenzene	255.2	294.3	278.6	276.0	19.68	7.1%
n-butylbenzene	255.8	291.5	286.4	277.9	19.31	6.9%
3-ethenylpyridine	243.5	263.2	252.3	253.0	9.87	3.9%

*SD(Standard Deviation)標準偏差： 平均數**CV%(Coefficient of Variation)變異係數：

67% 之間。

殘留率即為：【1-(後置採樣管中的量/前置採樣管中的量)】*100%。當採樣體積為7.2公升時，尚無破出現象產生，而採樣體積到達10.8公升時，benzene已有破出現象的發生。因此保險的方式是，當應用本採樣器來進行大氣環境中VOCs採樣時，採樣體積最好保持在7公升以內。

五、與Tenax-GC採樣分析系統之比較

將本採樣管與充填Tenax-GC吸附劑的採樣管，一起應用在實際的大氣採樣中，兩種採樣管在兩種採樣方式中(高流速、短時間；低流速、長時間)，皆進行對照樣本(Duplicate Sample)的採集，因此一共採集8個樣本。

由表四中可以發現：相同的採樣分析設備，其變異性較小，不管是Tenax-TA/Carbotrap或是Tenax-GC採樣分析設備，其變異係數多在10% ~20% 左右，在這兩種不同的採樣分析設備中，其分析所得之結果，除了benzene與toluene差異較大一些外，其他化合

物的差距多在1~2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 之間。在高流速、短時間的採樣方式中，以Tenax-TA/Carbotrap採樣分析設備，定量所得的平均濃度：benzene為12.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；toluene為30.59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；而以Tenax-GC採樣分析設備，定量所得的平均濃度，則為15.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 與43.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，差距為3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 與13.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在低流速、長時間的採樣方式中，以Tenax-TA/Carbotrap採樣分析設備，定量所得的平均濃度：benzene為15.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；toluene為47.08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；而以Tenax-GC採樣分析設備，定量所得的平均濃度，則為28.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 與64.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，差距為13.11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 與17.78 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

六、田野調查

表五列出本次在台北市家戶室內VOCs及3-EP的調查結果，在台北居家室內的VOCs的濃度中，以toluene為最高濃度的化合物(中位數：15.0 ppb)，benzene為次高濃度的化合物(中位數：13.4 ppb)；而在台北市的家戶，若其一個晚上的抽煙支數為14~35支，

表四 Tenax-TA/Carbotrap與Tenax-GC採樣器之採樣結果比較

	Tenax-TA /Carbotrap	Tenax-GC	Tenax-TA /Carbotrap	Tenax-GC
	高流量、短時間		低流量、長時間	
	CV%	CV%	CV%	CV%
heptene	73.1%	79.9%	21.34%	59.52%
octane	5.5%	67.3%	24.48%	16.93%
benzene	19.9%	17.8%	3.73%	11.66%
toluene	11.2%	9.1%	11.27%	6.36%
ethylbenzene	8.0%	3.1%	7.60%	16.19%
p-xylene	7.6%	1.6%	27.74%	14.37%
m-xylene	35.7%	9.4%	8.13%	6.59%
isopropylbenzene	9.5%	4.6%	7.60%	3.72%
o-xylene	6.9%	22.0%	126.31%	1.17%
pyridine	28.3%	24.0%	10.47%	120.10%
n-propylbenzene	96.1%	10.6%	11.00%	1.40%
2-picoline	12.7%	7.4%	1.03%	5.80%
1,3,5-Trimethylbenzene	1.1%	9.7%	6.63%	0.85%
n-butylbenzene	8.3%	131.4%	15.56%	101.28%

濃度單位：ug/m3
採樣時間：1小時
採樣流速：60ml/min

濃度單位：ug/m3
採樣時間：12小時
採樣流速：10 ml/min

表五 台北市家戶室內之VOCs及3-EP濃度值
(單位ppb；n=6)

	平均值	標準差	中位數
heptene	0.31	0.42	0.09
octane	1.07	0.28	0.99
benzene	14.07	3.16	13.42
toluene	18.95	4.07	15.00
ethylbenzene	2.36	1.44	1.19
p-xylene	2.54	1.45	1.37
m-xylene	5.28	3.25	2.69
Isopropylbenzene	0.12	0.06	0.08
o-xylene	3.21	1.56	1.75
n-propylbenzene	0.32	0.15	0.20
1,3,5-trimethylbenzene	0.46	0.35	0.30
n-butylbenzene	0.45	0.62	0.12
cabron tetrachloride	0.33	0.29	0.10
1,1,1-trichloroethane	0.22	0.13	0.10
dichlorobenzene	0.52	0.51	0.42
3-ethenylpyridine	0.15	0.07	0.15

則其居家室內的 3-EP濃度約為0.2~0.05 ppb
(中位數：0.15 ppb)。

討 論

在本研究中，成功的將Tenax-TA/Carbotrap採樣設備與分析技術建立起來，也成功的分析出環境二手煙的指標—3-EP。本採樣設備結合Tenax-TA與Carbotrap兩種吸附劑，是希望以Carbotrap對低碳數的化合物，有較強的吸附能力，來補強Tenax吸附劑，對等於或小於6個碳的化合物，吸附能力較為薄弱的缺點。這是因為Tenax與Carbotrap的吸附原理並不相同，Tenax是以2,6-diphenyl-p-phenylene為單位的多孔聚合物，其吸附能力是來自芳香族上的負價 π 電子(negative charges from the aromatic π electrons)及單配對電子的氧分子(lone pair of electrons at the ether oxygen)。而Carbotrap是一種高純度的石墨碳(graphitized carbon)，它並無表面離子(surface ions)或具活性的團基(active groups)，來吸附化合物；它是靠表面的London dispersion forces與化合物產生interaction來吸附化合物。因此吸附表面的大小，就決定了Carbotrap的吸附對象：例如CarbotrapTM的表面積為100m²/

g，因此可吸附碳5-碳8的碳氫化合物；而Carbotrap C的表面積較CarbotrapTM為小(12m²/g)，因此它的吸附對象，就是碳數較高的大氣化合物。

不過本次實驗中所使用的層析管柱，在常溫時對於低碳數的化合物的層析效果並非相當理想，因此在分析實際的大氣樣本時，滯留時間在4~6分鐘的許多化合物，都無法完全分離，而使圖峰重疊。例如heptane，其滯留時間就在此範圍之內，故其peak並不易辨識而放棄定量。因此若欲以兩種吸附劑，來增加採集化合物的種類，最好再尋找一個能適用於大範圍化合物的層析管柱，或是加裝GC烘箱的冷卻系統，以確定所採集的化合物，都能成功分離、定量；否則以Carbotrap為吸附劑，仍無法達到增加較低碳數的化合物的採集與定量的目的，會是一種浪費。

此外，本研究中成功的估計本採樣設備的破出狀況。破出(breakthrough)的定義就是：採樣的體積，超過了吸附劑所能捕集的體積或重量，稱為破出[14]。而滯留體積(retention volume)的定義是：當挑戰的化合物，由吸附劑後開始有訊號出現的那一點之前所通過的體積[15]。大部分時候，滯留體積是被當成破出體積的同義詞[14]，但是也有作者表示，破出體積應略小於滯留體積，這是因為儀器偵測極限的限制[15]。

有許多因素都會改變採樣器對目標化合物(target compound)的破出體積，例如流速、化合物濃度、溫度、濕度等。而現實的大氣環境中，是含有相當多的種類的化合物，因此每次添加單一化合物的破出實驗，所得到的破出體積，或許會與實際應用時的狀況有所差異。因此在本實驗中，一次將15種化合物以最高的濃度(1000ng/ μ l)，注入採樣管中進行破出實驗。如果在本實驗測試的狀況下，尚無破出現象產生的化合物，在實際環境的採樣中，在該試驗體積之內，應該不會有破出情況的發生。而在本實驗中，有破出現象發生的化合物，其破出發生時的試驗體積，應該也會較接近實際環境採樣時破出發生時的採樣體積。而且利用本破出實驗設備，可以改變實驗溫度與濕度，以瞭解環境

的變動，對於破出現象的影響，此外，改變測試化合物的濃度或是種類，也有助於瞭解影響破出發生的因素。

將本結果與TO-1方法中，美國EPA對以Tenax-GC為吸附劑的採樣管的破出體積的建議值比較，發現TO-1中benzene的retention volume是19升/每克Tenax-GC，若換算為0.6克，則其retention volume為11.4升，較本破出實驗的結果為大，則此結果與本採樣管以Carbotrap，加強對碳數較少的化合物的吸附能力的希望，有所違背。但是在本實驗中，是將15種化合物一起注入採樣管中，進行破出實驗，依據文獻表示[16,17]，當採樣管中含有兩種以上的化合物，則會因吸附劑只有固定的吸附位置，而使化合物彼此因為競爭，造成各別的retention volume會下降。因此本結果中，benzene的retention volume，較TO-1方法中以Tenax-GC為吸附劑的retention volume為低，並不能表示以本採樣管進行採樣，benzene較容易破出，應該以Tenax-GC採樣管進行同樣的實驗，再做一比較；由此也可以瞭解，以單一化合物進行破出實驗所得到的retention volume，是否在實際應用上會有高估的現象。

本研究亦嘗試將Tenax-TA/Carbotrap與Tenax-GC兩種採樣設備，一起進行採樣分析的比較，結果發現：相同的採樣設備，其結果較為相近；而這兩種不同的採樣設備，除了benzene與toluene，測量所得的結果差異較大之外，其他化合物的可比性都很高。因此本採樣設備所得之結果，可以與以Tenax-GC採樣設備的結果進行比較。至於benzene與toluene之測量結果差異較大的原因可能為實驗的誤差，其牽涉的原因可能為採樣分析人員的疏忽、吸附情形差異較大、儀器本身靈敏度……等問題。

將本採樣器應用於台北市居家室內的空氣採樣，可成功定量出15種VOCs及3-EP，並且根據Heavner等人的研究[9]，在ETS的組成中3-EP/benzene的比例為1.3，因此由公式： $((3\text{-EP/benzene})_{\text{chamber}} / (3\text{-EP/benzene})_{\text{field}})$ ，可估算出ETS對benzene濃度的貢獻比例。依據上述公式來估算，台北市的住戶，

若其住家面積約在40坪左右，一個晚上的抽煙支數在14~35支，則ETS對其室內benzene的貢獻比例約在0.3%~1.7%（平均值：1.0%）。推算出台北市居家室內ETS對benzene的貢獻比例。但是由本次採樣中發現，3-EP是一種大氣環境中存在的量很少的化合物，在本次進行室內採樣的家戶，都是抽煙程度相當嚴重的家戶，而3-EP的濃度卻只在0.15 ppb左右的濃度，因此這可能成為3-EP作為估算ETS對於環境中VOCs濃度貢獻的指標的一個障礙。此外，本研究並未進行各ETS組成化合物比例的實驗，因此僅能依據文獻的資料，進行ETS對於環境中VOCs濃度貢獻的估算，但是這個ETS組成比例的資料，是否適用於台灣的香煙品牌，我們並不能確定，因此將來若有台灣常用品牌香煙的ETS化合物組成比例的資料，應可更準確的獲知在台灣的室內環境中，香煙對於大氣中VOCs的貢獻比例。

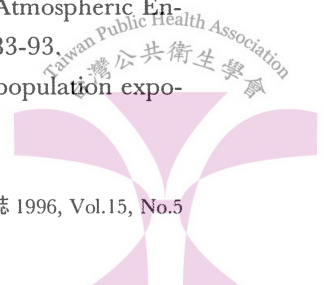
在本研究中並未進行回收率的測試，但是本次田野調查的採樣管，皆在-20℃的冷藏庫中保存，採樣後一週內分析完畢，依據詹氏等人[11]的研究，當樣本保存在-20℃的溫度下一週內，大部分的化合物的回收率皆能達到85%以上，因此在本次調查中，假設採樣管中的化合物，因保存期間所引起的衰退的量是可以忽略的。

致 謝

在此要感謝行政院國家科學委員會對本研究經費的贊助（專案編號：NSC-82-0421-B002-295-Z），以及6戶接受住家室內空氣採樣的家戶的配合，使得本研究得以順利完成。

參考文獻

1. Molhave L., Hensen J.G., and Larsen S. Subjective reactions to volatile organic compounds as air pollutants. *Atmospheric Environment* 1991; **25A**:1283-93.
2. Stolwijk J. Assessment of population expo-



- sure and carcinogenic risk posed by volatile organic compounds in Indoor Air. Workshop on Indoor Air Quality. Risk Analysis 1990; **10**(1):49-57.
3. Tancrede M. The carcinogenic risk of some organic vapors indoors: a theoretical survey. Atmospheric Environment 1987; **21**(10): 2187-205.
4. Molhave L., Bach B., and Pedersen O.F. Human reactions to low concentrations of volatile organic compounds. Envir Int. 1986; **12**:167-75.
5. Nelson P.R., Heavner D.L., Collie B.B., Maiolo K.C. and Ogden M.W. Effect of ventilation and sampling time on environmental tobacco smoke component ratios. Environ. Sci. Technol. 1992; **26**(10):1909-15.
6. Hines A.L., Ghosh T K., Loyalka S K. and Warder R C. Indoor air quality and control. New Jersey: PTR Prentice-Hall, Inc A Simon&Schuster Company Englewood Cliffs, 1993; 43-52.
7. Winberry W.T., Jr., Murphy N.T. and Rigin R.M. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. EPA. 600/4-89/017, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, June, 1988.
8. Walling J.F., Bumgarner J.E., Driscoll D.J., Morris C.M., Riley A.E. and Wright L.H. Apparent reaction products desorbed from Tenax used to sample ambient air. Atmospheric Environment 1986; **20**(1):51-57.
9. Heavner D.L., Ogden M.W. and Nelson P.R. Multisorbent thermal desorption / gas chromatography / mass spectrometer detection method for the determination of target volatile organic compounds in indoor air. Environ. Sci. Technol 1992; **26**:1737-46.
10. Weston R.F. Determination of volatile organic compounds in air. The 6th international conference on indoor air quality and climate, 1993, Helsinki, Finland, **2**:269-74.
11. 詹長權、林守香、何國榮：大氣中揮發性有機化合物以Tenax吸附採樣GC/MS分析方法之探討。化學 1993; **51**(3):273-86.
12. Chan C.C., Lin S.H. and Her G.R. Student's exposure to volatile organic compounds while commuting by motorcycle and bus in Taipei city. Air & Waste 1993; **43**: 1231-38.
13. Chan C.C., Lin S.H. and Her G.R. Office worker's exposure to volatile organic compounds while commuting and working in Taipei city. Atmospheric Environment 1994; **28**(14):2351-59.
14. Gallant R.F., King J.W., Levins P.L. and Piecewicz J.F. Characterization of sorbent resins for use in environmental sampling. EPA-600/7-78-054, March, 1978.
15. Brown R.H. and Purnell C.J. Collection and analysis of trace organic vapor pollutants in ambient atmospheres", The 6th international conference on indoor air quality and climate, 1993, Helsinki, Finland, **2**:79-89.
16. Yoon Y.H., Nelson J.H., Lara J., Kamel C. and Fregeau D. A theoretical model for respirator cartridge service life for binary systems: application to acetone/syrene mixtures. AM.IND .HYG.ASSOC.J 1992; **53**(8):493-502.
17. Comes R., Flesca N. G. and Menard T. Langmuir-derived equations for the prediction solid adsorbent breakthrough volumes of volatile organic compounds in atmospheric emission effluents. Anal. Chem 1993; **65**: 1048-53.

DEVELOPMENT OF A SAMPLING AND ANALYTICAL METHOD FOR VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCs) AND 3-ETHENYLPYRIDINE (3-EP) USING SOLID ADSORBENT, THERMAL DESORPTION PROCEDURE AND GAS CHROMATOGRAPH/MASS SPECTROMETER

CHANG-CHUAN CHAN AND CHIA-HUA KU

This study was designed to develop a technique to sample indoor/outdoor volatile organic compounds (VOCs) in Taipei. About 12 VOCs of C6-C12 and 3 pyridines, including 3-ethenylpyridine (3-EP), were successfully collected by the multi-sorbent sampling tubes, which contain Tenax-TA® and Carbotrap®, and accurately analyzed by a thermal desorption unit coupled with a gas chromatography with mass spectrometer. The desorption efficiencies for most of the target compounds were above 97%. The detection limits (LOD) ranged from 0.714 ng for 1,3,5-trimethylbenzene to 4.88 ng for picoline per sampling tube. Based on the 14 L sampling volume, the LOD's were 0.07 for benzene, and 0.08 ppb for toluene. The coefficient of variance (CV) of the 6 analyzed sam-

pling tubes with the same amounts of VOCs ranged from 0.4% to 13.6% for most of the target compounds. The breakthrough volumes of 15 VOCs with a total amount of 7,500 ng under the condition of 25°C and 65% relative humidity were all greater than 14 L except for benzene, which was less than 7.2 L. The differences between Tenax-GC® tubes and the multi-sorbent sampling tube in measuring VOCs in the field were within 20% for most of the VOCs. In the field application of 6 homes with smokers, the sampling and analytical system had measured an average concentrations of benzene at 14.1 ppb and 3-EP at 0.15 ppb. (*Chin J Public Health (Taipei)*: 1996; 15(5): 434-446)

Key words: *volatile organic compounds (VOCs), Tenax, Carbotrap, environmental tobacco smoke*

Institute of Occupational Medicine and Industrial Hygiene,
College of Public Health, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, R.O.C.

Taiwan Public Health Association
台灣公共衛生學會

