

塑膠中鄰苯二甲酸酯類檢測方法—氣相層析質譜儀法

中華民國 100 年 10 月 19 日環署檢字第 1000090933 號公告

自中華民國100年12月15日生效

NIEA T801.10B

一、方法概要

樣品經破碎至直徑約 2 mm 以下後，稱取適量樣品加入四氫呋喃（Tetrahydrofuran；THF）經超音波震盪萃取後，再加入正己烷，取上層液經 0.45 μm 濾膜過濾後，以氣相層析質譜儀分析鄰苯二甲酸酯類含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢測塑膠原物料、含塑膠之成品、市售玩具及塑膠廢棄物中鄰苯二甲酸酯類(如表一)毒性化學物質之檢測，其他鄰苯二甲酸酯類化合物，經驗證且符合本方法之品管要求，亦適用之。

三、干擾

- （一）測定時，若樣品含其他類似結構之化合物，可能造成檢驗結果偏高之干擾。
- （二）具有與鄰苯二甲酸酯類同等性質的雜質，可能會導致檢測結果偏高現象，此類污染常源自塑膠器皿，故在分析過程中，不可使用塑膠器皿。

四、設備及材料

- （一）分析天平：可精秤至 0.1 mg。
- （二）微量注射針：10 μL 、25 μL 、100 μL 、500 μL 或管端為玻璃材質之微量移液管。
- （三）破碎設施：例如低溫冷凍研磨器（Cryogenic-mill）：如 SPEX SamplepreP 6750 Freezer Mill 冷凍磁石研磨器或類似功能之研磨器(選用)。
- （四）液態氮。
- （五）上機用樣品瓶：1.8 mL 或其他適當大小，瓶蓋附鐵氟龍墊片玻璃瓶。
- （六）玻璃樣品瓶：40 mL 或其他適當大小，瓶蓋附鐵氟龍墊片。
- （七）玻璃棉：使用前依序以二氯甲烷及正己烷浸泡淋洗，以氮氣吹乾後置於褐色瓶內備用，亦可使用市售清洗過之玻璃棉。
- （八）PTFE 濾膜：0.45 μm ，25 mm 或同級品。
- （九）氮氣及氬氣：純度為 99.999% 以上，可使用去水、去有機物及去氧裝置淨化之。

- (十) 氮氣吹乾裝置。
- (十一) 超音波洗淨器或震盪器：功率大於 300 瓦之超音波洗淨器或震盪器。
- (十二) 氣相層析/質譜儀 (GC/MS) 系統。
 - 1. 氣相層析儀：具升溫程式系統及進樣分流裝置。
 - 2. 層析管柱：DB-5MS 或 ZB-5MS，30 m (長) × 0.25 mm (內徑)，膜厚 0.25 μm 的毛細管柱或同級品。
 - 3. 質譜儀：具每秒掃瞄 45 至 450 amu 及使用 70 電子伏特能量撞擊，且注射 5 至 50 ng DFTPP，可產生符合表二要求的質譜圖，並具有掃瞄模式 (Scan) 及選擇離子監測模式 (SIM) 之功能。
 - 4. 數據處理：應有檢測數據處理及定量的軟體，並附有 NIST 的圖譜資料庫或類似資料庫以為比對。

五、試劑

- (一) 四氫呋喃，Tetrahydrofuran：殘量級或同級品。
- (二) 正己烷，n-Hexane：殘量級或同級品。
- (三) 環己烷，Cyclohexane：殘量級或同級品。
- (四) 質譜儀校正標準溶液：以正己烷或適當溶劑，配製 5 至 50 mg/L 的 DFTPP (Decafluorotriphenyl phosphine) 溶液，使用較靈敏儀器則可降低濃度。
- (五) 檢量線標準品：各成分明細如二、(二)。
- (六) 儲備標準溶液：標準溶液可用高純度標準品配製或市售經認可之溶液。
 - 1. 精秤約 0.0100 g 之高純度標準品，以正己烷或適當溶劑溶解此標準品於 10 mL 的定量瓶中，並定容至刻度；亦可使用市售已製備好之工作標準溶液。
 - 2. 將儲備標準溶液移至襯有鐵氟龍墊片之螺旋蓋樣品瓶中，貯存在 -10°C 以下，並避免光線照射；分析員應經常檢查儲備標準溶液有無衰退或溶劑蒸發的跡象，尤其是每次在使用此標準溶液建立檢量線前應格外注意。
- (七) 中間標準溶液之配製：將儲備標準溶液以正己烷或適當溶劑稀釋，配製成所需之單一或混合化合物之中間標準溶液。
- (八) 內標準品：Benzyl Benzoate (BB)，上機時在每個樣品中添加適量的內標準品，使每個內標準品的注入量約為 20 ng ~ 40 ng，使用較靈敏儀器則可降低注入量。
- (九) 檢量線標準溶液：取中間標準溶液，配製至少 5 種不同濃度之標準

溶液，並添加適量內標準品；本方法分析建議檢量線濃度可分為 SIM 及 Scan 兩段範圍其注入量為 0.2 至 250 ng 之間，但若欲分析鄰苯二甲酸二異壬酯（DINP）及鄰苯二甲酸二異癸酯（DIDP）之混合物時，該等濃度可視需要適度提高，此兩項在同一點檢量線之配製濃度建議為其他化合物 10 倍為宜（註 1）。

（十）第二來源標準品：可自行配製或市售經認可之標準品溶液。

六、採樣及保存

（一）原物料及產品依包裝直接採集，以原包裝在室溫下保存，保存期限依廠商建議時間為原則。

（二）其他性質樣品則依據本署公告之「事業廢棄物之採樣方法 NIEA R118」及其他相關檢測方法之規定執行。

七、步驟

（一）建議氣相層析質譜儀條件如下：

1. 氣相層析儀：

烘箱起始溫度：50°C 保持 1 分鐘

烘箱升溫過程：以 30°C/min 從 50°C 升溫至 280°C；再以 15°C/min 從 280°C 升溫至 300°C，維持 10 min

注入口溫度：290°C

傳輸管溫度：280°C

氣體及流速：高純度氦氣，每分鐘 1 mL

分流比率：1 比 1

分流時間：0.6 min 後開始分流

進樣量：1 µL

2. 質譜儀：

離子化方式：70 eV 能量撞擊

掃描速率：> 1 次/秒

可以掃描模式（Scan）或選擇離子監測模式（SIM）進行分析，選擇離子監測模式時，其監測離子條件如表三

（二）績效測試及建立檢量線：

1. DFTPP 績效測試：以氣相層析質譜儀進行分析前，應先分析 50 ng 或更小量之 DFTPP，所得質譜必需符合表二的要求。

2. 配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準溶液，注入氣相層析質譜儀，分析完成後，依照表三所列之化合物之定量離子，對應其對應內標準品，以下列公式計算各化合物在五種不同濃度中的感應因子（Response factor；RF）。

$$RF = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times C_x}$$

其中 A_x ：化合物定量離子尖峰面積

A_{is} ：對應之內標準品定量離子尖峰面積

C_x ：化合物在測定樣品溶液中的濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

C_{is} ：內標準品在測定樣品溶液中的濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

由上述求得之 RF 再算出每一化合物的平均感應因子 ($\overline{RF}$)、標準偏差 (SD) 及相對標準偏差百分比 (RSD%)，其計算如下：

$$\overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}}$$

$$RSD\% = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100\%$$

若每一化合物之 RSD% 小於 25% 則其相對感應因子在其校正濃度範圍內可視為常數，如此可用平均感應因子進行定量。若某一化合物之 RSD% 大於或等於 25%，則以標的物及內標準品之訊號比 (A_x/A_{is}) 對濃度之一次迴歸方式，繪製至少 5 點的校正濃度圖，其相關係數需大於或等於 0.99，使其定量時誤差最小。一般使用不通過原點的線性校正曲線，只要將儀器訊號與對應之校正標準品的濃度間作線性迴歸即可，其中儀器訊號值為非獨立之變數 y，而校正標準品的濃度為獨立變數 x。依下列線性方程式迴歸後，會得到一斜率和截距：

$$y = ax + b$$

其中：y：儀器訊號（標的物及內標準品之訊號定量離子尖峰面積和）。

a：直線的斜率(亦稱 x 的係數)。

x：校正標準品的濃度。

b：截距

將迴歸方程式移項，用以計算樣品的濃度，公式如下：

$$x = \frac{(y-b)}{a}$$

此校正公式可使用電腦化儀器，能直接將濃度數據讀出，同時以校正之最適公式 (Goodness-of-Fit equation) 作為定量之量測。

3. 檢量線製備完成，即應以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準溶液或獨立配製之標準溶液，進行分析確認，其分析結果相對差異百分比應在 $\pm 20\%$ 以內。

(三) 檢量線之續用性

將檢量線中間濃度標準品注入氣相層析質譜儀，以上述方法計算待測化合物的感應因子 (RF)，再以下列公式計算其相對差異百分比 (D%)。

$$D\% = \frac{RF - \overline{RF}}{\overline{RF}} \times 100\%$$

其中 $\overline{RF}$ 為化合物在檢量線建立時的平均感應因子

RF 為化合物在查核分析時的感應因子

將待測物視為檢量線查核化合物，其相對差異百分比均小於 20%，則認為分析系統良好且檢量線仍然適用。在分析過程中，至少每隔 12 小時須重複此查核步驟。

(四) 樣品分析

1. 樣品預處理：

- (1) 稱取代表性樣品約 5~10 g。
- (2) 直接剪碎成直徑約 2 mm 以下或先行剪碎成約 0.25 cm 見方大小，必要時再以冷凍粉碎或其他工具破碎至顆粒小於直徑約 2 mm 以下，收集於試樣瓶中待溶解分析。

2. 樣品之萃取 (註 2)：

- (1) 秤取約 0.5 g (或適量) 樣品 (W)，置入具鐵氟龍襯墊旋蓋之 40 mL 玻璃瓶中。
- (2) 加入 5 mL 四氫呋喃，置於超音波震盪器震盪 30 min，觀察是否完全溶解，若尚未完全溶解，重複前述程序一次，總震盪時間最多以 2 小時為限。
- (3) 加入正己烷 10 mL (添加量依每 5 mL THF 加入正己烷 10 mL 比例添加)，至少震盪混合 5 min。

(4) 取適量萃液以 0.45 μm PTFE 濾膜過濾萃液。

3. 上機分析：

- (1) 在 1.8 mL 上機樣品瓶置入填充瓶內管 (Insert Vial)，分別注入經過濾之濾液 0.2mL 與適量內標準品 (BB，建議上機濃度為 150 $\mu\text{g/mL}$) (註 3)，使樣品和檢量線標準溶液中內標準品濃度相同，以 GC/MS 上機分析。
- (2) 若樣品中含干擾物，致使化合物無法以原設定之定量離子定量時，應以其他較強且不受干擾之次要離子重新計算其感應因子，再加以定量；若樣品所含物質嚴重干擾分析，造成待測物無法定性與定量時，則樣品需經適當淨化步驟以去除干擾物，再重新分析。

八、結果處理

(一) 定性分析

樣品中待測物的判定可經由比較其相對滯留時間和質譜後確認。標準質譜可從 NIST 質譜資料庫或是從檢量線標準品的分析取得，以作為樣品定性的依據。樣品中待測物確認的判定如下：

1. 樣品中待測物的相對滯留時間 (Relative retention time, RRT) 必須在標準品 RRT 的 $\pm 6\%$ 單位之內，滯留時間則應以 12 小時內和樣品分析同一批次的檢量線查核分析為基準來比較。若樣品中有干擾物質存在，以致無法由總離子層析圖中得到待測物正確的滯留時間時，必須以待測物質中較為特殊的質量數，作一離子層析圖譜，並由其中得出該待測物的滯留時間。相對滯留時間的計算方式如下：

$$\text{RRT} = \frac{\text{RT}_x}{\text{RT}_{\text{is}}}$$

其中 RT_x : 待測物滯留時間

RT_{is} : 相對應內標準品滯留時間

2. 表三中各特性離子的相對強度，其與參考質譜之相對強度應符合表四規範，參考質譜可取自此氣相層析質譜所分析之標準品或參考資料庫。

(二) 定量分析

當待測物經定性確認後，可參考表三化合物之定量離子以內標準品校正法進行定量，八種鄰苯二甲酸酯類及內標準品之定量離子層析圖如圖一。

1. RSD% 小於 25% 時，使用內標準法定量：

$$C\% (w/w) = \frac{A_s \times C_{is} \times V \times D_f}{A_{is} \times \overline{RF} \times W \times 10^6} \times 100\%$$

其中 A_s = 待測物之定量離子尖峰面積（或高度）

C_{is} = 注入內標準品濃度（ $\mu\text{g/mL}$ ）

V = 樣品定容體積（ mL ）

D_f = 稀釋倍數

A_{is} = 內標準品的定量離子尖峰面積（或高度）

$\overline{RF}$ = 待測物的平均感應因子

W = 樣品取樣量（ g ）

2. RSD% 大於 25% 時，使用一次迴歸之曲線定量(其相關係數需大於或等於 0.99)：

$$C\% (w/w) = \frac{C_{ex} \times V_{ex} \times D_f}{W \times 10^6} \times 100\%$$

其中：

C_{ex} = 一次或高次迴歸曲線計算出之萃取液濃度（ $\mu\text{g/mL}$ ）

D_f = 稀釋倍數

W = 樣品取樣量（ g ）

V_{ex} = 樣品定容體積(mL)

九、品質管制

- （一）DFTPP 績效測試後，所有標準品溶液均應在 DFTPP 注射後 12 個小時內分析完成。在分析樣品過程中，至少每隔 12 小時須重複 DFTPP 績效測試。
- （二）檢量線至少包含 5 個不同濃度標準液。若每一化合物之 RSD% 小於 25% 則其相對感應因子在其校正濃度範圍內可視為常數，如此可用平均感應因子進行定量。若某一化合物之 RSD% 大於 25%，則以訊號比（ A_x/A_{is} ）對濃度之一次或高次迴歸方式，繪製至少 5 點的校正濃度圖，其相關係數需大於或等於 0.99，使其定量時誤差最小。
- （三）檢量線製備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（若無第二來源標準品時，至少應使用另一獨立配製之標準品）進行檢量線確認分析，其相對差異百分比應在 $\pm 20\%$ 以內。
- （四）每 12 小時，必須以中間濃度標準溶液查核檢量線，若其相對差異百分比在 $\pm 20\%$ 以內，則可使用原檢量線分析，若超過 $\pm 20\%$ ，

則應重新製備檢量線。

(五) 每批樣品(至多 20 個樣品)分析時,必須執行一個空白樣品分析,一個重複樣品分析。

(六) 空白樣品分析值,分析高濃度樣品(% 級)應小於檢量線最低點濃度之 1/10;低濃度樣品(ppm 級)應小於檢量線最低點濃度之 1/5。

十、精密度、準確度與法偵測極限

單一實驗室之鄰苯二甲酸酯類塑膠盲樣分析結果之精密度、準確度及法偵測極限如表五。

十一、參考文獻

1. US Consumer Product Safety Commission Directorate for Laboratory Sciences Division of Chemistry Method: CPSC-CH-C1001-09.3 Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates,2010.

2. 水中半揮發性有機化合物檢測方法—氣相層析質譜儀法, NIEA W801.51B, 中華民國 100 年 2 月 6 日公告。

3. 行政院環境保護署,事業廢棄物之採樣方法, NIEA R118.02B, 中華民國 94 年 5 月 6 日公告。

4. 毒性化學物質中有機化合物檢測方法—氣相層析質譜儀法 NIEA T706.22B, 中華民國 99 年 12 月 16 日公告。

5. 中華民國國家標準(CNS 15138, Z8139)塑膠玩具中鄰苯二甲酸酯類可塑劑檢驗法。

註 1: 鄰苯二甲酸二異壬酯(Diisononyl Phthalate; DINP)及鄰苯二甲酸二異癸酯(Diisodecyl Phthalate; DIDP)之標準品有單支波峯及多波峰之別,購置時宜多加注意。

註 2: 樣品之萃取亦可依中華民國國家標準(CNS 15138, Z8139)塑膠玩具中鄰苯二甲酸酯類可塑劑檢驗法處理分析

註 3: 或依儀器靈敏度及樣品濃度適度調整取用量。

註 4: 廢液分類處理原則—本方法所產生之有機廢液依含氯有機溶劑處理。

表一 鄰苯二甲酸酯類一覽表

化合物名稱	CAS No.
鄰苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate ; DMP)	131-11-3
鄰苯二甲酸二乙酯 (Diethyl phthalate ; DEP)	84-66-2
鄰苯二甲酸二丁酯 (Dibutyl phthalate ; DBP)	84-74-2
鄰苯二甲酸丁基苯甲酯 (Benzyl butyl phthalate ; BBP)	85-68-7
鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (Di (2-ethylhexyl)phthalate ; DEHP)	117-81-7
鄰苯二甲酸二辛酯 (Di-n-octyl phthalate ; DNOP)	117-84-0
鄰苯二甲酸二異壬酯 (Di-isononyl phthalate ; DINP)	28553-12-0 68515-48-0
鄰苯二甲酸二異癸酯 (Di-isodecyl phthalate ; DIDP)	26761-40-0 68515-49-1

其他鄰苯二甲酸酯類請參考最新公告毒性化學物質一覽表，亦可使用本方法檢測，但須自行驗證。

表二 DFTPP 質量強度要求標準

質量	強度標準
51	質量 198 的 30~60%
68	小於質量 69 的 2%
70	小於質量 69 的 2%
127	質量 198 的 40~60%
197	小於質量 198 的 1%
198	最大尖峰，100%相對強度
199	質量 198 的 5~9%
275	質量 198 的 10~30%
365	大於質量 198 的 1%
441	存在但小於質量 443
442	大於質量 198 的 40%
443	質量 442 的 17~23%

表三 鄰苯二甲酸酯類待測物滯留時間及監測離子群

化合物	滯留時間 (min)	主要離子 (m/z)	次要離子 (m/z)				定量離子 (相對於主 要離子 149 之比值)
			1	2	3		
SIM Group 1	5 - 9.5						
DMP	6.6	163	194				163 (100%)
DEP	7.2	149	177	222.1			149 (100%)
B. B.(內標準品)	7.9	91.1	105	194	212		105
DBP	8.5	149	167	205	223		223 (4%)
SIM Group 2	9.5 - 10.4						
BBP	9.8	149	91.1	206			206 (27%)
DEHP	10.4	149	167	279			279 (10%)
SIM Group 3	10.4 - 結束						
DNOP	11.2	149	167	261	279		279 (12%)
DINP	11.6	149	149	293			293 (26%)
DIDP	12.1	149	167	307			307 (27%)

註：滯留時間視層析條件而定。

表四 相對離子強度之最大容許誤差

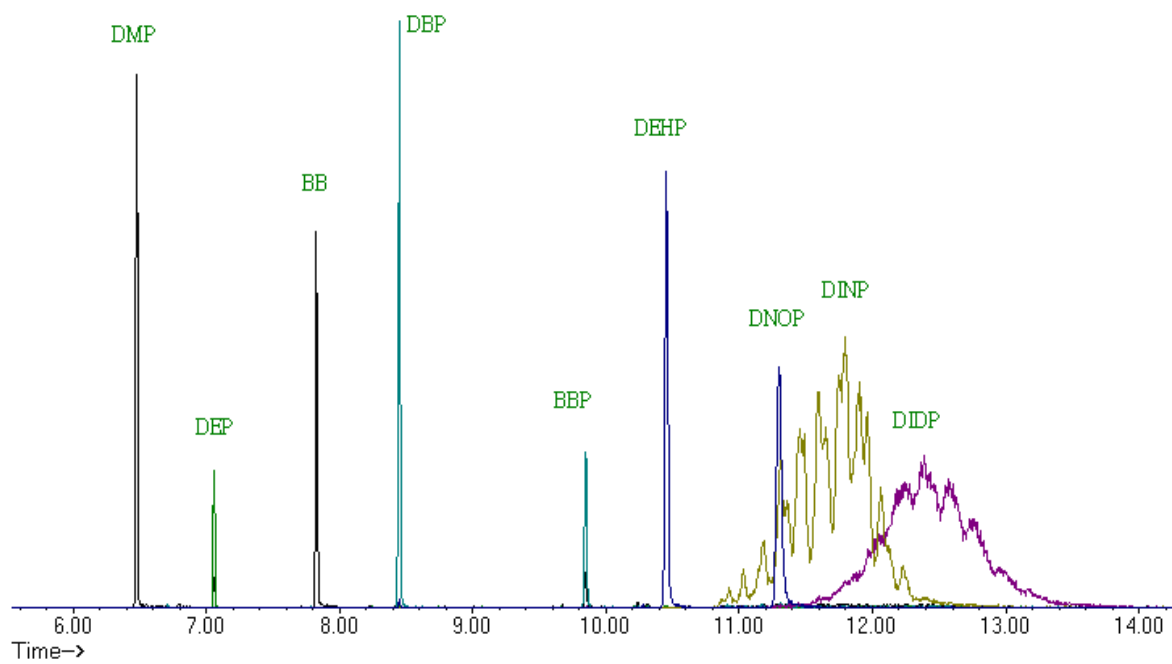
相對強度 (% of Base Peak m/z=149)	兩離子相對強度之 允許誤差
>50%	±20%
>20% to 50%	±35%
>10% to 20%	±50%
≤10%	±80%

註：例如在參考質譜資料中某一離子相對強度為 20%，則樣品分析中同一離子之相對強度須在 10%~30% 之間。

表五 單一實驗室分析塑膠盲樣¹之精密度²、準確度²及方法偵測極限³

化合物	添加濃度 (%)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	相對標準偏差 (RSD%)	分析 次數	方法偵測極限 (%)
.B.B(I.S)	---	---	---	---	4	---
DMP	NA	NA	NA	NA	NA	0.00008
DEP	NA	NA	NA	NA	NA	0.00010
DBP	1.00	63~67	65.4	2.72	4	0.00011
BBP	1.00	54~64	60.8	7.34	4	0.00010
DEHP	1.00	64~76	72.1	7.55	4	0.00057
DNOP	1.00	65~77	73.7	8.38	4	0.00020
DINP	1.00	80~94	89.5	7.70	4	0.00054
DIDP	1.00	127~143	134.8	5.23	4	0.00010

- 註：
- 1.樣品來源：財團法人塑膠工業技術發展中心驗證技術部驗證開發組。
 - 2.測試方法：約取 0.5 g 溶於 (5+5) mL THF 後，再加入 20 mL 正己烷混勻後，以 0.45 μ m 濾片過濾，取 0.3 mL 濾液+1.0 mL 環己烷+IS (BB) 200 ppm 10 μ L 混勻，質譜以離子掃描模式 (Scan) 進行分析。
 - 3.方法偵測極限：約取 0.5 g 空白基質樣品添加 12/120 μ g/mL * 0.1 mL 及 0.2 mL 之 8 種鄰苯二甲酸酯類標準品，計 2 組 7 重複樣品，依方法執行前處理，質譜以選擇離子監測模式 (SIM) 進行分析。
 - 4.層析條件：注入 1.0 μ L ；split：1：1，Oven：最初 50°C 保持 1 min，再以 30°C/ min 從 50°C 升溫至 280°C；次以 15°C/min 從 280°C 升溫至 300°C，維持 10 min，氮氣流速：1.0 mL / min。



圖一 八種鄰苯二甲酸酯類及內標準品之定量離子層析圖(Extracted Ion Current Profile,EICP)