

排放管道中揮發性有機化合物檢測方法 －揮發性有機化合物採樣組裝／氣相層析質譜儀法

中華民國86年9月17日（86）環署檢字第53054號公告
NIEA A721.70B

一、方法概要

排放管道中揮發性主要有機有害成份（Volatile Principal Organic Hazardous Constituents, V-POHCs），利用揮發性有機化合物採樣組裝（Volatile Organic Sampling Train, VOST）以定流量採集至含Tenax-TA及Tenax-TA/活性碳吸附劑之兩段吸附管中，以熱脫附（Thermal Desorption）與吹氣捕集（Purge & Trap）方式將吸附管中的揮發性待測有機物集中於分析吸附管後，再熱脫附注入氣相層析質譜儀（GC/MS）中，測定樣品中揮發性有機化合物的含量。

二、適用範圍

本方法適用於檢測焚化爐排放管道中揮發性有機化合物，並用來計算有害事業廢棄物焚化爐中揮發性有機化合物的破壞與去除效率(Destruction and Removal Efficiency, DRE),表一列出本方法經驗證之15種揮發性有機化合物及其沸點和方法偵測極限，其他適用之20種揮發性有機化合物如表二所示。適用範圍受限於樣品收集時揮發性有機化合物在吸附管可能的穿透效應，單一實驗室以一對吸附管收集20 L或更少樣品體積，檢測濃度範圍為 0.1 至 500 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ 。

三、干擾

- (一) 空氣樣品於運送或貯存過程中，可能因揮發性有機物質（特別是氟氯碳化合物及二氯甲烷）擴散而遭污染，須另準備乾淨之吸附管及試劑水作為野外空白，以檢查是否有污染。
- (二) 有機溶劑、試劑、玻璃器皿及其它容器可能造成樣品分析上的偏差及干擾，必須經由實驗室空白測試來確認無干擾現象。
- (三) 交互污染發生於連續分析高濃度與低濃度樣品，分析一異常高濃度樣品後，應分析一試劑水來確認是否有交互污染現象，在吹氣捕集系統中，分析一高濃度樣品後，應須準備一備用容器或適當之清洗裝置。
- (四) 實驗室分析揮發性物質應避免在有溶劑的環境下進行，尤其是避免二氯甲烷污染。
- (五) 熱脫附及吹氣捕集過程中，雜質經由氣體管路滲入造成污染，實驗室必須分析試劑空白來確認系統無污染現象。並避免使用非鐵氟龍材質的管路配件，流量的控制應避免使用橡膠成分的原件。

四、設備

- (一) VOST 採樣組裝主要原件之示意圖如圖一所示。VOST 採樣組裝包含一連結隔離閥之玻璃襯底採樣管，水冷式玻璃冷凝管，內部填充 Tenax-TA（約1.6g）之吸附管，收集凝結液之空吸收瓶，第二段水冷式玻璃冷凝管，內部填充 Tenax-TA 及活性碳（體積比 3:1，各約 1 g）之第二段吸附管，矽膠乾燥管，校正過之浮子流量計，採樣泵，乾式流量計。採樣及測漏之壓力以位於矽膠管下端之氣體壓力計監測。採樣組裝原件說明如下：
 - 1.採樣管：內含有硼矽玻璃或石英玻璃襯底的不銹鋼管，組成前端置入玻璃綿以去除粒狀物。在採樣進行時，溫度應保持 130°C 以上，但須確保排放管道氣體通過 Tenax-TA 吸附管的溫度在 20°C 以下，當煙道溫度過高時，須使用水冷式採樣管，以保護採樣管並符合上述要求。
 - 2.隔離閥：為一不含油脂的開關閥，內附有玻璃球及可滑動的鐵氟龍塞子和接頭（Ace 8193或同級品）。
 - 3.冷凝管：能使排放管道氣流於進入第一段吸附管前溫度降為 20°C 以下之冷凝管（Ace 5979-14或同級品）。冷凝管的前端接頭處應在不使用油脂封口的 情況下能保持真空且不漏。

4. 吸附管：使用於 VOST 採樣組裝的吸附管構造圖如圖二所示，吸附管由長約10 公分，內徑1.6 公分的硼矽玻璃管構成，兩端出口處漸縮為1/4 或 3/8英寸，可使用 Cajon 或Swagelok 螺帽密封，並以玻璃綿將吸附劑固定於其間，其吸附劑的填充方式是每對吸附管的第一段填充約1.6 g的Tenax-TA 樹脂，第二段吸附管填充Tenax-TA及活性碳（體積比3:1，各約1 g）。第二段吸附管的填充方式須使氣流先流經Tenax-TA層，再流經活性碳層。
 5. 儀錶系統：VOST 採樣器的儀錶系統包括氣體壓力計，採樣泵，用來監測氣體流速的浮子流量計，準確度為±2%以內之乾式流量計，及相關的閥與裝置。監測第一段冷凝管出口處與第一段吸附管之間採樣氣流的溫度，可於第一段冷凝管末端外部裝一熱電偶計，其溫度應低於 20°C，否則應使用 其它能符合此冷卻功能之冷凝管。
 6. 樣品輸送管：以加熱線纏繞的鐵氟龍管，所有連接採樣管及VOST採樣組裝間管線的長度應不超過 5 英尺，接頭處應在不使用油脂封口的情況下能保持真空且不漏。
 7. Viton圓型墊圈：所有用於VOST採樣組裝中的圓形墊圈須為 Viton 材質，使用前須於200°C下加熱 48小時，再貯存於乾淨、有螺紋封帽的玻璃器皿內。
- (二) 熱脫附裝置：熱脫附裝置須具備熱脫附吸附管的能力，且有溫度控制裝置，能迅速加熱至 180±10°C，並通以不含有機物質的氮氣或氦氣者，須能夠符合方法 NIEA A714.10T—空氣中揮發性含鹵素碳氫化合物檢測方法—以Tenax-TA吸附劑採樣之氣相層析法的所有規定。
 - (三) 吹氣捕集裝置：吹氣捕集裝置包括三部份：樣品吹氣瓶，分析吸附管，及熱脫附器，須能夠符合方法 NIEA W781.50A—水中總三鹵甲烷檢測方法—吹氣捕捉氣相層析法的所有規定。
 - (四) 分析吸附管：至少長 25 cm，內徑 0.105 英寸，內部依序充填 1.0 cm 之Methyl Silicone上覆 3% OV-1 on Chromosorb W 或其他相當之物質，15 cm之2,6-Diphenylene Oxide Polymer (Tenax-60/80 mesh) 及8 cm 之 silicagel, Tekmar Trap B 或同級品。
 - (五) 質譜儀：為四極式質譜儀或其他相同功能者，具每秒至少可掃描45至300amu一次，使用對氟溴化苯 (BFB) 分析時，可以產生符合表三校正標準之質譜者。
 - (六) 分離管柱：DB-624，0.32 mmID x60 m，膜厚 1.8 μm 毛細管柱，J&W Scientific 或同級品。
 - (七) 天平：可精稱至 0.1 mg。
 - (八) 微量注射針：5 μL，2 μL。
 - (九) 移液管：5 mL，1 mL，200 μL，100 μL。
 - (十) 量瓶：10 mL，硼矽玻璃製附鐵氟龍瓶蓋。

五、試劑

- (一) 2,6-Diphenylene Oxide Polymer-TA (Tenax-TA 35/60 mesh)：新的 Tenax-TA 必須以甲醇及索式萃取法萃取 24小時，使用前置於 50°C 的真空烘箱中乾燥 6 小時。吸附管填充Tenax-TA 後將其加熱至 190°C，並通以30mL/min不含有機物之高純度氮氣進行熱烘焙，烘焙時間為12至28 小時。使用過之吸附管可以熱烘焙處理，再重覆使用。當吸附管吸附極高濃度之揮發性有機物時（例如 μg 量的有機化合物），吸附劑須以上述之過程淨化處理。
- (二) 活性碳 (Charcoal)：石油級 (Petroleum-base) 或同級品，新的活性碳不須處理即可使用。對於性 VOST 採樣組裝中吸附管內的活碳，只能使用石油級，其他等級者必須符合實驗室分析揮發性有機化合物的回收率值介於50至150%的標準。
- (三) 矽膠 (Silica Gel)
 - 1.6/16 mesh，指示劑型 (Indicator Type)，新買的矽膠可直接使用，並可回收矽膠，使用過之矽膠應於175°C下烘乾 2 小時以上，用於 VOST採樣組裝。
 - 2.35/60 mesh，Davison Chemical等級15或同級品，用於分析吸附管。
- (四) 甲基矽烷填充物 (Methyl Silicone Packing)：擔體為60/80mesh Chromosorb W，表面浸含 3% OV-1或同級品。
- (五) 冷媒：任何商業上可重覆使用的液體或膠體，包括塑膠外殼的藍冰 (Blue Ice) 或冰保 (Ice-Packs)，能使吸附管的溫度維持在 4°C 左右。
- (六) 冰水：冷卻採樣組裝的用水，可用自來水。
- (七) 玻璃綿：以甲醇及索式法萃取 8 至16 時，並在 110°C 的烘箱中乾燥後使用。
- (八) 試劑水：定義為在方法偵測極限值範圍下不含干擾物質之水。試劑水可將去離子水流經含450g活性碳 (Calgon Corporation, Filtrasorb-300, 或同級品) 固定床過濾裝備。或可使用純水製造系統

(Millipore Super-Q或同級品)製造試劑水。亦可煮沸蒸餾水 15 分鐘並維持溫度 90°C，以不含有機物質之高純度氦氣吹氣 1 小時製備，冷卻期間持續以氦氣吹氣。此試劑水直接供應吹氣捕集裝置使用。亦可使用其它方法產生不含有機物質之水。

(九) 試藥：ACS分析試藥級或同級品。

1. 苯：純度 99.0%以上。
2. 二硫化碳：純度 99.0%以上。
3. 四氯化碳：純度 99.0%以上。
4. 氯苯：純度 99.0%以上。
5. 1,1-二氯乙烷：純度 99.0%以上。
6. 1,2-二氯乙烷：純度 99.0%以上。
7. 1,1-二氯乙烯：純度 99.0%以上。
8. 乙基苯：純度99.0%以上。
9. 二氯甲烷：純度 99.0%以上。
10. 苯乙烯：純度 99.0%以上。
11. 四氯乙烯：純度 99.0%以上。
12. 甲苯：純度 99.0%以上。
13. 1,1,1-三氯乙烷：純度 96.4%以上。
14. 三氯乙烯：純度 99.0%以上。
15. 鄰-二甲苯：純度 99.0%以上。
16. 間-二甲苯：純度 99.0%以上。
17. 對-二甲苯：純度 99.0 %以上。

(十) 儲備標準溶液：分別稱取 0.1 g 純度在96%以上之揮發性主要有機化合物單體，溶解於甲醇溶劑中，混合並定容至10 mL體積，配製之濃度約為 10000 μ g/mL。或購買經確認保證之標準溶液。儲備標準溶液裝於棕色玻璃容器中，避免留有氣體空間，冷凍保存於-10°C 至 -20°C之間，可保存6個月。

(十一) 檢量線標準溶液：由儲備標準溶液，以甲醇稀釋配製濃度分別為 10, 25, 50, 100, 250, 500及 1000 μ g/mL之檢量線標準溶液。此標準溶液必須每月更換，若濃度經查核標準品測試，不符其規範時，需重新配製。

(十二) 擬似標準品 (Surrogate Standards)：三種 Toluene-d₈，4-Bromofluorobenzene和1,2-Dichloroethane-d₄ 化合物溶於甲醇中，配製成濃度為 250 μ g/mL之混合擬似標準品。

(十三) 內標準品 (Internal Standards)：三種 Bromochloromethane,1,4-Difluorobenzene,和Chlorobenzene-d₅化合物溶於甲醇中，配製成濃度為250 μ g/mL之混合內標準品。

(十四) 對氟溴化苯 (4-Bromofluorobenzene, BFB) 標準品：以甲醇為溶劑配製成濃度為 50 μ g/mL，。

(十五) 甲醇：殘量級。

(十六) 氦氣(He)：99.999%以上。

(十七) 氮氣(N₂)：純度為99.99%以上。

六、採樣與保存

(一) 採樣組裝：VOST 採樣組裝準備及吸附管的製備均須在不含揮發性有機物的環境下進行，最好實驗室沒有操作或貯存有機溶劑。

(二) Tenax-TA吸附管：稱重約 1.6 g 的Tenax-TA裝入底端以玻璃綿支撐的玻璃吸附管中。每根吸附管應標示樣品進氣的流向和編號。

(三) Tenax-TA/活性碳吸附管：吸附管填充約體積比3：1的Tenax-TA及活性碳（各約1 g）於玻璃綿支撐的玻璃吸附管中，每根吸附管應標示樣品進氣的流向和編號。

(四) 吸附管的熱處理及品質管制1、吸附管熱烘焙處理裝置組裝及測漏檢查後，吸附管以相反於採樣氣流的方向放置，並通以流速 30 mL/min不含有機物的高純度氦氣，於 190°C 下加熱 12 至28 小時(吸附管熱處理時間不宜太長，以避免 Tenax-TA裂解產生甲苯干擾)後，以螺帽或鐵氟龍封套封緊並置於含活性碳之附鐵氟龍螺旋瓶蓋的玻璃瓶中，貯存於4°C。

- 2.熱處理後必須隨機抽取一組吸附管進行空白測試，測試揮發性有機物，其含量必須小於方法偵測極限值，若高於方法偵測極限值則必須依上述方法重新熱處理所有吸附管。
 - 3.吸附管熱處理後，貯存時間不能太長，以避免污染。採樣前經空白測試後，每組吸附管必須如七.(三)節方式添加1 μ L之擬似標準品，密封兩端且貯存於4°C 中，直到採樣分析完成為止。
- (五) 採樣前準備：所有VOST採樣組裝配件應清洗乾淨且裝好，採樣前依圖一所示組合，採樣時空氣樣品應先流經 Tenax-TA 吸附管，再經 Tenax-TA/活性碳吸附管，流過兩冷凝管的水溫應在4°C 左右。採樣期間吸附管密封螺帽應置於乾淨玻璃器皿內。
- (六) 測漏：關閉第一段冷凝管的進氣入口閥，啟動採樣泵抽至壓力比正常般採樣時壓力高出250 mmHg之真空度時，將冷凝管組裝與採樣泵隔離，並記錄漏氣速率，其真空度差異一分鐘後應小於2.5 mmHg。若無冷凝管組裝與採樣泵隔離之設計，則採樣泵繼續轉動，維持採樣組裝之真空度，觀察流量計移動速率，漏氣速率必須控制在0.02L/min以內。待測試完畢後於入口閥前置活性碳過濾裝置，打開入口閥並使外面空氣經活性碳過濾後進入系統，恢復至常壓狀態，此步驟可減低VOST採樣組裝因過份曝露於現場而引起污染。
- (七) 樣品收集
- 1.測漏後，利用 VOST 採樣組裝進行採樣，流速通常控制在1 L/min，每次採樣時間為20分鐘。然而對於沸點小於30°C的揮發性有機化合物，若以1 L/min的流速進入吸附管時，可能會穿透吸附管，故對此類化合物的收集，一般流速控制在0.25 L/min 或0.5 L/min，並減少空氣樣品收集的體積。因而分為下列兩種收集方式，但總採樣時間固定為2小時。
 - (1) FAST-VOST：適用於沸點介於35至150°C的揮發性有機化合物收集，採樣的流速控制為1 L/min，每次收集空氣樣品的體積為20 L。氣體由伸入排放管道的採樣管進入VOST採樣組裝，先經一冷凝管使氣體溫度降為20°C以下，再由一對吸附管將揮發性有機化合物吸附於內，所冷凝之水收集於空吸收瓶內。因總採樣時間為2小時，故須使用六對吸附管，以進行一個測試運轉的揮發性有機化合物採樣。
 - (2) SLOW-VOST：適用於沸點低於35°C的揮發性有機化合物收集，方式同上，只是降低採樣的流速，並以減少空氣樣品收集的體積，有二種方式：
 - 1-以0.25 L/min 的流速，採20分鐘，可收集5 L空氣樣品。
 - 2-以0.5 L/min 的流速，採20分鐘，可收集10 L空氣樣品。
 - 2.樣品收集後，應進行第二次測漏，以確保在最高壓降期間無揮發性有機化合物從吸附管流失，並依六.(六)節方式回復至常壓，移開兩吸附管，以螺帽密封，如果無法符合測漏規定，則此樣品視為無效。
 - 3.裝新的吸附管於VOST採樣組裝上，測漏後，重覆上述步驟進行採樣，直到完成六對吸附管採樣為止。
 - 4.如排放管道中揮發性有機化合物濃度超出適用範圍，得改變採樣體積。
 - 5.分析前所有吸附管樣品應密封放置於4°C中運送及貯存，並且應於14天內完成分析。

(八) 空白試驗

- 1.野外空白(Field Blanks)：空白的吸附管和採樣用吸附管一起帶到採樣現場，採樣進行時，移開空白吸附管螺帽直到採樣用吸附管裝於VOST採樣組裝後，再以螺帽密封該空白吸附管並貯存於4°C中。每六對吸附管或使用VOST採樣組裝採集每一污染源現場之揮發性有機化合物時，至少須測試一對野外空白吸附管（一根Tenax-TA及一根Tenax-TA/活性碳吸附管）。
- 2.運送空白(Trip Blank)：現場至少攜帶一對空白吸附管，該對吸附管與其它吸附管相同處理，只是未將封口螺帽移開，主要是測試貯存和運送期間是否遭受污染。
- 3.實驗室空白：採樣前保留一對吸附管不帶至採樣現場，以採樣現場吸附管貯存的方法保存。當野外及運送空白測試所含之待測揮發性有機化合物的濃度大於偵測極限值時，則須分析實驗室空白以確定污染來源。

(九) 採樣體積計算

$$V_{m(std)} = v_m \gamma \frac{T_{std} P_{bar}}{T_m P_{std}} = K_1 \gamma \frac{V_m P_{bar}}{T_m}$$

其中

P_{bar} =乾式流量計之出口小孔壓力，mmHg

P_{std} =絕對壓力，760 mmHg

T_m =乾式流量計平均絕對溫度，K

T_{std} =標準絕對溫度，273 K

V_m =乾式流量計所測得之乾燥氣體體積，dcm

$V_{m(std)}$ =乾式流量計所測得之乾燥氣體體積以標準狀態下校正之值，dcm

τ =乾式流量計之校正因子

$K_1 = 0.3858 \text{ K/mmHg}$ (公制)

七、步驟

(一) 分析方法：分析系統的示意圖如圖三所示，吸附管熱脫附烘箱與吹氣捕集裝置如圖四所示。添加內標準品之吸附管樣品置於 200°C 烘箱中，以不含有機物之高純度氮氣作為載流氣體（流速 40 mL/min）熱脫附 10 min，流經 5 mL 不含有機物質之試劑水，捕集於分析吸附管中，熱脫附 10 min 後，分析吸附管迅速加熱至 180°C，以載流氣體將分析吸附管內揮發性有機化合物，利用逆流方式直接注入氣相層析質譜儀中，揮發性有機化合物於程序昇溫之氣相層析儀中分離，並以低解析度質譜儀偵測，以內標準品計算樣品中揮發性有機化合物的含量。

(二) 儀器分析建議條件

1. 吸附管熱脫附部份

(1) 熱脫附溫度：200°C

(2) 脫附時間：10 min

(3) 脫附氣體：高純度氮氣，流速為 40 mL/min

2. 吹氣捕集部分

(1) 吹氣溫度：室溫吹氣時間：10 min

(2) 熱脫附溫度：180°C 熱脫附時間：4 min

(3) 烘烤溫度：220°C

烘烤時間：10 min

(4) 吹氣氣體：高純度氮氣，流速為 40 mL/min

3. 氣相層析儀部份

(1) 分離管柱：DB-624，0.32mmID×60 m，膜厚 1.8 μm 。

(2) 載流氣體：流速為 2 mL/min 氮氣

(3) 管柱溫度：起始溫度為 60°C，維持 4 min，再以每分鐘 6°C 昇溫至 200°C 後，維持 1 min。

4. 質譜儀部分

(1) 70eV 電子撞擊游離

(2) 離子源溫度：170°C

(3) 傳輸線溫度：240°C

在分析樣品前必須先校正 GC/MS，其步驟是經由吹氣捕集方法將 50 ng 之對氟溴化苯（BFB）注入 GC/MS，所得分析結果必須符合表三的要求。每 12 小時需重新測試一次。

(三) 檢量線建立

將 Tenax-TA 及 Tenax-TA / 活性碳吸附管如圖五所示串聯之，接在 GC 注射器或注射加熱器尾端，此注射器可控制溫度於 180°C，並通以高純度氮氣，調節氮氣流經吸附管的流量於 10 mL/min 左右，將至少 5 種濃度之檢量線標準溶液及擬似標準品和內標準品各 1 μL ，分別注入 GC 注射器或注射加熱器中氣化，經吸附管吸附。每一注射氣化須經 25 秒鐘慢慢釋放，再經 5 秒鐘後將注射針拔出，可重覆注入標準品，程序相同，但每組吸附管添加時間不可超過 2.5 分鐘。再將吸附管送至分析系統進行分析，分析圖譜如圖六所示。分析完成後，參考表四各化合物之滯留時間與特性離子質量數及表五內標準品與其對應的化合物，以下列公式計算各揮發性有機化合物在不同濃度中的感應因子

(Response Factor, RF)，平均感應因子 ($\overline{\text{RF}}$) 及感應因子的相對標準偏差 (RRF)。

$$RF = \frac{A_s C_{is}}{A_{is} C_s} \quad \overline{RF} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n}$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - \overline{RF})^2}{n-1}} \quad RRF = \frac{SD}{\overline{RF}} \times 100\%$$

A_s = 揮發性有機化合物特性離子質量數測得之感應面積

A_{is} = 內標準品特性離子質量數測得之感應面積

C_{is} = 內標準品注射量，ng

C_s = 揮發性有機化合物標準品注射量，ng

n = 檢量標準溶液個數

建立檢量線的各揮發性有機化合物的 \overline{RF} 值皆不得小於0.3，RRF值不得高於30%。如果無法符合要求，必須評估系統；且樣品分析前須採取修正措施，一些可能引起系統功能查核不合標準的問題包括混合標準品的分解、注射器入口處污染、分析吸附管前端污染、分離管柱或氣相層析儀中活性部分產生反應，經更正動作後仍無法確定問題來源，必須建立一新檢量線。

(四) 檢量線查核

- 1.每日校正：必須分析接近工作濃度範圍或檢量線中點之檢量線標準溶液來執行GC/MS的起始校正(Initial Calibration)，每12小時須測試一次。每日校正中揮發性有機化合物的感應因子值不得小於0.3。感應因子的差異百分比(Difference, %)必須小於25%。樣品定量分析前，必須符合此標準，否則必須查出原因，修正直到符合標準，或重新建立檢量線。

$$\text{差異百分比(\%)} = \frac{\overline{RF} - RF_c}{\overline{RF}} \times 100$$

\overline{RF} ：起始校正各揮發物有機化合物之平均感應因子

RF_c ：每日校正標準溶液各揮發性有機化合物之感應因子

- (五) 樣品分析：吸附管樣品上機分析前必須添加1 μ L內標準品，添加方式同七.(三)節經180°C氣化後，以高純度氮氣送入吸附管樣品中，樣品分析步驟同七.(一)節。

八、結果處理

(一) 定性分析

樣品中待測揮發性有機化合物的認定可經由比較其滯留時間和質譜與在標準品分析中的滯留時間和質譜而後確認。標準質譜應該以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取捨標準如下：

- 1.樣品中待測物的相對滯留時間(Relative Retention Time, RRT)必須介於其在標準品中RRT的 ± 0.06 單位之內。而其滯留時間則應以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。倘若樣品中有干擾物質和待測物共同流出，而無法由總離子層析圖中得到待測物正確的滯留時間者，則必須以待測物質譜中較為特殊的質量數，作一萃取離子層析，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：

$$RRT = \frac{RT_x}{RT_{is}}$$

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.待測物在標準質譜中相對強度大於10%的所有離子必須存在於樣品的質譜。
- 3.在上述2、中離子的相對強度必須介於待測物標準質譜的 $\pm 20\%$ 之間。

(二) 定量分析

由待測物測得之第一特性離子質量數的感應面積進行定量，如果樣品干擾第一特性離子質量數的偵測，則須使用第二特性離子質量數來定量。

1. 利用內標準品校正步驟，以七.(三)中決定之平均感應

因子(\overline{RF})計算吸附管中待測物的含量 (ng)。

$$\text{待測揮發性有機化合物的含量} = \frac{A_s C_{is}}{A_{is} \overline{RF}}$$

A_s =待測物特性離子質量數測得之感應面積

A_{is} =內標準品特性離子質量數測得之感應面積

C_{is} =內標準品注射量，ng

2. 待測之揮發性有機化合物的含量，為第一、二段吸附管檢測結果之總和，且應做空白值修正，採樣吸附管之空白值修正程序如下：
 - (1) 空白（野外及運送）分析完成後應進行配對t-測試，以確定野外空白與空白是否有差異，若無差異，則計算合併野外及運送空白中含揮發性送有機化合物的平均值與標準偏差。
 - (2) 當使用配對t-測試，如果野外及運送空白有差異，則野外空白（或多次野外空白的平均值）將被作為有關測試的空白值。
3. 其次，對每一含待測揮發性有機化合物之樣品，必須確定該樣品與其空白值是否有顯著差異，如果使用野外與運送空白的平均值，符合以下的條件，則樣品與空白不同。樣品之檢測值—空白平均值 > 3倍之空白分析標準偏差

如果以個別野外空白作為空白值，上述條件不適用，經由上述標準確定樣品不同於空白後，則經空白值修正的揮發性有機化合物檢測值為樣品測值減去空白平均值。
4. 依上述步驟，如果無法區別樣品與空白（即對於一揮發性有機化合物，有一高濃度樣品及高濃度空白測值，或者有一低濃度樣品及低濃度空白測值），樣品測值不能以空白值修正之。在此情況下，樣品之檢測僅能作為參考。
5. 空白吸附管發現含高量揮發性有機化合物，表示運送和現場使用前有污染物殘留，對於此類情形（特別是空白吸附管含高濃度揮發性有機化合物），數據必須對驗證步驟加以核定，空白數據應個別報告。如果連續發現空白吸附管含有高濃度揮發性有機化合物，必須檢查清洗、檢測、運送及吸附管貯存步驟，以降低污染。

九、品質管制

- (一) 使用本方法的實驗室須執行一正式品管計畫，該計畫最低要求包括空白與添加待測物於吸附管之實驗室能力與分析的基本確認；實驗室須保持執行記錄來確認數據品質，隨後的查核工作必須與已建立之執行標準配合，以決定檢測結果是否在方法所要求的精密度及準確度範圍之內。
- (二) 採樣前須進行玻璃器皿及吸附管空白分析，證實無干擾；每批樣品分析，須執行方法空白測試，以防杜實驗室所引起的污染；樣品處理與檢測的所有階段，須準備空白樣品以備查。
- (三) 樣品分析：分析樣品時，應伴隨作品管樣品並監測疑似標準品的回收以及內標準品的變化。
 1. 實驗室空白：在處理任何樣品，必需先以試劑水及空白吸附管作一實驗室空白，其處理過程必需和樣品一樣，以確認分析系統、玻璃器皿、試藥、溶劑均無污染，實驗室空白每一批次或每 10 個樣品應執行一次。
 2. 樣品添加：添加適量的待測物到吸附管樣品中，其頻率每一批次或每 10 個樣品中應作一個樣品添加，計算待測物的回收率。
 3. 品管樣品：以市售之品管標準溶液或自行配製與檢量線標準品不同來源之標準溶液，同七.(三)方式適量添加至空白吸附管，進行分析，計算其回收率；品管樣品的頻率和樣品添加相同；當樣品添加的結果顯示有基質影響時，品管樣品的回收率可作為實驗室分析能力的依據。
 4. 疑似標準品的回收率：實驗室應評估每個樣品中疑似標準品的回收率，並與本身所建立的品管要求比較，觀察有無異常情況出現。
 5. 內標準品監測：在同一 12 小時批次內，樣品中每一個內標準品的滯留時間應該在檢量線查核分析內標準品滯留時間的 $\pm 0.3\%$ 之內，而其定量離子圖譜面積，則應在 200% 到 50% 之間。

- (四) 使用本方法檢測揮發性有機化合物，品管樣品的回收率必須在50 至150 %的範圍內，精密度必須控制在25%以內。
- (五) 執行分析時，須注射每日校正標準品來評估分析系統是否正常運作，包括波峰是否正常、感應是否與先前校正者符合，詳細檢查層析圖譜可判斷分離管柱是否仍能使用，注射器是否漏氣，是否須更換注射器的墊片等，如果改變系統（如更換分離管柱），則須重新校正系統。

十、精密度與準確度

單一實驗室以配製之液態標準溶液加熱 180°C 汽化之，經 VOST 採樣組裝實際模擬採樣，汽化之待測物以 10 mL/min 流量經採樣組裝冷凝管前端入口閥進入，入口閥另一端連接裝有 20 L 高純度氮氣之採樣袋，打開採樣泵，控制流量約 1 L/min，採樣體積 20 L，揮發性有機化合物經冷凝管冷卻後吸附於一組吸附管中，各揮發性有機化合物添加量約 200 ng，在不同的 5 天中，進行 10 次重複分析，所得之平均回收率和精密度如表六所示，平均回收率介於 90 至 130 % 之間，精密度皆小於 25 %。

十一、參考文獻

- (一) 行政院環境保護署“空氣檢驗分析方法建力與驗證－煙道排氣中揮發性有機化合物檢測方法之驗證”，EPA-85-3305-09-02，中華民國85年6月。
- (二) U.S.EPA. Volatile Organic Sampling Train Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 0030, September 1986.
- (三) U.S.EPA. Protocol for Analysis of Sorbent Cartridges from Volatile Organic Sampling Train”, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 5041, September 1994.
- (四) U.S.EPA. Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry”, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8240B, September 1994.

表一、揮發性有機化合物之沸點及方法偵測極限

化合物	沸點，℃	方法偵測極限值 (µg/Nm ³)
苯	80	0.13
二硫化碳	46	0.40
四氯化碳	77	0.23
氯苯	132	0.13
1,1-二氯乙烷	57	0.21
1,2-二氯乙烷	83	0.23
1,1-二氯乙烯	32	0.39
乙基苯	136	0.16
二氯甲烷	40	0.58
苯乙烯	145	0.39
四氯乙烯	121	0.25
甲苯	111	0.32
1,1,1-三氯乙烷	74	0.26
三氯乙烯	87	0.14
鄰-二甲苯	145	0.38
間&對-二甲苯	139	0.42

註：採樣體積 20 L

表二、本方法亦適用之揮發性有機化合物

化合物	CAS No.
1. 丙酮(Acetone)	67-64-1
2. 丙烯腈(Acrylonitrile)	107-13-1
3. 二氯一溴甲烷(Bromodichloromethane)	75-27-4
4. 溴仿(Bromoform)	75-25-2
5. 溴甲烷(Bromomethane)	74-83-9
6. 一氯二溴甲烷(Chlorodibromomethane)	124-48-1
7. 氯乙烷(Chloroethane)	75-00-3
8. 氯仿(Chloroform)	67-66-3
9. 氯甲烷(Chloromethane)	74-87-3
10. 二溴甲烷(Dibromomethane)	74-95-3
11. 反-1,2-二氯乙烯(trans-1,2-Dichloroethene)	156-60-5
12. 1,2-二氯丙烷(1,2-Dichloropropane)	78-87-5
13. 順-1,3-二氯丙烷(cis-1,3-Dichloropropane)	10061-01-5
14. 反-1,3-二氯丙烷(trans-1,3-Dichloropropene)	10061-02-6
15. 碘甲烷(Iodomethane)	74-88-4
16. 1,1,2,2-四氯乙烷(1,1,2,2-Tetrachloroethane)	79-34-5
17. 1,1,2-三氯乙烷(1,1,2-Trichloroethane)	79-00-5
18. 三氯一氟甲烷(Trichlorofluoromethane)	75-69-4
19. 1,2,3-三氯丙烷(1,2,3-Trichloropropane)	96-18-4
20. 氯乙烯(Vinyl chloride)	75-01-4

表三 BFB校正標準

Mass	Ion Abundance Criteria
50	15~40% of mass 95
75	30~60% of mass 95
95	Base peak, 100% relative abundance
96	5~9% of mass 95
173	<2% of mass 174
174	>50% of mass 95
175	5~9% of mass 174
176	95~101% of mass 174
177	5~9% of mass 176

表四、揮發性有機化合物之滯留時間與特性離子質量數

化合物	滯留時間 (min)	第一特性 離子質量數	第二特性 離子質量數
苯	12:16	78	52, 77
二硫化碳	8:16	76	78
四氯化碳	11:56	117	119, 121
氯苯	19:38	112	114, 77
1,1-二氯乙烷	9:37	63	65, 83
1,2-二氯乙烷	12:14	62	64, 98
1,1-二氯乙烯	7:47	96	61, 98
乙基苯	19:49	106	91
二氯甲烷	8:28	84	49, 51, 86
苯乙烯	21:10	104	78, 103
四氯乙烯	17:33	164	129, 131, 166
甲苯	16:14	92	91, 65
1,1,1-三氯乙烷	11:35	97	99, 117
三氯乙烯	13:29	130	95, 97, 132
鄰-二甲苯	20:07	106	91
間-二甲苯	21:10	106	91
對-二甲苯	20:07	106	91
Bromochloromethane (ISTD)	11:01	128	49, 130, 51
1,4-Difluorobenzene (ISTD)	12:51	114	63, 68
Chlorobenzene (ISTD)	19:32	117	119, 82
1,2-Dichloroethane-d4 (Surrogate)	12:04	65	102
Toluene-d8 (Surrogate)	16:04	98	70, 100
4-Bromofluorobenzene (Surrogate)	22:31	95	174, 176

表五、內標準品與其對應化合物

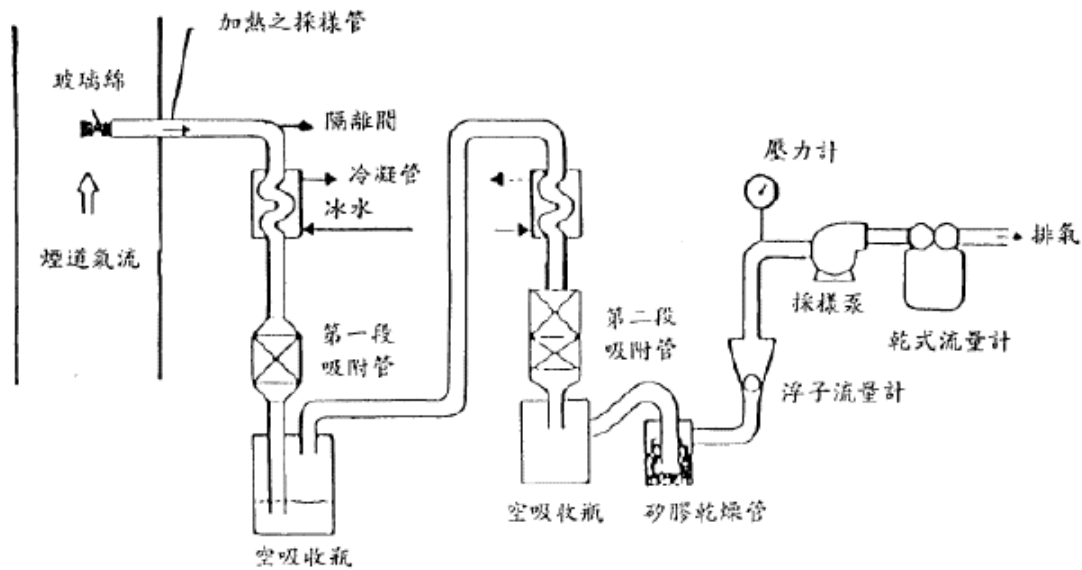
<u>Bromochloromethane</u>	<u>1,4-Difluorobenzene</u>
二硫化碳	苯
1,1-二氯乙烷	四氯化碳
1,2-二氯乙烷	1,1,1-三氯乙烷
1,1-二氯乙烯	
三氯乙烯	
二氯甲烷	
1,2-Dichloroethane-d ₄	<u>Chlorobenzene-d₅</u>
(擬似標準品)	氯苯
	甲苯
	苯乙烯
	二甲苯
	乙基苯
	四氯乙烯
	4-Bromofluorobenzene
	(擬似標準品)
	Toluene-d ₈
	(擬似標準品)

表六、單一實驗室建立之準確度和精密度測試結果

化合物	添加量 ng	平均 測試值(ng)	SD(ng)	平均回收率± 標準偏差(%)	精密度 RSD%
二氯甲烷	209.6	272.6	58.8	130.1±28.1	21.6
二硫化碳	206.4	190.5	12.5	92.3±6.1	6.6
1,1-二氯乙烯	213.6	206.1	16.5	96.5±7.7	8.0
1,1-二氯乙烷	208.4	222.9	26.2	107.0±12.6	11.7
1,2-二氯乙烷	212.8	252.5	16.3	118.7±7.7	6.5
1,1,1-三氯乙烷	201.6	259.2	22.8	128.6±11.3	8.8
苯	214.8	197.7	9.2	92.0±4.3	4.7
四氯化碳	200.8	258.9	15.8	128.9±7.9	6.1
三氯乙烯	203.2	205.8	4.9	101.3±2.4	2.4
甲苯	211.2	217.3	13.6	102.9±6.4	6.3
四氯乙烯	209.6	217.6	10.0	103.8±4.8	4.6
氯苯	209.2	205.5	7.3	98.2±3.5	3.6
乙基苯	210.4	202.4	17.8	96.2±8.5	8.8
苯乙烯	204.4	225.4	19.9	110.3±9.7	8.8
鄰-二甲苯	202.4	217.7	19.8	107.6±9.8	9.1
間&對-二甲苯	404.0	411.9	32.0	102.0±7.9	7.8
1,2-Dichloroethane-d ₄	250.0	286.2	15.5	114.5±6.2	5.4
Toluene-d ₈	250.0	265.7	11.3	106.3±4.5	4.3
4-Bromofluorobenzene	250.0	280.7	19.6	112.3±7.8	7.0

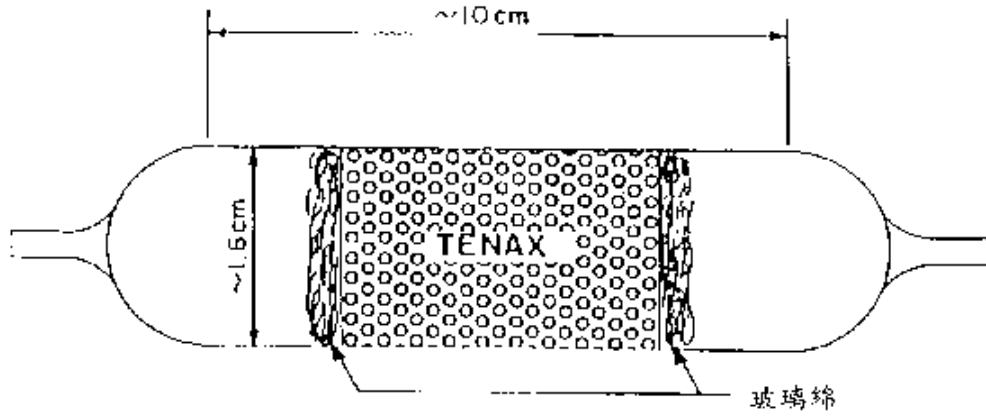
Surrogate Standards 添加量：250 ng

圖一



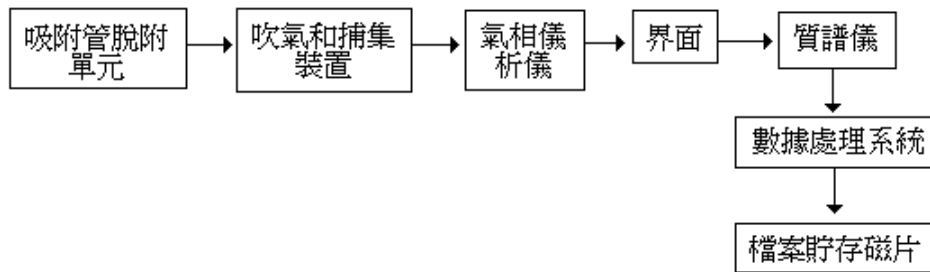
圖一、揮發性有機化合物採樣組裝 (VOST) 示意圖

圖二



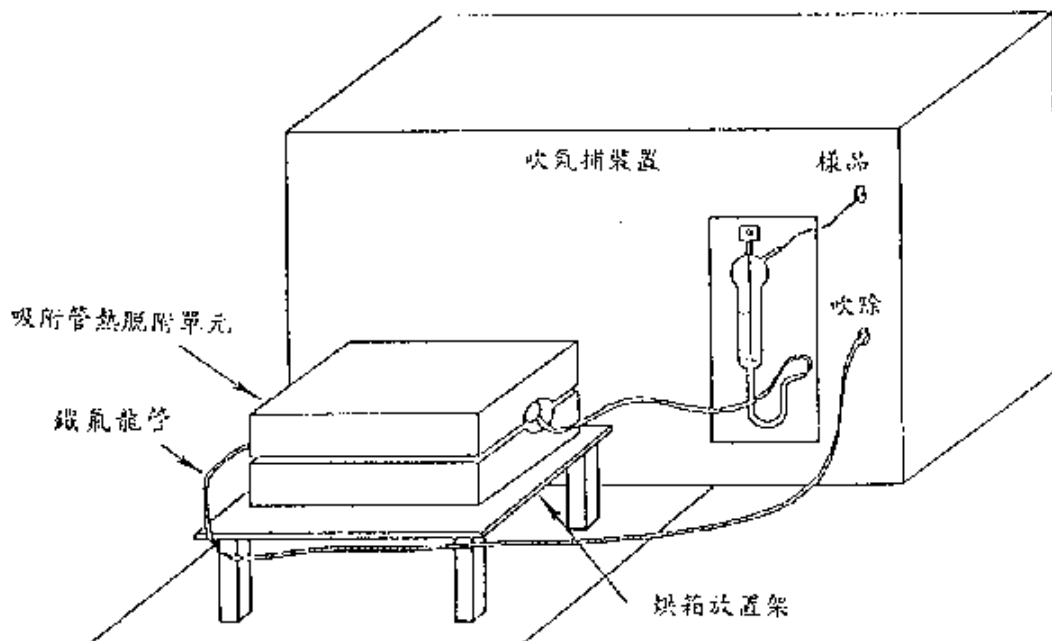
圖二、VOST TENAX 吸附管圖例

圖三



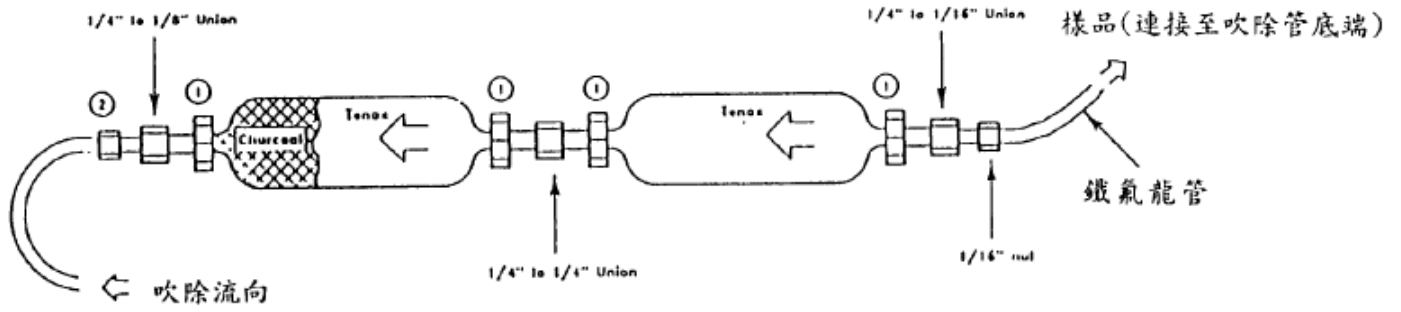
圖三、分析系統簡要流程圖例

圖四



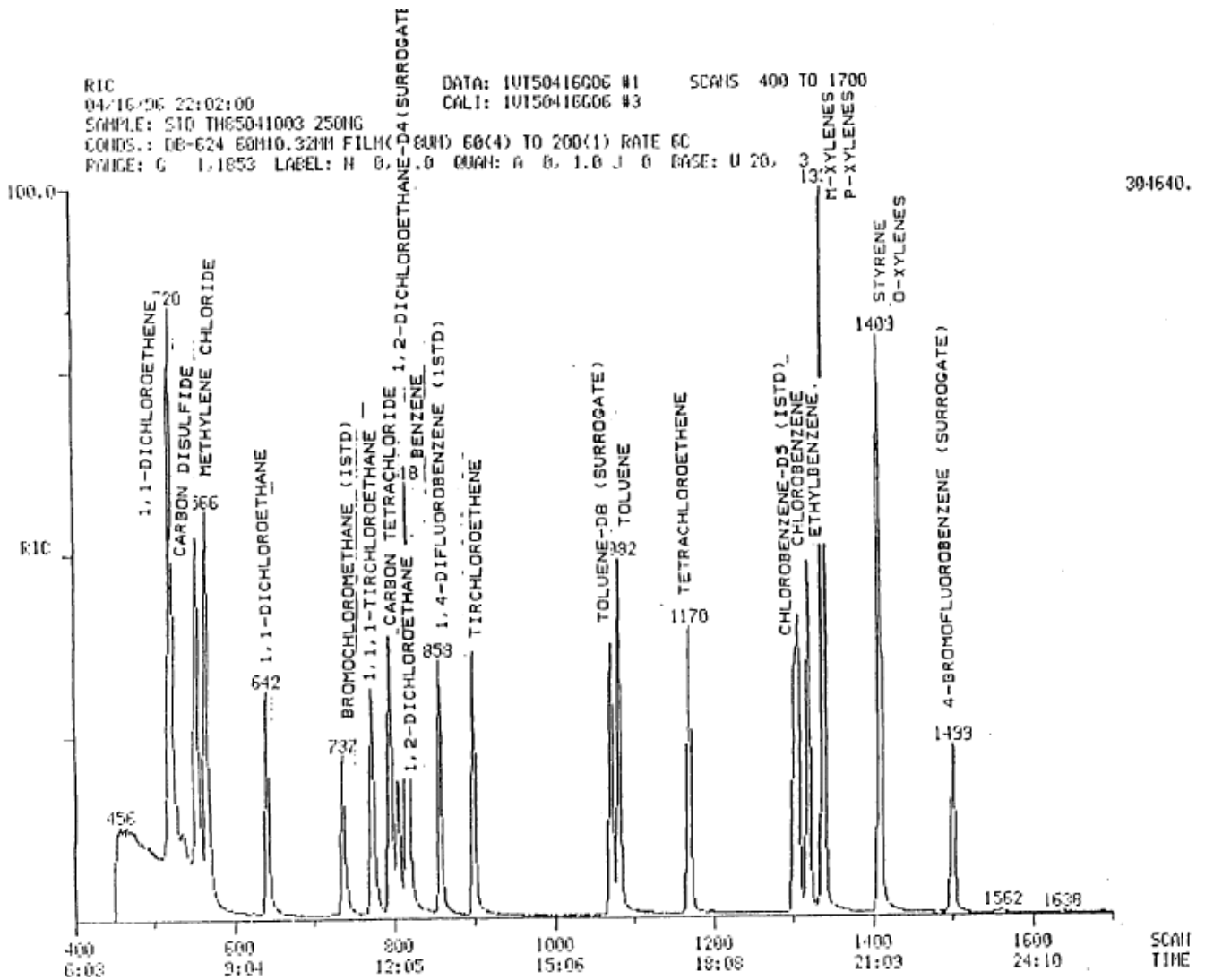
圖四、吸附管熱脫附烘箱與吹氣捕集裝置圖例

圖五



圖五、吸附管吸附及熱脫附氣體流向圖例

圖六



圖六、揮發性有機化合物分析圖譜