

空氣中有機光化前驅物檢測方法－氣相層析/火焰離子化偵測法

中華民國102年11月12日環署檢字第1020097400號公告

自中華民國103年2月15日生效

NIEA A505.12B

一、方法概要

以固定流率通過吸附劑捕捉管捕集空氣中揮發性有機化合物，利用適當之吸附劑或同時搭配降溫等有利於捕集目標物之定量濃縮條件，再經熱脫附（Thermal desorption）後，注入氣相層析 / 火焰離子化偵測器（GC / FID）中測定樣品中從 C₂ 至 C₁₂ 等 56 種有機光化前驅物（Precursors）。

二、適用範圍

本方法適用於空氣污染防治法相關管制項目之檢測，在層析設計上採雙層析管柱（Dual column）及雙火焰離子化偵測器（Dual FID），在同一分析程序中以一管柱分離低碳數物種（例如 C₂ ~ C₅），另一管柱分離高碳數物種（例如 C₆ ~ C₁₂），適用於分析如表一所列之空氣中揮發性有機化合物，其它成分氣態有機化合物亦可適用，但實驗室必須提供數據，證實待測之氣態有機化合物在本方法之適用性。本方法檢測範圍約從 1 ppb 直到樣品吸附濃縮裝置的飽和上限值。

三、干擾

- （一）樣品進樣管路及吸附濃縮裝置污染的干擾，可能來自不正確操作、清洗不完全或分析系統受高濃度樣品的隔次污染；可在分析前執行空白分析試驗，測試系統之交叉污染情形。
- （二）樣品中的過量水分可能因低溫濃縮，將凍結於吸附管中，堵塞空氣進樣造成進樣不足，可使用 Nafion tubing 去除水分。
- （三）吸附濃縮裝置中吸附劑在長期使用下，易老化變質影響檢測結果，故應需定期更換。
- （四）空氣中其他有機化合物可能因層析峰重疊，影響檢測結果，此時應搭配不鏽鋼筒採樣，依 NIEA A715 方法輔助定性與定量分析。
- （五）吸附濃縮裝置前之進樣管路在長期監測使用下，易受污損活化或受

溫差變化發生水分凝結現象，影響檢測結果，此時進樣管路應加熱保溫方式並定期更換。

四、設備及材料

(一) 標準品稀釋裝置

1. 真空泵：將氣體由標準品配製裝置中抽離，提供操作系統時所需之低壓環境，真空泵為能抽不銹鋼採樣筒至真空度 5×10^{-2} mmHg 絕對壓力以下者。
2. 冷凍阱：冷凍阱 (Cold trap) 是一個低溫 (液態氮) 的氣體傳輸管路，連接在真空泵前端以捕捉真空泵運作時所產生之油氣，維持標準品配製裝置之潔淨，若使用無油式真空泵則無需此裝置。
3. 壓力指示計：指示標準品配製裝置操作時氣體管路元件之壓力，能顯示真空度達 10^{-3} mmHg 者。
4. 真空系統 (Vacuum system)：利用內部經物理與化學處理之不銹鋼管連接數個氣體控制閥門與上述之儀器裝置，可用來配製或稀釋標準氣體。
5. 氣體供應裝置：提供標準品稀釋所需之稀釋氣體。
6. 質量流量控制器 (Mass flow controller)：能控制流量範圍為 0 至 100 mL/min 者。
7. 不銹鋼採樣筒 (Canister)：其內壁經塗砂去活化處理，或相同等級處理者，容積有 1、6 或 15 L 或其他容積等規格。

以上裝置或設備為稀釋高濃度標準氣體所需，例如 ppm 濃度；若使用低濃度標準品，如數 ppb 至數十 ppb 間，則可直接使用。

(二) 儀器設備

用以採集分析空氣中有機光化前驅物之系統，其樣品收集、濃縮設備及前驅物分析儀構造示意圖參考如圖一。

1. 樣品收集與濃縮設備：可現址抽引將空氣樣品，定時、定流量導入一組 (或並聯二組) 填充多重床吸附劑之捕捉管 (或加電子式

降溫提高捕捉效率)，待吸附處理固定體積之空氣樣品後，再加熱脫附注射至有機光化前驅物分析儀。

2.前驅物分析儀：為一線上氣相層析儀，使用兩組層析管柱搭配火焰離子偵測器，分別分析樣品中有機光化前驅物低碳數物種與高碳數物種。

前驅物分析儀承接揮發性有機物，並以兩組層析管柱（如 DB-1 及 PLOT 管柱）或其它同性質產品將之逐一分離。參考使用管柱分別如下說明：

(1) PLOT 層析管柱（50 m x 0.28 mm; 8 μm $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ ）：主要為分析 25 種低碳數的物種。

(2) DB-1 層析管柱（60 m x 0.32 mm；1 μm ）主要為分析 31 種高碳數物種。

分析所需各物種後，烘箱隨即升溫至焙烤溫度 200 $^{\circ}\text{C}$ ，焙烤應足夠時間使各閥件及層析管柱不致樣品殘留待焙烤結束時烘箱隨即降溫至層析條件之起始溫度，再等待下一分析時序的開始，層析過程中可同時進行下一個樣品採樣及濃縮，一完整樣品之採樣與分析可於 1 小時內完成。氣相層析儀設定參數可參考表二所示。

3.附屬設備：包含無油抽氣泵（例如隔膜式泵）、切換閥件（Dean switch，選擇性搭配單一組樣品收集與濃縮設備使用）、控制用電腦軟硬體、圖譜分析與積分電腦軟硬體以及氣體供應設備等其他配備。

五、試劑

(一) 查核標準氣體：購置市售有機光化前驅物之混合標準氣體；內含如表一之化合物，必需經濃度確認並可追溯至國家或國際標準者（如，美國 NIST、英國 BS）。

(二) 檢量線標準氣體：購置另一與查核標準氣體不同來源或批次之標準混合氣體。

(三) 儀器用氣體：零值空氣及純度 99.999 % 以上之氫氣、氮氣（或氬氣）。

(四) 試劑水：去離子水，經 0.45 μm 過濾。

六、採樣及保存

(一) 採樣

以不銹鋼採樣筒依 NIEA A715 方法採樣後進樣分析或逕將空氣進樣管（外徑 1/8" 或 1/16" 之去活化不銹鋼管，Restek Silcosteel 或同等品）之進樣口置於欲進行連續分析之地點，以無油式泵（如隔膜式泵）將空氣樣品定時定流量進樣分析。

(二) 保存

不銹鋼採樣筒採樣之樣品在常溫下樣品必需在完成採樣後，14 天內完成分析工作。

七、步驟

(一) 檢量線標準氣體之稀釋：

利用真空系統配製標準氣體或以市售標準混合氣體，如 1 ppm，進行靜態稀釋成檢量線各濃度點，用以建立系統之定性定量能力或可以使用動態稀釋法配製，如滲透管。氣態標準品的配製濃度為 1 ~ 50 ppb 範圍內的 5 個不同濃度點，以準確的涵蓋定量的線性工作範圍。方法如下：

1. 決定欲配製之標準品濃度，計算得原標準品進行的稀釋倍數 Q。

$$Q = \text{原始標準氣體濃度} / \text{欲配製之標準品濃度}$$

2. 設欲配製之標準品濃度配製後之總壓為 P，將 P 除以 Q 得 Pi，此壓力值 Pi 即為原標準品進入採樣筒之壓力值。

$$P_i = P / Q$$

3. 圖二中採樣筒先填入經濕化之氮氣至 50 mmHg，再填入原始標準氣體，直到到達壓力值 Pi+50 mmHg（註 1）。

4. 再填入經濕化之氮氣，直到採樣筒壓力到達總壓 P。

$$\text{配製之標準品濃度(ppb)} = \text{原始標準氣體濃度(ppb)} \times P_i / P$$

5. 拆下第 1 瓶標準品，將整個真空清洗系統進行管路清洗動作。

6.接上第 2 瓶採樣筒，進行步驟七、(一) 1 至 5 配製步驟。待 5 瓶不同濃度的標準品配製完成後，歸架備用 (註 2)。

(二) 熱脫附冷凍濃縮

以無油式泵將空氣樣品定時定流量導入填充吸附劑捕捉管之中，採樣時以流量控制器調整進樣流量並配合進樣時間以達到固定之進樣體積(註:流量控制器的設定避免在極低或極高的兩側，應儘量選擇在中間範圍以提高準確度)，負責捕集低碳數物種之捕捉管可使用吸附劑並配合低溫以提高低碳物種的捕捉效率。各捕捉管待捕集程序完畢之後即快速加溫脫附，並以逆吹之載流氣體將揮發性有機物帶入氣相層析儀進行分離。

(三) 儀器測定

依設定之熱脫附冷凝器及氣相層析儀分析，利用兩組火焰離子偵檢器進行偵測。

(四) 分析前準備

在儀器組裝完成後，必需先確認所有分析系統，包括進樣系統、熱脫附冷凍濃縮裝置及管材、閥門等未受污染，其判斷方式為在正式分析前，以檢量線中點濃度之標準氣體定時定流量進樣與分析重複 7 次，計算各物種的相對標準偏差需小於 25%；達成上述標準後，以氮氣 (或氬氣) 連接至進樣口清洗置換 10 分鐘，之後進行氮氣空白分析，空白分析中各欲分析物種的濃度必須小於 2 倍方法偵測極限 (MDL) (註 2)。

(五) 建立檢量線

建立 5 種不同濃度標準品濃度與其尖峰面積值關係圖，執行線性迴歸分析，求出線性關係值。檢量線製作完成應即以接近檢量線中點濃度之查核標準氣體確認。

(六) 樣品分析

不銹鋼筒樣品或現場空氣樣品以無油式泵 (如隔膜式泵) 定時定流量導入儀器測定。

八、結果處理

(一) 設定分析時序

系統每小時自動完成一次分析工作，完整的分析時序預先執行由自動控制軟體之撰寫程式，系統可以依排定分析次數後選定分析樣品，並依序記錄資料。

(二) 層析圖譜接收

利用連線軟體切入分析系統電腦，在不影響分析工作的進行下，批次傳回各分析時序之所得資料後加以處理，另可藉連線軟體遠端搖控系統電腦設定分析參數，檢查系統是否正常運作。

(三) 定性定量

在數據處理方面，自動化分析系統於分析結束後，經預設分析方法進行定性及定量。

1. 定性分析

將監測空氣樣品所得之樣品層析圖譜與分析標準氣體所得之標準層析圖譜如圖三加以比對即可區別各分析物種。建立標準層析圖譜需分析固定稀釋濃度之配製標準品，將分析系統所得之標準層析圖譜與標準品製造廠所提供之分析圖譜加以比對，經由相對滯留時間的對照找出各個物種之所在位置，以完成各分析物種之定性步驟，如果仍無法清楚得知，則輔以氣相質譜儀加以鑑別。

2. 定量分析

樣品經由自動進樣分析所得之資料，再由電腦自動套入已制訂之待測物檢量線，進行定量。

(四) 輸出分析結果

依分析時序設定系統每小時即可得到一筆數據，每一筆數據中包含了各待測物種的資料。

九、品質管制 (註3)

(一) 空白樣品查核

單一待測化合物其濃度不可高於2倍方法偵測極限，待測化合物的總濃度不得超過10 ppb。系統空白分析為將乾淨的氮

氣（或氮氣），連接至自動分析系統，進行與樣品相同的分析程序，以確認分析過程中是否遭受污染。查核頻率為每日或每批次分析前進行一次。

（二）檢量線與檢量線查核

1. 以儀器的積分值與標準品的濃度做相關比較，求得線性相關係數 r ， $r \geq 0.995$ 。
2. 檢量線製備完後需以查核標準品分析確認，相對誤差必須在 $\pm 25\%$ 以內。
3. 完整連續分析時序是以 24 小時為週期，並每日或每批次樣品分析時僅須完成 1 次檢量線查核分析，相對誤差必須在 $\pm 25\%$ 以內。

（三）系統長期穩定性測試：

野外長期檢測時，以查核標準氣體進行系統穩定性評估，每次檢測，查核標準氣體中各化合物之積分面積改變率不可超過 $3s$ （3 倍標準差，以 30 日內之檢量線查核分析積分面積計算），超過則應了解原因，排除問題。

積分面積改變率 = $\left| \frac{\text{查核標準氣體分析之積分面積} - 30 \text{ 日內之檢量線查核分析之積分面積平均值}}{\text{查核標準氣體分析之積分面積}} \right|$

十、精密度與準確度

單一實驗室配製 10 ppb 標準氣體以本方法進行評估，其精密度及準確執行結果如表三及表四所示。

十一、參考資料

- （一）王振興，薛威震，空氣中有機光化前驅物自動監測技術之研究，環境調查研究年報第 14 期，中華民國 96 年。
- （二）行政院環境保護署，不銹鋼採樣筒/氣相層析質譜儀法 NIEA A715.14B，中華民國 101 年。
- （三）行政院環境保護署，科學園區過氧乙醯硝酸酯前驅物調查及檢測方

法驗證之研究，EPA-91-1601-02-10，中華民國 92 年。

- (四) U.S. EPA, Compendium method TO-14A, The determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography, 1999.
- (五) U.S. EPA, Compendium method TO-15, The determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry(GC/MS), 1999.
- (六) U.S. EPA, Compendium method TO-17, The determination of volatile organic compounds (VOCs) in air using active sampling onto sorbent tubes, 1999.

註 1 若先填入高濃度的原始標準氣體將造成高沸點物種吸附於採樣筒壁影響稀釋準確度，故先填入經濕化之氮氣至 50 mmHg。

註 2 單一實驗室方法偵測極限驗證結果如表五所示。

註 3 本方法若用於其他非空氣污染管制法規用途之檢測（如執行空氣品質監測調查計畫等），可依計畫目的及需求另訂數據品質目標。

表一 層析管對應有機光化前驅物之分析物種

PLOT 層析管柱分析物種

Ethane	n-Butane	Cyclopentane	cis-2-Pentene	2-Methylpentane
Ethylene	Acetylene	Isopentane	2,2-Dimethylbutane	1-Hexene
Propane	trans-2-Butene	n-Pentane	2,3-Dimethylbutane	Methylcyclopentane
Propylene	1-Butene	trans-2-Pentene	n-Hexane	2,4-Dimethylpentane
Isobutane	cis-2-Butene	1-Pentene	3-Methylpentane	Isoprene

DB-1 層析管柱分析物種

Benzene	Methylcyclohexane	m/p-Xylene	p-Ethyltoluene	p-Diethylbenzene
Cyclohexane	2,3,4-Trimethylpentane	Styrene	1,3,5-Trimethylbenzene	n-Undecane
2-Methylhexane	Toluene	o-Xylene	o-Ethyltoluene	n-Dodecane
2,3-Dimethylpentane	2-Methylheptane	n-Nonane	1,2,4-Trimethylbenzene	
3-Methylhexane	3-Methylheptane	Isopropylbenzene	n-Decane	
2,2,4-Trimethylpentane	n-Octane	n-Propylbenzene	1,2,3-Trimethylbenzene	
n-Heptane	Ethylbenzene	m-Ethyltoluene	m-Diethylbenzene	

表二 單一實驗室系統氣相層析儀之參考分析條件

FID 1	Temperature : 250°C	H ₂ : 40 mL/min Air : 400 mL/min	Make up (N ₂) : 40 mL/min
FID 2	Temperature : 250°C	H ₂ : 40 mL/min Air : 400 mL/min	Make up (N ₂) : 40 mL/min
Oven temperature program	<p>oven temperature program</p> <p>30°C 5min 4°C/min 75°C 5°C/min 110°C 4°C/min 140°C 10°C/min 200°C 16 min</p>		
載流氣體 1	<p>PLOT column pressure program</p> <p>60psi 5 min 5psi/min 55psi 8 min 15psi/min 19 min 20psi/min 35 psi 35 psi 80 psi</p>		
載流氣體 2	<p>DB-1 Column Pressure Program</p> <p>30 psi 4 min 5 psi/min 25 psi</p>		

表三 單一實驗室執行方法之精密度 (以濃度為 10 ppb 評估)

物種	RSD(%)	物種	RSD(%)
Ethane	1.30	Styrene	1.57
Ethylene	1.46	o-Xylene	0.80
Propane	0.88	trans-2-Pentene	0.98
Propylene	0.71	n-Nonane	1.24
Isobutane	0.93	1-Pentene	0.96
Benzene	0.92	Isopropylbenzene	0.75
n-Butane	0.75	cis-2-Pentene	1.12
Cyclohexane	0.93	2,2-Dimethylbutane	0.82
2-Methylhexane	0.73	2,3-Dimethylbutane	0.88
2,3-Dimethylpentane	0.97	n-Propylbenzene	0.95
3-Methylhexane	0.79	n-Hexane	0.70
2,2,4-Trimethylpentane	0.78	m-Ethyltoluene	1.03
Acetylene	1.38	2-Methylpentane	0.72
n-Heptane	0.68	p-Ethyltoluene	1.03
Methylcyclohexane	0.81	3-Methylpentane	0.73
trans-2-Butene	0.57	1,3,5-Trimethylbenzene	1.35
1-Butene	0.65	o-Ethyltoluene	0.98
2,3,4-Trimethylpentane	0.71	1-Hexene	0.77
Toluene	0.72	1,2,4-Trimethylbenzene	1.60
2-Methylheptane	0.73	n-Decane	2.54
3-Methylheptane	0.73	Methylcyclopentane	1.14
cis-2-Butene	0.44	1,2,3-Trimethylbenzene	1.69
n-Octane	0.76	m-Diethylbenzene	1.24

Cyclopentane	0.98	p-Diethylbenzene	1.27
Isopentane	0.84	2,4-Dimethylpentane	0.81
n-Pentane	0.99	Isoprene	0.69
Ethylbenzene	0.68	n-Undecane	2.28
m/p-Xylene	0.79	n-Dodecane	1.33

表四 單一實驗室執行方法之準確度 (以濃度為 10 ppb 評估)

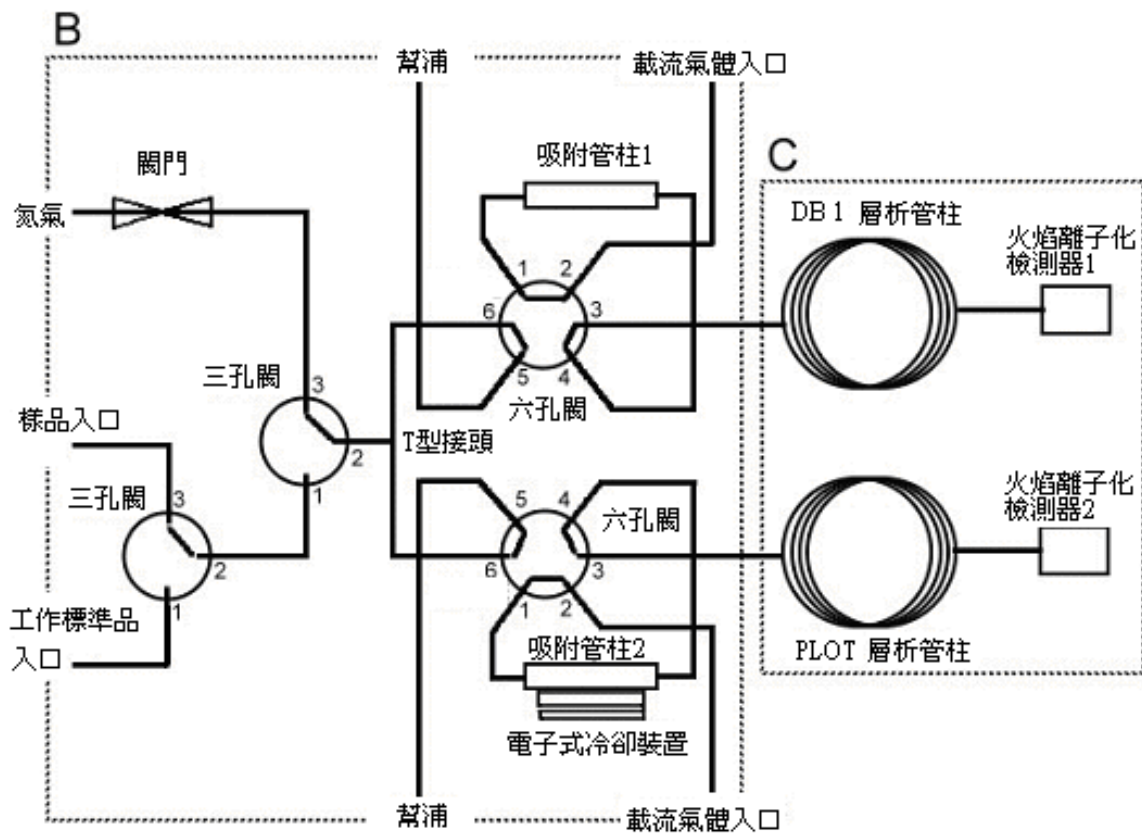
物種	回收率 (%)	物種	回收率 (%)
Ethane	97.2	Styrene	99.7
Ethylene	97.8	o-Xylene	99.5
Propane	99.4	trans-2-Pentene	99.7
Propylene	98.8	n-Nonane	99.4
Isobutane	99.7	1-Pentene	99.4
Benzene	99.3	Isopropylbenzene	99.4
n-Butane	99.6	cis-2-Pentene	99.7
Cyclohexane	100.3	2,2-Dimethylbutane	100.2
2-Methylhexane	99.3	2,3-Dimethylbutane	100.3
2,3-Dimethylpentane	98.6	n-Propylbenzene	99.4
3-Methylhexane	99.0	n-Hexane	100.6
2,2,4-Trimethylpentane	99.5	m-Ethyltoluene	99.3
Acetylene	99.5	2-Methylpentane	100.5
n-Heptane	99.6	p-Ethyltoluene	99.2
Methylcyclohexane	99.3	3-Methylpentane	100.5
trans-2-Butene	98.2	1,3,5-Trimethylbenzene	99.4
1-Butene	99.9	o-Ethyltoluene	99.4
2,3,4-Trimethylpentane	99.5	1-Hexene	99.5
Toluene	99.2	1,2,4-Trimethylbenzene	99.1
2-Methylheptane	100.0	n-Decane	98.5
3-Methylheptane	99.9	Methylcyclopentane	100.5
cis-2-Butene	99.4	1,2,3-Trimethylbenzene	98.7

n-Octane	99.9	m-Diethylbenzene	98.8
Cyclopentane	99.0	p-Diethylbenzene	98.6
Isopentane	96.9	2,4-Dimethylpentane	100.1
n-Pentane	100.1	Isoprene	99.4
Ethylbenzene	99.1	n-Undecane	97.9
m/p-Xylene	99.7	n-Dodecane	106.2

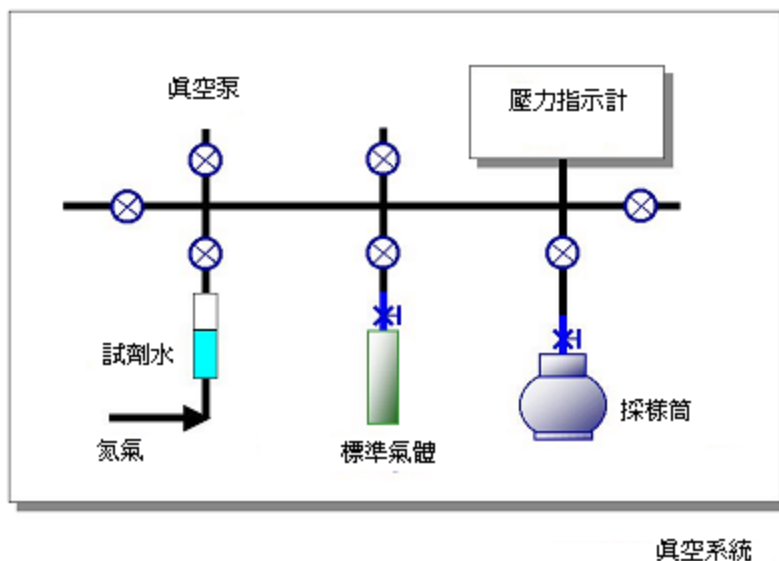
表五 單一實驗室建立各物種之方法偵測極限 (MDL)

物種	ppb	物種	ppb
Ethane	0.26	Styrene	0.29
Ethylene	0.29	o-Xylene	0.17
Propane	1.05	trans-2-Pentene	0.09
Propylene	0.13	n-Nonane	0.18
Isobutane	0.22	1-Pentene	0.12
Benzene	1.63	Isopropylbenzene	0.15
n-Butane	1.43	cis-2-Pentene	0.13
Cyclohexane	0.09	2,2-Dimethylbutane	0.14
2-Methylhexane	0.06	2,3-Dimethylbutane	0.16
2,3-Dimethylpentane	0.16	n-Propylbenzene	0.18
3-Methylhexane	0.10	n-Hexane	0.12
2,2,4-Trimethylpentane	0.06	m-Ethyltoluene	0.66
Acetylene	0.18	2-Methylpentane	0.76
n-Heptane	0.15	p-Ethyltoluene	0.28
Methylcyclohexane	0.16	3-Methylpentane	0.34
trans-2-Butene	0.08	1,3,5-Trimethylbenzene	0.32
1-Butene	0.29	o-Ethyltoluene	0.13
2,3,4-Trimethylpentane	0.26	1-Hexene	0.09
Toluene	0.11	1,2,4-Trimethylbenzene	0.26
2-Methylheptane	0.14	n-Decane	0.17
3-Methylheptane	0.15	Methylcyclopentane	0.11
cis-2-Butene	0.16	1,2,3-Trimethylbenzene	0.17

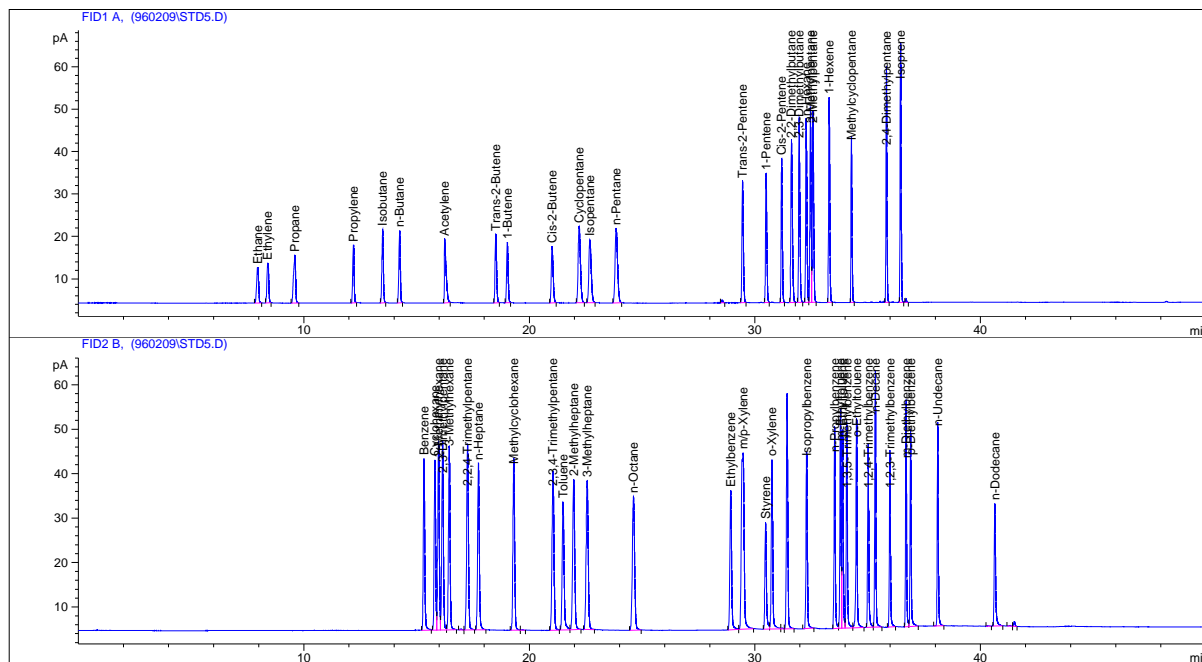
n-Octane	0.21	m-Diethylbenzene	0.12
Cyclopentane	1.23	p-Diethylbenzene	0.22
Isopentane	1.17	2,4-Dimethylpentane	0.11
n-Pentane	0.12	Isoprene	0.14
Ethylbenzene	0.10	n-Undecane	0.23
m/p-Xylene	0.18	n-Dodecane	0.22



圖一 樣品收集與濃縮設備(B)及前驅物分析儀(C)之構造示意圖



圖二 氣態標準品稀釋系統



圖三 系統分析配製標準品 10 ppb 低、高碳數物種層析圖譜