

# 空氣中揮發性有機化合物檢測方法—不銹鋼採樣筒／氣相層析質譜儀法草案

NIEA A715.16B

## 一、方法概要

將已先抽真空之不銹鋼採樣筒以瞬間吸入或固定流量採集方式收集空氣，利用降溫捕集方式濃縮一定量的空氣樣品再經熱脫附方式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

本法適用於分析如表一所列之空氣中揮發性有機化合物。

## 三、干擾

- （一）不銹鋼採樣筒污染的干擾，可能來自不正確操作、清洗不完全或分析系統的污染；因此，在組裝使用前後，需做實驗室空白試驗以測試系統是否有污染。
- （二）若使用加壓採樣設備，使用前利用零值氣體經採樣設備後，至不銹鋼採樣筒內，再依分析步驟進行分析，需確認該系統未受污染。
- （三）樣品中過量的水氣將會對分析造成干擾，所以分析系統必須能適當減少樣品體積量以避免水氣干擾。
- （四）空氣中二氧化碳。
- （五）所有樣品經過之管路及接頭，可能因吸附造成干擾，可藉由保溫或使用經去活化之管路與接頭以減少吸附。
- （六）分析設備在分析含有高濃度樣品時，會產生嚴重污染，而造成後面樣品分析時之污染。因此當有一個特別高濃度樣品被分析後，應伴隨著分析一空白樣品以確認系統是否受污染。
- （七）實驗室在分析樣品時，應避免有機溶劑之干擾。

## 四、設備與材料

- （一）限流裝置：可適當控制流量之裝置，如針閥、小孔流量計等。
- （二）不銹鋼採樣筒：其內壁及其開關閥需經塗矽去活化處理，或相

同等級處理者，例如 1 L、6 L、15 L 或適當容積（註 1）。

- (三) 不銹鋼採樣筒清洗系統：包括不銹鋼採樣筒清洗、濕化、測漏及抽取真空等功能之自動清洗裝置，或可自行組裝如圖一，其中之真空泵為能抽不銹鋼採樣筒至真空度  $5 \times 10^{-2}$  mmHg 絕對壓力以下者。
- (四) 真空/壓力計：
  1. 使用於不銹鋼採樣筒清洗系統者，須能顯示真空度達  $10^{-3}$  mmHg。
  2. 使用於採樣系統者，須能測至 -760 mmHg 真空及 30 psig 壓力。
- (五) 粒狀物過濾器：孔徑 10  $\mu\text{m}$ （含）以下之過濾器。
- (六) 加熱裝置：可加熱至 100°C，用來加熱清洗不銹鋼採樣筒用。
- (七) 氣體注射針：氣密式，1.0 mL 至 1000 mL。
- (八) 液體注射針：100  $\mu\text{L}$  或適當體積。
- (九) 熱脫附冷凍裝置：需具有可調控溫度功能，並能控制進樣氣體流率範圍與進樣體積，可內置或外接型。可將空氣樣品導入填充吸附劑之捕捉管進行濃縮後，再加熱脫附至氣相層析儀。
- (十) 分離管柱：長 60 m，內徑 0.25 mm，膜厚 1.4  $\mu\text{m}$  之 DB-624 層析管柱或其他可有效分離待測物者。
- (十一) 氣相層析儀：氣相層析儀系統需有流量控制器（例如電子壓力控制器 EPC 或電子流量控制器 EFC）可維持通過熱脫附器維持設定流量，在升溫條件操作時可控制分離管柱固定流量；此外，系統必須包括有內置或外接之濃縮（參見前面所敘述）裝置及所有其它必須之補助設備，例如：分離管柱及氣體或低溫控制閥件。
- (十二) 質譜儀：為四極式、離子阱或其他相同功能之質譜儀，具每秒至少可掃描 29 amu 至 300 amu 數次，使用電子游離(EI)方式離子化，撞擊能量為 70 電子伏特，以對氟溴化苯（4-Bromofluorobenzene, BFB）分析時，可以產生符合操作標準（如表二）之質譜者。除了掃描模式(Scan)外，亦可採用選擇離子監測模式(SIM)進行資料擷取。

## 五、試劑

- (一) 檢量線標準氣體：購置市售之標準氣體或自行以如表一之分析試藥級、純度 99.5% 以上之試劑配製成標準氣體，市售之標準混合氣體必須經濃度確認並可追溯至國家或國際標準者。
- (二) 查核標準氣體：購置另一與檢量線標準氣體不同來源或批次之標準氣體；內含如表一之化合物，但必須經濃度確認並可追溯至國家或國際標準者，用來確認檢量線之查核樣品。
- (三) 內標準氣體：至少內含一溴一氯甲烷、氯苯-d5 及 1,4-二氟苯之混合標準氣體，可自行配製或購置。
- (四) 冷凍捕集劑（視需要）：液態氮、液態氫或其他可供降溫之試劑。
- (五) 載流氣體：純度 99.999% 以上之氦氣。
- (六) 試劑水：去離子水並經 0.45  $\mu\text{m}$  濾膜過濾之純水，供作濕化之水蒸氣用。
- (七) 對氟溴化苯：調校用標準氣體或純度 99.5% 以上等級試藥配製成氣體。
- (八) 零值氣體：不含待測物之空氣或氦氣，用於稀釋、製備空白樣品及標準品。

## 六、採樣與保存

### (一) 採樣前準備

1. 採樣前不銹鋼採樣筒之清洗、濕化及測漏步驟如下，流程如圖二所示，使用自動清洗系統或以下列兩種組裝系統之一種方法清洗。

#### (1) 不銹鋼筒之清洗步驟方法(一)

- A. 將不銹鋼採樣筒清洗系統如圖一(A)所示組裝起來，冷凍裝置（註2）裝在真空幫浦及零值氣體中間。
- B. 連接不銹鋼採樣筒於多孔閥上，打開不銹鋼採樣筒開關閥，讓不銹鋼採樣筒內的任何殘留壓力釋放出來，啟動真空幫浦，然後打開真空幫浦開關閥，將不銹鋼採樣筒

抽真空到壓力小於 0.05 mmHg。

- C. 關閉真空幫浦開關閥及真空壓力錶，打開零值氣體開關閥，以含水氣之零值氣體加壓不銹鋼採樣筒至壓力錶上壓力約為 30 psig。
- D. 關閉零值氣體開關閥，打開不銹鋼採樣筒的開關閥抽至筒內壓力小於 0.05 mmHg，關閉不銹鋼採樣筒開關閥，對於每個不銹鋼採樣筒重覆抽真空/加壓步驟至少 4 次。
- E. 在重覆抽真空/加壓這個步驟後，再重新抽真空至壓力小於 0.05 mmHg，並維持此真空度至少 1 小時，隨後進行採樣筒洩漏測試或確認分析工作。

## (2) 不銹鋼筒之清洗步驟方法(二)

- A. 不銹鋼採樣筒交替清洗系統如圖一 (B) 所示，清洗步驟如下所述。
- B. 系統閥及多孔閥是在關閉的位置，幫浦是在開的位置，將不銹鋼採樣筒洩壓至一大氣壓時，連接不銹鋼採樣筒到多孔閥上，關閉不銹鋼採樣筒出口閥，將烘箱溫度調到 90°C。
- C. 可採用冷劑(如液氮)降溫方式，將液態氮置於杜瓦 (Dewar) 瓶中，以浸泡冷凍捕集管，若在清洗期間液態氮需補充時則重新補充之。打開系統閥，抽真空至系統內管線的壓力小於 0.05 mmHg，假如系統無法被抽真空至壓力小於 0.05 mmHg 時，可能為捕集管被堵塞，修正這個步驟的方法是移走冷凍裝置並於氮氣經幫浦被抽情形下以加熱槍(Heating gun)加熱捕集管 (註 3)。
- D. 當系統管線被抽真空後，打開多孔閥並將多孔閥連接管抽真空至小於 0.05 mmHg，此時將顯示出不銹鋼採樣筒/多孔閥間是否緊密不洩漏，打開不銹鋼採樣筒閥並抽真空到壓力小於 0.05 mmHg，維持這種真空度至少 1 小時，關閉不銹鋼採樣筒閥，關閉多孔閥，從多孔閥上拆掉不銹鋼採樣筒。慢慢打開多孔閥，則氮氣流動到幫浦，然後從捕集管處移走冷凍裝置，讓捕集管的溫度回到室溫，關掉系統閥。
- E. 最後藉由增加一次不銹鋼採樣筒以含水氣之零值氣體加壓，

再抽真空至小於 0.05 mmHg 的方式，並維持這種真空度至少 1 小時，然後被抽真空的不銹鋼採樣筒準備做洩漏測試或確認分析用。

## 2. 不銹鋼筒之洩漏測試步驟

不銹鋼採樣筒經加壓測試以確認其接合口及開關閥門無洩漏。

### (1) 測試頻率

洩漏測試是在每一個不銹鋼採樣筒第一次使用前須進行測試，並必須至少每 3 年執行 1 次測試。

### (2) 測試步驟

以零值氣體加壓每一個不銹鋼採樣筒至壓力錶上壓力約為 30 psia，測量及記錄最初壓力，然後關閉不銹鋼採樣筒閥門，24 小時後打開閥門，測量及記錄其壓力，不銹鋼採樣筒內之壓力變化在放置 24 小時期間應不超過 0.1 psia。

## 3. 不銹鋼筒之確認

不銹鋼採樣筒確認包括兩個步驟：(1) 空白分析 (2) 添加分析，空白分析的目的是為了測定不銹鋼採樣筒是否乾淨無污染，添加分析的目的是為了測定將待測物添加在不銹鋼採樣筒內放置一週後，待測物被不銹鋼採樣筒內部吸附情形。

### (1) 測定頻率

第一次使用時，所有不銹鋼採樣筒在經過清洗之後，必須執行不銹鋼採樣筒確認。若確認不符合規定者，則須重新測試直至符合規定，或予以廢棄不用。實驗室可減少日後不銹鋼採樣筒清洗後之檢查數目，但仍必須每清洗批次或每 10% 挑選一個清洗後之不銹鋼採樣筒進行空白分析，而每個不銹鋼採樣筒必須至少每 3 年執行 1 次添加分析。

### (2) 確認步驟

A. 檢查 GC/MS 系統是否已經完全符合所有調校的要求之後，再選用建議濃度約 10 ppbv 的標準品，此標準品包含所有待測物，準備步驟如七、(一)節所述之檢量線標準品製備步驟。

- B. 空白（未添加）分析為將清洗後之不銹鋼採樣筒以含水氣之零值氣體充填至常壓，將此不銹鋼採樣筒依七、(五)與(六)節所述進行分析，待測物之濃度不可高於 2 倍方法偵測極限。
- C. 對於添加分析，可使用空白分析時之不銹鋼採樣筒或使用另一個乾淨的不銹鋼採樣筒。於不銹鋼採樣筒內以含水氣之零值氣體與各待測物配製成濃度約為 10 ppbv，分析此不銹鋼採樣筒。
- D. 將添加後不銹鋼採樣筒放置在室溫下 7 天，然後再重新分析，並使用下列方程式計算各待測物在第 1 天及保存至第 7 天後的濃度百分偏差(%D)，其各待測物之濃度百分偏差應落在  $\pm 30\%$ 。

$$\%D = \frac{A_0 - A_7}{A_0} \times 100$$

此處： $A_0$ ：第 1 天分析時之各待測物濃度。

$A_7$ ：7 天後分析之各待測物濃度。

- E. 添加用不銹鋼採樣筒在做為採樣用之前應先經完整清洗步驟清洗後才能作為採樣用不銹鋼採樣筒。
- F. 不銹鋼採樣筒在被確認清洗乾淨後可存放 1 個月，但如果不銹鋼採樣筒被有效清洗後存放時間超過 1 個月時，它必需被重新以加壓，抽真空方式清洗之，而重新清洗過的不銹鋼採樣筒在使用前可以不需再檢查其清洗是否乾淨。

## (二) 採樣

不銹鋼採樣筒經六、(一) 1 至 3 之步驟後，才可攜至採樣現場進行採樣，並建議在採樣前加裝粒狀物過濾器，以除去空氣中之粒狀物。採樣方式由下列 2 種擇一執行：

### 1. 瞬間採樣

將經過前處理之不銹鋼採樣筒，攜至選定之採樣點後，在預定的採樣時間內打開不銹鋼採樣筒進樣閥，使周界空氣進入不銹鋼採樣筒內，待採樣結束後再將進樣閥關閉，並

於不銹鋼採樣筒上貼上樣品編號，並記錄採樣時間、地點溫度，再將樣品攜回實驗室進行分析。

## 2. 定流量採樣

將經過前處理之不銹鋼採樣筒，攜至選定之採樣點後，組裝不銹鋼採樣筒與連續採樣器或限流裝置，進行定流量採樣，達到預定採樣時間或所需體積後，關閉進樣閥，在採樣筒上貼上樣品編號，並記錄採樣時間、地點、溫度及不銹鋼採樣筒壓力，將樣品攜回實驗室進行分析。

### (三) 樣品保存

在常溫下樣品必須於完成採樣後 14 天內完成儀器分析工作。

## 七、步驟

### (一) 標準氣體配製

#### 1. 以液體標準品製備標準氣體

藉由已配製在靜態瓶內的各種待測物混合標準氣體，添加於不銹鋼採樣筒內進行稀釋之方式來製備，這種製備標準氣體方式是當標準品為液體時，可用以下步驟來配製一標準氣體。

- (1) 測定一個乾淨圓底瓶體積，測定方法是於圓底瓶上加裝一個含墊片蓋子，將圓底瓶裝滿水前、後稱其重量，並假設水的比重為 1，那麼水重即為圓底瓶之體積。
- (2) 以零值氣體沖洗圓底瓶，沖洗方法是將氣體管線連接到玻璃製圓底瓶頸部處以零值氣體沖洗圓底瓶後數分鐘，立刻將圓底瓶之頸口以墊片蓋起來。
- (3) 以注射針注射預先已製備好的液體標準品於圓底瓶內，將圓底瓶放在 60°C 至 70°C 之烘箱內並讓溫度平衡約 15 分鐘。
- (4) 在從圓底瓶中抽取標準氣體之前，必需讓它在烘箱中平衡至少 30 分鐘，且注射針也必需先在相同溫度下的烘箱中預熱過，以避免標準氣體凝結下來。
- (5) 以此方法所製備之標準氣體可保存一星期，但每次製備新的標準氣體時，墊片必需被更換成新的。

(6)以下列方程式計算圓底內每一個化合物之濃度：

$$C_a = \frac{V_a \times d}{V_f}$$

此處：C<sub>a</sub>：各化合物濃度，mg/L

V<sub>a</sub>：液體標準品注射到圓底瓶內的體積，μL

d：液體標準品的密度，mg/μL

V<sub>f</sub>：圓底瓶體積，L

(7)為了得到 ppbv 的濃度，在氣相中的大約體積可以使用下面之理想氣體方程式來計算。

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$n = \frac{(mL) \times (d)}{MW}$$

此處：V：氣體體積，L

n：莫耳數

R：氣體常數(0.08206 (L·atm)/(mole·K))

T：配製時溫度(K)

P：配製時壓力(atm)

mL：標準品之液體體積

d：液體標準品的密度，g/mL

MW：標準品的分子量，表示方式為 g/g-mole

(8)以液體配製標準氣體時，分析者應該注意液體試劑被注射到圓底瓶時的體積不會因為標準品的氣體分壓，而導致於產生一個過高的壓力，且應避免在抽標準氣體時，圓底瓶內壓力有明顯降低之現象。

## 2.以高壓氣體鋼瓶製備標準氣體



標準氣體的製備方法也可以以高壓氣體鋼瓶之方式來製備，其製備方式可採靜態稀釋法或動態稀釋法，步驟如下：

(1)靜態稀釋法：

- A.以氣體注射針等設備量取待測物標準氣體之體積( $V_{std}$ )，注射至已抽真空之乾淨不銹鋼採樣筒( $V_{canister}$ )內。
- B.以含水氣之零值氣體加壓不銹鋼採樣筒，例如加壓至 29.4 psig，即為稀釋三倍。
- C.以下列方程式計算各待測物濃度：

$$C_f = \frac{V_{std}}{n \times V_{canister}} \times C_s$$

$C_f$ ：稀釋後待測物標準氣體濃度，ppbv

$C_s$ ：高壓標準氣體鋼瓶待測物濃度，ppbv

$V_{std}$ ：注射標準氣體之體積，mL

$V_{canister}$ ：不銹鋼筒之容積，mL

$n$ ：稀釋倍數

- D.亦可使用壓力量測方式計算待測物濃度，如分別量測添加標準氣體前、後之不銹鋼採樣筒內之壓力，再量測加入含水氣之零值氣體後之不銹鋼採樣筒內之壓力，即可以下列方程式計算各待測物濃度：

$$C_f = \frac{P_{sa} - P_{sb}}{P_f} \times C_s$$

$P_f$ ：添加標準氣體與零值氣體後之不銹鋼筒壓力，psia

$P_{sa}$ ：添加標準氣體後之不銹鋼筒壓力，psia

$P_{sb}$ ：添加標準氣體前之不銹鋼筒壓力，psia

- (2)靜態稀釋法：使用質量流量控制器等設備，分別量測標準氣體及含水氣之零值氣體流率進行混合後，注射至已抽真空之乾淨不銹鋼採樣筒內，以下列方程式計算各待測物濃度：

$$C_f = \frac{F_{std}}{F_{zero} + F_{std}} \times C_s$$

$F_{std}$ ：標準氣體之流率，mL/min

$F_{zero}$ ：零值氣體之流率，mL/min

## (二) 檢量線建立

依上述(一)配製 5 種不同濃度 (建議 2、5、10、25、50 ppbv) 或適當濃度範圍之標準氣體，另配製一個固定濃度之內標準品氣體，各自取定量體積至熱脫附冷凍系統後，熱脫附至 GC/MS 進行分析，由分析儀器偵測所得之尖峰面積與濃度關係，可由內標準品求出每種化合物之相對感應因子(RRF)，及平均感應因子( $\overline{RRF}$ )

1. 相對感應因子：對於每一個待測物以適當之內標準品計算其感應因子：

$$RRF = \frac{Ax C_{is}}{A_{is} C_x}$$

其中 RRF：相對感應因子

Ax：待測物主要定量離子積分面積

Ais：內標準品主要定量離子積分面積

Cis：內標準品添加濃度；ppbv

Cx：待測物之濃度；ppbv

2. 平均相對感應因子：對於每個待測物，以下列公式計算 5 種不同濃度標準氣體之相對感應因子的平均值，即為平均相對感應因子( $\overline{RRF}$ )。

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{N}$$

其中  $\overline{RRF}$ ：平均相對感應因子

$X_i$ ：待測物每個濃度的 RRF 值

N：相對感應因子的個數

- 3.相對標準偏差百分比(%RSD)：使用起始檢量線之RRFs值，及下列方程式計算所有待測物之%RSD值。起始檢量線上所有待測物的%RSD值不可超過30%。

$$\% = \frac{SD_{RRF}}{RRF} \times 100$$

$$SD_{RRF} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RRF_i - \overline{RRF})^2}{N} - 1}$$

此處  $SD_{RRF}$ ：起始檢量線上各濃度感應因子之標準偏差(每個待測物)

$RRF_i$ ：每個濃度之相對感應因子

$\overline{RRF}$ ：起始檢量線上各濃度相對感應因子之平均值(每個待測物)

- 4.相對滯留時間(RRT)：對於每一個待測物，以下列公式計算其起始檢量線上每一個濃度的相對滯留時間RRTs。

$$RRT = \frac{RT_C}{RT_{IS}}$$

此處  $RT_C$ ：待測物之滯留時間

$RT_{IS}$ ：內標準品之滯留時間

- 5.平均相對滯留時間( $\overline{RRT}$ )：對於每一個待測物，以下列公式計算其起始檢量線上各濃度的平均相對滯留時間( $\overline{RRT}$ )。在檢量線上的每一個濃度之每個待測物，其RRT值必需在平均相對滯留時間( $\overline{RRT}$ )的  $\pm 0.06 RRT$  範圍內。

$$\overline{RRT} = \sum_{i=1}^n \frac{RRT_i}{n}$$

此處  $\overline{RRT}$ ：每個待測物在起始檢量線上之各濃度平均相對滯留時間

$RRT_i$ ：每個待測物在起始檢量線上之每個濃度相對滯留

時間

6. 將每個待測物之主要離子積分面積(Y)與內標準品之主要離子積分面積所對應出來的濃度值。
7. 內標準品之平均積分面積( $\bar{Y}$ )：以下列公式計算起始檢量線上每個內標準品之平均積分面積。

$$\bar{Y} = \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{n}$$

此處  $\bar{Y}$ ：平均積分面積

Y：起始檢量線上每個濃度之內標準品主要定量離子的積分面積

8. 積分面積改變百分比(%ARC)：以下列公式計算起始檢量線上每個濃度之每一個內標準品之積分面積改變百分比(%ARC)。檢量線上之每一個濃度的每一個內標準品積分面積改變率(%ARC)不可超過  $\pm 40\%$ 。

$$\%ARC = \frac{A_x - \bar{Y}}{\bar{Y}} \times 100$$

此處 %ARC：積分面積改變百分比

$A_x$ ：內標準品在某一濃度時之積分面積

$\bar{Y}$ ：內標準品在整個檢量線範圍之平均積分面積

9. 內標準品平均滯留時間( $\overline{RT}$ )：以下列公式計算起始檢量線上每一個內標準品的平均滯留時間( $\overline{RT}$ )。

$$\overline{RT} = \frac{\sum_{i=1}^n RT_i}{n}$$

此處  $\overline{RT}$ ：平均滯留時間

RT：起始檢量線上每一個內標準品之滯留時間

10. 內標準品滯留時間漂移(RTS)：以下列公式計算每一個濃度之每一個內標準品平均滯留時間與個別滯留時間間之差，即為

滯留時間之漂移。檢量線上之每一個濃度的每一個內標準品滯留時間與檢量線上每一個內標準品之平均滯留時間比對時之漂移不可超過  $\pm 2$  秒。

$$RTS = \overline{RT_i} - RT_x$$

此處  $\overline{RT_i}$ ：起始檢量線上內標準品之平均滯留時間

$RT_x$ ：在某一濃度之內標準品滯留時間

11. 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）進行分析作確認。

### （三）儀器功能測試

1. 在分析任何樣品、空白或檢量線標準品之前，需先以 BFB 作 GC/MS 的功能測試，確定其質譜能符合表二之要求，若不符合要求，則須重新調整儀器狀態至符合為止。除了需於分析前及每 12 小時作檢查外，當實驗室有作任何校正或任何改變而影響到質譜感度時（例如：離子源的清洗或維修、分離管柱的更換等）皆需作儀器功能測試而不論是否在每 12 小時需作一次儀器功能測試之規定內。
2. 每 12 小時作一次 GC/MS 儀器功能測試的時間是指從 BFB 注射後開始計算，而 12 小時後需再以 BFB 作儀器查校。其執行步驟為於最適當的前濃縮條件下以冷凍捕集-熱脫附方式分析最高 50 ng 的 BFB 標準品，BFB 導入 GC/MS 方式與樣品（或內標準品）之注入方式相同，且分析期間之儀器狀況應一致。

### （四）分析前準備

1. 若將利用正壓進樣分析方式，必需將欲分析之不銹鋼採樣筒利用零值氣體加壓稀釋，計算定量濃度時乘以稀釋倍數。
2. 在進行樣品分析時，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 GC/MS 系統等未受污染，方可進行樣品分析。
3. 若樣品保存時間超過 7 天，則建議先將欲分析之不銹鋼採樣筒置於烘箱內或電熱包上，以  $80^{\circ}\text{C}$  加熱 30 分鐘後，再進行分析。

## (五) 熱脫附冷凍濃縮

### 1. 負壓進樣分析

將氣相層析質譜儀及熱脫附冷凍裝置連線組裝完成（如圖三）後，將不銹鋼採樣筒連接於系統上，再利用真空泵抽取約  $100\text{ cm}^3$  至  $500\text{ cm}^3$  空氣樣品（用壓力計時，可由壓力計所改變之壓力， $\Delta P_1$ ；及採樣筒體積， $V_1$ ；利用計算式  $\Delta P_1 V_1 = P_2 V_2$ ， $P_2$  為一大氣壓，即可求得樣品取出之體積， $V_2$ ）。同時利用氣體注射針或自動注射閥注入一定量之內標準品後，再進行 GC/MS 分析。

### 2. 正壓進樣分析

利用不銹鋼採樣筒之壓力由流量控制器及乾式流量計控制空氣樣品體積  $100\text{ cm}^3$  至  $500\text{ cm}^3$ （如圖三），同時由氣體注射針或自動注射閥注入一定量之內標準品，經由熱脫附冷凝裝置所設定之操作條件操作，再進行 GC/MS 分析。

## (六) 儀器測定

1. 依設定之熱脫附冷凍裝置及氣相層析儀分析，利用質譜儀中全離子掃描(Scan)方式或選擇離子監測模式(SIM)進行偵測，各待測物之離子質量數建議如表一。
2. 熱脫附冷凍裝置分析條件參考如表三。
3. 氣相層析質譜儀分析條件參考如下：

管柱溫度：如表四。

載流氣體(氦氣)流率：1.3 mL/min

電子能量：70 電子伏特

質譜範圍：29 amu 至 265 amu

離子源溫度：250°C

## 八、結果處理

### (一) 定性分析

本方法對於表一中所列之揮發性有機化合物的鑑定分析，可從各

待測物在管柱中不同的滯留時間（可參考圖四及表一單一實驗室驗證之層析結果）及其特性離子比對質譜資料庫鑑定之。

## （二）定量分析

由化合物測得之尖峰面積，利用下式求得各待測物在空氣中之濃度。

$$C = \frac{A_x \times C_{is} \times DF}{A_{is} \times \overline{RRF}}$$

其中 C：待測物濃度，ppbv

$A_x$ ：待測物特性離子積分面積

$A_{is}$ ：內標準品特性離子積分面積

$C_{is}$ ：內標準品添加濃度，ppbv

$\overline{RRF}$ ：各待測物與內標準品之相對平均感應因子

DF：稀釋倍數，如果沒有稀釋則 DF=1

## 九、品質管制

- （一）不銹鋼採樣筒於清洗完畢後與採樣前，須抽樣做測漏及實驗室空白試驗，以檢查氣密性及是否有污染，其檢查及確認必須符合六、(一)、2.及3.節之規範。
- （二）現場空白樣品(Field blank sample)：是指將經濕化清洗後抽真空之不銹鋼採樣筒從檢驗室攜至採樣地點，現場以零值氣體填充至常壓攜回檢驗室，或直接攜回檢驗室後再以零值氣體填充至常壓者。實驗室空白樣品分析及現場空白樣品分析之管制標準為其檢測濃度小於2倍方法偵測極限。
- （三）以定流量方式採樣時，採樣後應量測不銹鋼筒筒壓確認實際採樣體積與定流量之設定採樣體積誤差於15%以內。
- （四）儀器在檢驗前必須進行功能調校，使用對氟溴化苯（BFB）進行功能測試，必須符合表二規定標準後才能進行實際樣品分析，其檢查頻率及確認依七、(三)節執行。
- （五）起始檢量線必須符合七、(二)之規範；檢量線確認所得之感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差不得超過±30%（或所測得濃

度之相對誤差不得超過 $\pm 30\%$  )。

- (六) 檢量線查核：每 10 個或每批次樣品分析，其感應因子與檢量線平均感應因子相對誤差不得超過  $\pm 30\%$  (或所測得濃度之相對誤差不得超過  $\pm 30\%$ )。
- (七) 樣品分析時，每批次或每 10 個樣品需同時進行一個實驗室空白分析，重複分析，查核樣品分析，其重複分析之相對差異百分比必須小於 25%，查核樣品之回收率應介於 70 %至 130% 間，以確保數據之品質。
- (八) 利用選擇離子監測模式(SIM)進行分析樣品時，至少選擇一對主要特性離子與次要特性離子計算相對強度，其與參考質譜之相對強度差異在  $\pm 30\%$  以內，參考質譜可取自分析之標準品(檢量線中點濃度或檢量線各濃度點之平均)或參考資料庫。

#### 十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室配製 25 ppbv 標準氣體以本方法進行測試，其準確度與精密度如表五所示。
- (二) 單一實驗室方法偵測極限驗證結果如表一所示。

#### 十一、參考資料

- (一) U.S. EPA, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially Prepared Canisters and Analyzed By Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Method TO-15A, 2019.
- (二) U.S. EPA, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected In Specially-Prepared Canisters and Analyzed By Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS). Compendium method TO-15, 1999.
- (三) U.S. EPA, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography. Compendium method TO-14A, 1999.
- (四) 行政院環境保護署，空氣檢驗分析方法建立與驗證－空氣中揮發有機化合物檢驗方法驗證，EPA-85-3305-09-02，中華民國 85 年。



(五) 行政院環境保護署，空氣中氣體污染物的標準分析方法驗證—空氣中氣體污染物分析方法之建立，EPA-82-E3S2-09-01，中華民國 82 年。

註 1：使用 1 L 以下不銹鋼採樣筒，因樣品體積不足 2 次以上分析，不適用於樣品重複分析管制用。

註 2：小心保持系統閥是關的，除非冷凍捕集管是被浸泡在液態氮中或空氣是被由幫浦管線抽走時，但在做此步驟時應確信幫浦油是不會回流到不銹鋼採樣筒及捕集器之管線中才可以。

註 3：如使用純度達 99.999% 以上之氮氣清洗不銹鋼採樣筒，可不必使用液態氮之冷凍裝置。

表一 本方法適用之空氣中揮發性有機化合物名稱及方法偵測極限

化合物名稱	主要離子*	次要離子	MDL (ppbv)	滯留時間 (min)**
內標準品：一溴一氯甲烷 (Bromochloromethane)	49	130,128	-	14.85
丙烷 (Propane)	29	39,41	0.27	4.90
二氯二氟甲烷 (Dichlorodifluoromethane)	85	87,101	0.35	4.93
一氯二氟甲烷 (Difluorochloromethane)	51	67,31	0.35	5.16
二氯四氟乙烷 (Dichlorotetrafluoroethane)	85	135,87	0.38	5.30
氯甲烷 (Chloromethane)	50	52,49	0.38	5.52
氯乙烯 (Vinyl chloride)	62	64,61	0.35	5.59
1,3-丁二烯 (1,3-Butadiene)	54	39,53	0.48	4.90
反-2-丁烯 (trans-2-Butene)	41	56,39	0.05	5.66
順-2-丁烯 (cis-2-Butene)	41	56,39	0.08	5.86
甲醇 (Methanol)	31	29,32	0.56	6.12
溴甲烷 (Bromomethane)	94	96,93	0.38	6.26
氯乙烷 (Chloroethane)	64	29,66	0.38	6.48
異戊烷 (Isopentane)	43	42,41	0.11	6.60
三氯一氟甲烷 (Trichlorofluoromethane)	101	103,66	0.38	7.04
戊烷 (Pentane)	43	42,41	0.2	7.19
反-2-戊烯 (trans-2-Pentene)	55	70,42	0.05	7.54
順-2-戊烯 (cis-2-Pentene)	55	42,70	0.05	7.81
丙烯醛 (Acrolein)	56	55,29	0.38	8.19
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane)	101	151,103	0.40	8.29
1,1-二氯乙烯 (1,1-Dichloroethene)	61	96,98	0.35	8.35
丙酮 (Acetone)	43	58,42	0.11	8.62
3-氯-1-丙烯 (3-Chloro-1-propene)	41	39,76	0.35	9.42
乙腈 (Acetonitrile)	41	40,39	0.56	9.58
2-甲基戊烷 (2-Methylpentane)	43	42,41	0.03	9.71
二氯甲烷 (Methylene chloride)	49	84,86	0.38	9.87

表一 本方法適用之空氣中揮發性有機化合物名稱及方法偵測極限 (續)

化合物名稱	主要 離子*	次要 離子	MDL (ppbv)	滯留時間 (min)**
3-甲基戊烷 (3-Methylpentane)	43	42,41	0.08	10.50
反-1,2-二氯乙烯 (trans-1,2-Dichloroethene)	61	96,98	0.38	10.69
丙烯腈 (Acrylonitrile)	53	52,51	0.29	10.79
1-己烯 (1-Hexene)	56	41,42	0.08	11.18
正己烷 (Hexane)	57	41,43	0.20	11.44
1,1-二氯乙烷 (1,1-Dichloroethane)	63	65,83	0.40	12.12
乙酸乙烯酯 (Vinyl acetate)	43	86,42	0.29	12.31
2,4-二甲基戊烷 (2,4-Dimethylpentane)	43	57,41	0.05	13.11
甲基環戊烷 (Methylcyclopentane)	56	41,69	0.03	13.40
順-1,2-二氯乙烯 (cis-1,2-Dichloroethene)	61	96,98	0.35	13.97
2-丁酮 (2-Butanone)	43	72,29	0.11	14.09
氯仿 (Chloroform)	83	85,47	0.40	14.99
2-甲基己烷 (2-Methylhexane)	43	42,41	0.08	15.26
1,1,1-三氯乙烷 (1,1,1-Trichloroethane)	97	99,61	0.38	15.33
環己烷 (Cyclohexane)	56	84,41	0.08	15.37
2,3-二甲基戊烷 (2,3-Dimethylpentane)	56	43,57	0.09	15.49
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	117	119,121	0.4	15.78
苯 (Benzene)	78	77,51	0.05	16.42
2,2,4-三甲基戊烷 (2,2,4-Trimethylpentane)	57	56,41	0.08	16.48
1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane)	62	64,49	0.38	16.60
庚烷 (Heptane)	43	57,71	0.03	17.05
內標準品：1,4-二氟苯 (1,4-Difluorobenzene)	114	63,88	-	17.45
三氯乙烯 (Trichloroethene)	130	132,95	0.38	18.23
甲基環己烷 (Methylcyclohexane)	55	83,41	0.08	18.60
1,2-二氯丙烷 (1,2-Dichloropropane)	63	62,41	0.4	18.88
甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate)	41	69,39	0.29	19.21
一溴二氯甲烷 (Bromodichloromethane)	83	85,47	0.38	19.71

表一 本方法適用之空氣中揮發性有機化合物名稱及方法偵測極限 (續)

化合物名稱	主要 離子*	次要 離子	MDL (ppbv)	滯留時間 (min)**
2-甲基庚烷 (2-Methylheptane)	43	57,42	0.11	20.28
3-甲基庚烷 (3-Methylheptane)	43	57,85	0.11	20.70
順-1,3-二氯丙烯 (cis-1,3-Dichloropropene)	75	39,77	0.35	20.88
甲基異丁基酮 (Methyl Isobutyl Ketone)	43	58,57	0.11	21.33
甲苯 (Toluene)	91	92,65	0.29	21.76
辛烷 (Octane)	43	85,57	0.03	22.01
反-1,3-二氯丙烯 (trans-1,3-Dichloropropene)	75	39,77	0.32	22.67
1,1,2-三氯乙烷 (1,1,2-Trichloroethane)	97	83,61	0.43	23.31
四氯乙烯 (Tetrachloroethylene)	166	164,129	0.40	23.58
二溴氯甲烷 (Dibromochloromethane)	129	127,131	0.40	24.80
1,2-二溴乙烷 (1,2-Dibromoethane)	107	109,79	0.40	25.18
內標準品：氯苯-d5 (Chlorobenzene-d5)	117	82,119	-	27.28
氯苯 (Chlorobenzene)	112	77,114	0.51	27.35
乙苯 (Ethylbenzene)	91	106,51	0.05	27.86
間,對-二甲苯 (m/p-Xylene)	91	106,105	0.05	28.44
鄰-二甲苯 (o-Xylene)	91	106,105	0.32	30.06
苯乙烯 (Styrene)	104	78,103	0.35	30.16
異丙苯 (Isopropylbenzene)	105	120,77	0.13	31.28
內標準品：對氟溴化苯 (BFB)	95	174,176	-	31.85
1,1,2,2-四氯乙烷 (1,1,2,2-Tetrachloroethane)	83	85,95	0.51	32.41
正丙基苯 (n-Propylbenzene)	91	120,65	0.19	32.48
間-乙基甲苯 (m-Ethyltoluene)	105	120,91	0.21	32.72
對-乙基甲苯 (p-Ethyltoluene)	105	120,106	0.21	32.78
1,3,5-三甲基苯 (1,3,5-Trimethylbenzene)	105	120,77	0.08	32.96
鄰-乙基甲苯 (o-Ethyltoluene)	105	120,39	0.19	33.46
$\alpha$ -甲基苯乙烯 (alpha-Methylstyrene)	118	117,103	0.48	33.56
1,2,4-三甲基苯 (1,2,4-Trimethylbenzene)	105	120,77	0.08	33.88

表一 本方法適用之空氣中揮發性有機化合物名稱及方法偵測極限 (續)

化合物名稱	主要離子*	次要離子	MDL (ppbv)	滯留時間 (min)**
1,3-二氯苯 (1,3-Dichlorobenzene)	146	148,111	0.51	34.54
1,4-二氯苯 (1,4-Dichlorobenzene)	146	148,111	0.54	34.75
1,2,3-三甲基苯 (1,2,3-Trimethylbenzene)	105	120,77	0.21	34.83
氯甲苯 (Benzyl chloride)	126	91,65	0.46	35.08
間-二乙基苯 (m-Diethylbenzene)	119	105,134	0.33	35.24
對-二乙基苯 (p-Diethylbenzene)	105	119,91	0.27	35.41
1,2-二氯苯 (1,2-Dichlorobenzene)	146	148,111	0.54	35.54
正十一烷 (n-Undecane)	57	43,71	0.24	35.62
正十二烷 (n-Dodecane)	43	57,71	0.08	37.57
1,2,4-三氯苯 (1,2,4-Trichlorobenzene)	180	182,184	0.48	38.50
六氯丁二烯 (Hexachlorobutadiene)	225	227,223	0.51	38.75

\*：主要離子應該被使用作為定量離子，除非有干擾存在；若有干擾時則使用次要離子作為定量離子。各化合物依檢驗室分析參數選擇適當之內標準品。

\*\*：樣品與內標準品比較其相對滯留時間(RRT)，其值須落在起始檢量線上之各濃度平均相對滯留時間( $\overline{RRT}$ )的  $\pm 0.06$  RRT 範圍內。

表二 對氟溴化苯(BFB)功能測試標準

質荷比	離子比強度標準(註)
50	質荷比(m/z)95 之 15%~40.0%
75	質荷比(m/z)95 之 30.0%~60.0%
95	質荷比(m/z)100%之相對強度
96	質荷比(m/z)95 之 5.0%~9.0%
173	小於質荷比(m/z)174 之 2.0%
174	質荷比(m/z)95 之 50.0%~120.0%
175	質荷比(m/z)174 之 5.0%~9.0%
176	質荷比(m/z)174 之 95.0%~101.0%
177	質荷比(m/z)176 之 5.0%~9.0%

註：所有離子比強度必需標準化至質荷比(m/z)為 95 之定義基峰處，即使質荷比為 174 之離子比強度可能高到質荷比 95 之 120%。

表三 熱脫附冷凍裝置分析參考條件

分析條件	設定參數
管線溫度 (Line Temp)	200 °C
注射閥溫度 (Valve Temp)	200 °C
去水裝置溫度 (MCS Line Temp)	200 °C
捕集管預備溫度 (Trap Standby)	30 °C
樣品預備溫度 (Sample Standby)	室溫
捕集管冷卻溫度 (Trap Cooldown)	-160°C
樣品掃描時間 (Sample Sweep)	1min
樣品脫附時間 (Sample Desorb Time)	4.00 min
樣品脫附溫度 (Sample Desorb Temp)	250 °C
捕集管脫附時 MCS 溫度 (MCS Desorb Temp)	50°C
GC 啟動 (GC Start)	Desorb End
冷凍濃縮開關 (Cryo Focusing)	on
GC 執行時間 (GC Cycle Time)	46.33 min
冷凍預備溫度 (Cryo Standby)	200 °C
冷凍濃縮溫度 (Cryo Focusing Temp)	-170°C
冷凍注射溫度 (Cryo Inject Temp)	225 °C
脫附預熱溫度 (Desorb Preheat)	220 °C
捕集管脫附時間 (Trap Desorb Time)	4.00 min
捕集管脫附溫度 (Trap Desorb Temp)	250 °C
樣品加熱溫度 (Sample Bake)	250 °C
加熱時間 (Bake Time)	10.00 min
捕集管加熱溫度 (Trap Bake Temp)	250 °C
去水裝置加熱溫度 (MCS Bake Temp)	340 °C

表四 層析管柱建議溫度

	°C/min	維持溫度°C	維持時間 min
初始	無升溫	40	10.5
第一段升溫	6	96	8.0
第二段升溫	12	210	9.0

表五 單一實驗室測試之準確度與精密度

化合物名稱	精密度 (%)	準確度 (%)
Propane	6.2	100.7
Dichlorodifluoromethane	7.0	101.0
Difluorochloromethane	8.0	101.1
Dichlorotetrafluoroethane	5.3	102.1
Chloromethane	6.6	101.8
Vinyl chloride	5.5	102.2
1,3-Butadiene	6.1	100.2
trans-2-Butene	0.6	98.2
cis-2-Butene	0.4	99.4
Methanol	6.4	99.6
Bromomethane	5.1	101.6
Chloroethane	6.0	101.8
Isopentane	0.8	96.9
Trichlorofluoromethane	7.8	95.8
Pentane	6.7	98.3
trans-2-Pentene	1.0	99.7
cis-2-Pentene	1.1	99.7
Acrolein	5.0	98.9
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	5.7	102.7
1,1-Dichloroethene	7.0	99.2
Acetone	8.4	96.2
3-Chloro-1-propene	6.7	102.7
Acetonitrile	7.3	100.9
2-Methylpentane	0.7	100.5
Methylene chloride	6.4	101.9
3-Methylpentane	0.7	100.5
trans-1,2-Dichloroethene	5.7	102.0
Acrylonitrile	4.8	102.1
1-Hexene	0.8	99.5
Hexane	5.7	100.4

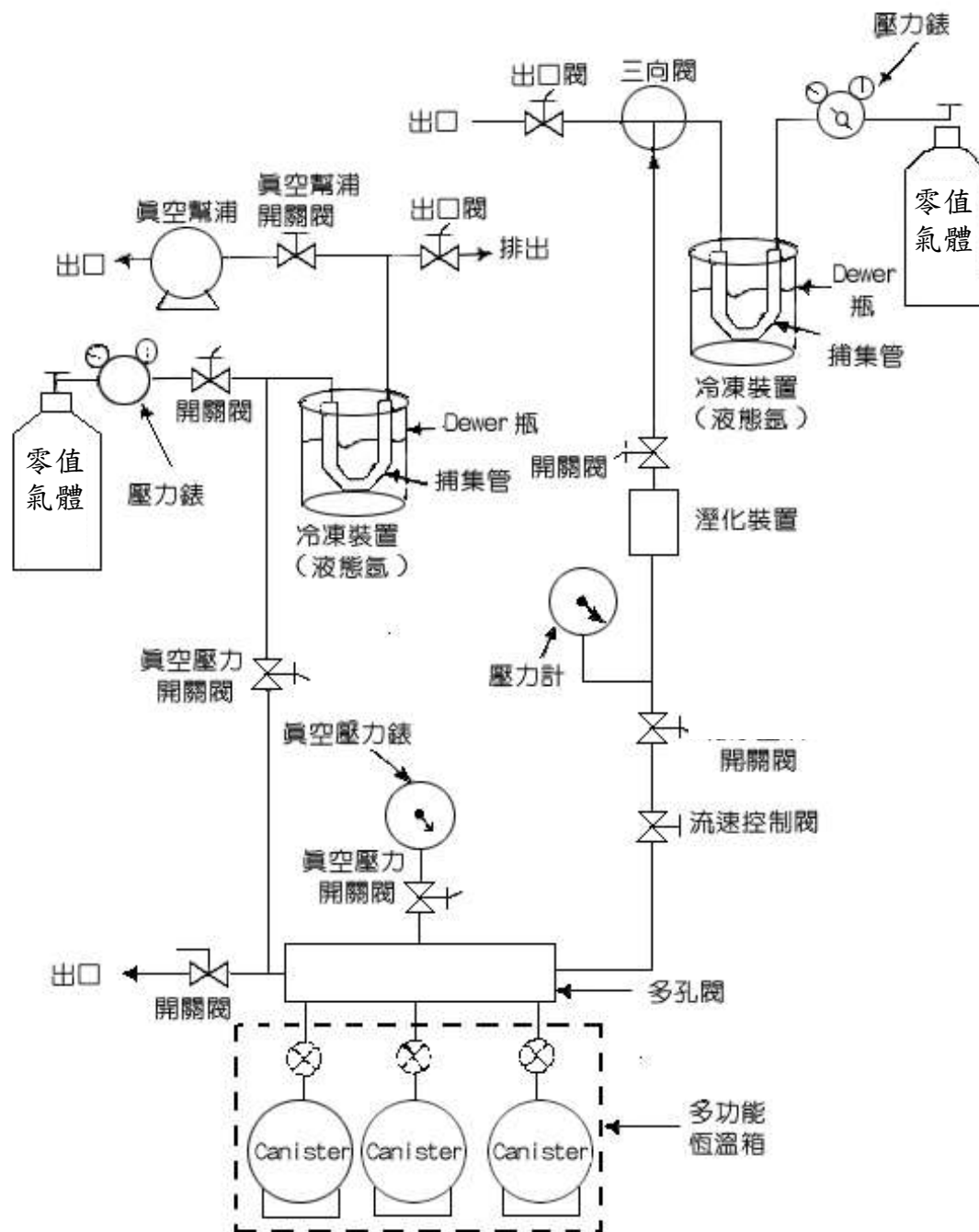


表五 單一實驗室測試之準確度與精密度 (續)

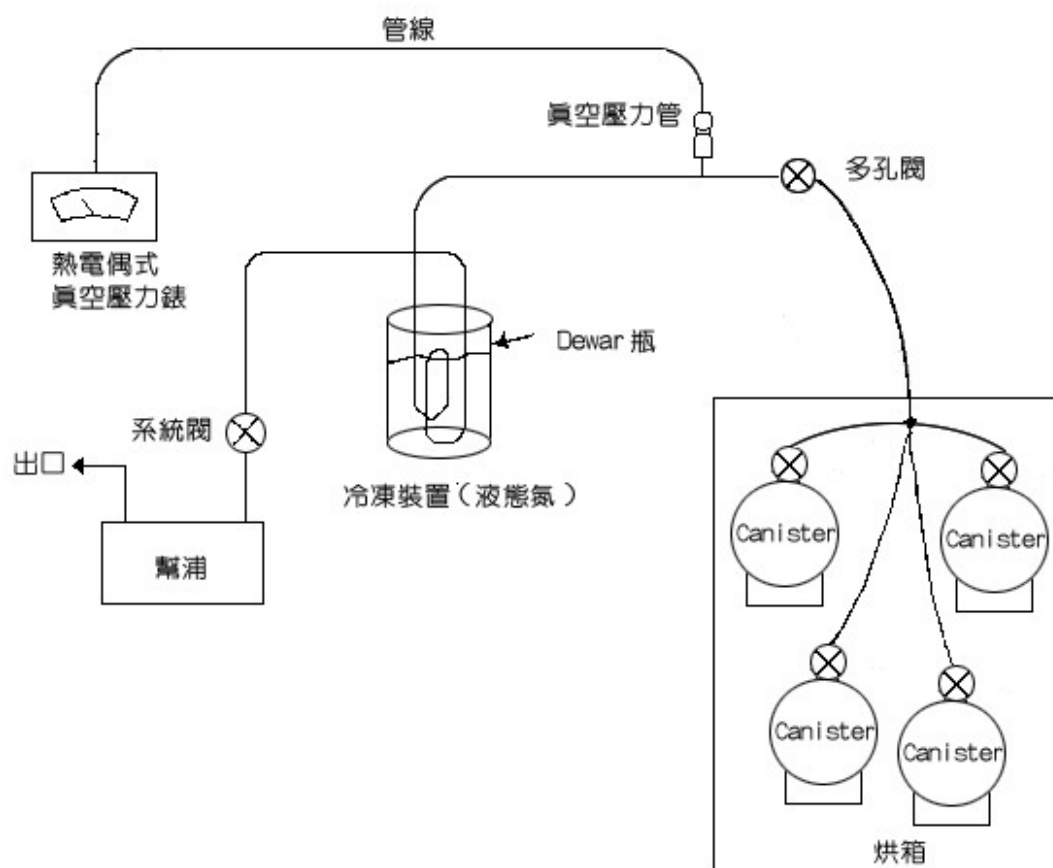
化合物名稱	精密度 (%)	準確度 (%)
1,1-Dichloroethane	6.6	99.6
Vinyl acetate	17.7	89.6
2,4-Dimethylpentane	0.8	100.1
Methylcyclopentane	1.1	100.5
cis-1,2-Dichloroethene	5.8	100.1
2-Butanone	5.1	101.5
Chloroform	7.6	97.3
2-Methylhexane	0.7	99.3
1,1,1-Trichloroethane	6.4	98.2
Cyclohexane	0.9	100.3
2,3-Dimethylpentane	1.0	99.6
Carbon tetrachloride	7.1	96.6
Benzene	6.0	99.6
2,2,4-Trimethylpentane	0.8	99.5
1,2-Dichloroethane	6.3	98.8
Heptane	6.0	100.1
Trichloroethene	8.2	104.1
Methylcyclohexane	0.8	99.3
1,2-Dichloropropane	5.9	99.3
Methyl methacrylate	7.4	97.1
Bromodichloromethane	6.3	95.6
2-Methylheptane	0.7	100
3-Methylheptane	0.7	99.9
cis-1,3-Dichloro-1-propene	5.7	102.0
Methyl Isobutyl Ketone	7.0	97.1
Toluene	6.7	98.4
Octane	6.6	100.3
trans-1,3-Dichloro-1-propene	6.9	95.2
1,1,2-Trichloroethane	6.6	96.5
Tetrachloroethylene	6.5	96.9

表五 單一實驗室測試之準確度與精密度 (續)

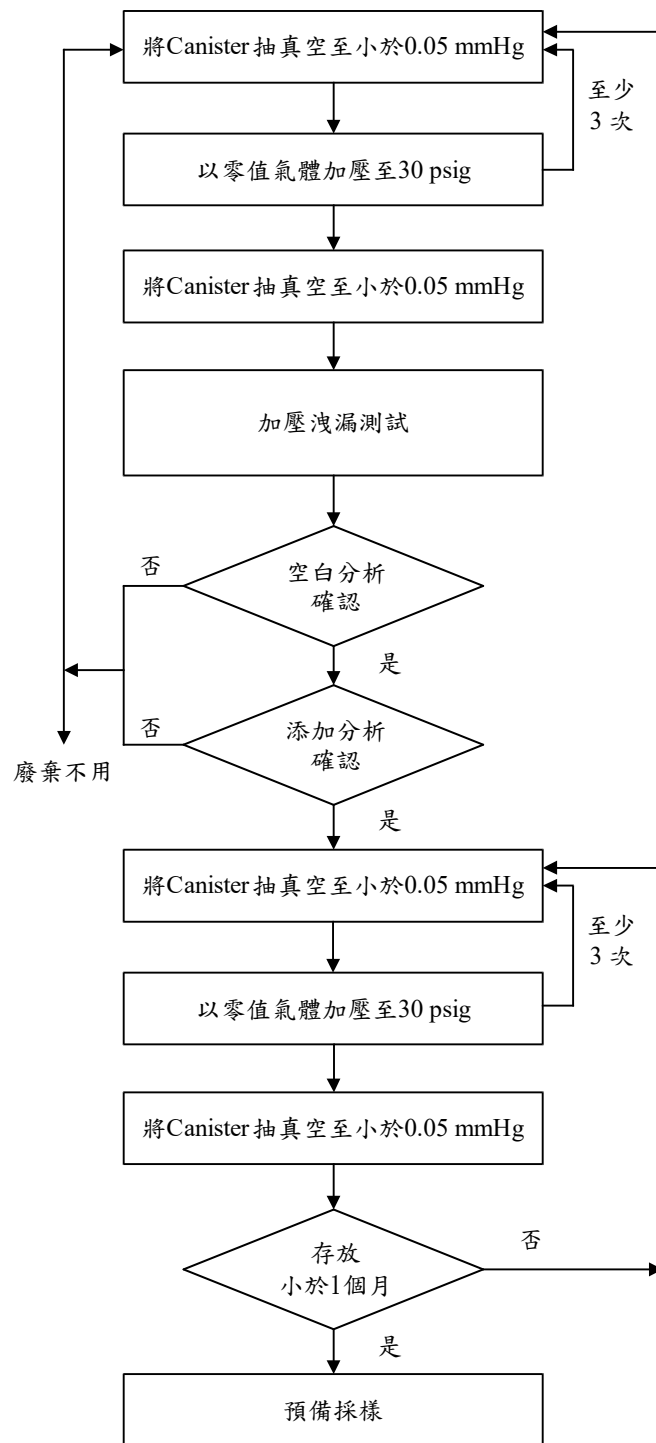
化合物名稱	精密度 (%)	準確度 (%)
Dibromochloromethane	5.6	95.8
1,2-Dibromoethane	5.9	95.7
Chlorobenzene	8.3	98.5
Ethylbenzene	6.7	98.7
m/p-Xylene	5.9	101.1
o-Xylene	6.4	98.8
Styrene	5.1	99.3
Isopropylbenzene	0.7	99.4
1,1,2,2-Tetrachloroethane	7.1	96.1
n-Propylbenzene	0.9	99.4
m-Ethyltoluene	1.0	99.3
p-Ethyltoluene	1.3	98.6
1,3,5-Trimethylbenzene	1.3	99.4
o-Ethyltoluene	1.0	99.4
alpha-Methylstyrene	6.0	96.8
1,2,4-Trimethylbenzene	7.3	97.6
1,3-Dichlorobenzene	6.3	98.1
1,4-Dichlorobenzene	7.0	97.7
1,2,3-Trimethylbenzene	1.7	98.7
Benzyl chloride	7.2	97.5
m-Diethylbenzene	1.2	98.8
p-Diethylbenzene	1.3	98.6
1,2-Dichlorobenzene	7.6	94.8
n-Undecane	2.3	97.9
n-Dodecane	1.3	106.2
1,2,4-Trichlorobenzene	10.7	94.0
Hexachlorobutadiene	11.3	95.7



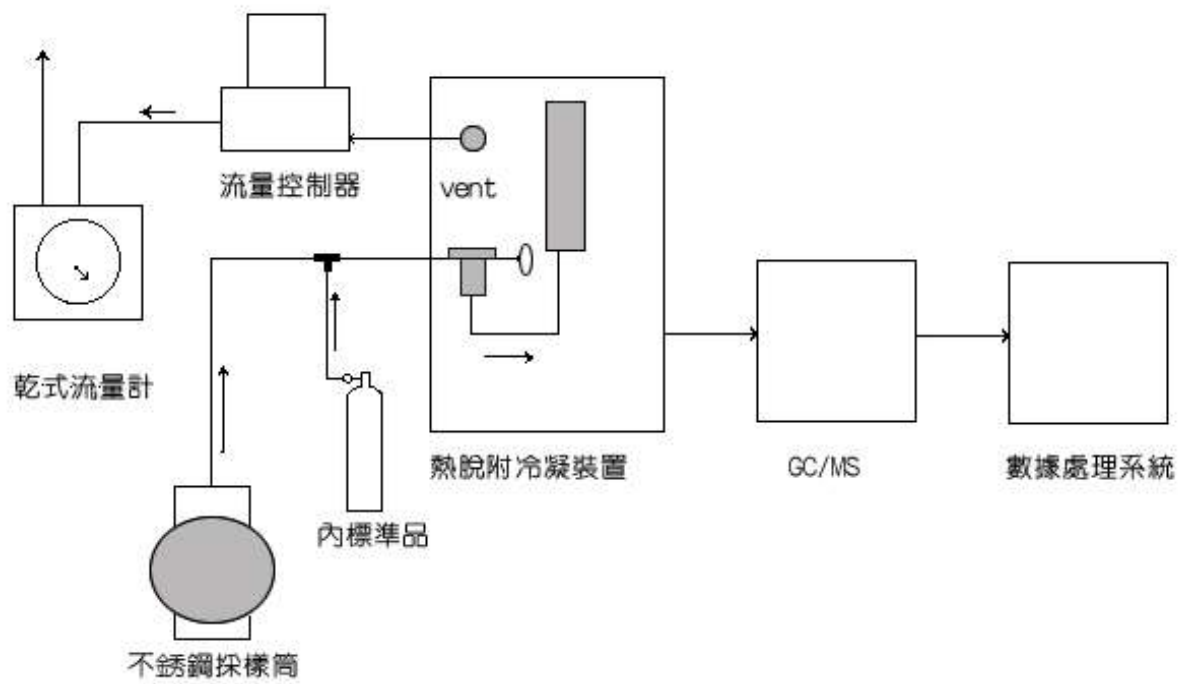
圖一 (A) Canister 清洗系統



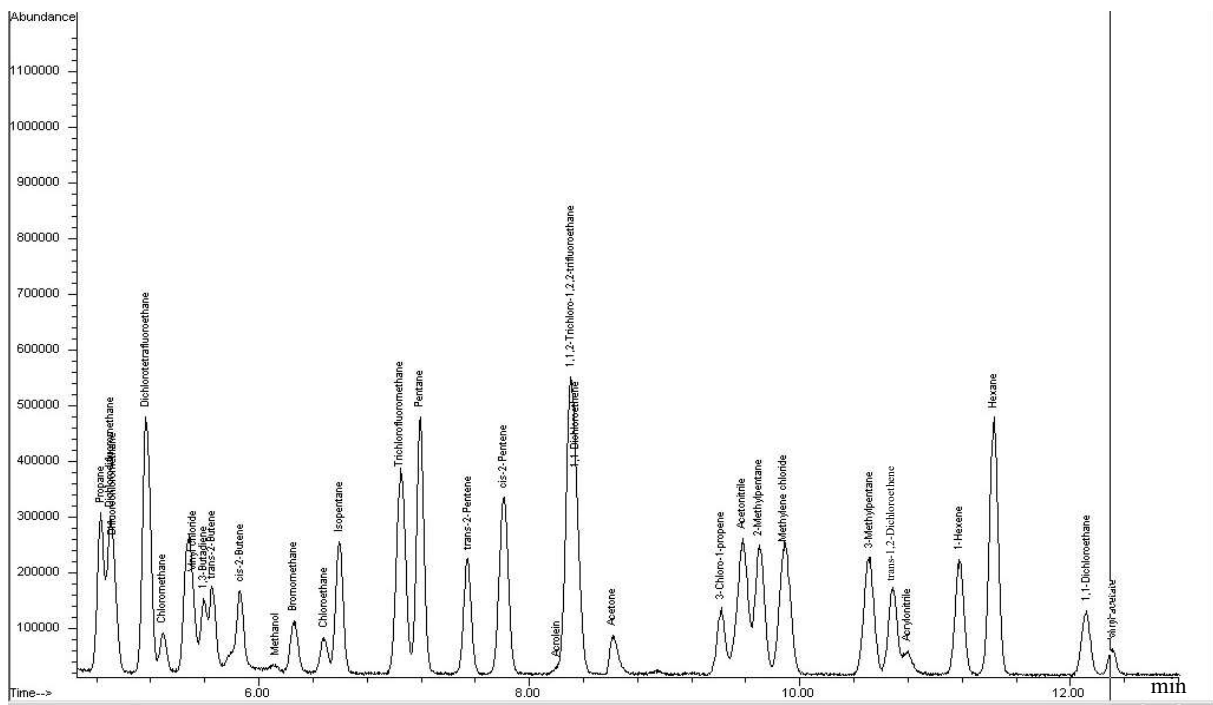
圖一 (B) Canister 清洗系統



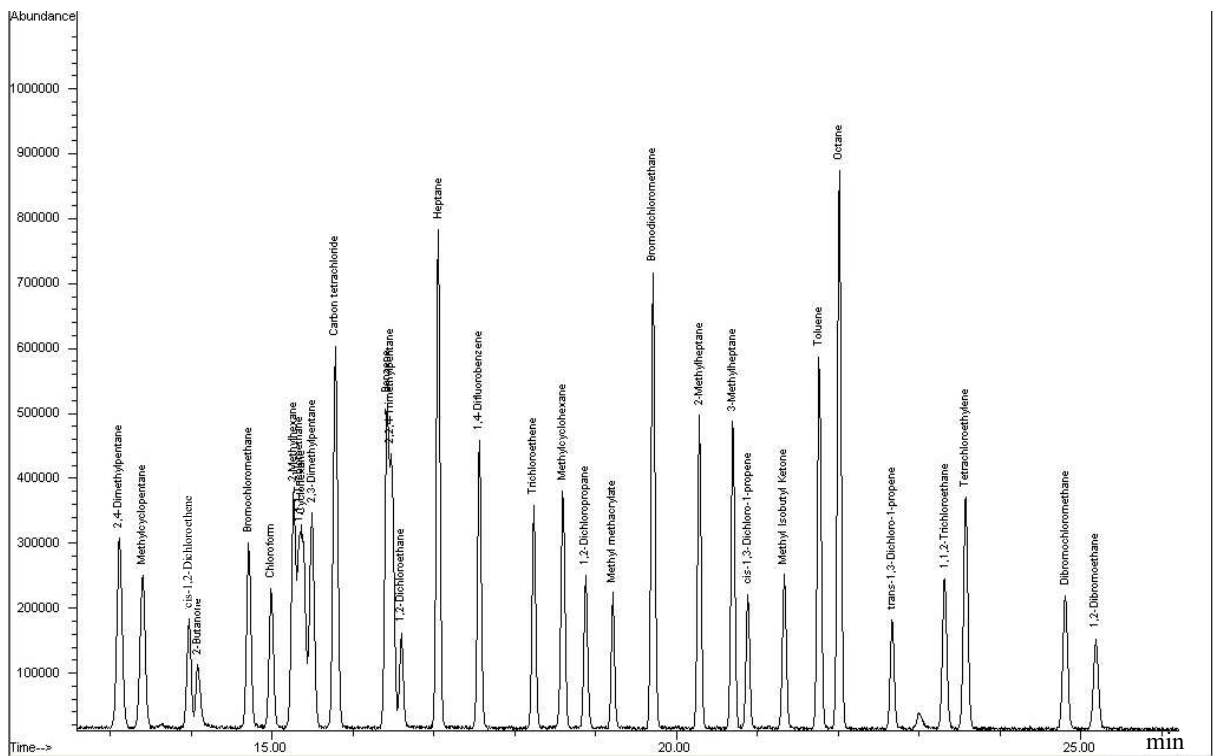
圖二 Canister 確認流程圖



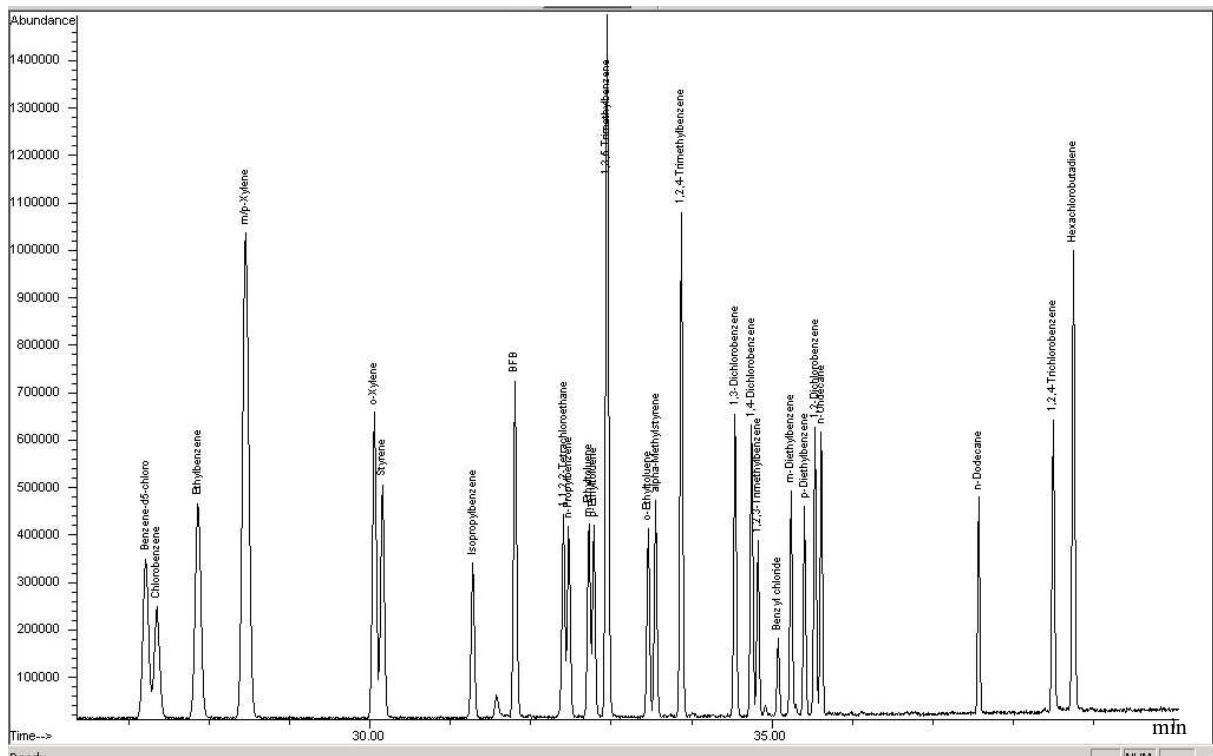
圖三 分析系統簡要流程圖



圖四 標準品氣相層析質譜 (GC/MS) 層析圖



圖四 標準品氣相層析質譜 (GC/MS) 層析圖 (續)



圖四 標準品氣相層析質譜 (GC/MS) 層析圖 (續)

載流氣體(氮氣)流率：1.3 mL/min

質譜範圍：29 amu 至 265 amu

離子源溫度：250°C

管柱溫度：如表四

滯留時間：如表一