

## 空氣中乙酸正丁酯等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

中華民國110年1月15日環署授檢字第1091007565號公告  
自中華民國110年4月15日生效  
NIEA A741.11B

## 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

本法適用於分析乙酸正丁酯、環氧氯丙烷、1,2-環氧丙烷、丙烯酸乙酯、甲基第三丁基醚、三氯甲苯、氯丁二烯及丙烯酸丁酯等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，須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，須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，所以分析系統得適當減少樣品體積量或裝置除水裝置以避免水氣干擾。
- （四）所有樣品分析經過之管路及接頭，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。
- （五）分析設備在分析含有高濃度樣品時，可能會產生嚴重污染，而造成後面樣品分析時之污染。（註1）
- （六）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、限流管等。
- （二）不銹鋼採樣筒：1 L、6 L、15 L 或適當容積（註2），其內壁及開關閥須經塗砂去活化處理，或相同等級處理者。

- (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系統裝置，或可自行組裝如圖一，其中之真空幫浦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：須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 層析管柱或其他具相同分離效果者。
- (十一) 氣相層析儀：氣相層析儀系統須有流量控制器 (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裝置及所有其它必須之輔助設備，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 (可配成一瓶或多瓶)；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：自行配製或購置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。
- (四) 冷凍捕集劑（視需要）：使用液態氮、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3）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計上壓力約為 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，並至少維持 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.可採用冷凍捕集劑（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，可能為捕集管因結冰被堵塞，修正這個步驟的方法是移走冷凍裝置並於零值氣體經幫浦抽引情形下以加熱槍（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，至少維持 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.最後再一次以含水氣之零值氣體加壓充填不銹鋼採樣筒，再抽真空至小於 0.05 mmHg 的方式，並至少維持 1 小時，然後以此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計讀值約為 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，測試及記錄其壓力，不銹鋼採樣筒內之壓力在放置 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，此標準品包含表一所列之待測物，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，可使用實驗室空白分析時的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 ±30 %。

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

此處：A<sub>0</sub>：第 1 天分析時之各待測物濃度。

A<sub>7</sub>：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. 不銹鋼採樣筒在確認清洗乾淨後可存放 1 個月，但如果不銹鋼採樣筒有效清洗後存放時間超過 1 個月時，必須重新以加壓，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須再檢查其清洗是否乾淨。

## (二) 採樣

不銹鋼採樣筒皆經六、(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

樣品保存於常溫下，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之混合標準氣體，添加於不銹鋼採樣筒內之方式來製備之，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，此時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，必須讓它在烘箱中平衡至少 30 分鐘，且注射針也必須先在相同溫度下的烘箱中預熱過，以避免標準氣體於注射針內凝結下來。
- (5)以此方法所製備之標準氣體可保存 7 天，但每次製備新的標準氣體時，墊片必須更換新的。
- (6)以下列方程式計算圓底瓶內每一個化合物之濃度：

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

此處： $C_a$ ：各化合物濃度，mg/L

$V_a$ ：液體標準品注射到圓底瓶內的體積， $\mu\text{L}$

$d$ ：液體標準品的密度，mg/ $\mu\text{L}$

$V_f$ ：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列之理想氣體方程式來計算。

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

$$n = \frac{V_L \times d}{MW}$$

$$C_L = \frac{V}{V_f} \times 10^9$$

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)

$V_L$ ：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，g/mole

C<sub>L</sub>：各化合物濃度，ppbv

(8)以液體配製標準氣體時，分析者應該依據化合物的飽和蒸氣壓估算液體試劑注射量，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。(註4)

## 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<sub>std</sub>)，注射至已抽真空之乾淨不銹鋼採樣筒(V<sub>canister</sub>)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<sub>f</sub>：稀釋後待測物標準氣體濃度，ppbv

C<sub>s</sub>：高壓標準氣體鋼瓶待測物濃度，ppbv

V<sub>std</sub>：注射標準氣體之體積，mL

V<sub>canister</sub>：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<sub>f</sub>：添加標準氣體與零值氣體後之不銹鋼筒壓力，psia

P<sub>sa</sub>：添加標準氣體後之不銹鋼筒壓力，psia

P<sub>sb</sub>：添加標準氣體前之不銹鋼筒壓力，psia



(2)動態稀釋法：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：

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

$F_{\text{std}}$ ：標準氣體之流率，mL/min

$F_{\text{zero}}$ ：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 ppbv、5 ppbv、10 ppbv、25 ppbv、50 ppbv)或適當濃度範圍之標準氣體，另配製1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)，及平均相對感應因子( $\overline{RRF}$ )

1.相對滯留時間(RRT)：對於每一個待測物，以下列公式計算其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

2.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值必須在平均相對滯留時間( $\overline{RRT}$ )的 $\pm 0.06 \overline{RRT}$ 範圍內。

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

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

$RRT_i$ ：每個待測物在檢量線上之每個濃度相對滯留時間

3.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：

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

其中 RRF：相對感應因子

$A_x$ ：待測物主要定量離子積分面積

$A_{is}$ ：內標準品主要定量離子積分面積

$C_{is}$ ：內標準品添加濃度；ppbv

$C_x$ ：待測物之濃度；ppbv

4. 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

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

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

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

此處  $SD_{RRF}$ ：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

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

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

$Y$ ：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百分比(%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

$RT_i$ ：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)：以下列公式計算檢量線上所有不同濃度內標準品之平均滯留時間與個別濃度下滯留時間彼此之差值，即為滯留時間之漂移。檢量線上之各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。

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

此處  $\overline{RT}$ ：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, 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 $\pm 30\%$  (或所測得濃度之相對誤差不得超過 $\pm 30\%$ )。

### (三) 儀器功能測試

1. 在分析任何樣品、空白或檢量線用標準品之前, 須先以 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。除了須於分析前及每 12 小時作檢查外 (每 12 小時是指從 BFB 注射後開始計算, 而 12 小時後須再以 BFB 作儀器查校), 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) 皆須作儀器功能測試而不論是否在每 12 小時須作一次儀器功能測試之規定內。
2. 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. 若利用正壓進樣分析方式, 必須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, 必須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, 再利用真空幫浦抽取約  $100\text{ cm}^3$  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 cm<sup>3</sup> 至 500 cm<sup>3</sup> (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，經由熱脫附冷凍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(SIM)模式進行偵測，各待測物之離子質量數建議如表三。
2. 熱脫附冷凍裝置分析條件參考如表四。
3. 氣相層析質譜儀分析條件參考如表五。

### 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(可參考圖四及表三單一實驗室驗證之層析結果)及其特性離子比對參考質譜鑑定之(註5)。

#### (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<sub>x</sub>：待測物特性離子積分面積

A<sub>is</sub>：內標準品特性離子積分面積

C<sub>is</sub>：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) 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  $\pm 30\%$ )。
- (六) 樣品分析時，每批次或每 10 個樣品須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。
- (七) 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六所示。
- (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) 行政院環境保護署，排放管道及周界中氯丁二烯等有機空氣污染物調查技術開發，中華民國 108 年。
- (二) 行政院環境保護署，排放管道及周界中甲基第三丁基醚等 4 種化合物調查技術開發，EPA-107-1602-02-02，中華民國 107 年。
- (三) 行政院環境保護署，建立周界環氧氣丙烷等有機空氣污染物之調查技術開發，EPA-101-1602-02-03，中華民國 101 年。
- (四) 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。

- (五) 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.
- (六) U.S. EPA. The determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography. Compendium method TO-14A, 1999.
- (七) 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,

註 1：分析一個異常高濃度樣品後，可分析一個空白樣品來確認是否有交互污染現象。

註 2：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 3：應注意幫浦油不會回流到不銹鋼採樣筒及捕集器之管線中。

註 4：化合物飽和蒸氣壓過高或過低時，會影響氣化的狀態，而導致標準品濃度的偏差。

註 5：甲醇除外之待測物與參考圖譜資料庫之相似度建議要達 60% 以上，若未達 60% 則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。

表一 本方法適用之空氣中乙酸正丁酯等揮發性有機化合物及其方法偵測極限

化合物中文名稱	化合物英文名稱	化學文摘社登記號碼 (CAS No.)	方法偵測極限 (ppbv)
乙酸正丁酯	n-Butyl acetate	123-86-4	0.112
環氧氯丙烷	Epichlorohydrin	106-89-8	0.119
1,2-環氧丙烷	1,2-Epoxypropane	75-56-9	0.161
丙烯酸乙酯	Ethyl acrylate	140-88-5	0.101
甲基第三丁基醚	Methyl tert-butyl ether	1634-04-4	0.063
三氯甲苯	Trichloromethyl benzene	98-07-7	0.061
氯丁二烯	2-Chlorobuta-1,3-diene	126-99-8	0.122
丙烯酸丁酯	n-Butyl acrylate	141-32-2	0.137

表二 對氟溴化苯(BFB)功能測試標準

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

註：所有離子比強度必須標準化至質荷比(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 各待測物之主次要離子質量數及滯留時間

化合物名稱	主要離子*	次要離子	滯留時間*
內標準品：Bromochloromethane	49	130,128	16.81
1,2-Epoxypropane	58	43,57	9.79
Methyl tert-butyl ether	73	43,57	12.66
2-Chlorobuta-1,3-diene	53	88,52	14.09
內標準品：1,4-Difluorobenzene	114	63,88	20.79
Ethyl acrylate	55	45,56	22.04
Epichlorohydrin	57	49,62	24.17
內標準品：Chlorobenzene-d5	117	82,52	28.28
n-Butyl acetate	43	56,41	26.98
n-Butyl acrylate	55	56,73	29.52
Trichloromethyl benzene	159	161,163	38.28

\*：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)，其值須落在檢量線上之各濃度平均相對滯留時間( $RRT$ )的  $\pm 0.06 RRT$  範圍內。

表四 熱脫附冷凍裝置分析參考條件

	分析參考條件	設定參數
管線溫度	(Line Temp)	120 °C
注射閥溫度	(Valve Temp)	120 °C
捕集管冷卻溫度	(Trap Cooldown)	-170°C
樣品掃描時間	(Sample Sweep)	1min
樣品脫附時間	(Sample Desorb Time)	6.00 min
冷凍濃縮溫度	(Cryo Focusing Temp)	-170°C
捕集管脫附時間	(Trap Desorb Time)	4.00 min
捕集管脫附溫度	(Trap Desorb Temp)	210 °C
捕集管加熱溫度	(Trap Bake Temp)	215 °C

表五 氣相層析質譜儀分析條件

	°C/min	維持溫度°C	維持時間 min
初始	無升溫	35	7.0
第一段升溫	5	60	6.0
第二段升溫	9	180	2.0
第三段升溫	20	210	5.0

載流氣體(氮氣)流率：1.0 mL/min

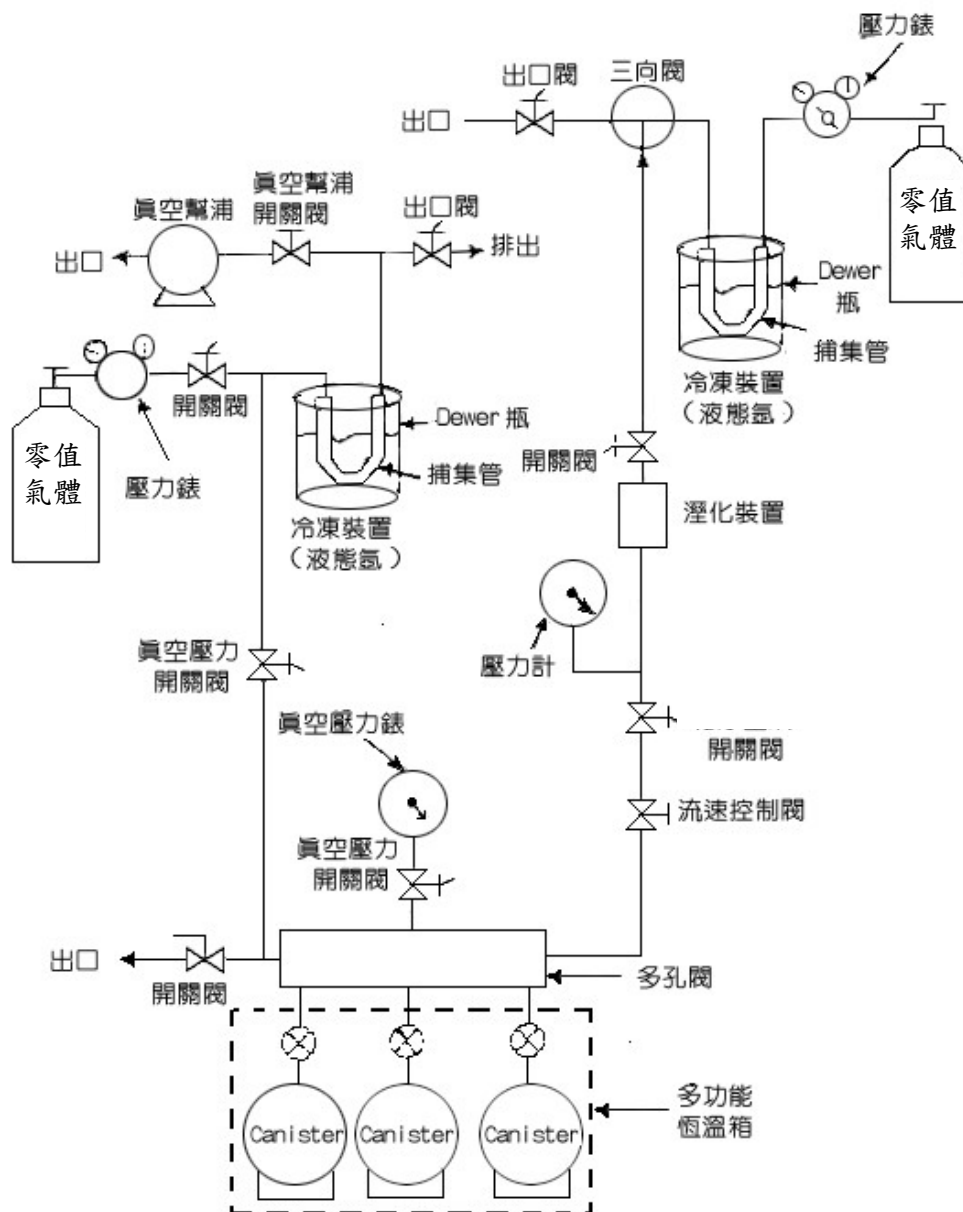
電子能量：70 電子伏特

質譜範圍：29 amu 至 265 amu

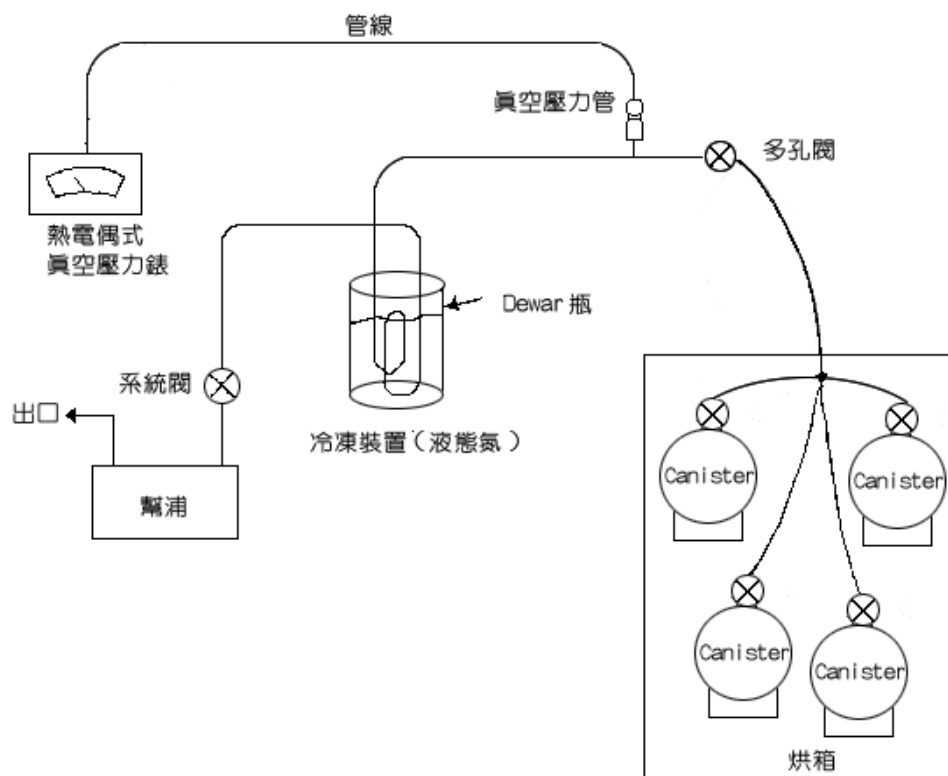
離子源溫度：230°C

表六 單一實驗室測試之準確度與精密度(%) (n=7)

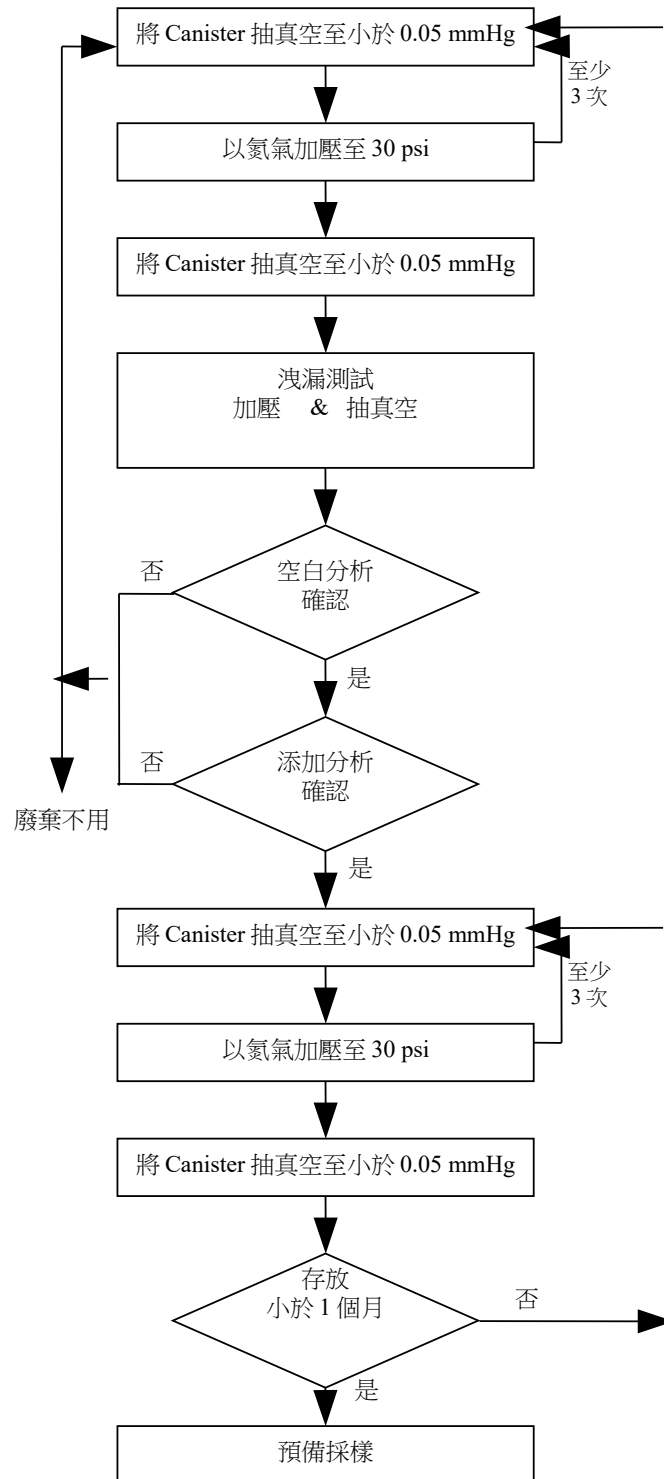
化合物名稱	相對標準偏差	平均回收率
n-Butyl acetate	6.1	102.2
Epichlorohydrin	5.1	94.7
1,2-Epoxypropane	5.5	105.1
Ethyl acrylate	6.4	95.7
Methyl tert-butyl ether	5.3	97.8
Trichloromethyl benzene	8.7	101.1
2-Chlorobuta-1,3-diene	4.4	100.9
n-Butyl acrylate	6.7	93.6



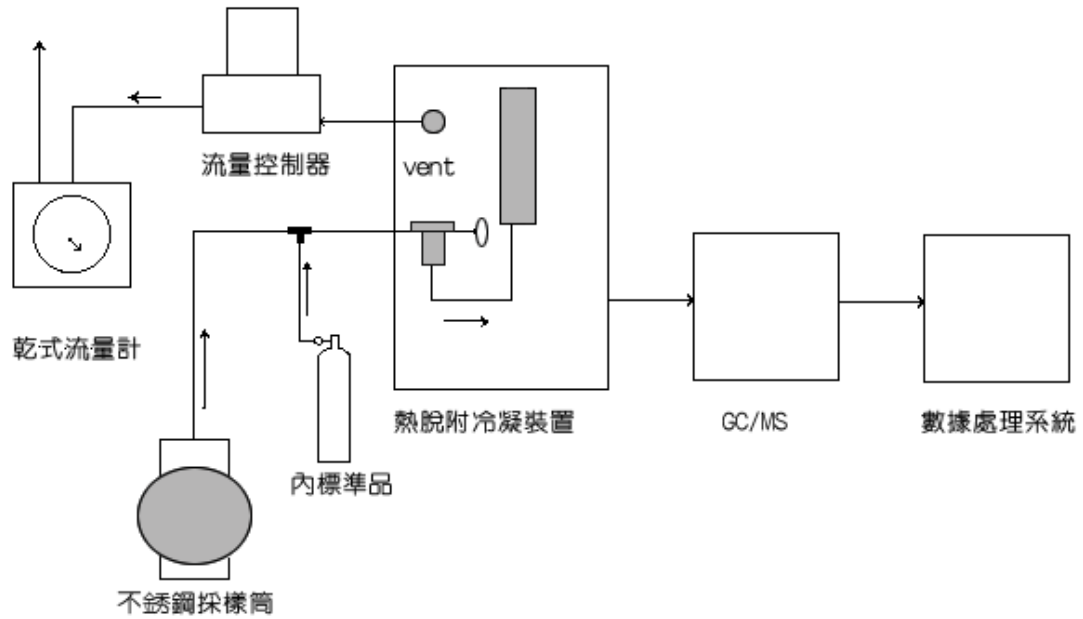
圖一 (A) Canister 清洗系統



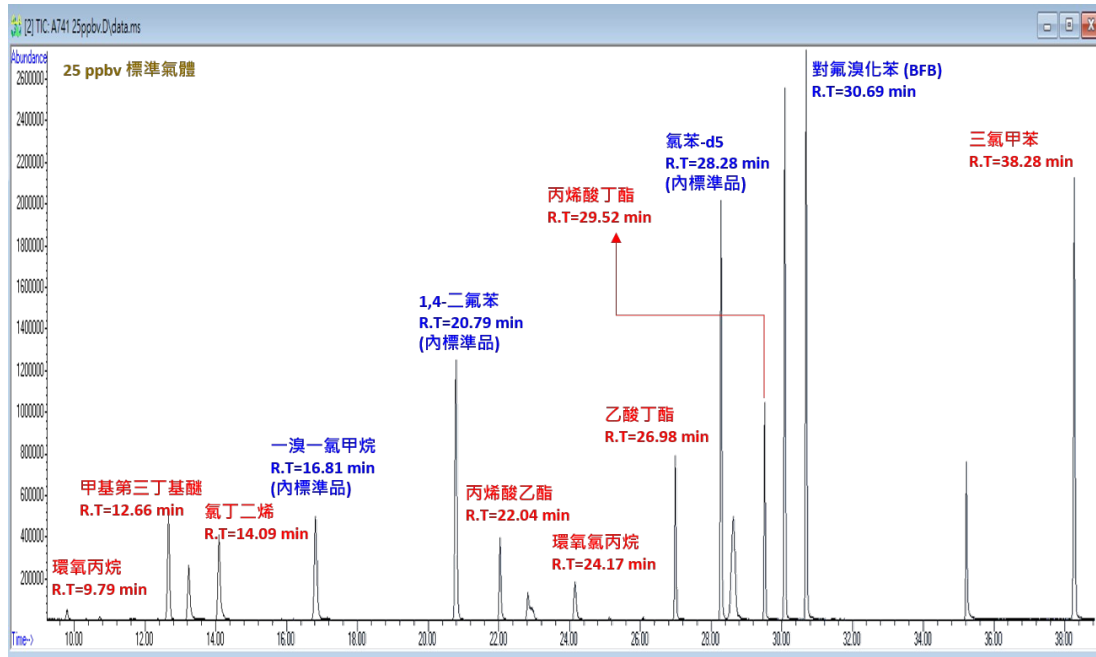
圖一 (B) Canister 清洗系統



圖二 Canister 確認流程圖



圖三 分析系統簡要流程圖



層析條件參見七、(六) 3.節

圖四 標準品氣相層析質譜 (GC/MS) 總離子層析圖