

# 排放管道中含氟揮發性有機化合物檢測方法

## —不鏽鋼採樣筒／氣相層析質譜法技術文件

環研文件 A-03-1-2026-08-10

### 一、方法概要

排放管道中氣態揮發性含氟化合物，藉由已先抽真空之不鏽鋼採樣筒以瞬間吸入或固定流率方式採集樣品後，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(Gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)中測定樣品中揮發性含氟化合物的含量。

### 二、適用範圍

本法適用於分析如表一所列之排放管道排氣中含氟揮發性有機化合物。

### 三、干擾

- (一) 不鏽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由採樣設備填充至不鏽鋼採樣筒內，再依分析步驟進行分析，須確認該系統未受污染。
- (三) 採樣過程中使用的除水裝置可能導致全氟己烷之回收率偏低，應評估是否採用該裝置。
- (四) 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。
- (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，可能會產生嚴重殘留，而造成後面樣品分析時之污染。(註1)
- (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) 採樣管：可使用不鏽鋼、耐熱玻璃或鐵氟龍材質之採樣管，並以鐵氟龍管連接不鏽鋼採樣筒。

- (二) 大氣壓計：測量大氣壓力，最小刻度達 0.1 mmHg。
- (三) 真空泵：需為無洩漏型內襯鐵氟龍材質之真空泵、隔膜型泵或具相同功能者。抽氣流率至少為 1 L/min。
- (四) 流率計：範圍為 0 mL/min 至 500 mL/min 或其他適合之流率範圍經校正之流率計。
- (五) 流率校正器：Gilian、SKC 或其他可用來校正採樣泵流率及質量流率控制器之儀器。
- (六) 衝擊式氣體吸收瓶(Impinger)：容積約 50 mL（或適當容積）。
- (七) 限流裝置：可適當控制流率之裝置，如針閥、小孔流率計等。
- (八) 不鏽鋼採樣筒(Canister)：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。
- (九) 不鏽鋼採樣筒清洗系統：可從市面上購買，應包括不鏽鋼採樣筒清洗、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所示，其中之真空幫浦為能抽不鏽鋼採樣筒至真空度  $5 \times 10^{-2}$  mmHg 絕對壓力以下者。
- (十) 真空/壓力計：
  - 1. 使用於不鏽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，須能測量 0 inHg 至 -30 inHg 真空及 0 psig 至 30 psig 壓力。
- (十一) 粒狀物過濾器：孔徑 10  $\mu$ m（含）以下之過濾器。
- (十二) 加熱裝置：可加熱 80 °C 至 100 °C，用來加熱清洗不鏽鋼採樣筒用。
- (十三) 氣體注射針：氣密式，1.0 mL 至 1000 mL。
- (十四) 液體注射針：100  $\mu$ L 或適當體積。
- (十五) 熱脫附冷凍濃縮裝置：須具有至少可調控溫度至 -180 °C 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。
- (十六) 分離管柱：長 60 m，內徑 0.32 mm 之 GS-GasPro 層析管柱或其他可有效分離待測物者。
- (十七) 氣相層析儀：氣相層析儀系統須有流率控制器（例如電子壓力控制器(Electronic pressure controller, EPC)或電子流率控制器

(Electronic flow controller, EFC) 可維持通過熱脫附器維持設定流率，在升溫條件操作時可控制分離管柱固定流率；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。

- (十八) 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) 檢量線確認標準氣體：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：自行配製或購置至少內含一溴一氯甲烷標準氣體。
- (四) 冷凍捕集劑（視需要）：液態氮、液態氬或其他可供降溫之試劑。
- (五) 載流氣體：純度 99.999 % 以上之氮氣。
- (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氮氣，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. 採樣管線之清洗，將採樣管加熱至最高工作溫度（ $\geq 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），並以氮氣或零級空氣沖洗約 2 小時；如為重複使用的採樣管在使用前可依照前述方式加熱和沖洗，高度污染的管線可用甲醇沖洗然後依照前述方式加熱和沖洗。
2. 採樣前不鏽鋼採樣筒之清洗、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) 不鏽鋼筒之清洗步驟方法（一）

- A. 將不鏽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. 連接不鏽鋼採樣筒於多孔閥上，打開不鏽鋼採樣筒開關閥讓不鏽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，將不鏽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鏽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，打開不鏽鋼採樣筒的開關閥抽至筒內壓力小於 0.05 mmHg，關閉不鏽鋼採樣筒開關閥，對於每個不鏽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) 不鏽鋼筒之清洗步驟方法（二）

- A. 不鏽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，將不鏽鋼採樣筒洩壓至一大氣壓時，連接不鏽鋼採樣筒到多孔閥上，關閉不鏽鋼採樣筒出口閥，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(De-war)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4）。
- 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，此時將顯示出不鏽鋼採樣筒/多孔閥間是否緊密不洩漏，打開不鏽鋼採樣筒閥並抽真空到壓力小於 0.05 mmHg，至少維持 1 小時，關閉不鏽鋼採樣

筒閥，關閉多孔閥，從多孔閥上拆掉不鏽鋼採樣筒。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鏽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，並至少維持 1 小時，然後被抽真空的不鏽鋼採樣筒準備做洩漏測試或確認分析用。

### 3.不鏽鋼筒之洩漏測試步驟

不鏽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鏽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鏽鋼採樣筒至壓力錶上壓力約為 30 psia，測量及記錄最初壓力，然後關閉不鏽鋼採樣筒閥門，24 小時後打開閥門，測量及記錄其壓力，不鏽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。

### 4.不鏽鋼筒之確認

不鏽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鏽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鏽鋼採樣筒內放置一週後，待測物被不鏽鋼採樣筒內部吸附情形。

(1) 測定頻率：第一次使用時，所有不鏽鋼採樣筒在經過清洗之後，必須執行不鏽鋼採樣筒確認。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鏽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鏽鋼採樣筒進行空白分析，而每個不鏽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鏽鋼採樣筒以含水氣之零值氣體充填至常壓，將此不鏽鋼採樣筒依七、（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，可使用空白分析時的不鏽鋼採樣筒或使用另一個乾淨的不鏽鋼採樣筒。於不鏽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，分析此不鏽鋼採樣筒。
- D.將添加後不鏽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%。

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

$A_0$ ：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.添加用不鏽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鏽鋼採樣筒。
- F.不鏽鋼採樣筒在被確認清洗乾淨後可存放1個月，但如果存放時間超過1個月時，它必須被重新以加壓，抽真空方式清洗之，而重新清洗過的不鏽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

不鏽鋼採樣筒經六、（一）1至3之步驟後，才可攜至採樣現場進行採樣，依圖三所示方法組裝採樣設備。

- 1.選擇煙道排氣中氣體流率變化不顯著之位置作為採樣點，採樣管須插入煙道橫截面1/3至1/2位置，當煙道直徑大於2.0 m時，須遠離管壁至少1.0 m，以不鏽鋼管或鐵氟龍材質之連接器串接採樣管和採樣管線以採集到具代表性氣體。
- 2.採樣前應執行採樣前組裝測漏。啟動抽氣泵，將抽氣進口完全封堵，觀察流量計讀值，若流率降至零，表示系統無洩漏；若未降至零，則表示系統存在洩漏，應檢查並修復後重新進行測漏。

- 3.打開真空泵，並以針閥調整流率約 0.5 L/min，以適當時間吹拂管線數次。
- 4.開啟不鏽鋼採樣筒之進樣閥，以瞬間吸入或固定流率方式進行採樣，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、溫度及不鏽鋼採樣筒壓力，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 28 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

將各待測物預先配製於靜態瓶中形成混合標準氣體，並注入不鏽鋼採樣筒中進行稀釋，以製備標準氣體。當標準品為液體時可依下列步驟進行配製一標準氣體。

- (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，以避免標準氣體凝結下來。
- (5) 以此方法製備之標準氣體可保存約一星期。為避免污染及洩漏，每次重新製備標準氣體時，應更換圓底瓶之墊片。
- (6) 以下列方程式計算圓底內每一個化合物之濃度：

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

$C_a$ ：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(L)。

$d$ ：液體標準品的密度(mg/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面之理想氣體方程式來計算。

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

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

$V$ ：氣體體積(L)。

$n$ ：莫耳數。

$R$ ：氣體常數 0.08206(L·atm/mole·K)。

$T$ ：配置時溫度(K)。

$P$ ：配置時壓力(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(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鏽鋼採樣筒( $V_{canister}$ )內。

B.以含水氣之零值氣體加壓不鏽鋼採樣筒，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)。

$V_{canister}$ ：不鏽鋼筒之容積(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、後之不鏽鋼採樣筒內之壓力，再量測加入含水氣之零值氣體後之不鏽鋼採樣筒內之壓力，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鏽鋼筒壓力(psia)。

$P_{sa}$ ：添加標準氣體後之不鏽鋼筒壓力(psia)。

$P_{sb}$ ：添加標準氣體前之不鏽鋼筒壓力(psia)。

(2) 動態稀釋法：使用質量流率控制器等設備，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鏽鋼採樣筒內，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)。

$F_{\text{zero}}$ ：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、5、10、15、25 ppbv)或適當濃度範圍之標準氣體，並另行配製固定濃度之內標準品氣體，分別取定量體積之標準氣體及內標準品，導入熱脫附冷凍濃縮系統後，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( $\overline{\text{RRF}}$ )

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：

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

RRF：相對感應因子。

$A_x$ ：待測物主要定量離子積分面積。

$A_{\text{is}}$ ：內標準品主要定量離子積分面積。

$C_{\text{is}}$ ：內標準品添加濃度(ppbv)。

$C_x$ ：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( $\overline{\text{RRF}}$ )。

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

$\overline{\text{RRF}}$ ：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(Relative standard deviation, %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 %。

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

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

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

$\text{RRF}_i$ ：每個濃度之相對感應因子。

$\overline{\text{RRF}}$ ：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。

$$\text{RRT} = \frac{\text{RT}_C}{\text{RT}_{\text{IS}}}$$

$\text{RT}_C$ ：待測物之滯留時間。

$\text{RT}_{\text{IS}}$ ：內標準品之滯留時間。

5.平均相對滯留時間( $\overline{\text{RRT}}$ )：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( $\overline{\text{RRT}}$ )。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( $\overline{\text{RRT}}$ )的 $\pm 0.06$  範圍內。

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

$\overline{\text{RRT}}$ ：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。

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

$\bar{Y}$ ：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 $\pm 40\%$ 。

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

%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( $\overline{RT}$ )。

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

$\overline{RT}$ ：平均滯留時間。

$RT_i$ ：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 (Internal standard retention time shift,

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。

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

$\overline{RT}$ ：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，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，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 小時須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 小時後須再以 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，必須將欲分析之不鏽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鏽鋼採樣筒置於烘箱內或電熱包上，以 80 °C 加熱 30 分鐘後，再進行分析。

### （五）熱脫附冷凍濃縮濃縮

- 1.負壓進樣分析：將氣相層析質譜儀及熱脫附冷凍濃縮裝置連線組裝完成（如圖四）後，將不鏽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：利用不鏽鋼採樣筒之壓力由流率控制器及乾式流率計控制空氣樣品體積  $100\text{ cm}^3$  至  $500\text{ cm}^3$ （如圖四），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濃縮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.熱脫附冷凍濃縮裝置分析條件建議參考如表三。
- 3.氣相層析質譜儀分析條件參考如下：  
載流氣體（氦氣）流率： $1.2\text{ mL/min}$ 。  
電子能量：70 電子伏特。  
質譜範圍：6 分鐘前為  $49\text{ amu}$  至  $120\text{ amu}$ ；6 分鐘後為  $33\text{ amu}$  至  $300\text{ amu}$ 。  
離子源溫度： $230\text{ }^\circ\text{C}$ 。  
管柱溫度：如表四。

### 八、結果處理

#### （一）定性分析

本方法對於表一中所列之含氟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（可參考圖五及表一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。

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

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) 不鏽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鏽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) 以定流率方式採樣時，採樣後應量測不鏽鋼筒筒壓確認實際採樣體積與定流率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±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±30%（或所測得濃度之相對誤差不得超過±30%）。
- (七) 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，重複樣品分析，查核樣品分析，其重複樣品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。

## 十、精密度與準確度

- (一) 單一實驗室配製 5 ppbv 標準氣體（四氟化碳配製 30 ppbv）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五所示。

## 十一、參考資料

- (一) U.S. EPA Methods. Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated Stainless-Steel Canisters. Other Test Method 50 (OTM-50), 2025.
- (二) U.S. EPA Methods. 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.
- (三) U.S. EPA Methods. 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.
- (四) U.S. EPA Methods. Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography. Compendium Method TO-14A, 1999.
- (五) 國家環境研究院，空氣環境檢測方法調查評析、改善驗證與技術開發計畫(1/2)，中華民國 114 年。

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叉污染現象。

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

註 3：操作時應保持系統閥門關閉，僅在冷凍捕集管浸入液態氮中或空氣經由幫浦管線抽取時方可開啟。進行此步驟時，應確認幫浦油不會回流至不鏽鋼採樣筒及捕集器之管線中。

註 4：如使用純度達 99.999 % 以上之氮氣清洗不鏽鋼採樣筒，可不必使用液態氮之冷凍裝置。

註 5：主要特性離子與各次要特性離子之相對強度，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 本方法適用之含氟揮發性有機化合物

| 化合物                                   | 化學文摘社<br>登記號碼<br>(CAS No.) | 主要<br>離子* | 次要<br>離子   | 滯留<br>時間<br>(min)** |
|---------------------------------------|----------------------------|-----------|------------|---------------------|
| 內標準品：一溴一氯甲烷<br>(Bromochloromethane)   | 74-97-5                    | 49        | 130,128    | 26.62               |
| 四氟化碳 (Tetrafluoromethane)             | 75-73-0                    | 69        | 50         | 3.91                |
| 六氟乙烷 (Hexafluoroethane)               | 76-16-4                    | 69        | 119, 50    | 5.34                |
| 三氟甲烷 (Trifluoromethane)               | 75-46-7                    | 51        | 69, 31     | 6.43                |
| 二氟甲烷 (Difluoromethane)                | 75-10-5                    | 33        | 51         | 10.27               |
| 一氟甲烷 (Fluoromethane)                  | 593-53-3                   | 33        | 34         | 11.05               |
| 五氟乙烷<br>(1,1,1,2,2-Pentafluoroethane) | 354-33-6                   | 101       | 51, 69     | 13.19               |
| 全氟丙烷 (Octafluoropropane)              | 76-19-7                    | 69        | 169, 119   | 10.63               |
| 全氟丁烷 (Decafluorobutane)               | 355-25-9                   | 69        | 119, 131   | 17.40               |
| 全氟戊烷 (Dodecafluoropentane)            | 678-26-2                   | 69        | 119, 169   | 22.34               |
| 全氟己烷 (Tetradecafluorohexane)          | 355-42-0                   | 69        | 119, 169   | 25.32               |
| 四氟乙烷(1,1,1,2-Tetrafluoroethane)       | 811-97-2                   | 83        | 33, 69, 51 | 17.17               |
| 三氟乙烷<br>(1,1,1-Trifluoroethane)       | 420-46-2                   | 69        | 65         | 13.52               |
| 八氟環丁烷<br>(Octafluorocyclobutane)      | 115-25-3                   | 100       | 131, 69    | 17.12               |

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 8%~40.0%     |
| 75  | 質荷比(m/z)95 之 30.0%~66.0%  |
| 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 4.0%~9.0%   |

176 質荷比(m/z)174 之 93.0%~101.0%

177 質荷比(m/z)176 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 熱脫附冷凍濃縮裝置分析建議參考條件

| 項目       | Parameter                | Value    |
|----------|--------------------------|----------|
| 內標準品預先清洗 | Preflush (sec)           | 15       |
| 內標準品捕捉流率 | Trap (cc/min)            | 30       |
| 內標準品體積   | Volume (cc)              | 50       |
| 樣品預先清洗   | Preflush (sec)           | 15       |
| 樣品捕捉流率   | Trap (cc/min)            | 50       |
| 樣品體積     | Volume (cc)              | 20 或 200 |
| 氮氣吹氣清洗管路 | Preflush (sec)           | 5        |
| 捕捉流率     | Trap (cc/min)            | 100      |
| 體積       | Volume (cc)              | 75       |
| 模組 1     |                          |          |
| 捕捉溫度     | Trap temperature (°C)    | -180     |
| 預加熱      | Preheat temperature (°C) | 10       |
| 脫附溫度     | Desorb temperature (°C)  | 10       |
| 烘烤溫度     | Bake temperature (°C)    | 195      |
| 烘烤時間     | Bake time (min)          | 20       |

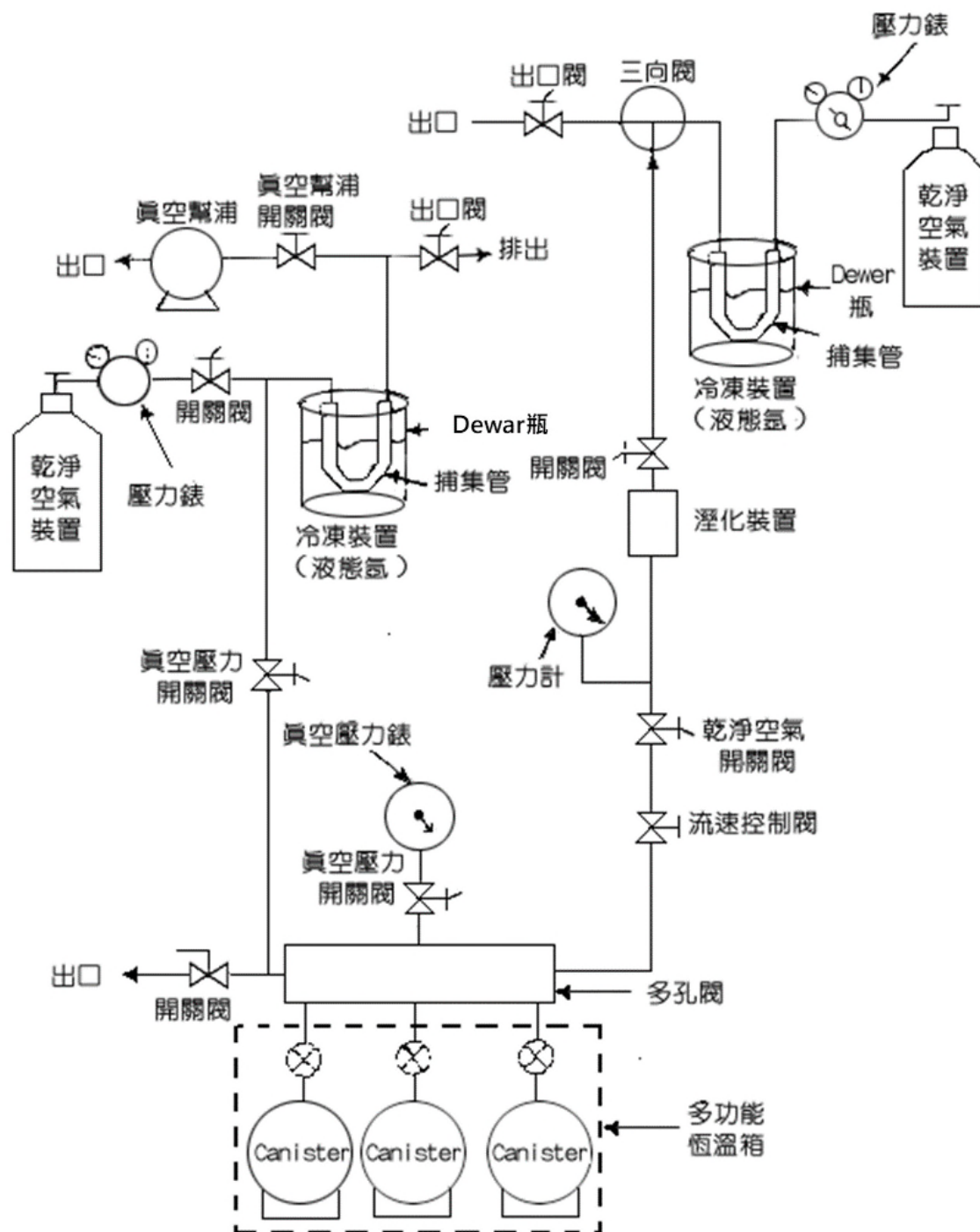
|       |                          |      |
|-------|--------------------------|------|
| 加熱塊 1 |                          |      |
| 捕捉溫度  | Trap temperature (°C)    | 10   |
| 脫附溫度  | Desorb temperature (°C)  | 10   |
| 烘烤溫度  | Bake temperature (°C)    | 150  |
| 模組 2  |                          |      |
| 捕捉溫度  | Trap temperature (°C)    | -180 |
| 預加熱   | Preheat temperature (°C) | 50   |
| 脫附溫度  | Desorb temperature (°C)  | 210  |
| 烘烤溫度  | Bake temperature (°C)    | 210  |
| 烘烤時間  | Bake time (min)          | 3.5  |
| 加熱塊 2 |                          |      |
| 捕捉溫度  | Trap temperature (°C)    | 30   |
| 脫附溫度  | Desorb temperature (°C)  | 120  |
| 烘烤溫度  | Bake temperature (°C)    | 150  |
| 模組 3  |                          |      |
| 捕捉溫度  | Trap temperature (°C)    | -180 |
| 注射溫度  | Inject temperature (°C)  | 90   |
| 注射時間  | Inject time (min)        | 3.5  |
| 烘烤溫度  | Bake temperature (°C)    | 100  |
| 烘烤時間  | Bake time (min)          | 3    |
| 處理時間  | Total time (min)         | 35   |

| 其它       |                                       |      |
|----------|---------------------------------------|------|
| 樣品傳輸管溫度  | Sample transfer line temperature (°C) | 80   |
| GC 傳輸管溫度 | GC transfer line temperature (°C)     | 120  |
| 注射閥溫度    | Multi-position valve temp (°C)        | 120  |
| 壓力       | Pressure (psi)                        | 32.1 |

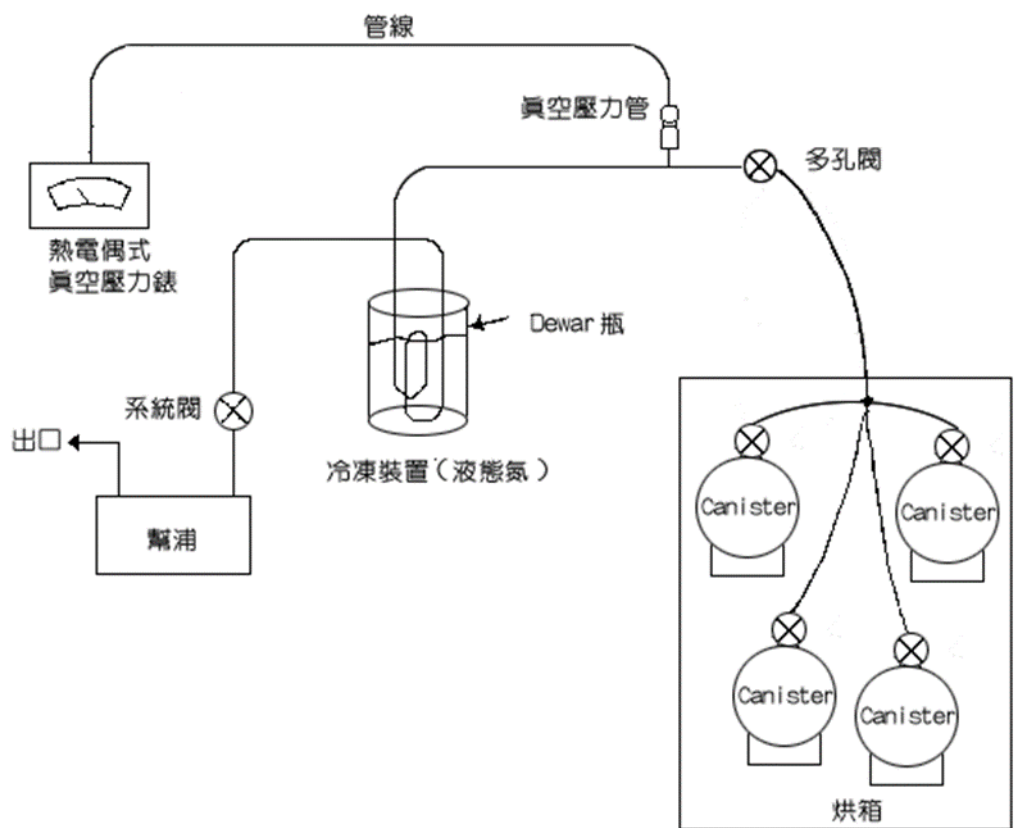
| 表四 層析管柱建議溫度 |        |        |          |
|-------------|--------|--------|----------|
|             | °C/min | 維持溫度°C | 維持時間 min |
| 初始          | 無升溫    | 35     | 5        |
| 第一段升溫       | 5      | 100    | 0        |
| 第二段升溫       | 10     | 250    | 5        |

表五 單一實驗室測試之精密度、準確度與方法偵測極限

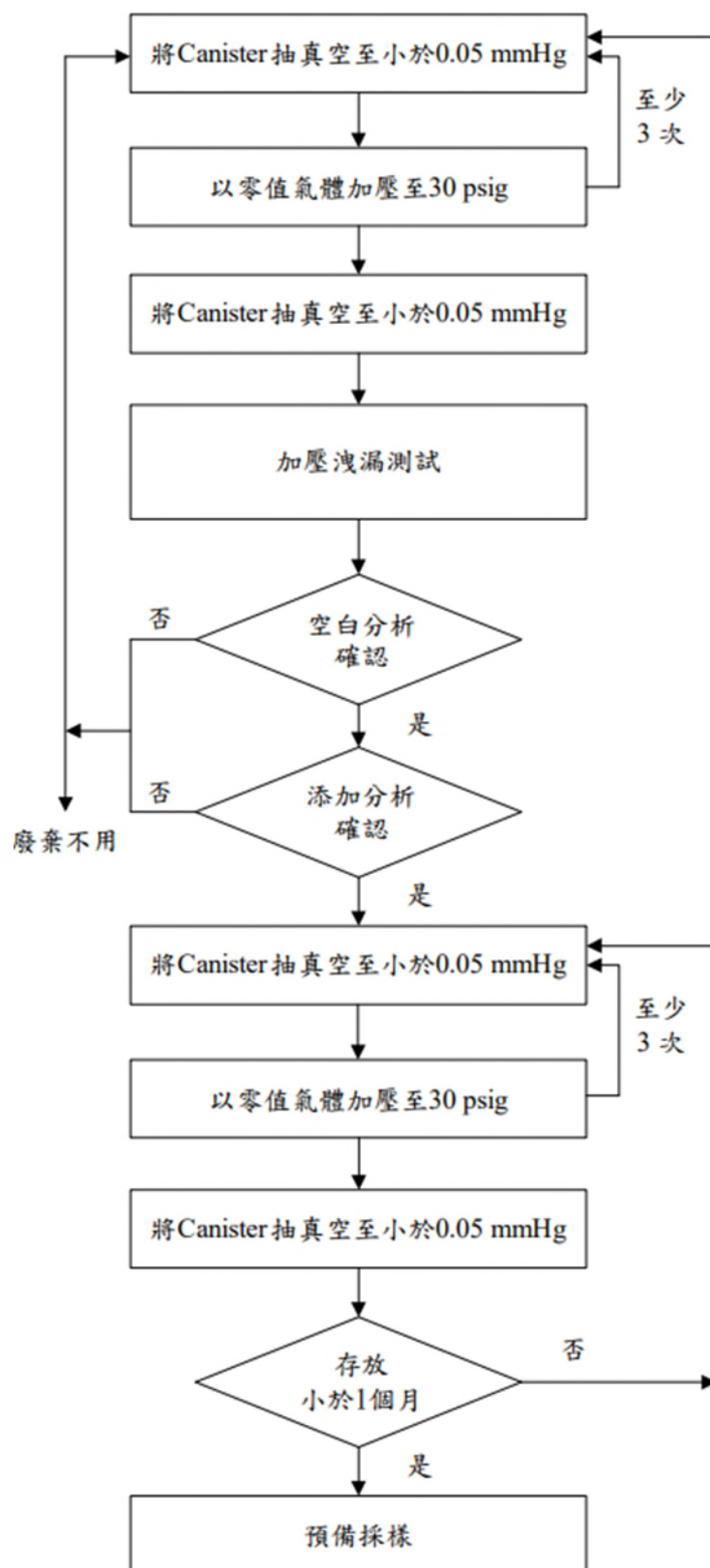
| 化合物                                   | 精密度 (%) | 準確度 (%) | MDL (ppbv) |
|---------------------------------------|---------|---------|------------|
| 四氟化碳<br>(Tetrafluoromethane)          | 24.415  | 109.156 | 3.386      |
| 六氟乙烷 (Hexafluoroethane)               | 2.822   | 87.976  | 0.059      |
| 三氟甲烷 (Trifluoromethane)               | 2.769   | 91.548  | 0.099      |
| 二氟甲烷 (Difluoromethane)                | 2.073   | 93.704  | 0.158      |
| 一氟甲烷 (Fluoromethane)                  | 3.136   | 96.327  | 0.209      |
| 五氟乙烷<br>(1,1,1,2,2-Pentafluoroethane) | 3.316   | 91.235  | 0.134      |
| 全氟丙烷 (Octafluoropropane)              | 2.132   | 91.245  | 0.051      |
| 全氟丁烷 (Decafluorobutane)               | 3.255   | 90.677  | 0.048      |
| 全氟戊烷<br>(Dodecafluoropentane)         | 3.302   | 88.209  | 0.075      |
| 全氟己烷<br>(Tetradecafluorohexane)       | 2.721   | 88.414  | 0.086      |
| 四氟乙烷<br>(1,1,1,2-Tetrafluoroethane)   | 2.791   | 85.555  | 0.155      |
| 三氟乙烷<br>(1,1,1-Trifluoroethane)       | 3.431   | 91.180  | 0.123      |
| 八氟環丁烷<br>(Octafluorocyclobutane)      | 3.733   | 91.462  | 0.102      |



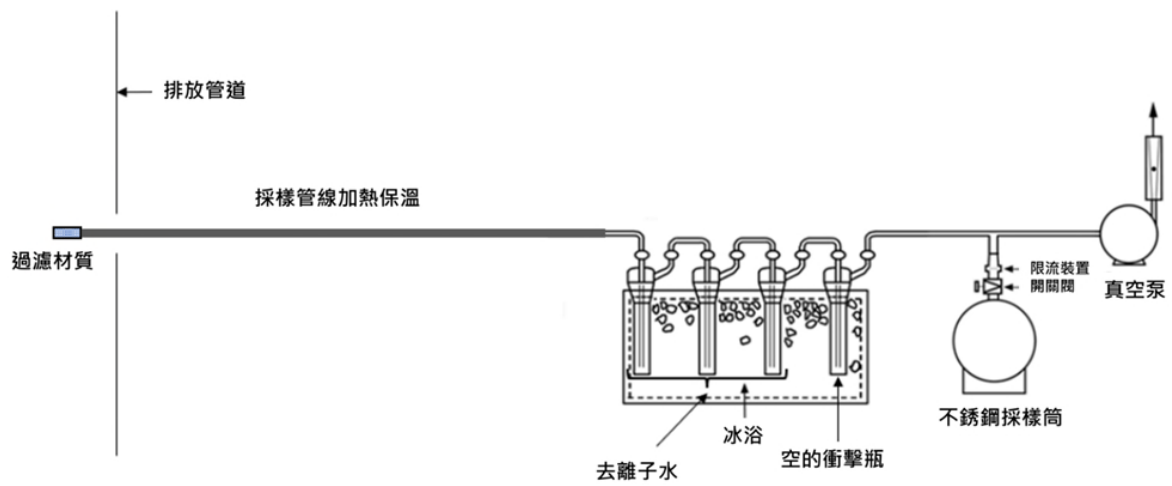
圖一(A) 不鏽鋼採樣筒清洗系統（範例）



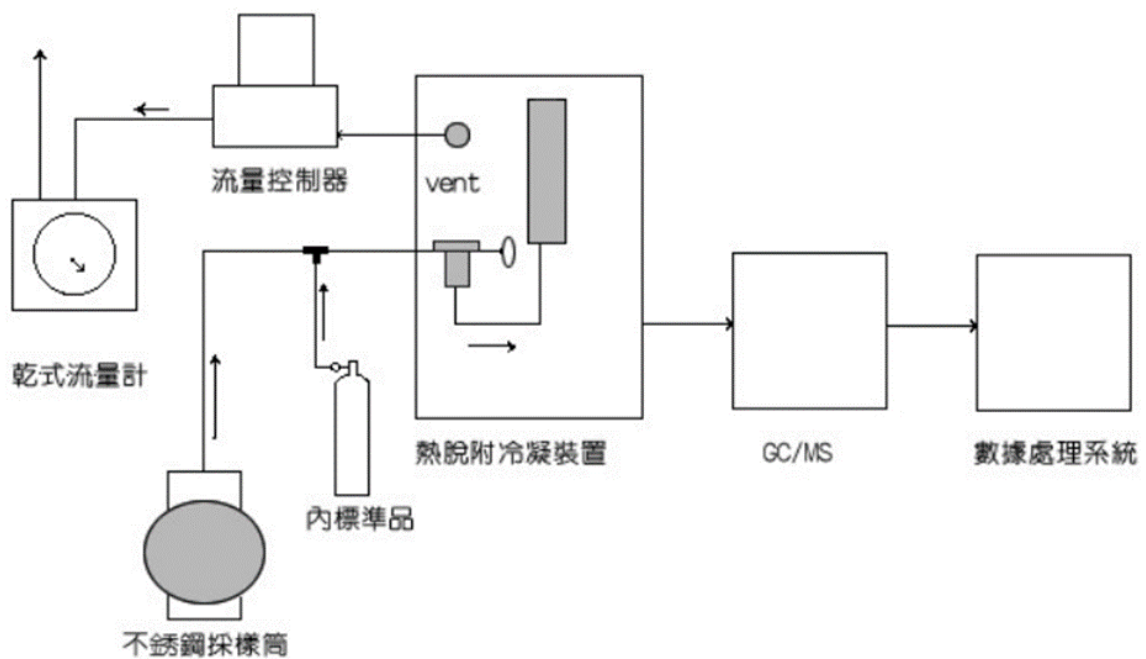
圖一(B) 不鏽鋼採樣筒清洗系統（範例）



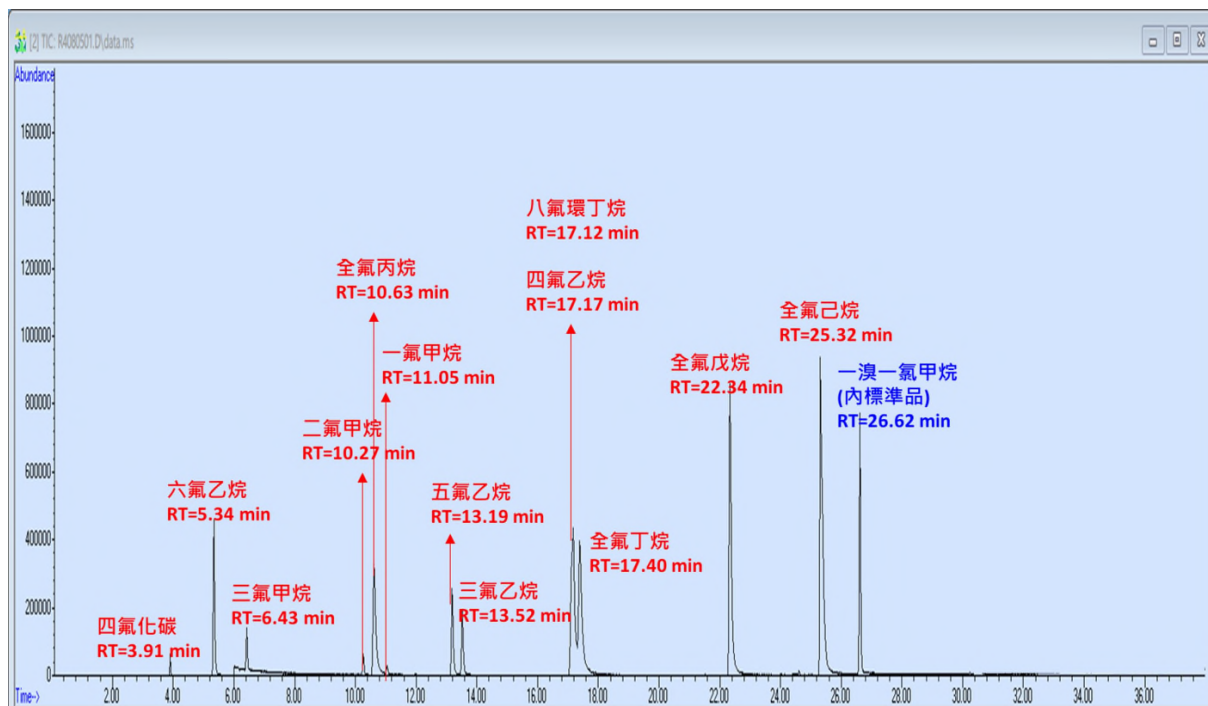
圖二 不鏽鋼採樣筒確認流程圖



圖三 採樣組裝圖例



圖四 分析系統簡要流程圖



圖五 標準品氣相層析質譜(GC/MS)總離子層析圖

載流氣體（氦氣）流率：1.2 mL/min。

電子能量：70 電子伏特。

質譜範圍：6 分鐘前為 49 amu 至 120 amu；6 分鐘後為 33 amu 至 300 amu。

離子源溫度：230 °C。

管柱溫度：如表四。