

氫氟碳化物檢測方法(NIEA A766.10C)草案總說明

為執行氫氟碳化物管理之檢測需求，參考美國環境保護署試驗方法(U.S.EPA Other Test Method 50 Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated Stainless-Steel Canisters)及環境部一百十四年「空氣環境檢測方法調查評析、改善驗證與技術開發(1/2)計畫」計畫執行成果，爰依氣候變遷因應法第四十一條第三項，擬具「氫氟碳化物檢測方法(NIEA A766.10C)」草案，其要點如下：

- 一、本方法利用傅立葉轉換紅外光譜儀或氣相層析質譜儀為運輸或儲存容器中之二氟甲烷、氟甲烷、五氟乙烷、1,1,2,2-四氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,2-三氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,2-二氟乙烷、1,1-二氟乙烷及三氟甲烷等十種氫氟碳化物之定性分析。
- 二、將運輸或儲存容器連接樣品容器進行樣品採集，並以零值氣體將樣品適當稀釋至適當倍數後導入傅立葉轉換紅外光譜儀分析，或者以氣密注射針抽取樣品容器中稀釋後之樣品，注射入氣相層析質譜儀分析。
- 三、傅立葉轉換紅外光譜儀檢測所得之樣品圖譜，經由比對標準品參考圖譜，當相似度等於或大於 80 %，則判定樣品含氫氟碳化物。
- 四、使用氣相層析質譜儀檢測時，由樣品之特性離子比對參考質譜鑑定之，樣品與參考圖譜資料庫之相似度建議要達 80 % 以上，若未達 80 % 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，則判定樣品含氫氟碳化物。

氫氟碳化物檢測方法(NIEA A766.10C)草案

公 告	說 明
主旨：訂定「氫氟碳化物檢測方法(NIEA A766.10C)」，並自中華民國一百十五年○○月○○日生效。	方法名稱及生效日期。
依據：氣候變遷因應法第四十一條第三項。	法源依據。
公告事項：方法內容詳如附件。	方法內容。

氫氟碳化物檢測方法草案

NIEA A766.10C

一、方法概要

本方法利用傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier transform infrared, FTIR)或氣相層析質譜儀(Gas chromatography-mass spectrometry, GC/MS)對運輸或儲存之容器中的氫氟碳化物(Hydrofluorocarbons, HFCs)進行定性分析。

二、適用範圍

本方法適用於檢測運輸或儲存之容器中如表一所列之 10 種 HFCs。

三、干擾

- (一) 樣品容器污染的干擾，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) 所有樣品經過之管路及接頭，採樣後應清洗或更新採樣系統元件，以防止下次採樣受到污染。
- (三) 如遇同分異構物(例如 HFC-152 與 HFC-152a)或其它干擾無法以 FTIR 定性區分，可直接以 GC/MS 檢測定性或做進一步確認。
- (四) 使用 FTIR 分析時，如果化合物分析區間與水、二氧化碳的吸收帶有重疊，則過量的水氣、二氧化碳將會對分析造成干擾。
- (五) 使用 GC/MS 分析時，樣品中過量的水氣與二氧化碳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干擾。

四、設備與材料

- (一) 樣品容器：1 L、5 L、10 L、50 L 或其他適當體積之氣體容器，例如氣體採樣袋、氣體玻璃採樣管（註）或其他適當材質同級品，適用於 HFCs 氣體盛裝、保存及稀釋配製。

- (二) 氣體採樣器連接管：不鏽鋼或其他適當材質同級品，長度及管徑配合採樣器連接處訂製，應於連接管上配有適當接頭，用於連接樣品容器氣體貯存容器。
- (三) 氣密注射針：5 mL 或其他適當體積注射針。
- (四) 調壓閥及針閥：用於調節採樣時原氣體鋼瓶氣體輸出，可將鋼瓶的輸出壓力至少設定在 5 psi 至 15 psi 左右。
- (五) 傅立葉轉換紅外光譜儀：主要單元包括光源 (Source)、干涉儀 (Interferometer)、氣體測試腔 (Absorption cell) 與偵檢器 (Detector)，其有效掃描光區波數約在 550 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ，解析度須為 2 cm^{-1} 或更低，光徑設計可達 1 ppmv 濃度左右的檢測級別，同時內建有分析軟體與資料庫，並具有圖譜比對功能。
- (六) 氣相層析儀 (Gas chromatograph, GC)：具備溫度烘箱、層析管柱、氣體、偵測器及數據處理系統，偵測器為質譜儀 (Mass spectrometer, MS)。層析分離管柱可使用長 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。
- (七) 質譜儀：為四極桿、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 (Electron ionization, 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 (Select ion monitoring) 進行資料擷取，並需具備質譜儀資料庫。
- (八) 氣體稀釋器：可將高濃度標準氣體或 HFCs 樣品，稀釋成所需濃度之標準氣體或適合分析儀量測範圍之樣品。
- (九) 安全防護裝備：依據採樣現場環境狀況採用適當之個人防護裝備。

五、試劑

- (一) 零值氣體 (Zero gas)：不含待測物之高純度 (例如：99.999 % 以上) 空氣或氮氣，用於稀釋樣品。

- (二) 標準氣體：以氮氣或空氣充填之 HFCs 標準氣體，其品質須能追溯至國家或國際標準。製造商或供應商必須提供氣體濃度認證及標示保存期限，並在保存期限內使用。
- (三) 載流氣體：純度99.999 % 以上之氮氣。
- (四) 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。

六、採樣與保存

- (一) 採樣前，可依採樣現場需求安裝調壓器或針閥於待測樣品氣體鋼瓶（或裝載儲存容器）上，以調節壓力至略高於 1 大氣壓。
- (二) 採樣時，將乾淨且乾燥的樣品容器接上採樣管路後，打開採樣閥填充樣品，等管路壓力與樣品容器內之壓力達平衡後，再依序關上出口及進口之採樣閥，移除樣品容器。
- (三) 樣品採集後須避光保存。

七、步驟

- (一) 樣品進樣前需依分析儀器適用測定範圍經適當稀釋。（例如 1 ppmv 以下或 1 ppmv 至 10 ppmv 之間）。
- (二) 以氣密注射針抽取適量樣品注入已填充約 10 L 零值氣體之樣品容器中稀釋，或以類似方式配製其他適當稀釋倍數；亦可使用氣體稀釋器或其他稀釋方法以零值氣體將樣品稀釋至適當倍數後導入 FTIR 分析，或者以氣密注射針抽取樣品容器中稀釋後之樣品，注射入 GC/MS 分析。
- (三) FTIR 檢測步驟如下：
 - 1.將稀釋後或經氣體稀釋器稀釋之樣品直接導入 FTIR 進行檢測。
 - 2.將 FTIR 檢測所得之樣品圖譜，經由比對標準氣體圖譜或由儀器內建資料庫判定 HFCs。
- (四) GC/MS 檢測步驟如下：
 - 1.以氣密注射針，由樣品容器抽取經稀釋之試樣，注射入 GC/MS。

2.樣品以 GC/MS 進行檢測時，可經由比對樣品與標準氣體之滯留時間及質譜圖進行定性確認。

3.GC/MS 參考分析條件如下，亦可依所使用儀器設定合適之測定條件：

- (1) 層析管柱溫度：如表三。
- (2) 載流氣體(氮氣)流率：1.5 mL/min。
- (3) 電子能量：70 電子伏特。
- (4) 質譜範圍：29 amu 至 300 amu。
- (5) 離子源溫度：230 °C。
- (6) 注射口溫度：150 °C。
- (7) 分流比：10:1。

(五) 進行標準氣體定性比對時，可使用適當濃度（例如：儀器測定範圍之中間濃度或與待測樣品稀釋後濃度相當）之標準氣體進行比對分析。

八、結果處理

- (一) 將 FTIR 檢測所得之樣品圖譜，經由比對標準品參考圖譜，當相似度等於或大於 80 %，則判定為 HFCs。
- (二) HFCs 之 FTIR 參考圖譜參閱圖一至圖十。
- (三) 使用 GC/MS 檢測時，由待測物之特性離子比對參考質譜鑑定之，待測物與參考圖譜資料庫之相似度建議要達 80 % 以上，若未達 80 % 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或參考資料庫。

九、品質管制

略

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

- (一) Other Test Method 50 (OTM-50) Sampling and Analysis of Volatile Fluorinated Compounds from Stationary Sources Using Passivated Stainless-Steel Canisters. U.S. EPA, 2025.
- (二) 環境部，空氣環境檢測方法調查評析、改善驗證與技術開發(1/2)計畫，NERA044114099，中華民國 114 年。
- (三) 環境部，氫氟碳化物管理辦法，中華民國 114 年。
- (四) FTIR 參考圖譜來源：HITRANonline。

註：氣體玻璃採樣管：兩頭配有考克閥的玻璃製採樣管（如圖十一）。
玻璃採樣管上需安裝有氣密性之橡膠或聚四氟乙烯（PTFE）隔膜（Septum），供氣密式注射針進行氣體樣品抽取。

表一 列管 HFCs 資料

化合物		化學式	化學文摘社登記號碼 (CAS No.)	分子量
HFC-32	二氟甲烷	CH ₂ F ₂	75-10-5	52.02
HFC-41	氟甲烷	CH ₃ F	593-53-3	34.03
HFC-125	五氟乙烷	CHF ₂ CF ₃	354-33-6	120.02
HFC-134	1,1,2,2-四氟乙烷	CHF ₂ CHF ₂	359-35-3	102.03
HFC-134a	1,1,1,2-四氟乙烷	CH ₂ FCF ₃	811-97-2	102.03
HFC-143	1,1,2-三氟乙烷	CH ₂ FCHF ₂	430-66-0	84.04
HFC-143a	1,1,1-三氟乙烷	CH ₃ CF ₃	420-46-2	84.04
HFC-152	1,2-二氟乙烷	CH ₂ FCH ₂ F	624-72-6	66.05
HFC-152a	1,1-二氟乙烷	CH ₃ CHF ₂	75-37-6	66.05
HFC-23	三氟甲烷	CHF ₃	75-46-7	70.01

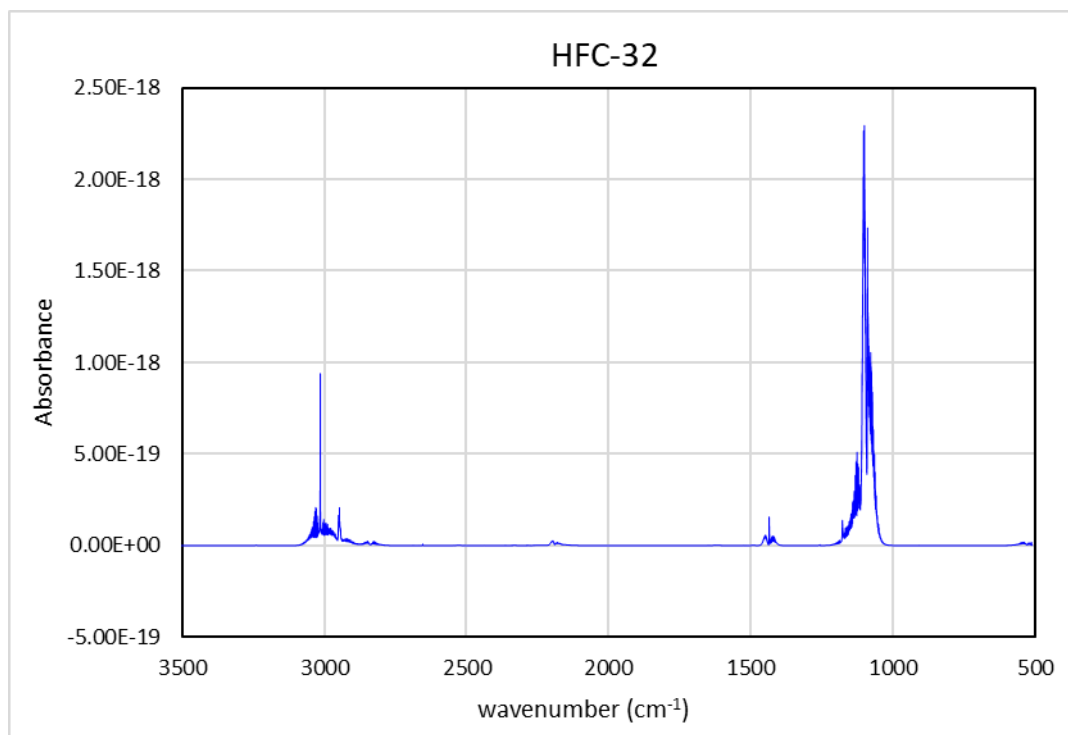
表二 對氟溴化苯 (BFB) 功能測試標準

質荷比	離子比強度標準 (註)
50	質荷比(m/z) 95 之 8 %至 40.0 %
75	質荷比(m/z) 95 之 30.0 %至 66.0 %
95	質荷比(m/z) 100 % 之相對強度
96	質荷比(m/z) 95 之 5.0 % 至 9.0 %
173	小於質荷比 (m/z) 174 之 2.0 %
174	質荷比(m/z) 95 之 50.0 % 至 120.0 %
175	質荷比(m/z) 174 之 4.0 %至 9.0 %
176	質荷比(m/z) 174 之 93.0 %至 101.0 %
177	質荷比(m/z) 176 之 5.0 % 至 9.0 %

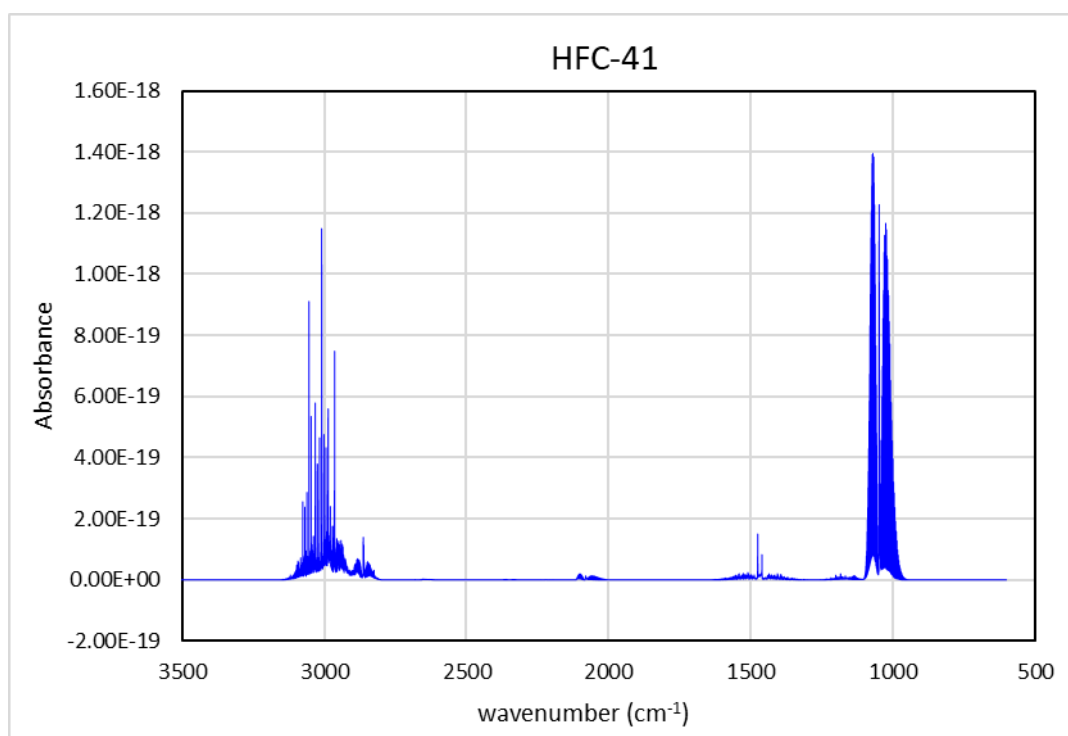
註：所有離子比強度必須標準化至質荷比(m/z)為 95 之基峰，例如質荷比為 174 之離子比強度可能高到質荷比 95 之 120 %。

表三 GC 層析管柱建議溫度

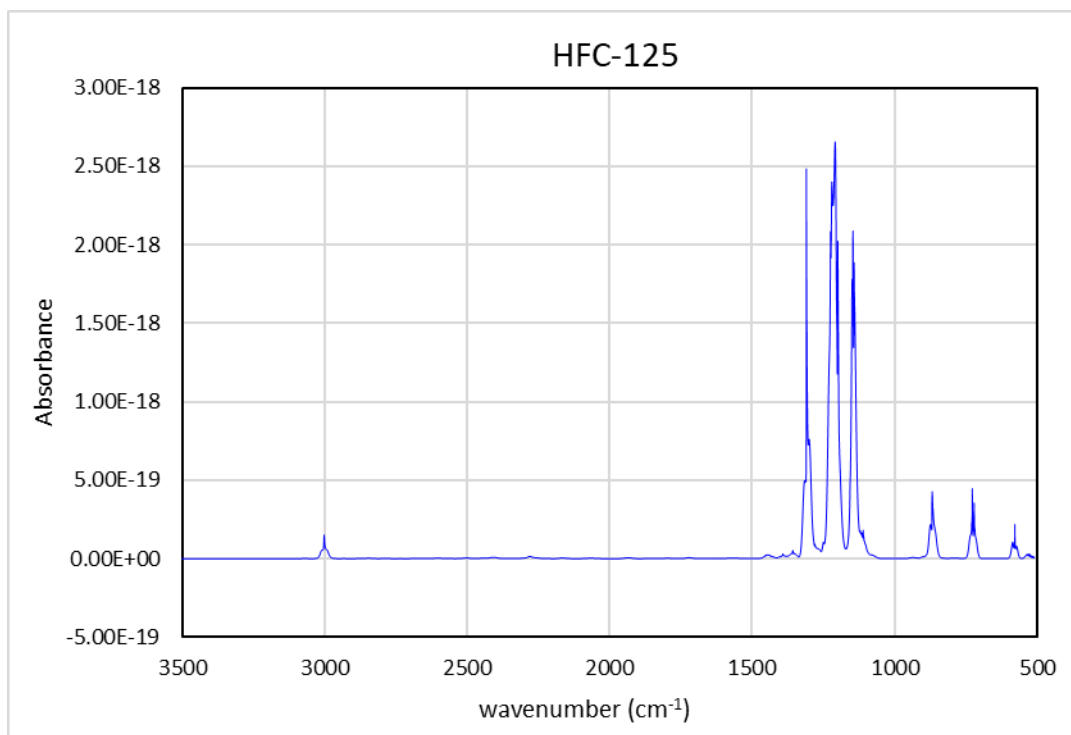
	°C/min	溫度(°C)	維持時間(min)
初始		35	5
第一段升溫	5	100	0
第二段升溫	10	250	5



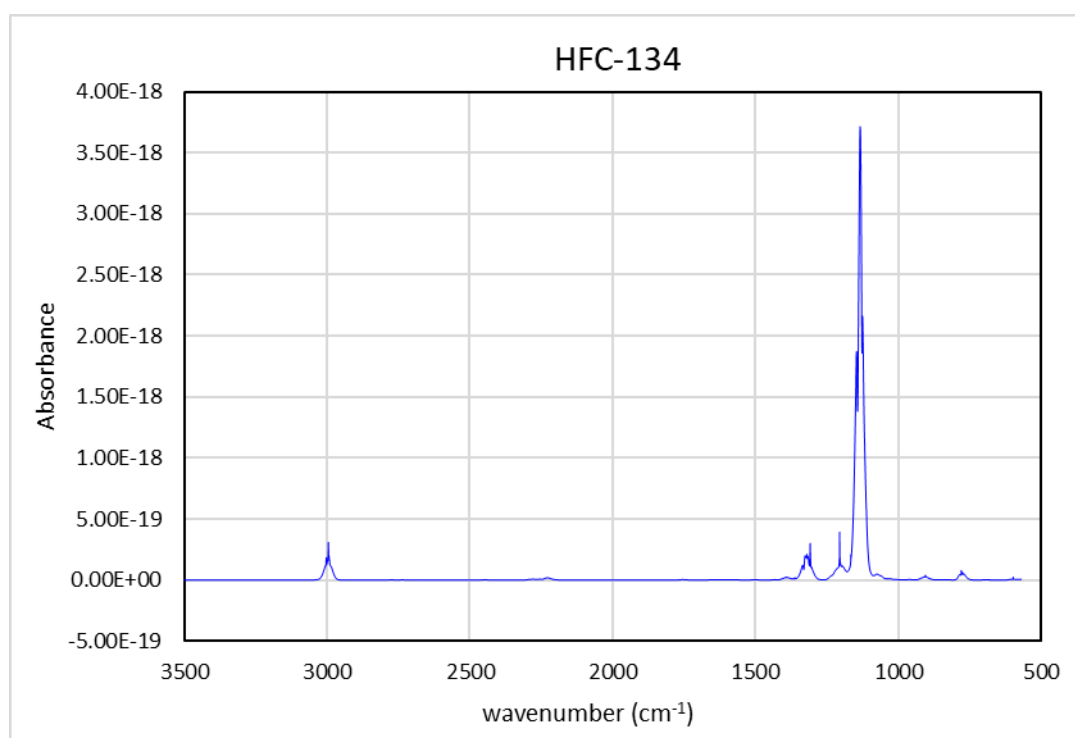
圖一 HFC-32 FTIR參考圖譜



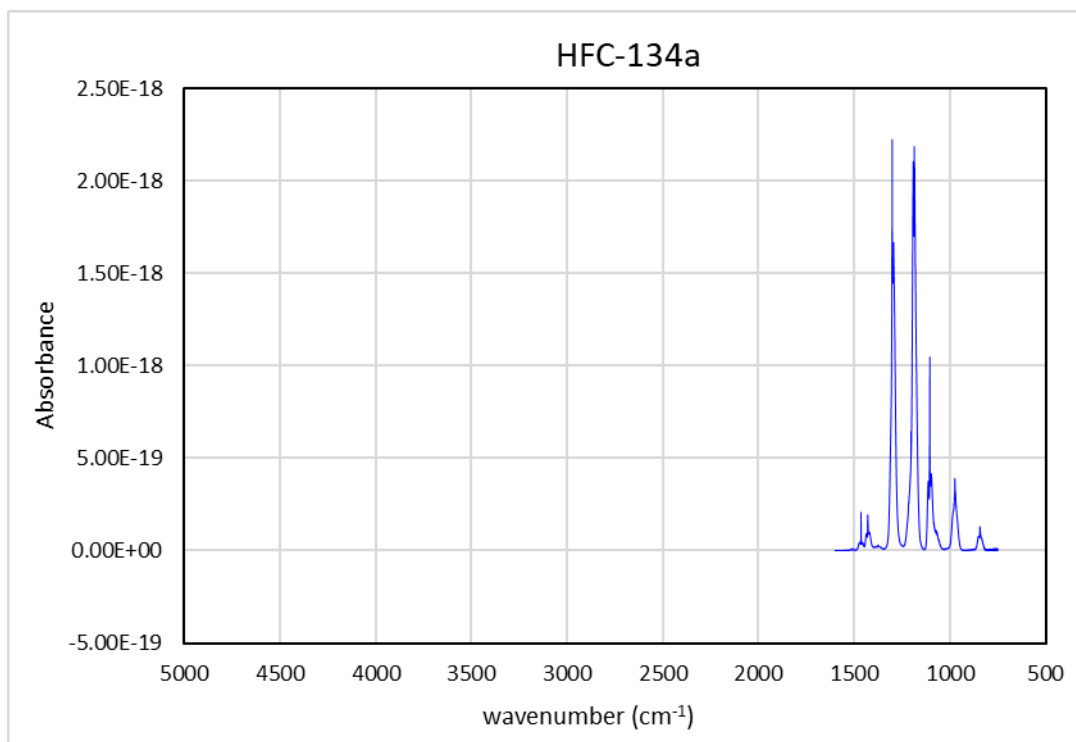
圖二 HFC-41 FTIR參考圖譜



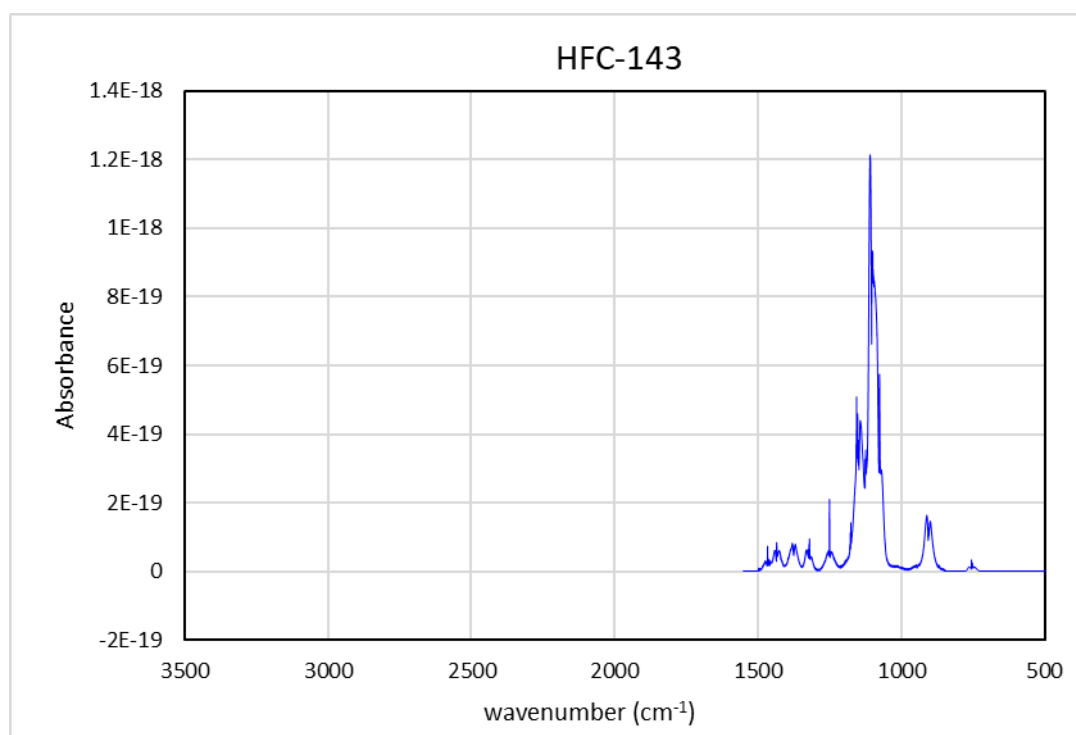
圖三 HFC-125 FTIR參考圖譜



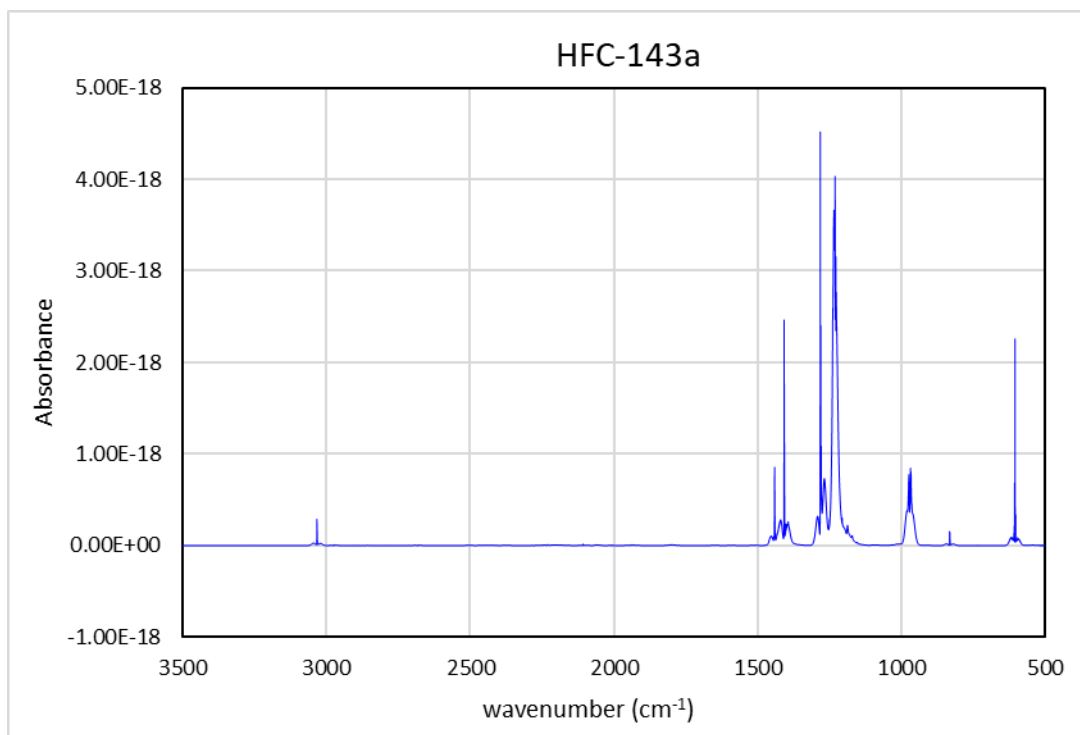
圖四 HFC-134 FTIR參考圖譜



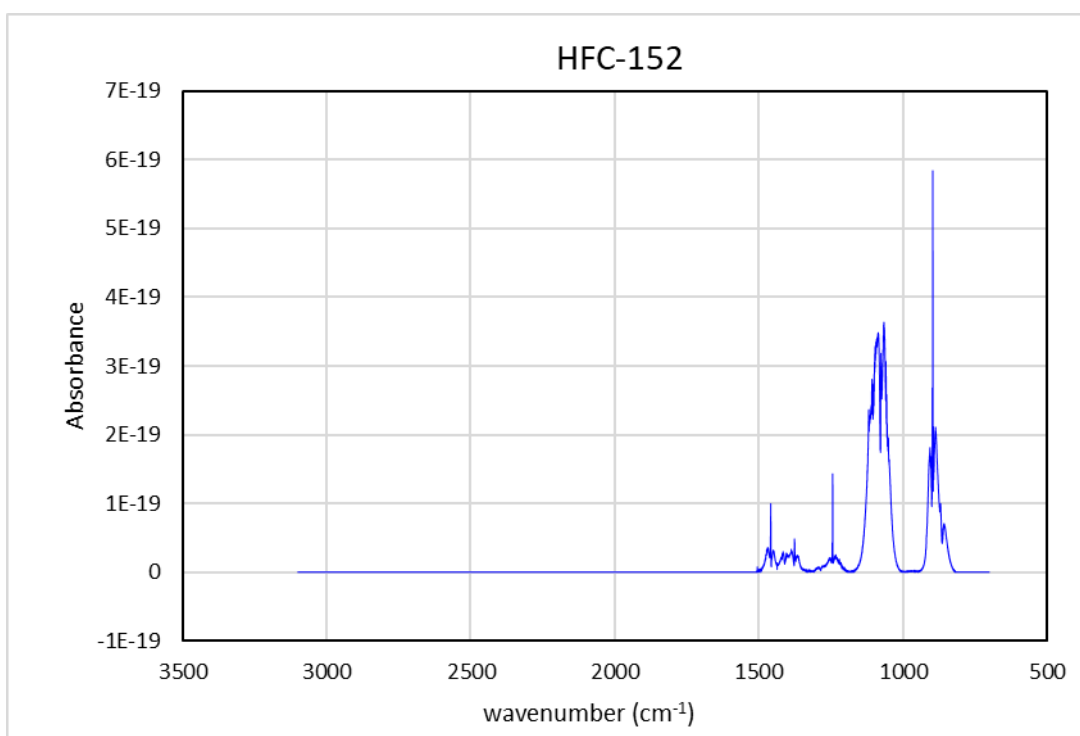
圖五 HFC-134a FTIR參考圖譜



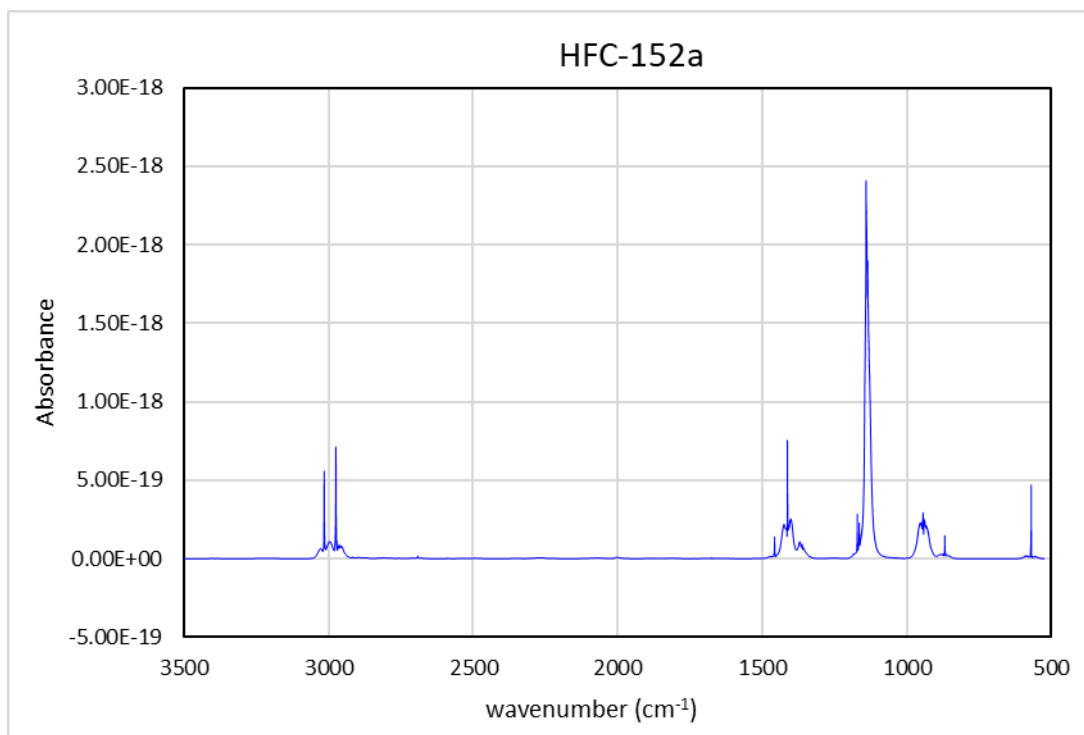
圖六 HFC-143 FTIR參考圖譜



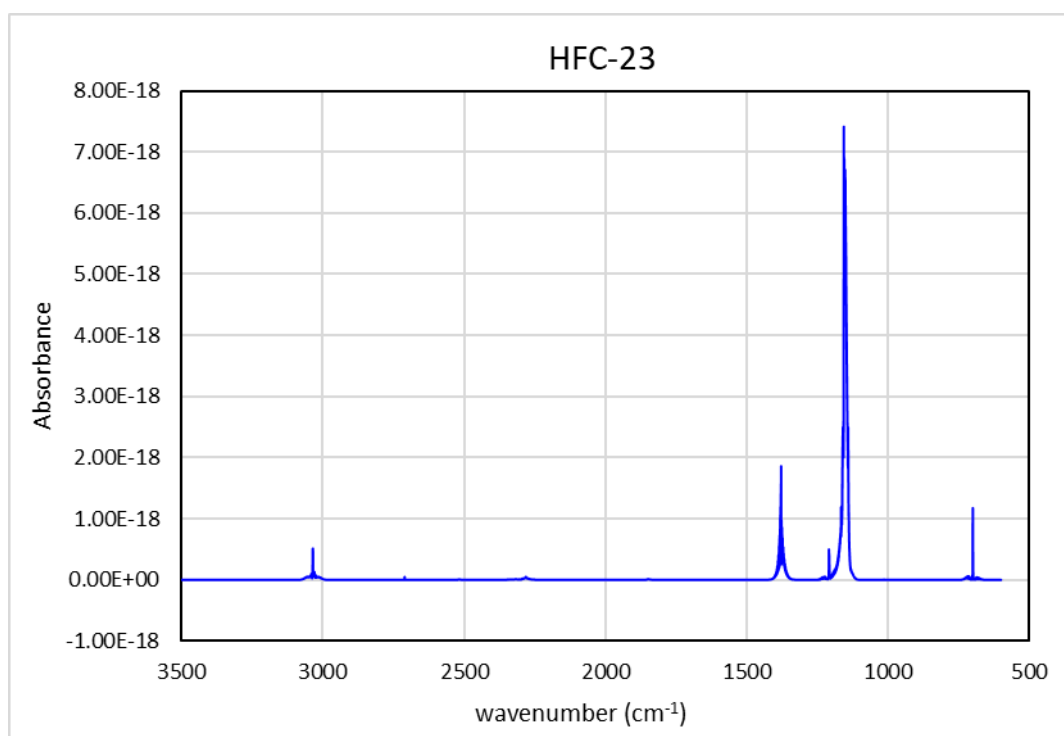
圖七 HFC-143a FTIR參考圖譜



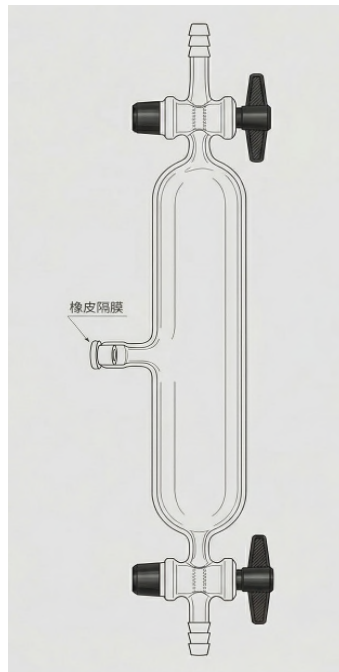
圖八 HFC-152 FTIR參考圖譜



圖九 HFC-152a FTIR參考圖譜



圖十 HFC-23 FTIR參考圖譜



圖十一 氣體玻璃採樣管