

...

液体閃火點測定方法－密閉式快速閃火點測定儀

中華民國86年10月3日(86)環署檢字第53058號

NIEA R211.20C

中華民國91年3月5日環署檢字第0910014627號公告

修正為NIEA R211.21C

...

一、方法概要

- (一) 將2 mL 樣品以密合標準注射針筒注入密閉式快速閃火點測定儀(Setflash Closed-Tester)，或直接注入已升溫至低於預期閃火點 3°C 溫度之樣品槽杯中。
- (二) 執行閃火/未閃火測定時，預期閃火點的溫度需為一設定值(如60°C)。於執行設定閃火點測定時，將測定儀裝置上的溫度調整扭微調，使溫度精確的上升至閃火點設定值，一分鐘後，將試驗火焰導入樣品槽杯中，測定並記錄樣品是否有閃火。若需重覆測定，需使用未測定過的樣品。
- (三) 當執行確定溫度閃火點測定時，在預期閃火點溫度範圍內使溫度持續升高，試驗火焰以每 5°C 的間隔導入樣品槽杯中，直到發生閃火，接著以另一個未測定過的樣品再進行昇溫測定，此時起始溫度係從前次得到閃火前的最後一個溫度區間的溫度，以每 0.5°C 的間隔進行閃火點測定。

二、適用範圍

- (一) 本方法係使用快速閃火點測定儀測定閃火點在 0°C 至110°C 之間，於25°C時黏度低於150 St (1 St = 1cm²/s, 1 cSt = 1 mm²/s, 9.5 cSt 45[°] SUS) 之液體(包括廢液)的閃火點測定。
- (二) 本方法係用來測定一物質於所設定之溫度是否會閃火或測定物質閃火的確定溫度。
- (三) 於測試條件下，表面會形成薄膜或包含懸浮固體的液體物質之閃火點測定，須使用廢棄物閃火點測定方法－潘-馬氏密閉式測定儀 (NIEA R210.20C)。

三、干擾

略

四、設備

- (一) 快速閃火點測定儀：如圖一，需具備下列功能：樣品槽杯外包可有效傳導熱之電熱器，包括附刻度調整扭及顯示是否在加熱狀態的指示燈之變溫加熱控制裝置，在實驗室內可由 100至250V，50/60 Hz之電源供應或在現場由12-V直流電源供應。具備供應試驗火焰的火源及可調式的試驗火焰。火焰燃料可使用固定管線的自來瓦斯或可攜式的液化瓦斯筒。試驗火焰的直徑為4mm，可以測定儀面板上的測量尺環量測之。在火源及試驗火焰點燃時，或附近有其它火焰點燃時，絕不能更換瓦斯筒。最好具備於每一分鐘間隔能提供聲音訊號的設備。樣品槽杯蓋上附有可自動開啟的滑座裝置，當滑座開啟時，燃燒的試驗火焰可導入樣品槽杯中。當導入火焰燃燒裝置之噴頭於樣品槽杯時，需深入蓋子的底面。
- (二) 溫度計：低、中、高溫度，溫度計的刻度誤差需小於 0.25°C，使用放大鏡協助讀取溫度。

- (三) 玻璃針筒：於25°C 之容量為 2 ± 0.1 mL，抽取均勻樣品之用。需進行容量校正，可將水充滿針筒至刻度，再洩至秤量瓶中秤重之。若有必要，調整筒栓。亦可使用具相同精確度之可丟棄式針筒。
- (四) 鋁質冷卻體：如圖二，需與樣品槽杯完全密合，快速冷卻樣品槽杯之用。
- (五) 氣壓計。

五、試劑

- (一) 對-二甲苯：參考標準品。等級規範：比重於15.6/15.6°C時最小0.860，最大0.866；沸點範圍：初沸點至乾點之溫度範圍不得超過 2°C，此一溫度範圍必須包括對-二甲苯之沸點 138.4°C；純度至少99%mol.；凝固點至少 12.44°C；C6及較輕之碳氫化合物至多500 mg/kg (500 ppm)。
- (二) 正丁醇：參考標準品。等級規範：比重於20/4°C時之範圍：最小0.809，最大0.810；沸點範圍應包括純正丁醇之沸點 117.7°C；從開始到乾點最多1.5°C；熔點範圍最低 90°C，最高 -89.5°C；折射率 $n_{20/D}$ 時之範圍：最小1.3985，最大1.3993；氣相層析純度分析至少 99.5%。
- (三) 冷卻液：冰和水混合液或乾冰和丙酮混合液。
- (四) 液化石油氣。
- (五) 熱傳導膏：Dow Corning Corp.產品，Setaflash Tester No.340矽油膏 (Silicone)，或同級品。

六、採樣及保存

每次測定所需樣品為 2 mL，自樣品來源處採取至少25 mL的樣品，盛裝於乾淨的玻璃容器或其它適當的容器中，使樣品充滿容器並密封(註1)(註2)。

七、步驟

(一) 儀器準備

- 1.溫度計在使用前及使用後，應保存在內含高品質熱傳導膏的溫度計槽中。
- 2.為使測定方法所需的溫度能精確測定，使用前需執行溫度控制扭和溫度計讀數間的相關性測試，於加熱器全幅溫度範圍內，以每5°C為間隔進行測試。
- 3.將測定儀置於暗淡光線及無氣流干擾的地點，若有必要，可使用黑色擋板。
- 4.有關測定儀的維修及保養步驟，參閱製造廠商所提供的儀器操作及維護手冊。閱讀有關各控制扭的特定操作說明。
- 5.重覆測定對-二甲苯參考標準品的閃火點，以檢查測定儀的準確度，閃火點測定結果的平均值應為 27.2 ± 0.8 °C。正丁醇為另一參考標準品，可用於檢查物質的閃火點準確度，以確認其是否為可燃性液體，重覆閃火點測定結果的平均值應為 36.7 ± 0.8 °C。若不是此溫度，否則需檢查是否有足夠的熱傳導膏包在溫度計的周圍，以確保熱量有效的自樣品槽杯傳導至溫度計上。

(二) 步驟甲：閃火/未閃火之測定方法

1.室溫至110°C範圍之測定步驟：

- (1)檢查樣品槽杯內部、杯蓋及開合裝置，需潔淨無污染，若有必要，以清潔紙巾擦拭乾淨，將樣品槽杯蓋鎖緊。
- (2)當加熱器不在備用狀態時，打開加熱器電源開關，將加熱器旋扭依順時鐘方向旋轉到底(註3)，使加熱指示(紅)燈亮起，以使溫度快速上昇至待測樣品之設定或待測閃火點溫度。當溫度計的溫度達到低於設定或待測閃火點溫度3°C左

右時，緩慢的將加熱器旋扭依逆時鐘方向轉至加熱指示燈熄滅，以減低加入樣品槽杯中的熱量（註4）。

- (3)測定大氣壓力，以計算在該大氣壓力下之校正後設定或待測閃火點溫度(參見八、(一)節)。
- (4)當樣品槽杯的溫度到達設定或待測閃火點的溫度且於平衡狀態時，以針筒抽取待測樣品後立即將針筒頭伸入樣品填充孔（圖二）中注入樣品，將針筒栓塞推到底，使樣品完全注入槽杯中後移開針筒，並需小心不要漏失樣品。若樣品黏度於38°C時大於45SUS 或於25°C 時相當於9.5 cSt，則將樣品槽杯蓋打開，直接將針筒中樣品注入槽杯中，再立即蓋緊槽杯蓋。
- (5)將時間間隔設定為一分鐘，同時打開瓦斯控制閥，點燃火源及試驗火焰，以微調閥調整火焰大小，使直徑為4 mm (以面板上的測量尺環量測)。
- (6)一分鐘後觀察溫度，若達設定或待測閃火點的溫度（此溫度經760 mmHg大氣壓力校正過），則將樣品槽杯蓋上滑座以緩慢而穩定的速度完全移開，於2.5秒後立即再完全密閉之，試驗火焰則於樣品槽杯蓋打開的期間內導入樣品中（註5），於此同時，觀察是否有閃火（註6）。
- (7)熄滅火源及試驗火焰，清理試驗設備，以備下一個樣品測定。2、0°C至室溫範圍之測定步驟：
 - (1)若設定或待測閃火點的溫度為室溫或較低溫度，則將樣品以簡單方便的方法冷卻至閃火點之下 5 至10°C。
 - (2)將充滿混合冷凍劑（註7）（註8）的冷卻體（如圖二）置入樣品槽座中，以冷卻測定儀至與樣品相同之溫度。於加入樣品前，需以紙巾將樣品槽杯內的濕氣擦乾，再以已冷卻的針筒將樣品注入槽杯中。
 - (3)依七、(二)1、(4)步驟導入樣品，於室溫狀態自然升溫，或將加熱器控制扭以順時鐘方向緩慢轉動，直至達到經大氣壓力校正過的設定閃火點溫度為止。依七、(二)1、(5)及七、(二)1、(6)步驟測定樣品是否發生閃火。
 - (4)熄滅火源及試驗火焰，清理試驗設備。

（三）步驟乙：確定閃火點之測定方法

1.室溫至110°C範圍之測定步驟

(1)預測試

- 1.依七、(二)1、(1)至七、(二)1、(5)步驟執行，不必讀取大氣壓力，使用確定閃火點的預估值，而不用設定的閃火點。
- 2.一分鐘後觀察溫度，並將樣品槽杯蓋上的滑座以緩慢而穩定的速率完全移開，於2.5秒後立即再完全密閉之，試驗火焰則於樣品槽杯蓋打開的期間內導入樣品中（註5），於此同時，觀察是否有閃火（註6）。
- (2)若有閃火，繼續七、(三)1、(3)步驟；若沒有閃火，則依七、(三)1、(4)步驟進行。
- (3)使用低於七、(三)1、(1) 2.所得溫度 5°C 之溫度，重覆七、(三)1、(1)之預測定步驟（註9）。若仍觀察到閃火發生，則以更低的 5°C 溫度間隔重覆本步驟，直至沒有閃火發生為止。

1.當測得近似的閃火點時，使用未用過的樣品重覆七、(三)1、(1)步驟，但是需將溫度保持在先前所測得未閃火的溫度並維持平衡狀態，觀察是否有閃火發生，若沒有閃火，則微調溫度控制扭，以每分鐘升溫0.5°C的間隔來測定閃火點，記錄真正閃火時的溫度並記錄大氣壓力。清理試驗設備。

使用未用過的樣品重覆七、(三)1、(3)1.步驟。依八、(二)節步驟計算校正後的平均溫度。熄滅火源及試驗火焰，清理試驗設備。

- (4)使用高於七、(三)1、(2)所得溫度5°C之溫度，重覆七、(三)1、(1)之預測定步驟（註9）。若沒有閃火發生，則以較高的5°C溫度間隔重覆本步驟，直至閃火發

生為止。

- 1.當由七、(三)1、(4)步驟測得近似的閃火點時，分別使用未用過的樣品依七、(三)1、(3)1.步驟進行二次閃火點測定。依八、(二)節步驟計算校正後的平均溫度。

2.0°C至室溫範圍之測定步驟

(1)預測試

- 1.將樣品冷卻至預估閃火點之下 3 至 5°C。
- 2.將充滿混合冷凍劑（註7）（註8）的冷卻體(如圖二)置入樣品槽座中，用以冷卻測定儀至與樣品相同之溫度。
- 3.依七、(二)1、(4)步驟，以已冷卻之針筒加入樣品。將時間間隔設定為一分鐘，一分鐘後觀察溫度，並將樣品槽杯蓋上滑座以緩慢而穩定的速度完全移開，於2.5秒後立即再完全密閉之，試驗火焰則於樣品槽杯蓋打開的期間內導入樣品中（註5），於此同時，觀察是否有閃火（註6）。記錄溫度。

- (2) 若有閃火，繼續七、(三)2、(3)步驟；若沒有閃火，則依七、(三)2、(4)步驟進行。

- (3) 重新取未用過的樣品並冷卻樣品槽杯至低於七、(三)2、(1)3.中所得溫度 5°C 之溫度，一分鐘後依七、(三)2、(1)3.步驟觀察閃火，若樣品閃火，則以低於 5°C 的溫度間隔重覆本步驟進行閃火點測定，直至樣品不閃火為止。

- 1.當測得近似的閃火點時，使用未用過的樣品重覆七、(三)2、(1)1.和七、(三)2、(1) 3.步驟，但是需將溫度保持在先前所測得未閃火的溫度並維持平衡狀態，觀察是否有閃火發生，若沒有閃火，則微調溫度控制扭，以每分鐘升溫0.5°C 的間隔來測定閃火點，記錄真正閃火時的溫度並記錄大氣壓力。使用未用過的樣品重覆七、(三)2、(3) 1.步驟。依八、(二)節步驟計算校正後的平均溫度。熄滅火源及試驗火焰，清理試驗設備。

- (4) 使用高於七、(三)2、(1) 3.所得溫度 5°C 之溫度，重覆七、(三)2、(1)3.之預測定步驟（註9）。若沒有閃火發生，則以較高的5°C溫度間隔重覆本步驟，直至閃火發生為止。

- 1.當由七、(三)2、(4)步驟測得近似的閃火點時，依七、(三)2、(3)步驟進行閃火點測定，再依八、(二)節步驟計算校正後的平均溫度。

(四) 清理試驗設備及準備下次測定

- 1.將樣品槽杯蓋打開，以絞乾的浸水紙巾擦拭槽杯蓋內部及樣品填充孔，可用細孔清潔絲清理填充孔。
- 2.若樣品為黏稠液體或包含懸浮固體，於清除大部分殘渣後加入少量的適當溶劑清除殘餘物，再將此溶劑清除，以可吸濕紙巾（註10）（註11）將槽杯內部擦拭乾淨。
- 3.槽杯蓋清洗乾淨後，將溫度控制扭轉至適當位置使溫度快速上升至某一特定準備溫度（註12）。
- 4.針筒的清洗是以丙酮或其它適當溶劑吸入針筒中後再洩出，重覆清洗數次，將栓塞取出於空氣中晾乾後再置回原位，抽動栓塞數次，以空氣置換殘留其中的溶劑。

八、結果處理

大氣壓力校正(註13)：

(一) 步驟甲中之設定閃火點校正公式：

$$F = S - 0.06 (760 - P)$$

$$C = T - 0.03 (760 - P)$$

$$F = S - 0.42 (101.3 - B)$$

$$C = T - 0.23 (101.3 - B)$$

其中

F(C)：標準大氣壓力下閃火點測定值，°C (°F)◆◆

S(T)：設定或待測閃火點，°C (°F)

P(B)：大氣壓力，mmHg (kPa)

(二) 執行步驟乙測定時，大氣壓力不是760 mm Hg時，校正後閃火點溫度，A之校正公式如下：

$$\begin{aligned} A &= F + 0.06 (760 - P) \\ &= C + 0.03 (760 - P) \\ &= F + 0.42 (101.3 - B) \\ &= C + 0.23 (101.3 - B) \end{aligned}$$

其中

F(C)：閃火點測定值，°C (°F)

P(B)：大氣壓力，mmHg (kPa)

九、品質管制

- (一) 當使用步驟甲之閃火/未閃火測定方法時，忠實記錄樣品在所設定的閃火點是否閃火。
- (二) 當使用步驟乙之確定閃火點測定方法時，以重覆二次測值的平均值±二次測值之差作為報告值，其中平均值須精確至 0.5°C，二次測值之差須不大於 1°C。

十、精密度與準確度

- (一) 步驟甲之閃火/未閃火測定方法無精密度與準確度規範，因測定結果只是用來判定是否符合步驟中所訂定的規範。
- (二) 在實驗室間進行步驟乙測定，於五個實驗室內，每一實驗室各由一名分析人員在不同的二天，各針對閃火點不同的四種有機溶劑、三種樹脂及二種油漆，各作二次測定，實驗室內和實驗室間的測定結果標準偏差如下：

| 測定物質 | 標準偏差 | |
|--------------------------|------|------|
| | 實驗室內 | 實驗室間 |
| 溶劑(20°C時黏度小於45 SUS)，°F | 0.98 | 1.55 |
| 樹脂及油漆(20°C時黏度大於45SUS)，°F | 1.89 | 2.41 |

依據這些標準偏差值，下列規範可作為本方法測定結果於95%可信度的精密度。

(三) 於 20°C 時黏度等於或小於 45 SUS 或相當黏度之液體：

- 1.重覆性：同一分析人員當天重覆測定二次的平均值作為當日測值，在不同的二天所得的當日測值之差不得超過1.7°C。
- 2.再現性：不同實驗室間，當天重覆測定二次的平均值作為當日測值，在不同的二天各實驗室的當日測值之差不得超過 3.3°C。

(四) 於 20°C 時黏度大於 45 SUS之黏稠液體或含懸浮固體的液體：

- 1.重覆性：同一分析人員當天重覆測定二次的平均值作為當日測值，在不同的二天所得的當日測值之差不得超過3.3°C。

2、再現性：不同實驗室間，當天重覆測定二次的平均值作為當日測值，在不同的二天各實驗室所得的當日測值之差不得超過 5°C。

(五) 物質的黏度大於 150 St的閃火點之測試精密度尚未探討。

(六) 液體過氧化物的測試精密度未探討，但其精密度應與其它液體相同。

(七) 準確度：閃火點沒有絕對值，故無法評估閃火點測定的準確度，且測定結果隨儀器和方法的不同會有差別。

十一、參考資料

(一) U.S. EPA. Setaflash Closed-cup Method for Determining Ignitability, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 1020A, July, 1992.

(二) Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Setaflash Closed-Cup Apparatus, American Society for Testing and Materials, D3278-95, 1995.

(三) Umana, M., Gutknecht, W., Salmons, C., et al., Evaluation of Ignitability Methods (Liquids), EPA/600/S4-85/053, 1985.

註1：若不小心漏失揮發性有機物時，可能會測得錯誤的較高閃火點。不要任意打開樣品容器。除非樣品的溫度比預期閃火點溫度低至少 10°C 時，否則不可將樣品導入槽杯中。若樣品容器有洩漏時，該樣品應棄置。

註2：不要將樣品保存於塑膠瓶中（聚乙烯、聚丙烯等），因揮發性物質可能會自容器壁擴散。

註3：當加熱器旋扭調至所設定的溫度時，則到達設定溫度的時間可能比將加熱器旋扭全開時所需的時間為長，但不必擔心會超過設定溫度。

註4：當加熱器指示燈一亮一滅時，表示樣品槽杯的溫度在穩定狀態。

註5：當導入試驗火焰至樣品槽中時，試驗火焰噴頭需伸入樣品槽杯內部。

註6：當樣品表面產生相當大的藍色火焰並在表面傳開，方視為閃火。有時候，特別是在接近真正閃火點的溫度時，當導入試驗火焰至樣品槽中時，火焰四周會產生藍色暈輪，勿誤解為閃火點。

註7：在處裡混合冷凍劑和冷卻體時，需配戴手套及安全眼鏡，並需小心。乾冰和丙酮等之混合冷凍劑會引起嚴重凍傷。

註8：將冷卻體置入樣品槽座中時需小心，不要損壞樣品槽杯。

註9：重覆測定時，必需使用未用過的樣品，絕不能使用已用過的樣品。

註10：若需清除高沸點溶劑之殘餘物，則以丙酮濕潤的紙巾擦拭並擦乾。

註11：若需進一步清洗，將槽杯蓋拆卸下來，取下矽膠管並將槽杯蓋組合滑到右邊以便拆卸。若溫度高時需小心。

註12：將槽杯保持在一待命溫度（視測定需求而定），可節省測定時等待昇溫至測定溫度範圍所需的時間。若需冷卻槽杯，只需置入內部盛裝適當的混合冷凍劑的鋁質冷卻體於槽杯內即可。

註13：在本方法所使用到之環境大氣壓力必須是在測定當時，由於像氣象台、航空站等所得到的數值都已預先校正到海平面水準讀數，因此在本方法測定中不可使用。

附錄1 高黏度液體測定方法

高黏度液體樣品導入樣品槽杯中之步驟：

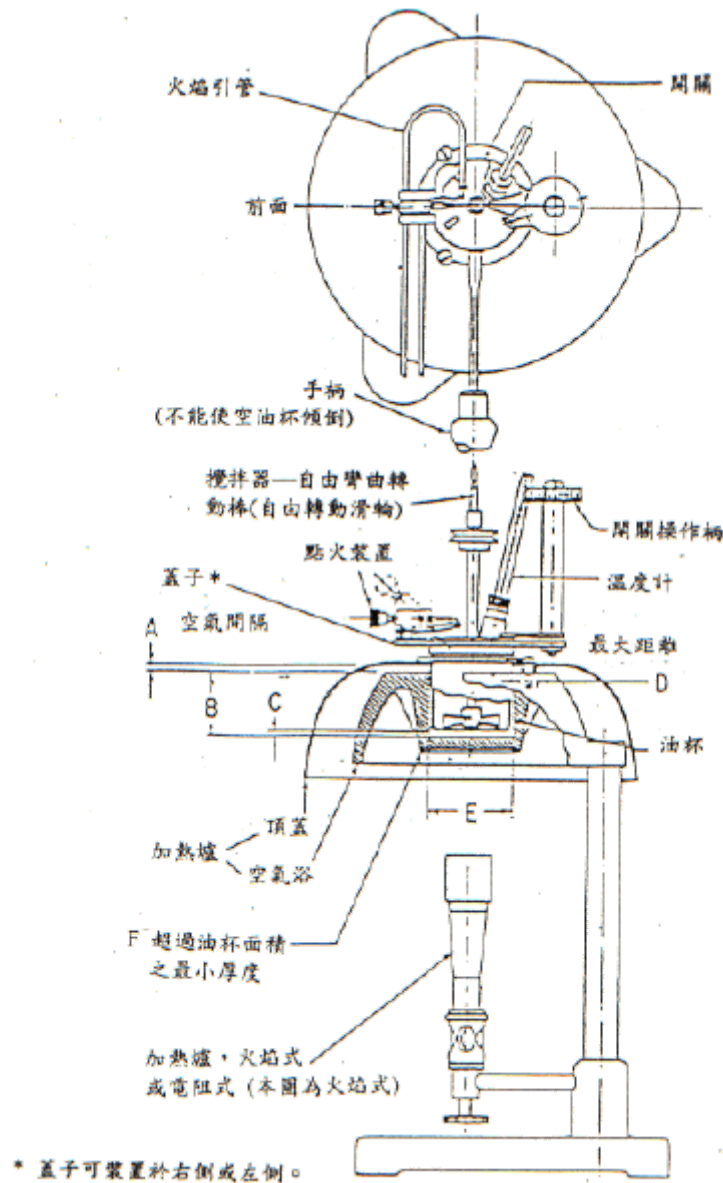
(一) 抽取待測樣品於5或10 mL之針筒中，再擠出4 mL至樣品槽杯中，儘量使樣品均勻的分佈在槽杯底部。

- (二) 若樣品無法先抽至針筒再擠至樣品槽杯中時，則使用其他可行的方法，將4 mL的樣品導入樣品槽杯中，如適當大小的藥杓就可方便的挖取樣品後，再將樣品推送至樣品槽杯中。
- (三) 若樣品未封住填充孔底部，則用適當的方法將填充孔上端封住。
- (四) 依七、(二)步驟甲測定樣品是否閃火，或依七、(三)步驟乙測定樣品的閃火點。

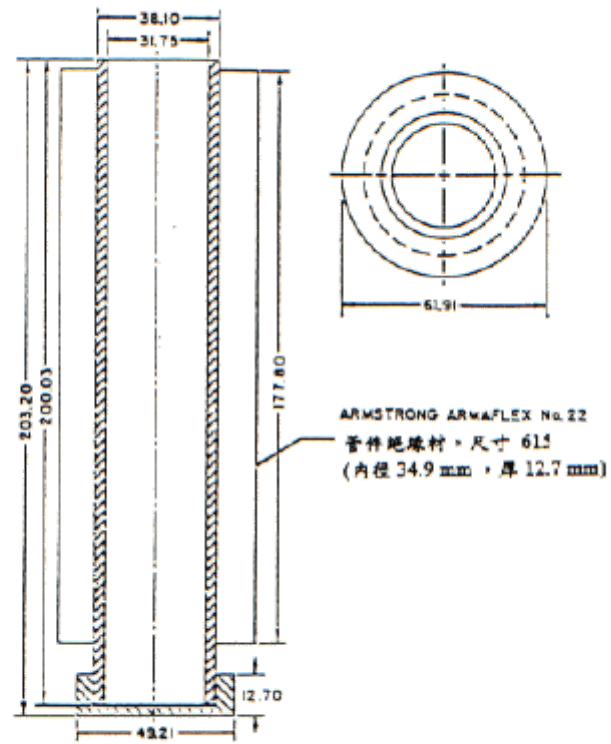
附錄2 有機過氧化物測定方法

由於有機過氧化物具危害性，為安全考量，將步驟甲及步驟乙做少許更改。

- (一) 測定儀須放置在一透明的安全擋板之後，分析人員必須戴防火手套。
- (二) 依七、(二)1、(1)步驟執行，但不要將樣品槽杯蓋鎖緊，而以彈簧製試管夾夾在樣品槽杯蓋的鎖扣上，並延伸12.7公分左右的握柄，於試管夾的尾端懸吊一100克左右的重物，如此足可使樣品槽密封，又可使過氧化物於快速分解時能洩壓。
- (三) 依七、(二)步驟甲或七、(三)步驟乙執行測定。當導入火焰時，須以另一支試管夾、鉗子或夾子去夾握柄。



圖一 快速閃火點測定儀



註：尺寸單位為 mm

圖二包覆管件絕緣材之鋁質冷卻體圖示及尺寸