

排放管道中環氧氯丙烷、丙烯酸乙酯、乙酸丁酯及丙烯酸丁酯氣態有機物檢測方法－採樣袋採樣／氣相層析火焰離子化偵測法

中華民國 102 年 9 月 4 日環署檢字第 1020076233 號公告
自中華民國 102 年 11 月 15 日生效
NIEA A738.70B

一、方法概要

排放管道中氣態有機化合物藉由採樣袋採集樣品後，以氣相層析管柱分離，並由火焰離子化偵測器（FID）檢測樣品中氣態有機化合物濃度。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中環氧氯丙烷、丙烯酸乙酯、乙酸丁酯及丙烯酸丁酯氣態有機物之檢測。

本方法檢測範圍約從 1 ppm 到氣相層析儀偵測器的飽和上限值或管柱的負載上限值，視進樣系統而定；用零級氣體稀釋排放管道氣體樣品，或採用較小之氣體進樣迴路，可以提高分析濃度上限。本方法參考驗證結果如表一所示。

三、干擾

- （一）高濃度和低濃度樣品或標準品交互分析時，會發生樣品交互污染，分析二個樣品過程之間應以載流氣體充分吹洗氣相層析儀之樣品迴路。
- （二）對於氣態有機化合物濃度之檢測，若氣體中含有水蒸氣，應測定其含量，並用修正係數加以校正。
- （三）若排放管道排氣中水分含量高於樣品層析時之進樣溫度下之飽和水蒸氣含量時，並不適用本方法檢測。
- （四）對於成分複雜樣品，為避免檢測干擾，應使用 GC/MS 定性確認。
- （五）採樣袋以 60 至 80°C 下加熱 30 min，可提高清洗效率，惟若使用採集樣品中各化合物濃度超過 200 ppm 之採樣袋，可能因殘留影響檢測結果，不宜再清洗與重複使用。

四、設備

- （一）鐵氟龍管：管線直徑和長度由連接鋼瓶之壓力調整器和氣相層析設備決定。

- (二) 氣相層析儀：氣相層析儀應配備火焰離子化偵測器、分離管柱、溫度控制之樣品迴路及閥等裝置。
- (三) 採樣泵：提供抽氣流率約 50 mL/min 以沖填樣品迴路。
- (四) 加熱帶：裝設於樣品前置進樣管線。
- (五) 毛細分離管柱：具長 30 m，內徑 0.53 mm，膜厚 3 μ m 之 DB-624 層析管柱或同級品。
- (六) 氣體壓力調整器：用於氣相層析儀氣體鋼瓶及標準氣體鋼瓶。
- (七) 積分器或具相同功能者。
- (八) 注射器：體積為 0.5 mL，1.0 μ L、10 μ L 或其他適當體積，經校正且具氣密性之注射器，主要用於檢量線標準品之配製。
- (九) 配管裝置：連接氣相層析儀及其氣體鋼瓶。
- (十) 皂泡式流量校正器 (Soap film flowmeter)：Gilian、SKC 或同級品，其流率範圍 20 mL/min 至 6 L/min，用來校正採樣泵流量及質量流量控制器。
- (十一) 採樣袋：Tedlar 或同等級採樣袋，容積為 5 L、10 L、50 L 或其他適當體積，用於製備氣體標準品及採集樣品。
- (十二) 氣體流量計：準確性在 $\pm 2\%$ 之乾式氣體流量計或質量流量控制器，用於準備氣體標準品。
- (十三) 加熱板裝置或其他電熱高溫汽化裝置：用於準備氣體標準品。
- (十四) 稀釋系統：須經過校正及洩漏檢查，稀釋系統組成元件裝配。
- (十五) 採樣管：視排氣溫度選用不鏽鋼、耐熱玻璃或鐵氟龍材質之採樣管，且其長度應足夠到達管道中心點或距離管道壁 1 m 以上；並以鐵氟龍管連接採樣袋，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。
- (十六) 大氣壓計：測量大氣壓力，最小刻度達 0.1 mmHg。
- (十七) 水蒸氣含量測定裝置：用於測定排放管道排氣水分含量（請參考 NIEA A101 方法）。
- (十八) 快速接頭：可由兩個陽型接頭和兩個陰型接頭組成。
- (十九) 針閥：用於調整氣體流率。
- (二十) 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。
- (二十一) 活性碳吸附管：吸附管充填活性碳吸附劑，兩端用玻璃棉栓塞，用來吸附樣品迴路中置換樣品。

- (二十二) 流量計：範圍為 0 至 500 mL/min 必須附有流量校正曲線。
- (二十三) 採樣袋保溫箱（視需要）：可控制採樣袋進樣樣品於 65°C 以下恆溫加熱並紀錄溫度。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測化合物之試劑水。
- (二) 甲醇：殘量級。
- (三) 標準氣體：含待測化合物之標準氣體，濃度經確認並可追溯至國家或國際標準者，如 Scott Specialty Gases 或同級品。
- (四) 待測化合物液體標準品：常溫常壓下為液態之待測化合物試劑，各成分純度為 99% 以上，或可使用市售混合標準液。
- (五) 載送氣體：純度 99.999% 以上之氮氣或氬氣。
- (六) 零級氣體（Zero gas）：碳氫化合物濃度小於 1 ppm 之空氣或氮氣，用於稀釋、製備空白樣品及標準品。

六、採樣及保存

(一) 預先測試及預先採樣

1. 對每一欲進行採樣之排放源均需做執行預備工作，並由現場工作人員得知基本資訊，使用採樣袋採集預先測試樣品，依六、(二)節執行樣品採集。若使用全新的採樣袋，於進行現場採樣前，必須檢查是否有洩漏及污染狀況。其方式為可使用零級氣體充滿採樣袋，留置 24 小時以上，觀察其是否有洩漏現象，然後以氣相層析儀分析之，以檢查袋內是否有污染物或源自採樣袋材質脫附生成之有機污染物成分。

2. 水蒸氣含量測定

依照排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法（NIEA A101）中水分含量測定方法部分程序獲得水蒸氣含量資料。

3. 排氣靜壓測定

可依照 NIEA A101 檢測方法測得。若使用 S 型皮托管及傾斜壓力計，應使皮托管和管道氣流流向成 90 度角。由皮托管分離支管到壓力計即可讀取靜壓，需注意其為正值或負值。

(二) 採樣

為顧及排放源現場安全，應選擇合適之採樣及分析步驟：

1. 抽真空容器採樣步驟

採樣袋裝置在一個具氣密性之硬殼容器中，樣品氣體可經由容器抽真空時裝填進入採樣袋。使用現場採樣記錄表，

並在每個採樣點以相同採樣步驟收集三個樣品。採樣步驟如下：

- (1)如圖一所示方法裝配採樣設備。
- (2)採樣袋和容器必須先執行洩漏檢查。
- (3)將抽真空裝置以針閥連接採樣袋及鐵氟龍採樣管。
- (4)將採樣管放置於煙道中心點或離管壁 1 m 以上。
- (5)打開真空泵，並以針閥調整流率為 0.5 L/min，以適當時間吹拂管線幾次。
- (6)進行採樣組裝測漏，直至浮子流量計顯示無流量為止。
- (7)轉換採樣及真空管線至採集樣品位置，開始實際採樣。
- (8)基於安全考量，氣體引出浮子流量計後，應遠離採樣人員才能排放。
- (9)採樣結束後，關閉真空泵，將採樣袋進氣口關閉後移開，記錄排放氣體溫度、大氣壓力、環境溫度、採樣流率及採樣開始、結束時間。

2.在具爆炸危險區內採樣步驟（註1）

依六、（二）1.節所述，可用真空罐或手動真空採樣裝置取代真空泵（參見圖二），不論是否為真空泵、加熱採樣管或其它設備，在可能爆炸之情況下，均可採用此方法。

（三）樣品保存

樣品採集後避免受到陽光直接曝曬（可置於黑色容器或塑膠袋），且於 24 小時內完成分析。若排氣中水分含量在樣品層析之進樣溫度下已達飽和時，則應於採樣後 12 小時內完成樣品分析。

七、步驟

（一）氣相層析儀操作條件建議如下：

- 1.注射器：溫度 220°C，注射時間 2.0 min，以氣密性注射針直接注入分流（Split）進樣，或以樣品迴路體積 0.5 mL 進樣，樣品迴路溫度 200°C。
- 2.偵測器：溫度 250°C，火焰離子化偵測器。
- 3.分離管柱：DB-624 或同等級者，30 m×0.53 mm ID，膜厚 3 μm。
- 4.載流氣體：氮氣或氬氣，流率 10 mL/min。
- 5.輔助氣體：氮氣，流率 30 mL/min。

6.管柱溫度：

起始溫度 80°C，維持 2 min，再以 10°C/min 昇溫至 220°C 後，維持 3 min。層析圖譜參看圖三。

(二) 預先測試

- 1.以氣相層析儀分析樣品，比較樣品中待測化合物滯留時間與標準樣品之滯留時間；若有任何化合物層析峰重疊不能藉此步驟予以確認時，必須使用 GC/MS 確認。
- 2.在第一次注射分析時依七、(一) 1.節所述氣相層析儀分析條件進行，往後分析過程中則可改變分析條件以尋求最佳操作分析條件。設定最佳分析條件後，可重複注射標準樣品以測定每個待測化合物之滯留時間。以 FID 偵測待測化合物之滯留時間再現性應在 2 sec 範圍內。
- 3.樣品應以固定速率 (50 mL/min 注射速率) 通過樣品迴路 (0.5 mL)，並至少吹氣置換 60 sec 以上。此時必須注意不要在樣品迴路加壓載流氣體。
- 4.如果樣品濃度過高，可改用較小管徑之樣品迴路或直接以零級氣體稀釋。
- 5.經由比較標準品中待測化合物之滯留時間和樣品中尖峰滯留時間可以確認所有尖峰之成分；尖峰面積在總面積 5% 以上者需另以 GC/MS 定性確認。

(三) 檢量線製備

配製至少 5 種不同濃度之檢量線標準品，其中一個濃度需約等於定量極限，其餘可涵蓋工作濃度範圍內之濃度。若樣品濃度變動範圍太大，造成高、低濃度間線性關係之差異，則須分別建立高濃度及低濃度範圍之檢量線。

此外，必須確認所有標準品在使用期間之安定性；若氣體標準品係在實驗室中製備，則應依下列步驟進行：

設備裝置如圖四所示，使用電熱高溫汽化裝置及氣體流量計，以鐵氟龍管作為連接管線接到 10L 或較大容量之採樣袋。

將採樣袋完全抽真空，用不含碳氫化合物之純淨空氣充滿採樣袋，再次抽成真空，關上入口閥，打開電熱高溫汽化裝置，連接採樣袋出口處。

讓液態有機物在室溫平衡，使用 1.0 或 10 μ L 注射器充滿待測化合物之有機物液體。將注射器針頭插入附有隔膜之衝擊瓶入口處，選擇合適長度針頭，使液體注射在 T 型管空氣注入支線，然後取出注射器。記錄最初氣體流量計讀值，打開採樣

袋入口閥及鋼瓶，調整流量使採樣袋在一定時間內（如 10 L 採樣袋於 10 min 內、50 L 採樣袋於 15 min 內）充滿氣體（註2）。

當採樣袋已充滿所要求之氣體容量，關閉流量計及採樣入口閥。記錄氣體流量計最終讀值、溫度及大氣壓力。

取下採樣袋，依其體積大小至少靜置 30 min 至 1 hr 或輕拍採樣袋確定完全混合。採樣袋於分析過程時，應保持存於褐色容器中。

在室溫時，測量液態溶劑密度，以精密天平精秤已知體積溶劑重量，其誤差應小於 1.0 mg，可使用附毛玻璃栓 25 mL 容積量瓶或具玻璃蓋比重瓶，計算結果以 g/mL 表示。此外，亦可經由文獻查詢在 20°C 時之液體密度，並採用下式計算有機物成分標準品濃度 C_s (ppm)：

$$C_s = \frac{\frac{L_v}{M} \rho (24.055 \times 10^6)}{V_m \frac{293}{T_m} \frac{P_m}{760} 1000} = 6.24 \times 10^4 \frac{L_v \rho T_m}{M V_m P_m}$$

L_v = 注入有機化合物液體體積 (μL)

ρ = 待測有機化合物液體密度 (g/mL)

M = 有機化合物分子量 (g/g-mole)

24.05 = 20°C，760 mmHg 條件下之理想氣體莫耳體積

10^6 = 轉換係數

1000 = 轉換係數 (μL/mL)

(四) 檢量線建立

建立適當之氣相層析儀操作條件，如使用樣品迴路方式進樣則應以 50 mL/min 速率沖洗樣品迴路至少 30 sec。重複注射標準品，直至二次連續注射所得每一待測化合物的尖峰面積值差異在平均值 5% 範圍內。

對每一標準品重複進行此步驟。畫出至少 5 種不同濃度標準品濃度 (C_s) 與其尖峰面積值關係圖，執行線性迴歸分析，求出線性關係值。

檢量線製作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確認。

(五) 樣品分析 (註3)

於室溫或採樣袋保溫箱加熱條件下，執行採樣袋樣品分析步驟如下：

1. 依建立檢量線時所建立之氣相層析儀分析條件，記錄所有資料，若某些資料無法提供則註明“NA”。氣體樣品必須導入樣品閥，用樣品氣體沖洗採樣管線，並開啟活動閥。對此氣體樣品至少需取得 2 個層析圖，若 2 次連續注射之每一待測化合物的尖峰面積差值在其平均值 5% 內，則結果可被接受；若沒有達到此標準則須重新分析，或改正分析技術，直到符合要求。
2. 在每次樣品分析前，須當天配製並分析一檢量線查核標準品，以確認滯留時間及檢量線之穩定性，以求樣品分析後定性定量結果之可信度。

八、結果處理

從七、(三)節的檢量線，根據尖峰面積計算 C_s 值，再由下式計算樣品中，以乾燥氣體體積為基準之每一待測化合物的濃度 C_c (ppm)：

$$C_c = \frac{C_s P_r T_i}{P_i T_r (1 - B_{ws})}$$

C_s = 從檢量線得到的有機化合物濃度，(ppm)。

P_r = 參考壓力，在檢量線制備期間記錄的大氣壓力或樣品迴路絕對壓力，(mmHg)。

T_i = 樣品分析時的樣品迴路溫度，(K)。

P_i = 樣品分析時大氣壓力或樣品迴路絕對壓力，(mmHg)。

T_r = 參考溫度，在校正時記錄的樣品迴路溫度 (K)。

B_{ws} = 採樣袋樣品或排放管道排氣的水蒸氣含量，以體積百分比表示。

九、品質管制

- (一)待測化合物檢量線之線性係數應大於或等於 0.995，檢量線確認分析結果之相對誤差值應在±15%以內。
- (二)每個採樣袋之清洗與使用應有紀錄，且每批清洗過之採樣袋必須隨機抽取 1 至 2 袋進行空白分析，待測化合物殘存量必須小於 2 倍方法偵測極限。
- (三)樣品分析時，每批次或每 12 小時為週期之樣品分析工作前需進行一個實驗室空白樣品分析及檢量線查核標準品分析，完成樣品分析後應再執行一次檢量線查核。
- (四)實驗室空白樣品分析及現場空白樣品（註4）分析之管制標準為其檢測濃度小於 2 倍方法偵測極限。
- (五)在分析排放管道氣體樣品之前，必須執行查核樣品分析，其回收率應介於 85～115% 間。

十、精密度及準確度

單一實驗室自行配製一氣體標準品進行七次重複分析，所得精密度、準確度與方法偵測極限如表一。

十一、參考資料

- (一)行政院環境保護署，排放管道中環氧氣丙烷等有機空氣污染物檢測技術開發研究，EPA-100-1602-02-04，中華民國100年。
- (二)行政院環境保護署，環境檢驗品質管制指引NIEA PA101-PA107，中華民國93年。
- (三)行政院環境保護署，空氣中揮發性有機化合物檢測干擾之研究（二），EPA-94-E3S2-02-01，中華民國94年。
- (四)行政院環境保護署，排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法（NIEA A101.74C），中華民國102年。
- (五) U.S. EPA, Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography., 40 CFR Ch.1, Pt.60, App. A, Meth.18, 2000.

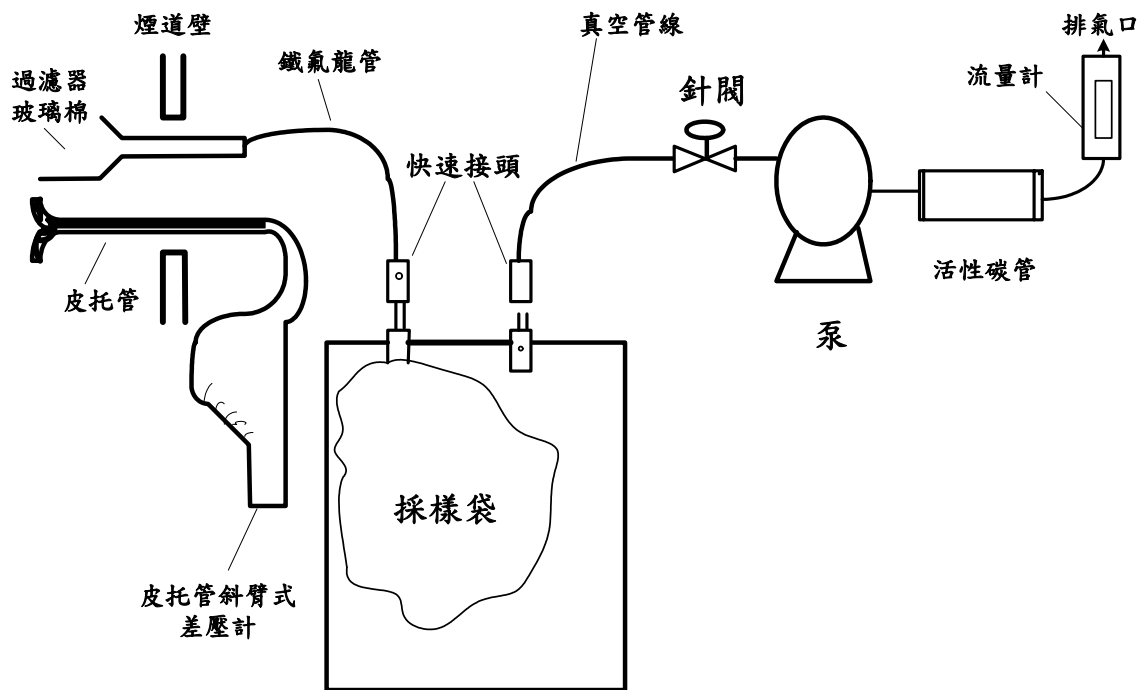
註1：在有爆炸之虞環境下，採樣時應特別注重採樣儀器設備操作安全性。

- 註2：在液體配製技術配製標準氣體程序中，如使用水浴加熱汽化法，檢量線最高濃度不宜高於 500 ppm，否則回收率不佳，此時可以電熱高溫（200 至 220°C）汽化法改善。
- 註3：配製低濃度標準品時，為避免取量太小造成誤差，可採用較大容量採樣袋採樣或先配製成 200 ppm 濃度標準品再稀釋至所需之濃度。
- 註4：現場空白樣品係將清洗後之採樣袋填充氮氣或零級空氣，從檢驗室攜至採樣地點，現場不進行採樣且不打開採樣袋進樣閥，與樣品一同攜回檢驗室者。

表一 排放管道中環氧氯丙烷等四種氣態有機化合物檢測方法驗證結果表

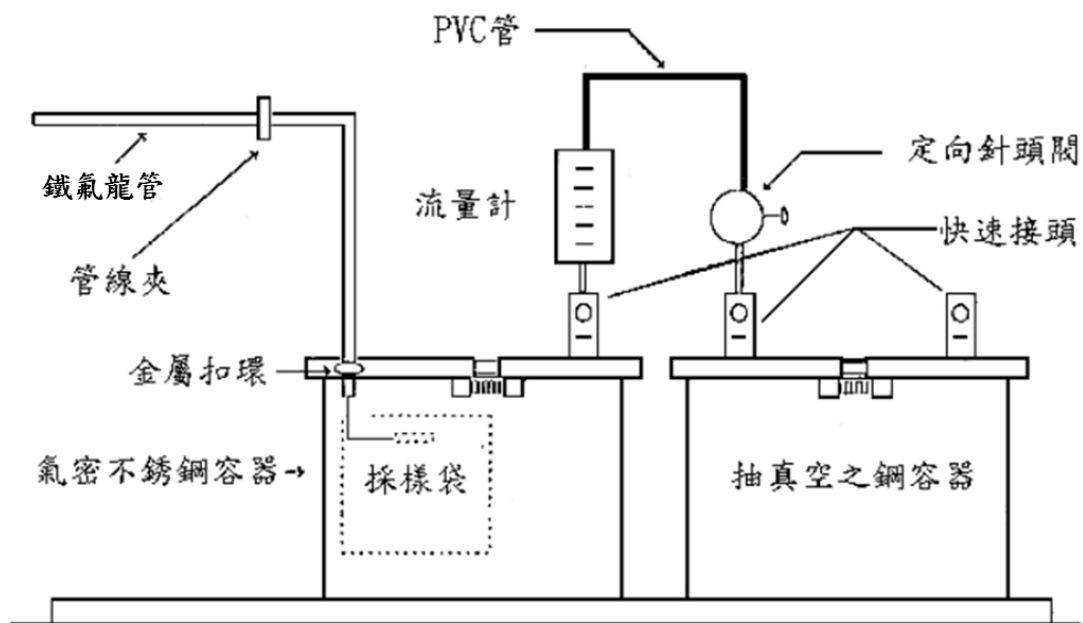
化合物名稱	偵測極限 (ppm)	準確度 (%) (n=7)	精密度 (%) (n=7)
丙烯酸乙酯 (Ethyl Acrylate, EA)	0.1 ppm	92.0	6.3
環氧氯丙烷 (1-Chloro-2,3-epoxypropane, ECH)	0.04 ppm	95.4	8.4
乙酸丁酯 (n-Butyl Acetate, nBA)	0.02 ppm	96.9	8.1
丙烯酸丁酯 (n-Butyl Acrylate, BA)	0.1 ppm	101.1	6.5

(資料來源：參考資料一)

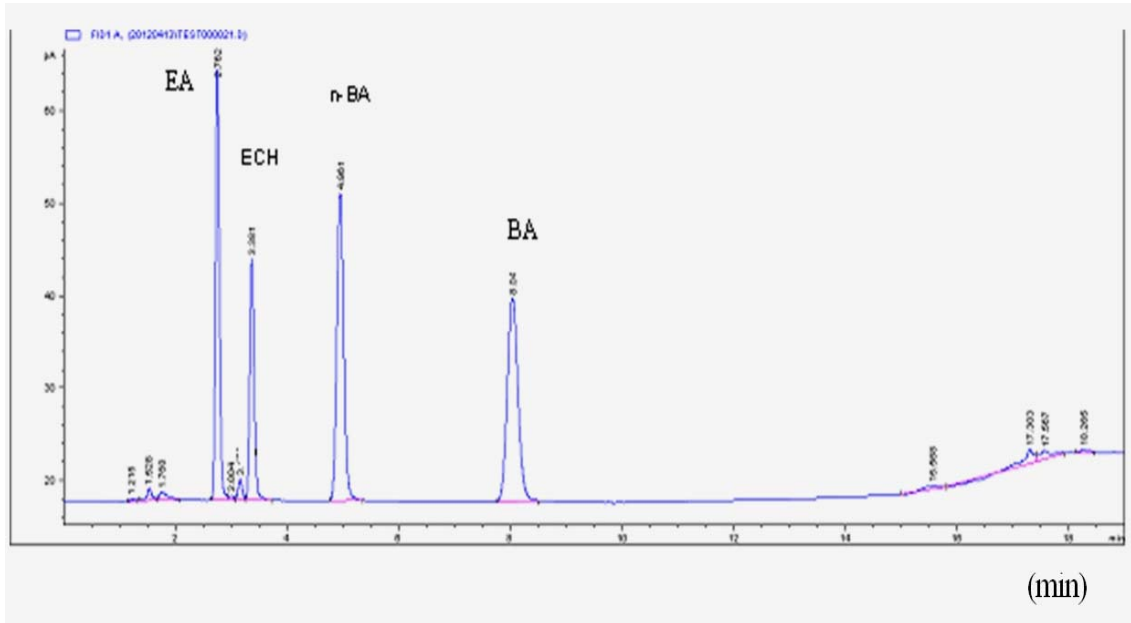


精密的洩漏試驗容器

圖一 採樣袋設備組裝示意圖 (資料來源：參考資料五)



圖二 於具爆炸之虞條件下的氣體採樣方法 (資料來源：參考資料五)



圖三 丙烯酸乙酯等四成分氣相層析圖 (資料來源：參考資料二)

參考層析條件：

層析管柱：DB-624, Fused Silica Capillary 30 m*0.53mm I.D., 膜厚 3.0 μm .

載流氣體： N_2 ，10 mL/min，輔助氣體流量 30.0 mL/min

注射條件：注射口溫度: 220 $^{\circ}\text{C}$

注射時間：2.0 min

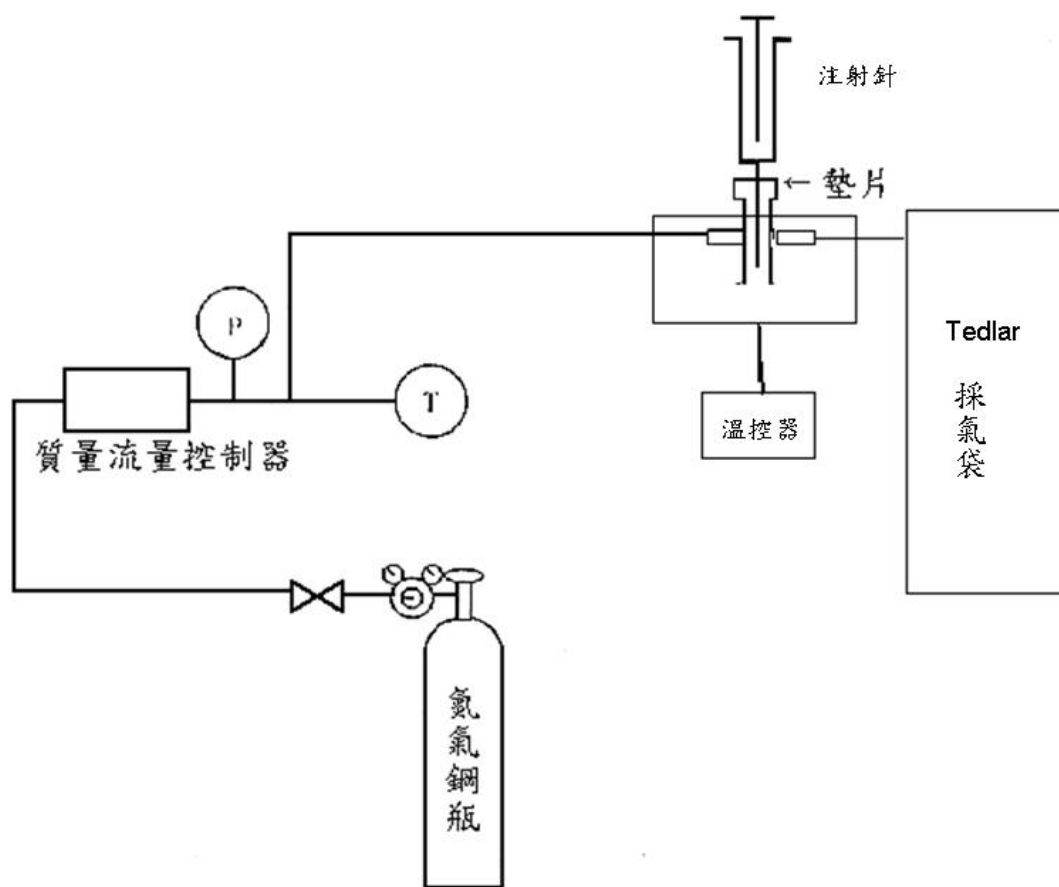
樣品迴路溫度: 200 $^{\circ}\text{C}$

樣品迴路體積: 0.5 mL

無分流

偵測器溫度：250 $^{\circ}\text{C}$

加熱爐溫：
 80 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)



圖四 以液體標準品配製標準氣體之示意圖（資料來源：參考資料二）