



排放管道中酚類之測定方法－氣相層析儀 / 火焰離子化偵測法

中華民國87年7月6日（87）環署檢字第43402號公告
自中華民國87年10月6日起實施
NIEA A501.70B



一、方法概要

以氫氧化鈉(0.4w/v %) 溶液吸收排放管道中酚類，將此溶液酸化，並以二氯甲烷萃取有機物質，將萃取液注入附火焰離子化偵測器的氣相層析儀，以測定酚類濃度。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中酚及甲酚之測定。當採樣體積為10L，使用溶劑萃取後再以DB-1701層析管柱於110 °C 測定分析時，本方法個別酚類之偵測濃度範圍為1至300 ppmv。方法偵測極限酚為0.032 ppmv，鄰甲酚為0.041 ppmv，間和對甲酚為0.035ppmv。但增加採氣量或稀釋試樣溶液時，均可使定量範圍增大。

三、干擾

- (一) 分析過程中主要干擾來自試藥及萃取過程中之雜質，故溶劑宜使用殘量級之溶劑，且分析時必須執行空白試驗。
- (二) 干擾亦可能來自複雜成份之空氣基質，以致造成層析圖中訊號重疊，必要時須以氣相層析質譜儀(GC/MS)進行確認工作。

四、試劑

- (一) 吸收液(0.1 N 氫氧化鈉水溶液)取4 g氫氧化鈉溶於水中製備成1 L溶液。
- (二) 甲基橙指示劑:0.1 g甲基橙溶於100 mL熱水中。
- (三) 鹽酸(1+1):試藥級濃鹽酸加一倍水稀釋而成。
- (四) 試劑水：不含待測物之去離子水。
- (五) 二氯甲烷：殘量級或同等級品。
- (六) 氫氧化鈉：分析級。
- (七) 鹽酸：分析級。
- (八) 標準品：分析試藥級。
 - 1. 酚(99.2 %)
 - 2. 鄰-甲酚(98 %)
 - 3. 間-甲酚(99 %)
 - 4. 對-甲酚(99 %)
- (九) 酚檢量線標準溶液:

1. 儲備標準溶液：20000 ppm四種標準品各取0.06 g，以A級刻度至1/10 mL的定量滴管及10 μ l之微量滴管，加入二氯甲烷定量至3 mL即為20000 ppm。
2. 1000 ppm儲備混合標準溶液將上述四種標準品各取100 μ L加入同一樣品瓶，再加入1.6 mL二氯甲烷即得。
3. 檢量線濃度製作以1000 ppm儲備混合標準溶液，稀釋配製成100、50、25、10、5及1 ppm等六種不同濃度。

五、設備

- (一) 微量注射器或自動注射器:1至10 μ L
- (二) 氣體吸收瓶:容量80 mL，硼矽玻璃製成，如圖一。
- (三) 氣相層析儀及建議分析條件
 1. 偵測器:火焰離子化偵測器。
 2. 分離管柱:DB-1701、30 m \times 內徑 0.53 mm、膜厚1 μ m或同級品。
 3. 氣體流速:
 - 載流氣體(氮氣):3.5 mL/min
 - 氫氣流速:30 mL/min
 - 空氣流速:360 mL/min
 - 補償氣體:30 mL/min
 4. 升溫條件:
 - 初溫:110 $^{\circ}$ C
 - 末溫:250 $^{\circ}$ C
 - 注射口溫度:210 $^{\circ}$ C
 - 偵測器溫度:230 $^{\circ}$ C
 - 升溫速率:20 $^{\circ}$ C/min
 - 起始時間:10分鐘
 - 末溫時間:5分鐘
- (四) K-D(Kuderna-Danish)濃縮裝置:包括具刻度濃縮管(10mL)、梨型瓶(500mL)、史耐得管(Snyder column，三球型)。
- (五) 水浴槽:可加熱至100 $^{\circ}$ C以上，溫度控制在 ± 1 $^{\circ}$ C以內者。
- (六) 分液漏斗:100 mL材質為硼矽玻璃製成。
- (七) 氮氣:純度為99.999 %以上，並需使用去水及去氧裝置淨化之。
- (八) 圓底瓶:100 mL，材質為硼矽玻璃製成。
- (九) 天平:可精稱至0.1 mg。
- (十) 氣體吸收瓶：容量150~250 mL，過濾板面向上。如圖一所示。
- (十一) 氣體採樣裝置：需符合下列條件：
 1. 採氣管的材質不可被排放管道中的酚類或其共存物所腐蝕。例如，可使用玻璃管、石英管、不銹鋼管、鐵氟龍管。
 2. 在採氣管前端置入適當的過濾材料，以避免採到微粒，例如，無鹼玻璃纖維。
 3. 為了使氣體樣品中的酚類與水氣不致凝結，必須加熱採氣管與吸收瓶之間的部分。

- 4.需加熱的部分，其連接頭(如採氣管與三通活栓之連接部分)可使用磨合接頭或矽橡皮管。三通活栓的磨合接頭，不可塗潤滑油。
- 5.採樣流速：以1 L/min為宜。
- 6.溼式流量計：一迴轉2公升。

六、採樣與保存

- (一) 樣品收集：取吸收瓶2個各裝入40 mL的試劑水吸收液後，串聯於採樣裝置，採氣管內之空氣利用傍路先用氣體樣品充分置換3分鐘，再開始通氣採樣，同時測量濕式流量計之溫度與壓力。以上裝置依次再聯接一個除濕器、空氣採樣幫浦、濕式流量計。試樣氣體流量以1L/min為宜，採樣裝置如圖二所示。
- (二) 採樣時，採樣口的位置原則上為離地面3-15公尺的高度範圍內。
- (三) 樣品保存:樣品採集後，應立即置於4 °C 之冷藏箱中，並應於48小時內完成待測物萃取與濃縮分析工作。

註一：其他連接裝置注意事項請參照NIEA A 406.70A及407.70A

七、步驟

(一) 樣品溶液之製備

- 1.將含有待測物之40 mL吸收液，移入100 mL分液漏斗中。
- 2.加入3-4滴甲基橙指示劑。
- 3.滴入鹽酸(1+1) 30滴後、即可中和吸收液。再多加5 mL，以確定離子態酚皆還原為分子態酚。
- 4.加入7 mL二氯甲烷劇烈搖動一分鐘，靜置後分層收集。
- 5.重覆步驟4兩次。
- 6.將收集之萃取液，置入K-D濃縮器之梨型瓶中。
- 7.水浴溫度設定為60°C，濃縮至10 mL。此即為測定用樣品溶液。

(二) 樣品溶液分析(氣相層析建議條件)

- 1.將管柱層析、注入口及偵測器溫度設定好，依序為110 °C、210°C及230°C。
- 2.打開氫氣、空氣及補償氣體之開關，並設定好流速。依序為30 mL/min、360 mL/min及30 mL/min。
- 3.取1 μL之樣品溶液，注入注射口中。
- 4.由層析圖譜測得之各個酚的尖峰面積，利用所製作酚類化合物檢量線求得酚的含量，圖三為標準溶液之層析圖。

(三) 檢量線製備

將儲備混合標準溶液(1000 ppm)分別稀釋，配製成一系列五種濃度，其中當作起點之最低濃度，應稍高於反應之方法偵測極限，最高濃度則接近但不得大於線性範圍之上。檢量線之座標點，由每一濃度之積分面積對該濃度作圖；以統計之最小平方方法(least square method)計算五個濃度點之迴歸係數R值以評定其線性關係。當五濃度點呈一直線關係時，該直線之斜率即為校正因子(CF)。

感應因子(Calibration Factor, CF)之計算

$$CF = \frac{\text{標準品波峰面積}}{\text{標準品濃度(mg/L)}}$$

由此，五個濃度點共可得五個不同之CF值，其相對標準偏差百分率(Percent Relative Standard Derivation %RSD)之計算如下

$$\%RSD = \frac{\text{CF之標準偏差}}{\text{CF之平均值}} \times 100$$

(四) 定性分析

本方法之定性分析評估，是以滯留視窗為主要依據。

滯留視窗=滯留時間平均值±3倍的標準偏差

八、結果處理

氣體樣品中酚類濃度可以下列公式計算，取兩位有效數字：

$$C = \frac{22.4 \times a \times V_L}{M \times S_L \times V_s} \times 1000$$

$$V_s = V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760}$$

C: 氣體樣品中酚類的濃度(ppmv)

a: 由檢量線求得的注入層析儀的測定用樣品溶液酚類含量(μg)

M: 酚類的分子量(酚94.1，甲酚108.2)

S_L : 注入層析儀的測定用樣品溶液體積(μL)

V_L : 七(一)所得測定用樣品溶液體積(mL)

V_s : 氣體採集體積(L)，(760 mm-Hg, 0 °C)

V: 氣體採集體積(L)，(實際採樣體積)

t: 氣體流量計所吸引氣體之溫度(°C)

P_a : 大氣壓力(mm-Hg)

P_m : 氣體流量計所吸引氣體之錶壓(mm-Hg)

P_v : 氣體溫度t °C時之飽和蒸汽壓(mm-Hg)

九、品質管制

(一) 在處理任何樣品，必須先以試劑水做一方法空白，其處理過程必須和樣品一樣，以確認分析系統、玻璃器皿、試藥、溶劑均無污染，方法空白每一批次或每10個樣品應執行一次；樣品處理與檢測的所有階段，須準備空白樣品以備查。

(二) 採樣時，每批樣品應至少有一個現場空白(field blank)或每10%的樣品即需有一個現場空白(取二者數量較大者)。另外，每次採樣時需至少準備一個旅運空白(trip blank)，一同運送及分析。

1. 樣品分析：分析樣品時，應伴隨做品管樣品分析，監測標準品的回收及變化。

2. 樣品添加：添加適量的待測物到吸收液樣品中，其頻率每一批次或每10個樣品中應做一個樣品添加及添加重覆，計算待測物的回收率及兩個添加樣品間的相對差異百分比。

3. 品管樣品：以空白吸收液為基質，加入和樣品添加等量的待測物，計算其回收率；品管樣品的頻率和樣品添加相同；當樣品添加的結果顯示有基質影響時，品管樣品的回收率可做為實驗室分析能力的依據。

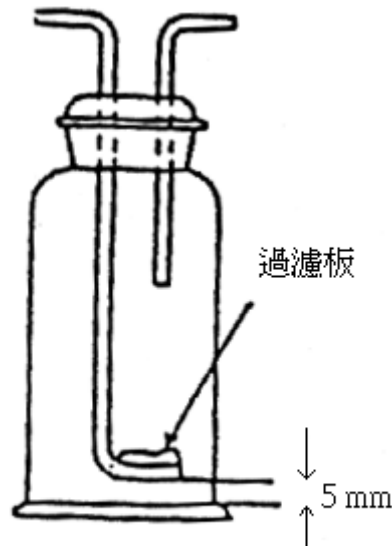
十、精密度與準確度

單一實驗室以配製之酚與甲酚之標準溶液60 ppm加熱140°C以上汽化之，經採樣裝置模擬實際採樣(採樣體積約10 L)，以1 L/min流量將汽化之待測物吸收於40mL吸收液中，詳見註二。在不同的五天中，進行三次重覆分析，所得之平均回收率。測量結果準確度分佈範圍，酚為79-73 %、鄰-甲酚為102-79 %及間、對-甲酚為96-84 %。至於精密度之分佈範圍，酚為2.13 %、鄰-甲酚為6.38 %及間、對-甲酚則為3.26 %。

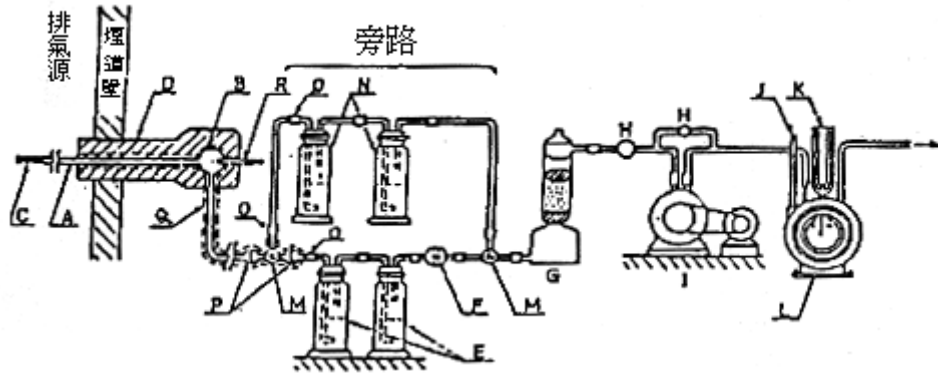
註二：單一實驗室之模擬採樣裝以產生標準氣體，其裝置如圖四。所有連接管宜使用鐵氟龍管或乾淨之玻璃管。先各量取40 mL, 0.1 M之氫氧化鈉吸收液，移入兩個吸收瓶中。另以空吸收瓶取代採樣裝置前端之採樣管作為汽化瓶。並在汽化瓶前端加裝一活性碳過濾器，開口先以鐵氟龍塞封住。將定量(體積不宜高於1 mL)之酚標準品溶液置於汽化瓶中。並以加熱帶纏繞汽化瓶及連接管路後，汽化瓶之底部埋入加熱包中加熱。加熱帶及加熱包溫度皆定為140 °C。再完全汽化後將空吸收液前之鐵氟龍塞取下，同時啟動抽氣幫浦，以1L/min的抽氣速率採氣10分鐘後，測定吸收瓶中之氣體待測物。

十一、參考文獻

- (一) JIS K 0086, "Methods for Determination of Phenols in Exhaust Gas ", 1983。
- (二) JIS K 0095, "Methods for Sampling of Stack Gas ", 1973。
- (三) JIS K 8001, "General Rule of Testing Methods for Reagents", 1985
- (四) 行政院環境保護署環境檢驗所, "煙道排氣中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法", 環境檢驗方法彙編, 方法NIEA A101.7譯, 中華民國八十三年三月。
- (五) 行政院環境保護署環境檢驗所, "排氣中硫化氫檢驗法-甲烯藍比色法", 環境檢驗方法彙編, 方法NIEA A406.70A, 中華民國八十三年十二月。
- (六) 行政院環境保護署環境檢驗所, "排氣中總氮化物檢驗法-酚二磺酸比色法", 環境檢驗方法彙編, 方法NIEA A407.70A, 中華民國八十三年十二月。

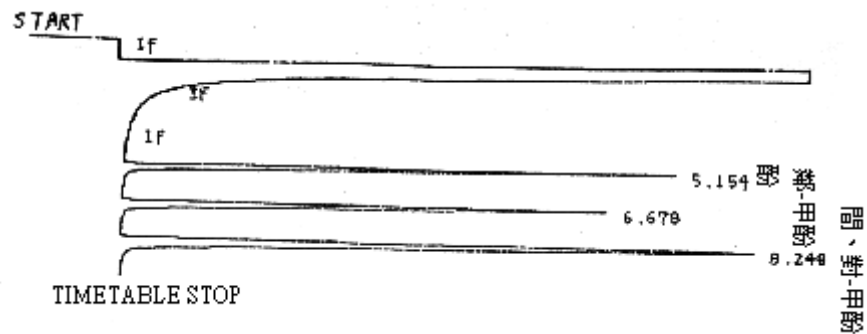


圖一、氣體吸收瓶



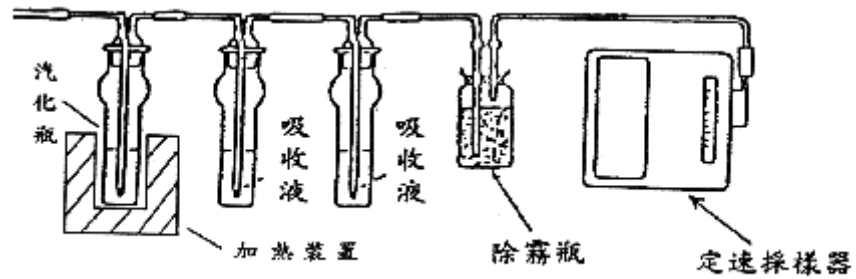
- A：採氣管
 B：承接管
 C：過濾材料
 D：保溫材料
 E：吸收瓶(其過濾板面向上，容量150-250mL，G2號)
 F：玻璃過濾器(G4號)
 G：氣體乾燥塔(沖填粒狀矽膠)
 H：流量調整用活塞
 I：抽氣機(0.5-5L/min)
 J：溫度計
 K：壓力計
 L：濕式氣體流量計(1回轉1L)
 M：三通活栓
 N：旁路用洗滌瓶(與E同型)
 O：矽橡皮管
 P：球狀磨合玻璃接頭
 Q：電熱器
 R：溫度計(若已知排氣之溫度，則此件可省略)
 S：水銀氣壓計

圖二、氣體採樣裝置圖



圖三、酚類標準品之氣相層析圖

偵測器:火焰離子化偵測器。分離管柱:DB-1701、30m×內徑 0.53mm、膜厚1 μ m或同級品。升溫條件:初溫:110°C,末溫:250°C,注射口溫度:210°C,偵測器溫度:230°C,升溫速率:20°C/min,起始時間:10分鐘,末溫時間:5分鐘。



圖四、氣態酚裝置圖