

排放管道中醇類檢測方法

— 丙二醇吸收/氣相層析火焰離子偵測法

中華民國 98 年 7 月 14 日環署檢字第 0980060634 號公告

自中華民國 98 年 10 月 15 日起實施

NIEA A733.71B

一、方法概要

排放管道中氣態醇類經定流量之採氣泵採集於含丙二醇 (Propylene glycol) 吸收液之吸收瓶後，以注射針取樣注入氣相層析火焰離子偵測系統 (GC-FID)，測定樣品中醇類濃度。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中氣態甲醇 (Methanol)、乙醇 (Ethanol)、丙醇 (Propanol)、正丁醇 (N-butanol)、異丙醇 (Isopropanol) 等 5 種醇類化合物之濃度分析。

三、干擾

- (一) 分析過程中，主要的干擾來自丙酮潤洗液之干擾，分析時注射針在經丙酮潤洗完後，再以丙二醇潤洗，可減少丙酮的干擾。
- (二) 來自成分複雜的排放管道排氣，可能造成層析圖譜中訊號部分重疊，可以氣相層析質譜儀分析作確認。

四、設備

(一) 採樣與前處理設備

1. 全玻璃燒結之衝擊式氣體吸收瓶 (Impinger)：使用兩個容積約 25 mL (附刻度) 之吸收瓶，各個內裝 10 mL 吸收液，採樣時必須串聯使用。
2. 氣體採樣裝置：採樣組裝圖例，如圖一，且需注意下列幾點：
 - (1) 採樣管的材質必須能承受排氣之溫度，如玻璃管、石英管、不銹鋼管及鐵氟龍管等材質。
 - (2) 為了避免樣品氣體與塵粒混合，必須在採樣管的前端，加

上合適的過濾裝置，例如：石英棉。

(3) 採樣管線應加熱至約120 °C以防止水分凝結。

3.採樣管：依照排氣溫度可選用不鏽鋼、耐熱玻璃或鐵氟龍材質之採樣管；以外徑約6.4 mm之鐵氟龍管連接吸收瓶，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。

4.氣壓計：測量大氣壓力。

5.快速接頭：可由兩個陽型接頭和兩個陰型接頭組成。

6.針閥：控制氣體流速。

7.泵：需為無洩漏型內襯鐵氟龍材質之抽氣泵、隔膜型泵或具相同功能者。抽氣流率至少為1 L/min。

8.流量計：經校正合格，流量範圍為0 至 1000 mL/min。

(二) 分析設備

GC-FID主要單元：

1.注射器：溫度220 °C，注射量體積為0.5 μ L，以注射針直接注入分流 (Split) 進樣，分流比為10：1。

2.偵測器：溫度250 °C，火焰離子偵測器。

3.分離管柱：DB-1，60m \times 0.53mmID，膜厚為1.5 μ m或同等級分離管柱。

五、試劑

(一) 溶劑

1.丙二醇，純度 \geq 99.9%，用為吸收液。

2.丙酮，純度 \geq 99.9%，用於注射針清洗。

(二) 醇類標準液

1.醇類藥品：甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及異丙醇純度為99%以上，用於標準品製備。

2.儲備標準液：各吸取1.00 mL醇類藥品移入250 mL量瓶中，以吸收液加至標線，濃度各約為3200 μ g/mL，應於 4 \pm 2 °C

下冷藏。

(三) 氣體

1. 載流氣體：純度99.999%以上之氮氣或氬氣。
2. 零級空氣。
3. 氫氣：純度99.999%以上。

六、採樣與保存

(一) 樣品採樣

1. 選擇排放管道排氣中氣體流速變化不顯著之位置作為採樣點，採樣管需插入排放管道橫截面1/3至1/2位置，或距離排放管道內壁1公尺以上，以採集到具代表性氣體。
2. 準備2個吸收瓶，各裝入10 mL丙二醇吸收液並適當冰浴，連結氣體採樣裝置，如圖一所示。
3. 將三通活栓轉至旁路，並調整採氣流量為200 mL/min抽引。
4. 採樣開始前，進行測漏後才準備開始採氣。
5. 打開三通活栓的同時讀取流量計之數值，並記錄至0.01 L。
6. 記錄大氣壓力、流量計氣體溫度及錶壓。
7. 取樣品氣體約10 L，採集量可視排氣中醇類濃度適當增減。
8. 採樣結束後關掉三通活栓，並同時讀取流量計之數值，記錄至0.01 L。
9. 以吸收液清洗前、後吸收瓶，並分別定體積至25 mL，加蓋後攜回實驗室分析。

(二) 樣品保存

採樣完成後樣品應於 4 ± 2 °C下保存，且應在72 小時內完成待測物之分析工作。

七、步驟

(一) 檢量線製備及確認：

1. 檢量線標準液：將儲備標準液以吸收液稀釋成至少五種不同濃

度做為檢量線製作使用（使用時配製），檢量線最低的濃度需大於且接近方法偵測極限。

2. 檢量線標準液直接注入氣相層析系統，以層析訊號面積對標準溶液濃度（ $\mu\text{g/mL}$ ）關係製作檢量線。
3. 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。

（二）取適量樣品溶液直接注入氣相層析系統分析（樣品層析圖例，如圖二），層析儀操作條件建議如下：

- 1.載流氣體：氮氣，電子流量控制流率為2.5 mL/min。
- 2.輔助氣體：氮氣，電子流量控制流率為35 mL/min。
- 3.管柱溫度：起始溫度40 °C，維持0.7 min，再以4 °C/min升溫至90 °C後，維持1 min，再以10 °C/min升溫至120 °C後，再以40 °C/min升溫至180 °C後，維持3 min。
- 4.定性分析：本方法對氣態醇類化合物之定性判斷乃根據各化合物之滯留時間，但可能因應層析條件，如溫度程式，載氣流速，管柱規格等因素改變而變異。

八、結果處理

待測物在排放管道中之濃度可由下式求得：

$$C = \frac{R \times A \times (273 + T) \times 760 \times 22.4}{V \times M \times 273 \times (P_a + P_m - P_v)}$$

A ：吸收瓶中吸收液之最終體積（mL）

C ：排放管道排氣中待測醇類之濃度（ppm）

V ：排放管道排氣採樣之總體積（L）

M ：待測醇類之分子量（g/mole）

P_a ：採樣時之壓力（mmHg）

P_m ：氣體流量計所顯示之壓差（mmHg）

R ：待測樣品溶液之醇類濃度（ $\mu\text{g/mL}$ ）

P_v ：氣體溫度 $T^{\circ}\text{C}$ 下飽和水蒸氣壓（mmHg）

T ：氣體流量計所顯示氣體之溫度（ $^{\circ}\text{C}$ ）

由下列公式可換算成在 1 大氣壓、 0°C 下之醇類濃度 C^* （ mg/Nm^3 ）

$$C^* = (\text{待測醇類之分子量}/22.4) \times C$$

九、品質管制

- (一) 實驗室首次執行此項檢測時，應進行模擬採樣分析回收率測定，其結果必須在 80 至 120 % 間。
- (二) 每批次應包括野外空白樣品分析。
- (三) 樣品分析時，每批次或每 12 小時需進行一個實驗室空白樣品分析、查核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標準品分析，以確保數據之品質。
- (四) 空白樣品分析值須低於待測物方法偵測極限的 2 倍，查核樣品回收率應介於 85 - 115 % 間，重複樣品分析結果之相對差異百分比應小於 15 %。
- (五) 每批次或每 10 個分析樣品執行 1 次添加樣品分析，並做添加樣品分析之回收率管制。
- (六) 檢量線之線性相關係數應大於或等於 0.995，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，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- (七) 後瓶吸收液中待測醇類濃度測值應小於 2 倍方法偵測極限或不得大於前瓶之 1/10。

十、精密度與準確度

單一實驗室以標準液加熱汽化模擬採樣及分析結果，精密度與準確度整理如表一，方法偵測極限如表二。

十一、參考文獻

- (一) 行政院環境保護署，建立排放管道中甲醇等醇類檢測技術，(95 年)，EPA-95-1602-02-04。

(二) 行政院環境保護署，環境檢驗品質管制指引 NIEA PA101 - PA108，2004。

(三) U.S.EPA. 40 CFR Ch.1, Pt.60,App.A, Meth.18, “Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography” ,(1993)。

(四) U.S.EPA. Pt.63,App.A, Meth.308, “Procedure for Determination of Methanol Emission from Stationary Sources” ,(1997)。

註：作業安全

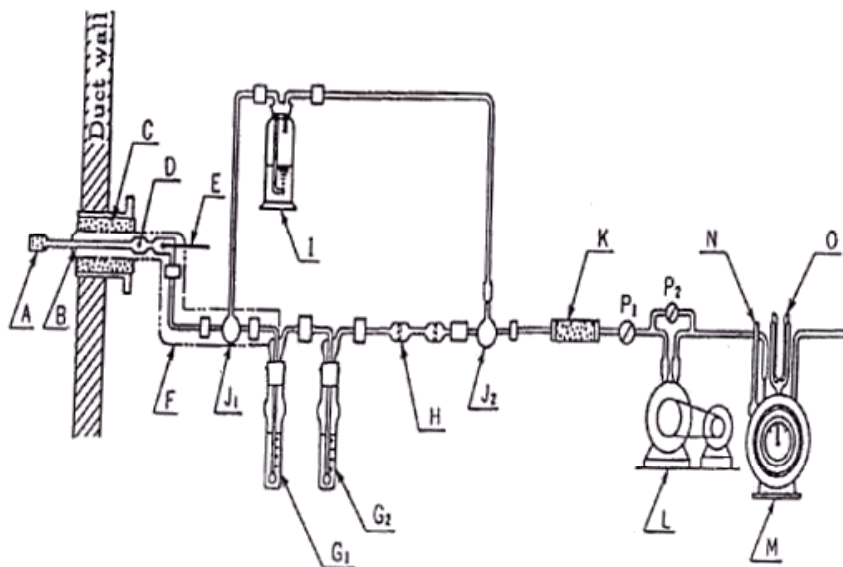
- 1.在樣品前處理與配製標準品時，操作人員應穿著實驗衣、帶防毒口罩、安全眼鏡及手套，並在排煙櫃中進行操作。
- 2.一切樣品，儲放時應完全密封並放置於陰涼處，以避免外洩或污染。
3. 廢液分類處理原則—本檢驗相關樣品廢液，依有機非鹵素（不含氯有機溶劑）廢液處理。

表一 單一實驗室醇類檢測方法準確度與精密度驗證結果

化合物名稱	配製濃度 (ppm)	準確度 (%)	精密度 (%)
甲醇	35.15	90.4	5.0
乙醇	27.64	86.1	6.4
異丙醇	15.59	101.6	6.3
丙醇	15.47	91.0	8.0
正丁醇	12.60	85.4	7.3

表二 單一實驗室醇類檢測方法偵測極限驗證結果

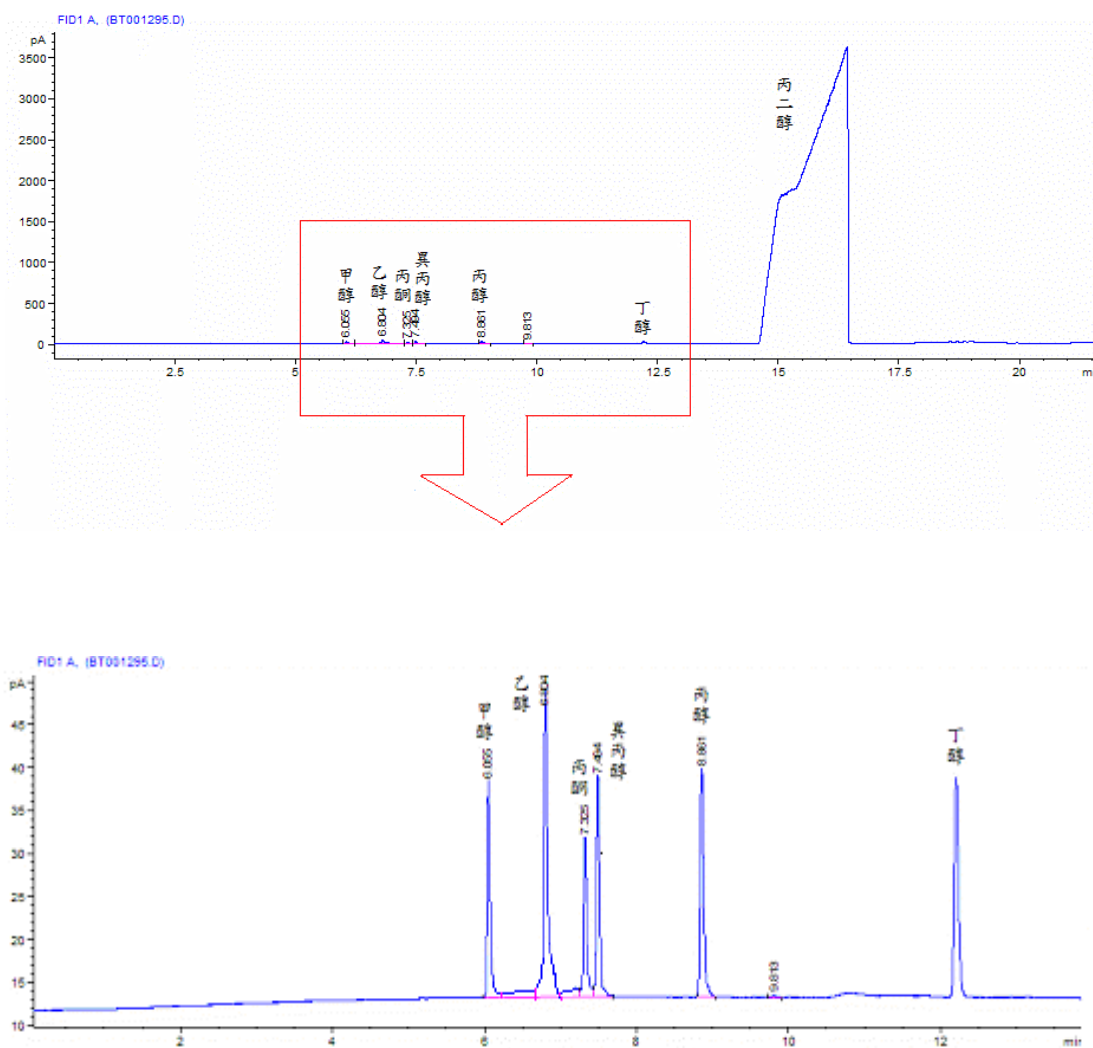
化合物名稱	甲醇	乙醇	異丙醇	丙醇	正丁醇
濃度 (ppm)	7.64	1.25	1.74	0.56	0.62



A：過濾材質	G ₁ ：第一吸收瓶	L：採樣泵
B：採樣管	G ₂ ：第二吸收瓶	M：氣體流量計
C：保溫材料	H：玻璃過濾器	N：溫度計
D：鐵氟龍管	I：沖洗瓶	O：壓力計

E：熱電偶溫度計	J ₁ ,J ₂ ：氣體通道之三通活栓	P ₁ ,P ₂ ：調整流量用活栓
F：加熱器	K：乾燥管（矽膠）	

圖一 排放管道中醇類採樣組裝圖例



圖二 甲醇等5種醇類（濃度各約為20 ppm）樣品層析圖例