

排放管道中乙二醇檢測方法－去離子水吸收／氣相層析火焰離子偵測法

中華民國106年12月14日環署授檢字第1060011111號公告
自中華民國107年3月15日生效
NIEA A756.70B

一、方法概要

排放管道中氣態乙二醇（Ethylene glycol, EG）經定流率之採氣泵採集於含去離子水吸收液之吸收瓶後，以注射針取樣注入氣相層析火焰離子偵測器（GC/FID），測定樣品中乙二醇濃度。

二、適用範圍

本方法適用於分析排放管道中氣態乙二醇（Ethylene glycol）化合物。適用範圍受限於樣品收集時，乙二醇在衝擊瓶捕集時可能的破出效應，採樣體積不得大於90L。

三、干擾

- （一）採樣過程中，由於乙二醇水溶性高，排放管道排氣含水率超過20%時可能會造成回收率降低的干擾。
- （二）有機溶劑、試劑、玻璃器皿及其它容器可能造成樣品分析上的偏差及干擾，必須經由實驗室空白測試來確認無干擾現象。
- （三）交互污染發生於連續分析高濃度與低濃度樣品，分析一異常高濃度樣品後，應分析一潔淨之去離子水溶液來確認是否有交互污染現象。
- （四）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（例如N-甲基咯酮與乙二醇沸點接近，可能造成層析圖譜中訊號重疊，採樣前可事先確認此化合物是否同時存在於排放管道排氣中），必要時需以氣相層析質譜儀分析(GC/MS)作確認。

四、設備與材料

（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150 mL之吸收瓶，各個內裝50 mL吸收液，採樣時必須串聯使用。
2. 氣體採樣裝置：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，加上合適的過濾材質（圖一）。
- (3) 採樣管線應加熱至120°C以上以防止水分凝結。
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，可精讀至2.5 mmHg刻度。
5. 快速接頭：可由兩個陽型接頭和兩個陰型接頭組成（視需要使用）。
6. 針閥：控制氣體流速。
7. 泵：抽氣泵、隔膜型泵或具相同功能者。
8. 流量計：可準確讀至0.01 L，流率範圍涵蓋實際採樣流率，且經校正合格之流量校正器確認其流率誤差小於±2%。

（二）分析設備

氣相層析火焰離子偵測器：

1. 注射器：溫度 240°C，注射量體積為 0.5 μ L，以注射針直接注入不分流（Splitless）進樣。
2. 偵測器：溫度240°C，火焰離子偵測器。
3. 分離管柱：HP-INNOWAX，30 m \times 0.53 mm ID，膜厚為 1.0 μ m或同等級分離管柱。

五、試劑

（一）溶劑

試劑水：不含待測物之去離子水，其電阻應大於 16 M Ω -cm，亦做為吸收液。

（二）乙二醇標準液

1. 標準品：乙二醇，純度為 99%以上。
2. 標準溶液：建議配濃度約為2300 mg/L，保存於 4°C \pm 2°C。吸取0.02 mL濃度為1.135 g/mL之乙二醇標準品移入10 mL量瓶中，以吸收液加至標線，濃度約為0.0023 g/mL(2270 mg/L)。

（三）氣體

1. 載流氣體：純度99.999 %以上之氮氣或氬氣。
2. 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50 mL去離子水吸收液並適當冰浴，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1000 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(P_a)、氣體流率計所顯示氣體之溫度(T)及氣體流率計所顯示之壓差(P_m)。
7. 取樣品氣體約10 L，採集量可視排氣中濃度適當增減。
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100 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 $4^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保存，且應在14天內完成待測物之分析工作。

七、步驟

(一) 取適量樣品溶液直接注入氣相層析儀分析，層析儀操作條件建議如下，實際操作條件視各儀器情況調整。

1. 載流氣體：氫氣，流量控制流率為12 mL/min。
2. 輔助氣體：氫氣，流量控制流率為40 mL/min。
3. 管柱溫度：起始溫度 40°C ，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 100°C 後，再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫至 220°C 。

(二) 定性分析

本方法對乙二醇之定性判斷乃根據其層析圖之滯留時間，但可能因實際儀器條件，如溫度程式，載氣流速，管柱規格等因素改變而略有不同，應參考標準品層析圖譜作確認（樣品層析圖例

如圖二)。

(三) 定量分析

檢量線製備及確認：

1. 檢量線標準液：將標準溶液以吸收液稀釋成至少5種不同濃度做為檢量線製作使用（使用時配製），實際檢量線建立範圍視真實樣品情況而定，檢量線最低的濃度宜與方法定量極限（3倍方法偵測極限）之濃度相當。
2. 檢量線標準液直接注入氣相層析儀，以層析訊號面積對標準溶液濃度（mg/L）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。

八、 結果處理

待測物在排放管道中之濃度可由下式求得：

$$C = \frac{(R_1 + R_2) \times A \times (273 + T) \times 760 \times 22.4}{V \times M \times 273 \times (P_a + P_m - P_v)}$$

C：排放管道排氣中待測乙二醇之濃度（ppm）

R₁：前段樣品溶液之乙二醇濃度(mg/L)

R₂：後段樣品溶液之乙二醇濃度(mg/L)

A：吸收瓶中吸收液之最終體積（mL）

T：氣體流率計所顯示氣體之溫度（℃）

V：排放管道排氣採樣之總體積（L）

M：乙二醇之分子量（g/mol）

P_a：採樣時之壓力（mmHg）

P_m：氣體流率計所顯示之壓差（mmHg）

P_v：T℃下飽和水蒸氣壓（mmHg）（濕式用）

由下列公式可換算成在1大氣壓、0℃下之乙二醇濃度C*（mg/Nm³）

$$C^* = (\text{乙二醇之分子量}/22.4) \times C$$

九、 品質管制

- (一) 檢量線之線性相關係數不得小於0.995。檢量線確認分析結果之相對誤差應在±15%以內。
- (二) 檢量線查核：每日分析前、每批次或每12小時為週期之樣品分析

前及完成樣品分析後，應執行檢量線查核，其相對誤差值應在±15%以內。

- (三) 試劑空白樣品：每批次或每10個樣品應有一個以上試劑空白樣品，空白樣品分析值須小於2倍方法偵測極限。
- (四) 現場空白樣品：同一採樣現場，每批次或每10個樣品應有一個以上現場空白樣品（分前、後瓶），空白樣品分析值須小於2倍方法偵測極限。
- (五) 查核樣品：每批次或每10個樣品至少應執行一個查核樣品分析，回收率應介於85~115%。
- (六) 重複樣品：每批次或每10個樣品至少應執行一個重複樣品分析，相對差異百分比應小於15%。
- (七) 添加樣品：每批次或每10個樣品至少應執行一個添加樣品分析，添加樣品回收率應介於85~115%。
- (八) 後段衝擊瓶中待測物濃度測值應小於2倍方法偵測極限或不得大於前段衝擊瓶之十分之一；後段衝擊瓶中待測物濃度測值大於2倍方法偵測極限，並小於前段衝擊瓶之十分之一時，需加總前後段衝擊瓶中待測物含量。

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，方法偵測極限及精密度與準確度整理如表一。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，排放管道中N-甲基吡咯酮等有機空氣污染物檢測技術開發研究，EPA-101-1602-02-04，中華民國101年。
- (二) 行政院環境保護署，環境檢驗品質管制指引 NIEA PA101 - PA108，中華民國93年。
- (三) U.S. EPA. Measurement of gaseous organic compound emissions by gas chromatography. 40 CFR Ch.1, Pt.60, App. A, Meth.18, 1993.

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. 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，依有機廢液處理。

表一、排放管道中乙二醇檢測方法驗證結果 (n=7)

化合物名稱	方法偵測極限($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	準確度(%)	精密度(%)
乙二醇 (Ethylene glycol)	0.093	94.7 ± 7.2	3.8

配製2.27 mg/L之乙二醇加熱汽化模擬採樣，於採樣體積為20 L時，由氣相層析儀執行分析。準確度及精密度計算方式如下：

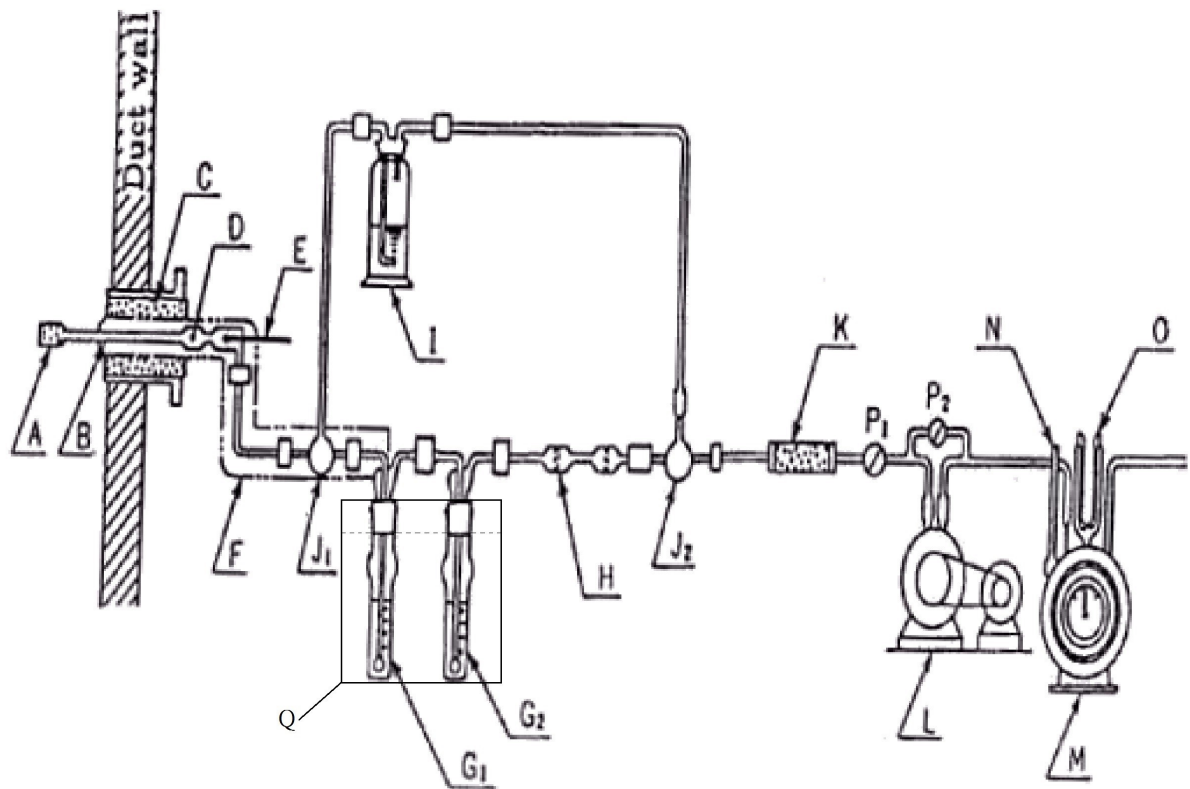
$$\text{準確度 } \bar{X} (\%) = \left(\frac{\bar{X}_n}{C} \pm \frac{2S}{C} \right) \times 100\%$$

$$\text{精密度 } \text{RSD} (\%) = \frac{S}{\bar{X}_n} \times 100\%$$

\bar{X}_n ：分析結果平均值。

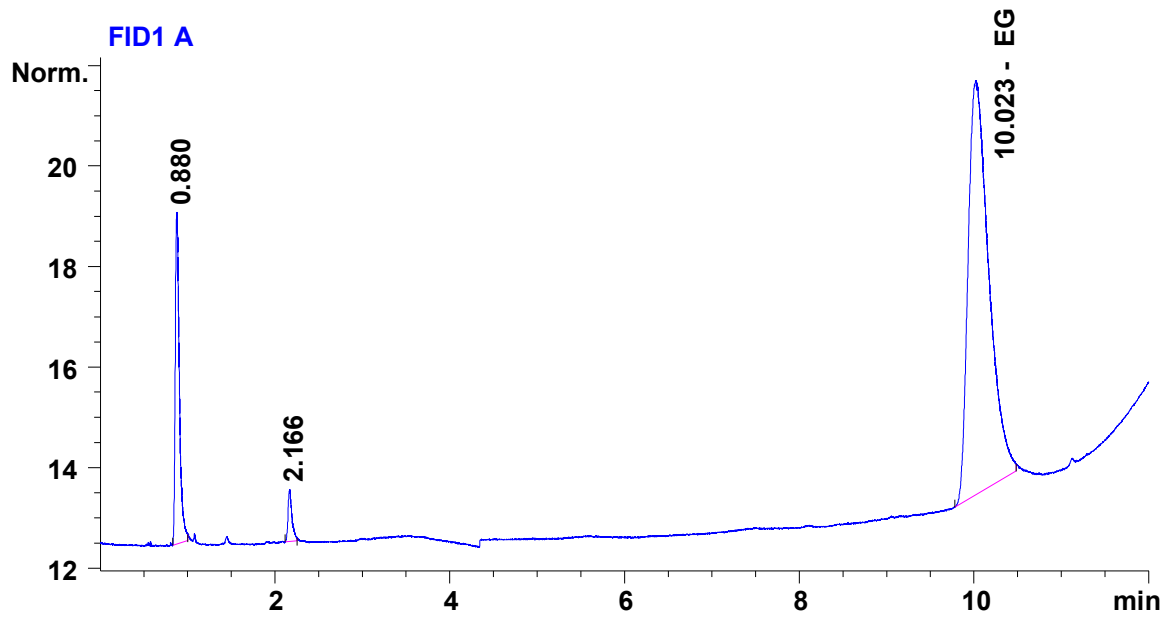
S：標準偏差。

C：分析樣品濃度。



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）	Q：冰浴

圖一、排放管道中乙二醇採樣組裝圖例



圖二、乙二醇（濃度約為44.5 mg/L）樣品層析圖例