

排放管道中極性有機化合物檢測方法－氣相層析儀／火焰離子化偵測法

中華民國103年5月6日環署檢字第1030036861號公告

自中華民國103年8月15日生效

NIEA A737.71B

一、方法概要

以等速吸引方式將排氣導入無水乙醇之吸收液中進行極性有機物樣品採集，採樣後之吸收液樣品以氣相層析火焰離子偵測器，測定溶液中各目標化合物之濃度後，換算出排氣中目標化合物之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中二甲基甲醯胺 (Dimethyl Formamide)、丙烯醯胺 (Acrylamide)、己內醯胺 (Caprolactam) 及二甲基亞砜 (Dimethyl Sulfoxide) 等極性有機化合物檢測，其濃度範圍在 5 至 1000 ppm；必要時增加採樣體積或稀釋試樣溶液，可使定量範圍增大。

三、干擾

- (一) 高濃度與低濃度樣品或標準品交互分析時，可能會發生交互污染，分析高濃度樣品或標準品後，注入空白溶劑可避免氣相層析儀之交叉污染情形。
- (二) 對於成分複雜樣品，使用氣相層析質譜分析儀 (GC/MS) 進行定性之確認，可以避免誤判。

四、設備與材料

(一) 氣體採樣裝置：組裝圖例如圖一。

1. 採樣管：使用不受排氣成分腐蝕之材質，如玻璃管、石英管或不銹鋼管等，其前端應可換裝不同採樣管徑之吸氣嘴 (註1)，以利等速採樣之進行。
2. 氣體流量計：乾式或溼式氣體流量計，最小可量測刻度為 0.01 L，並裝設溫度計、壓差計。
3. 大氣壓力計：最小可量測刻度至 2.5 mmHg (0.1 inHg)。

4.其他採樣裝置：包括抽氣幫浦、三通活栓、250 mL 吸收瓶、旁路吸收瓶、流量調整閥、清洗瓶及定量瓶等。

(二) 排氣組成之測定裝置：

可參考排放管道中氣體組成檢測方法 - 奧賽德方法(NIEA A003) 四、(四)，或其他具相當功能者。

(三) 水分採樣裝置：

吸溼管法之水分採樣裝置圖例如圖二所示，是由水分採取部、氣體吸引部及吸引流量測定部等所組成的。

1.水分採取部

包括下列所述之採樣管、吸溼管及冷卻水槽等。

(1) 採樣管

用玻璃製品或金屬製品。將採樣管從測定孔插入管道內使排氣導入吸溼管。

(2) 吸溼管

用 U 型吸溼管如圖三(a)或 Sheffield 型吸收瓶如圖三(b)。裝無水氯化鈣等吸溼劑，並於出口處填裝玻璃纖維以防止吸溼劑飛散。原則上，需同時使用 2 個串連吸溼管。

(3) 冷卻水槽：用於冷卻吸溼管。

(4) 天平：可稱至 10 mg。

2.氣體吸引部

氣體吸引部包括下列所述之二氧化硫吸收瓶、除霧滴瓶、吸引裝置及吸引流量調節閥等。

(1) 二氧化硫吸收瓶

吸收瓶內裝 3% 之過氧化氫，以避免吸引裝置遭受硫氧化物腐蝕。

(2) 除霧滴瓶

將玻璃纖維、脫脂棉花或矽膠充填於瓶中，用於防止吸收液被帶入吸引裝置。

(3) 吸引裝置

在吸引排氣的裝置中，必須能夠克服排放管道內之負壓及採樣裝置各部分所產生之阻力，依所要求的流量選用適當吸引泵吸引排氣。在吸引裝置的排出部分，必要時應裝設除油霧器，以保護後接之流量計。

(4) 吸引流量調節閥

為增減排氣之吸引流量，可在吸引裝置或氣體吸引部之適當地方裝設手動式或自動式調節閥調節之。

3. 吸引流量測定部

一般為積算流量計，可採用濕式或乾式氣體流量計。但若使用乾式時，通過之氣體須先經乾燥。

(四) 排氣溫度之測定裝置：

依排放管道溫度使用適合之密封惰性氣體式水銀溫度計或熱電偶式溫度計。

(五) 排氣流速及流量裝置：

1. 皮托管

可採用符合規定之L型皮托管或已知皮托管係數之皮托管。

2. 壓力計

採用之壓力計，包括如傾斜式壓差計等之微壓計、U型壓差計或可把壓力轉換為電子訊號者。

(六) 分析裝置：

氣相層析儀主要單元：

1. 注射器

溫度250 °C，以液體注射針直接注入分流 (Split) 進樣，分流比為 3 : 1。

2.偵測器

火焰離子偵測器，溫度250 °C。

3.分離管柱

DB - 624, 60 m×0.25 mm ID, 膜厚 1.4 μm 或其他相同功能之管柱。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物之試劑水，其電阻應大於 18 MΩ-cm。
- (二) 無水乙醇：分析試藥級 (註2)。
- (三) 二甲基甲醯胺 (Dimethyl Formamide)：分析試藥級，純度 99%以上。
- (四) 丙烯醯胺 (Acrylamide)：分析試藥級，純度 99%以上。
- (五) 己內醯胺 (Caprolactam)：分析試藥級，純度 99%以上。
- (六) 二甲基亞砜 (Dimethyl Sulfoxide)：分析試藥級，純度 99%以上。
- (七) 吸濕劑：無水氯化鈣，試藥級，粒徑 6 至 16 mesh。
- (八) 30 % 過氧化氫：試藥級。
- (九) 封液：取 NaCl 55 g 加試劑水 250 mL 配製 22 % (w/v) NaCl 溶液，再加鹽酸 (2 + 98) 2 mL 及甲基橙 1 ~ 2 mL，使其呈現紅色食鹽水，易於觀測。
- (十) 鹽酸 (2 + 98)：取 2 mL 濃鹽酸加於試劑水中，稀釋至 100 mL。
- (十一) 甲基橙溶液：取甲基橙 1 g 溶於試劑水 100 mL。
- (十二) KOH 溶液 (CO₂ 之吸收液)：取 60 g KOH 加試劑水 200 mL 於褐色瓶中混合。

(十三) 鹼性 Pyrogallol 溶液 (O₂ 之吸收液) : 先取 60 g KOH 加試劑水 100 mL 配製成 (A) 溶液, 另取 Pyrogallol (C₆H₃(OH)₃) 12 g 加試劑水 100 mL 配製成 (B) 溶液, 再將 (A)、(B) 溶液於褐色瓶中混合。

(十四) 氯化亞銅之氨水溶液 (CO 之吸收液) : 取 NH₄Cl 33 g 及 Cu₂Cl₂ (或 CuCl) 27 g, 加試劑水至 100 mL, 配製成 (A) 溶液, 再加入相對於三分之一 (A) 溶液體積之氨水 (25% 以上)。

六、採樣及保存

採樣流程如圖四 (a)、(b) 及 (c) 所示, 其詳細內容規定如下:

(一) 採樣方法

1. 移動採樣法: 使用一具採樣容器並移動至各測定點, 而各點皆以同樣的吸氣時間採樣。
2. 代表點採樣法: 依六、(二) 3. 所選定的代表點, 使用採樣容器採樣。

(二) 測定位置、測定孔及測定點, 可依下述規定選定:

1. 測定位置

原則上應避免選在排放管道彎曲部分或截面形狀急遽變化的部分, 而應選在排氣氣流經整流後較為一致的地方, 並應選在測定作業安全且易測定的場所。故正常測定位置應選在離彎曲、收縮或放大管道口之下游 8 倍管道直徑以上且在其離彎曲、收縮或放大管道口之上游 2 倍管道直徑以上之處; 當無法在上述條件設置適當測定孔時, 則至少應選在離彎曲、收縮或放大排放管道口之下游 1.5 倍至 8 倍管道直徑且在其離彎曲、收縮或放大管道口之上游 0.5 至 2 倍管道直徑之處。

2. 測定孔

於排放管道壁面設測定孔, 其內徑約為 100 至 150 mm, 如圖五所示, 未測定時以適當的盲板密封。截面為圓形之排放管道時, 其測定孔位置應於二個垂直相交的直徑線上, 如圖六所示。截面為長方形和正方形之排放管道時, 其測定孔設於如圖七及圖八截

面可涵括各測點的位置。至於其他截面形狀的排放管道採樣孔，可沿用上述之原則設定。插入之裝置與測定孔間之空隙，應用耐熱材料等予以密封。

3.測定點

應視排放管道截面之形狀和大小，依下列方法將排放管道截面分成小等分面積，然後在每一小等分面積設測定點。

(1) 圓形截面

在如圖六之測定截面，垂直相交之直徑線上，依表一選定測定點數。如排放管道直徑超過 4.5 m 時，測定點均為 20 點。

(2) 長方形及正方形截面

如圖七及圖八所示，將截面積分為 4 個以上之等截面，其每個截面之邊長 (l) 在 1 m 以下，然後以各截面之中心作為測定點。測定點之取法及適用尺寸如表二所示。當截面積大於 20 m² 時，原則上以 20 個截面點處理，邊長則不受 1 m 以下之限制。

(3) 其他形狀之截面

依據六、(二) 3. 之原則訂立測定點。

(三) 排氣組成之測定

可依排放管道中氣體組成檢測方法-奧賽德方法 (NIEA A003) 或其他適當方法之規定，例如排放管道中二氧化碳自動檢測法 - NDIR 法 (NIEA A415) 檢測二氧化碳、排放管道中氧自動檢測方法 - 儀器分析法 (NIEA A432) 檢測氧及排放管道中一氧化碳自動檢驗法 - 非分散性紅外線法 (NIEA A704) 檢測一氧化碳等。

(四) 排氣中含水量測定

1.吸溼管法

(1) 測定點

依六、(二) 所規定，選擇靠近排放管道截面中心之點。

(2) 測定方法

a. 測定準備

(a) 吸溼管之處理

將已充填吸溼劑之吸溼管外壁充分拭淨，密閉吸溼管活栓後，稱量之，其質量為 M_{a1} 。

(b) 採樣管及管線之保溫

採樣管及管線必須保溫或加熱，以防止管內水分凝結。

(c) 吸溼管之冷卻

排氣溫度在大氣溫度以上時，必須使用如圖二所示內加冰水之冷卻水槽。

b. 測定步驟

(a) 吸引流量之決定

排氣之吸引流量是使吸溼管內每 1 g 吸溼劑在 0.1 L/min 以下，可由吸引流量調節閥來調節。其吸引流量可用積算流量計來確認。

(b) 水分樣品之採取

水分採取裝置如圖二所示，組裝好採樣前要先進行測漏動作，調整水分採樣流量，塞住採樣管前端，並關掉旁通管栓，進行吸引測漏，不得超出水分採樣流量的 2%，開啟旁通管栓進行洩壓，採樣管由測定孔插入，確認有保溫或加熱後，採用旁通管栓，用排放管道排氣將採樣管的空氣充分置換後，關掉旁通活栓，打開吸溼管出入口之活栓開始吸氣。吸引量選擇以吸濕水分至少 100 mg 以上且後一瓶吸溼管之吸溼水分不超過前後瓶吸濕水分總量之 5% 為原則。吸引中同時量測氣體流量計所吸引氣體之溫度、壓力及流量，達到所要量測之排氣量後，關閉吸溼管活栓並從其前後之管線卸下。如用積算流量計計算吸引氣體量時，需選可讀取至 0.1 L 者。

(c) 稱量

吸溼管表面之水分及附著物經充分拭淨後稱量之，其質量為 Ma_2 。

c.含水量之計算：排氣中水分含量之計算方法如下

使用溼式氣體流量計時：

$$X_w = \frac{\frac{22.4}{18} Ma}{V_m \times \frac{273}{273 + \theta_m} \times \frac{Pa + P_m - P_v}{760} + \frac{22.4}{18} Ma} \times 100 \quad (1)$$

式中 X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

Ma ：吸溼管所收集水分之質量 ($Ma_2 - Ma_1$) (g)

V_m ：吸引氣體量 (L) (溼式流量計之讀值)

θ_m ：氣體流量計所吸引氣體之溫度 (°C)

Pa ：大氣壓 (mmHg)

P_m ：在氣體流量計氣體之表壓 (mmHg)

P_v ：溫度 θ_m 時之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

使用乾式氣體流量計時：

除去計算式 (1) 中之 P_v 項，以 V_m 為吸收後氣體量 (乾式氣體流量計之讀數) 計算之。但是，此法僅限用於在乾式氣體流量計之前已將氣體乾燥者。

2. 計算法

含水量也可由式 (2) 求得

$$X_w = \frac{W_g}{G} \times \frac{22.4}{18} \times 100 \quad (2)$$

式中 X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

G：單位燃料之濕基排氣量 [Nm³ / kg (固體或液體燃料) ， Nm³ / Nm³ (氣體燃料)]

W_g：單位燃料產生氣體中之含水量 [kg / kg (固體或液體燃料) ， kg / Nm³ (氣體燃料)]

使用固體或液體燃料時：

$$W_g = \frac{29}{22.4} A_v X + \frac{W_r}{100} + \frac{9H}{100}$$

使用氣體燃料時：

$$W_g = \frac{29}{22.4} A_v X + \frac{18}{22.4} \times \frac{1}{100} \left(H_2 + \sum \frac{1}{2} n C_m H_n \right)$$

式中 A_v：單位燃料使用之乾空氣量 [Nm³ / kg (固體或液體燃料) ， Nm³ / Nm³ (氣體燃料)]

X：燃燒用空氣之絕對濕度 [濕空氣中之水蒸氣量與乾空氣量之質量比 (kg / kg 乾空氣)]

$$X = \frac{0.622 \phi P_v}{100 P_a - \phi P_v}$$

φ：相對濕度 (%)

P_v：水之飽和蒸氣壓 (mmHg)

P_a：大氣壓 (mmHg)

W_r：燃料中總水分之質量百分率 (%)

H：燃料中氫成分 (以使用時為基準) 之質量百分率 (%)

H₂：燃料氣體中氫氣之體積百分率 (%)

C_mH_n：燃料氣體中碳氫化合物之體積百分率 (%)

當水分是由吹入蒸氣及製品或其他所產生，屬於含在排氣中，依式 (3) 或式 (4) 計算 G 值。

使用固體或液體燃料時：

$$G = G' + \frac{22.4}{18} W_g \quad (3)$$

此時：

$$G' = (m - 0.21)A_o + 1.867 \frac{C'}{100} + 0.7 \frac{S}{100} + 0.8 \frac{N}{100}$$

$$m = \frac{(N_2)}{(N_2) - 3.76[(O_2) - 0.5(CO)]}$$

$$A_o = \frac{1}{100} \left[8.89C' + 26.7 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 3.33S \right]$$

或

$$G' = \frac{1.867C' + 0.7S}{(CO_2) + (CO)}$$

式中 G' ：單位燃料之乾基排氣量 (Nm^3 / kg)

m ：空氣比

W ：燃料中總水分之質量百分率 (%)

H ：燃料中氫之質量百分率 (%)

C' ：燃料中可燃碳之質量百分率 (%)

S ：燃料中可燃硫份之質量百分率 (%)

N ：燃料中氮氣之質量百分率 (%)

O ：燃料中氧之質量百分率 (%)

A_o ：相當燃料 1 kg 之理論空氣量 (Nm^3 / kg 燃料)

(N_2) ：乾基排氣中氮氣之體積百分率 (%)

$$(100 - O_2 - CO - CO_2)$$

(O_2) ：乾基排氣中氧氣之體積百分率 (%)

(CO)：乾基排氣中一氧化碳之體積百分率 (%)

(CO₂)：乾基排氣中二氧化碳之體積百分率 (%)

使用氣體燃料時：

$$G = G' + \frac{1}{100} \left(H_2 + \sum \frac{1}{2} n C_m H_n \right) \quad (4)$$

此時：

$$G' = \frac{(CO + CO_2 + \sum m C_m H_n)}{(CO) + (CO_2)}$$

式中 G'：相當燃料氣體 1 Nm³ 之乾基排氣量 (Nm³ / Nm³)

H₂：乾燃料氣體中氫之體積百分率 (%)

C_mH_n：乾燃料氣體中碳氫化合物之體積百分率 (%)

CO：乾燃料氣體中一氧化碳之體積百分率 (%)

CO₂：乾燃料氣體中二氧化碳之體積百分率 (%)

在洗滌器或其他等出口當排氣中有液滴共存時，可採用排氣溫度之飽和水蒸氣壓，並依下式(5)計算含水量(排氣溫度在 100 °C 以下之情況)。

$$X_w = \frac{P_v}{P_a + P_s} \times 100 \quad (5)$$

式中 X_w：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

P_v：排氣溫度之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

P_a：大氣壓 (mmHg)

P_s：排氣之靜壓 (mmHg)

(五) 排氣溫度之測定

1. 測定點

可依六、(二)3.之規定，如確認其溫度均勻分佈時，測定點數可酌情減少。

2.測定方法

選好測定點，由測定孔將溫度計插入。測定孔與溫度計間的空隙，以小塊耐熱布填塞，使孔隙完全密閉，以便正確地測定排氣溫度。

(六) 排氣流速及流量之測定

1.測定點

依六、(二)3.之規定。

2.排氣流速之測定方法

(1) 皮托管測漏

排氣流速測定前，要先進行皮托管測漏，皮托管測漏時，先將注射筒連接塑膠軟管套入皮托管動壓側施一壓力至 7.6 cm 水柱，壓力水柱應維持穩定 15 秒以上無變動；測漏完成後接著套入皮托管靜壓側，抽引一壓力至 7.6 cm 水柱，壓力水柱亦應維持穩定 15 秒以上無變動。

(2) 排氣動壓之測定方法

測定排氣之動壓時，可使用已知皮托管係數之皮托管及傾斜式壓差計。測定器具之組成如圖九所示。皮托管之全壓孔正對測定點之排氣流向，用壓力計測定其動壓。在該測點皮托管與排氣流向的角度偏差，需在 10° 以下。

(3) 排氣靜壓之測定方法

在各該測定點與六、(六)2.(2)一樣用壓力計量測皮托管的靜壓孔的壓力，但是也可減少測定點的數目。

(4) 排氣密度的求法

無論由計算排氣組成求得者或得自密度計的測定值者均可依下式(6)予以計算：

$$\Gamma = \Gamma_0 \times \frac{273}{273 + \theta_s} \times \frac{P_a + P_s}{760} \quad (6)$$

r_0 可由排氣之組成計算求出：

$$\Gamma_0 = \frac{1}{22.4 \times 100} \left[(M_1 X_1 + M_2 X_2 + \dots + M_N X_N) \left(1 - \frac{X_w}{100} \right) + 18 X_w \right]$$

或由氣體密度計之測定值計算求出：

$$r_0 = \Gamma \left(1 - \frac{X_w}{100} \right) + \frac{18}{22.4 \times 100} X_w$$

式中 r ：排放管道內排氣單位體積之重量 (kg_f / m^3)

r_0 ：已經換算為標準狀況時之溼排氣單位體積之重量
($\text{kg}_f / \text{Nm}^3$)

r' ：乾基排氣單位體積之重量 ($\text{kg}_f / \text{Nm}^3$)

P_a ：大氣壓 (mmHg)

P_s ：各測定點排氣靜壓之平均值 (mmHg)

θ_s ：各測定點排氣溫度之平均值 ($^{\circ}\text{C}$)

M_1, M_2, \dots, M_N ：排氣各成分之分子量

X_1, X_2, \dots, X_N ：乾基排氣各成分之體積百分率 (%)

X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

參考：一般固體燃料及液體燃料使用空氣燃燒時，可以用

$$r_0 = 1.3 \text{ kg}_f / \text{Nm}^3 \text{ 之值粗估。}$$

(5) 排氣流速的計算範例：各測點的排氣流速，可依式 (7) 求出

$$V = C \sqrt{\frac{2gh}{r}} \quad (7)$$

式中 V ：流速 (m/s)

C：皮托管係數

h：皮托管之動壓測定值 (kg_f/ m² 或 mmH₂O)

r：排放管道內排氣單位體積之重量 (kg_f/ m³)

g：重力加速度 (9.81 m/s²)

3.排氣流量之求法

(1) 溼基排氣流量之求法：溼基排氣流量可依下述 a. 或 b. 求出

a. 由排氣流速及排放管道截面積求出之情形：

$$Q_N = A \times \bar{V} \times \frac{273}{273 + \theta_s} \times \frac{P_a + P_s}{760} \times 60 \times 60 \quad (8)$$

式中 Q_N ：溼基排氣流量 (Nm³/h)

A：排放管道之截面積 (m²)

P_a ：大氣壓 (mmHg)

P_s ：各測定點排氣靜壓之平均值 (mmHg)

θ_s ：各測定點排氣溫度之平均值 (°C)

\bar{V} ：各測定點流速之平均值 (m/s)

$$\bar{V} = (V_1 + V_2 + \dots + V_n) / n$$

式中 n：測定點的數目

V_1, V_2, \dots, V_n ：在各測定點之流速 (m/s)

b. 由燃燒計算之情形：

$$Q_N = G W \quad (9)$$

式中 Q_N ：溼基排氣流量 (Nm³/h)

G：單位燃料量之溼基排氣量 [Nm³/kg (固體或液體燃料) Nm³/Nm³ (氣體燃料)]

W：每小時的燃料耗用量 [kg/h(固體或液體燃料) ， Nm³/h (氣體燃料)]

(2) 乾基排氣流量之求法

由六、(六) 3. (1) 所求溼基排氣流量，依下式求乾基排氣流量

$$Q_N' = Q_N \left(1 - \frac{X_w}{100} \right) \quad (10)$$

式中 Q_N' ：乾基排氣流量 (Nm³/h)

Q_N ：溼基排氣流量 (Nm³/h)

X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

4. 吸引氣體量之測定方法：吸引氣體量測定，可採用四、(三) 3. 規定之積算流量計予以測定。其測定方法依下述步驟：(1) 為確定所吸引時間，故需記錄吸引開始及終了的時間。(2) 讀取在吸引開始及終了時流量計的讀值並讀至 0.1 L。(3) 吸引氣體期間同時測定流量計上吸引氣體之溫度及壓力。(4) 在標準狀況下吸引氣體量可依下式 (11) 求出：

$$V_N' = V_m \times \frac{273}{273 + \theta_m} \times \frac{P_a + P_m - P_v}{760} \times 10^{-3} \quad (11)$$

式中 V_N' ：標準狀況下所吸引之乾基排氣量 (Nm³)

V_m ：氣體吸引量 (濕式流量計之讀值) (L)

θ_m ：流量計中所吸引氣體之溫度 (°C)

P_a ：大氣壓 (mmHg)

P_m ：流量計中氣體之表壓 (mmHg)

P_v ： θ_m 時之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

但若使用乾式氣體流量計，其氣體已先經乾燥時，式(11)之 P_v 項可除去， V_m 項以吸引之乾氣體量（乾式氣體流量計讀值）計算之。

等速吸引之吸引流量計算：使用普通型採樣裝置時，其用等速吸引的吸引流量可依下式(12)求得：

$$q_m = \frac{\pi}{4} d^2 v \left(1 - \frac{X_w}{100}\right) \frac{273 + \theta_m}{273 + \theta_s} \times \frac{P_a + P_s}{P_a + P_m - P_v} \times 60 \times 10^{-3} \quad (12)$$

式中 q_m ：氣體流量計之等速吸引流量 (L/min)

d ：吸氣嘴之內徑 (mm)

v ：排氣之流速 (m/s)

X_w ：排氣中水蒸氣之體積百分率 (%)

θ_m ：氣體流量計所吸引氣體之溫度 (°C)

θ_s ：排氣之溫度 (°C)

P_a ：大氣壓 (mmHg)

P_s ：測定點之靜壓 (mmHg)

P_m ：氣體流量計所吸引氣體之表壓 (mmHg)

P_v ： θ_m 溫度時之飽和水蒸氣壓 (mmHg)

但是使用乾式氣體流量計前，氣體已先乾燥者，計算時可除去式(12)中 P_v 項。其餘變數參考採用前述公式的測值。

(七) 樣品採樣

1. 使用容量為 250 mL 之串聯吸收瓶作為採樣容器，兩瓶內各裝約 40 mL 無水乙醇吸收液。吸收瓶之過濾板面向上，其容量為 250 mL，圖示例如圖十)。
2. 樣品氣體之吸收裝置，儘可能接近採樣位置，吸收瓶應置於冷卻槽內，以冰水作為冷卻液。

- 3.塞住吸氣嘴，啟動採樣幫浦，以採樣時流量進行採樣前測漏，洩漏率不得高於採樣流量之 4 %。
- 4.採樣前、後應記錄氣體流量計之體積前、後讀值。採樣過程中、應記錄流量計溫度、壓力，同時量測大氣壓力。
- 5.測漏完成後，即可進行採樣，以前述計算各目標採樣點之等速採樣流量，進行目標採樣點之等時間採樣，以均質化所採集之樣品，總採樣量約在 50 至 300 L 之間。
- 6.採樣完成後，亦應執行採樣後測漏，洩漏率不得高於流量之 4 %。
- 7.採樣完成後，需以適量無水乙醇清洗自吸氣嘴至採樣管末端之內部管路，清洗液置入前吸收瓶之單一樣品瓶（A 瓶）；後吸收瓶則為 B 瓶。取樣過程中，可以無水乙醇淋洗採樣裝置、管路和吸收瓶，無水乙醇洗液併入樣品瓶。

（八）樣品保存

以 4 ± 2 °C 冷藏後，儘速送回實驗室分析，保存期限 7 天。

七、步驟

（一）樣品前處理

- 1.將六、（七）7.採樣後之吸收液樣品瓶瓶內溶液，移置於 50 mL 定量瓶（如體積超過 50 mL，則取用適當體積之定量瓶），以無水乙醇稀釋至體積標線，混合均勻。
- 2.確認樣品混合均勻後，取出 1 mL，裝入具有墊片之 1 mL 樣品瓶，以利後續使用自動注射器或以手動方式進行氣相層析儀之分析。

（二）檢量線標準品

- 1.取純度在 99 % 以上之標準品溶液以無水乙醇稀釋配製適當濃度範圍之儲備混合標準溶液。樣品濃度變動範圍若太大，造成高、低濃度間線性關係之差異，則須建立高濃度及低濃度二種檢量線。高濃度及低濃度二種檢量線之標準品皆須至少須配製 5 種不同濃度，最低一點濃度應宜與方法定量極限（約為 3 倍方法偵測極限）之濃度相當，其餘可涵蓋工作濃度範圍內之濃度。同一個檢量線標準品可以包含一種以上有機化合物成分。

- 2.檢量線製備之同時，應以第二來源之標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品，執行檢量線確認，檢量線確認之相對誤差值宜在 $\pm 15\%$ 以內。

(三) 樣品分析

- 1.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。
- 2.以氣相層析儀分析樣品，應比較樣品中所含化合物滯留時間與標準樣品之滯留時間；經由比較已知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，若有任何化合物不能藉此步驟予以確認時，必須使用 GC/MS 確認。
- 3.依七、(三) 7.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化合物之滯留時間。以 FID 偵測化合物之滯留時間再現性應在 2 sec 範圍內。
- 4.如果樣品濃度超過檢量線濃度範圍，可直接以無水乙醇稀釋。
- 5.進樣體積 1 至 2 μ L。將氣相層析儀獲取特定滯留時間之波峰，加以積分，取得其積分面積，依據檢量線之截距、斜率係數，計算其濃度值 (C_i)。
- 6.氣相層析儀操作條件建議如下：
 - (1) 注射器：溫度 250 $^{\circ}$ C，以液體注射針直接注入分流 (Split) 進樣，分流比為 3:1。
 - (2) 分離管柱：DB - 624，60 m \times 0.25 mm ID，膜厚 1.4 μ m 或其他相同功能之管柱。
 - (3) 載流氣體：氮氣或氦氣，流率 2.0 mL/min。
 - (4) 火焰離子偵測器：
 - a. 氫氣：流率 40 mL/min。
 - b. 空氣：流率 450 mL/min。

c.輔助氣體：氮氣或氦氣，流率 45 mL / min。

d.溫度：250 °C。

(5) 管柱溫度：起始溫度 80 °C，維持 1.5 min，再以 20 °C/min 升溫至 250 °C 後，維持 10 min。層析圖譜如圖十一。

八、結果處理

從七、(三)節的檢量線之線性截距和斜率，根據目標有機物尖峰面積，計算 C_i 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物的濃度 C ：

$$C = \frac{C_i \times V_{V.F.} \times 10^{-3}}{V_{N'}}$$

C ：煙道排氣中目標有機物濃度 (mg/Nm^3)

C_i ：依據氣相層析圖譜面積和檢量線，計算出之目標有機物濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

$V_{V.F.}$ ：採樣後吸收液之最終定量體積 (mL)

$V_{N'}$ ：標準狀況下所吸引之乾基排氣量 (Nm^3)

九、品質管制

(一) 採樣品質管制：

1.設備校正：有關校正品質規定彙整如表三。

(1) 計量系統：氣體流量計，以一級標準流量計（如已經國家度量衡標準實驗室校正，誤差在 $\pm 1\%$ 溼式流量計或容量在 400 L 以上之 spirometer），或二級參考流量計（如經過一級標準流量計校正妥之氣體流量計）校正之。

(2) 溫度計

a.量測環境溫度：以參考溫度計校正，誤差不得超過 $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

b.量測排氣之溫度：以參考溫度計校正，誤差不得超過 $\pm 1.5\%$ （絕對溫度）。

- (3) 氣壓計：與水銀壓力計或參考壓力計比較，不得超過 ± 2.5 mmHg。
- (4) 吸氣嘴：用可量至 0.025 mm 之游標卡尺測定三個不同位置的內徑，最大與最小測值差異不得大於 0.1 mm，並求平均值。吸氣嘴損壞後不可再用。
- (5) 天平：採樣現場稱吸濕管之天平以砝碼檢查，誤差不得超過 ± 0.01 g。

2.現場空白：每批次或每十件樣品應有一現場空白。

3.其他規定彙整如表四。

(二) ORSAT 品質管制：

- 1.每毫升 KOH 溶液吸收 CO_2 能力為 40 mL；每毫升鹼性 Pyrogallol 溶液吸收 O_2 能力為 2~5 mL；每毫升氯化亞銅之氨水溶液吸收 CO 能力為 3~10 mL，分析前應確保奧賽德分析裝置之吸收液有足夠之吸收 CO_2 、 O_2 及 CO 能力。
- 2.須應用排氣含氧百分率來校正計算污染物濃度及排氣量者，每一樣品分析重複分析讀值誤差須符合以下規定：
 - (1) 二氧化碳部分：當 CO_2 濃度大於 4.0 % 時，重複分析讀值誤差不得超過 0.3 % (v/v)；當 CO_2 濃度小於或等於 4.0 % 時，讀值誤差不得超過 0.2 % (v/v)。
 - (2) 氧氣部分：當 O_2 濃度小於 15.0 % 時，重複分析讀值誤差不得超過 0.3 % (v/v)；當 O_2 濃度大於或等於 15.0 % 時，讀值誤差不得超過 0.2 % (v/v)。
 - (3) 一氧化碳部分：重複分析誤差不得超過 0.3 % (v/v)。
- 3.每日採樣後，使用空氣中 O_2 濃度做確認，讀值應介於 20.9 ± 0.5 % 範圍內，以確保 O_2 吸收能力正常。

(三) 檢量線：相關係數應大於或等於 0.995。

- (四) 檢量線查核：每日分析前、每批次或每十二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 $\pm 15\%$ 以內。
- (五) 空白分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個空白樣品分析，空白分析值應小於二倍方法偵測極限。
- (六) 查核樣品分析：每批次或每十個樣品至少應執行一個查核樣品分析，查核樣品之回收率應介於 80 至 120% 間，以確保數據之品質。
- (七) 重複樣品分析：每批次或每十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 %。
- (八) 破出率測試：前後吸收瓶均須個別進行檢測，後吸收瓶檢測量不得超過前吸收瓶之 5% (檢測量小於方法偵測極限時除外)，以保證採樣過程無破出問題。

十、精密度與準確度

標準品	準確度 (%)	精密度 (%)
丙烯醯胺	99.0±8.3	4.2
己內醯胺	96.3±4.5	2.3
二甲基甲醯胺	94.9±9.9	5.2
二甲基亞砷	99.6±8.2	4.1

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，丙烯醯胺等有機空氣污染物檢測技術開發研究，EPA-100-1602-02-03，中華民國100年。
- (二) 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 A101.73C，中華民國97年。
- (三) Marcus V.J. Bomfim et al., Migration of 3-caprolactam residues in packaging intended for contact with fatty foods . Food Control 22 681- 684, 2011.
- (四) James N. Fulcher et al., Determination of Acrylonitrile in Stationary Source Emissions by Impinger Sampling and Gas Chromatography with Nitrogen-Phosphorus Detection .Anal. Chem. 61, 2743-2746, 1989.
- (五) Dietmar Glindemann et al., Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Waste Residues and Municipal Waste Water Odor by Dimethyl Sulfide (DMS): the North-East WPCP Plant of Philadelphia. Environ. Sci. Technol 40, 202-207, 2006.
- (六) Jose´ A. Rufia´ n-Henares et al., Determination of acrylamide in potato chips by a reversed-phase LC–MS method based on a stable isotope dilution assay. Food Chemistry 97,555–562, 2006.

註 1：吸氣嘴內不填充玻璃纖維棉、濾紙等過濾物質，需保持管內採樣氣體之暢通。

註 2：如選用非無水乙醇時，必須先進行試劑空白分析，分析結果小於 2 倍方法偵測極限，才可使用。

表一 圖形截面之測定點適用排放管道直徑

適用排放管 道直徑 2R (m)	半徑 區分數	測定 點數	測定點至排放管道中心之距離 (m)				
			r ₁	r ₂	r ₃	r ₄	r ₅
1 (含) 以下	1	4	0.707 R	-	-	-	-
1~2 (含)	2	8	0.500 R	0.866 R	-	-	-
2~4 (含)	3	12	0.408 R	0.707 R	0.913 R	-	-
4~4.5 (含)	4	16	0.354 R	0.612 R	0.791 R	0.935 R	-
4.5 以上	5	20	0.316 R	0.548 R	0.707 R	0.837 R	0.949 R

表二 長方形及正方形截面之測定點之取法

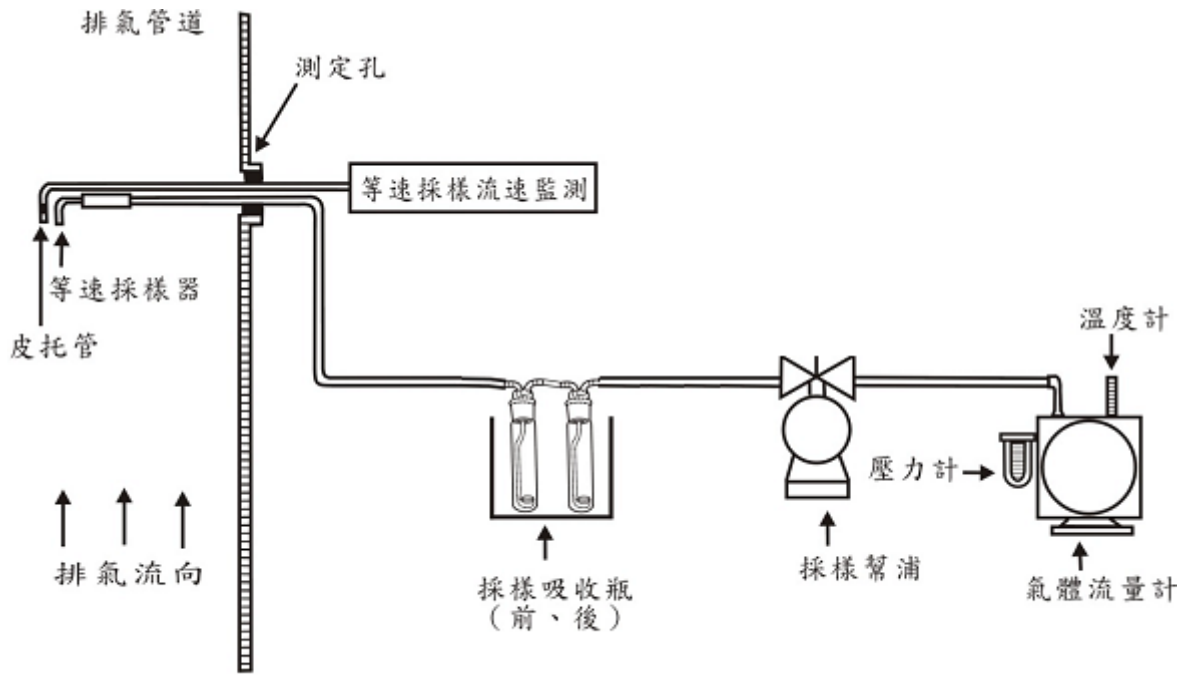
排放管道截面積 A(m ²)	區分後之邊長 ι(m)
1 (含) 以下	$\iota \leq 0.5$
1 - 4 (含)	$\iota \leq 0.667$
4 - 20 (含)	$\iota \leq 1$

表三 採樣設備校正品質規定一覽表

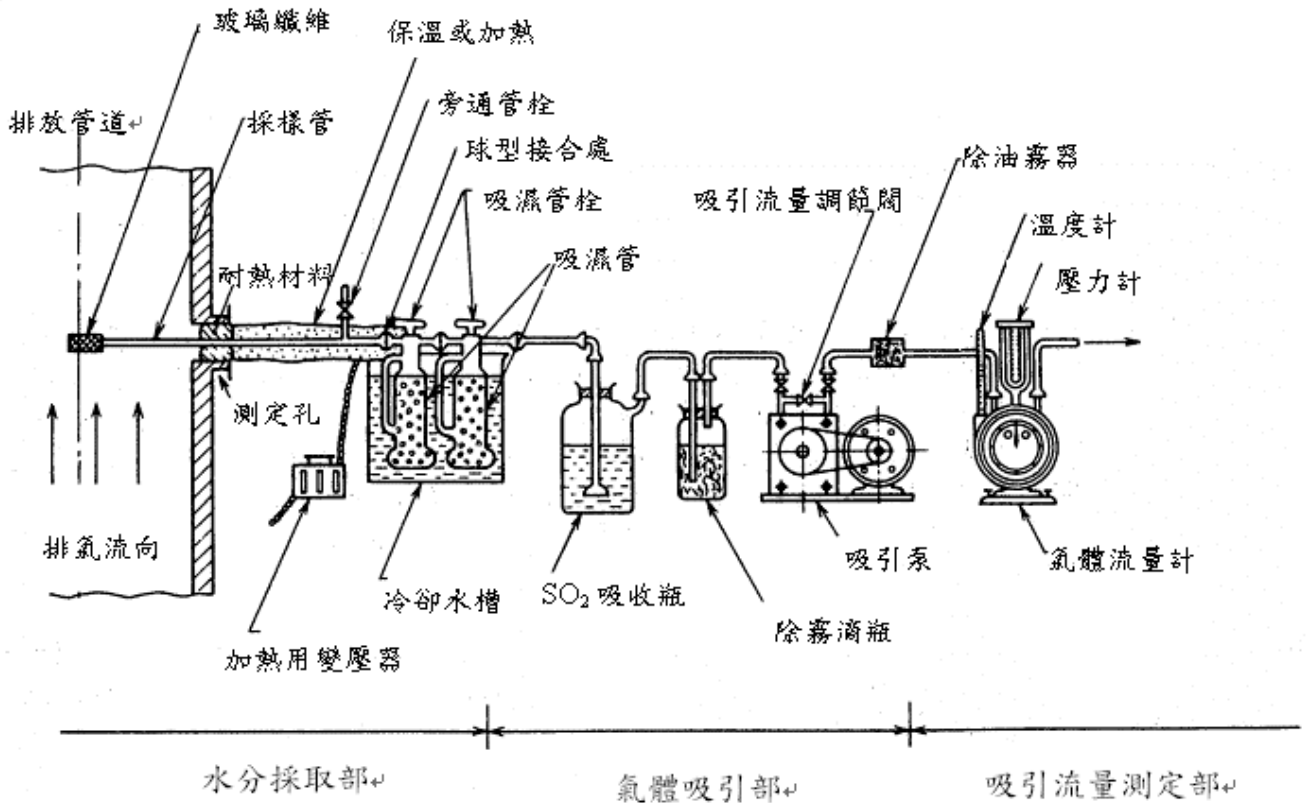
設 備	方 式	頻 率	管 制 值
一級標準流量計	校正	一年	誤差 ± 1 % 內
二級參考流量計	校正	一年	誤差 ± 2 % 內
溼式流量計	校正	6 個月	誤差 ± 2 % 內
乾式氣體流量計	校正	6 個月	誤差 ± 2 % 內
溫度計	校正	6 個月	量測環境溫度：誤差 ± 2 °C 內 量測排氣之溫度：誤差 ± 1.5 % 內 (絕對溫度)
氣壓計	檢查	採樣前	誤差 ± 2.5 mmHg 內
吸氣嘴	校正	6 個月	最大與最小測值度小於等於 0.1 mm
天平	檢查	現場	誤差 ± 0.01 g 內

表四 採樣品質管制規定一覽表

方 式	頻 率	管 制
水分採樣裝置測漏	每件水分採樣前後 (如裝置無法進行採樣後測漏則免)	不得超出水分採樣流量的 2 %
採樣組裝測漏	每件採樣前後或更換組件時	不得超出採樣流量的 4 %
煙道排氣組成測定裝置 (Orsat)	測定前	滲漏率不得大於 0.2 mL / 4 min
壓力、溫度等訊號轉換系統	6 個月	依本方法相關規定



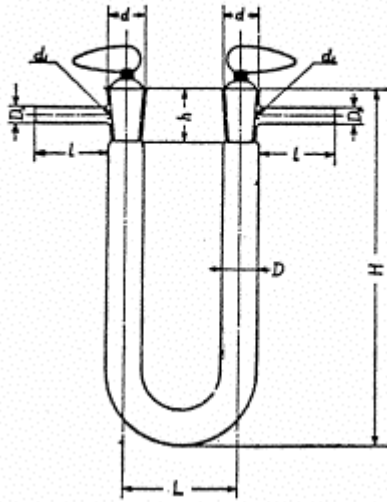
圖一 氣體採樣裝置之圖例



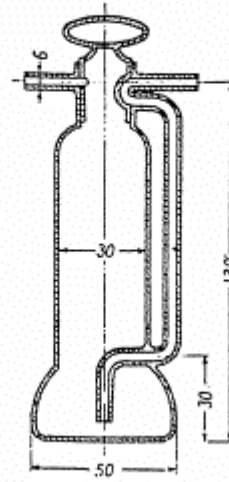
圖二 水分採樣裝置組裝圖例

單位：mm

(a) U型吸濕管

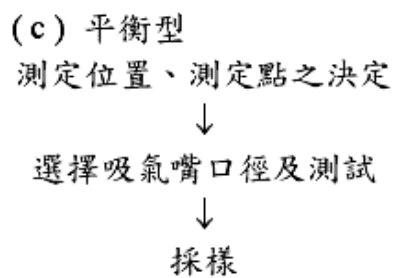
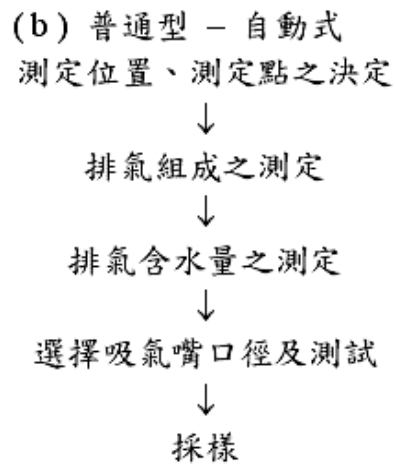
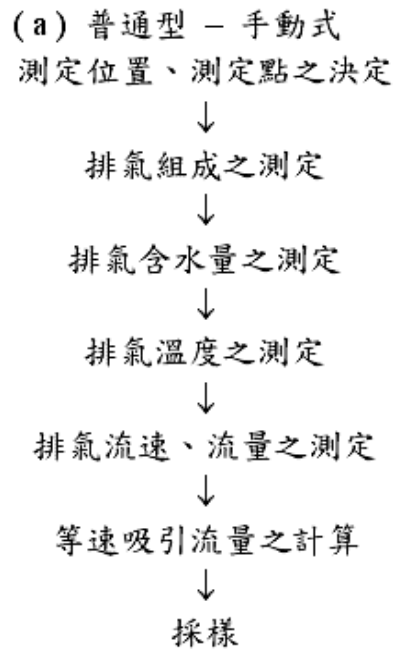


(b) Sheffield 型吸收瓶

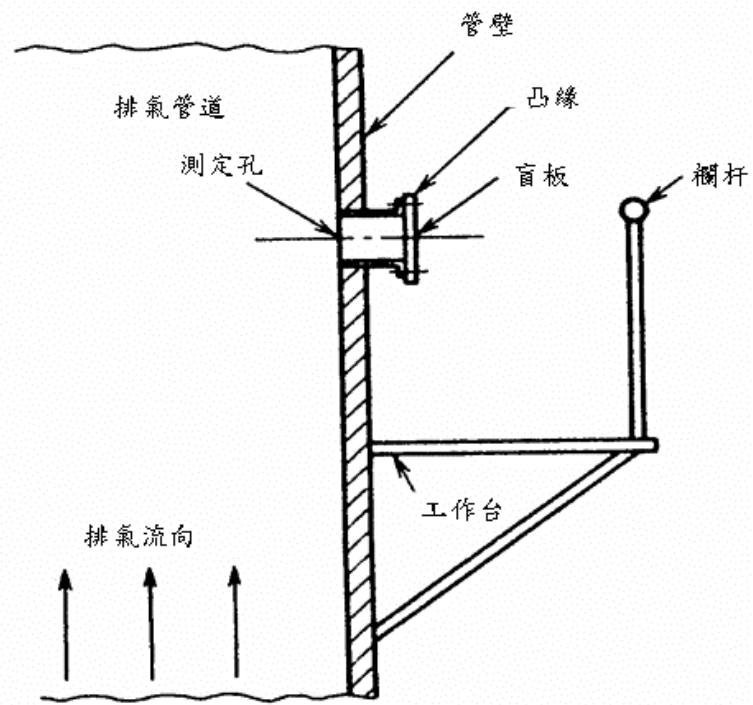


標稱尺度	12	15	16
管外徑 D	12 ± 0.7	15 ± 0.7	18 ± 0.7
管距離 L	45 ± 3	50 ± 3	60 ± 4
高度 H	120 ± 3	150 ± 4	180 ± 4
側管外徑 D ₁	5 ± 0.5	6 ± 0.5	7 ± 0.5
側管長度 l	25 ± 2	30 ± 2	30 ± 2
首部內徑 d	10.0	12.0	14.5
首部高度 h	18 ± 1	18 ± 1	20 ± 1
孔徑 d ₁	2 ± 0.5	3 ± 0.5	3 ± 0.5

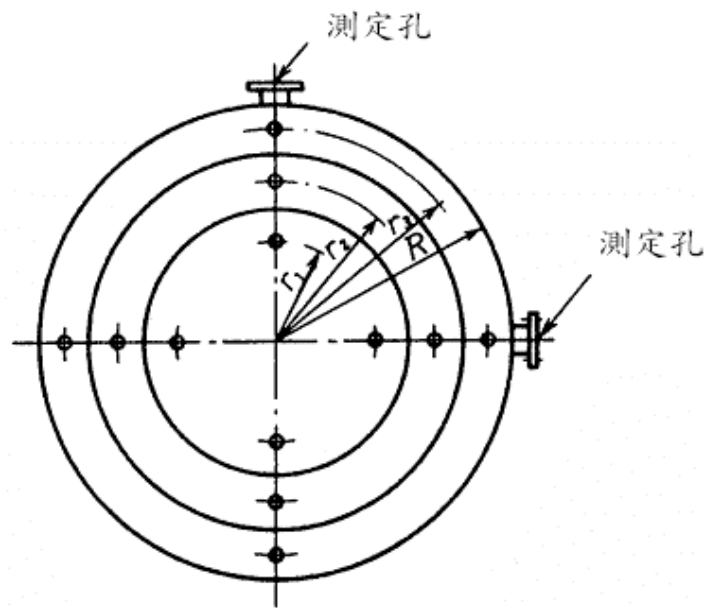
圖三 吸濕管之圖例



圖四 採樣流程

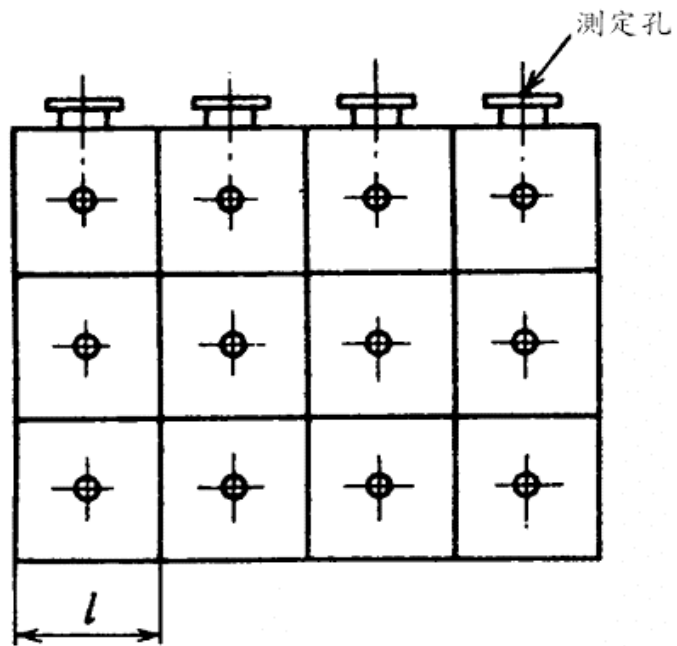


圖五 測定孔構造圖例



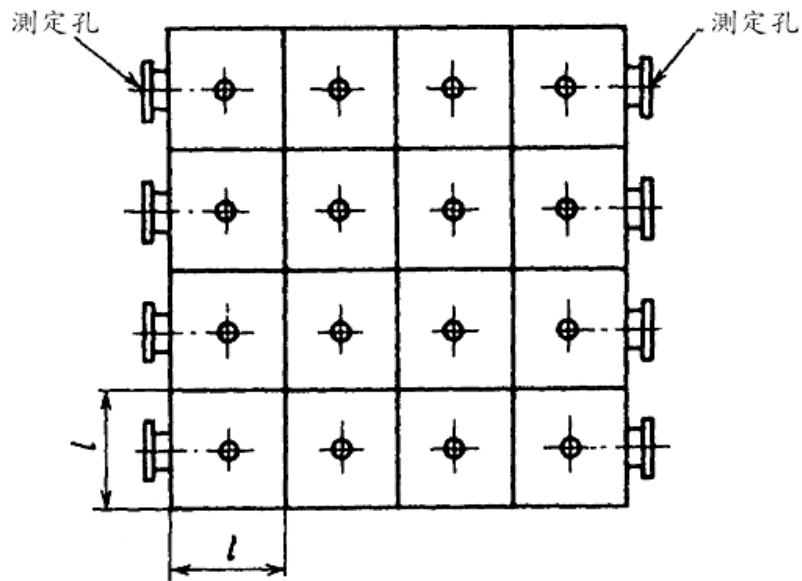
(半徑區分數 $Z=3$ ，測定點=12)

圖六 圓形截面測定點圖例



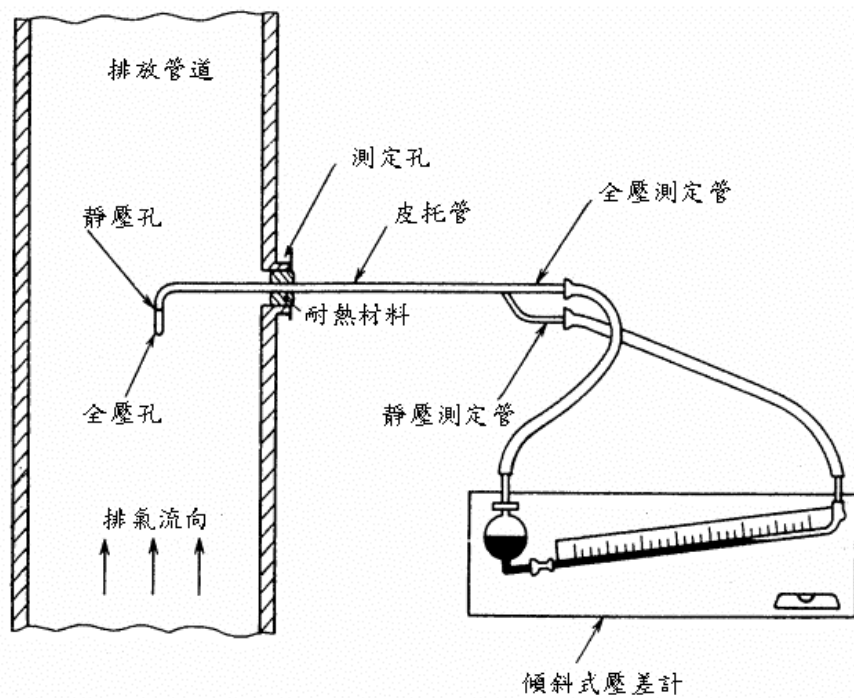
(測定點為 12 點之情形)

圖七 長方形截面測定點圖例

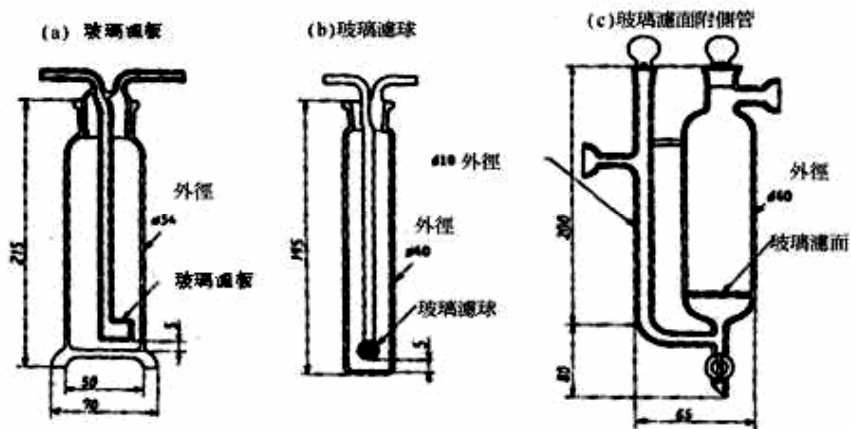


(測定點為 16 點之情形)

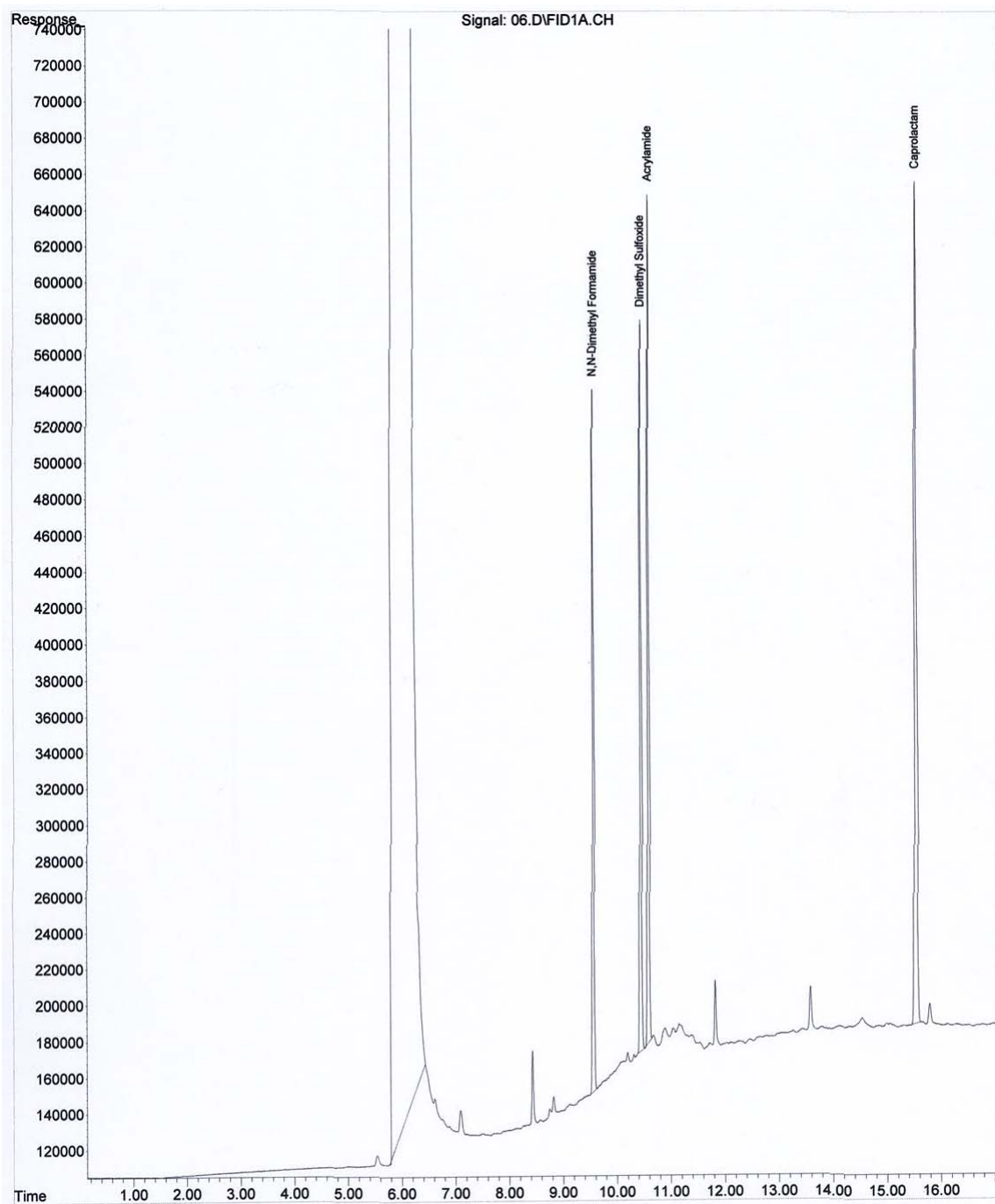
圖八 正方形截面測定點圖例



圖九 使用皮托管測排氣流速圖例



圖十 250 mL 吸收瓶圖例



圖十一 二甲基甲醯胺 (Dimethyl Formamide)、二甲基亞砜 (Dimethyl Sulfoxide)、丙烯醯胺 (Acrylamide) 和己內醯胺 (Caprolactam) 之層析圖譜與滯留時間位置圖