

# 排放管道中N-甲基吡咯酮與異丁醇檢測方法－試劑水吸收／氣相層析火燄離子偵測法

中華民國104年4月22日環署檢字第1040030894號公告

自中華民國104年8月15日生效

NIEA A747.10B

## 一、方法概要

排放管道中氣態N-甲基吡咯酮（N-Methyl Pyrrolidinone, NMP）與異丁醇（Isobutanol, IBA）經定流率之採氣泵採集於含試劑水（D.I. Water）吸收液之吸收瓶後，以注射針取樣注入氣相層析火燄離子偵測系統（GC-FID），測定樣品中N-甲基吡咯酮與異丁醇濃度。

## 二、適用範圍

本方法適用於排放管道中氣態N-甲基吡咯酮與異丁醇化合物之濃度分析。適用範圍受限於樣品收集時有機化合物在衝擊瓶捕集時可能的破出效應，一組衝擊瓶所收集不得大於90L。

## 三、干擾

- （一）採樣過程中，由於N-甲基吡咯酮與異丁醇水溶性高，煙道氣含水率超過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）交互污染發生於分析高濃度後分析低濃度樣品，分析一異常高濃度樣品後，應分析一潔淨之試劑水溶液來確認是否有交互污染現象。
- （四）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150 mL（附刻度）之吸收瓶，各內裝50 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 $120\pm 14^{\circ}\text{C}$ 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：控制氣體流率。
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。抽氣流率最大為 $3.0\text{ L/min}$ 。
8. 氣體流率計：經校正合格，流率範圍至少包含 $1000\text{ mL/min}$ 。

## (二) 分析設備

氣相層析火焰離子偵測系統：

1. 注射器：溫度  $250^{\circ}\text{C}$ ，注射量體積為  $0.5\ \mu\text{L}$ ，以注射針直接注入不分流 (Splitless) 進樣。
2. 偵測器：溫度 $250^{\circ}\text{C}$ ，火焰離子偵測器。
3. 分離管柱：DB-624， $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm ID}$ ，膜厚為  $3.0\ \mu\text{m}$ 或同等級分離管柱。

## 五、試劑

### (一) 溶劑

吸收液：不含待測物之試劑水。

### (二) N-甲基吡咯酮與異丁醇標準液

1. N-甲基吡咯酮與異丁醇藥品：純度為99%以上，用於標準品製備。
2. 儲備標準液：各吸取 $0.02\text{ mL}$  N-甲基吡咯酮與異丁醇藥品移入 $10\text{ mL}$ 量瓶中，以吸收液加至標線，濃度分別約為 $0.0021$ 與 $0.0016\text{ mg/L}$ ，應於  $4\pm 2^{\circ}\text{C}$  下冷藏。

### (三) 氣體

1. 載流氣體：純度99.999%以上之氮氣或氬氣。
2. 空氣。
3. 氫氣：純度99.99%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試劑水作為吸收液，連結氣體採樣裝置，如圖一所示，吸收瓶需置於冰浴中冷卻。
3. 將三通活栓轉至旁路，並調整採氣流率約為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、流量計氣體溫度及錶壓。
7. 取樣品氣體約20 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，並同時讀取流率計之數值，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後，攜回實驗室分析。

### (二) 樣品保存

採樣完成後樣品應於 $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保存，且應在14 天內完成待測物之分析工作。

## 七、步驟

### (一) 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（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。

(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, 電子流率控制流率為 8 mL/min。
2. 輔助氣體: 氮氣, 電子流率控制流率為 40 mL/min。
3. 管柱溫度: 起始溫度 40°C, 再以 10°C/min 升溫至 150°C 後, 再以 20°C/min 升溫至 220°C 後, 維持 12 min。
4. 定性分析: 本方法對氣態化合物之定性判斷乃根據化合物之滯留時間, 但可能因應層析條件, 如溫度程式, 載氣流率, 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:

$$C = \frac{R \times A \times (273 + T) \times 760 \times 22.4}{V \times M \times 273 \times (Pa + Pm - Pv)}$$

*A*: 吸收瓶中吸收液之最終體積 (mL)

*C*: 排放管道排氣中待測 N-甲基吡咯酮與異丁醇之濃度 (ppm)

*V*: 排放管道排氣採樣之總體積 (L)

*M*: N-甲基吡咯酮與異丁醇之分子量 (g/mole)

*Pa*: 採樣時之壓力 (mmHg)

*Pm*: 氣體流率計所顯示之壓差 (mmHg)

*R*: 待測樣品溶液之 N-甲基吡咯酮與異丁醇濃度 (mg/L)

*Pv*: T°C 下飽和水蒸氣壓 (mmHg) (濕式用)

*T*: 氣體流率計所顯示氣體之溫度 (°C)

由下列公式可換算成在 1 大氣壓、0°C 下之 N-甲基吡咯酮與異丁醇濃度  $C^*$  (mg/Nm<sup>3</sup>)

$$C^* = (N\text{-甲基吡咯酮與異丁醇之分子量}/22.4) \times C$$

#### 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 (如圖三) 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，添加樣品回收率應介於 85 ~ 115%間。
- (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N-甲基吡咯酮等有機空氣污染物濃度測值應小於 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

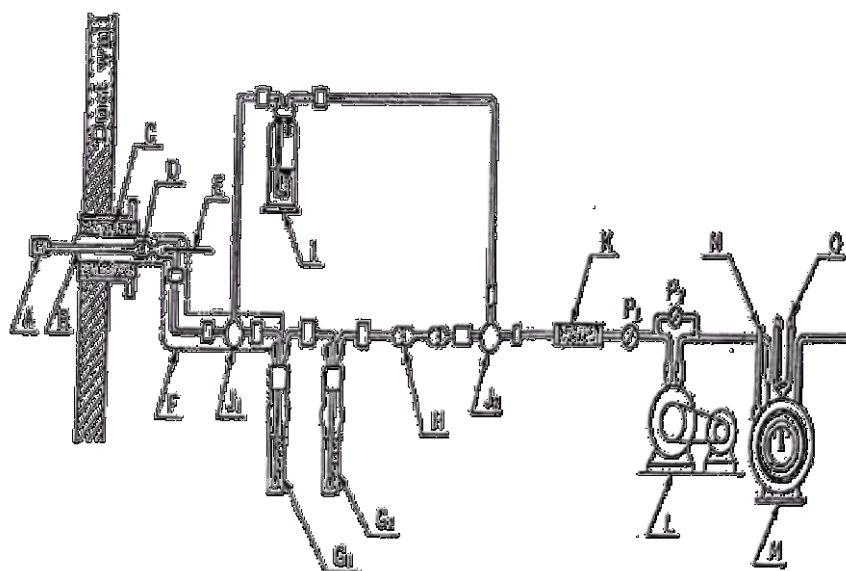
單一實驗室以標準液加熱汽化模擬採樣及分析結果，方法偵測極限及精密度與準確度整理如表一。

#### 十一、參考文獻

- (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.

表一 排放管道中N-甲基吡咯酮與異丁醇有機化合物檢測方法驗證結果

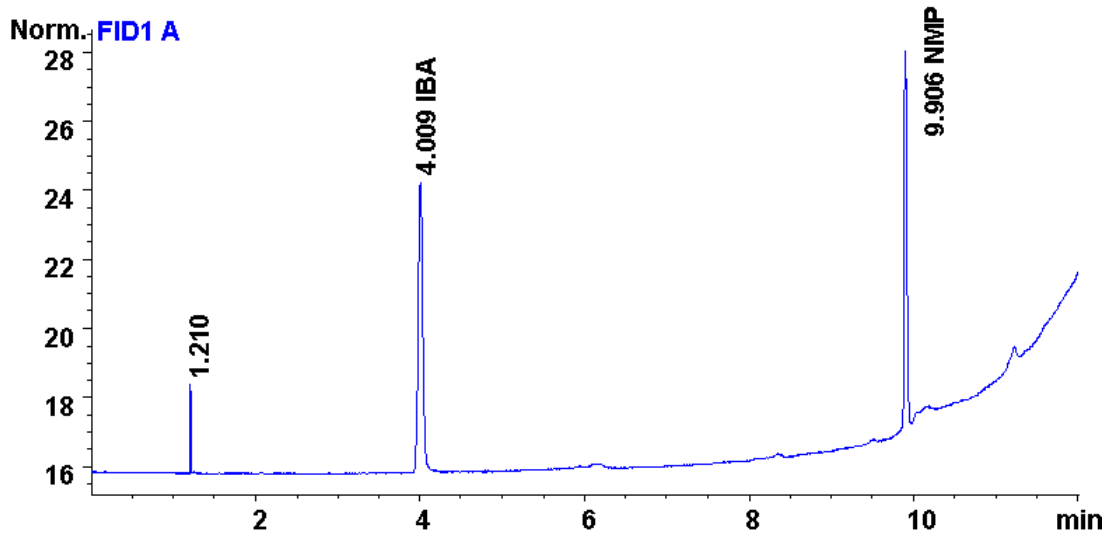
化合物名稱	方法偵測極限 (mg/m <sup>3</sup> )	準確度 (%)	精密度 (%)
N-甲基吡咯酮 (N-Methyl Pyrrolidinon)	0.064	113.7	4.2
異丁醇 (Isobutanol)	0.007	107.3	3.9



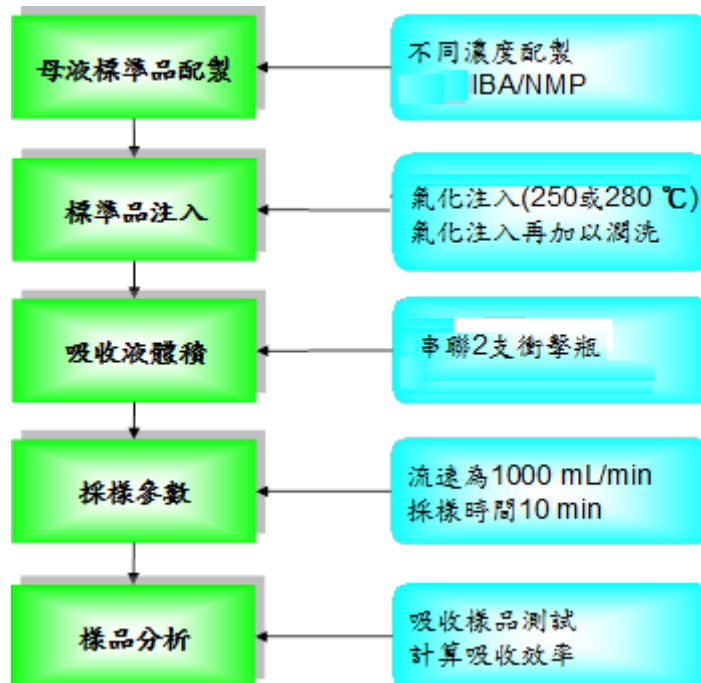
A：過濾材質	G <sub>1</sub> ：第一吸收瓶	L：採樣泵
B：採樣管	G <sub>2</sub> ：第二吸收瓶	M：氣體流率計
C：保溫材料	H：玻璃過濾器	N：溫度計
D：鐵氟龍管	I：沖洗瓶	O：壓力計
E：熱電偶溫度計	J <sub>1</sub> ,J <sub>2</sub> ：氣體通道之三通活栓	P <sub>1</sub> ,P <sub>2</sub> ：調整流率用活栓
F：加熱器	K：乾燥管（矽膠）	

（資料來源：參考資料二）

圖一 排放管道中 N-甲基吡咯酮與異丁醇採樣組裝圖例



圖二 N-甲基吡咯酮與異丁醇（濃度約為 46.6 與 60.1 mg/L）樣品層析圖例



圖三 模擬採樣流程圖

