

空氣中 VOCs 檢測技術

陳正昌

上準環境科技股份有限公司經理

王敦正

上準環境科技股份有限公司環檢實驗室主任

一、前言

空保處自民國 84 年 7 月起開徵空氣污染防制費來首要針對懸浮微粒、硫氧化物及氮氧化物等污染物進行空污費的徵收，實施多年以來已有相當顯著的效果。然近年來工業技術發達、半導體及光電科技發展及石化產品盛行，大氣中主要污染物有被揮發性有機化合物取代的趨勢。

在地球暖化的議題下，大都只談論 CO₂ 排放量的抑制，實際上揮發性有機化合物因其具有吸收紅外線的效應，以及為臭氧光化學反應之前驅物質，亦是對暖化現象有相對的貢獻，VOCs 有些會形成可呼吸性之懸浮微粒，甚至有些化合物是具有毒性，對人體的健康造成相當的危害，故對於 VOCs 的重視是日與遽增。

有鑑於此，臭氧濃度逐年升高，對於臭氧產生之前驅物質 VOCs 應加速改善，以減緩臭氧之污染程度，因此，立法院於 94 年 11 月 10 日審查空污費預算之主決議：應於 96 年開徵 VOCs 空污費，透過運用經濟誘因制度，促使固定污染源著手增設或改善污染防制設備之防制效率，達到 VOCs 污染排放減量之目的。

二、檢測方式

為了解 VOCs 污染排放減量之程度，對於其採樣分析技術就必須有所提昇，針對 VOCs 的分析主要利用 FT-IR、GC/FID、GC/MSD 等分析技術。在此以目前環檢實驗室較常運用的 GC/MSD 分析技術簡述如后：

參考環保署環境檢驗所公告之 NIEA A715.12B、US EPA TO-14、US EPA



TO-15 方法來進行空氣中的揮發性有機化合物(VOCs)氣體的採集分析。將已先抽至 10-2 mmHg 真空度之不銹鋼筒以瞬間吸入或固定流量採集方式收集空氣中揮發性有機化合物，利用冷凍捕集方式濃縮一定量的空氣樣品，再經熱脫附至氣相層析注入口前端再次冷凍聚集，最後注入氣相層析質譜儀(GC/MS)中測定樣品中揮發性有機化合物的含量。





(一) 注意事項

1. 可能來自不正確操作、清洗不完全或分析系統的污染。故組裝使用前、後需做實驗室空白試驗以測試系統是否有污染。樣品中過量的水氣將會對分析造成干擾，所以分析系統必需裝有適當之除水裝置或減少樣品體積量以避免水氣干擾。
2. 空氣中二氧化碳會造成干擾。
3. 採樣位置之代表性。
4. 採樣結束後務必鎖緊，以防止不當來源之污染。

(二) 採樣設備

<p>限流裝置：可適當控制流速之裝置，如針閥、小孔流量計。</p>	
<p>不銹鋼採樣筒：其內壁經特殊鍍鎳磨光處理。</p>	
<p>乾式流量計：不銹鋼採樣筒限流裝置的流量校正。</p>	
<p>粒狀物過濾器：小於 10 μm(含)以下之過濾器。</p>	

(三) 分析設備

<p>不銹鋼採樣筒清洗系統 (Entech Model 3100)：不銹鋼採樣筒的清洗工作。</p>	
<p>動態稀釋系統 (Entech Model 4600)：標準氣體濃度的配製。</p>	
<p>不銹鋼採樣筒自動進樣系統 (Entech Model 7016CA)：不銹鋼採樣筒的進樣系統。</p>	
<p>不銹鋼採樣筒預濃縮系統 (Entech Model 7100)：不銹鋼採樣筒氣體預濃縮工作。</p>	
<p>GC(Agilent 6890 N)：氣相層析儀。 MSD(Agilent 5973 N)：質譜儀。</p>	

(四) 採樣前準備工作

1. Canister 清洗及抽真空操作步驟

- (1) 將使用過的 Canister 放置於抽風櫃中，開啓 Canister 之針閥，進行筒內氣體的排除。排完氣體後，將 Canister 之針閥關閉，並從抽風櫃中取出，裝於清洗組裝之氣體分歧裝置上。
- (2) 開啓清洗裝置中的電力開關。
- (3) 確認氣體導管是否安裝在高純氮之氣體鋼瓶上的調壓閥之氣體出口處。將高純氮之氣體鋼瓶上的閥開啓，並使用調壓閥來調整出口壓力在 6 kg/cm²。
- (4) 將加熱帶套於 Canister 上，開啓電源。將裝於清洗組裝之氣體分歧



管上的 Canister 上的閥旋至最鬆，再往回轉至稍有卡住後再轉 90°。

- (5) 執行八次的清洗循環完畢即進行 Canister 抽真空的動作，等待 Vacuum (mtorr)之壓力為 50 (mtorr)時，再關閉加熱帶之電力。
- (6) 再等待 30 分鐘後將裝於清洗組裝之氣體分歧管上的 Canister 上的閥旋緊，預設之空白測試不需執行上述之動作。
- (7) 每八個為一批，每批需有一個清洗空白測試(以隨機方式進行挑選)。

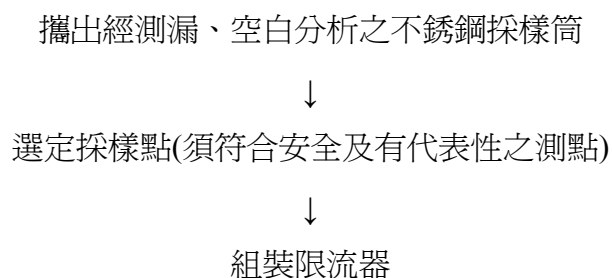
2. Canister 之洩漏測試步驟

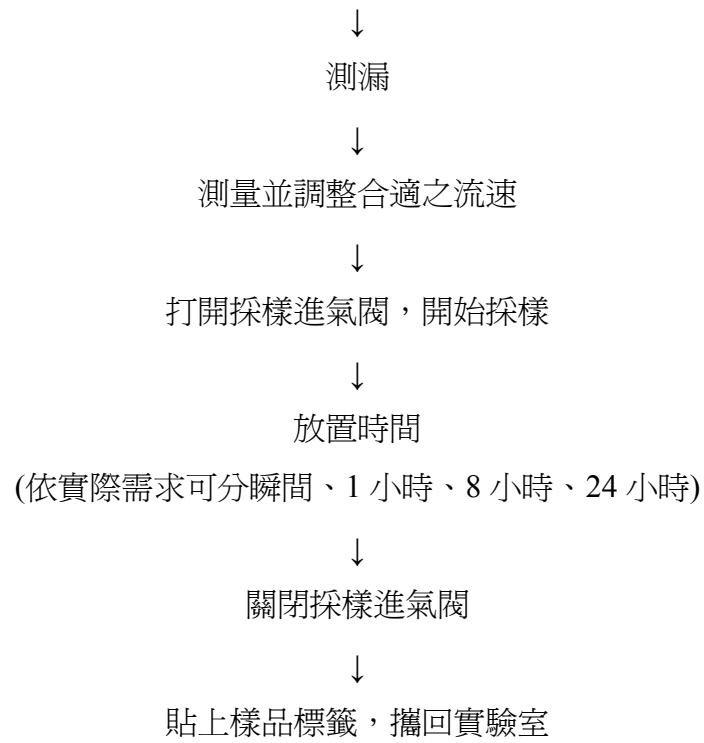
- (1) 以乾淨空氣加壓每一個不鏽鋼採樣筒至自壓力錶上壓力為 30 psig，測量時記錄最初壓力，然後關閉不鏽鋼採樣筒閥門，24 小時後打開閥門，測試及記錄其壓力，記錄於“不鏽鋼採樣筒使用記錄表”。
- (2) 在利用加壓測試法時，假如沒有洩漏情形產生，則 Canister 內之壓力在放置 24 小時期間，實驗室的經驗顯示，應不會降低超過 0.5 psig。(USEPA TO-15 的要求為 2 psig；我國 NIEA 的要求為 0.029 psig，但實際上可以讀到小數下三位的壓力 gauge，其量測範圍只到 5 psig)。

3. Canister 之確認步驟

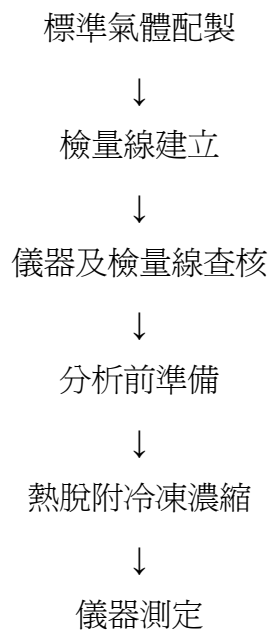
- (1) 空白分析：其目的為了測定 Canister 是否乾淨無污染，其測試頻率需每批或每 10%挑選一個清洗後之 Canister，以乾淨空氣加壓至 30 psia，待測化合物其濃度不可高於其定量極限值，記錄於“不鏽鋼採樣筒空白分析記錄表”。
- (2) 添加分析：於 Canister 內添加各待測化合物，濃度為 10 ppb，並於 4 個小時後分析 Canister；將添加後 Canister 放置在室溫下 7 天，然後再重新分析，與第一次之分析結果記錄於“不鏽鋼採樣筒使用記錄表”。

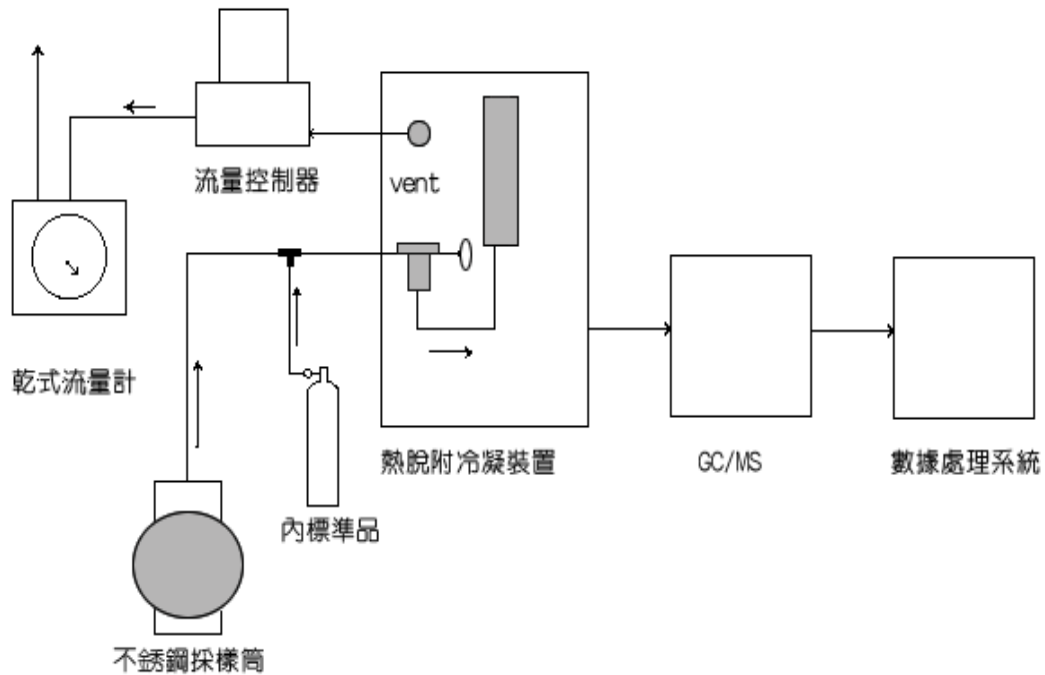
(五) 採樣流程





(六) 分析流程





分析系統簡要流程圖

三、檢測方法之應用

GC/MSD 適用之空氣中揮發性有機化合物名稱

No.	化合物名稱	中文名稱	No.	化合物名稱	中文名稱
1	Acetone	丙酮	32	1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane	1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷
2	Acetonitrile	乙晴	33	Ethyl benzene	乙基苯
3	Acrolein	丙烯醛	34	Heptane	庚烷
4	Acrylonitrile	丙烯晴	35	Hexachlorobutadiene	六氯丁二烯
5	Benzene	苯	36	Hexane	己烷
6	Benzyl Chloride	氯化甲基苯	37	Methanol	甲醇
7	Bromodichloromethane	二氯溴甲烷	38	Methyl chloride	二氯甲烷
8	Bromomethane	溴甲烷	39	Methyl methacrylate	甲基丙烯酸酯
9	1,3-Butadiene	1,3-丁二烯	40	4-Methyl-2-pentanone	4-甲基-2-戊酮
10	2-Butanone	丁酮	41	Alpha-Methyl styrene	α甲基-苯乙烯
11	Carbon tetrachloride	四氯化碳	42	Octane	辛烷
12	Chloro benzene	氯苯	43	n-Pentane	正戊烷
13	Chlorodifluoromethane	二氟氯甲烷	44	Propane	丙烷
14	Chloroethane	氯乙烷	45	Styrene	苯乙烯
15	Chloroform	氯仿(三氯甲烷)	46	1,1,2,2-Tetrachloroethane	1,1,2,2-四氯乙烷

16	Chloromethane	氯甲烷	47	Tetrachloroethene	四氯乙烷
17	3-Chloro-1-Propene	3-氯-1-丙烯	48	Toluene	甲苯
18	Dibromochloromethane	一氯二溴甲烷	49	1,2,4-Trichlorobenzene	1,2,4-三氯苯
19	1,2-Dibromoethane	1,2-二溴乙烷	50	1,1,1-Trichloroethane	1,1,1-三氯乙烷
20	1,2-Dichlorobenzene	1,2-二氯苯	51	1,1,2-Trichloroethane	1,1,2-三氯乙烷
21	1,3-Dichlorobenzene	1,3-二氯苯	52	Trichloroethene	三氯乙烯
22	1,4-Dichlorobenzene	1,4-二氯苯	53	Trichlorofluoromethane	三氯氟甲烷
23	Dichlorodifluoromethane	二氯二氟甲烷	54	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷
24	1,1-Dichloroethane	1,1-二氯乙烷	55	1,2,4-Trimethyl benzene	1,2,4-三甲基苯
25	1,2-Dichloroethane	1,2-二氯乙烷	56	1,2,4-Trimethyl benzene	1,3,5-三甲基苯
26	1,1-Dichloroethene	1,1-二氯乙烯	57	Vinyl acetate	乙烯醋酸酯
27	cis-1,2-Dichloroethene	順-1,2-二氯乙烯	58	Vinyl chloride	氯乙烯
28	trans-1,2-Dichloroethene	反-1,2-二氯乙烯	59	m-xylene	間-二甲苯
29	1,2-Dichloropropane	1,2-二氯丙烷	60	p-xylene	對-二甲苯
30	cis-1,3-Dichloropropene	順-1,3-二氯丙烯	61	o-xylene	鄰-二甲苯
31	trans-1,3-Dichloropropene	反-1,3-二氯丙烯			

四、結語

在全球追求經濟及科技工業的發展，相對帶來更多不同以往的污染，為求環境的永續經營與生態環境保育，更應該有效遏止污染源的排放，並配合更精確的檢測技術，讓可能的排放無所遁形，進而準確的建立揮發性有機化合物的資料庫。為配合政府的環保政策，進而協助國內環保產業提昇環保技術，加速改善國內環境品質，並帶動國內環保產業及檢測技術升級，有效達成污染減量的效果。

參考文獻

1. 行政院環境保護署「空氣中揮發性有機化合物檢測方法－NIEA A715.12B」，94年7月6日。
2. USEPA, “The Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using SUMMA Passivated Canisters Sampling and Gas Chromatographic Analysis”, Compendium method TO-14, May, 1988.
3. Analytical Method for the Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs)



- in Air Collected in SUMMAÒ Canisters and Analyzed by Gas Chromatography/Mass Spectrometry(GC / MS); December, 1991. Draft.
4. USEPA, “The Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography”, Compendium method TO-14A, May,1997.
 5. USEPA, “The Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected In Specially — Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography / Mass Spectrometry(GC / MS)”, Compendium method TO-15, May, 1997.