

空氣中氣相化合物檢測方法

- 抽氣式霍氏紅外光光譜分析法

中華民國九十二年十一月十日環署檢字第 0920081263 號公告

自公告日起實施

NIEA A001.10C

一、方法概要

將環境中空氣樣品連續抽氣導入抽氣式霍氏紅外光 (Extractive Fourier transform infrared , Extractive FTIR) 光譜儀中，測定空氣樣品中有機與無機化合物的含量。

二、適用範圍

本方法可適用於環境空氣中 22 種揮發性污染物(如表一)之檢測，一般如使用 10 m 吸收光徑長之採樣氣體測試腔 (Sampling absorption cell)，方法檢測濃度範圍約如表二所示。本方法亦可應用於其它成分揮發性氣體之檢測，但實驗室必須提供數據證實其可行。

三、干擾

- (一) 紅外光吸收光譜重疊的現象會影響化合物之定量分析，分析人員可運用多變數最小平方法 (Multivariable least squares method) 等數值分析方法，得到重疊化合物之正確濃度值，常用多變數最小平方法如古典最小平方法 (Classic least squares , CLS) 及部分最小平方法 (Partial least squares , PLS) 等。
- (二) 如果化合物分析區間與水的吸收帶有重疊，則空氣中過量的水氣將會對分析造成干擾。
- (三) 如果化合物分析區間與二氧化碳的吸收帶有重疊，則空氣中過量二氧化碳將會對分析造成干擾。
- (四) 所有樣品經過之管路及接頭，如果有黏滯性高之氣體通過時，採樣後應清洗或更新採樣系統元件，以防止下次採樣受到污染。
- (五) 為避免懸浮微粒之干擾，在氣體進入分析儀器之前，應以微粒過

濾器濾除之。

四、設備

(一) FTIR 光譜儀：如圖一設備示意圖，吸收光譜主要架構包括光源、干涉儀、氣體測試腔與偵檢器，建議以 $700 - 4500\text{ cm}^{-1}$ 為其有效掃描光區。

1.光源 (Source)：熱輻射式或同級中紅外光源。

2.干涉儀 (Interferometer)：儀器最小線寬 (Minimum instrument linewidth, MIL)(即為儀器解析度) 建議為 2 cm^{-1} 或更低。光學元件建議使用不會潮解之 ZeSe 或同等級材質。

3.氣體測試腔 (Absorption cell)：多光徑氣體測試腔，鏡片需為不會潮解之 ZeSe 或同等級材質。

4.偵檢器 (Detector)：MCT (Mercury cadmium telluride)、DTGS (Deuterated triglycine sulfate) 或同等級中紅外光偵檢器。建議使用液態氮冷卻式 MCT 以達到最佳的掃描光區與最低之偵測下限

(二) 電腦系統，包含了軟硬體與所需之參考圖庫。用於光譜資料之擷取、儲存與分析，相關資料應須備份。

(三) 採樣幫浦：抽氣量 $0.1 - 10\text{ L/min}$ 。

(四) 調壓閥與採樣管：材質不可與採樣氣體產生反應。

(五) 氣體流量計：用以量測及調整採樣氣體或校正氣體的流量，流量準確度在 20 % 以內。

(六) 溫度量測或控制設備：用於量測或控制採樣系統元件及氣體測試腔的溫度，當採樣設備所在的環境溫度低於 10°C 或高於 30°C 時，則需要使用溫度控制設備。

(七) 壓力計：用於量測氣體測試腔內的絕對壓力，常壓下誤差需小於 1%。

五、試劑

- (一) 氮氣或零級空氣(Zero air)：總碳氫化合物含量 1 ppm 以下且不影響分析結果之氣體。
- (二) 校正用標準氣體 (Calibration transfer standard gas , CTSG)：可追溯國際標準，誤差在 2%以內。另外，合適之氣體濃度值與所使用之氣體種類與吸收光徑長度有關。例如以氮氣為稀釋氣體的乙烯氣體為標準氣體時 (Ethylene in N₂)，建議其濃度與使用的吸收光徑長度之乘積值應介於 100 - 400 ppm-m 之間 (例如使用 10 m 光徑長度時，乙烯濃度應介於 10 - 40 ppm)。
- (三) 液態氮：作為降低紅外光偵檢器溫度之用。

六、採樣及保存

本方法為現場直接抽氣採樣檢測，氣體樣品無須保存及運送。但採集所得之紅外光譜檔案需妥善留存以供後續分析使用。採樣監測使用之液態氮桶和高壓氣體鋼瓶應設有安全洩壓裝置及安全操作程序。

七、步驟

(一) 採樣前準備

1. 採樣計畫書必須包括下面內容：
 - (1) 規劃包括吸收光徑長度、採樣時的氣體測試腔之溫度及壓力、單張光譜的擷取積分時間及 FTIR 光譜波數等設定，與使用偵檢器種類與序號等。
 - (2) 設定化合物之分析區間與預估儀器偵測下限 (Instrument detection limit , IDL)。(參考九、品質管制中之計算方法)
 - (3) 規劃採樣與分析人員。
2. 波數再現性檢查：記錄一個工作場所之空氣樣品光譜，執行波數再現性測試，執行方式及相關修正動作詳見九 品質管制
3. 設定並測試系統反應時間：

先以氮氣或零級空氣直接通過整個樣品的採樣系統並記錄光譜，待光譜穩定後 (約 30 秒的時間) 瞬間以 CTSG 取代氮氣或零級空氣並持續記錄光譜 將 FTIR 系統所測得吸收光譜換算以

計算 CTSG 濃度並求取系統反應時間（偵測系統達到最終穩定濃度之 95%之所需時間）記錄達到設定系統反應時間及採樣流量。

(二) 採樣系統測試

採樣系統組裝如圖二，採樣系統測試步驟如下：

1. 啟動 FTIR 系統，進行暖機以穩定紅外光源、紅外光偵測器與溫度控制系統。
2. 不經過採樣系統，直接將氮氣或零級空氣連續通至紅外光氣體測試腔裡並連續掃描單光束光譜，直到單光束光譜中之水氣吸收達到穩定之水準，使用相同(或大於)於樣品光譜的積分時間以記錄一張單光束（Single beam）光譜，此張單光束光譜即為此系統之背景光譜(Background spectrum, 如圖三所示)。
3. 將氮氣或零級空氣通過整個 FTIR 系統（包含所有採樣組件），確認採樣的流量符合或者超過記錄於測試計畫中系統回應時間之設定。以相同於爾後樣品光譜之積分時間來記錄 N₂ 或零級空氣樣品之單光束光譜，並利用步驟七、（二）2 所記錄之背景光譜計算其吸收光譜。此吸收光譜稱之為系統零級(System zero, SZ)光譜。檢視此 SZ 光譜結果並確認無污染物質出現於紅外光吸收測試腔與採樣系統中。如果探查到污染物質，清洗或更換適當的採樣系統元件(或部分設備)及紅外光吸收測試腔，並記錄一個新的 SZ 光譜。如果此污染物無法被清除，需要於品質管制程序中修訂測試結果及儀器偵測極限（IDL）值（參見九、品質管制）。

(三) 系統校正

1. 使用整個採樣系統，連續通入 CTSG，測得二個以上之採樣前測試 CTSG 光譜。並使用下列公式它們來計算系統之吸收光徑長度。

$$L_s = \frac{L_R P_R A_S}{P_S A_R}$$

其中

L_S : CTSG 樣品光譜所顯示之光徑長度(m)

L_R : CTSG 標準光譜所顯示之光徑長度(m)

A_S : CTSG 樣品光譜之吸收峰面積(abs cm^{-1})

A_R : CTSG 標準光譜之吸收峰面積(abs cm^{-1})

P_S : CTSG 樣品光譜量測時壓力 (mmHg 或 bar)

P_R : CTSG 標準光譜量測時壓力 (mmHg 或 bar)

使用與樣品光譜相同之積分時間。確認 L_S 值與測試計畫設定值差異在 5%以內，確認樣品之溫度、壓力與標準光譜之條件相似（如標準光譜為 1atm、25 °C 下，則氣體樣品應在 10 到 30 °C 與 725 到 795 mmHg 範圍內）。

2. FTIR 系統採樣前（或於品質控制測試執行時再進行採樣）應完成下面的系統檢查項目（對照九、品質管制之說明）。

- (1) IDL 值檢查：使用一 SZ 光譜，計算測試分析物分析區段 IDL 值。確認系統目前之 IDL 值與測試計畫中所列之目標一致。
- (2) 波數再現性檢查：記錄一個工作場所之空氣樣品光譜，並執行描述於九、品質管制中波數再現性的計算。

(四) 檢測

- 1.使用採樣計畫書中所設定之積分時間，利用整個採樣系統連續採集環境空氣樣品，量測其單光束光譜並取得紅外吸收光譜。
- 2.測試持續時間若超過 2 小時，或者是在採樣期間內移動 FTIR 系統，則需監控系統單光束光譜的強度變化。如果在單光束光譜的非吸收區域內有超過 5%的變化發生，則中斷採樣並重新記錄一個新的背景光譜。每個採樣位置所量測到的樣品光譜之採樣時間不能低於系統的反應時間(參考七、(一)採樣前準備步驟 3)。

- 3.參考七、(二)採樣系統測試步驟 3,採集至少一筆採樣後測試氮氣或是零級空氣的 SZ 光譜;確認採樣系統沒有被污染。
- 4.製備一個採樣後測試背景光譜(選擇性步驟)。

八、結果處理

檢測樣品每張吸收光譜之吸光度 (A) 是由背景單光束光譜之強度 (B) 及檢測樣品單光束光譜之強度 (S) 計算求得的。其計算式為

$$A = -\log_{10}(S/B)$$

圖四為FTIR吸收光譜範例。

一般而言,特定濃度範圍內,化合物濃度與其吸光度遵循比爾定律(Beer's law)呈線性關係。對於多成分氣體樣品之同一光譜波數下,吸光度與成分濃度之關係式可以寫為

$$A_i = \sum_{j=1}^M L_s a_{ij} C_j$$

其中

i = 用於標明某一光譜波數之索引。

A_i = 於第 i 個光譜波數所觀察樣品之吸收度。

L_s = 樣品的吸收光徑長度(m)。

j = 樣品中具吸收光的化合物索引。

a_{ij} = 第 j 化合物於 i 波數的吸收係數 (abs/ppm/m)。

C_j = 第 j 化合物的濃度 (ppm)。

M = 具吸收光的化合物總數。

當一個待分析化合物其設定之分析區間內中只有單一化合物的吸

收峰出現時，則此化合物之樣品中濃度可以依下式估算而得。

$$C_S = (CCP_R * A_S * P_R) / (A_R * L_S * P_S)$$

其中

C_S ： 樣品中此種化合物的濃度 (ppm)

CCP_R ： 此化合物標準吸收光譜之濃度與吸收光徑長度乘積值 (ppm-m)

A_R ： 樣品光譜在此分析區間之積分吸收面積(abs-cm⁻¹)

A_S ： 標準光譜在此分析區間之積分吸收面積(abs-cm⁻¹)

L_S ： 由 CTSG 光譜測試得到之系統吸收光徑長度(m)

P_S ： 樣品光譜量測時壓力 (mmHg 或 bar)

P_R ： 標準光譜量測時壓力 (mmHg 或 bar)

如果同一光區有兩種以上之化合物吸收峰出現且有重疊現象，可以使用分析系統軟體所提供的多變數最小平方數學分析模式(如 CLS 及 PLS 等)，從樣品光譜、標準光譜、吸收光徑和氣體壓力決定分析物濃度之初步估計數值。

所有分析物所用的標準光譜必須達到或者超過下列要求

1. 至少包含一種 CTSG 之光譜。
2. 而任何分析物的樣品吸收也不得超過參考圖庫中該種化合物的最大濃度-光徑的乘積值。
3. 所使用之標準光譜解析度必須與採樣所得光譜相同。

九、品質管制

(一) IDL 估算

使用一筆 SZ 光譜，計算每個化合物相關分析區間中 IDL 值，其方法如下：

對於每個化合物依其分析區間，計算 SZ 光譜於此一分析區間的剩餘平方面積(Residual squared area, RSA)值。如在波數 w_p 到 w_q 間，光譜共有 $q-p+1$ 個資料點，其中 R_i 為各個資料點對應之吸收度。RSA 為估計分析區間之光譜雜訊強度，定義為：

$$RSA = (w_p - w_q) \sqrt{\sum_{i=p}^{i=q} \frac{R_i^2}{q-p}} \quad (\text{abs-cm}^{-1})$$

化合物的 IDL 值可由下式計算：

$$IDL = \frac{(CCP)}{A_R L} (RSA) \quad (\text{abs-cm}^{-1})$$

其中 A_R 為標準光譜於特性光譜區間之吸收度積分面積 (abs-cm^{-1})，可以用簡單的梯型法估算而得；CCP 為標準光譜之濃度與光徑長度乘積 (ppm-m)；L 為使用氣體測試腔之吸收光徑長度 (m)。

確認系統目前的 IDL 值與測試計畫中所列目標是否一致。如果其中任何一個無法達到標準，便需要進行修正動作(參見九、5)。

(二) 解析度與波數再現性測試

使用一張合適的作業場所樣品空氣光譜，完成在下述的波數再現性和解析度測試。

1. 解析度測試

於水氣吸收峰上分別兩個以上獨立吸收峰，量測半高峰寬 (Full width with half maximum, FWHM) (例如 1918 cm^{-1} 與 2779 cm^{-1} 附近的吸收峰)，這些量測的平均值可視作儀器最小線寬 (Minimum instrumental linewidth, MIL)。

2. 波數再現性測試

決定兩個獨立之水氣吸收特徵區中心波數值(Center wavenumber value) w_{S1} 與 w_{S2} 。建議使用位於 1918 cm^{-1} 以及 2779 cm^{-1} 的吸收特峰群組。但任何一對吸收峰相距為 500 cm^{-1} 或以上者也可適用。將上述結果與用於定量之水氣標準光譜中相同吸收特徵之中心波數值 w_{R1} , w_{R2} , 以下述方式相比較：分別計算此兩吸收帶之相對波數準確度(Wavenumber accuracy, WA)

$$WA_i = |w_{Ri} - w_{Si}| \quad \text{for } i=1,2$$

求取 WA 中最大者($WA_{\max}$), 而 $WA_{\max}/\text{MIL}$ 為波數再現性, 如果波數再現性大於 10%時, 可能需要以軟體或硬體調整的方式加以修正。

如果波數再現性或解析度結果其中任何一個無法達到標準, 便需要進行修正動作(參見九、5)。

- (三) 進行採樣前及採樣後 SZ 測試光譜之定性與定量分析, 以確認採樣系統沒有被污染。如果在任何分析區域內發現具有重要意義吸收峰的污染物出現, 便可能需要進行修正動作(參見九、5)。
- (四) 確認量測結果符合測試計畫所設定的品質目標。如未達到設定標準, 也許需要進行修正動作 (參見九、5)。查驗定量樣品分析的結果(八、結果處理), 並手動確認其中的部分結果(包含其中相對高和相對低濃度的部分)以確認分析程式的適當操作。分析人員應該以參考光譜和濃度分析結果產生合成光譜, 並以目視法或數學方法與對應的樣品光譜作比對。或者可以使用光譜扣除法決定樣品光譜中該化合物之濃度, 並與濃度分析結果相比對。
- (五) 修正動作:

如果九、1 到九、4 的結果顯示未達到測試計畫所設定之資料品質目標, 則分析員可能要進行一項或更多項的下述動作:

1. 平均數張連續之樣品光譜以降低光譜之 RSA 值。

- 2.於數學分析中包含污染物的參考光譜。
- 3.使用或製作更準確的分析物或是干擾物參考光譜。
- 4.於數學分析中包含樣品中新出現之化合物參考光譜。
- 5.於數學分析中排除在樣品中明顯不存在的分析物和/或干擾化合物。
- 6.修訂原始資料品質目標(包含在測試計畫中)至測試資料所能達成的層次。

完成任何以上的修正動作之後，分析者必須重複九、1 到九、4，並且對於每一個待分析化合物再次評估其 IDL 值。

十、精密度與準確度

儀器偵測下限之預估如表二所列，波數再現性小於 10 %。

十一、參考資料

- (一) US. NIOSH, Organic and Inorganic Gases by Extractive FTIR Spectrometry, Analytical Method 3800, 2002.
- (二) U.S. EPA, Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive FTIR Spectroscopy, 40 CFR, Part 63 APP.A, Method 320, 1998.
- (三) 工業技術研究院環安中心，有害氣體監測技術-FTIR線上長時量測系統研製，八九年度科技專案結案報告，2001。
- (四) 工業技術研究院環安中心，抽氣式霍氏紅外光譜氣體分析儀技術手冊，2003。
- (五) Li, S-N, Yin-Yung Chen, Hui-Ya Shih and J. L. Hong, Using an Extractive Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometer for Improving Cleanroom Air Quality in a Semiconductor Manufacturing Plant, 64:408, Am. Ind. Hyg. Assoc. , 2003.

表一 二十二種揮發性化合物及其物性資料

Compound /synonyms	CAS#	Empirical or molecular formula	MW	BP ()	VP@ 25 (mmHg)
Aromatic hydrocarbons					
Benzene/benzol	71-43-2	C ₆ H ₆	78.11	80.1	95.2
o-Xylene	95-47-6	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.7	144.4	6.7
m-Xylene	108-38-3	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.7	139.1	8.4
p-Xylene	106-42-3	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.7	138.4	8.8
Styrene	100-42-5	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	104.2	145	5
Toluene/toluol	108-88-3	C ₆ H ₅ CH ₃	92.1	110.6	28.4
Aliphatic hydrocarbons					
n-Hexane/ hexyl-hydride	110-54-3	C ₆ H ₁₄	86.18	68.7	151.3
Ketones					
Acetone/ 2-propanone	67-64-1	C ₃ H ₆ O	58.08	58	232
2-Butanone/methyl ethyl ketone	78-93-3	C ₄ H ₈ O	72.11	79.6	95
Alcohols					
Methanol/methyl alcohol	67-56-1	CH ₃ OH	32.04	64.5	95
Halogenated hydrocarbons					
Methylene chloride/ dichloromethane	75-09-2	CH ₂ Cl ₂	84.94	40	349
Vinylidene Fluoride/ 1,1 difluoroethene	75-28-7	F ₂ C=CH ₂	64	-85	26750
Trichloroethylene/ TCE	79-01-6	ClCH=CCl ₂	131.4	87	73.5
Tetrafluoroethylene/ TFE	116-14-3	F ₂ C=CF ₂	100	-76	>2000
Aldehydes					
Formaldehyde	50-00-0	H ₂ CO	30	-21	gas
Epoxides					
Ethylene oxide	75-21-8	C ₂ H ₄ O	44	10.5	gas
Ethers					
Tetrahydrofuran	109-99-9	C ₄ H ₈ O	72.1	66	165

Inorganic compounds

Nitrous oxide	10024-97-2	N ₂ O	44	-53	>2000
Carbon disulfide	75-15-0	CS ₂	76.14	46.3	360
Sulfur dioxide	7446-09-05	SO ₂	64	-10	2543
Ammonia	7664-41-7	NH ₃	17.03	-33.4	5897.6

Inorganic acids

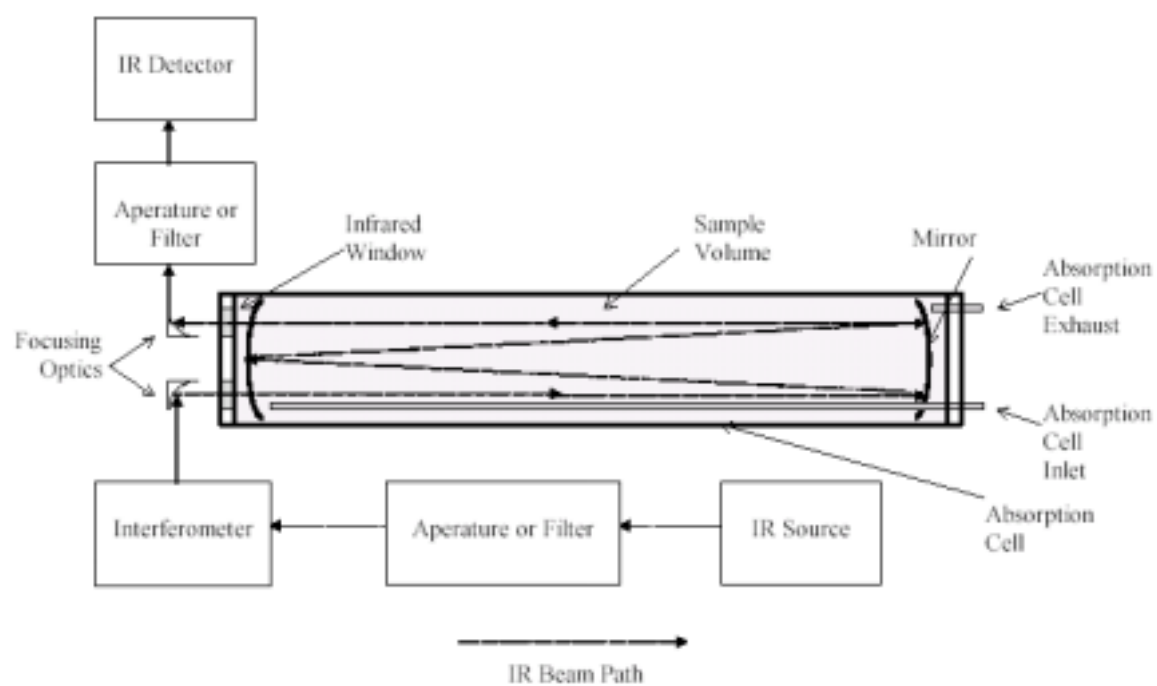
Hydrogen fluoride	7664-39-3	HF	20	19.54	30.755
-------------------	-----------	----	----	-------	--------

表二 二十二種化合物之特性紅外光區資料

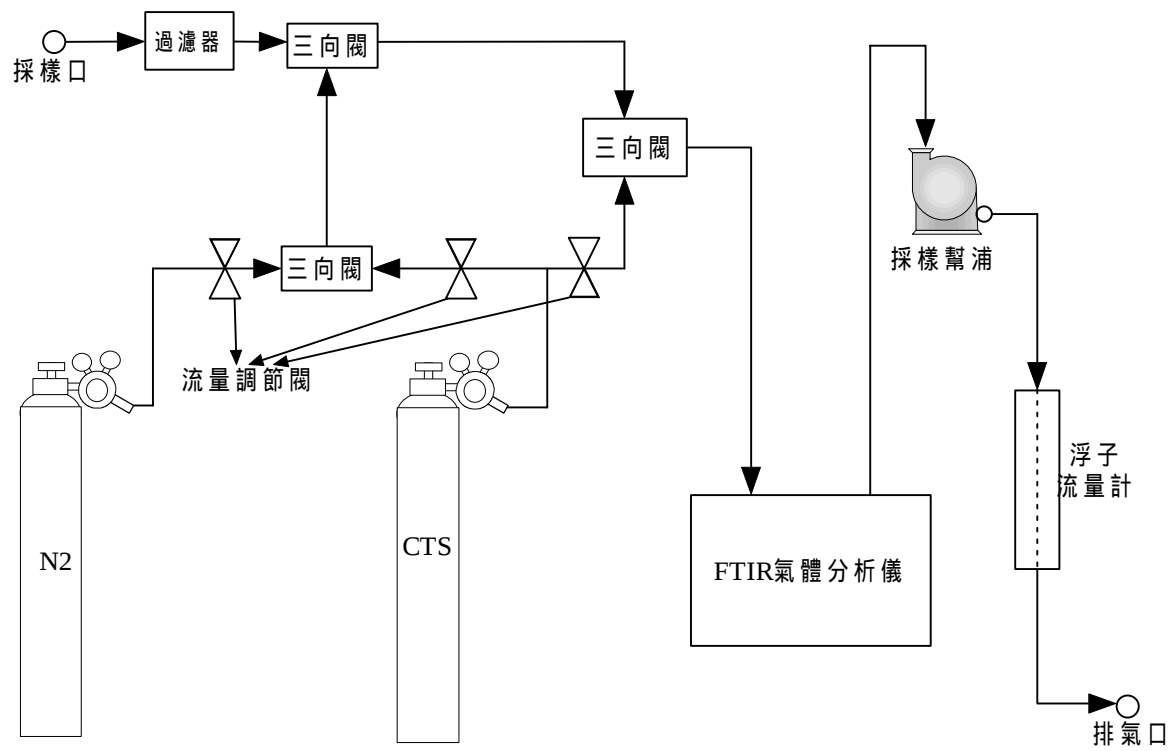
Compound	Analytical region (cm ⁻¹)	Reference spectrum filename	IDL at 10m (ppm)	Max. Conc.at 10m (ppm)	Max. RSA (abs-cm ⁻¹)	Reference spectrum source
Aromatic hydrocarbons						
Benzene	3000-3150	015mav01.spc	0.32	149	.0360	EPA
o-Xylene	709-781	171mav01.spc	0.65	150	.0444	EPA
m-Xylene	782-805	172mav01.spc	1.36	146	.0377	EPA
p-Xylene	749-840	173mav01.spc	1.17	151	.0561	EPA
Styrene	738-944	147mav01.spc	1.84	150	.0363	EPA
Toluene	701-768	tolmav01.spc	1.16	463	.0499	EPA
Aliphatic hydrocarbons						
n-Hexane	2778-3051	095mav01.spc	0.10	150	.0639	EPA
Ketones						
Acetone	1163-1265	192mav01.spc	0.95	148	.0211	EPA
2-Butanone	1127-1235	mekmav01.spc	0.27	463	.0233	3M
Alcohols						
Methanol	941-1100	104mav01.spc	0.28	151	.0447	EPA
Halogenated hydrocarbons						
Methylene chloride	701-789	117mav01.spc	0.31	150	.0620	EPA
Vinylidene fluoride	1080-1215	dfemav05.spc	0.21	25.7	.0930	3M
Trichloroethylene	762-966	tcemav01.spc	0.43	464	.1071	3M
Tetrafluoroethylene	1080-1215	tfemav05.spc	0.17	25.7	.0930	3M
Aldehydes						
Formaldehyde	2727-2844	087bb.spt	0.40	1125	.0267	EPA
Epoxides						
Ethylene oxide	3059-3070	084mav01.spc	0.11	138	.0025	EPA
Ethers						
Tetrahydrofuran	2750-3085	thf405.spc	0.18	41	.0782	3M
Inorganic compounds						
Nitrous oxide	1226-1333	n2omav01.spc	0.36	904	.0301	3M
Carbon disulfide	2109-2200	028mav01.spc	0.13	151	.0123	EPA
Sulfur dioxide	1290-1410	so2.spc	0.35	~200	.1394	NIST
Ammonia	998-1131	nh3mav01.spc	0.77	470	.0363	3M
Inorganic acids						
Hydrogen fluoride	4034-4206	21hfrav	0.93	15.8	0.15	3M

註：儀器偵測極限(IDL)可能會隨著實驗室、分析人員、儀器設備、採樣日期的不同而有

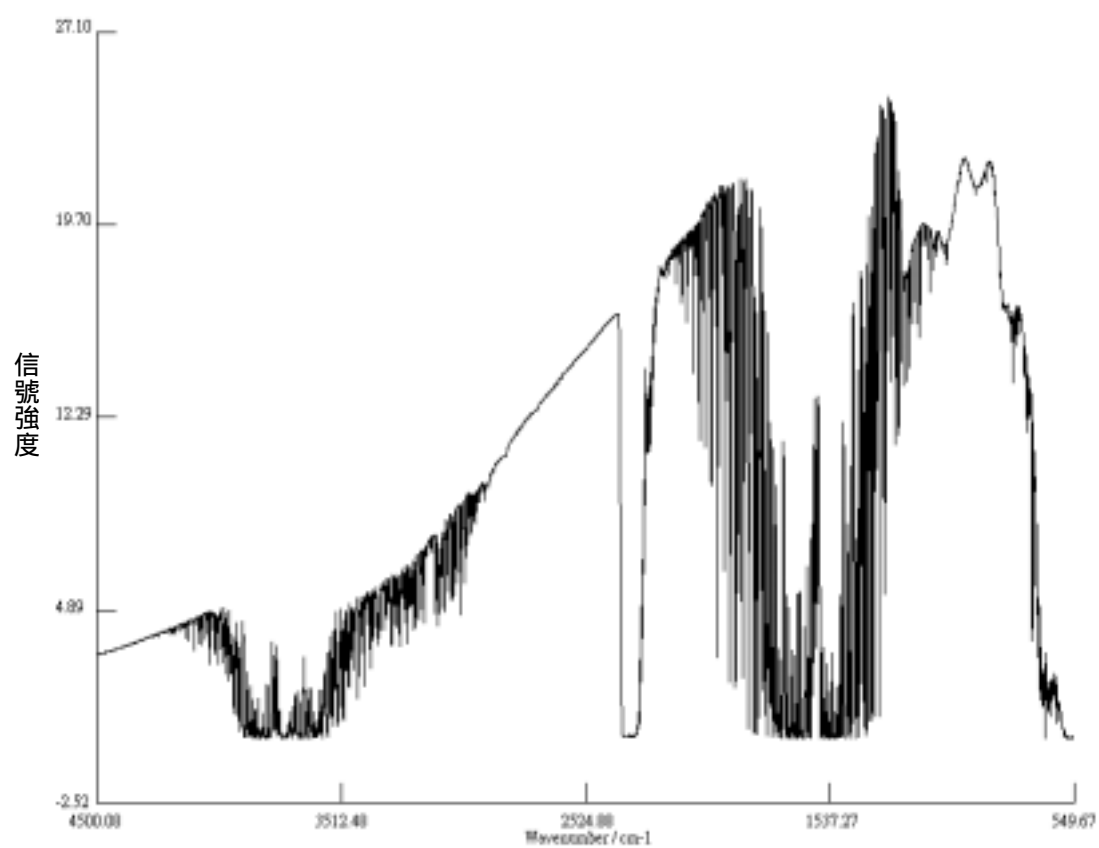
所改變。因此該數值之決定需在與樣品分析完全相同的狀態進行，並只適用於這些分析。此處需要強調的是，以上所列之數值皆為此方法所預期表現之保守估計。



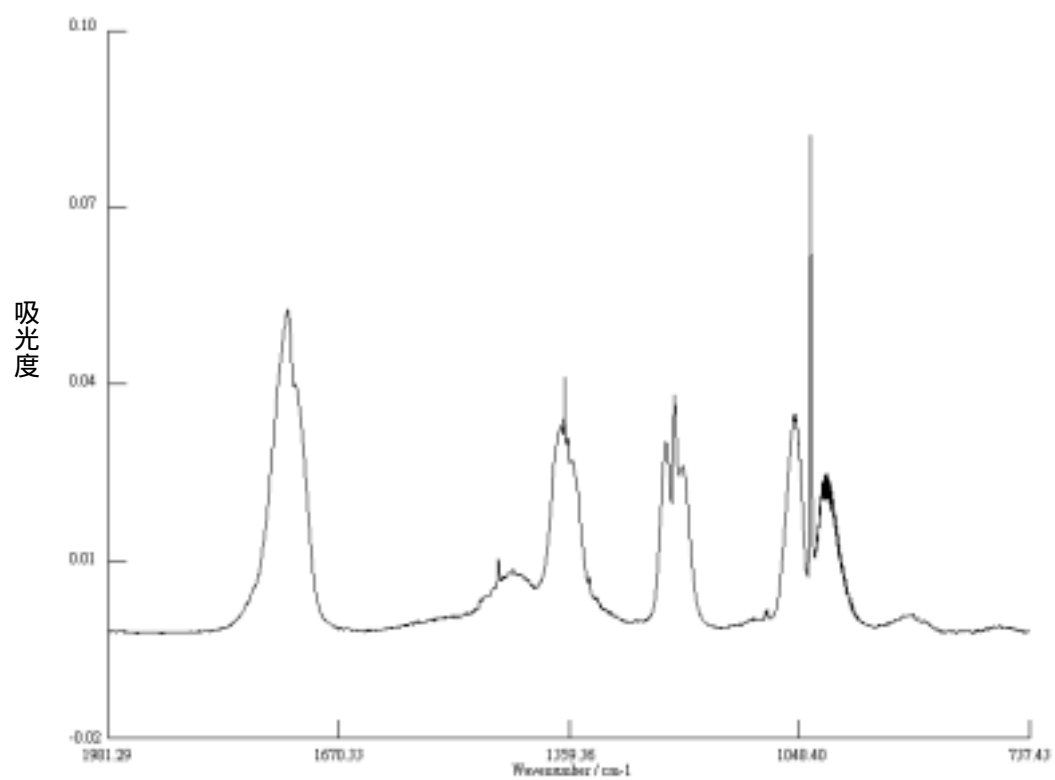
圖一 FTIR 光譜儀設備示意圖



圖二 採樣系統組裝圖



圖三 背景單光束光譜



圖四 FTIR 吸收光譜範例(丙酮與甲醇之吸收光譜圖)