

排放管道中一氧化二氮自動檢測方法—非分散性紅外光法

中華民國 105 年 11 月 25 日環署檢字第 1050095240 號公告
自中華民國 106 年 3 月 15 日生效
NIEA A454.70C

一、方法概要

從排放管道中連續抽出的氣體經採樣系統採樣，經過濾器、冷卻除水裝置，引入非分散性紅外光（NDIR）分析儀測定一氧化二氮（ N_2O ）的含量。

二、適用範圍

本方法適用於測定排放管道中一氧化二氮，測定範圍依量測系統設定之全幅而定，全幅的設定應視排氣中一氧化二氮之濃度而定（註 1）。

三、干擾

排放管道中氣體的水分與一氧化碳會使檢測結果產生誤差。為避免水分干擾，應將採樣管路加熱再以冷卻或滲透乾燥方式去除水分，在樣品進入分析器前應通過轉換器以排除一氧化碳造成的干擾；二氧化碳、二氧化硫及一氧化氮等物質亦會造成干擾。

四、設備與材料

本量測系統概圖如圖一，必要之要件如下：

- （一）採樣管（sampling probe）：採樣管應採用合適耐腐蝕的材料，例如不銹鋼。採樣管應加熱至高於水分露點，以免內部凝結。取樣溫度高的氣體時應冷卻（例如水冷或氣冷），但不應被冷卻到低於水分露點。採樣管直徑大小應適當，以提供符合分析儀的要求的流量。
- （二）初過濾器（Primary filter）：過濾器材料宜由陶瓷或燒結金屬製成，過濾孔徑約為 $10\ \mu m$ ，並可加熱以避免水或酸氣凝結。
- （三）採樣管線（sampling line）：採樣管線材質應為鐵氟龍（PTFE）、全氟烷氧基（PFA）或不銹鋼材質，並可加熱至高於水分露點 $15^\circ C$ 以上。管路直徑應根據管路長度及壓降選用適當者，並配合選用的採樣幫浦性能，以提供分析儀要求的適合流量。
- （四）採樣冷卻器或滲透乾燥器（Sample cooler or permeation drier）：採集的空氣應用冷卻器等冷卻設備充分冷卻，以分離空氣中的水分，一般冷卻溫度建議選擇低於室溫 $2^\circ C$

~5°C，同時樣品處理過程中應排除水分，以避免二氧化氮與二氧化硫溶入冷凝液，以減少可能的誤差來源。

- (五) 採樣幫浦：氣密幫浦，用於從採樣系統連續採集樣品。幫浦可由任何不和樣品氣體反應之物質組成。
- (六) 二次過濾器 (Secondary filter)：二次過濾器是除去殘留的顆粒物質，以保護幫浦和分析儀。過濾器可過濾的顆粒大於1微米的粒狀物。材料建議為 PTFE 或硼矽玻璃。過濾器的尺寸必須從每單位面積所需要的樣品流量和製造商的數據來確定。
- (七) 樣品傳輸管線：不鏽鋼或鐵氟龍管，從水分去除裝置傳輸樣品氣體至採樣幫浦、樣品流量控制器及樣品氣體歧管。此管線不需加熱。
- (八) 樣品氣體歧管 (Sample gas manifold)：使一部分樣品氣體轉向流至分析儀並將剩餘的由旁路出口排出。樣品氣體歧管應可提供將校正氣體直接導入分析儀。樣品氣體歧管可由任何不和樣品氣體反應之物質組成。
- (九) 流量控制器和流量計 (Flow controller and flow meter)：流量控制器及流量計用於設置所需的流量，應用耐腐蝕的材料製成。
- (十) 轉換器 (Converter)：轉換器是一種氧化催化劑管，將採樣中的一氧化碳氧化的為二氧化碳，以減少干擾物的影響。氧化催化劑建議採用錳和銅的氧化物，可以在 120°C 將一氧化碳氧化成二氧化碳。而一氧化二氮的分解溫度高於 300°C，故不影響一氧化二氮的量測濃度。
- (十一) 分析儀設備 (Analyser equipment)：氣體分析儀測定原理為紅外光法 (IR)，對測量成份的特徵波長吸收範圍進行量測。分析儀以非分散性紅外光法 (NDIR) 進行操作，偵測器單元有測量成份參考單元，達成量測選擇性。分析儀的相關性能標準及測量系統標準如表一。採樣體積流量範圍或採樣壓力靈敏度依製造商的建議指定。
- (十二) 紀錄器：選擇與分析儀可相容之紙帶紀錄器或數據擷取系統。
- (十三) 氣體稀釋器：可將高濃度標準氣體稀釋成所需之校正氣體 (非必要之設備，如使用本設備應每六個月校正一次，流率須具 ±2% 的準確度)。

五、試劑

- (一) 零點標準氣體：不含任何可引起分析儀應答 (Response) 或可能與一氧化二氮產生反應的物質之氮氣或空氣。
- (二) 一氧化二氮標準氣體：以氮氣或空氣充填之一氧化二氮標準氣體，其品質須能追溯至國家或國際標準。製造商或供應商必須提供氣體認證濃度及保存期限，並在保存期限內使用。
- (三) 其他濃度校正氣體：均等分布於測定範圍內之五種不同濃度之一氧化二氮標準氣體；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。
- (四) 中濃度確認氣體：來源或批次不同於校正氣體之標準氣體濃度相當於測定範圍 40% 至 60%；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。

六、採樣與保存

- (一) 實際現場檢測時之儀器裝配如圖一所示。
- (二) 校正閥 A 係用來確認量測系統是否洩漏或污染，其位置應儘可能接近採樣管出口端。
- (三) 採樣管須插入排放管道橫截面 1/3 至 1/2 且氣體流速穩定之位置；如排放管道直徑 2 m 以上時須插入 1 m 以上。
- (四) 採樣管及水分去除裝置前之樣品管線需加熱至 120°C 以上以避免水分冷凝於採樣管路內。樣品氣體進入分析儀前應過濾，以除去排氣中之粒狀物。
- (五) 採樣之流量應與採樣前校正儀器之流量一致。
- (六) 本方法為現場直接檢測，樣品無須保存及運送。

七、步驟

(一) 準備量測系統

1. 將採樣設備、一氧化二氮自動分析儀、紀錄器及其他組件依圖一及儀器製造公司使用說明裝置妥，先檢查管路系統等配備，確定無阻塞及洩漏，方可進行檢測。
2. 暖機待儀器穩定。
3. 調整系統組件至正確的採樣流量。
4. 暖機完成後將樣品氣體導入分析儀預估樣品氣體濃度或以先前經驗值預估樣品氣體濃度。
5. 確認執行二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫及一氧化氮等

四種干擾物質濃度的干擾程度，步驟如註 2，其結果需符合表一。

6. 設定分析儀之全幅範圍，一般為預期濃度的 150% 至 300%，且全幅範圍之高值不得小於峰值排放（peak emission）。

（二）初步零點和全幅檢查和調整

1. 分析儀的調整（Adjustment of the analyser）：在測量開始時以零點和全幅氣體不通過採樣系統直接進入分析裝置（校正閥 B），調整數據收集系統至正確的零點和全幅氣體數值（註 1）。最後再次檢查零點有無顯著變化（例如須小於零點重複的標準偏差）如果有超過，重複步驟七、（二）1。
2. 檢查採樣系統（Check of the sampling system）：開始測量之前，由吸氣嘴前端或校正閥 A 導入零級標準氣體和全幅標準氣體至分析儀，其差異應小於測值（導入的一氧化二氮標準氣體濃度）2%，以確定採樣系統並未有洩漏。如果差異在 2% 以上，該測量系統不應再繼續使用。

（三）樣品分析：以在採樣系統偏差檢查相同之流量下導入樣品氣體至分析儀開始進行分析。當檢測時應維持固定之流量（ $\pm 10\%$ 以內）。因氣體分析儀有應答時間，需等儀器穩定能確實測得排放管道樣品氣體濃度時，才能將測定值做為污染物濃度值。

（四）測量後的零點和全幅檢查：測量結束後以及至少每一工作天應從採樣系統的入口進行零點和全幅檢查並記錄。測量初步調整和檢查後的偏差，應記錄在試驗報告。如果零點偏移（drift）或全幅偏移大於測值的 2%，則測值需根據全幅和偏移值進行修正，如大於 10% 判為無效（註 3）。

八、結果處理

- （一）量測結果表示為 273 K 及 101.3 kPa（標準狀態下）之乾基質量濃度。
- （二）一氧化二氮排放濃度用於計算平均值的數據記錄系統的時間解析度應小於或等於 10 秒。
- （三）若氣體樣品經去水裝置再進入自動分析儀，則檢測結果為乾基之結果，反之為濕基，其換算公式如下：

$$C_d = \frac{C_w}{1 - X_w} \quad (1)$$

C_d ：N₂O 在乾基下的濃度，單位 mg/Nm³。

C_w ：N₂O 在濕基下的濃度，單位 mg/Nm³。

X_w ：量測水份含量，以體積百分比表示。

九、品質管制：

(一) 偵測極限

1. 執行至少 30 次零點標準氣體空白讀值的量測，以決定分析儀的偵測極限值。量測時間應於最短時間內執行完成，以儘量減少零點偏移所造成之偏差。
2. 在 95% 可信度下，依下列公式計算偵測極限 x ：

$$x = \bar{x}_0 + 2 S_{x_0}$$

x ：偵測極限

\bar{x}_0 ：空白讀值之平均值

S_{x_0} ：空白讀值之標準偏差

(二) 缺適性 (Lack of fit)：每年依下列步驟定期執行 (長期不使用時，則每次採樣前執行)。新裝設的儀器或儀器主要設備經修護後，亦應依下列步驟執行儀器的缺適性。

1. 以均等分布於測定範圍內之五種不同濃度 (註 4) 之一氧化二氮標準氣體執行缺適性。不同濃度的校正氣體，由校正閥 B 導入分析儀。記錄每一校正氣體在分析儀之氣體濃度顯示值。
2. 計算每一濃度的誤差值 (即標準濃度和量測結果平均值之差) 以決定缺適性。每一誤差必須符合表一所訂的性能標準。
3. 以中濃度確認氣體，經校正閥 B 導入分析儀中，記錄其讀值，比較此測定值與中濃度確認氣體濃度值，求其相對誤差值，相對誤差值應在 ±5% 以內。

(三) 零點偏移和全幅偏移

1. 零點偏移：≤最低測定範圍之上限值的 2%。
2. 全幅偏移：≤最低測定範圍之上限值的 2%。
3. 如誤差大於最低測定範圍之上限值的 2% 時，執行修正動作後，重做零點及全幅偏移至誤差在最低測定範圍之

上限值的 2% 以內。

- (四) 檢查頻率：表一顯示檢查所需要的最低頻率，並依相關程序執行。
- (五) 干擾物測試（註 5）：依儀器廠商規定之頻率或主要零組件更換後執行一次。
- (六) 轉換器的效率：若未符合表一中干擾物的性能指標（ \leq 最低測定範圍之上限值的 6%），需進行轉換器之維修或清洗。

十、精密度與準確度

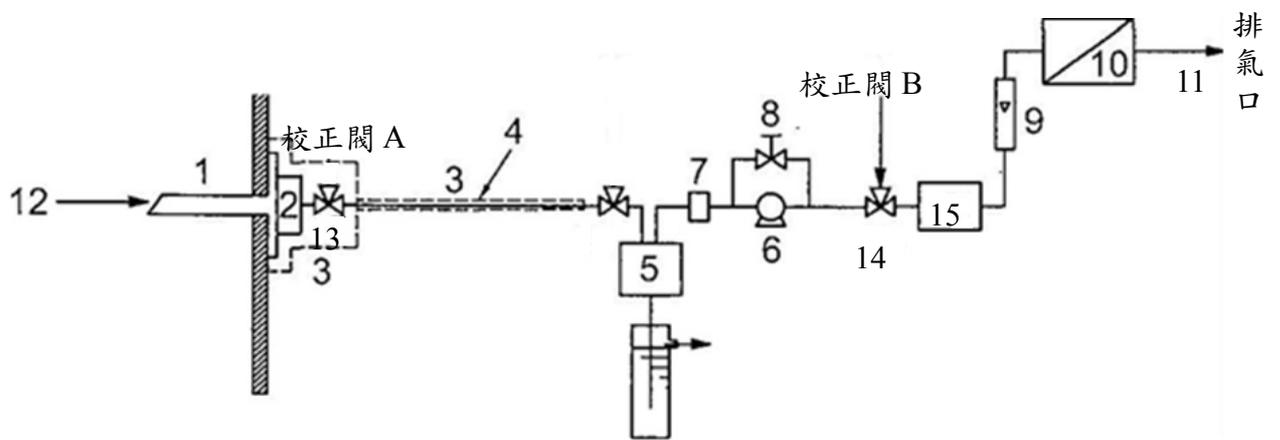
略。

十一、參考資料

- (一) ISO. Stationary source emissions- Determination of the mass concentration of dinitrogen monoxide (N_2O) Non-dispersive infrared method , ISO EN 150 21258:2010 .
- (二) U.S. EPA. Determination of Nitrogen Oxides Emissions from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure), 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 7E, 2006.

- 註 1：測定範圍以配合相關環保法規需求為主，原則上排放濃度若為原選擇之全幅 20% 以下，則重新選擇適當的測定範圍，至全幅最低設定為 50 mg/Nm³。
- 註 2：每種干擾物決定其干擾係數（Interference coefficient），即干擾物濃度之變化對應於不同濃度污染物，其分析儀所反應之比值。其決定方式為分析儀量測無干擾物與設定某一濃度干擾物之比較，其係數可能隨污染物濃度不同而變化，以下濃度可供參考執行，例如零點及量測範圍之 70%~80%。另外，如儀器內部沒有測量 CO₂ 和自動重新計算之功能，則需人工確定 CO₂，最後干擾物的干擾係數以線性量測後重新計算並修正污染物濃度。
- 註 3：偏移有可能與時間成正比。在這種情況下，測量值可以在零點和全幅時間點的線性變化基礎上進行修正。
- 註 4：儀器的缺適性至少由五個均等分布於測定範圍內的氣體濃度所決定，並依照以下順序 γ_0 、 γ_3 、 γ_2 、 γ_4 、 γ_1 、 γ_0 （即測定範圍 0%、60%、40%、80%、20%、0%）執行。
- 註 5：要進行測試的干擾物如表二所示。CO₂、CO、SO₂、NO 等四種干擾物依下式計算後合計需小於等於最低測定範圍上限值的 6%。

$$\text{干擾物}(\%) = \frac{|\text{含干擾物之應答值} - \text{未含干擾物之應答值}|}{\text{未含干擾物之應答值}}$$



圖一、現場檢測儀器配置示意圖

圖一說明

1. 採樣管
2. 初過濾器
3. 採樣管線加熱設備
4. 採樣管線
5. 冷卻器（含分離單元）
6. 採樣幫浦
7. 二次過濾器
8. 針型閥
9. 流量計
10. N₂O分析儀
11. 排氣口
12. 校正氣體入口（採樣系統檢查時校正氣體宜由吸氣嘴前端進入）
13. 校正閥A（採樣系統檢查時校正氣體可由此進入）
14. 校正閥B（N₂O分析儀調整）
15. CO氧化轉換器

表一 分析儀的相關性能標準及測量系統標準

性能特性	性能指標	性能 測試	實驗室 QA QC	操作 現場
反應時間	≤200 秒	X	X	X
偵測極限	≤最低測定範圍之上限值的 2%	X		
缺適性 (Lack of fit)	≤最低測定範圍之上限值的 2%	X	X	
24 小時內零點漂移	≤最低測定範圍之上限值的 2%	X		X
24 小時內全幅漂移	≤最低測定範圍之上限值的 2%	X		X
大氣壓力靈敏度	於 2 kPa 的變化 ≤最低測定範圍之上限值的 2%	X		
採樣體積流量或 採樣壓力靈敏度	—	X		
環境溫度靈敏度	每 10°C 變化 ≤最低測定範圍之上限值的 2%	X		
電壓靈敏度	每 10 V 變化 ≤測定範圍的 2%	X		
干擾物	≤最低測定範圍之上限值的 6%	X	X	
採樣管路和調理系統的 損失和洩漏	≤測量值的 2%			X
實驗室零點標準 偏差的重複性	≤最低測定範圍之上限值的 2%	X	X	
實驗室全幅標準 偏差的重複性	≤最低測定範圍之上限值的 2%	X	X	

表二 影響量和干擾物的變化範圍

影響量和干擾物	變化範圍和未知之干擾物濃度
大氣壓力	±2 kPa
樣品體積流量變化	按照製造商的建議
環境溫度	±15°C
電源	電源電壓的±10%
CO ₂	14 %體積
CO	300 mg/m ³
SO ₂	200 mg/m ³
NO	250 mg/m ³