

排放管道中氮氧化物自動檢測方法－氣體分析儀法

中華民國 105 年 1 月 4 日環署檢字第 1040109638 號公告

自中華民國105年4月15日起實施

NIEA A411.75C

一、方法概要

從排放管道中連續抽出氣體，經過 NO₂/NO 轉換器將樣品氣體中之二氧化氮轉換為一氧化氮後，導入氣體分析儀，以測定樣品氣體所含氮氧化物之濃度。若不經過 NO₂/NO 轉換器，則量測之測定值為 NO 的濃度。將所測得氮氧化物濃度減掉 NO 的濃度即可得出 NO₂ 的濃度。

二、適用範圍

本方法適用於測定固定污染源排放管道中氮氧化物，測定範圍依量測系統設定之全幅而定，全幅的選擇應視排氣中氮氧化物之濃度而定（註 1）。如量測之氣體濃度超過全幅時，則檢測結果應為無效。

三、干擾

- （一）使用非分散性紅外線法氣體分析儀時，樣品氣體中水氣、CO 和 CO₂ 可能造成干擾。
- （二）使用化學發光法氣體分析儀時，樣品氣體中 CO₂ 可能造成干擾。
- （三）使用紫外光法氣體分析儀時，樣品氣體中 SO₂ 可能造成干擾。

四、設備與材料

本檢測系統概圖如圖一，其基本要件如下：

- （一）氣體採樣管：採樣管材質可為玻璃、不銹鋼或相當材質。採樣管必須加熱以防止冷凝。
- （二）粒狀物過濾器：使用在管道內或管道外可加熱（防止水分冷凝）之過濾器，以防止粒狀物堆積在量測系統並延長組件之使用壽命。過濾器必須為和樣品氣體不反應之材質所製造，如硼矽或石英棉、玻璃纖維。

- (三) 校正閥：三向閥或相當之組件，此裝置在校正模式時能防止樣品氣體導入量測系統，並可從採樣管出口導入校正氣體至量測系統。
- (四) 樣品管線：可加熱（能防止水分冷凝）之不銹鋼或鐵氟龍管，從採樣管傳輸樣品氣體至水份去除裝置，必要時管線可以快速接頭連接。
- (五) 水份去除裝置：以電子冷卻原理或半透膜原理去除水分之裝置，氣體分析儀可以在溼基測定氣體濃度時可不需要水分去除裝置，對這些分析儀需（1）加熱分析儀入口前之樣品管線及所有連結組件防止冷凝（2）使用適當方法測定含水量並校正至乾基氣體濃度。
- (六) 樣品傳輸管線：不銹鋼或鐵氟龍管，從水份去除裝置傳輸樣品氣體至採樣幫浦、樣品流量控制及樣品氣體歧管。此管線不需加熱。
- (七) 採樣幫浦（選擇性）：無漏式幫浦，當排放管道負壓過大時，輔助將樣品氣體以足夠之流速通過系統使量測系統應答時間減到最小。幫浦內部材質需為與樣品氣體不反應之物質組成。
- (八) 樣品流量控制：含控制閥及浮子流量計或相當之裝置，維持採樣流量固定在 $\pm 10\%$ 以內。（檢驗員可選擇安裝一背壓調節閥（Back-pressure regulator）以維持樣品氣體歧管在固定壓力做為保護分析儀避免壓力過大，使需要之流量調整減至最少。）
- (九) 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其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。樣品氣體歧管需為和樣品氣體不反應之物質組成。
- (十) NO_2/NO 轉換器：將樣品氣體中之 NO_2 轉換為 NO 之裝置。
- (十一) 氣體分析儀：可連續測定樣品氣體氮氧化物濃度之自動分析儀器。分析儀性能規格必須能符合九、（二）之規範。分析儀應可提供控制分析儀氣體流量之工具及適合測定樣品氣體流量之裝置（如準確的浮子流量計、在流量控制器下游之壓力錶等）。

- (十二) 紀錄器：可從氣體分析儀輸出端記錄測定值之紙帶紀錄器、類比紀錄器或數位紀錄器。
- (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定期校正，流率須具 $\pm 2\%$ 的準確度）。
- (十四) 採氣袋：材料為聚氟化乙烯（Polyvinyl Fluoride）薄膜，具有低滲透性及低附著性的特性，商品名 Tedlar；或其他同級品。（視需要使用）

五、試劑

- (一) 零點標準氣體：不含任何可引起分析儀應答（Response）或可能與一氧化氮或二氧化氮產生反應的物質。
- (二) 一氧化氮標準氣體：以氮氣或空氣充填之一氧化氮標準氣體，其品質須能追溯至國家或國際標準。
1. 高濃度校正氣體：濃度相當於全幅80 至 100% 之校正氣體；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。
 2. 中濃度校正氣體：濃度相當於全幅40 至 60% 之校正氣體；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。
 3. 其他濃度校正氣體：濃度相當於全幅20% 、 40% 、 60 % 、 80% 、100% （或近似濃度）之校正氣體；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。
 4. 中濃度確認氣體：來源或批次不同於校正氣體之標準氣體，濃度相當於全幅40 至 60% ；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。
- (三) 二氧化氮標準氣體：視需要選擇以氮氣或空氣充填之二氧化氮標準氣體，其濃度範圍建議可使用 40ppmv 至60ppmv 或與排放管道中氮氧化物濃度相當，且其品質須能追溯至國家或國際標準。

六、採樣與保存

- (一) 使用本方法時可能會有危險之氣體、動作或設備，分析人員應注意人員的安全，並確認操作環境之安全後執行檢測。

- (二) 實際現場檢測時之儀器裝配，如圖一所示，校正閥 A 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 位置，如排放管道直徑 2 m 以上時須插入 1 m 以上。
- (四) 採樣管及水份去除裝置前之樣品管線須加熱至 120°C 以上，以避免水分冷凝於採樣管路內。但樣品進入分析儀前應過濾，以除去排氣中之粒狀物。
- (五) 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、氮氧化物自動分析儀、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測定樣品氣體或以先前經驗值，預估樣品氣體濃度。
5. 設定分析儀之全幅範圍。

(二) 分析儀校正誤差檢查 (Analyzer calibration error check)：

1. 在檢測前由氣體分析儀上游之校正閥 B 導入校正氣體至氣體分析儀，執行分析儀校正誤差檢查。由校正閥 B 導入零點、中濃度及高濃度校正氣體至分析儀。當執行此檢查時，除分析儀要達到正確的校正氣體流量外，量測系統不可執行任何之調整。記錄每一校正氣體在分析儀之氣體濃度顯示值。
2. 當進行分析儀校正誤差檢查時，如任何校正氣體在分析儀顯示之氣體濃度值（分析儀校正應答）與校正氣體濃度值計算所得之分析儀校正誤差大於 $\pm 2\%$ 全幅時應為無效。如出現無效的校正，執行修正動作並重做分析

儀校正誤差檢查至分析儀校正誤差在 $\pm 2\%$ 全幅以內。

3. NO₂/NO 轉化效率測試：檢測前必須依下列步驟之一進行 NO₂/NO 轉化效率之測試。其轉化率不符合規定時，需進行轉換器之維修或清洗。

(1) 二氧化氮法：

將 40 至 60 ppmv 或與排放管道中氮氧化物濃度相當之二氧化氮標準氣體，導入 NO₂/NO 轉換器後待其測值穩定，讀取儀器所顯示之標準氣體濃度值，並經由下列公式計算其轉化效率。其轉化效率 (E) 須達 90% 以上。

$$E = C_{Dir} / C_v \times 100\%$$

E：NO₂/NO 轉化率

C_{Dir}：導入之 NO₂ 標準氣體實測濃度值，ppmv

C_v：NO₂ 標準氣體確認濃度值，ppmv

(2) 一氧化氮法：

- A. 將一般空氣、純氧或氧含量 19.5% 以上之含氧標準氣體，充填於採氣袋內至約一半容量後，再填充中或高濃度之 NO 校正氣體至滿體積，袋內經稀釋後之 NO 濃度仍能落在高低濃度之量測範圍內，且其配置體積量應足以完成測試。
- B. 儘速將採氣袋之氣體導入氮氧化物分析儀(NO_x analyzer)，維持進氣量測 NO_x 三十分鐘，再依下列公式計算其波峰下降百分比 (D)。NO_x 濃度波峰下降百分比應小於 2%。

$$\% D = (NO_{x\ peak} - NO_{x\ final}) / NO_{x\ peak} \times 100\%$$

%D：NO_x 濃度波峰下降百分比

NO_{x peak}：NO₂/NO 轉化率測試期間 (三十分鐘) 內儀器所顯示 NO_x 最高濃度值。

$\text{NO}_{\text{x final}}$: NO_2/NO 轉化率測試期間 (三十分鐘)
內儀器所顯示 NO_{x} 最後濃度值。

(三) 採樣系統偏差檢查 (Sampling system bias check): 檢測前必須依下列步驟由採樣管出口之校正閥 A 導入校正氣體至氣體分析儀, 執行採樣系統偏差檢查。(註 2)

1. 由校正閥 A 導入中濃度或高濃度校正氣體 (以較接近估計排放濃度者), 並記錄分析儀之氣體濃度顯示值。接著導入零點氣體, 並記錄分析儀之氣體濃度顯示值。當執行採樣系統偏差檢查, 系統在正常採樣流速下操作, 除分析儀要達到正確的校正氣體流量外, 量測系統不可執行任何之調整。輪流導入零點氣體及中濃度或高濃度校正氣體直到得到穩定的應答。
2. 執行採樣系統偏差檢查時, 如零點氣體及中濃度或高濃度校正氣體在分析儀校正誤差檢查時所得之分析儀校正應答及採樣系統偏差檢查時量測系統顯示氣體濃度 (採樣系統校正應答) 兩者之差值計算所得之採樣系統偏差大於 $\pm 5\%$ 全幅時, 應為無效。如出現無效的校正, 執行修正動作並重做分析儀採樣系統偏差檢查至採樣系統偏差在 $\pm 5\%$ 全幅以內。如必須調整分析儀, 先重做分析儀校正誤差檢查 (步驟七、(二)), 接著重做採樣系統偏差檢查。

(四) 樣品分析: 在採樣系統偏差檢查相同流量下導入樣品氣體至分析儀進行分析。當檢測時應維持固定之流量 (在 $\pm 10\%$ 以內) (註 2)。

(五) 零點及校正偏移測試 (Zero and calibration drift tests): 在檢測後立即依步驟七、(三) 執行採樣系統偏差檢查 (偏移檢查完成前不能對量測系統做調整), 記錄分析儀之顯示值。

1. 如零點氣體及中濃度或高濃度採樣系統校正偏差大於 $\pm 5\%$ 全幅時, 檢測結果應為無效, 放棄該次所測得數據。在重新檢測前重做分析儀校正誤差檢查 (步驟七、(二)) 及採樣系統偏差檢查 (步驟七、(三))。
2. 如零點氣體及中濃度或高濃度採樣系統校正偏差在 $\pm$

5% 全幅以內，以檢測前後採樣系統偏差檢查測得之零點氣體及中濃度或高濃度校正氣體濃度值，計算零點氣體及中濃度或高濃度校正偏移。如偏移大於 $\pm 3\%$ 全幅時，檢測結果應為無效，放棄該次所測得數據。在重新檢測前重做分析儀校正誤差檢查（步驟七、(二)）及採樣系統偏差檢查（步驟七、(三)）。

八、 結果處理

- (一) 由於自動分析儀器有微電腦處理系統可自行計算，使用者僅需將其輸出結果換算成濃度單位 (ppmv)。
- (二) 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：

$$C_d = \frac{C_w}{1 - X_w}$$

C_d : 乾基之濃度，ppmv

C_w : 濕基之濃度，ppmv

X_w : 排氣之水分，%。

- (三) 分析儀校正誤差計算公式如下：

$$\text{分析儀校正誤差 (\%)} = \frac{\text{分析儀校正應答} - \text{校正氣體濃度值}}{\text{全幅}} \times 100 \%$$

- (四) 採樣系統偏差計算公式如下：

$$\text{採樣系統偏差 (\%)} = \frac{\text{採樣系統校正應答} - \text{分析儀校正應答}}{\text{全幅}} \times 100 \%$$

- (五) 零點及校正偏移計算公式如下：

$$\text{偏移 (\%)} = \frac{\text{最後採樣系統校正應答} - \text{最初採樣系統校正應答}}{\text{全幅}} \times 100 \%$$

- (六) 多點校正誤差計算公式如下：

$$\text{校正誤差 (\%)} = \frac{\text{校正應答} - \text{校正氣體濃度值}}{\text{全幅}} \times 100 \%$$

九、品質管制：

(一) 多點校正：每六個月依下列步驟執行定期校正（長期不使用時，則每次採樣前做校正）。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校正。

1. 設定分析儀之全幅，將全幅之 0%、20%、40%、60%、80%、100%（或近似濃度）等六個不同濃度的校正氣體，由校正閥 B 導入分析儀。當執行此檢查時，除分析儀要達到正確的校正氣體流量外，量測系統不可執行任何之調整。記錄每一校正氣體在分析儀之氣體濃度顯示值。
2. 多點校正如任何校正氣體之誤差大於 $\pm 2\%$ 全幅時，執行修正動作後，重做多點校正至誤差在 $\pm 2\%$ 全幅以內。
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 $\pm 5\%$ 以內。

(二) 量測系統性能規格

1. 應答時間（註 3）：小於 200 秒。
2. 分析儀校正誤差：零點、中濃度及高濃度校正誤差須小於 $\pm 2\%$ 全幅。
3. 採樣系統偏差：零點及中濃度或高濃度校正偏差須小於 $\pm 5\%$ 全幅。
4. 校正偏移：小於 $\pm 3\%$ 全幅。

(三) 檢測前應執行分析儀校正誤差及採樣系統偏差檢查，檢測後應執行採樣系統偏差檢查。若檢測後採樣系統偏差檢查超出九、(二)之規定時，當自動分析儀為可攜型 (Portable)，檢測結果應為無效，放棄該次所測得數據，待調整儀器並校正後，再重新測定；當自動分析儀為固定式儀器，則依本署公告之「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理辦法」相關規定處理。

(四) 最低偵測極限 (Low detection limit) 之測定

1. 於實驗室依現場測定時量測系統組裝方式將採樣設備、氮氧化物自動分析儀、紀錄器及其他組件裝置妥，由校正閥 A 導入零點氣體至氣體分析儀，於最短時間內執行完成並且讀取至少三十個測值，要求最短時間之目的是儘量減少零點偏移及周圍溫度對零點造成之偏差。
2. 在 95% 可信度下，依下列公式計算最低偵測極限 x ：

$$x = \bar{x}_0 + 2S_{x0}$$

x ：最低偵測極限

$\bar{x}_0$ ：空白讀值之平均值

S_{x0} ：空白讀值之標準偏差

十、精密度與準確度

略。

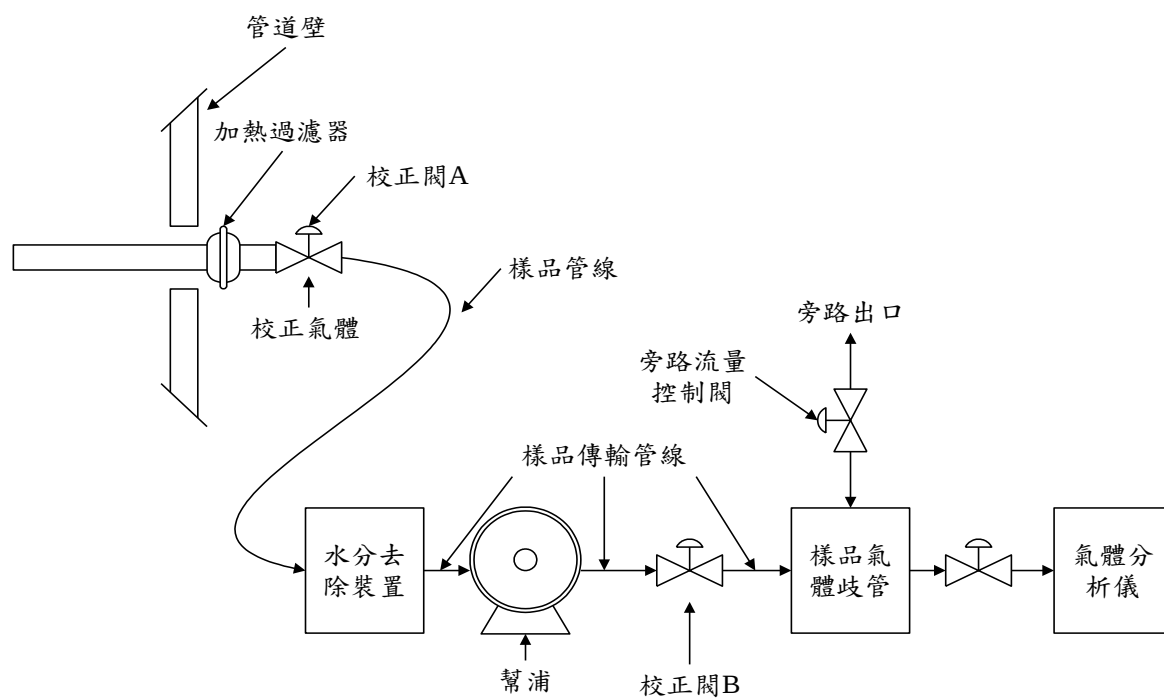
十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Determination of Nitrogen Oxides Emissions from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure), 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 7E, 2006.
- (二) ISO, Stationary sources emission — Sampling for the automated determination of gas concentrations, ISO 10396, 1993.
- (三) ISO, Stationary sources emission — Determination of the mass concentration of nitrogen oxides — Performance characteristics of automated measuring systems, ISO 10849, 1996.
- (四) 行政院環境保護署環境檢驗所，煙道排氣中 NO_x 之自動監測及校正方法驗證研究專案研究計畫，EPA-83-E3S2-09-01-1，1994。
- (五) 行政院環境保護署，固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理辦法，2003。
- (六) 日本規格協會，Automated measuring system and analyzers for nitrogen oxides in flue gas，JIS B7982，2002。

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 100ppmv。

註 2：因氣體分析儀有反應時間，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。

註 3：儀器之應答時間，係指於標準氣體導入後開始計算，其達導入氣體濃度全幅 95% 所經過的時間。



圖一、現場檢測儀器配置圖