

排放管道中總氣狀汞檢測方法-自動監測法

中華民國104年11月25日環署檢字第1040097603號公告

自中華民國 105 年 3 月 15 日生效

NIEA A310.70C

一、方法概要

以固定污染源連續監測系統（Continuous Emission Monitoring Systems, CEMS）測定排放管道中總氣狀汞，分析物為總氣狀汞（Hg）包含元素汞（Hg⁰）和氣狀氧化態汞（二價汞化合物），測定濃度以微克每立方公尺為單位。無論其形態物種，以標準狀態記錄濕基或乾基濃度。

二、適用範圍

總氣狀汞監測系統可測量總濃度為 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 量級的氣狀汞。本方法不涉及粒狀結合汞的測定。

三、干擾

略

四、設備與材料

（一）連續排放監測系統

1. 數據紀錄計：汞連續排放監測系統之數據紀錄器輸出範圍，必須涵蓋全範圍中所預期汞濃度值(包括零點和全幅值)，以便進行監測。
2. 汞分析器（Hg analyzer）是連續排放監測系統一部份，用於測量總氣狀汞質量濃度，並產生比例輸出。

（二）標準氣體輸送系統：標準氣體輸送系統必須設計成該流率可超過連續排放監測系統中採樣系統之需求，以確認在大氣壓力下該氣體可被輸送到連續排放監測系統中。

（三）調理設備

1. 對於乾基氣體監測，須備有冷凝器或乾燥器或其他適合設備，以連續去除水分。須對採樣管、樣品傳輸管線執行加熱，以避免煙道氣在水分去除設備之前被冷凝。

2. 對於濕基氣體監測，須保持煙道氣溫度高於露點（Dew point）。可運用在分析儀器之前所有樣品傳輸管線加熱或者稀釋樣品之方式達成。
- (四) 其他設備和用品：原廠標示應裝置之相關設備（採樣管、濾紙或其他顆粒去除設備、樣品傳輸管線、採樣泵、校正氣體系統等），以符合品質管制之要求。

五、試劑

- (一) 標準氣體使用元素汞和氣狀氧化態汞（Hg 及氯化汞（Mercuric chloride）），必須符合美國國家標準與技術研究院（NIST）之可追溯標準品和試劑。以下為必要的氣體濃度：
 1. 零點（Zero-level）：全幅值（Span value）之 0 至 20 %。
 2. 中濃度標準氣體：全幅值之 50 至 60 %。
 3. 高濃度標準氣體：全幅值之 80 至 100 %。

六、採樣與保存

(一) 安裝位置

1. 污染防制設備之下游端且適宜之位置安裝連續排放監測系統。採樣管置於在煙囪（或管道）中可代表煙道氣汞排放濃度的位置，且應安裝在汞（或二氧化硫）無明顯層化（註 1）的位置。如果未能滿足相對準確度測試要求，且測量位置無法順利修正，須依據（六、（一）2.及 3.）重新設定適當的連續排放監測系統位置。
2. 在離最近的控制裝置、污染源產生點、或其他可能發生污染物濃度變化之處至少兩個等效管徑下游處進行測量；或在氣體出口端上游，至少距離半個等效管徑處進行測量。
3. 樣品採樣點須符合距離煙囪或管道之內壁不得小於 1.0 公尺，或者在煙囪或管道的橫截面上，且位於重心速度（Centroidal velocity）所在區域內。

(二) 保存：自動連續監測並儲存數據，無須保存。

七、步驟

(一) 測量誤差（Measurement Error, ME）測試程序

1. 從採樣系統最前端依序注入至少三個等級的元素汞標準氣體

(零點，中濃度和高濃度)，每個等級三次，共 9 次注入。注意不要連續注入兩次相同濃度的氣體。每一個標準氣體濃度，以三個排放監測系統測量之平均值減去參考氣體值。使用公式 1 計算測量誤差，藉由連續排放監測系統測量之平均值(A)和標準氣體值(R)之差值取絕對值，並以全幅值為基準計算百分比(如表一)。每一個元素汞的標準氣體，連續排放監測系統測量的值和標準氣體值之絕對值差不得超過 5%的全幅值。如不符合，須找出問題點並加以修正後方可繼續操作。

$$ME = \frac{|R - A|}{Span} \times 100 \dots \dots (1)$$

2. 使用氧化汞標準氣體重複測量誤差的測試程序，就每一個氧化汞標準氣體，連續排放監測系統測量的平均值和標準氣體值之絕對值差不得超過 10%的全幅值。如不符合，須找出問題點並加以修正後方可繼續操作。

(二) 七天校正偏移 (Calibration Drift, CD) 測試程序

1. 校正偏移測試週期：當設備正常運作或法規另有規定時，使用標準元素汞或氯化汞進行測試，每天一次測量該校正偏移(在可行範圍內以 24 小時為間隔)，連續 7 個單元操作天，按照以下程序執行。連續 7 個單元操作天並非一定為 7 個連續日曆天。
2. 校正偏移測量目的是在驗證連續排放監測系統量測排放濃度或排放率是否達到一定程度標準。因此，如果定期自動或手動調整連續排放監測系統測量零點與中濃度或高濃度 (upscale response settings) 的設定，必須在這些調整之前進行校正偏移測量，或直接進行此測量以決定校正偏移。
3. 使用零點氣體及中濃度或高濃度氣體進行校正偏移測試。在吸取過濾系統之前(從採樣系統前端)，立即將樣品依順序引入標準氣體到連續排放監測系統的取樣系統。記錄每一個標準氣體在連續排放監測系統的測值(A)，減去對應的標準氣體值(R)，最後取絕對值除以全幅值，如公式 2 所示，並以百分比表示(如表二)。每一個標準氣體，在連續排放監測系統的值和參考值之間的絕對值差不得超過 5%的全幅值。如不符合在修正問題之前，不得繼續操作。

$$CD = \frac{|R - A|}{Span} \times 100 \dots \dots (2)$$

(三) 相對準確度 (Relative Accuracy, RA) 測試程序

1. 相對準確度測試週期：根據七 (三) 2.至七 (三) 6.所敘述的程序進行測試。當設備運行正常或在其他指定部分也適用此程序，則所述相對準確度測試也可在校正偏移 (CD) 測試期間中進行。
2. 參考方法 (Reference Methods, RM)：除非另有法規規定適用部份，使用 NIEA A302 或 NIEA A303 作為汞濃度的參考方法。對於 NIEA A302 或 NIEA A303，在連續排放監測系統的結果中，比較參考方法與自動監測之測值時，不必包括可過濾性樣品部分。使用 NIEA A302 或 NIEA A303 或美國方法 30B，參考方法測試程序須以平行 (Paired) 採樣或重複 (Duplicate) 採樣系統，由兩者的測量數值取氣狀汞濃度平均值當作一次測試組。若使用美國方法 30A，則不需平行採樣。假使連續排放監測系統和參考方法在不同的含水率基準下進行，則必須在測量相對準確度 (RA) 期間獲得相關含水率數據 (參據 NIEA A450 測定含水率)。
3. 參考方法試驗的採樣方式：利用參考方法進行測試，可得到具代表性的排放結果並且可和連續排放監測系統數據做比較。參考方法和連續排放監測系統之位置不必緊鄰，依照六、採樣與保存 (一) 3.決定測量點。優先選用同步測量含水率 (如果需要話) 和汞，俾在一致的含水率基礎下修正汞濃度。為了正確比較連續排放監測系統和參考方法之數據，必須記錄檢測期間每一個參考方法的開始和結束時間，及連續排放監測系統中的紀錄圖或表上所呈現時間 (含當天明確時間)。
4. 參考方法測試次數與其時間：進行至少 9 次參考方法測試組。使用 NIEA A302 或 NIEA A303 或美國方法 30B 時，只有在使用平行採樣參考方法所採樣所得結果，符合性能規範之相對偏差 (Relative Deviation, RD) 時，才能用於計算其相對準確度 (RA)。此外，NIEA A302 或 NIEA A303 最少採樣時間為 2 小時，美國方法 30A 和 30B 最少採樣時間為 30 分鐘。注意：執行超過 9 次測試組的參考方法測試是可行的。如果採用此選項，只要參考方法測試的總數大於或等於 9，其他不符合規範的測試結果就可以排除，此參考方法用於決定相對

準確度。然而，所有的數據必須記錄在報告中，包括排除的測試數據。

5. 參考方法和連續排放監測系統數據之關聯性：根據測試時間點和持續時間的長短，首先在第一次參考方法的測試週期中，測量最終輸出所得到的綜合連續排放監測系統的平均污染物濃度，來找尋連續排放監測系統和參考方法測試數據之關聯性。考慮測量系統的應答時間很重要，並確認該結果是在一致的含水率基礎下執行參考方法測試，再來比較參考方法測量值和每次連續排放監測系統值。使用 NIEA A302 或 NIEA A303 或美國方法 30B 時，比較每次連續排放監測系統的測量值和成對參考方法之平均值。

6. 成對參考方法離群值 (Paired RM Outliers)

- (1) 當使用 NIEA A302 或 NIEA A303 或美國方法 30B，離群值透過測量成對參考方法相對偏差 (RD) 來認定。數據不符合相對偏差時，其數據品質是有問題的，不可以再使用於相對準確度計算，主要原因為執行成對參考方法採樣是為了確保參考方法的數據品質。百分比成對數據之相對偏差為量化數據品質的參數。成對數據的相對偏差以公式 (3) 計算：

$$RD = \frac{|C_a - C_b|}{C_a + C_b} \times 100 \dots \dots (3)$$

- (2) 參考方法汞數據當平均汞濃度大於 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 時，任何成對數據相對偏差必須 $\leq 10\%$ 。如果平均汞濃度小於或等於 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，則相對偏差必須 $\leq 20\%$ 或 $\leq 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的絕對值差 (如表三)。參考方法數據超過這些相對偏差之規定，應該從成對數據中剔除，以便使用此參考方法數據建立汞連續排放監測系統的相關性或評估連續排放監測系統之相對準確度。
7. 計算參考方法和連續排放監測系統值之間的平均差異值、標準偏差、信賴係數，並且以微克每立方公尺 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 為單位，而相對準確度係依據八、結果處理的程序來計算。

八、結果處理：

- (一) 檢測結果以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 濃度單位表示。
- (二) 每批次監測汞前、後應執行測量誤差之確認，其結果應符合九、

品質管制之規定。如測量誤差不通過或儀器維修保養後或特殊需求，應執行校正偏移（CD）並符合九、品質管制之規定。

(三) 檢測結果以標準狀態（0°C，760 mmHg）體積表示。

(四) 排氣乾基或濕基表示，換算公式如下：

$$\text{Concentration}_{dry} = \frac{\text{Concentration}_{wet}}{(1-B_{ws})} \dots \dots (4)$$

Bws = 煙道氣含水率

(五) 相對準確度表示：

1. 算術平均值：計算算術平均數(d)，在數據表中得到的測驗值（di），公式如下：

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \dots \dots (5)$$

其中：n 為數據點的數量

2. 標準偏差：

$$S_d = \left[\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \frac{[\sum_{i=1}^n d_i]^2}{n}}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \dots \dots (6)$$

其中： $\sum_{i=1}^n d_i$ 為數據表中得到的測驗值總和

3. 信賴係數（CC）：計算在 2.5% 誤差下信賴係數（單尾）：

$$CC = t_{0.975} \frac{S_d}{\sqrt{n}} \dots \dots (7)$$

4. 相對準確度：計算一組數據的相對準確度如下：

$$RA = \frac{[|\bar{d}| + |CC|]}{\overline{RM}} \dots \dots (8)$$

$|\bar{d}|$ = 差異平均值的絕對值（從公式 5）

$|CC|$ = 信賴係數的絕對值（從公式 7）

\overline{RM} = 參考方法的平均值

九、品質管制

- (一) 測量誤差 (ME)：於總氣狀汞每批次監測前、後進行。對於元素汞，測量誤差必須測量在零點、中濃度、高濃度三個的參考氣體濃度值，不得超過全幅值的 5%。對於氣狀氧化態汞，測量誤差必須測量在零點、中濃度、高濃度三個等級的參考氣體濃度值，不得超過該全幅值的 10%。
- (二) 校正偏移 (CD)：監測儀器正常操作每 30 天或維修更換零件耗材後，校正偏移在任何 7 天測試中，不能超過 5% 的全幅值。
- (三) 相對準確度 (RA)：在連續排放監測系統中的相對準確度不能超過 20% 的參考方法測試數據之平均值，其值單位為 $\mu\text{g}/\text{scm}$ (標準狀態採樣體積量，立方公尺)。如果平均參考方法值小於 $5.0 \mu\text{g}/\text{scm}$ ，只要參考方法和連續排放監測系統之間的絕對值差不超過 $1.0 \mu\text{g}/\text{scm}$ ，該結果可以接受。

十、精密度與準確度：略

十一、參考文獻

- (一) PERFORMANCE SPECIFICATION 12A—Specifications and test Procedures for total vapor phase mercury continuous emission monitoring systems in stationary sources, US EPA, May, 2015
- (二) 40 CFR part 60, appendix B, “Performance Specification 2—Specifications and Test Procedures for SO_2 and NO_x Continuous Emission Monitoring Systems in Stationary Sources.”
- (三) 40 CFR part 60, appendix A, “Method 30A—Determination of Total Vapor Phase Mercury Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure).”

附錄

(一) 解釋名詞

1. 連續排放監測系統：測量污染物濃度所需的所有設備。該系統通常包括以下三個主要子系統：

- (1) 樣品界面 (Sample Interface) : 連續排放監測系統的一部分，且使用以下所述一次或多次功能：樣品採集、運送、樣品調理，並且保護監測系統免受煙氣的影響。
- (2) 汞分析器 (Hg Analyzer) : 連續排放監測系統的一部分，用於測量總氣狀汞的質量濃度，並產生比例輸出。
- (3) 數據紀錄器裝置 (Data Recorder) : 連續排放監測系統的一部分，它提供分析儀輸出的永久電子訊號。該數據紀錄儀可以提供自動數據轉換和連續排放監測系統控制能力。
2. 全幅值 (Span Value) : 除法規另有規定外，指在適用的法規或其他規範所指定的測量範圍。如果在適用的法規或其他規範沒有明確規定，其大約相當於兩倍排放標準。除非另有規定，該值可被捨入到最接近的十倍數。
3. 測量誤差測定 (Measurement Error Test) : 指一個連續排放監測系統在三個或更多的測點 (濃度) 下，測量範圍內所能測量的濃度之準確度，此測驗程序使用標準氣體做為評估之用。在汞連續排放監測系統中，元素汞和氣狀氧化態汞 (Hg^0 和氯化汞, HgCl_2) 等已知濃度的標準氣體被用於此試驗。
4. 測量誤差 (Measurement Error, ME) 是指由連續排放監測系統中測量的濃度和標準氣體已知濃度之絕對值差，以全幅值的百分比表示。
5. 校正偏移 (Calibration Drift, CD) 是指連續排放監測系統的輸出感應值和一個較高濃度汞標準氣體或零點的汞標準氣體之間的絕對值差，當整個連續排放監測系統，包括採樣介面被操作時，且檢驗時間在操作規定期間之內 (沒有非例行的維護或修理)，以全幅值的百分比表示。
6. 相對準確度測試程序 (Relative Accuracy Test Procedure) 是指包含至少 9 組測試過程，藉由連續排放監測系統測量所得的濃度和以參考方法同步量測所得的濃度做比較，測量的準確度測試程序。相對準確度測試須規律且重複地被執行，此被稱為相對準確度測試查核 (Relative Accuracy Test Audits) 或縮寫成 RATAs。
7. 相對準確度(RA)是由連續排放監測系統測量的污染物濃度和參考方法所測量的值差異取絕對值之平均，再加上一系列數據所得的 2.5% 誤差信賴係數下再取絕對值，除以參考方法所得數

值平均值。此外，對於在參考方法中所測量的平均濃度，當濃度小於 5.0 微克每立方公尺標準體積 ($\mu\text{g}/\text{scm}$) 時，所述相對準確度 (RA) 可直接表示為平均連續排放監測系統和參考方法絕對值之差值。

(二)

註 1：監測位置須確認該處無汞濃度明顯層化發生，亦可選擇以二氧化硫代替汞進行之。

表一、 測量誤差計算

	日期	時間	參考氣體值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	連續排放監測 系統測量值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	絕對差值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	測量誤差 (全幅值%)
零點						
	平均					
中濃度						
	平均					
高濃度						
	平均					

表三、相對準確度測試數據

測試次數	日期	開始時間	結束時間	參考方法測量值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	連續排放監測系統測量值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	差異值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	採用 (是/否)	相對偏差 (RD ¹)
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
平均值：								
算術平均值差異：								
標準差：								
信賴係數：								
T 值：								
相對準確度%：								
(參考方法測量值之平均) - (連續排放監測系統測量值之平均) :								

¹表示為除非使用參考方法 NIEA A302 或 NIEA A303 或美國方法 30B 進行平行雙採樣時，才需計算相對偏差。相對偏差通常以百分比表示，但若參考方法濃度極低($\leq 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$)時，則以絕對差值表示($C_a - C_b$)。