排放管道中總碳氫化合物及非甲烷總碳氫化合物含量自動檢測方法－線上火燄離子化偵測法(草案)

NIEA A723.74B

一、方法概要

本檢測方法為自動檢測系統之線上火燄離子化偵測法，排氣中總碳氫化合物 (Total hydrocarbon，THC) 乃藉樣品通過無分離效果之空管後進入火焰離子化偵測器（Flame ionization detector，FID）測得，總碳氫化合物扣除甲烷即得非甲烷總碳氫化合物（Total nonmethane hydrocarbon，TNMHC）含量，而本方法中甲烷含量測得方式有三：(1) 藉由吸附方式（例如分子篩吸附管）去除非甲烷總碳氫化合物（Total nonmethane hydrocarbon，TNMHC）後，進入 FID 測得；(2) 藉由選擇性燃燒系統（如觸媒轉化器）分解 TNMHC 後，進入 FID 測得；(3)藉由層析管搭配逆吹程序經 FID 測得樣品中之甲烷含量；檢測一個樣品（含 THC、TNMHC）所需的時間約為 2 分鐘以內，所測得濃度以相對於甲烷（Methane）表示。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道及污染防制設備之進氣、排氣管道中總碳氫化合物、甲烷及非甲烷總碳氫化合物含量之檢測，其方法偵測極限各約為 1 ppm (相對於甲烷)。

三、干擾

(一)自動檢測系統之樣品傳輸管過濾器易受粒狀污染物堵塞而抽不動樣品，若污染源粒狀物含量過高則不適用本方法。

(二)自動檢測系統之樣品傳輸管易受高沸點物質沈積污染，使用時，需確實進行空白試驗以測試系統是否受污染，若無法通過空白試驗，則需更換或清洗之。

(三)自動檢測系統之樣品傳輸管內不得有水滴或碳氫化合物凝結，以免影響待測物濃度測值，必要時需加熱樣品傳輸管以避免管內發生凝結現象。

四、設備與材料

自動檢測系統主要裝置說明如下：

(一)採樣管：係指插入排放管道內部之不銹鋼管，可採用前端開口 1/4 英吋或 1/8 英吋之不銹鋼管。

(二)粒狀物過濾器：所採用之濾心所能過濾之微粒需符合分析儀器需求。

(三)校正閥 A、B：可使用三向閥或多向閥以切換零值空氣及校正氣體。

(四)樣品傳輸管：可使用不銹鋼管或鐵氟龍管傳輸氣體樣品至分析儀。

(五)採樣泵：抽送樣品至自動檢測儀，抽送流量需大於 100 mL/min。

(六) FID 分析儀：本方法之總碳氫化合物及非甲烷總碳氫化合物自動分析儀有以下三類選擇。（註 1）

1.分子篩等吸附非甲烷方式分析儀：主要包括自動注射器、吸附管柱（分子篩）、樣品迴路、樣品切換設備、恆溫烘箱、FID 及儀器所需其他配備。（如圖一）

2.選擇性燃燒分析儀：主要包括限流裝置、選擇性燃燒系統（如觸媒轉化器）、樣品切換設備、恆溫烘箱、FID 及儀器所需其他配備。（如圖二）

3.層析管柱搭配逆吹程序分析儀：主要包括自動注射器、層析管柱、樣品迴路、樣品切換設備、逆吹系統管路閥件、恆溫烘箱、FID 及儀器所需其他配備。（如圖三）

五、試劑

(一)甲烷標準氣體：以零值空氣或氮氣充填之甲烷標準氣體（註 2），其分析值與確認值之誤差不得超出 2 %。

(二)乙烷標準氣體：以零值空氣或氮氣充填之乙烷標準氣體（註 2），用以執行甲烷非甲烷碳氫化合物分離效果確認、碳感度比例係數確認及分子篩吸附效率或觸媒轉化效率確認。

(三)零值空氣：總碳氫化合物濃度相對於甲烷濃度不得高於 0.1 ppm 之高純度空氣。（註 2）

(四)檢量線標準氣體（註2）：標準氣體配製方法請參考 NIEA A722（註3）七-（二）節。

1.高濃度甲烷標準氣體：標準氣體濃度為檢量線最高點濃度之氣體。

2.中濃度甲烷標準氣體：標準氣體濃度應介於高、低濃度標準氣體平均值之 ±10％內。

3.低濃度甲烷標準氣體：標準氣體濃度為檢量線最低點濃度之氣體。

(五)FID 分析時所需氣體：助燃氫氣，純度 99.99％以上；助燃空氣及載流氣體，同(三)零值空氣。

六、採樣與保存

(一)採樣裝置之準備及清潔度確認：採樣管、粒狀物過濾器、校正閥及樣品傳輸管採樣前須先經 95% 酒精清洗後烘乾，並執行空白分析實驗，以確認其清潔度，空白分析檢測出之總碳氫化合物濃度相對於甲烷濃度應不得高於 3 倍方法偵測極限。

(二)自動檢測儀及經確認已清洗乾淨之採樣裝置設置於採樣地點，並記錄採樣時間、地點、溫度及檢查是否有漏氣狀況。

(三)本方法為現場直接檢測，樣品無須保存及運送。

(四)本方法多使用於有爆炸性起氣體之場所，故應小心選擇適當之設備與組裝，檢測人員應注意檢測環境之安全衛生。

七、步驟

(一)採樣孔之決定：採樣孔應距污染發生源、控制設備、排放口或任何濃度變化處 2 倍以上排放管道直徑之長度。

(二)採樣管之位置：採樣管前端開口處應位於排放管道正中央，若採樣孔位於排放管道負壓處,則採樣管與採樣孔之間應完全密封。

(三)儀器組裝測試：將採樣管、樣品傳輸管及自動檢測儀等組裝完成，依樣品濃度決定樣品迴路之大小及相關設定，條件設定完成後不再變更，否則需重新校正。

(四)檢量線建立(或零點/全幅校正)：使用 五-(四)檢量線標準氣體（甲烷）在開始檢測前 2 小時內依各儀器原廠建議操作方式建立，標

準氣體由校正閥 B 送入自動檢測系統進行分析，同時調整儀器輸出至適當範圍，THC 與 CH_4 檢量線應各自分別考量其濃度適用範圍。

(五)檢量線確認(或中濃度檢查)：以與檢量線(或校正)不同來源或批次之標準品配製檢量線(或校正)之中間濃度，進行分析以確認檢量線(或校正結果)，確認誤差應小於 10% 。實驗室驗證之結果如表一所示。

(六)現場檢測：將採樣裝置、自動檢測儀及記錄器裝置妥當後，先行建立檢量線(或校正)，確認無誤後，方可進行真實樣品檢測工作，檢測時之分析儀參數維持與校正及確認步驟一致之參數條件。水分含量測值若高於樣品傳輸管所在環境溫度下之飽和含水率，則樣品傳輸管需設有加熱保溫 120℃ 以上。

八、結果處理

(一)總碳氫化合物、甲烷、非甲烷總碳氫化合物含量：

其數值依各別儀器測量系統直接分析之讀值或依式（1）計算所得之值。

$$C_{TNMHC} = C_{THC} - C_{Methane} \qquad (1)$$

其中：

C_{TNMHC} ：非甲烷總碳氫化合物含量（ppm）(as Methane)

C_{THC} ：總碳氫化合物含量（ppm）(as Methane)

$C_{Methane}$：甲烷含量（ppm）

(二)單位換算：

若濃度測值之單位需換算為 mg/Nm^3, 換算公式如下:

$$Cmg = 0.714 \times Cppm$$

其中 Cmg 為以 mg/Nm^3 (as Methane)為單位之濃度測值;

Cppm 為以 ppm_v (as Methane) 為單位之濃度測值。

(三)檢測結果：

內容應包括小時平均值(必要時增列日平均值)、瞬間測值圖列、檢量線(或零點/全幅校正)、檢量線確認(或中濃度檢查)及每日查核等結果。

九、品質管制

(一)樣品傳輸管於清洗完畢後與採樣前，需以零值空氣做空白試驗，以檢查是否受污染。

(二)自動檢測儀每日查核

自動檢測作業每隔 24 小時需進行一次每日查核, 若總檢測時程不足 24 小時, 則於檢測作業結束前需進行一次。 每日查核之項目及步驟如下：

1.檢量線(或校正)之中間濃度查核：將中間濃度之甲烷標準氣體由校正閥 B 送入自動檢測儀，其分析值誤差應小於 10 % 。若查核結果誤差大於 10 % 但小於 20 %，應重建檢量線(或零點/全幅校正)，但前日檢測數據可保留參考。若查核結果誤差大於 20% ，應檢查自動檢測設備後，重建檢量線(或零點/全幅校正)，並放棄前日檢測數據。

2.品保查核：上述之檢量線(或校正)查核過後，陸續將零值空氣及中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 A 送入自動檢測儀，標準氣體需通過所有之採樣裝置，其零值空氣之分析結果應小於真實樣品濃度之 10 %或小於排放標準之 10 %或小於 3 倍方法偵測極限；中間濃度甲烷標準氣體之分析值誤差應小於 10%。實驗室驗證之結果如表二所示。若品保查核不符合標準，應檢查樣品傳輸系統，排除問題後，重新進行品保查核，並放棄前日檢測數據。

(三)多點線性查核

每六個月依下列步驟執行多點線性查核（長期不使用時，則每次採樣前做多點線性查核）。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：

1.將執行檢測之儀器全幅或檢量線最高點濃度之0%、20%、40%、60%、80%等五個不同濃度校正氣體，由校正閥B導入分析儀，記錄每一校正氣體濃度在分析儀之結果顯示值（若顯示多筆連續測值，則取用切換濃度前最後1筆或2筆數據之平均）。執行此項檢查時，分析儀之參數維持與校正及檢測等程序一致之參數條件。

2.將前述多點結果，以線性迴歸法計算線性相關係數R值，R應大於0.995，否則應另選合適之線性範圍作為分析儀檢測之範圍，或執行分析儀之檢修調校。

(四)分離效果確認及碳感度比例係數確認

最長每月或分析儀搬動或每次重新校正後執行，分離效果確認執行方式，將混合標準氣體、甲烷單標、乙烷單標由校正閥B導入分析儀，以確認甲烷、非甲烷之分離效果，若發現效果變差須進行儀器調校，乙烷標準品經分析儀所測得之TNMHC（as Methane）濃度除以2倍乙烷標準品濃度之比值必須大於或等於0.85，若否亦須重新進行儀器調校。

(五)分子篩吸附效率及觸媒轉化效率確認

每季或每次重新校正後執行，分子篩或觸媒轉化效率確認執行方式，將乙烷標準氣體由校正閥B導入分析儀，以確認分子篩吸附或觸媒轉化乙烷之效率，若發現分子篩吸附效果或觸媒轉化效率變差須進行儀器調校；乙烷標準品經分析儀所測得之甲烷濃度除以2倍乙烷標準品濃度之比值必須小於或等於0.05，若否則須更換分子篩或觸媒，重新進行儀器調校。

〔儀器顯示甲烷濃度〕/〔2*標準氣體乙烷濃度〕 此比值必須≦0.05

十、精密度與準確度

略。

十一、參考資料

(一)U.S.EPA 40 CFR Method 25A“Determination of Total Gaseous Organic

Concentration Using a Flame Ionization Analyzer", 7-1-2004 Edition.

(二)行政院環境保護署環境檢驗所“煙道排氣中自動檢測總有機物含量之驗證與研究”， EPA-86-1304-09-01 ，86 年度。

(三)行政院環境保護署環境檢驗所“「排放管道中總碳氫化合物及非甲烷總碳氫化合物含量自動檢測方法-線上火焰離子化偵測法（NIEA A723.73B）」檢討修正專案工作計畫”，102 年度。

(四) 行政院環境保護署環境檢驗所“適用勞工作業環境空氣有害物質容許濃度五十分之一管制項目調查技術評析（2/2）”，EPA-102-1602-02-07，102 年度。

註 1：(A)分子篩填充管或層析管柱吸附過多有機物後，會影響層析圖譜之基線(Baseline)，若發現品管樣品查核結果不符合品保要求、基線訊號過高或標準品檢測信號積分面積與初設時差異過大，應考慮更換或再生。

(B)觸媒反應原理之分析儀，需注意某些排氣組成對觸媒具有毒害性，選用分析儀時須列入考量，執行分析後，若發現品管樣品查核結果不符合品保要求、標準品檢測信號與初設時差異過大等，應考慮更換、維修。

註 2：用來作為校正之標準氣體使用甲烷標準氣體鋼瓶，品質管制用之零值氣體、標準氣體採用鋼瓶標準氣體者，採用下列追溯方式：(1)追溯至國家一級標準，(2)追溯至中央主管機關認可之單位，(3)追溯至國外一級標準或國外認證機構認可之單位，(4)經主管機關核可追溯方式。

註 3：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環保署最新公告者為準。

表一 檢量線配製結果彙整

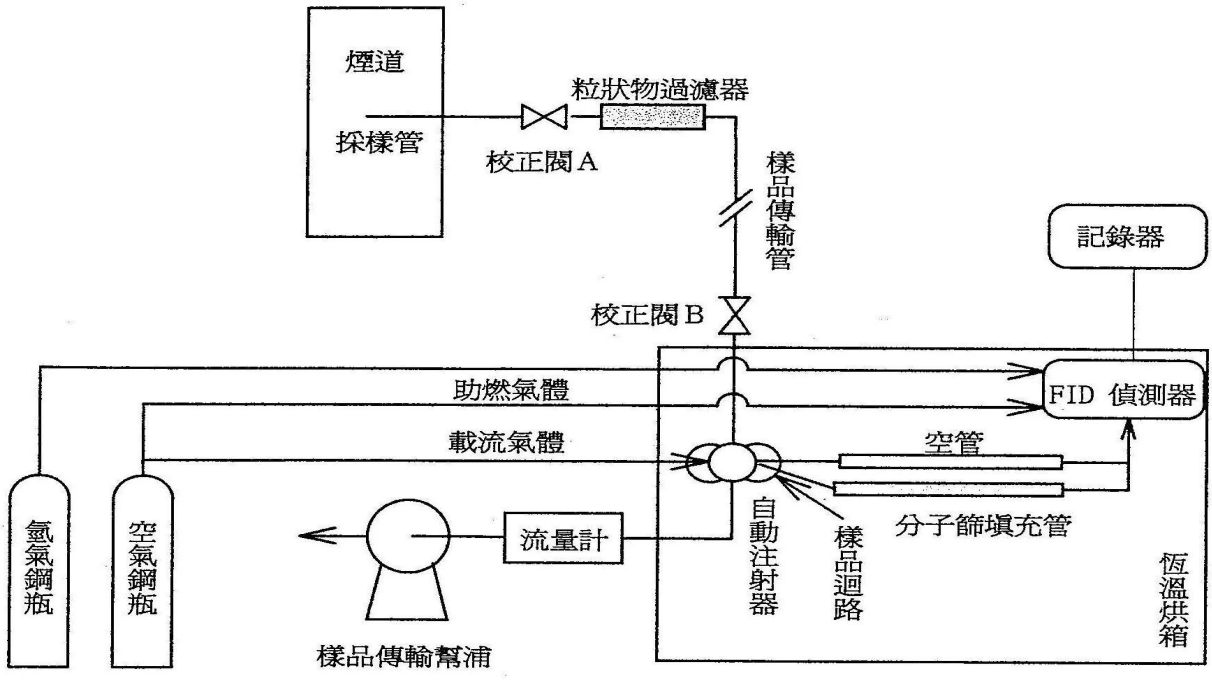
配製日期	項目	濃度範圍 ppm as Methane	R	確認濃度 ppm as Methane	確認回收率
85/08/15	THC	0 ~ 20	0.9993	--	--
	甲烷	0 ~ 20	0.9998	--	--
85/08/19	THC	0 ~ 1000	0.9999	--	--
	甲烷	0 ~ 1000	0.9998	--	--
85/09/16	THC	0 ~ 200	0.9997	--	--
	甲烷	0 ~ 200	0.9999	--	--
85/10/15	THC	0 ~ 5	0.9997	--	--
	甲烷	0 ~ 5	0.9998	--	--
85/11/29	THC	0 ~ 5000	0.9999	--	--
	甲烷	0 ~ 5000	0.9999	--	--
86/01/09	THC	0 ~ 400	0.9999	--	--
86/03/18	THC	0 ~ 400	0.9983	80.9	107%
86/04/09	THC	0 ~ 3000	0.9994	80.9	106%
86/04/15	THC	0 ~ 500	0.9999	80.0	106%
102/11/01	THC	3100~18000	0.9975	--	--
	甲烷	100~900	0.9966	--	--
102/11/02	THC	620~3350	0.9996	--	--
	甲烷	20~110	0.9996	--	--
102/11/08	THC	620~3350	1.0000	--	--
	甲烷	20~110	1.0000	--	--
102/11/11	THC	7600~30600	0.9994	--	--
	甲烷	245~900	0.9984	--	--
102/12/16	THC	60~100	0.9998	--	--
	甲烷	60~100	0.9999	--	--

資料來源: 參考資料(二)~(四)。

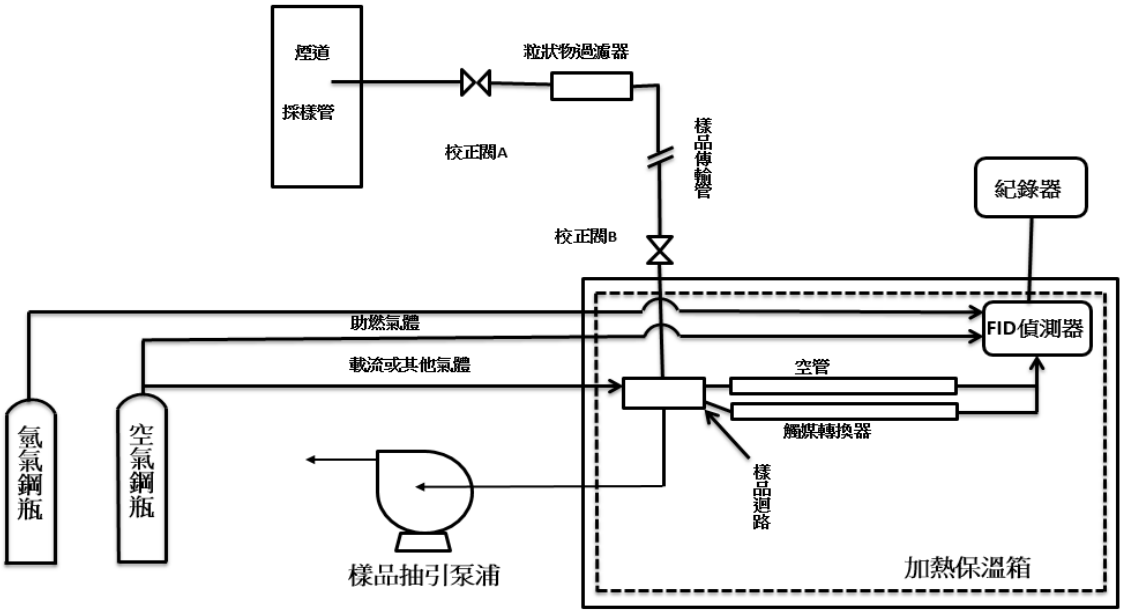
表二 實際污染源自動檢測作業檢量線每日查核結果

污染源	標準氣體濃度	回收率
汽車製造廠噴漆房廢氣	200 ppm Methane	107%
		92%
		94%
電子半導體製程廢氣	100 ppm Methane	98%
		102%
		98%
		94%
PU合成皮業乾式製程廢氣	100 ppm Methane	110%
	750 ppm Methane	101%
	80.9 ppm Methane	99%
	500 ppm Methane	101%
		99%
		102%
	3000 ppm Methane	99%
PU合成皮業濕式製程廢氣	500 ppm Methane	100%
		98%
		108%
晶圓製造廠房廢氣	20 ppm Methane	103%
平均值		100%
標準差		4.7%

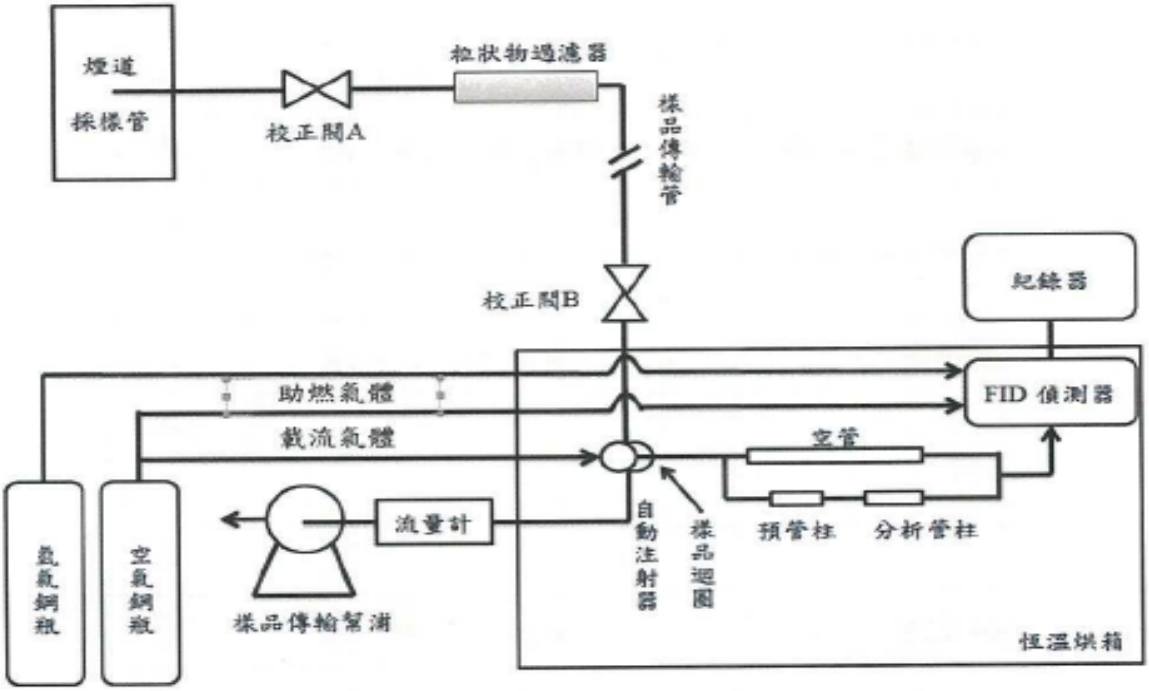
資料來源: 參考資料(二) ~(四)。



圖一 分子篩等吸附非甲烷方式分析儀



圖二 選擇性燃燒分析儀



圖三 層析管柱搭配逆吹程序分析儀