

排放管道中六氟化硫等氣體檢測方法—抽氣式傅立葉轉換紅外光譜儀法草案

NIEA A509.70B

一、方法概要

自排放管道中連續抽氣導入抽氣式傅立葉轉換紅外光譜儀(Extractive Fourier transform infrared, Extractive FTIR)，測定樣品中六氟化硫(Sulfur hexafluoride, SF₆)、四氟化碳(Carbon tetrafluoride, CF₄)、全氟丙烷(Perfluoropropane, C₃F₈)、六氟乙烷(Perfluoroethane, C₂F₆)、三氟化氮(Nitrogen trifluoride, NF₃)及三氟甲烷(Trifluoromethane, CHF₃)等 6 種氣體的含量。

二、適用範圍

本方法可適用於排放管道中 SF₆、CF₄、C₃F₈、C₂F₆、NF₃、CHF₃ 等 6 種氣體(表一)之檢測，採樣氣體測試腔(Gas cell)之吸收光徑長度會影響方法檢測濃度範圍(如表二)。

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，檢驗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。

四、設備與材料

(一) 採樣設備(採樣組裝圖例，如圖一)

1. 採樣管：採樣管材質可為玻璃、不銹鋼、鐵氟龍或相當材質。採樣管必須加熱以防止冷凝。
2. 粒狀物過濾器：在管道內或管道外可加熱(能防止水分冷凝)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。

- 3.加熱裝置：為防止水分凝結，必要時應將採樣管及樣品輸送管升溫至 120 °C 以上。
- 4.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用標準氣體 (Calibration transfer standard gas, CTSG) 至量測系統。
- 5.樣品傳輸管：可使用不鏽鋼管或鐵氟龍管傳輸氣體樣品至分析儀；若需維持加熱則使用如不鏽鋼或玻璃等材質。
- 6.採樣幫浦：抽氣量達 0.1 L/min 至 10 L/min。
- 7.浮子流率計：用以量測及調整採樣氣體或校正用標準氣體的流率，能顯示範圍 0 L/min 至 20 L/min 者。
- 8.調壓閥：材質不可與氣體分析物產生反應，如不鏽鋼或鐵氟龍等材質。

(二) 分析設備

FTIR 光譜儀，主要單元包括光源(Source)、干涉儀(Interferometer)、氣體測試腔(Absorption cell)與偵檢器(Detector)，其有效掃描光區範圍在 400 cm^{-1} 至 5000 cm^{-1} 之間。

- 1.光源：熱輻射式或同級中紅外光源。
- 2.干涉儀：儀器最小線寬(Minimum instrument linewidth, MIL)，亦稱為儀器解析度，須為 2 cm^{-1} 或更低。光學元件使用不會潮解之 ZnSe 或同等級材質。
- 3.氣體測試腔：運用多次反射式氣體測試腔(Multipass spectroscopic absorption cells)，鏡片需為不會潮解之 ZnSe 或同等級材質。
- 4.偵檢器：MCT (Mercury cadmium telluride)、DTGS (Deuterated triglycine sulfate) 或同等級中紅外光偵檢器。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。
- 5.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。
- 6.壓力計：用於量測氣體測試腔內的絕對壓力，常壓下誤差須小於 5 %。
- 7.電腦系統（包含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。

五、試劑

- (一) 零值氣體(Zero gas)：不含任何可引起分析儀應答(Response)之空氣或氮氣。
- (二) 校正用標準氣體(CTSG)：其品質須能追溯至我國國家或國際標準，誤差在 2% 以內。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(Ethylene in N₂)時，其濃度與使用的吸收光徑長度之乘積值應介於 100 ppm-m 至 400 ppm-m 之間（例如使用 10 m 光徑長度時，乙烯濃度應介於 10 ppm 至 40 ppm）。
- (三) 液態氮：視需要，作為降低紅外光偵檢器溫度之用。

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 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) 採樣傳輸管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) 採樣傳輸管及加熱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) 若需使用樣品前處理裝置如冷凝、吸附或稀釋等方式，則須提供檢驗室測試數據證明前處理裝置不會造成分析物濃度有偏差，並確保分析系統靈敏度及穩定性不受影響。
- (六) 採樣之流率應與採樣前校正儀器之流率一致，流率一般設定在 0 L/min 至 1 L/min 之間。
- (七) 本方法為現場直接檢測，樣品無須保存及運送。

七、步驟

(一) 採樣系統測試

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，直接將零值氣體連續通至紅外光氣體測試腔裡並確認不存在大量干擾物質（如水蒸氣或二氧化碳），使用相同於（或大於）樣品光譜的積分時間記錄單光束(Single beam)光譜，

此光束光譜即為此系統之背景光譜 (Background spectrum, 如圖二所示)。

3. 解析度與波數再現性測試

以排放管道之氣體樣品收集的光譜, 完成下述步驟。

(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), 計算量測的平均值即為儀器之解析度。

(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} 。使用位於 1918 cm^{-1} 以及 2779 cm^{-1} 的吸收特徵峰群組。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: 分別依公式(5)計算此兩吸收帶之相對波數準確度 (Wavenumber accuracy, WA)

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

求取 WA 中最大者 (WA_{\max}), 而 WA_{\max}/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。

4. 設定並測試系統反應時間: 先以零值氣體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率。
5. 將零值氣體通過整個 FTIR 系統 (包含所有採樣組件), 以確認採樣流率符合或超過記錄於測試系統反應時間之採樣流率設定值以相同於排放管道氣體樣品光譜之積分時間來記錄零值氣體樣品之單光束光譜, 並利用步驟七、(一) 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值 (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，應於品質管制程序中修正測試結果及方法偵測極限值（參見九、品質管制）。

（二）系統校正

- 1.將整個採樣系統連續通入CTSG俟測試腔內的標準氣體濃度達到穩定（至少需連續置換3倍測試腔體積）後，測得二個以上之採樣前測試CTSG光譜。並使用下列公式(2)來計算系統之吸收光徑長度。

$$L_s = \frac{L_R P_R A_S}{P_S A_R} \quad (2)$$

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 值與測試腔光徑長度相對誤差百分率在 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 1 atm、25 °C 下，則氣體樣品應在 10 °C 到 30 °C 與 725 mmHg 到 795 mmHg 範圍內）。

- 2.FTIR 系統採樣前應完成方法偵測極限(Method detection limit, MDL)值檢查（參照九、品質管制（一））。

（三）檢測

- 1.設定疊加為一筆數據之光譜掃描(Scan)次數（通常掃描一次時間約 16 秒，且依儀器廠牌而有不同，連續掃描 16 次約需 4.27 分鐘，掃描的次數越多則每一筆數據的收集時間越長，但數據的雜訊也越低，可依測試需求設定疊加為一筆數據之掃描次數），利用整個採樣系統連續採集排放管道之氣體樣品，量測其單光束光譜並取得紅外光吸收光譜。

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強度變化。如果在單光束光譜的非吸收區域內有超過 5% 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。
3. 檢測所獲得之圖譜，若待測物之特定吸收峰吸收值超出 0.1 cm^{-1} 至 1.0 cm^{-1} 之範圍，可考慮更改光徑長度，以獲得較佳之線性濃度，此時須注意，更改光徑後須重複執行六、(一)及七、(一)至七、(二)等步驟。
4. 當 FTIR 的光譜強度有超過 5% 變化發生時，應製備一個採樣後測試背景光譜。

八、結果處理

檢測樣品每張吸收光譜（範例如圖三）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(3)如下：

$$A = -\text{Log}(S/B) \quad (3)$$

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(4)可以寫為：

$$A_i = \sum_{j=1}^M L_s a_{ij} C_j \quad (4)$$

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(5)估算而得。

$$C_S = \frac{CCP_R A_S P_R}{A_R L_S P_S} \quad (5)$$

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：

- (一) 至少包含一種 CTSG 之光譜。
- (二) 任何分析物的樣品吸收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。
- (三) 所使用之標準光譜解析度必須與採樣檢測所得光譜相同。

九、品質管制

(一) MDL 估算

使用 16 筆 SZ 光譜，計算每個化合物相關分析區間（吸收波峰）中 MDL 值，其方法如下：

對於每個化合物依其分析區間，選定特性吸收峰連續紀錄此 16 筆吸收峰之吸收強度。取其 3 倍之標準偏差值估計分析區間

之光譜雜訊強度，再除以各 CTSG 之光譜於所選定特性吸收峰之吸收強度，乘上此 CTSG 之濃度，則可得每個化合物之 MDL 值。

確認系統的 MDL 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。

當更換不同光徑長度的測試腔或光學鏡組維護保養之後，應執行 MDL 估算。

(二) 解析度與波數再現性

1. 解析度測試結果應符合 2 cm^{-1} 或更低。

2. 波數再現性測試結果應小於等於 10%。

若解析度或波數再現性測試結果無法符合上述標準，應進行修正動作。

(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，應進行修正動作。

(四) 查核樣品分析：以大量氮氣迫淨氣體管路及 FTIR 光譜儀之採樣氣體測試腔後，以氮氣製作背景光譜，再以含已知濃度之六氟化硫等 6 種氣體測試氣體通過採樣氣體測試腔，待氣體置換完全後（約 5 倍採樣氣體測試腔的內部體積），蒐集樣品光譜；重複上述步驟 5 次，並計算此 5 個光譜中所含之六氟化硫等 6 種氣體的濃度，計算 5 次量測之氣體的平均濃度相對於標準氣體濃度的相對誤差百分比，此即為查核樣品回收率，其測試結果應介於 85% 至 115% 之間。

查核樣品分析如未符合允收標準，應進行修正動作。針對查核樣品分析結果，可以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。檢驗員應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。或可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：

如九、品質管制（一）至（四）的結果顯示未達到測試計畫所設定之資料品質目標，則檢驗員可能要進行一項或更多項的下列動作：

1. 平均數張連續之樣品光譜以降低光譜之剩餘平方面積(Residual squared area, 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.於數學分析中排除樣品明顯不存在的分析物或干擾化合物。
- 6.修訂原始資料品質目標（包含測試計畫）至測試資料所能達成的層次。
- 7.完成上述的修正動作後，必須重複九、品質管制（一）至（三），並且對於每一個待分析化合物再次評估其 MDL 值。

十、精密度與準確度

- （一）精密度：單一檢驗室以氮氣將氣體管路及 FTIR 光譜儀之採樣氣體測試腔迫淨（約 5 倍採樣氣體測試腔的內部體積），量測一樣品光譜作為背景光譜，而後將已知濃度之氣體樣品送入採樣氣體測試腔內，待氣體置換完全之後，將採樣氣體測試腔進氣閥與出氣閥同時關閉，收集 15 個樣品光譜（掃描次數 4 次），量測此 15 個光譜之檢測波峰吸收度，並求出吸收度的平均值與標準偏差，再以標準偏差除以吸收度平均值，此即為本方法對氣體污染物之精密度，如表三。
- （二）準確度：單一檢驗室以本方法進行六氟化硫等 6 種氣體的準確度量測結果，如表四。

十一、參考資料

- （一）行政院環境保護署，空氣中揮發性氣體檢測方法-抽氣式霍氏紅外光譜分析法(NIEA A001.10C)，中華民國 92 年。
- （二）行政院環境保護署，PH₃、AsH₃、CF₄、SiH₄、SF₆ 等 13 項污染物檢測方法之研究，EPA-91-1601-02-09，中華民國 92 年。
- （三）行政院環境保護署，光電半導體產業排氣中全氟化物之檢測技術建立計畫，EPA-96-E3S2-02-01，中華民國 96 年。
- （四）U.S. EPA. Measurement of Gaseous Hydrogen Chloride Emissions at Portland Cement Kilns by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. 40 CFR, Part 63 APP.A, Method 321, 2017.
- （五）U.S. EPA. Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive FTIR Spectroscopy. 40 CFR, Part 63 APP.A, Method 320, 1998.
- （六）U.S. NIOSH. Organic and Inorganic Gases by Extractive FTIR Spectrometry. Method 3800, 2016.

表一 六氟化硫等 6 種氣體的物性資料

Compound /synonyms		CAS No.	Empirical or molecular formula	Molecular Weight	BP (°C)	VP@ 25°C (mmHg)
Sulfur hexafluoride	六氟化硫	2551-62-4	SF ₆	146.0504	-63.7	16548@20°C
Carbon tetrafluoride	四氟化碳	75-73-0	CF ₄	88.0046	-128.06	27379@15°C
Perfluoropropane	全氟丙烷	76-19-7	C ₃ F ₈	188.0202	-36.7	5491@21°C
Perfluoroethane	六氟乙烷	76-16-4	C ₂ F ₆	138.0124	-78.2	23028@21°C
Nitrogen trifluoride	三氟化氮	7783-54-2	NF ₃	71.0019	-129.1	1500@-119°C
Trifluoromethane	三氟甲烷	75-46-7	CHF ₃	70.0141	-82.1	33592@21°C

表二 六氟化硫等 6 種氣體 FTIR 光譜法量測參考參數

化合物		定量區間 (cm^{-1})	方法偵測極限 at 28.5 m (ppm)	量測最大濃度 at 28.5 m (ppm)
Sulfur hexafluoride	SF_6	916-965	0.0024	2.90
Carbon tetrafluoride	CF_4	1228-1300	0.00073	2.63
Perfluoropropane	C_3F_8	981-1030	0.0036	18.42
Perfluoroethane	C_2F_6	1222-1282	0.0016	5.54
Nitrogen trifluoride	NF_3	858-953	0.0433	18.35
Trifluoromethane	CHF_3	1113-1198	0.0233	9.37

註：方法偵測極限可能會隨著檢驗室、檢驗員、儀器設備、採樣日期的不同而有所改變。

表三 六氟化硫等 6 種氣體之 FTIR 量測方法精密度

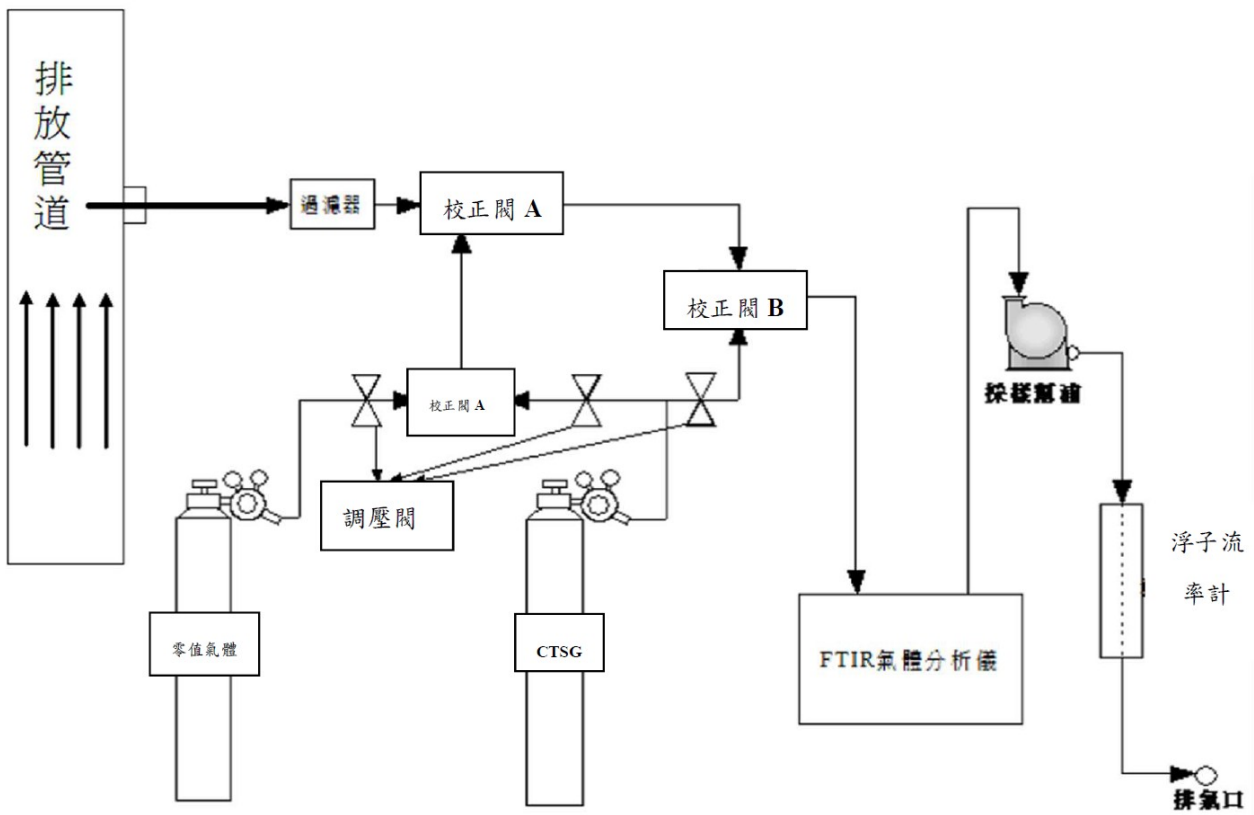
樣品 \ 化合物	SF ₆	CF ₄	C ₃ F ₈	C ₂ F ₆	NF ₃	CHF ₃
1	1.166	2.422	2.421	11.590	11.245	11.380
2	1.168	2.420	2.382	11.598	11.655	11.413
3	1.160	2.417	2.360	11.599	11.582	11.515
4	1.152	2.418	2.264	11.598	11.616	11.454
5	1.165	2.422	2.247	11.587	11.463	11.537
6	1.156	2.424	2.292	11.564	11.535	11.533
7	1.161	2.423	2.296	11.563	11.414	11.486
8	1.157	2.423	2.315	11.567	11.389	11.561
9	1.152	2.425	2.317	11.568	11.232	11.426
10	1.156	2.421	2.331	11.581	11.467	11.566
11	1.162	2.428	2.315	11.556	11.600	11.553
12	1.155	2.419	2.325	11.596	11.638	11.435
13	1.158	2.426	2.357	11.605	11.556	11.383
14	1.157	2.414	2.401	11.602	11.611	11.474
15	1.167	2.420	2.284	11.610	11.272	11.412
平均值	1.159	2.422	2.327	11.586	11.485	11.475
標準偏差	0.005	0.004	0.050	0.018	0.146	0.066
精密度	0.45%	0.15%	2.13%	0.15%	1.27%	0.57%

單位：ppm-m

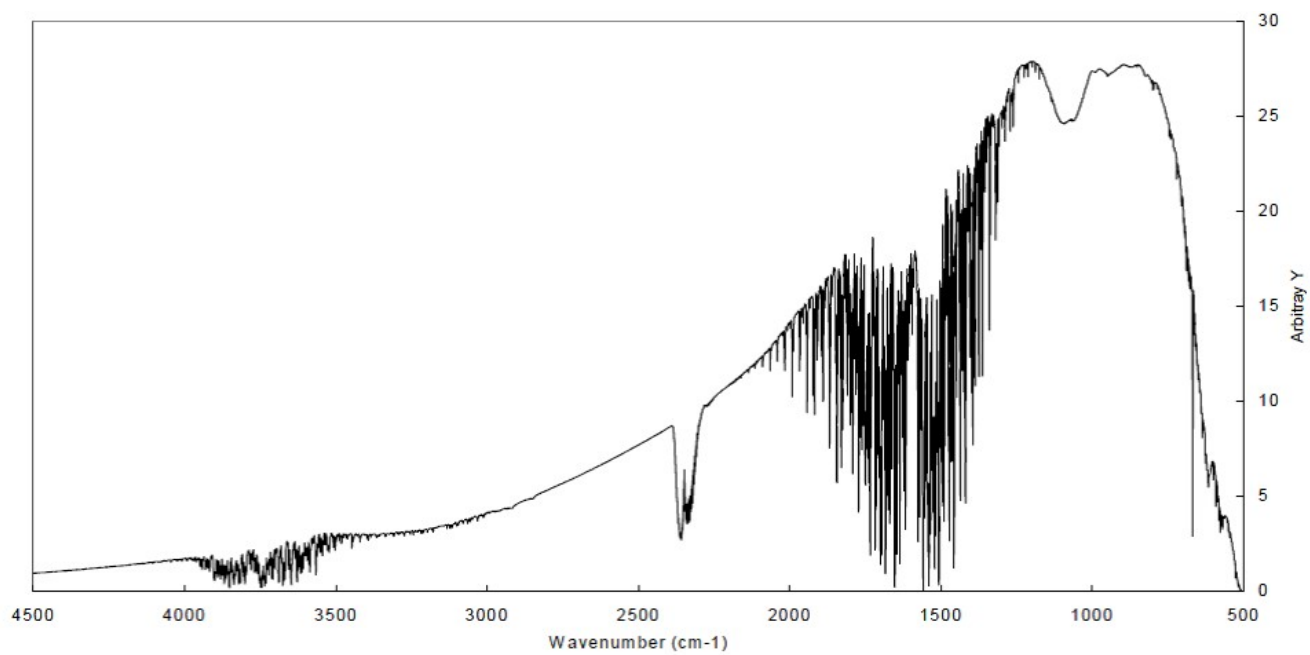
表四 六氟化硫等 6 種氣體之準確度量測

樣品 \ 化合物	SF ₆	CF ₄	C ₃ F ₈	C ₂ F ₆	NF ₃	CHF ₃
1	40.76	85.21	81.22	405.48	407.03	405.36
2	40.53	84.89	81.59	406.87	408.34	401.24
3	40.65	85.11	82.70	407.21	405.46	399.42
4	40.61	84.72	84.25	407.10	407.41	402.58
5	40.95	84.91	80.14	407.36	395.50	400.42
平均值	40.70	84.97	81.98	406.81	404.75	401.80
標準濃度	40.32	80.80	80.00	402.40	401.60	402.40
準確度	100.9%	105.2%	102.5%	101.1%	100.8%	99.9%

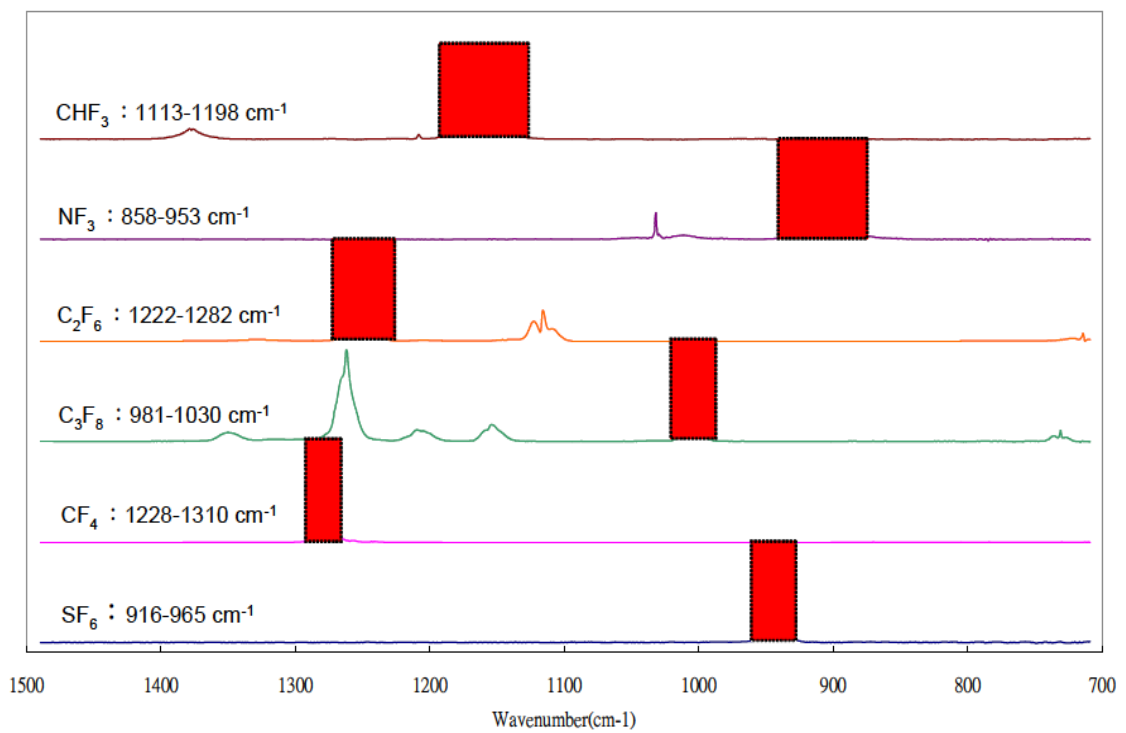
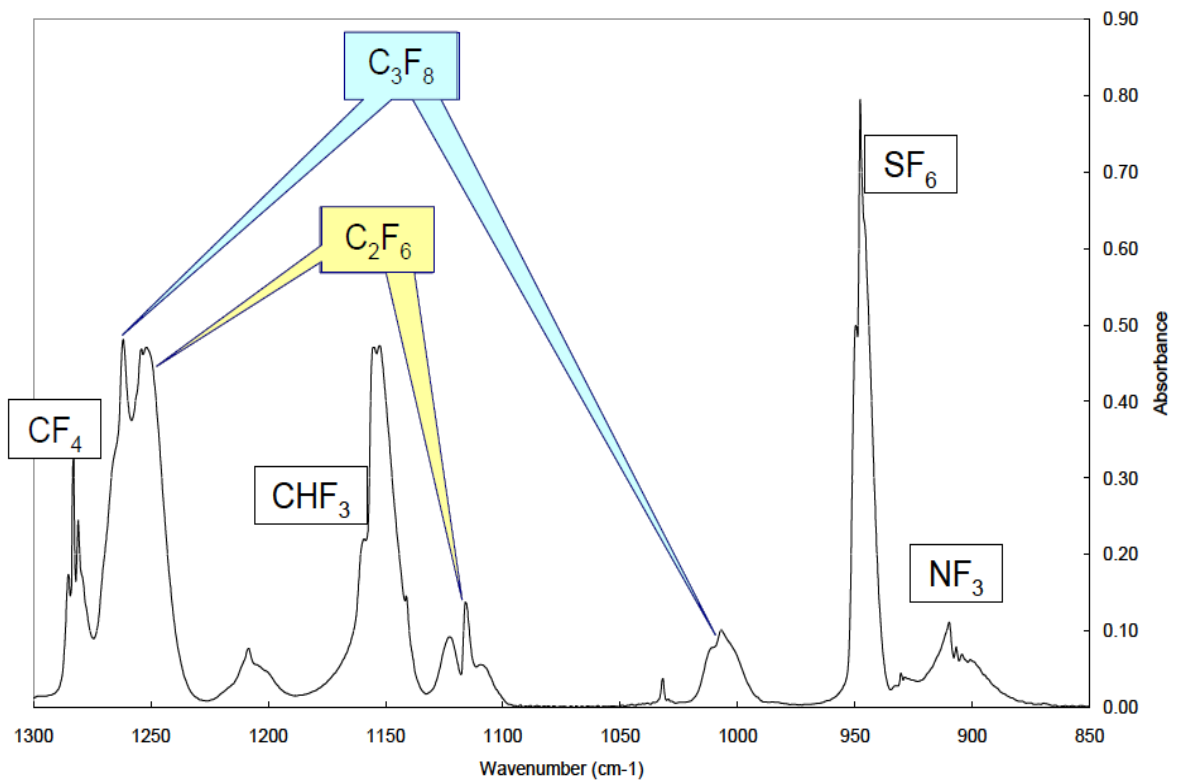
單位：ppbv



圖一 採樣系統組裝圖例



圖二 單光束背景光譜



圖三 六氟化硫等 6 種氣體的紅外光譜圖例