

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 A723.75B

一、方法概要

本方法從排放管道中透過採樣裝置將氣體樣品連續抽出，樣品直接通過空管後進入火焰離子化偵測器(Flame ionization detector, FID)測得排放管道中之總碳氫化合物(Total hydrocarbon, THC)含量；另將樣品導入另一途徑測得甲烷(Methane)含量，本方法測得甲烷含量之方式有二：(1)分子篩法：樣品通過分子篩分離非甲烷總碳氫化合物(Total nonmethane hydrocarbon, TNMHC)後，進入 FID 測得；(2)層析管逆吹法：樣品藉由層析管分離甲烷後，搭配逆吹程序將非甲烷碳氫化合物逆吹，而甲烷進入 FID 測得；總碳氫化合物扣除甲烷後即得非甲烷總碳氫化合物含量，所測得濃度以相當於甲烷表示。

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及非甲烷總碳氫化合物含量之檢測（註1），其方法偵測極限各約為 1 ppm（以甲烷濃度表示）。

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，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凝結污染，使用時，須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凝結或吸附碳氫化合物，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及吸附現象。

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，抽送流率需大於 100 mL/min。
- (六) 浮子流率計：能顯示流率範圍為 0 L/min 至 1 L/min 者。
- (七) 自動分析儀：本方法之總碳氫化合物、甲烷及非甲烷總碳氫化合物自動分析儀有以下二類選擇（註 2），檢測一個樣品（含 THC、TNMHC）所需的時間約為 2 分鐘以內。

1. 分子篩法分析儀：自動檢測系統如圖一所示，其主要裝置參數建議如下：

- (1) 自動注射器：可使用二位式 10 向閥(Two position ten port selector valve)，操作溫度為 150 °C。
- (2) 空管：內徑 0.53 mm，長 15 m 之熔矽毛細管(Fused silica capillary tube)，內部不被覆任何物質，操作溫度為 150 °C 以上。
- (3) 分子篩填充管：外徑 3.2 mm，長 1 m 之不銹鋼管，內部填充 60 mesh 至 80 mesh 分子篩(Molecular Sieve) 5 A（註 2），操作溫度為 150 °C 以上。
- (4) 樣品迴路(Sampling loop)：規格為 0.1 mL 或 1 mL，視真實樣品濃度選用適當體積之樣品迴路。典型圖譜如圖二所示。
- (5) 恆溫烘箱：操作溫度為 150 °C 以上。

2. 層析管逆吹法分析儀：自動檢測系統如圖三所示，其主要裝置參數建議如下：

- (1) 自動注射器：可使用二位式 10 向閥，操作溫度為 150 °C。

- (2)分析管柱：外徑 3.2 mm，長 1 m 至 2 m 之不銹鋼管，內部填充 60 mesh 至 80 mesh 分子篩 Unibeads 2S（註 2），操作溫度為 150 °C 以上。
- (3)預管柱：外徑 3.2 mm，長 0.3 m 至 1 m 之不銹鋼管，內部填充 60 mesh 至 80 mesh 分子篩 Unibeads 1S（註 2），操作溫度為 150 °C 以上。
- (4)空管：內徑 0.53 mm，長 15 m 之熔矽毛細管，內部不被覆任何物質，操作溫度為 150 °C 以上。
- (5)樣品迴路：規格為 1 mL 至 2 mL，視真實樣品濃度選用適當體積之樣品迴路。典型之層析圖譜如圖四所示。
- (八) 火燄離子化偵測器之建議條件：操作溫度 200 °C，助燃空氣流率 300 mL/min，助燃氫氣流率 30 mL/min。
- (九) 水分含量測定裝置：參照排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7（註 3）之水分含量測定裝置。

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 4），其分析值與確認值之誤差不得超出 2 %。
- (二) 丙烷標準氣體：以零值空氣或氮氣充填之丙烷標準氣體（註 4），其分析值與確認值之誤差不得超出 2 %。
- (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 4）
- (四) FID 分析時所需氣體：助燃氫氣，純度 99.99 % 以上；助燃空氣，同五、（三）零值空氣；載流氣體，同五、（三）零值空氣或氮氣。

六、採樣與保存

- (一) 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。
- (二) 本方法為現場直接檢測，樣品無須保存及運送。

(三) 本方法多使用於有爆炸性氣體之場所，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) 水分含量測定：參照排放管道中粒狀污染物採樣及其濃度之測定方法 NIEA A101.7 (註 3) 之水量測定測定水分含量。

(二) 採樣管之位置：採樣管須插入排放管道橫截面 1/3 至 1/2 位置，或距離排放管道內壁 1 公尺以上，以採集到具代表性氣體。

(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) 檢量線標準氣體配製以高、中、低濃度甲烷標準氣體製備檢量線：

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；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。

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 $\pm 10\%$ 內；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。

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；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。

(五) 進行檢測：可選擇分子篩法或層析管逆吹法任一種方法，檢測步驟分別如下：

1. 分子篩法：

(1) 檢量線建立：在開始檢測前，使用七、(四) 檢量線標準氣體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（即未經採樣管線，直接導入自動分析儀），同時調整儀器輸出至適當範圍，記錄其滯留時間及尖峰面積，然後以線性迴歸法建立檢量線，線性相關係數 r 值應大於或等於 0.995。樣品之濃度範圍應介於檢量線高濃度及低濃度之間（兩濃度範圍不可超過 10 倍）。當樣品濃度變動範圍過大時，可分別建立適當濃度範圍之檢量線。當樣品之濃度低於 20 ppm（以甲烷濃度表

示) 時，檢量線最高點濃度得為 100 ppm (以甲烷濃度表示)。

- (2)檢量線確認：以與檢量線不同來源或批次之標準品配製檢量線之中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 B 送入自動檢測儀，進行分析以確認檢量線，確認誤差應於 ±10 % 以內。實驗室驗證之結果如表一所示。
- (3)丙烷回收率測試：以中間濃度丙烷標準氣體由校正閥 B 送入自動檢測儀進行回收率測試，其回收率須大於 (含) 75 %，如無法符合者，須進行儀器調校至回收率大於 (含) 75 %，始可進行後續檢測。

$$\text{丙烷回收率} = \left[\frac{\text{總碳氫化合物儀器測值}}{\text{丙烷標準氣體濃度值} \times 3} \right] \times 100\%$$

- (4)採樣裝置清潔度確認：採樣前須執行空白分析實驗，以確認採樣裝置之清潔度。
- (5)採樣前品保查核確認：分別將零值空氣及檢量線中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 A 送入自動儀。
- (6)現場檢測：完成前述作業後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 °C 以上。
- (7)採樣後品保查核確認：分別將零值空氣及檢量線中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 A 送入自動儀。

2.層析管逆吹法：

- (1)以二位式 10 向閥之閥孔處連接樣品迴路、預管柱、分析管柱與兩道載流氣體，藉由載流氣體推送，先將分析物填充至樣品迴圈中，待填充完畢後，將閥件轉向至進樣狀態 (如圖五)，以載流氣體 1 將迴路中之分析物導入預管柱中將分析物分離為甲烷與非甲烷碳氫化合物，當甲烷皆進入分析管柱後，將閥件再次轉向而回歸原先填充樣品之位

向（如圖六），載流氣體 2 持續推送甲烷於分析管柱中進行完全分離，另一方面，由於位向的切換，使得載流氣體 1 改以逆向方式將氣流導入預管柱內，而原先積存於預管柱中之非甲烷碳氫化合物，則經由逆吹離開系統。

- (2)二位式 10 向閥切換時機確定：將包含甲烷及丙烷的混合標準氣體注入系統，順吹甲烷及丙烷，將逆吹時間（10 向閥切換時機）設定為甲烷層析峰開始時間，若發現有丙烷層析峰，再將逆吹時間提前，建議每次調整時間為 0.1 分鐘。
- (3)檢量線建立：在開始檢測前，使用七、（四）檢量線標準氣體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（即未經採樣管線，直接導入自動分析儀），同時調整儀器輸出至適當範圍，記錄其滯留時間及尖峰面積，然後以線性迴歸法建立檢量線，線性相關係數 r 值應大於或等於 0.995。樣品之濃度範圍應介於檢量線高濃度及低濃度之間（兩濃度範圍不可超過 10 倍）。當樣品濃度變動範圍太大，造成高、低濃度間線性關係之差異，則須分別建立高濃度及低濃度範圍之檢量線當樣品之濃度低於 20 ppm（以甲烷濃度表示）時，檢量線最高點濃度得為 100 ppm（以甲烷濃度表示）。單一實驗室驗證之結果如表一所示。
- (4)檢量線確認：以與檢量線不同來源或批次之標準品配製檢量線之中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 B 送入自動檢測儀，進行分析以確認檢量線，確認誤差應於 ±10% 之內。實驗室驗證之結果如表一所示。
- (5)丙烷回收率測試：以中間濃度丙烷標準氣體由校正閥 B 送入自動檢測儀進行回收率測試，其回收率須大於（含）75%，如無法符合者，須進行儀器調校至回收率大於（含）75%，始可進行後續檢測。

$$\text{丙烷回收率} = \left[\frac{\text{總碳氫化合物儀器測值}}{\text{丙烷標準氣體濃度值} \times 3} \right] \times 100\%$$

- (6)採樣裝置清潔度確認：採樣前須執行空白分析實驗，以確認採樣裝置之清潔度。

(7)採樣前品保查核確認：分別將零值空氣及檢量線中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 A 送入自動儀。

(8)現場檢測：完成前述作業後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 °C 以上。

(9)採樣後品保查核確認：分別將零值空氣及檢量線中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 A 送入自動儀。

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下列公式計算所得之值。

$$C_{\text{TNMHC}} = C_{\text{THC}} - C_{\text{Methane}}$$

其中

C_{TNMHC} ：非甲烷總碳氫化合物含量 (ppm) (以甲烷濃度表示)

C_{THC} ：總碳氫化合物含量 (ppm) (以甲烷濃度表示)

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：

$$C_{\text{mg}} = 0.71 \times C_{\text{ppm}}$$

其中

C_{mg} ：以 mg/Nm^3 (以甲烷濃度表示) 為單位之濃度測值；

C_{ppm} ：以 ppm (以甲烷濃度表示) 為單位之濃度測值。

(三) 乾濕基換算

乾濕基換算公式如下：

$$C_d = C_w / (1 - X_w)$$

其中

C_d ：乾基之濃度，ppm

C_w ：濕基之濃度，ppm

X_w ：排氣之水分，%，水分之測定請參考 NIEA A101.7（註 3）

（四）檢測結果：

檢測結果內容應包括瞬間測值圖列、檢量線、檢量線確認及儀器查核等結果，必要時增列小時平均值或日平均值。

九、品質管制

（一）自動檢測儀查核

查核之項目及步驟如下：

1. 檢量線確認：以與檢量線不同來源或批次標準品配製之中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 B 送入自動檢測儀，其分析值誤差應於 $\pm 10\%$ 之內。
2. 採樣裝置清潔度確認：採樣前須執行空白分析實驗，以確認採樣裝置之清潔度，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。如空白分析檢測結果無法通過時，需以 95% 酒精（或適當溶劑）清洗採樣管、粒狀物過濾器、校正閥及樣品傳輸管後烘乾（或吹乾），並再執行空白分析實驗。
3. 品保查核：每次執行檢測前、後，必須分別將零值空氣及檢量線中間濃度甲烷標準氣體由校正閥 A 送入自動檢測儀（檢測前零值空氣之品保查核可以清潔度確認來代替），標準氣體需通過所有之採樣裝置，視檢測目的與要求，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於 $\pm 10\%$ 之內。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。

自動檢測作業每隔 24 小時需進行 1 次查核，若總檢測時程不足 24 小時，則於檢測作業結束前需進行 1 次。

分析誤差值=

$$\left[\frac{\text{總碳氫化合物(甲烷)儀器測值} - \text{總碳氫化合物(甲烷)標準氣體濃度值}}{\text{總碳氫化合物(甲烷)標準氣體濃度值}} \right] \times 100\%$$

(二) 分離效率確認

1. 層析管逆吹法

每月或分析儀搬動或每次重新建立檢量線後須執行，分離效率確認執行方式，將丙烷標準氣體由校正閥 B 導入分析儀，以確認丙烷之分離效果，若發現效果變差須進行儀器調校。

2. 分子篩法

每月或分析儀搬動或每次重新建立檢量線後須執行，分子篩吸附效率確認之執行方式係將中間濃度丙烷標準氣體由校正閥 B 導入分析儀，以確認分子篩吸附丙烷之效率，吸附效率公式之比值必須小於或等於 0.05，否則須更換分子篩，重新進行儀器調校。於檢測作業結束前，需再進行 1 次分子篩吸附效率確認試驗。

$$\text{使用丙烷標準氣體測試：} \left[\frac{\text{儀器顯示甲烷濃度}}{\text{丙烷標準氣體濃度} \times 3} \right] \leq 0.05$$

(三) FID 穩定性測試

每次檢測時，以適當之固定濃度標準氣體進行 FID 穩定性評估，每次檢測標準氣體之積分面積改變率不可超過 $\pm 20\%$ ，超過則應了解原因，排除問題。

積分面積改變率=

$$\left[\frac{\text{標準氣體分析之積分面積} - \text{儀器初設(調校後)之適當濃度之積分面積}}{\text{儀器初設(調校後)之適當濃度之積分面積}} \right] \times 100\%$$

十、精密度與準確度

實驗室驗證之結果如表二所示。

十一、參考資料

- (一) U.S.EPA. Determination of Total Gaseous Organic Concentration Using a Flame Ionization Analyzer. 40 CFR Method 25A, 2004.
- (二) 行政院環境保護署，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，中華民國 86 年。
- (三) 行政院環境保護署，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，中華民國 102 年。

註 1：方法驗證數據可檢測濃度為：分子篩法 1 ppm 至 5000 ppm（以甲烷濃度表示），層析管逆吹法 1 ppm 至 30600 ppm（以甲烷濃度表示），實際之方法適用濃度範圍將依各自動分析儀器之效能狀況而定。

註 2：分子篩填充管或層析管柱分離過多有機物後，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，應考慮更換或維護。

註 3：本文引用之公告方法名稱及編碼，以行政院環境保護署最新公告者為準。

註 4：用來作為校正之標準氣體使用甲烷、丙烷標準氣體鋼瓶，品質管制用之零值空氣、標準氣體採用鋼瓶標準氣體者，其品質須能追溯至國家或國際標準。

表一 檢量線配製結果彙整

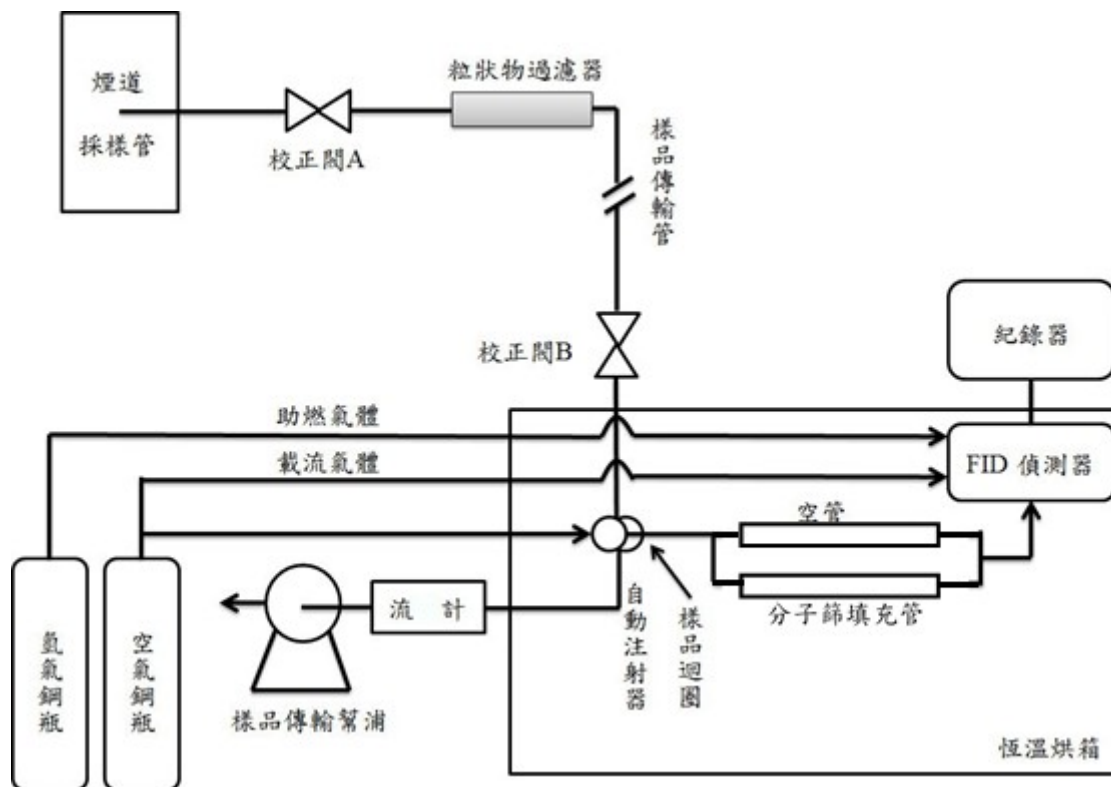
配製日期	項目	濃度範圍 ppm as Methane	r值	導入濃度 ppm as Methane	回收率
85/08/15	THC	0 ~ 20	0.9993	--	--
	甲烷	0 ~ 20	0.9998	--	--
85/08/19	THC	0 ~ 1000	0.9999	--	--
	甲烷	0 ~ 1000	0.9998	--	--
85/09/16	THC	0 ~ 200	0.9997	--	--
	甲烷	0 ~ 200	0.9999	--	--
85/10/15	THC	0 ~ 5	0.9997	--	--
	甲烷	0 ~ 5	0.9998	--	--
85/11/29	THC	0 ~ 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 %
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) ~ (三)

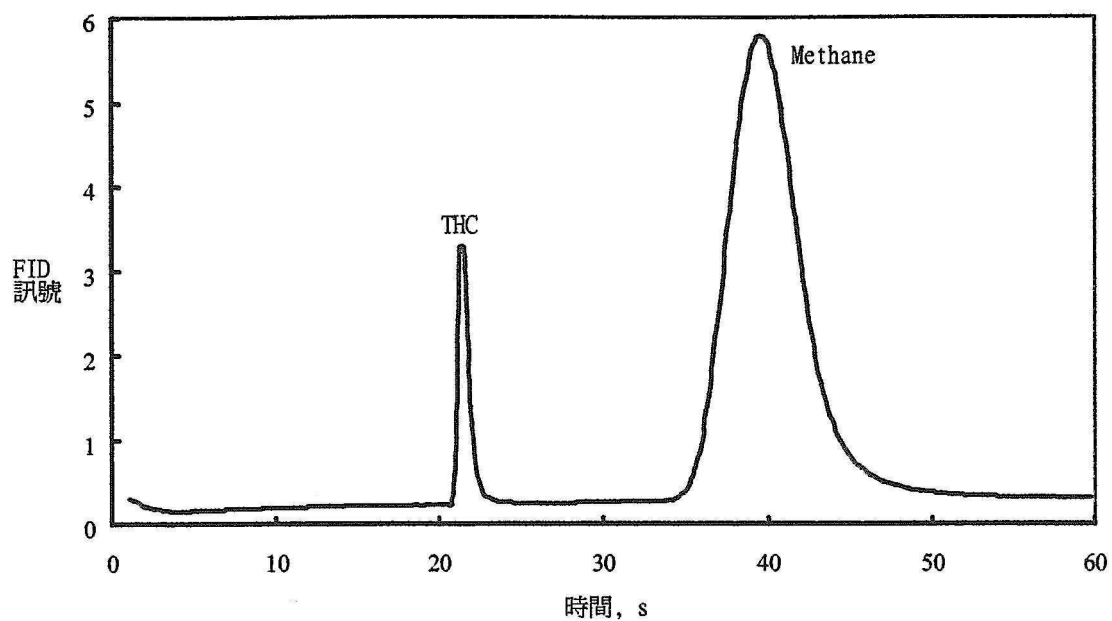
表二 實際污染源自動檢測作業檢量線每日查核結果

污染源	標準氣體濃度 ppm as Methane	回收率	備註
汽車製造廠噴漆房廢氣	200	107 %	
		92 %	
		94 %	
電子半導體製程廢氣	100	98 %	
		102 %	
		98 %	
		94 %	
PU合成皮業乾式製程廢氣	100	110 %	
	750	101 %	
	80.9	99 %	
	500	101 %	
		99 %	
		102 %	
	3000	99 %	
PU合成皮業濕式製程廢氣	500	100 %	
		98 %	
		108 %	
晶圓製造廠房廢氣	20	103 %	層析管逆吹
平均值		100 %	
標準差		4.8 %	

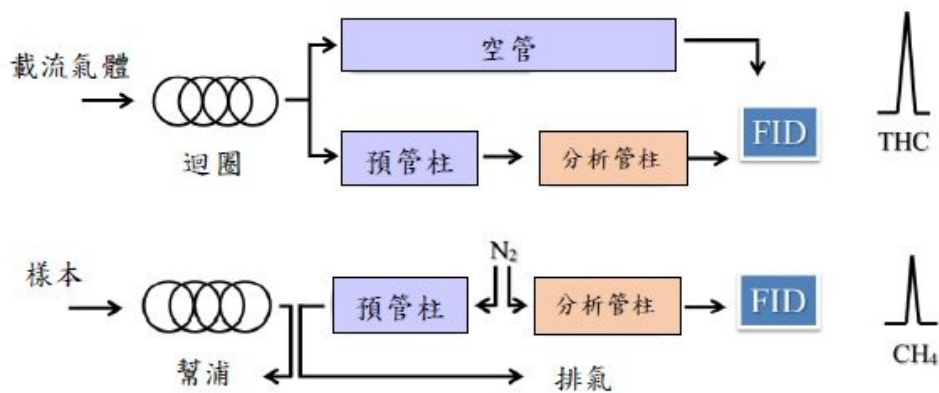
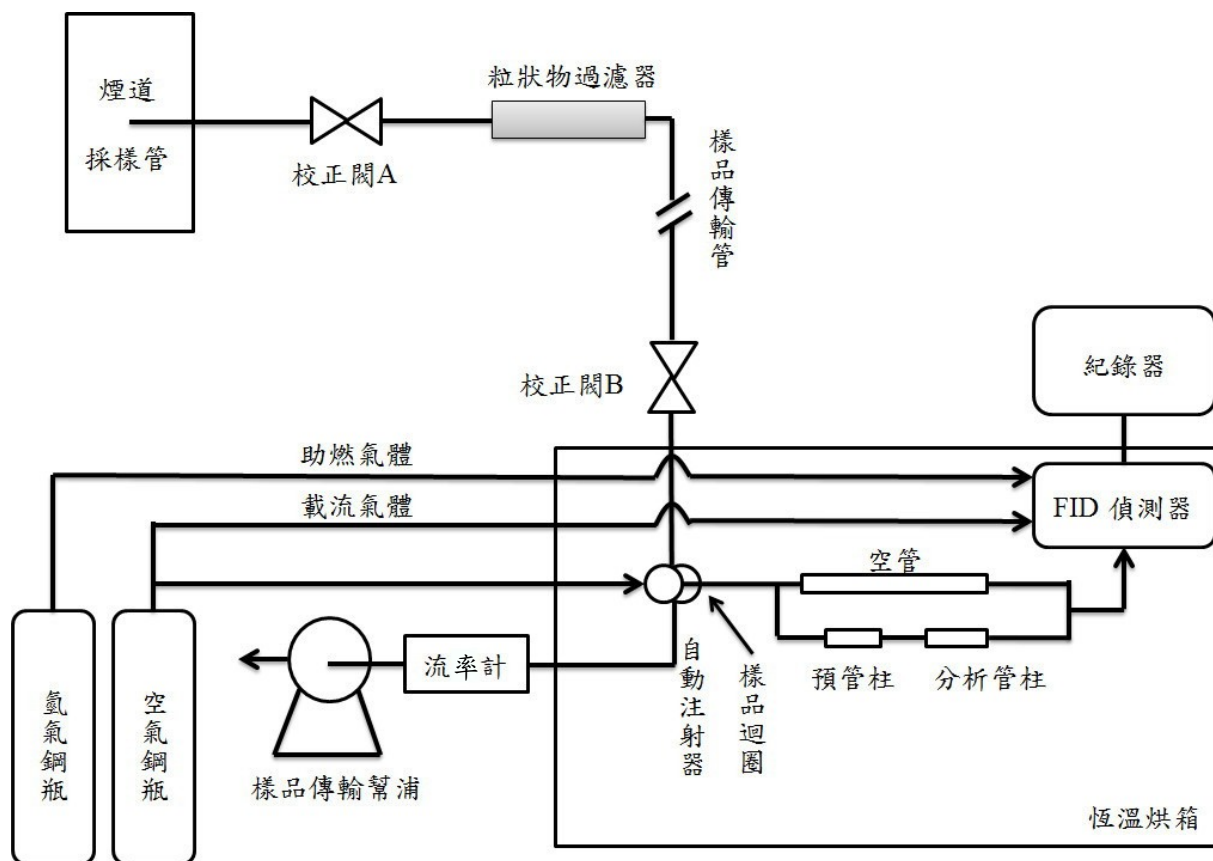
資料來源：參考資料（二）



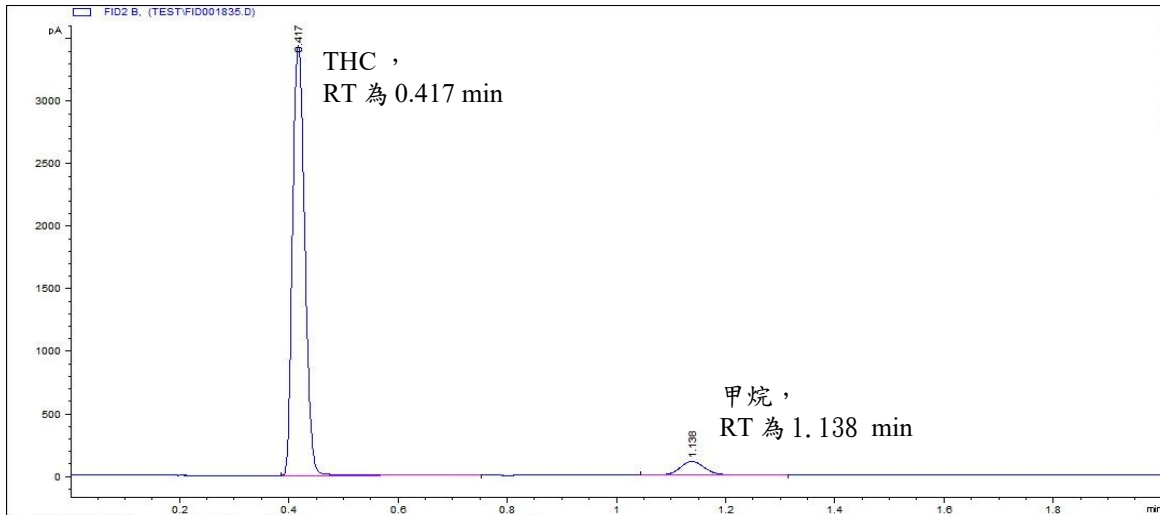
圖一 分子篩法自動分析儀示意圖



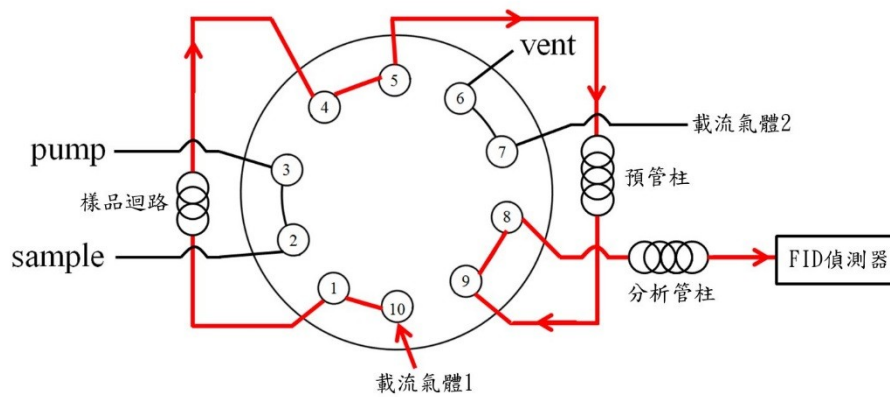
圖二 分子篩法自動監測 THC 及甲烷典型之層析圖譜，測試樣品為 80 ppm 甲烷；THC 樣品迴路規格為 0.1 mL；甲烷樣品迴路規格為 1 mL



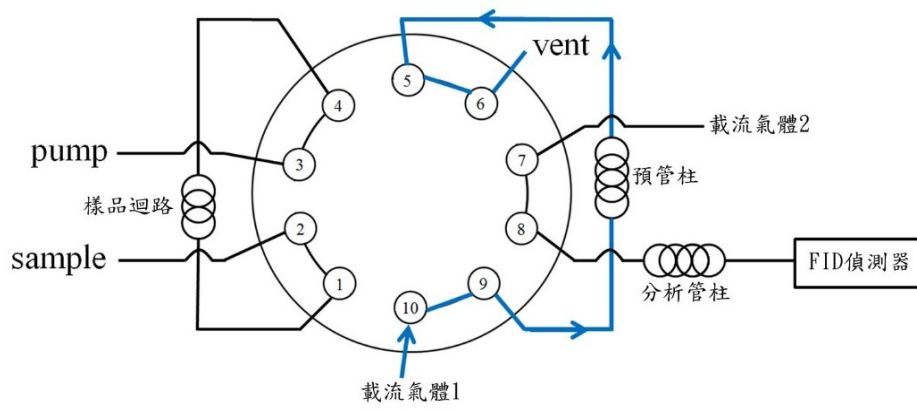
圖三層析管逆吹法自動分析儀示意圖



圖四層析管逆吹法自動監測 THC 及甲烷典型之層析圖譜，測試樣品為 926 ppm 甲烷與 9190 ppm 丙烷；樣品迴路為 1.73 mL



圖五 樣品進樣狀態



圖六 樣品填充樣品迴路、逆吹狀態