

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) 分子篩吸附法：樣品通過分子篩吸附管吸附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(as 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 (as Methane)。

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，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，抽送流量需大於 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. 分子篩吸附法分析儀：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) 5A（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) 分管析柱：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 NIEAA101 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 3)，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 3)，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 3)
- (四) 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，同五、(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。

- (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) 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（註 4）之水量測定測定水分含量。
- (三) 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，如排放管道直徑 2 m 以上時須插入 1 m 以上。
- (四) 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。
- (五) 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。
- (六) 分子篩吸附法檢測步驟：

- 1.檢量線建立：在開始檢測前，使用七、（五）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，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。THC 與 CH₄ 檢量線應各自分別考量其濃度適用範圍。當樣品之濃度低於 20 ppm (as Methane) 時，檢量線最高點濃度得為 100 ppm (as Methane)。
- 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，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.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，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°C 以上。

（七）層析管逆吹法檢測步驟：

- 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、（五）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，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。THC 與 CH_4 檢量線應各自分別考量其濃度適用範圍。當樣品之濃度低於 20 ppm (as Methane) 時，檢量線最高點濃度得為 100 ppm (as Methane)。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，進行分析以確認檢量線，確認誤差應於 $\pm 10\%$ 之內。實驗室驗證之結果如表一所示。
5. 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，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。

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。

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

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：

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

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

C_{ppm} 為以 ppmv (as Methane) 為單位之濃度測值。

(三) 乾濕基換算

若氣體樣品經去水裝置再進入自動檢測儀，則檢測結果為乾基之結果，反之為濕基，其換算公式如下：

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

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。

(四) 檢測結果：

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

九、品質管制

(一) 自動檢測儀每日查核

每日查核之項目及步驟如下：

1. 檢量線查核：將中間濃度之甲烷標準氣體由校正閥 B 送入自動檢測儀，其分析值誤差應於±10%之內。若查核結果誤差大於10%但小於20%，應重建檢量線，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，並放棄前日檢測數據。
2. 儀器效能測試：於檢量線完成製備及查核後，另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效能測試，其回收率須大於（含）75%，如無法符合者，須進行儀器調校至效能測試大於（含）75%，始可進行後續檢測。

$$\text{儀器效能測試回收率} = (\text{總碳氫化合物儀器測值} / \text{丙烷標準氣體濃度值} * 3) * 100\%$$

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，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±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 1 次。

分析誤差值 = (總碳氫化合物、甲烷儀器測值 - 總碳氫化合物、甲烷標準氣體濃度值) / 總碳氫化合物、甲烷標準氣體濃度值 * 100%

(二) 層析管逆吹分離效果確認

每月或分析儀搬動或每次重新建立檢量線後須執行，分離效果確認執行方式，將甲烷、丙烷標準氣體由校正閥 B 導入分析儀，以確認甲烷、丙烷之分離效果，若發現效果變差須進行儀器調校（註 5）。

(三) 分子篩吸附效率確認

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。

使用丙烷標準氣體測試：

$$\left[\text{儀器顯示甲烷濃度} \right] / \left[\text{丙烷標準氣體濃度} * 3 \right]$$
 此比值必須 ≤ 0.05

(四) FID 穩定性測試

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

積分面積改變率 = (THC 標準氣體分析之積分面積 - 儀器初始 (調校後) 之檢量線查核分析之積分面積) / 儀器初始 (調校後) 之檢量線查核分析之積分面積 * 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：分子篩吸附法 1 ppm 至 5000 ppm (as Methane)，層析管逆吹法 1 ppm 至 30600 ppm (as Methane)，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，應考慮更換或維護。

註 3：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。

註 4：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。

註 5：可於檢量線確認或檢量線查核執行時，並檢視甲烷與總碳氫化合物層析圖之波峰是否可完全分離。

表一 檢量線配製結果彙整

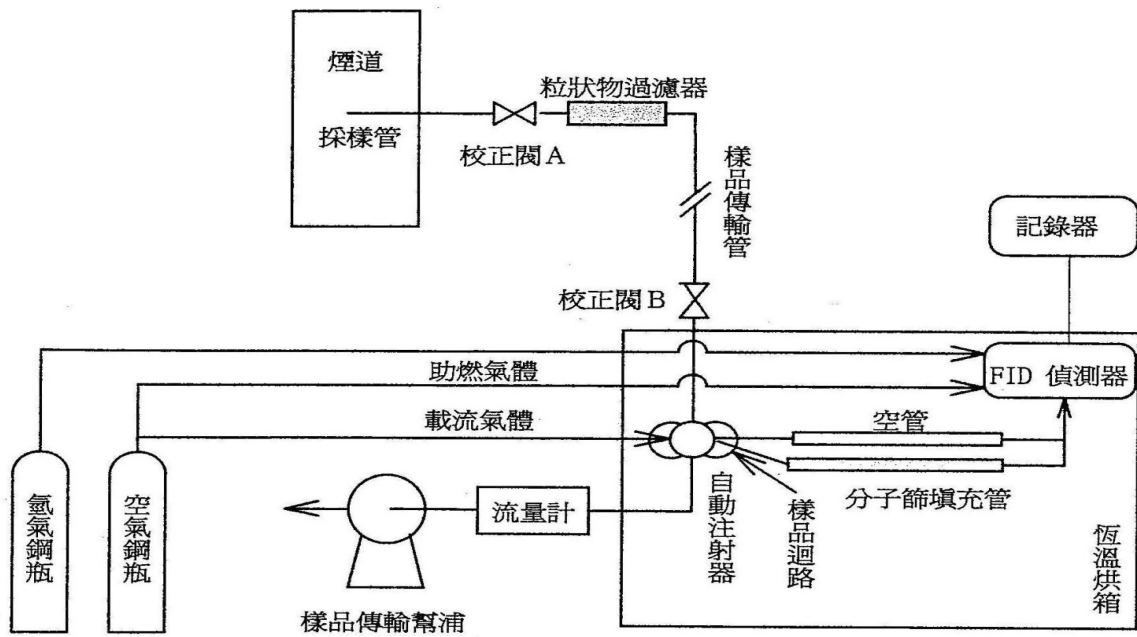
配製日期	項目	濃度範圍 ppm as Methane	R	確認濃度 ppm as Methane	確認回收率
85/08/15	THC	0 ~ 20	0.9993	--	--
	甲烷	0 ~ 20	0.9998	--	--
85/08/19	THC	0 ~ 1000	0.9999	--	--
	甲烷	0 ~ 1000	0.9998	--	--
85/09/16	THC	0 ~ 200	0.9997	--	--
	甲烷	0 ~ 200	0.9999	--	--
85/10/15	THC	0 ~ 5	0.9997	--	--
	甲烷	0 ~ 5	0.9998	--	--
85/11/29	THC	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) ~ (三)。

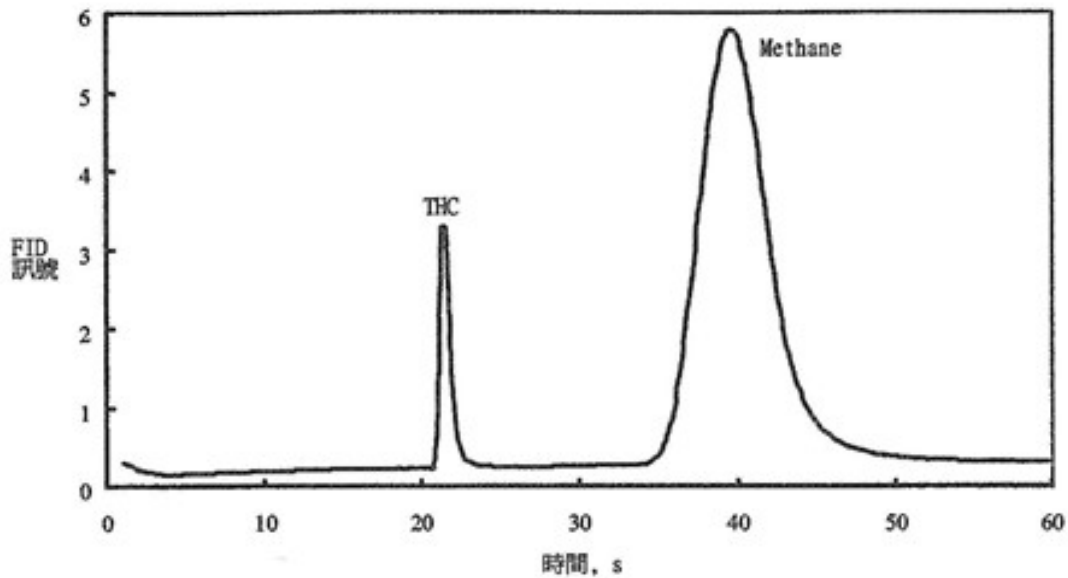
表二 實際污染源自動檢測作業檢量線每日查核結果

污染源	標準氣體濃度	回收率	備註
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%	層析管逆吹
平均值		100%	
標準差		4.8%	

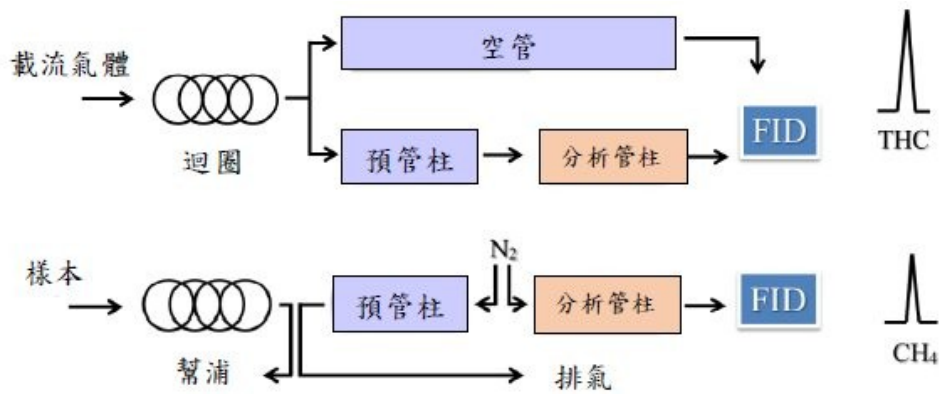
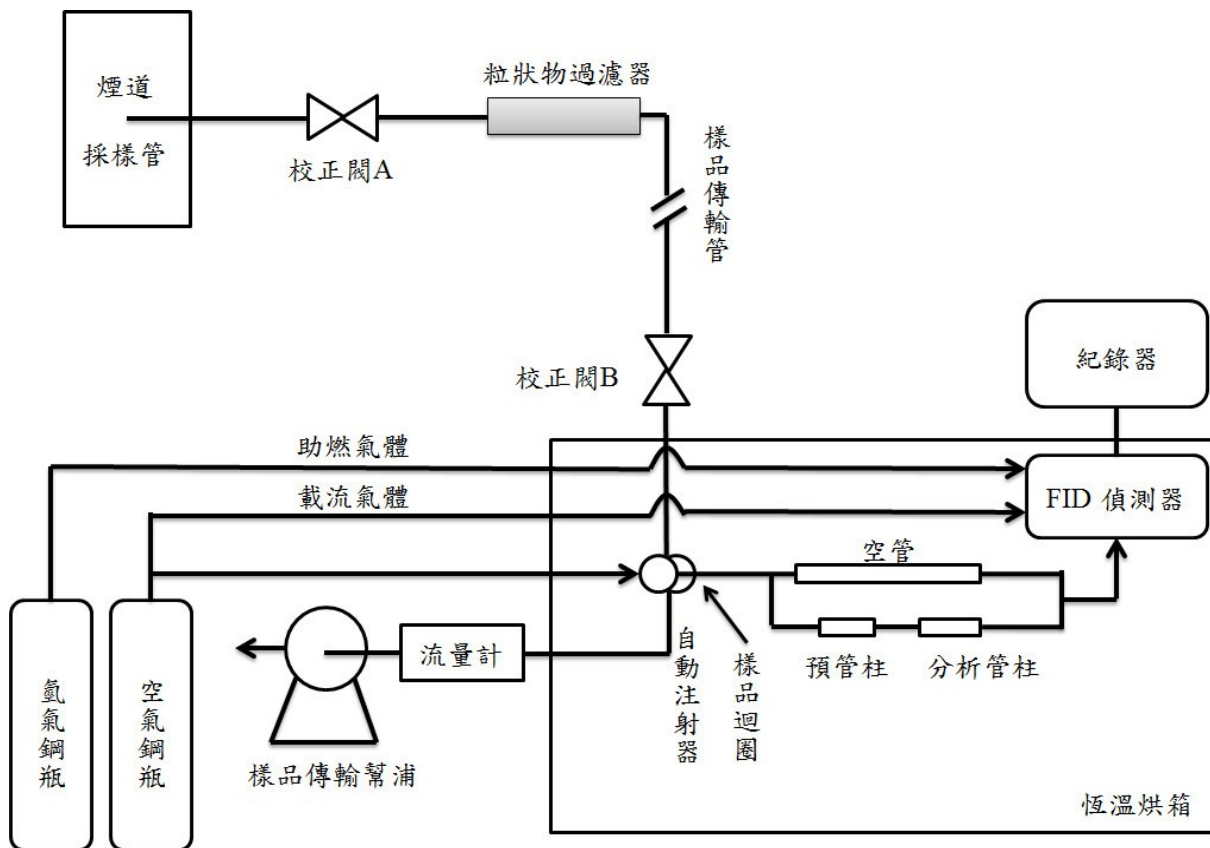
資料來源: 參考資料 (二) 。



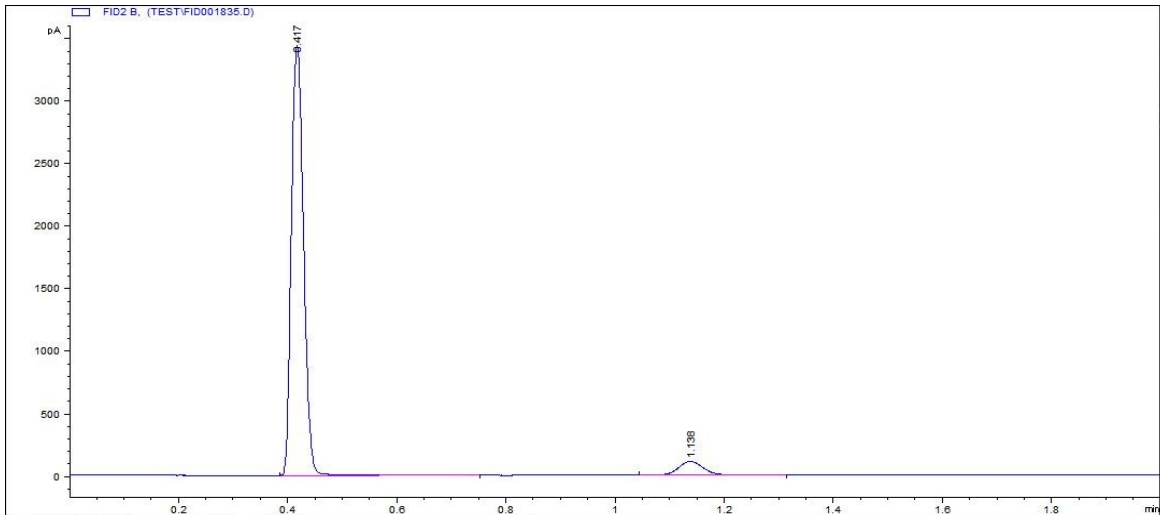
圖一 分子篩吸附法自動分析儀示意圖



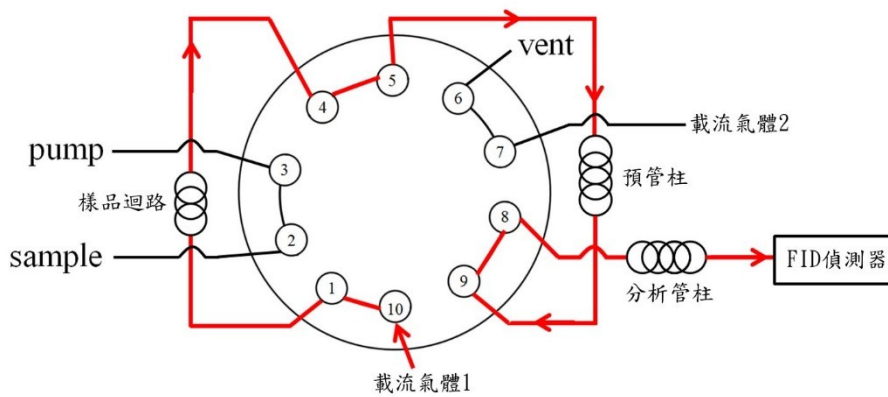
圖二 分子篩吸附法自動監測 THC 及甲烷典型之層析圖譜，測試樣品為 80 ppm 甲烷；THC 樣品迴路規格為 0.1 mL；甲烷樣品迴路規格為 1 mL



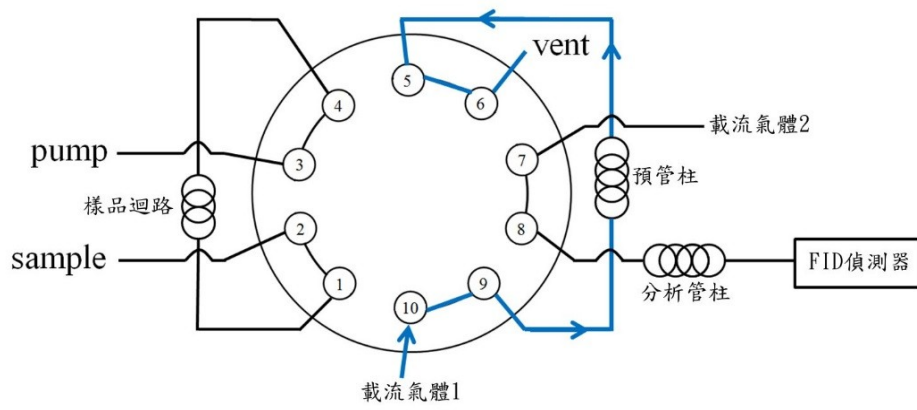
圖三 層析管逆吹法自動分析儀示意圖



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