

# 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—觸媒轉化法

中華民國 108 年 1 月 2 日環署授檢字第 1070008223 號公告  
自中華民國 108 年 4 月 15 日生效  
NIEA A758.70B

## 一、方法概要

從排放管道中透過採樣裝置將氣體樣品連續抽出，樣品直接經過系統流路進入火焰離子化偵測器（Flame ionization detector, FID）後測得排放管道中之總碳氫化合物（Total hydrocarbon, THC）含量；另將樣品導入非甲烷總碳氫化合物之選擇性燃燒系統（如觸媒轉換器）並進入 FID 後測得排放管道中甲烷（Methane）含量，將 THC 扣除甲烷後即得非甲烷總碳氫化合物（Total nonmethane hydrocarbon, TNMHC）含量，所測得濃度以相當於甲烷（as Methane）表示。

## 二、適用範圍

本法適用於排放管道中甲烷、總碳氫化合物及非甲烷總碳氫化合物含量之檢測，測定範圍依量測系統設定之全幅而定，全幅的選擇應視排放管道中 THC 之濃度而定（註 1），如量測之氣體濃度超過全幅時，則檢測結果應為無效。

## 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降低流量。
- （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或碳氫化合物凝結，必要時需加熱樣品傳輸管以避免管內發生凝結現象，以免影響待測物濃度測值。
- （四）含硫、氮、氯之化合物可能造成觸媒失活或污染。

## 四、設備與材料

自動檢測系統如圖一所示，其主要裝置說明如下：

- （一）甲烷、總碳氫化合物及非甲烷總碳氫化合物自動檢測儀：氣體樣品導入具選擇性之觸媒轉換器，利用此系統將樣品中非甲烷碳氫化合物分解去除後，導入 FID 分析得甲烷濃度。另將樣品直接不經觸媒轉換器直接導入 FID，所測得之結果即得總碳氫

化合物之濃度。以總碳氫化合物的濃度扣除甲烷濃度即可得到非甲烷碳氫化合物濃度。

(二) 觸媒轉換器：配置於 FID 前端，可去除甲烷以外之有機氣體，藉此分析樣品中甲烷濃度，觸媒轉換器必須加熱且位置接近 FID。

(三) 紀錄器：須與分析儀可相容之紀錄器或數據紀錄系統 (Data logging system)，能以適當範圍顯示並記錄每次量測之濃度。

(四) 採樣設備

1. 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。
2. 粒狀物過濾器：過濾氣體樣品中之粒狀污染物，濾材形式可為圓筒狀或盤狀，材質為鐵氟龍、玻璃纖維、纖維或燒結金屬。
3. 校正閥：三向或相當之組件，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氣體至量測系統。
4. 樣品傳輸幫浦：抽氣量須滿足儀器所需總流率。當排放管道負壓過大時，輔助將樣品氣體以足夠之流速通過系統使量測系統應答時間減到最小。
5. 樣品傳輸管：與氣體樣品接觸之管線材質必須不會吸附碳氫化合物，而且不會釋放影響偵測器分析碳氫化合物的物質，一般為鐵氟龍或其它惰性物質。其餘燃料氣體、標準氣體等使用之管線可為鐵氟龍或金屬材質。
6. 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」(註 2) 之水分含量測定裝置。

(五) 校正設備

1. 氣體稀釋器：可將高濃度標準氣體稀釋成所需之校正氣體 (非必要之設備，如使用本設備應每 6 個月定期校正，於使用流率範圍內準確度須達  $\pm 2\%$ )
2. 流量計：經校正且準確度達  $\pm 2\%$  之流量計 (視需要使用)。

3. 鋼瓶控壓閥：選擇具有惰性材質內隔膜片（Diaphragm）及內組件之產品。
4. 輸出歧管：以鐵氟龍或其它惰性材質製成之氣流分配管，以適當管徑之耐壓管線連接分析儀，且具有避免大氣進入的閥門。

## 五、試劑

- （一）甲、丙烷混合標準氣體：濃度經確認且可追溯至國家標準或國際標準者。
- （二）乙烷標準氣體：濃度經確認且可追溯至國家標準或國際標準者。
- （三）零點標準氣體：總碳氫化合物濃度應小於 0.1 ppm（as Methane）之高純度空氣。
- （四）燃料氣體：FID 分析時用，氫氣或其他適用之氣體，其總碳氫化合物濃度應小於 0.1 ppm（as Methane）。（註 3）
- （五）助燃氣體：FID 分析時用，空氣或其他適用之氣體，其總碳氫化合物濃度應小於 0.1 ppm（as Methane）。

## 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須定期經 95% 酒精（或適當之溶劑）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當於甲烷濃度（as Methane）應不得高於 3 倍最低偵測極限（最低偵測極限請參照「排放管道中氮氧化物自動檢測方法—氣體分析儀法 NIEA A411」執行）（註 2）。
- （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）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。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。
- （四）樣品進入分析儀前應過濾，以除去採樣氣體中之粒狀物。
- （五）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）準備量測系統

1. 將採樣設備、甲烷和總碳氫化合物自動分析儀及紀錄器裝置妥後，先行檢查管路系統等配備，確定無阻塞及洩漏後方可進行檢驗工作。
2. 暖機待儀器穩定，儀器暖機時間及操作方法會因廠牌不同而異。
3. 觸媒轉化器操作溫度應依照原廠之建議值設定，於進行檢測期間不得任意更動觸媒轉化器操作溫度。
4. 調整系統組件至正確的採樣流率。
5. 暖機完成後將樣品氣體導入分析儀測定樣品氣體或以先前經驗值，預估樣品氣體濃度。
6. 設定甲烷、總碳氫化合物或非甲烷總碳氫化合物自動分析儀之全幅範圍，全幅範圍係依據排放管道中總碳氫化合物濃度進行設定。全幅設定值為甲烷當量濃度，甲、丙烷混合標準氣體計算全幅濃度時，甲烷乘係數 1、丙烷乘以係數 3，兩者加總即換算為甲烷當量濃度。
7. 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。（註 4）

（二）分析儀校正誤差檢查（Analyzer calibration error check）：

1. 在檢測前由氣體分析儀上游之校正閥 B 導入零點、中濃度及高濃度校正氣體（註 5）至氣體分析儀，執行分析儀校正誤差檢查。當執行此檢查時，除分析儀要達到正確的校正氣體流量外，量測系統不可執行任何之調整。記錄每一校正氣體在分析儀之氣體濃度顯示值。
2. 當進行分析儀校正誤差檢查時，如任何校正氣體在分析儀顯示之氣體濃度值（分析儀校正應答）與校正氣體濃度值計算所得之分析儀校正誤差大於  $\pm 2\%$  全幅時應為無效。如出現無效的校正，執行修正動作並重做分析儀校正誤差檢查至分析儀校正誤差在  $\pm 2\%$  全幅以內。

（三）採樣系統偏差檢查（Sampling system bias check）：檢測前必須依下列步驟由採樣管出口之校正閥 A 導入校正氣體至氣體分析儀，執行採樣系統偏差檢查。

1. 由校正閥 A 導入中濃度或高濃度校正氣體（以較接近估計排放濃度者），並記錄分析儀之氣體濃度顯示值。接著導入零點氣體，並記錄分析儀之氣體濃度顯示值。當執行採樣系統

偏差檢查，系統在正常採樣流速下操作，除分析儀要達到正確的校正氣體流量外，量測系統不可執行任何之調整。輪流導入零點氣體及中濃度或高濃度校正氣體直到得到穩定的應答。

2. 執行採樣系統偏差檢查時，如零點氣體及中濃度或高濃度校正氣體在分析儀校正誤差檢查時所得之分析儀校正應答及採樣系統偏差檢查時量測系統顯示氣體濃度（採樣系統校正應答），兩者之差值計算所得之採樣系統偏差大於  $\pm 5\%$  全幅時，應為無效。如出現無效的校正，執行修正動作並重做分析儀採樣系統偏差檢查至採樣系統偏差在  $\pm 5\%$  全幅以內。如必須調整分析儀，先重做分析儀校正誤差檢查（步驟七、（二）），接著重做採樣系統偏差檢查。

（四）觸媒性能測試：樣品中非甲烷碳氫化合物轉換效率

1. 將乙烷標準氣體導入校正閥 B，待其測值穩定，記錄其讀值。（註 6）
2. 經由下列公式計算其轉換效率：

$$\text{轉換效率} = \frac{\text{非甲烷總碳氫化合物儀器測值}}{\text{總碳氫化合物儀器測值}} \times 100\%$$

其非甲烷碳氫化合物轉化效率須達 98% 以上，若轉換效率不符合規定時，需進行觸媒轉化器之更換或維護。

（五）樣品分析：在採樣系統偏差檢查相同流量下導入樣品氣體至分析儀進行分析。

（六）零點及校正偏移測試：在檢測後或測試過程中每隔 24 個小時依步驟七、（三）執行採樣系統偏差檢查（偏移檢查完成前不能對量測系統做調整），記錄分析儀之顯示值。

1. 如零點氣體及中濃度或高濃度氣體採樣系統校正偏差大於  $\pm 5\%$  全幅時，檢測結果應為無效，放棄該次所測得數據。再重新檢測前重做分析儀校正誤差檢查（步驟七、（二））及採樣系統偏差檢查（步驟七、（三））。
2. 如零點氣體及中濃度或高濃度氣體採樣系統校正偏差在  $\pm 5\%$  全幅以內，以檢測前後採樣系統偏差檢查測得之零點氣體及中濃度或高濃度氣體濃度值，計算零點氣體及中濃度或高濃

度氣體校正偏移。如偏移大於 ±5% 全幅時，檢測結果應為無效，放棄該次所測得數據。在重新檢測前重做分析儀校正誤差檢查（步驟七、（二））及採樣系統偏差檢查（步驟七、（三））。

## 八、結果處理

（一）由於自動分析儀器有微電腦處理系統可自行計算，使用者僅需將其輸出結果換算成濃度單位（ppmv）。

（二）總碳氫化合物與非甲烷總碳氫化合物濃度計算如下：

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

其中：

$C_{\text{TNMHC}}$ ：非甲烷總碳氫化合物含量（ppm）

$C_{\text{THC}}$ ：總碳氫化合物含量（ppm）

$C_{\text{Methane}}$ ：甲烷含量（ppm）

其數值依各別儀器設定可能為測量系統直接分析之讀值或依上式計算所得之值。

（三）氣體樣品不能經去水裝置直接進入自動分析儀，其測值為濕基之檢測結果，而乾基之換算公式如下：

$$C_d = \frac{C_w}{1 - X_w}$$

其中：

$C_w$ ：濕基之濃度，ppmv

$C_d$ ：乾基之濃度，ppmv

$X_w$ ：排氣之水分，%，水分之測定請參考 NIEA A101。

（四）分析儀校正誤差計算公式如下：

$$\text{分析儀校正誤差(\%)} = \frac{M_i - C_c}{S_{sp}} \times 100\%$$

（五）採樣系統偏差計算公式如下：

$$\text{採樣系統偏差(\%)} = \frac{M_s - M_i}{S_{sp}} \times 100\%$$

（六）零點及校正偏移計算公式如下：

$$\text{偏移}(\%) = \frac{M_{sf} - M_{sb}}{S_{sp}} \times 100\%$$

(七) 多點校正誤差計算公式如下：

$$\text{校正誤差}(\%) = \frac{R_c - C_c}{S_{sp}} \times 100\%$$

其中：

$M_i$ ：分析儀零點（或中濃度或高濃度）讀值

$M_s$ ：採樣系統零點（或中濃度或高濃度）讀值

$M_{sb}$ ：採樣前採樣系統零點（或中濃度或高濃度）讀值

$M_{sf}$ ：採樣後採樣系統零點（或中濃度或高濃度）讀值

$R_c$ ：多點校正應答值

$C_c$ ：校正氣體濃度值

$S_{sp}$ ：全幅設定值

## 九、品質管制

(一) 多點校正：每 6 個月依下列步驟執行定期校正（長期不使用時，可不需定期校正）。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儀器校正。

1. 設定分析儀之全幅，將全幅之 0%、20%、40%、60%、80%、90%（或近似濃度）等 6 個不同濃度的校正氣體，由校正閥 B 導入分析儀。當執行此檢查時，除分析儀要達到正確的校正氣體流量外，量測系統不可執行任何之調整。記錄每一校正氣體在分析儀之氣體濃度顯示值。
2. 多點校正如任何校正氣體之誤差大於  $\pm 2\%$  全幅時，執行修正動作後，重做多點校正至誤差在  $\pm 2\%$  全幅以內。
3. 以來源或批次不同於校正氣體之中濃度確認氣體，經校正閥 B 導入分析儀中，記錄其讀值，比較此測定值與中濃度確認氣體濃度值，求其相對誤差值，相對誤差值應在  $\pm 5\%$  以內。

(二) 量測系統性能規格

1. 應答時間：先將零級氣體，經由校正閥 A，導入校正氣體閥路中，待分析儀輸出訊號穩定後，立即將全幅待測氣體注入分析系統，記錄濃度變化至最終濃度之 95% 所需時間，系統應答時間需小於 200 秒。

2. 分析儀校正誤差：零點、中濃度及高濃度校正誤差須小於  $\pm 2\%$  全幅。
3. 採樣系統偏差：零點及中濃度或高濃度校正偏差須小於  $\pm 5\%$  全幅。
4. 零點偏移：小於  $\pm 5\%$  全幅。
5. 校正偏移：小於  $\pm 5\%$  全幅。

(三) 氣體稀釋器每 6 個月執行校正。

(四) 每次檢測前或測試過程中每隔 24 個小時應依七、(四)之步驟，執行觸媒性能測試，其觸媒轉化效率應符合 98% 之規格值。

#### 十、精密度與準確度

略。

#### 十一、參考資料

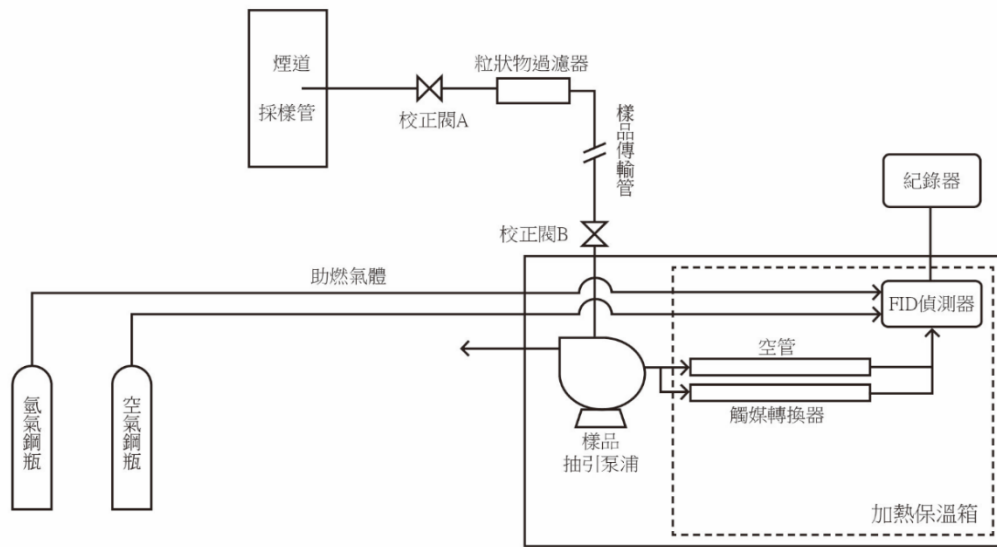
- (一) ISO. Stationary source emission - Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID). ISO 25140, 2010.
- (二) UK Environment Agency. Performance standards and test procedures for continuous emission monitoring systems. 2012.
- (三) U.S. EPA. Determination of total gaseous organic concentration using a flame ionization analyzer. Method 25A, 2017.
- (四) BSI Standards Publication. Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon - Continuous flame ionisation detector method. BS EN 12619, 2013.
- (五) 行政院環境保護署，排放管道中總有機氣體檢測方法－火燄離子分析儀，NIEAA433.71C，中華民國 89 年。
- (六) 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－線上火燄離子化偵測法，NIEA A723.73B，中華民國 100 年。
- (七) 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，中華民國 102 年。

註 1：測定範圍以配合相關環保法規需求為主，原則上排放濃度若為原選擇之全幅 20% 以下，則重新選擇適當的測定範圍，(1)若儀器之全幅範圍為可自行設定者，樣品之濃度低於 20 ppm (相當於甲烷)，



全幅範圍得為 100 ppm（相當於甲烷）；(2)若儀器之全幅範圍為固定者（如可選擇 50、100、200...），至儀器可設定之最低全幅範圍，而最低全幅範圍不可高於 100 ppm（相當於甲烷）。

- 註 2：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 3：可以使用氫氣或空氣產生器或填充鋼瓶做為燃料氣體與助燃氣體之供應來源，惟其純度須備有相關證明資料。
- 註 4：以傳輸管所在溫度較低處做為飽和含水率計算依據，例如傳輸管夏天由室外導入具空調之室內時，則室內溫度較低，以室內溫度做為計算依據。若傳輸管須進行加熱，則儀器內部氣體流路亦須進行加熱。
- 註 5：高濃度校正氣體，其使用濃度相當於全幅 80% 至 100% 之校正氣體。中濃度校正氣體，其使用濃度相當於全幅 40% 至 60% 之校正氣體。
- 註 6：乙烷標準氣體，其使用濃度（相當於甲烷）建議為 80% 之全幅。乙烷計算濃度時乘係數 2 即換算為甲烷當量濃度。



圖一 觸媒轉化法自動系統分析儀示意圖