

排放管道中二氧化硫自動檢測方法

— 非分散性紅外光法、紫外光法、螢光法

中華民國 112 年 12 月 8 日環部授研字第 1125105687 號

自中華民國 113 年 3 月 15 日生效

NIEA A413.76C

一、方法概要

從排放管道中連續抽出氣體，引入非分散性紅外光 (Nondispersive Infrared, NDIR)、紫外光 (Ultraviolet) 或螢光 (Fluorescence) 分析儀內，以測定其中所含二氧化硫之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於測定固定污染源排放管道中二氧化硫，測定範圍依量測系統設定之全幅而定，全幅的選擇應視排氣中二氧化硫之濃度而定（註 1）。如在任何時候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) 排放管道中水分会使檢測結果產生誤差，在水分去除裝置前之採樣管及樣品管線需加熱，避免水分冷凝以減低干擾。
- (二) 非分散性紅外光分析儀可能會受到排放管道中甲烷的存在而產生正偏差干擾。若排氣中有較高濃度甲烷氣體，且明顯干擾二氧化硫檢測結果而無法排除干擾時，則必須使用另一種檢測原理之分析儀，如紫外光法或螢光法。上述干擾一般較容易發生於使用天然氣鍋爐或生質燃氣等設施。

四、設備與材料

本量測系統示意圖如附圖，必要之要件如下：

- (一) 氣體採樣管：採樣管材質可為玻璃、不鏽鋼、鐵氟龍或相當材質，採樣管必須加熱以防止冷凝。
- (二) 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、石英棉或玻璃纖維。
- (三) 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氣體至量測系統。
- (四) 樣品管線：可加熱（能防止水分冷凝）之不鏽鋼或鐵氟龍管，從採樣管傳輸樣品氣體至水分去除裝置，必要時管線可以快速接頭連接。
- (五) 水分去除裝置：以電子冷卻原理或半透膜原理去除水分之裝置，氣體分析儀可以在濕基測定氣體濃度時不需要水分去除裝置，對這些分析儀需(1)加熱分析儀入口前之樣品管線及所有連結

組件防止冷凝(2)使用適當方法測定含水量並校正至乾基氣體濃度。

- (六) 樣品傳輸管線：不鏽鋼或鐵氟龍管，從水分去除裝置傳輸樣品氣體至採樣幫浦、樣品流率控制及樣品氣體歧管。此管線不需加熱。
- (七) 採樣幫浦：無漏式幫浦，將樣品氣體以足夠之流率通過系統使量測系統應答時間減到最小。幫浦可由任何不和樣品氣體反應之物質組成。
- (八) 樣品流率控制：含控制閥及浮子流率計或相當之裝置，維持採樣流率固定在 $\pm 10\%$ 以內。
- (九) 樣品氣體歧管(Sample gas manifold)：使一部分樣品氣體轉向流至分析儀，並將其餘的氣體由旁路出口排出。樣品氣體歧管應可將校正氣體直接導入分析儀。樣品氣體歧管可由任何不和樣品氣體反應之物質組成。
- (十) 氣體分析儀：以非分散性紅外光、紫外光或螢光為偵測器的自動分析儀器，可連續測定樣品氣體之二氧化硫濃度。分析儀性能規格必須能符合九、(二)之規範。分析儀應可提供控制分析儀氣體流率之工具及適合測定樣品氣體流率之裝置(如準確的浮子流率計、在流率控制器下游之壓力錶等)。將分析儀置於乾淨、熱穩定、無振動之環境可減少分析儀校正時之偏移。
- (十一) 記錄器：選擇與分析儀可相容之記錄器或數據擷取系統。
- (十二) 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，如使用本設備應每六個月定期校正，流率須具 $\pm 2\%$ 的準確度)。

五、試劑

- (一) 零點氣體：不含任何可引起分析儀應答(Response)或可能與二氧化硫產生反應的物質之氮氣或空氣。
- (二) 二氧化硫標準氣體：以氮氣或空氣充填之二氧化硫標準氣體，其品質須能追溯至國家或國際標準。製造商必須提供氣體認證濃度及保存期限，並在保存期限內使用。
 1. 高濃度校正氣體：濃度相當於全幅 80% 至 100% 之校正氣體；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。
 2. 中濃度校正氣體：濃度相當於全幅 40% 至 60% 之校正氣體；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。
 3. 其他濃度校正氣體：全幅 20%、40%、60%、80%、100% (或近似濃度) 之校正氣體；亦可使用氣體稀釋器以高濃度標準氣體配製。
 4. 中濃度確認氣體：來源或批次不同於校正氣體之標準氣體，濃度相當於全幅 40% 至 60%；亦可使用氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製。

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，或距離排放管道直徑內壁 1 公尺以上，以採集具代表性氣體。
- (四) 採樣管及水分去除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) 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。
- (六) 本方法為現場直接檢測，樣品無須保存及運送。

七、步驟

(一) 準備量測系統

1. 將採樣設備、氣體分析儀、紀錄器及其他組件依附圖及儀器製造公司使用說明裝置妥適，先檢查管路系統等配備，確定無阻塞及洩漏，方可進行檢測。
2. 暖機待儀器穩定。
3. 調整系統組件至正確的採樣流率。
4. 暖機完成後，將樣品氣體導入分析儀預估樣品氣體濃度；或以先前經驗值預估樣品氣體濃度。
5. 設定分析儀之全幅範圍。

(二) 分析儀校正誤差檢查(Analyzer calibration error check)：在檢測前由氣體分析儀上游之校正閥 B 導入校正氣體至氣體分析儀執行分析儀校正誤差檢查。

1. 由校正閥 B 導入零點、中濃度及高濃度校正氣體至分析儀。當執行此檢查時，除分析儀要達到正確的校正氣體流率外，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. 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，依八、(三) 計算公式計算之分析儀校正誤差大於 $\pm 2\%$ 全幅時，分析儀校正誤差檢查應為無效。如出現無效的校正，執行修正動作，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)：檢測前必須使用零點氣體及中濃度或高濃度校正氣體（以較接近估計排放濃

度者)，由採樣管出口之校正閥 A 導入校正氣體至氣體分析儀，依下列步驟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，系統在正常採樣流率下操作，除分析儀要達到正確的校正氣體流率外，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. 採樣系統偏差檢查時，如零點氣體、中濃度或高濃度校正氣體在分析儀校正誤差檢查及採樣系統偏差檢查時量測系統顯示氣體濃度之差值，依八、（四）計算公式計算之採樣系統偏差大於 $\pm 5\%$ 全幅時，採樣系統偏差檢查應為無效。如出現無效的校正，執行修正動作，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，先依步驟七、（二）重做分析儀校正誤差檢查，接著重做採樣系統偏差檢查。
- （四）樣品分析：以在採樣系統偏差檢查相同之流率下導入樣品氣體至分析儀開始進行分析。當檢測時應維持固定之流率（在 $\pm 10\%$ 以內）。因氣體分析儀及其採樣系統有應答時間（註2），需等儀器穩定能確實測得排放管道樣品氣體濃度時（一般至少為2倍採樣系統應答時間。如法規另有規定者，可依該規定辦理），才能將測定值做為污染物濃度值。
- （五）零點及校正偏移測試(Zero and calibration drift tests)：檢測後立即執行，依步驟七、（三）重做採樣系統偏差檢查（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、中濃度或高濃度校正值大於採樣系統偏差規定之 $\pm 5\%$ 全幅時，檢測結果應為無效，放棄該次所測得數據。在重新檢測前依步驟七、（二）重做分析儀校正誤差檢查及依步驟七、（三）之採樣系統偏差檢查。
 2. 如零點氣體、中濃度或高濃度校正值在採樣系統偏差規定之 $\pm 5\%$ 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校正氣體濃度值，依八、（五）計算公式計算零點氣體及中濃度或高濃度校正偏移。如偏移大於 $\pm 3\%$ 全幅時，檢測結果應為無效，放棄該次所測得數據。在重新檢測前依步驟七、（二）重做分析儀校正誤差檢查及依步驟七、（三）之採樣系統偏差檢查。

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）若氣體樣品經水分去除裝置再進入自動分析儀，則檢測結果為乾基之結果，反之為濕基，其換算公式如下：

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

C_d ：乾基之濃度(ppmv)

C_w ：濕基之濃度(ppmv)

X_w ：排氣之水分(%)

(三) 分析儀校正誤差計算公式如下：

$$\text{分析儀校正誤差(\%)} = \frac{\text{分析儀校正應答值} - \text{校正氣體濃度值}}{\text{全幅}} \times 100\%$$

(四) 採樣系統偏差計算公式如下：

$$\text{採樣系統偏差(\%)} = \frac{\text{採樣系統校正應答值} - \text{分析儀校正應答值}}{\text{全幅}} \times 100\%$$

(五) 零點及校正偏移計算公式如下：

$$\text{偏移(\%)} = \frac{\text{最後採樣系統校正應答值} - \text{最初採樣系統校正應答值}}{\text{全幅}} \times 100\%$$

(六) 多點校正誤差計算公式如下：

$$\text{校正誤差(\%)} = \frac{\text{多點校正應答值} - \text{校正氣體濃度值}}{\text{全幅}} \times 100\%$$

九、品質管制

(一) 多點校正：每六個月依下列步驟執行定期校正，若為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

%、100%（或近似濃度）等至少六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率外，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. 以多點校正之應答值依八、（六）計算公式計算校正誤差，如任何校正氣體之誤差大於±2%全幅時，執行修正動作後，重做多點校正至誤差在±2%全幅以內。
3. 以中濃度確認氣體，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，相對誤差值應在確認氣體濃度±5%以內。

（二）量測系統性能規格

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

（三）檢測前應執行分析儀校正誤差及採樣系統偏差檢查，檢測後應執行採樣系統偏差檢查。若檢測後採樣系統偏差超出九、（二）之規定時，當自動分析儀為可攜型(Portable)，則必須放棄該次所測得數據，待調整儀器並校正後，再重新測定；當自動分析儀為固定式儀器，則依本部公告之「固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理辦法」相關規定處理。

（四）偵測極限(Detection limit)之測定

1. 於實驗室依現場測定時量測系統組裝方式將採樣設備、二氧化硫自動分析儀、紀錄器及其他組件裝置妥適，由校正閥 A 導入零點氣體至氣體分析儀，於最短時間內執行完成並且讀取至少三十個測值，要求最短時間之目的是儘量減少零點偏移及周圍溫度對零點造成之偏差。
2. 在 95% 可信度下，依下列公式計算偵測極限 x：

$$x = \bar{x}_0 + 2S_{x0}$$

x：偵測極限

\bar{x}_0 ：空白讀值之平均值

S_{x0} ：空白讀值之標準偏差

十、精密度與準確度

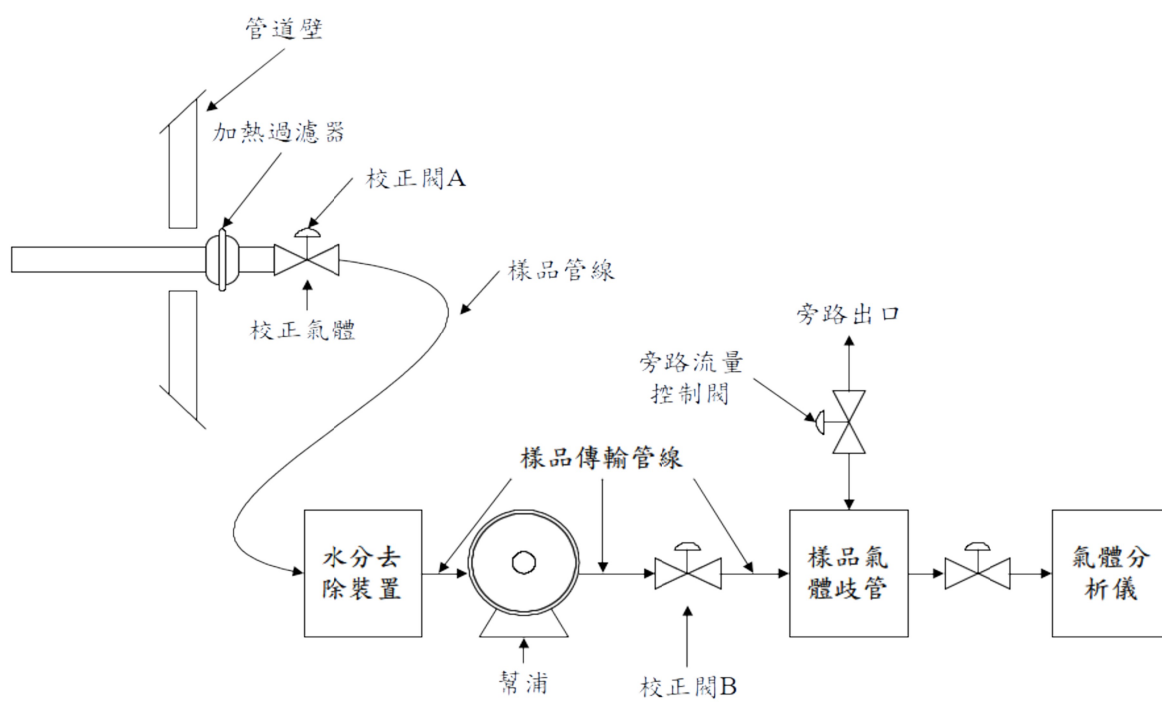
略

十一、參考資料

- (一) U.S. EPA. Determination of Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure), 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 6C, 2017.
- (二) U.S. EPA. Determination of Nitrogen Oxides Emissions from Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure), 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 7E, 2020.
- (三) ISO International standards. Stationary sources emission - Determination of the mass concentration of sulfur dioxide - Performance characteristics of automated measuring systems, ISO 7935, 1992.
- (四) 行政院環境保護署，固定污染源空氣污染物連續自動監測設施管理辦法，中華民國 109 年。
- (五) Environment Agency UK, Technical Guidance Note M2 Monitoring of Stack Emissions to Air, 2017.

註 1：測定範圍以配合相關環保法規需求為主，並依測定範圍或是偵測極限需求選擇適當檢測原理之分析儀。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至全幅最低設定為 100 ppmv，但如於進行多點校正時，已增加執行全幅 5%、10% 等 2 個不同濃度並符合多點校正相關品管規定，則未達全幅 20% 之測值仍屬有效。

註 2：採樣系統應答時間，係指校正氣體經由校正閥 A 導入後，其達導入氣體濃度 95% 所經過的時間。



附圖、現場檢測儀器配置示意圖