

排放管道中氧自動檢測方法－儀器分析法

中華民國96年9月4日環署檢字第0960067332A號公告

自中華民國96年12月15日起實施

NIEA A432.72C

一、方法概要

從排放管道中連續抽出氣體經過濾器、冷卻除水裝置，再導入分析儀，測定其中氧之濃度。

二、適用範圍

本方法適用於排放管道中0至25%氧濃度之測定，濃度測定範圍由監測系統之全幅（span）來選定，全幅的選擇應視排氣中氧之實際濃度而定。監測系統之全幅，應大於可能量測之濃度，並使排氣中氧之濃度不低於全幅之20%。

三、干擾

- (一) 分析儀易受水氣干擾，其干擾會逐漸降低訊號值，應加裝除溼裝置去除干擾。
- (二) 使用電極法之分析儀時，二氧化碳濃度與量測電池之壽命有關，但並不會影響氧之測量。
- (三) 電極法之分析儀會受氮氧化物與硫氧化物之影響，實測值略有偏低現象，但影響不會太大應可忽略。

四、設備

本量測系統概圖如圖一，必要之要件如下：

- (一) 氣體採樣管：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。
- (二) 粒狀物過濾器：在管道內或可加熱（能防止水分冷凝）管道外過濾器，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。
- (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）之不銹鋼或鐵氟龍管，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：以空氣冷卻、電子冷卻等相似原理或半透膜原理之水分去除裝置，連續從樣品氣體去除冷凝物並使冷凝物和樣品氣體保持最小的接觸（視需要裝設）。氣體分析儀可以在溼基測定氣體濃度時可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：不銹鋼或鐵氟龍管，從水分去除裝置傳輸樣品氣體至採樣幫浦、樣品流量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速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) 樣品流量控制：含控制閥及浮子流量計或相當之裝置，維持採樣流量固定在 $\pm 10\%$ 以內。（檢驗員可選擇安裝一背壓調節閥（Back-pressure regulator），維持樣品氣體歧管在固定壓力，以保護分析儀避免壓力過大，使需要之流量調整減至最少。）
- (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由旁路出口排出。樣品氣體歧管應可提供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) 氧自動分析儀：任何可連續量測排放管道中氧濃度之分析儀，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量之工具及適合測定樣品氣體流量之裝置（如準確的浮子流量計、在流量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紙帶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，如使用本設備應定期校正）。

五、試劑

- (一) 氧標準氣體：可由鋼瓶氣體或以滲透管方法（Permeation System）產生，其品質須能追溯至我國國家或國際標準。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；但亦可使用校正過之氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製之。
 - 2、中濃度校正氣體：濃度相當於全幅40至60%之校正氣體；但亦可使用校正過之氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製之。
 - 3、其他濃度校正氣體：全幅20%、40%、60%、80%、90%（或近似濃度）之校正氣體；但亦可使用校正過之氣體稀釋器，以高濃度標準氣體配製之。
 - 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之。
- (二) 零點標準氣體：不含任何可引起分析儀感應（Response）或可能與氧產生氣相反應之物質的氣體。

六、採樣與保存

- (一) 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。
- (二) 選擇測定位置：選擇排放管道中氣體流速變化不顯著之位置作為採樣點，採樣管須插入煙道橫截面1/3至1/2位置（如煙道直徑2 m以上時，須插入至少1 m），以採集到具代表性氣體。
- (三) 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。
- (四) 採樣之流量應與採樣前校正儀器之流量一致，流量一般設定在0至1 L/min之間。

- (五) 樣品保存：排放管道中之氧含量，經由採樣系統直接將氣體樣品經由氣體管路導入自動分析儀測定，因此無需保存樣品。

七、步驟

(一) 準備量測系統

- 1、將採樣設備、氧自動分析儀、記錄器及其他組件依圖一及儀器製造公司使用說明裝置妥，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量。
- 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、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、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) 樣品分析：以在採樣系統偏差檢查相同之流量下導入樣品氣體至分析儀進行分析。檢測時應維持固定之流量（在 $\pm 10\%$ 以內）。因氣體分析儀有反應時間，需等儀器穩定能確實測得排放管道樣品氣體濃度時，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、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) 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（長期不使用時，則每次採樣前做校正）。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、依實際樣品測定時使用之全幅設定分析儀之全幅，將全幅之0%、20%、40%、60%、80%、90%（或近似濃度）等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、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 $\pm 2\%$ 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、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。
- 2、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。
- 3、零點偏移：小於 $\pm 3\%$ 全幅。
- 4、校正偏移：小於 $\pm 3\%$ 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檢查超出九、(二)之規定時，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。

(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、氧自動分析儀、記錄器及其他組件裝置妥，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

- (一) 單一實驗室進行電極法自動分析儀零點及全幅偏移測試結果如表一至表三所示，在20%最高上限濃度及80%最高上限濃度，其偏差值均小於0.5%。
- (二) 單一實驗室以電極法氧自動分析儀進行精密度與準確度之測定，所得結果如表四所示。

(三) 單一實驗室以電極法氧自動分析儀進行水泥廠及發電廠煙道排氣實測，並與傳統分析方法（Orsat）比測，排放管道相關資料測試結果如表五和表六。

十一、參考資料

- (一) 行政院環境保護署，空氣污染物檢驗分析方法建立與驗證－煙道自動監測含氧量（%）方法驗證計畫，EPA-85-3305-09-02，中華民國85年6月。
- (二) 行政院環境保護署，空氣污染物自動測定儀規格及基本功能需求規範之研討，中華民國82年。
- (三) US EPA, Performance specifications, 40 CRF Part 60 App.B, 1990。
- (四) U.S. EPA, Determination of Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations in Emissions From Stationary Source (Instrumental Analyzer Procedure), 40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 3A, 2004.
- (五) 日本規格協會，排氣中氧自動分析儀，JIS-B7983，2000。

表一

電極法氧自動分析儀第一次性能測試零點及全幅偏移結果

氧標準氣體濃度：0%，4.07%，20.9%

分析儀全幅設定：25%

測試項目		測試日							平均值	
		1	2	3	4	5	6	7		
零點 偏移	偏移（百分率）	0	0	0	0	0	0	0	0	
	全幅 偏移	20%偏移（百分率）	0.02	0.04	0.02	0.02	0.06	0.02	0.03	0.03
		80%偏移（百分率）	0.04	0.00	0.09	0.04	0.06	0.1	0.06	0.06

表二

電極法氧自動分析儀第二次性能測試零點及全幅偏移結果

氧標準氣體濃度：0%，4.07%，20.9%

分析儀全幅設定：25%

測試項目 \ 測試日		1	2	3	4	5	6	7	平均值
		零點 偏移	偏移 (百分率)	0	0	0	0	0	0
全幅 偏移	20%偏移 (百分率)	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.03
	80%偏移 (百分率)	0.05	0.04	0.06	0.08	0.06	0.06	0.09	0.06

表三

電極法氧自動分析儀第三次性能測試零點及全幅偏移結果

氧標準氣體濃度：0%，4.06%，20.4%

分析儀全幅設定：25%

測試項目 \ 測試日		1	2	3	4	5	6	7	平均值
		零點 偏移	偏移 (百分率)	0	0	0	0	0	0
全幅 偏移	20%偏移 (百分率)	0.02	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04
	80%偏移 (百分率)	0.03	0.11	0.12	0.12	0.07	0.12	0.21	0.11

表四

電極法氧自動分析儀單一實驗室精密度與準確度測定結果

標準氣體 來源	氧標準氣體 濃度 (%)	測試平均值 (%)	相對標準 偏差 (%)	標準偏差 (%)	平均回收率 ±標準偏差 (%)	分析 次數
某甲公司	10.1	10.15	0.50	0.051	100.5±0.50	5
某乙公司	9.68	9.78	0.97	0.095	101.0±0.98	5

表五

電極法氧自動分析儀與Orsat分析方法比較之結果 (水泥廠)

排氣溫度：90℃ 排氣之水氣含量：7.62% NO_x：473 ppm

不透光率：7.5%

測試時間	氧自動分析儀	Orsat分析法	相對百分偏差 (RP)
------	--------	----------	-------------

	(電化學法)		
85年3月6日 13:30-15:35	8.70%	8.8%	1.1%
85年3月7日 11:00-14:00	5.85%	6.0%	2.5%
85年3月8日 12:15-13:15	7.98%	8.1%	1.5%

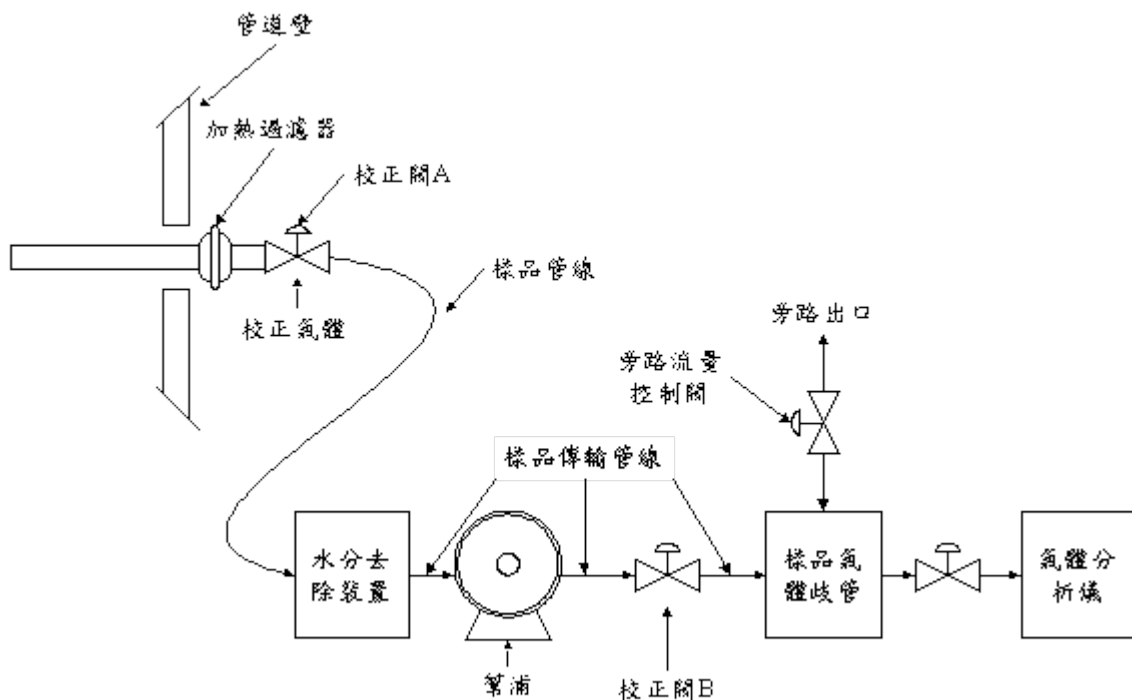
表六

電極法氧自動分析儀與Orsat分析方法比較之結果（發電廠）

大氣溫度：23□ 大氣相對溼度：70% NO_x：207 ppm

排氣溫度：162□ 不透光率：13.1% SO₂：330 ppm

測試時間	氧自動分析儀 (電化學法)	Orsat分析法	相對百分偏差 (RP)
84年4月15日 13:30-15:05	15.7%	16.0%	1.9%



圖一 現場檢測儀器配置圖