

# 空氣中二氧化氮自動檢驗方法—腔衰減相移法 (NIEA A459.10C)總說明

配合環境部空氣品質標準法規二氧化氮檢測需求，參考美國環保署適用於光化學監測站網空氣中真實二氧化氮分析標準操作程序 (Standard Operating Procedure for the Analysis of True Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) in Ambient Air for the Photochemical Assessment Monitoring Stations Network)，爰依空氣污染防治法第四十九條第三項，訂定「空氣中二氧化氮自動檢驗方法—腔衰減相移法 (NIEA A459.10C)」，其要點如下：

- 一、本方法適用於空氣中二氧化氮自動檢測。
- 二、本方法利用藍色發光二極體作為光源，分析儀腔體兩端設置高反射率之反射鏡，透過二氧化氮對特定波長之脈衝藍光有良好的吸光性，以計算空氣中二氧化氮的濃度。

# 空氣中二氧化氮自動檢驗方法－腔衰減相移法 (NIEA A459.10C)

公告	說明
主旨：訂定「空氣中二氧化氮自動檢驗方法－腔衰減相移法(NIEA A459.10C)」，並自即日生效。	方法名稱及生效日期。
依據：空氣污染防制法第四十九條第三項。	法源依據。
公告事項：方法內容詳如附件。	方法內容。

# 空氣中二氧化氮自動檢驗方法－腔衰減相移法

中華民國113年4月24日環部授研字第1135105043號公告

自即日起生效

NIEA A459.10C

## 一、方法概要

利用藍色發光二極體(Light emitting diodes, LED)作為光源，分析儀腔體兩端設置高反射率之反射鏡，透過二氧化氮對波長 450 nm 或其他特定波長之脈衝藍光有良好的吸光性，以計算空氣中二氧化氮的濃度。

## 二、適用範圍

本方法適用於測定空氣中濃度介於 0.000 ppm 至 1.000 ppm ( 0 ppb 至 1000 ppb ) 之二氧化氮，有關本方法名詞解釋詳如註 1。

## 三、干擾

- (一) 水氣及溫度可能形成干擾，空氣樣品進入分析儀前，可通過乾燥管去除水氣干擾。另測量腔保持適當溫度（如 45 °C），避免水氣在腔體內反射鏡上凝結。
- (二) 分析儀腔體中若有粒狀物會造成瑞利散射(Rayleigh scattering)，須避免粒狀物進入腔體中造成干擾。

## 四、設備與材料

- (一) 二氧化氮自動分析儀：以腔衰減相移法(Cavity attenuated phase shift, CAPS)為原理的自動分析儀器，須至少取得美國環保署聯邦參考方法(Federal reference methods, FRM)、聯邦等效方法(Federal equivalent methods, FEM)或德國萊因(TÜV)認證，或性能符合美國環保署 Code of Federal Regulation, 40 CFR Part 53, Subpart B Table B-1 之規範。一般此種自動分析儀器，其氣體流程及主要單元如圖一（註 2）所示。
- (二) 粉塵濾膜(Dust filter)：過濾空氣中粒狀物，其材質不能與待測氣體反應，一般材質為硼矽酸鹽玻璃、包覆鐵氟龍或同級品。
- (三) 洗滌器(Scrubber)：一般置於分析儀腔體前端，去除二氧化氮以對儀器進行零點偏移補償。
- (四) 記錄器：與分析儀可相容之數據擷取系統(Data logging system)或其他型式之記錄器。
- (五) 採樣設備：

- 1.採樣口：採樣口的形狀應避免造成亂流，如幾何對稱之圓形開口。
- 2.抽氣泵：須滿足儀器所需的流率。
- 3.氣體輸送管線：管線的材質應為玻璃、鐵氟龍等惰性物質，其長度不應超過 10 公尺以避免造成誤差。

(六) 校正設備：二氧化氮自動分析儀的校正方法有二。

1.動態稀釋法(Dynamic dilution method)：設備詳如圖二。

- (1) 流率控制閥：可調整及控制流率，若供稀釋用（含氣體稀釋器），須具  $\pm 2\%$  的準確度。
- (2) 流率計：具  $\pm 2\%$  準確度之經校正的流率計。
- (3) 鋼瓶控壓閥：具有惰性材質內膜及內組件的壓力控制器。
- (4) 混合槽：供二氧化氮標準氣體與零點標準氣體充分混合之容器。
- (5) 輸出歧管：以玻璃、鐵氟龍等惰性材質製成的氣流分支管，具有足夠的管徑以使在分析儀連接處的壓差不明顯，且應維持正壓以避免大氣進入。

2.氣相滴定法(Gas phase titration, GPT)：校正設備請參照「空氣中氮氧化物自動檢驗方法—化學發光法(NIEA A417.13C)」(註3)。

## 五、試劑

- (一) 一氧化氮標準氣體：供氣相滴定法用，含一氧化氮濃度為 10 ppm 至 100 ppm 且二氧化氮濃度小於一氧化氮濃度的 1% 之鋼瓶氣體，其品質須能追溯至國家或國際標準。
- (二) 二氧化氮標準氣體：供動態氣體稀釋法用，含二氧化氮濃度為 10 ppm 至 100 ppm 且一氧化氮濃度小於二氧化氮濃度的 1% 之鋼瓶氣體，其品質須能追溯至國家或國際標準。
- (三) 零點標準氣體：不含任何可引起分析儀應答(Response)或可能與一氧化氮、臭氧或二氧化氮產生氣相反應之物質的氣體。

## 六、採樣與保存

採樣時，採樣口的置放位置應依環保相關法規辦理，一般大氣採樣口的置放位置原則上為離地面 3 公尺至 15 公尺的高度範圍內，其它空氣中採樣口的置放位置原則上為離地面 1.2 公尺至 1.5 公尺的高度範圍內。

## 七、步驟

以下為一般操作步驟及校正步驟，實際操作方法會因儀器廠牌不同而異。

### (一) 操作步驟

將採樣設備、二氧化氮自動分析儀及記錄器裝置妥後，先行檢查管路系統等配備，確認無誤及無漏氣後，方可進行檢驗工作。

1. 設定操作條件。

2. 採樣前零點/全幅檢查：導入零點及全幅標準氣體至分析儀並記錄讀值及計算反應時間（註4）。與導入之零點/全幅標準氣體濃度比較，若零點檢查超過  $\pm 0.003$  ppm 或全幅檢查超過全幅之  $\pm 7\%$ ，須重新校正，才能進行檢驗工作，其計算公式如下：

採樣前零點檢查 = (零點標準氣體分析儀讀值 - 零點標準氣體導入濃度值)

採樣前全幅檢查 =  $\frac{(\text{全幅標準氣體分析儀讀值} - \text{全幅標準氣體導入濃度值})}{\text{全幅標準氣體導入濃度值}} \times 100\%$

3. 進行樣品氣體採樣分析。

4. 採樣後零點/全幅檢查：於採樣結束後，導入零點及全幅標準氣體至分析儀並記錄讀值。與採樣前零點/全幅檢查比較，若零點偏移超過  $\pm 0.003$  ppm 或全幅偏移超過全幅之  $\pm 7\%$ ，檢測結果應為無效，放棄該次所測得數據，於重新進行檢測工作前應做校正，其計算公式如下：

採樣後零點檢查 = (採樣後零點標準氣體分析儀讀值 - 採樣前零點標準氣體分析儀讀值)

採樣後全幅檢查 =  $\frac{(\text{採樣後全幅標準氣體分析儀讀值} - \text{採樣前全幅標準氣體分析儀讀值})}{\text{全幅標準氣體導入濃度值}} \times 100\%$

### (二) 校正步驟

1. 動態氣體稀釋法

(1) 原理：使用高濃度二氧化氮鋼瓶氣體，經稀釋成所需濃度，導入自動分析儀進行調整。

(2) 步驟：

- A. 組合如圖二之校正系統。
- B. 導入零點標準氣體去除氣體管線及壓力調節器中可能殘留的空氣。
- C. 確認所有系統無洩漏，使用已經校正之流率計（如皂泡式或濕式）且換算為 0 °C 或 25 °C 及 760 mmHg 的標準狀況下之流率，以 25 °C 為例，依下式計算：

$$F_c = F_m \frac{298 P_m}{760 (T_m + 273)}$$

$F_c$  : 25 °C 及 760 mmHg 標準狀況下之修正流率 (L/min)

$F_m$  : 實際溫度  $T_m$  及壓力  $P_m$  下之量測流率 (L/min)

$P_m$  : 量測壓力 (mmHg)

$T_m$  : 量測溫度 (°C)

- D. 導入零點標準氣體直到分析儀出現穩定讀值，然後進行零點調整。
- E. 調整零點標準氣體及來自二氧化氮鋼瓶氣體的流率，以產生校正所需上限濃度 80 % 的氣體。
- F. 計算實際二氧化氮校正之導入濃度（註 5）：

$$[\text{NO}_2]_{\text{OUT}} = [\text{NO}_2]_{\text{STD}} \frac{F_{\text{NO}_2}}{F_{\text{NO}_2} + F_D} \quad (1)$$

$[\text{NO}_2]_{\text{OUT}}$  : 歧管出口已稀釋的二氧化氮濃度 (ppm)

$[\text{NO}_2]_{\text{STD}}$  : 來自鋼瓶氣體未稀釋的二氧化氮濃度 (ppm)

$F_{\text{NO}_2}$  : 未稀釋的二氧化氮流率 (L/min)

$F_D$  : 稀釋用的零點標準氣體流率 (L/min)

- G. 當分析儀出現穩定讀值時，調整二氧化氮全幅控制鈕，以獲得與計算標準濃度相當之應答。若全幅檢查超過全幅氣體濃度  $\pm 7\%$ ，則重複步驟 D 至 G 直到零點、全幅不須再調整為止。記錄該二氧化氮濃度及分析儀應答。

H.以零點及測定範圍內至少4種不同均等間隔濃度二氧化氮檢量線校正點（如：全幅之25%、50%、75%、100%），利用(1)式計算其導入濃度，並記錄分析儀之應答。繪製二氧化氮導入濃度（X軸）與分析儀（或記錄器）應答（Y軸）關係圖，即二氧化氮檢量線（註6）。

2.氣相滴定法：校正步驟請參照「空氣中氮氧化物自動檢驗方法—化學發光法(NIEA A417.13C)」，以零點及測定範圍內至少4種不同均等間隔濃度二氧化氮檢量線校正點（如：全幅之25%、50%、75%、100%），計算其二氧化氮導入濃度，並記錄分析儀之應答。繪製二氧化氮導入濃度（X軸）與分析儀（或記錄器）應答（Y軸）關係圖，即二氧化氮檢量線。

## 八、結果處理

使用者將自動分析儀器輸出結果換算為法規濃度單位（ppm 或 ppb）出具報告。

## 九、品質管制

（一）校正頻率為每6個月定期校正一次，當自動分析儀有下列情形之一時，則須再進行校正。

1.新裝設儀器。

2.儀器主要設備經修護後。

3.每工作日例行之零點檢查超過  $\pm 0.003$  ppm 或全幅檢查超過全幅之  $\pm 7\%$ 。

（二）流率計校正頻率為每年一次定期校正，由於流率準確程度影響測定值，因此須使用流率計確認自動分析儀之流率，前述之流率計檢查結果應介於顯示流率之  $\pm 7\%$  以內。

（三）根據二氧化氮濃度與分析儀（或記錄器）應答所繪製的各檢量線斜率須在  $1 \pm 0.05$  範圍且決定係數( $r^2$ )  $\geq 0.995$ ，各檢量線校正點應答濃度（含零點）與導入濃度差異值應介於檢量線校正點最大測試濃度之  $2\%$  以內。

## 十、精密度與準確度

略

## 十一、參考資料

（一）環境部，空氣中二氧化硫自動檢驗方法—紫外光螢光法 NIEA A416.14C，中華民國 112 年。

- (二) U.S. EPA. Standard Procedure for the Analysis of True Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) in Ambient Air for the Photochemical Assessment Monitoring Stations (PAMS) Network, 2020.
- (三) U.S. EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems : Volume II Ambient Air Specific Methods, Section 2.3, 2017.
- (四) U.S. EPA. Code of Federal Regulation, 40 CFR Part 50, Appendix A-1, 2022.
- (五) U.S. EPA. Code of Federal Regulation, 40 CFR Part 50, Appendix F, 2022.
- (六) U.S. EPA. Code of Federal Regulation, 40 CFR Part 53, Subpart B, 2022.
- (七) U.S. EPA. Code of Federal Regulation, 40 CFR Part 58, Appendix E, 2022.

註 1：名詞解釋

(1)測定範圍 (Range)

一種偵測方法所能量測到之最大、最小濃度所界定的範圍。

(2)零點標準氣體 (Zero air)

不含任何可引起分析儀應答之物質的標準氣體。

(3)全幅標準氣體 (Span standard gas)

含測定範圍上限濃度 80 % 的標準氣體。

(4)零點偏移 (Zero drift)

連續 12 小時及 24 小時以上，未經調整的操作情況下，分析儀對零點標準氣體測試應答的變化量。

(5)全幅偏移 (Span drift)

連續 24 小時以上，未經調整之操作情況下，分析儀對全幅標準氣體測試應答的變化量。

註 2：圖一中測量腔進氣口與排氣口位置僅供示意參考，實際位置以儀器製造商設計為主。

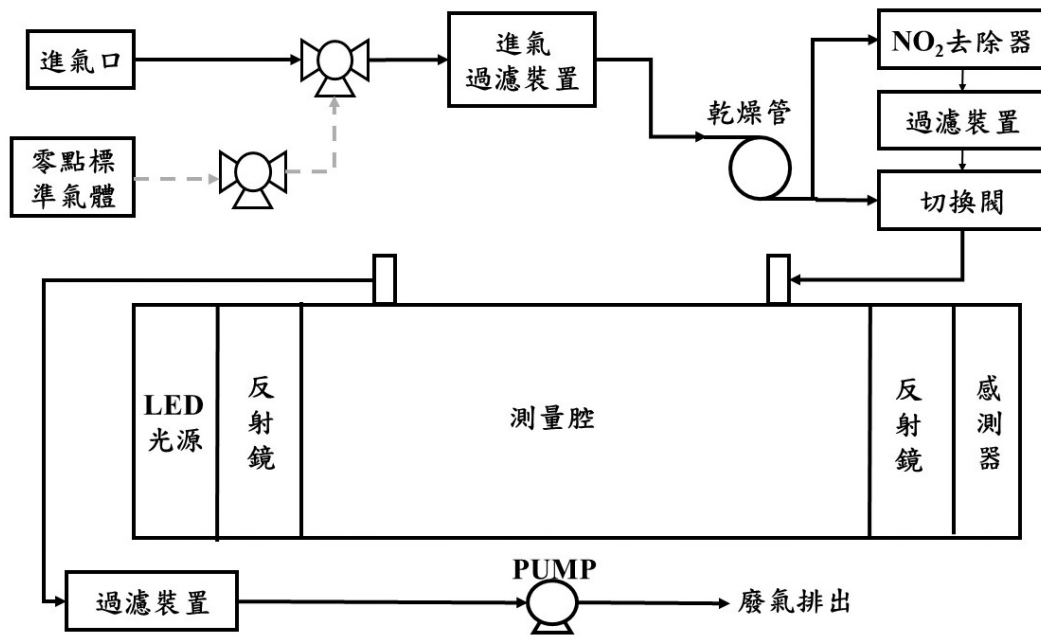
註 3：本文引用之公告方法名稱及編碼，以環境部最新公告者為準。

註 4：執行全幅檢查時，導入全幅標準氣體至分析儀，其達導入氣體最後穩定濃度 95% 之反應時間須小於 10 分鐘。

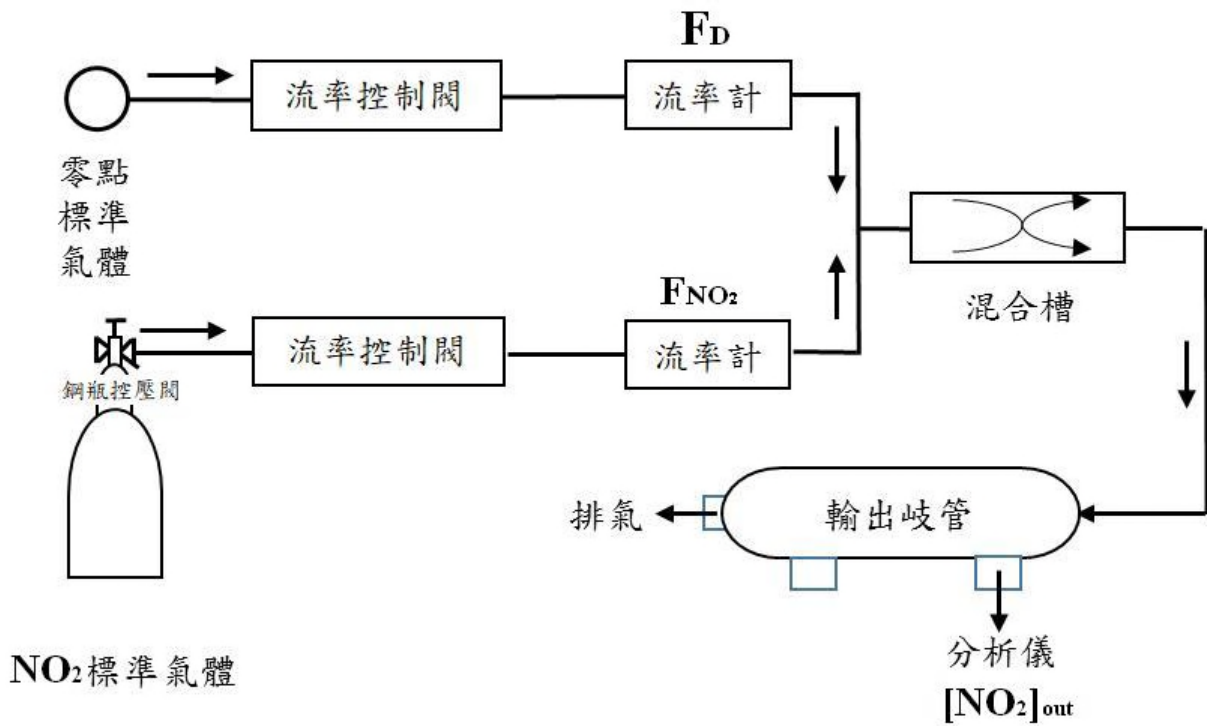


註 5：計算實際二氧化氮校正之導入濃度時， $F_{\text{NO}_2}$  及  $F_D$  須為相同標準狀況下之流率。

註 6：檢量線校正點濃度範圍以涵蓋空氣品質標準為原則，若有其他檢測目的，可依檢測目的訂定。如實際樣品檢測濃度大多為 80 ppb 以下，則分析儀可選擇低濃度的測定範圍，並於此範圍內自訂接近 80 ppb 的低濃度檢量線，以涵蓋實際樣品濃度。



圖一 二氧化氮自動分析儀器示意圖



圖二 動態氣體稀釋法示意圖