空氣中氮氧化物自動檢驗方法－化學發光法

中華民國 105 年 1 月 4 日環署檢字第 1040109743 號公告
自中華民國105年4月15日起實施
NIEA A417.12C

一、方法概要

一氧化氮與臭氧之氣相反應會放出光，其強度與一氧化氮濃度成正比。將二氧化氮轉化成一氧化氮後，與臭氧反應，偵測其所放出之光，即為二氧化氮的濃度。若樣品氣體不經轉化作用，所得量測之值為一氧化氮濃度；經轉化作用則為氮氧化物濃度，二者之差即為二氧化氮的濃度。

二、適用範圍

本檢驗方法適用於測定空氣中濃度介於 0 至 0.5 ppm 之氮氧化物（一氧化氮及二氧化氮），有關本方法名詞解釋詳如註 1。

三、干擾

除一氧化氮、二氧化氮外的其他含氮化合物，如過氧硝酸乙醯酯（peroxyacetyl nitrate，PAN），會被轉化成一氧化氮，是主要干擾來源。

四、設備及材料

（一）氮氧化物自動分析儀器：以化學發光法為原理的自動分析儀器，其性能須至少符合表一所列規格。一般此種自動分析儀，其氣體流程及重要單元如圖一所示。

（二）紀錄器：選擇與分析儀可相容之數據擷取系統（Data logging system）或紙帶紀錄器。

（三）粉塵濾膜（Dust filter）：過濾空氣中粒狀污染物，一般為不易吸附氮氧化物，材質如鐵氟龍（Polytetrafluoroethylene resin）。

（四）採樣設備

1.採樣口：為避免造成亂流，應使用幾何對稱圖形之開口。

2.抽氣馬達：馬達的抽氣量需滿足儀器所需的流量。

3.氣體輸送管線：管線的材質應為鐵氟龍、不鏽鋼、玻璃等惰性物質，其長度不應超過 10 公尺以避免造成誤差。

（五）校正設備：氮氧化物自動分析儀的校正方法有二。

1.氣相滴定法（Gas Phase Titration，GPT）：典型 GPT 校正系統如圖二所示，其中所有單元間連接的管線，最好是玻璃、鐵氟龍或其它惰性材質。

（1）控制閥：須能維持在所需流量 ±2 % 以內的穩定性。

（2）一氧化氮流量控制閥：須能維持在所需流量 ± 2% 以內的穩定性，其與一氧化氮接觸部分應為惰性材質。

（3）流量計：具 ±2 % 準確度之經校正的流量計。

（4）一氧化氮流量計：具 ±2 % 準確度之經校正的流量計。

（5）一氧化氮鋼瓶控壓閥：具有惰性材質的隔膜（diaphragm）、內組件及適當的供壓（delivery pressure）設備。

（6）臭氧產生機：能夠產生足夠且穩定的臭氧，以供與一氧化氮反應，產生校正所需濃度的二氧化氮。放電式的臭氧產生機（O_3 generator of the electric discharge type）會產生一氧化氮及二氧化氮，故不應使用。

（7）閥：閥的材質最好為玻璃、鐵氟龍或其他惰性物質，且須具如圖二所示之切換功能。

（8）反應室：具足夠反應室體積（volume of the reaction chamber, V_{RC}）及停留時間（residence time of the reactant gases in the reaction chamber, t_R）以供臭氧與一氧化氮反應的容器，其材質須為玻璃、鐵氟龍或其他惰性物質，惟實務上理由，t_R 需小於 2 分鐘。

（9）混合槽：以玻璃、鐵氟龍或其他惰性材質製成的容器，可提供反應室的產物及零點標準氣體完全混合。

（10）輸出歧管：須以玻璃、鐵氟龍或其他惰性材質製成的分配管、其管徑應足以使在分析儀連接處的壓差不顯著，且應有避免大氣進入的閥門。

2.二氧化氮滲透管法（NO_2 Permeation Device）：圖三為典型的二氧化氮滲透管校正系統，其中的配件、管路均須以玻璃、鐵氟龍或其他惰性物質製成。

（1）乾燥器：用於去除水汽，若所選用的滲透管不受水汽影響，該配備可選擇性裝設。

（2）恆溫室：可容納二氧化氮滲透管且維持其溫度於 ±0.1 ℃內的容器。

（3）感溫器：具 ±0.05 ℃ 精確度的感溫設備，可用於監測二氧化氮滲透管的溫度。

（4）其他配件的要求均與氣相滴定校正法相同。

五、試劑

（一）一氧化氮標準氣體：含一氧化氮 10 ～ 100 ppm ，但二氧化氮少於 1 ppm 之純氮鋼瓶氣體，其品質須能追溯至我國國家或國際標準。

（二）二氧化氮標準氣體：使用可產生校正所需濃度的二氧化氮滲透管或鋼瓶氣體。

（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

採樣口的置放位置請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 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 至 1.5 公尺的高度範圍內。

七、步驟

（一）一般操作步驟：將採樣設備、氮氧化物自動分析儀及紀錄器裝置妥後，先行檢查管路系統等設備，確定無誤及無漏氣，方可進行檢驗工作。儀器操作方法會因廠牌不同而異，下述為一般操作步驟。

1.設定操作條件。

2.零點/全幅兩點檢查，若零點或全幅偏移超過 ±0.02 ppm ，須重新校正。

3.進行樣品氣體採樣分析。

4.樣品氣體濃度未介於全幅之 20 % ~ 100 % 之間，則須使用實驗室另製備之檢量線，以符合樣品氣體濃度介於全幅之 20 % ~ 100 % 之間，並於監測樣品完成後，以該檢量線中間濃度（約全幅之 50 %）執行查核，其偏移須小於全幅之 ±0.02 ppm。

（二）校正步驟（實施頻率請依九、品質管制）

1.氣相滴定校正法

（1）原理

一氧化氮與臭氧的氣相反應可快速地產生二氧化氮，反應如下：

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

將臭氧加入含過量一氧化氮氣體的動態校正系統（Dynamic Calibration System）中，由氮氧化物自動分析儀一氧化氮頻道可知一氧化氮的改變量，即為二氧化氮的產生量（濃度）。因此，加入已知濃度的臭氧，即可產生一定濃度的二氧化氮。

（2）動態氣體校正系統之參數規格（Dynamic Parameter Specification）於進行校正前，須先確認 GPT 系統中的各個流量。

A.調整進入臭氧產生機的氣體流量（F_0）及一氧化氮鋼瓶氣體流量（F_{NO}），以符合下列方程式：

$P_R=[NO]_{RC}\times t_R$……（2）

$[NO]_{RC}=[NO]_{STD}\times\left(\frac{F_{NO}}{F_0+F_{NO}}\right)$……（3）

$t_R=\frac{V_{RC}}{F_0+F_{NO}}<2\ \text{min}$……..（4）

式中：

P_R：決定臭氧完全反應與否的參數規格。若 $P_R\geqq 2.75$ ppm× min，即視為完全反應。

$[NO]_{RC}$：反應室中一氧化氮的濃度，ppm

t_R：氣體在反應室的停留時間，min

$[NO]_{STD}$：來自鋼瓶氣體的一氧化氮標準濃度，ppm

F_{NO}：NO 流量，scm^3/min

F_0：臭氧產生器流量，scm^3/min

V_{RC}：反應室的體積，scm^3

B.由下列步驟決定 GPT 系統中的氣流條件：

（A）決定輸出歧管所需的總流量（F_T），

F_T＝分析儀所須流量×〔1＋（10～50%）〕

（B）設定歧管出口之一氧化氮最高濃度為$[NO]_{OUT}$，且$[NO]_{OUT}$ 須為校正所須二氧化氮上限濃度的90%。

（C）計算 F_{NO}：

$$F_{NO}=\frac{[NO]_{OUT}\times F_T}{[NO]_{STD}}\text{……（5）}$$

（D）選擇合適的反應室體積（V_{RC}），可取 200 至 500 scm^3 為試算初始值。

（E）計算 F_0：

$$F_0=\sqrt{\frac{[NO]_{STD}\times F_{NO}\times V_{RC}}{2.75}}-F_{NO}\cdots\cdots\cdots（6）$$

（F）計算 t_R：

$$t_R=\frac{V_{RC}}{F_0+F_{NO}}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（7）$$

若 $t_R \geqq 2$ min，則再選較小的 V_{RC} 值重覆（E）～（F）的計算，直至 $t_R < 2$ min。

（G）計算稀釋所需之零點標準氣體流量（F_D，scm^3/min）

$$F_D=F_T-F_0-F_{NO}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots（8）$$

（H）若所得之 F_D 值不實用，則再選不同的 V_{RC} 值，重新計算 F_D 及 F_0。

（3）校正步驟

A.組合如圖二所示的校正系統。

B.確定所有的流量計均經校正（例如使用皂泡計或濕式流量計），且已將流量換算至 0℃ 及 760 mmHg 的標準狀況。

C.用下列方法移除一氧化氮壓力閥及所有管路中的臭氧氣或其他污染物，以避免任何 NO 轉化成 NO_2 之可能性。

（A）壓力閥接上鋼瓶後，或打開鋼瓶閥前，小心地排空壓力閥中的氣體。

（B）打開鋼瓶壓力閥後，以一氧化氮沖洗壓力閥及管路。

（C）除非必要情況，不輕易拔除壓力閥。

D.設定自動分析儀的校正範圍，三個（一氧化氮/氮氧化物/二氧化氮）的範圍應相同。〔注意：有些分析儀的設計會呈現個別不同的範圍〕

E.連接分析儀與紀錄器。

F. GPT 系統的氣流條件，以符合（3）之參數規格。

G.依（3）的計算結果調整稀釋用及進入臭氧產生機的零點標準氣體流量，氣體整體流量需超過分析儀連結輸出歧管之總需求流量以確保外界空氣不被吸入。輸入零點標準氣體，直到分析儀一氧化氮、氮氧化物及二氧化氮等三個頻道出現穩定的讀數，然後調整零點控制鈕，以獲得紀錄器或其紙帶上 5 % 補償的應答（若全刻度為 100，則零點訊號應出現在刻度 5 的地方）。分別記錄三個（Z_{NO}、Z_{NOx}、Z_{NO2}）零點的背景值。

H.製備一氧化氮及氮氧化物檢量線

（A）調整一氧化氮全幅控制鈕

調整來自鋼瓶氣體的一氧化氮流量，以產生校正所需上限濃度 80 % 的一氧化氮$[NO]_{OUT}$：

$$[NO]_{OUT} = \frac{F_{NO} \times [NO]_{STD}}{F_{NO} + F_0 + F_D} \quad \cdots\cdots\cdots（9）$$

輸入該氣體直到分析儀之一氧化氮及氮氧化物頻道出現穩定的讀數，再調整分析儀全幅控制鈕以獲得如下式之紀錄器應答：

紀錄器應答（全刻度%）=

$$\frac{[NO]_{OUT}}{URL} \times 100\% + Z_{NO} \cdots\cdots\cdots\cdots（10）$$

其中 URL：校正設定之上限濃度，ppm

（B）調整氮氧化物之全幅控制鈕，以下列計算歧管出口之氮氧化物確實濃度（$[NO_X]_{OUT}$）：

$$[NO_X]_{OUT} = \frac{F_{NO} \times ([NO]_{STD} + [NO_2]_{IMP})}{F_{NO} + F_O + F_D} \quad \text{.....（11）}$$

其中，$[NO_2]_{IMP}$＝一氧化氮標準鋼瓶氣體中不純物二氧化氮的濃度，ppm。

輸入該氣體直到分析儀之氮氧化物出現穩定的讀數，再調整全幅控制鈕以獲得下式之紀錄器應答：

紀錄器應答（全刻度%）

$$= \frac{[NO_X]_{OUT}}{URL} \times 100\% + Z_{NO_X} \quad \text{.....（12）}$$

注意：若分析儀只有一個全幅控制鈕，就不須再做此氮氧化物的全幅調整。

如果全幅調整超過，須再檢查零點，即重覆步驟 G.及 H.直至零點及全幅不須再調整為止。記錄該氮氧化物確實濃度及分析儀應答。

（C）減小 F_{NO} 或增大 F_D 值，以得至少六種不同均等的濃度（全幅之 0％、20％、40％、60％、80％、100％），分別利用計算式（9）及（11）計算輸入的一氧化氮及氮氧化物確實濃度，並記錄分析儀的應答。分別繪製輸入的一氧化氮及氮氧化物確實濃度與分析儀（或紀錄器）應答的關係圖，即為一氧化氮及氮氧化物的檢量線。

I.製備二氧化氮檢量線

（A）假定在步驟 G.時，二氧化氮的零點已校正完成。根據計算式（3）的計算結果，調整 F_0 及 F_D，以產生所需一氧化氮上限濃度 90％ 氣體。輸入該氣體直到分析儀之一氧化氮及氮氧化物頻道出現穩定的讀數，利用（4）H.（C）的一氧化氮檢量線換算並記錄一氧化氮濃度值，$[NO]_{ORIG.}$；用氮氧化物檢量線換算氮氧化物濃度值，

$[NO_X]_{ORIG}$。

（B）調整臭氧產生機，使供給足夠的臭氧能將部分一氧化氮轉化為二氧化氮，且達二氧化氮上限濃度之 80 %，而該一氧化氮濃度所減少的量不得超過 I.（A）之一氧化氮濃度的 90 % 。待分析儀出現穩定的讀數後，分別記錄依檢量線換算所得的一氧化氮及氮氧化物濃度，$[NO]_{REM}$ 及 $[NOx]_{REM}$。

（C）計算歧管出口之已稀釋的二氧化氮濃度，$[NO_2]_{OUT}$：

$$[NO_2]_{OUT} = [NO]_{ORIG} - [NO]_{REM} + \frac{F_{NO} \times [NO_2]_{IMP}}{F_{NO} + F_0 + F_D} \quad (13)$$

$[NO]_{ORIG}$：加入臭氧前的一氧化氮原始濃度，ppm

$[NO]_{REM}$：加入臭氧後的一氧化氮殘餘濃度，ppm

調整二氧化氮頻道的全幅控制鈕，以獲得下式之紀錄器應答：

紀錄器應答（全刻度%）＝

$$\frac{[NO_2]_{OUT}}{URL} \times 100\% + Z_{NO_2} \quad (14)$$

〔注意：若分析儀只有一個（NO ）或二個（NO 與NO_X ）全幅控制鈕，則不須再做此二氧化氮頻道的全幅調整。〕

若二氧化氮的全幅調整超過 0.02 ppm ，須再檢查零點及全幅，即重覆步驟 G.、I.（C）直至零點及全幅不須再調整為止。記錄輸入的二氧化氮確實濃度及分析儀二氧化氮及氮氧化物的應答。

（D）維持與步驟 I.（A）相同的 F_{NO}、F_0 及 F_D，調整臭氧產生機以獲得至少六種不同均等的二氧化氮濃度（全幅之 0 %、20 %、 40 %、 60 %、

80％ 、 100％ ），利用計算式（13）計算每一種二氧化氮的確實濃度，並記錄分析儀二氧化氮及氮氣化物的應答。繪製輸入的二氧化氮確實濃度與分析儀（或紀錄器）應答的關係圖，即二氧化氮的檢量線。

J.計算轉化率

依下列計算步驟 I.中每一種二氧化氮經分析儀轉化器後的轉化濃度$[NO_2]_{CONV}$：

$$[NO_2]_{CONV} = [NO_2]_{OUT} - ([NO_X]_{ORIG} - [NO_X]_{REM}) \quad \text{……（15）}$$

$[NO_X]_{ORIG}$＝加入臭氧前的氮氧化物原始濃度，ppm

$[NO_X]_{REM}$=加入臭氧後的氮氧化物殘留濃度，ppm

繪製 $[NO_2]_{CONV}$（Y－軸）與$[NO_2]_{OUT}$（X－軸）的關係圖，並計算該轉化率曲線方程式，其斜率乘以 100 即為平均轉化率，E_C。該值須大於 96％，否則須更換轉化器。

2.二氧化氮滲透管校正法

（1）原理

滲透管在恆溫（±0.1℃）的條件（已精準完成校正）下，等速地排放二氧化氮氣體，該氣體與零點標準氣體混合後，產生校正所需二氧化氮的濃度。而一氧化氮及氮氧化物的校正，則由一氧化氮標準濃度鋼瓶氣體供應。

（2）校正步驟

A.組合如圖三之校正系統。

B.確定所有流量計均經校正（例如使用皂泡計或濕式流量計），且換算為 0℃ 及 760 mmHg 之標準狀況下。

C.將滲透管安裝於恆溫室中，以固定空氣流（200 ～ 400 scm^3/min）連續通過該設備，並持續 24 小時以上以穩定

之，且溫度須調整並控制在 ±0.1℃ 內。

D.參照氣相滴定校正法步驟（4）之 C.、D.及 E.。

E.輸入零點標準氣體，直到分析儀之一氧化氮、氮氧化物及二氧化氮等出現穩定的讀值，再調整零點控制鈕，以得紀錄器或其紙帶上 5% 補償的應答。分別記錄三個（Z_{NO}、Z_{NOx} 及 Z_{NO2}）零點的背景值。

F.製備一氧化氮與氮氧化物檢量線：該步驟同氣相滴定校正法步驟（4）之 H.。

G.製備二氧化氮檢量線

（A）關上一氧化氮氣流閥。假定於步驟 E.時，二氧化氮頻道的零點已校正好了，旋開二氧化氮氣流閥以進二氧化氮標準氣體。

（B）調整 F_D 以產生校正所需二氧化氮上限濃度 80 % 的氣體，其確實濃度可以下式計算：

$$[NO_2]_{OUT} = \frac{R \times K}{F_P + F_D} \times 1000 \quad \text{.....（16）}$$

$[NO_2]_{OUT}$＝歧管出口之已稀釋的二氧化氮濃度，ppm

R：滲透率，μg/min

K：0.532 μL NO_2 / μg NO_2（25℃，760 mmHg）

FP：通過滲透管的空氣流量，scm^3/min

FD：稀釋用的零點標準氣體流量，scm^3/min

輸入該氣體直到分析儀之二氧化氮及氮氧化物出現穩定的讀數，再調整分析儀之二氧化氮頻道全幅控制鈕，以得下式之紀錄器應答：

$$\text{紀錄器應答（全刻度%）} = \frac{[NO_2]_{OUT}}{URL} \times 100\% + Z_{NO_2}$$

URL：校正設定之二氧化氮上限濃度，ppm

[注意：若分析儀只有一個（NO）或二個（NO與 NO_X）全幅控制鈕，則不須再做此二氧化氮的全幅調整]

記錄該二氧化氮確實濃度及分析儀之二氧化氮的應答，利用步驟 F、之氮氧化物檢量線換算，並記錄該應答之氮氧化物濃度，$[NO_X]_M$。

（C）調整 F_D 以獲得至少六種不同均等濃度的二氧化氮（全幅之 0％、20％、40％、60％、80％、100％），利用(16)式計算其確實濃度，並記錄分析儀二氧化氮、氮氧化物之應答。繪製二氧化氮確實濃度與分析儀（或紀錄器）應答關係圖，即二氧化氮檢量線。

H. 計算轉化率

畫 $[NO_X]_M$（Y－軸）與$[NO_2]_{OUT}$（X－軸）的關係圖，並計算該轉化率曲線方程式，其斜率乘以 100 即為平均轉化率，E_C。若該平均轉化率不及 96％，則須更換分析儀的轉化器。

八、結果處理

由於自動分析儀器有電腦處理系統可自行計算，使用者如有需要可將其輸出結果換算成濃度單位（ppm）。惟須注意數據資料轉載時，不得任意修改原始數據。

九、品質管制

（一）校正頻率：當自動分析儀有下列情形之一時，則須進行校正。

1.新裝設的儀器。

2.儀器主要設備經修護後。

3.每工作日例行之零點或全幅檢查的偏移大於 ±0.02 ppm。

4.每 6 個月的定期校正。

（二）流量準確程度影響測定值，因此流量計須與自動分析儀一起校正，其設定流量需介於校正流量 ±7％ 以內。

（三）根據一氧化氮、二氧化氮或氮氧化物濃度與分析儀（或紀錄器）應答所繪製的各檢量線(全幅之 0％、20％、40％、60％、80％、100％（或近似濃度）等六種不同濃度之校正氣體)，其線性相關係數均須大於 0.995 。

十、精密度與準確度

略。

十一、參考資料

（一）U.S. EPA. Code of Federal Regulation (CFR), 40 CFR Part 53, Subpart B ，2015。

（二）U.S. EPA. Code of Federal Regulations（CFR），40 CFR Part 50，App. F ，2015。

（三）U.S. EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems：Volume II Ambient Air Specific Methods，Section 2.3 ， 2013。

（四）Continuous analyzers for oxides of nitrogen in ambient air，JIS B 7953 (1997)。

（五）Standard test methods for Continuous measurement of oxides of nitrogen in the ambient or workplace atmosphere by the Chemiluminescent method, D 3824 ASTM, 2000。

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）雜訊（Noise）

輸出訊號發生自發性的、短期的偏差，而非緣於輸入濃度之改變，

雜訊之大小由平均輸出的標準偏差決定，以濃度單位表示。

（3）偵測極限

請參照 NIEA A411　九、品質管制之規定。

（4）干擾當量（Interference equivalent）

由不是欲量測物質所造成的正或負應答偏差。

A.單一當量：一種干擾物質所引起的偏差。

B.總當量：所有單一當量的絕對值總和。

（5）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。

（6）全幅濃度標準氣體（Span standard gas）

含測定範圍上限濃度 80 % 的標準氣體。

（7）零點偏移（Zero drift）

連續 12 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。

（8）全幅偏移（Span drift）

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

（9）遲滯時間（Lag time）

輸入一樣品至其可觀測應答出現之經過時間。

（10）上升時間（Rise time）

全幅濃度氣體的應答曲線，由零點基線開始爬升至該曲線最高穩定之 95 % 處所經的時間。

（11）下降時間（Fall time）

全幅濃度氣體的應答曲線，由其最高穩定之 95％ 處開始下降至零點所經的時間。

（12）精密度（Precision）

重覆輸入同一標準氣體，分析儀應答的差異，以平均值之標準偏差表示。

（13）零點背景讀數

自動分析儀對零點標準氣體之應答讀數。

表一、氮氧化物自動分析儀性能規格

1.	測定範圍	0～0.50 ppm
2.	雜訊	＜ 0.005 ppm
3.	偵測極限	＜ 0.01 ppm
4.	干擾當量	
	單一當量	± 0.02 ppm
	總當量	± 0.04 ppm
5.	零點偏移	± 0.02 ppm
6.	全幅偏移	
	上限濃度之 20%	± 20.0 %
	上限濃度之 80%	± 5.0 %
7.	遲滯時間	＜ 20 min
8.	上升時間	＜ 15 min
9.	下降時間	＜ 15 min
10.	精密度	
	上限濃度之 20%	＜ 0.02 ppm
	上限濃度之 80%	＜ 0.03 ppm

圖一、氮氧化物自動分析儀器示意圖

圖二、氣相滴定法之校正系統示意圖

圖三、滲透管法之校正系統示意圖