

空氣中細懸浮微粒(PM_{2.5})總碳及碳成分檢測技術文件－熱光分析儀／非分散性紅外光或火焰離子化偵測法

環研文件 A-02-1-2026-08-07

一、方法概要

經捕集於濾紙之細懸浮微粒(PM_{2.5})樣品，利用熱光加熱處理(Thermal-optical treatment)，以非分散性紅外光偵測器(Non-dispersive infrared, NDIR)或火焰離子化偵測器(Flame ionization detector, FID)進行檢測（註1）。

二、適用範圍

本方法適用於空氣中細懸浮微粒碳成分之總碳(Total carbon, TC)或有機碳(Organic carbon, OC)與元素碳(Elemental carbon, EC)檢測（註2）。

三、干擾

- （一）採樣可能造成干擾之因素，參考空氣中懸浮微粒(PM_{2.5})檢測方法－手動採樣法(NIEA A205.1)（註3）。
- （二）空氣中之揮發性有機物可能於濾紙採樣前之生產、儲存及運送過程吸附於其中造成干擾，須進行運送空白測試及實驗室空白測試，以確認污染干擾狀況。
- （三）標準品溶液進樣體積過多，其水氣將干擾儀器內部之雷射光學訊號穩定性，並可能導致檢測器之訊號異常，進而影響碳成分定量之準確度。
- （四）熱光穿透法與熱光反射法各有適用條件，應視採樣配置、空白修正策略與儀器光學補償表現選用。例如揮發性有機物因吸附於石英濾紙內部，使分析過程濾紙內部產生揮發性有機物熱解，建議使用熱光穿透法(Thermal-optical transmittance, TOT)光學校正法

進行檢測，若使用熱光反射法(Thermal-optical reflectance, TOR)光學校正法進行檢測，則樣品數值應扣除現場空白(Filed Blank)數值。

四、設備與材料

- (一) 石英濾紙：純石英無黏合劑，耐熱性達 1000 °C，0.3 μm 粒徑之濾紙捕集率需在 99.7 % 以上（註4）。
- (二) 微量注射器：氣密式(Gas-tight)或液體專用，容量為 10 μL、20 μL 或以上，最小刻度應可辨識至全量之 1 %，亦可使用可調式微量移液吸管。
- (三) 天平：可精稱至 0.001 g。
- (四) 燒杯：硼矽玻璃材質，容量視需要而定。
- (五) 定量瓶：硼矽玻璃材質，建議容量 100 mL 或視需要而定。
- (六) 高溫爐：具備加熱溫度 850 °C 3 小時以上之功能者。
- (七) 沖孔器(Puncher)：應為銳利之不鏽鋼材質，用於從濾紙上切割出固定面積之沖片（如 1 cm² 或 1.5 cm²）。切割邊緣應平整且無毛邊，以確保分析面積之準確性。
- (八) 鑷子：應使用高純度不鏽鋼或鐵氟龍披覆材質。鑷子尖端應細緻且閉合良好，可選擇平頭、圓頭或尖頭型式，惟操作時應確保不刺穿或損傷濾紙纖維結構。夾取時限於濾紙沖片之極邊緣，以減少對分析區域之接觸（註5）。
- (九) 熱光碳分析儀(Thermal-optical carbon analyzer)：分析儀須配備一穩定之雷射光源，並至少具備熱光穿透法或熱光反射法光學修正功能，且儀器軟體必須具備自動判定分割點(Split point determination)之功能，並具備非分散性紅外光偵測器或火焰離子化偵測器。對於總碳之儀器偵測極限應低於 0.4 μgC/cm²。
- (十) 調理箱：具備控制相對濕度於 25 % 至 35 % 功能之防潮箱。

五、試劑

- (一) 試劑水：不含待測物。
- (二) 蔗糖：試藥級，純度應為 99.5 % 以上（註 6）。使用前需置於乾燥器中乾燥 24 小時以上。
- (三) 鄰苯二甲酸氫鉀：試藥級，純度應為 99.9 % 以上（註 6）。使用前需於 105 °C 至 110 °C 乾燥 1 小時以上，並置於乾燥器中冷卻至室溫。
- (四) 碳標準儲備溶液(Stock solution, 10,000 mgC/L)：精確稱取 2.375 克之蔗糖（註 7），或 2.125 克之鄰苯二甲酸氫鉀，置於燒杯中以少量純水溶解後，完全移入 100 mL 定量瓶中，再以純水稀釋定量至刻度，或購買經濃度確認並附保存期限說明之市售產品。
- (五) 碳標準中間溶液：濃度約為 1,000 mgC/L 至 2,500 mgC/L，實驗室可依據常用採樣濾紙面積與預期樣品濃度範圍，選取適當濃度之標準溶液，以便於滴加操作。例如吸取 10 mL 之碳標準儲備溶液 (10,000 mgC/L) 至 100 mL 定量瓶中，以試劑水稀釋至刻度，或購買經濃度確認並附保存期限說明之市售產品。
- (六) 氣體：依碳分析儀廠商建議。

六、採樣與保存

- (一) 採樣前準備：石英濾紙須於 850 °C 以上加熱至少 3 小時以去除空白濾紙干擾，並依 NIEA A205.1 溫度與濕度條件進行 24 小時以上調理。
- (二) 依據 NIEA A205.1 以手動採樣器進行採樣。
- (三) 樣品回收後置於保護容器中，冷藏 4 °C 至 8 °C 保存。於實驗室內，以冷藏 4 °C 至 8 °C 保存，或置於相對濕度 25 % 至 35 % 之調理箱室溫保存。採樣後 30 日內應完成分析。

七、步驟

（一）檢量線建立：

- 1.檢量線工作溶液配製：使用前配製，精確吸取適量之碳標準儲備溶液(10,000 mgC/L)或碳標準中間溶液(1,000 mgC/L)，分別置於 100 mL 定量瓶中，以試劑水定容至刻度，配製成至少五種不同濃度之檢量線標準液，其濃度建議涵蓋 1.0 至 30.0 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 之濾紙負載量範圍（以滴加 5 μL 於 1 cm^2 濾紙計），最低點接近定量極限。分別吸取適量標準品溶液置於空白濾紙上（滴加過程應確保液滴完全被濾紙吸收不得溢出），置入碳分析儀進樣分析並製作檢量線，其線性相關係數應大於 0.995（註 8）。
- 2.檢量線確認：檢量線製作完成應即以第二來源標準品配製接近檢量線中點濃度之標準品確認，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。

（二）分析：

- 1.樣品準備：將樣品自調理空間取出，以潔淨沖孔器沖壓合適大小濾紙沖片後，置入樣品承載器進樣分析。每 10 個或每批次樣品應執行 1 次原位二次測定，即同一濾紙沖片於首輪分析結束後，樣品承載器應保持原位不動，隨即接續第二次分析流程。
- 2.分析前先以經前處理之空白濾紙進行測試，確認儀器正常無干擾，分析結果應小於 2 倍 MDL。
- 3.氣體條件：依儀器說明書調整。
- 4.樣品升溫條件：如表一（註 9），樣品分析過程分為兩個主要階段：第一階段在純氦氣(He)環境下升溫，將有機碳(OC)分段釋出；第二階段在含氧氦氣混合氣(2 % O_2 / 98 % He)環境下升溫，將元素碳分段氧化釋出。

八、結果處理

- （一）定性分析：無機碳濃度加上有機碳濃度即為總碳濃度，故本方法將純氦無氧階段分為四個升溫階段（分別為 OC1、OC2、OC3

和 OC4)，而含氧階段下則分為三個升溫階段（分別為 EC1、EC2 和 EC3），且因熱裂解會產生熱解碳，將根據光學校正結果由含氧階段下部分訊號校正回歸於無氧階段(OC4)。本方法之光學校正分割點(Split point)判定原則為：進入含氧加熱階段後，雷射透射或反射訊號回復至分析初始值 (Initial baseline)之時間點。在實務分析中，可能遭遇異常圖譜。例如：

- 1.因升溫條件一無氧階段最高溫度設定(580 °C)限制，導致特定有機物未能完全燃燒，其殘留之有機碳於含氧階段才釋出，造成元素碳訊號被異常高估。
- 2.特殊化學物質導致光學校正效果不佳，雷射訊號無法正確對應碳釋放特徵。若分析過程中出現雷射訊號提早於無氧階段回升越過初始值、至分析結束仍無法回復初始值，抑或是無氧階段波峰未完全降至基線即進入含氧階段（顯示燃燒不完全），皆應判定為光學校正或燃燒異常圖譜（代表性正常圖譜與異常圖例如圖一與圖二）。發生異常圖譜時，操作人員應檢視儀器光學系統狀態並重新取樣分析。

（二）依公式進行結果處理

$$F = \frac{S}{S_{CH_4}} \times m$$

$$C = F \times A \div V_s$$

F：分析碳成分濃度。此數值為儀器軟體自動積分波峰面積並比對內部校正峰後，直接輸出之濾紙單位面積碳成分（總碳或有機碳或元素碳）濃度($\mu\text{gC}/\text{cm}^2$)

S：樣品分析之各階段波峰訊號積分面積（無因次）

S_{CH_4} ：內部校正氣體（甲烷）之波峰訊號積分面積（無因次）
（註 10）

m ：檢量線斜率($\mu\text{gC}/\text{cm}^2$)

C ：空氣中碳成分（總碳或有機碳或元素碳）濃度($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)

A ：濾紙實際有效面積(cm^2)

V_s ：採氣體積(m^3)

九、品質管制

- （一）檢量線查核：每 10 個樣品及每批次分析結束前，執行 1 次檢量線查核，以檢量線中間濃度附近的標準溶液進行，其相對誤差值應在 $\pm 15\%$ 以內。
- （二）每批次或每 10 個樣品至少需進行 1 個實驗室空白(Laboratory blank)樣品，分析結果應小於 2 倍 MDL。
- （三）每 10 個樣品至少需進行 1 個現場空白(Field blank)樣品，分析結果應小於 2 倍 MDL。
- （四）每 10 個樣品至少需進行 1 個運送空白(Trip blank)樣品，分析結果應小於 2 倍 MDL。
- （五）查核樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行 1 次，回收率應在 90% 至 110% 之間。
- （六）重複樣品分析：每 10 個或每批次樣品至少執行 1 次，相對差異百分比應在 15% 內。
- （七）重複進樣 (Duplicate injection)：每 10 個或每批次樣品至少執行 1 次，差異值應小於 2 倍 MDL。

十、精密度與準確度

依據單一實驗室驗證所得結果如表四所示。

十一、參考資料

- (一) 環境部，細懸浮微粒(PM_{2.5})碳成分之分析方法評析及技術開發(2/2)計畫，NERA044114100，中華民國 114 年。
- (二) 環境部，細懸浮微粒(PM_{2.5})碳成分之分析方法評析及技術開發(1/2)計畫，NERA044113005，中華民國 113 年。
- (三) Chow, J. C.; Watson, J. G.; Chen, L. W. A.; Chang, M. C. O.; Robinson, N. F.; Trimble, D.; Kohl, S., "The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database," Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 57, No. 9, pp. 1014-1023, 2007.
- (四) Cavalli, F.; Viana, M.; Yttri, K. E.; Genberg, J.; Putaud, J.-P. Toward a Standardised Thermal-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon: The EUSAAR Protocol. Atmos. Meas. Tech. Discuss. 2009, 2, 2321-2345.

註 1：若使用非分散性紅外光偵測器應具備高靈敏度之二氧化碳偵測能力，並經由校正氣體驗證其線性度。若使用火焰離子化檢測器進行檢測，則於氧化爐(Oxidation catalytic oven / converter) 後方增設甲烷反應爐(Methanator)。操作程序請參考儀器說明書。

註 2：不適用於非石英材質（如鐵氟龍、玻璃纖維）之濾紙採樣基材，亦不適用於未具備雷射光學補償（無法進行熱光穿透法或熱光反射法分割點判定）功能之碳分析儀器。

註 3：本文引用之所有公告方法名稱及編碼，以環境部最新公告者為準。

註 4：石英濾紙規格係參考 NIEA A205.1 與參考資料（二）。

註 5：操作人員應配戴無粉手套，且不得直接接觸鑷子尖端，以防油脂污染。每樣品（含標準品）分析間，應使用經預熱處理過之石英濾紙或不掉屑無塵布(Lint-free wiper)沾取適量試劑水或乙醇反覆擦拭鑷

子尖端確實清潔（若使用乙醇，應確保完全揮發乾燥後方可夾取樣品），以避免樣品間之交叉污染。

註 6：以蔗糖為標準品時，使用熱光穿透法較能準確反映其熱解碳訊號並進行校正；以鄰苯二甲酸氫鉀為標準品，因其熱解現象多集中於濾紙表面，易出現熱光穿透法測得之元素碳值異常高於熱光反射法之現象，進而造成「有機碳與元素碳比值」之檢測結果產生異常偏差。人員應依據所使用之碳分析儀型號及光學修正原理，選擇適當之試劑配製標準溶液。

註 7：可根據以下算式計算配製之標準品碳含量。x 為稱取蔗糖重量，並以試劑水定量至 100 mL。

$$\left(\frac{x \text{ 克蔗糖}}{100 \text{ mL}}\right) \times \left(\frac{12 \times 12.01 \text{ g/mol C}}{342.30 \text{ g/mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}\right) \times \left(\frac{1 \text{ mL}}{10^3 \mu\text{L}}\right) \times \left(\frac{10^6 \mu\text{g}}{1 \text{ g}}\right) = x \times 4.2105 \mu\text{gC}/\mu\text{L}$$

註 8：例如吸取 60.0 mL 碳標準儲備溶液，置於 100 mL 定量瓶中，以試劑水定容至刻度，此液體濃度即為 6,000 mgC/L，在滴加 5 μL 於 1 cm^2 濾紙的情況下，濾紙負載量即為 30.0 $\mu\text{gC}/\text{cm}^2$ （等同於該濾紙沖片之總含碳量為 30.0 μgC ）。

註 9：表一升溫條件之加熱時間具備彈性（待波峰訊號回歸基線方進行升溫），能確保有機碳完全揮發，且實際樣品分析圖譜之光學修正分界點最適切。表二升溫條件二因其無氧階段溫度設定過高，易導致部分元素碳提前釋出被誤判為有機碳，且常發生光學校正點提早於無氧階段出現而無法進行光學補償之異常現象；表三升溫條件三因其各階層加熱時間為固定值，實測發現對於高分子物質（例如海藻酸）易因加熱時間不足而無法完全分解，產生異常之元素碳訊號干擾；

註 10：非分散性紅外光偵測器無此參數。

表一 升溫條件一

溫度階層	氣體組成	加熱溫度(°C)	加熱時間(秒)
OC1	He	140	150 至 580
OC2	He	280	150 至 580
OC3	He	480	150 至 580
OC4	He	580	150 至 580
EC1	He/O ₂	580	150 至 580
EC2	He/O ₂	740	150 至 580
EC3	He/O ₂	840	150 至 580

註：資料來源為參考資料(三)

表二 升溫條件二

溫度階層	氣體組成	加熱溫度(°C)	加熱時間(秒)
OC1	He	250	150
OC2	He	500	150
OC3	He	650	150
OC4	He	850	160
EC1	He/O ₂	650	150
EC2	He/O ₂	750	150
EC3	He/O ₂	850	150

註：參照 DRI Model 2015 Series 2 (NDIR)碳分析儀內建之 DB:NIOSH 操作條件

表三 升溫條件三

溫度階層	氣體組成	加熱溫度(°C)	加熱時間(秒)
OC1	He	200	120
OC2	He	300	150
OC3	He	450	180
OC4	He	650	180
EC1	He/O ₂	500	120
EC2	He/O ₂	550	120
EC3	He/O ₂	700	70
EC4	He/O ₂	850	80

註：資料來源為參考資料(四)

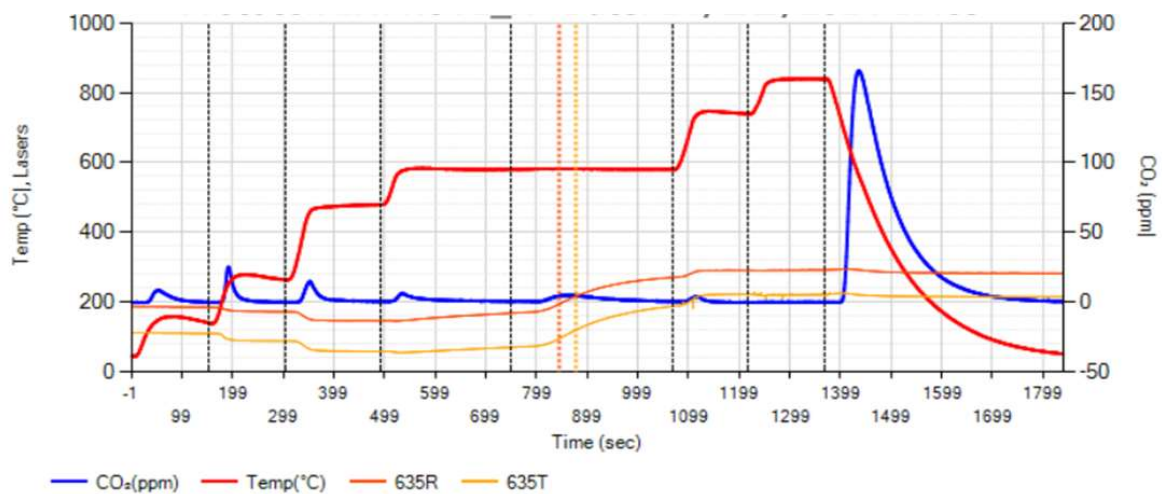
表四 單一實驗室精密度與準確度測試結果

品管項目	樣品/標準品濃度	相對差異百分比(%)	回收率±標準偏差(%)	分析次數
重複分析	2.32 ^a µgC/m ³ 至 8.96 ^a µgC/m ³	3.96 ^b	-	15
查核樣品	15 µgC/cm ²	-	103.13 ± 2.98	15

註：使用 DRI 2015 Series 2 (NDIR) 碳成分分析儀進行測試

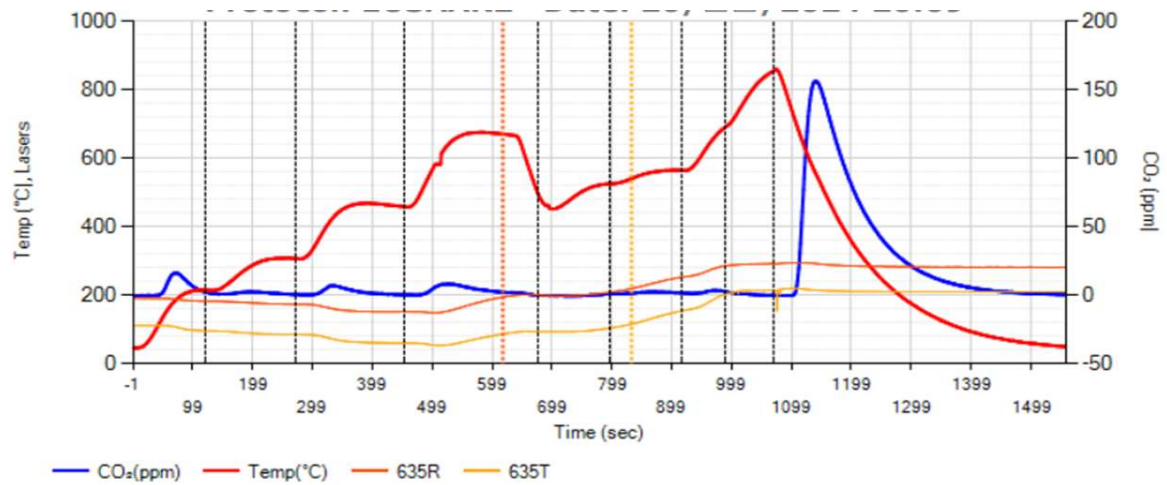
a 此為進行重複分析之實際環境空氣樣品總碳濃度範圍。

b 原始測試數據僅提供相對差異百分比之「平均值」，無標準偏差數據，故此處僅呈現平均值。



圖一、正常熱光分析結果圖譜範例

註：雷射訊號於純氮無氧階段平穩下降，並於進入含氧階段後穩步回升至初始值，分割點明確落於含氧階段，各波峰皆適當回歸基線，屬正常光學校正圖譜。



圖二、異常熱光分析結果圖譜範例

註：若無氧階段波峰未降至基線即進入含氧階段，將使未燃燒之有機物被帶入含氧階段釋出；或雷射訊號提早於無氧階段回升越過初始值，導致分割點判定錯誤或無法正確進行光學補償，實務上應判定為異常圖譜。