空氣中臭氧自動檢驗方法－紫外光吸收法(NIEA A420.14C)草案總說明

為提升空氣污染物臭氧監測數據品質，參考美國環保署聯邦參考方法(U.S. EPA., 40 CFR Part 50)，修正校正相關規定，爰依空氣污染防制法第四十九條第三項，整併現行檢測相關規定，擬具「空氣中臭氧自動檢驗方法－紫外光吸收法(NIEA A420.14C)」草案，其要點如下：

一、 適用於測定空氣中臭氧濃度小於零點五百萬分之一。

二、 利用臭氧對紫外光的吸光特性，量測氣體樣品於波長貳佰伍拾肆奈米的吸光強度，以計算空氣中臭氧濃度。

三、 比對之臭氧傳遞標準件須每年校正一次。

空氣中臭氧自動檢驗方法－紫外光吸收法(NIEA A420.14C)草案

公　告	說　明
主旨：訂定「空氣中臭氧自動檢驗方法－紫外光吸收法(NIEA 420.14C)」，並自中華民國一百十六年三月十五日生效。	方法名稱及生效日期。
依據：空氣污染法防制法第四十九條第三項。	法源依據。
公告事項：環境檢測標準方法內容詳如附件。	方法內容。

空氣中臭氧自動檢驗方法－紫外光吸收法草案

NIEA A420.14C

一、方法概要

利用臭氧對紫外光的吸光特性，量測氣體樣品於 254 nm 的吸光度，以計算空氣中臭氧濃度。

二、適用範圍

本檢驗方法適用於測定空氣中濃度 0.50 ppm 以下的臭氧。

三、干擾

（一）與臭氧具有相同吸收波長(254 nm)的物質，均易造成干擾。

（二）氣體樣品濕度變化會產生少許干擾。

四、設備與材料

（一）臭氧自動分析儀：以紫外光吸收法為原理的自動分析儀器，其性能須符合如表一所列規格。一般此種自動分析儀器，其氣體流程及重要單元（含紫外光源、偵測室等）如圖一所示。

（二）擷取系統：選擇與分析儀可相容之數據擷取系統或其他功能相當設備。

（三）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.抽氣馬達：馬達的抽氣量須滿足儀器所需的流率。

3.氣體輸送管線：管線的材質應為鐵氟龍等惰性物質，其長度不應超過 10 m 以避免造成誤差。

（四）校正設備：典型的臭氧分析儀校正系統如圖二，其中所有管線及配件的材質應為玻璃、鐵氟龍或其他惰性物質。

1.紫外光光度計：包括低壓汞蒸氣燈管、聚光鏡、吸收室、偵測器及訊號處理系統（如圖二虛線範圍內所示者）。其應能量測 254 nm 左右的透光率(I/I_0)，且須有足夠的精密度以使量測結果的標準偏差不超過 0.005 ppm 或相對標準偏差不超過 3 %。其中應確保吸收室內不會因紫外光照射而產生臭氧，且偵測器所感應之光線至少有 99.5 % 為 254 nm；通過吸收室的光徑長度須有 99.5 % 的準確度。此外，所有的組件應能將臭氧的損失（因接觸引起

反應而造成的損失）減至最小。

2.流率控制閥：可調節流率以符合輸出穩定度及紫外光光度計精密度的需求，若供稀釋用（含氣體稀釋器）須具 ±2％的準確度。

3.流率計：具 ±2％準確度之經校正的流率計。

4.臭氧產生機：可穩定供應校正所需濃度範圍內的臭氧氣體。

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，且應有避免大氣進入的閥門。

6.溫度計：具 ±1 ℃ 的準確度。

7.壓力計：具 2 托(Torr) 的準確度。

五、試劑

零點標準氣體不含任何可引起分析儀應答(Response)物質的氣體，且不含一氧化氮、乙烯及其他易與臭氧反應的物質。

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 m 至 15 m 的高度範圍內，其他空氣中採樣口的置放位置原則上為離地面 1.5 m 至 3.0 m 的高度範圍內。

七、步驟

（一）一般操作步驟：將採樣設備、臭氧自動分析儀及擷取系統裝置妥後，先行檢查管路系統等配備，確定無誤，方可進行檢驗工作。儀器操作方法會因儀器廠牌不同而異，下述為一般操作方法。

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。與導入之零點/全幅標準氣體濃度比較，若零點檢查超過 ±0.005 ppm 或全幅檢查超過全幅之 ±7％，須重新校正才能進行檢驗工作，其計算公式如下。

$$\text{採樣前零點檢查} = (\text{零點標準氣體分析儀讀值} - \text{零點標準氣體導入濃度值})$$

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

3.進行樣品氣體採樣分析。

4.樣品氣體濃度未介於全幅之 20 % 至 100 % 之間，可使用多點檢量線（至少八點且有兩點須低於 20 %，檢量線最低一點濃度約 0.03 ppm），並於監測樣品完成後，以該檢量線低濃度（前述兩點濃度之任一點）執行查核，其差異須小於 ±0.003 ppm。

5.採樣後零點/全幅檢查：於採樣後，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 ±0.005 ppm 或全幅偏移超過全幅之 ±7 %，檢測結果應為無效，於重新進行檢測前應做校正，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)

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

（二）校正步驟：臭氧自動分析儀的校正原理，為臭氧產生機與動態氣體校正系統可產生各種不同濃度的臭氧標準氣體，其濃度由經校正的紫外光光度計確定後，輸入自動分析儀以調整之。

1.校正前準備工作

(1) 按照原廠操作手冊裝置該校正系統。

(2) 檢查紫外光光度計系統是否完整、洩漏、清潔及其流率適當否等。必要情況下，修理或更換濾紙或其他消耗物品。

(3) 線性範圍

由下述方法測試紫外光光度計的線性誤差不得超過 3 %，分析高濃度臭氧（約為校正所需之上限濃度）及經稀釋的臭氧氣體，以下式計算其線性誤差(E)：

$$E(\%) = \frac{A_1 - A_2 \times R}{A_1} \times 100\% \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中 A_1：高濃度臭氧的分析讀值，ppm

A_2：稀釋後臭氧的分析讀值，ppm

R：稀釋倍數

(4) 分析臭氧濃度

A. 允許紫外光光度計系統足夠暖機及穩定的時間。

B. 確定流經紫外光光度計中吸收室的流率。由於紫外光光度計的誤差會隨時間而增加，通常 2 L/min 為典型流率。

C. 確定流入輸出歧管的流率至少為 1 L/min，以供紫外光光度計及分析儀所需。

D. 零點標準氣體流率至少為 1 L/min。

E. 輸入零點標準氣體於紫外光光度計及分析儀，其讀數應相等。

F. 調整臭氧產生機以產生所需之臭氧濃度。

2.校正

(1) 允許臭氧分析儀及紫外光光度計足夠暖機及穩定的時間。

(2) 輸入零點標準氣體直到分析儀出現穩定的讀數，然後調整零點控制鈕以獲得擷取系統上 5 % 補償的應答，記錄該零點背景讀數為 Z_{O_3} 。

(3) 產生校正所需上限濃度 80 % 的臭氧氣體，將其同時輸入紫外光光度計及分析儀直到出現穩定的讀數，記錄輸入的臭氧濃度（紫外光光度計讀值），$[O_3]_{OUT}$。

(4) 調整分析儀全幅控制鈕以獲得下式之應答：

$$擷取系統應答（全刻度\%）= \frac{[O_3]_{out}}{URL}\times 100\% + Z_{O_3} \quad \cdots\cdots\cdots（2）$$

URL＝校正所需上限濃度，ppm，記錄該濃度及分析儀應答。若全幅調整超過 0.02 ppm，須再檢查零點，即重複步驟(2)至 (4)直到零點及全幅不須再調整為止。

(5) 調整臭氧產生機產生六種不同濃度的臭氧氣體（零點標準氣體、全幅之 20 %、 40 %、 60 %、 80 %、 100 %）。分別記錄其確定濃度（紫外光光度計讀值）及分析儀應答。

(6) 繪製臭氧確定濃度與分析儀（或擷取系統）應答的關係圖，即為臭氧的檢量線。

八、結果處理

由於自動分析儀器有微電腦處理系統可自行計算，使用者僅須將其輸出結果換算成濃度單位(ppm)。

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.儀器主要設備零件經修護後。

3.每工作日例行之零點檢查超過 ±0.005 ppm 或全幅檢查超過全幅之 ±7％。

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

（三）每6個月根據標準臭氧確定濃度與分析儀（或擷取系統）應答所繪製之檢量線斜率須在 1±0.05 範圍，檢量線各校正點濃度（含零點）與導入濃度差異值，應介於檢量線校正點最大濃度之 2％以內。

（四）臭氧自動分析儀每年以可追溯至國家或國際標準參考光度計之臭氧傳遞標準件(Transfer standards)進行比對（註），各點標準值濃度（含零點）與待校件分析值濃度差異小於 ±4.1％或4 ppb，取兩者之較大值。

十、精密度與準確度

略

十一、參考資料

（一）U.S. EPA. Code of Federal Regulations , 40 CFR Part 50 - National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards, App. D, 2025.

（二）U.S. EPA. Code of Federal Regulations , 40 CFR Part 53 - Ambient Air Monitoring Reference and Equivalent Methods, Subpart B, 2025.

（三）U.S. EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems: Volume Π Ambient Air Specific Methods, Section 10.4, 2017.

（四）U.S. EPA. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems: Volume Π Ambient Air Specific Methods, Appendix D, 2017.

（五）環境部，空氣品質標準，中華民國 113 年 9 月 30 日環境部空字

第 1131062467 號令修正發布。

（六）行政院環境保護署，室內空氣品質標準，中華民國 101 年 11 月 23 日環署空字第 1010106229 號令。

註：比對之臭氧傳輸標準件須於校正報告有效期間（校正頻率為每年一次定期校正）內使用。

附表、臭氧自動分析儀性能規格*（註）

1. 測定範圍		0.00 ppm ~ 0.50 ppm
2. 雜訊		0.0025 ppm
3. 偵測極限：請參考NIEA A411九、品質管制之規定。		0.005 ppm
4. 干擾當量	單一當量	± 0.005 ppm
	總當量	---
5. 零點偏移（12小時及24小時）		± 0.004 ppm
6. 全幅偏移	上限濃度之20%	---
	上限濃度之80%	± 3.0%
7. 遲滯時間		2 min
8. 上升時間		2 min
9. 下降時間		2 min
10. 精密度	上限濃度之20%	2 %
	上限濃度之80%	2 %

＊ 資料來源：參考資料（二）

註：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) 偵測極限

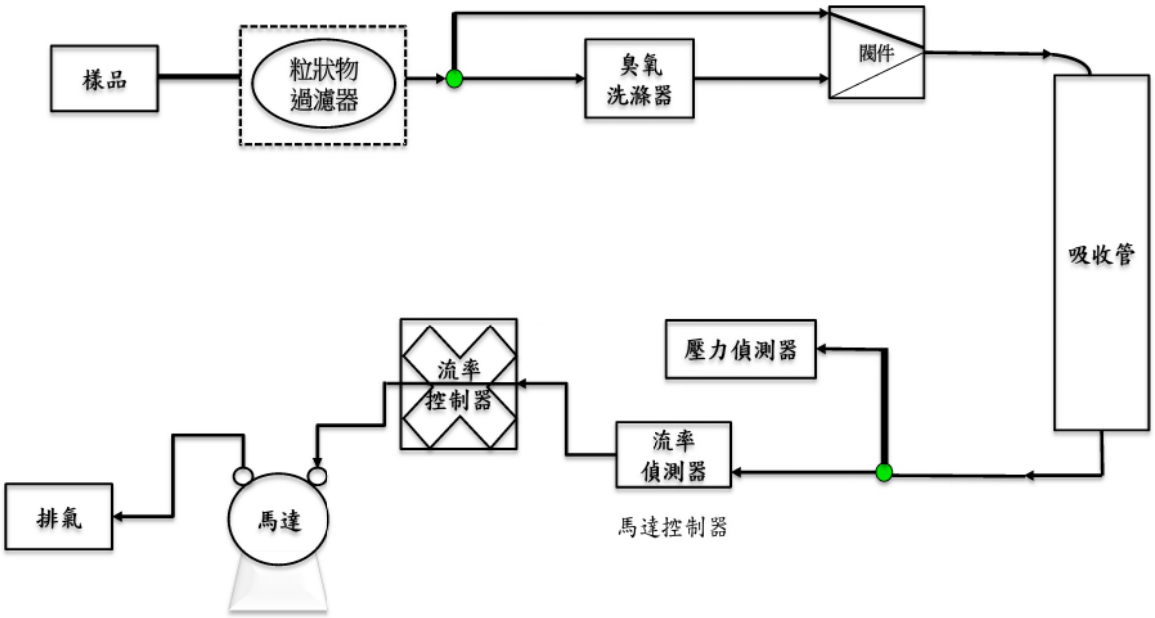
請參考 NIEA A411.7 九、品質管制之規定。

(3) 零點標準氣體(Zero air)

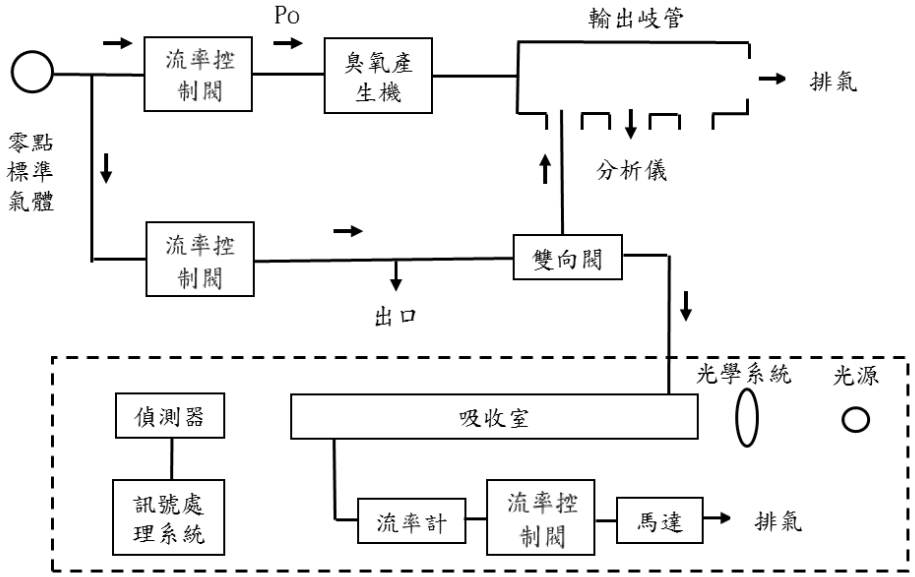
不含任何可引起分析儀應答之物質的標準氣體。

(4) 全幅標準氣體(Span standard gas)

含測定範圍上限濃度 80 % 的標準氣體。



圖一、臭氧自動分析儀示意圖



圖二、臭氧自動分析校正系統示意圖