

# 標準氣體濃度驗證於氣狀物自動分析儀校正與查核之應用

## Concentration Verification of Cylinder Calibration Gases to Ensure Data Quality of Gaseous Analyzer

馮筠(Y., Feng)\*, 劉李牧心(L.M.H., Liu), 劉信旺(H.W., Liu), 林采吟(T.Y., Lin)

工業技術研究院 量測技術發展中心

國家度量衡標準實驗室

YunFeng@itri.org.tw

### 前言

標準氣體普遍用於執行氣狀物自動分析儀的校正與查核作業。然而，當使用單一標準氣體執行分析儀查核，卻發現多數分析儀讀值有定向偏差（如：讀值總是高於標準氣體的標示濃度），此時，到底是分析儀需重新進行校正與調整？或是該確認標準氣體的標示濃度是否正確？

目前環境保護署針對空氣品質監測站的自動分析儀規範了維護、校正、檢查、第三者查核之方法與頻率，以確保監測設備的運作狀況符合數據品質目標（Data Quality Objectives, DQO），近年亦曾進行標準氣體品質抽檢。空保處針對固定污染源的連續排放監測設施亦建立校正標準氣體與校正器材品保規範，並要求標準氣體的品質須可追溯至我國國家標準，且量測不確定度為-2%以上至2%以下。由此可知，氣體量測標準為掌控氣體檢測設備監測數據可信度與提升監測濃度準確度的關鍵因素。

### 驗證動機

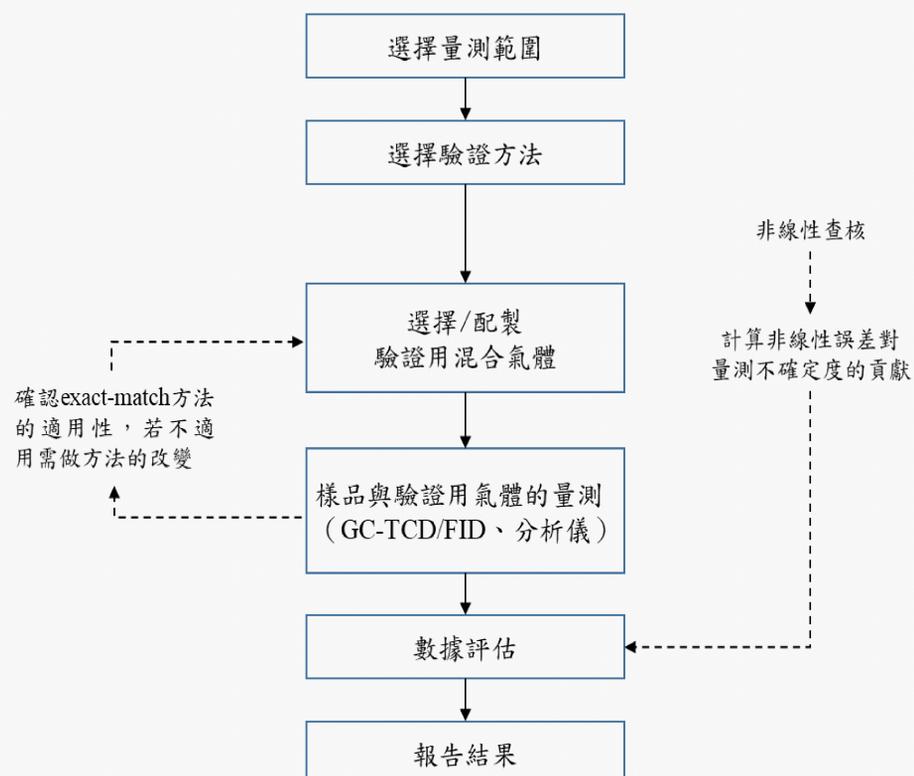
技術團隊利用不同廠牌型號分析儀的同址比對（collocation comparison）進行儀器性能評析，當使用單一廠商提供之標準氣體執行不同廠牌儀器的查核時結果發現：所有氮氧化物分析儀的儀器讀值與預設的理論讀值有顯著差異（差異百分比大於30%）。此結果促使我們進一步利用國家度量衡標準實驗室（National Measurement Laboratory, NML）所建置之氣體量測標準進行市售標準氣體的濃度驗證調查。

氮氧化物分析儀 全幅查核 (濃度驗證前)	查核濃度 (nmol/mol)	A廠牌		B廠牌	
		器示值 (nmol/mol)	差異百分比 (%)	器示值 (nmol/mol)	差異百分比 (%)
監測儀器測定範圍 全幅濃度80%	400	518	30	544	36
空氣品質標準 上限濃度120%	110	143	30	147	34

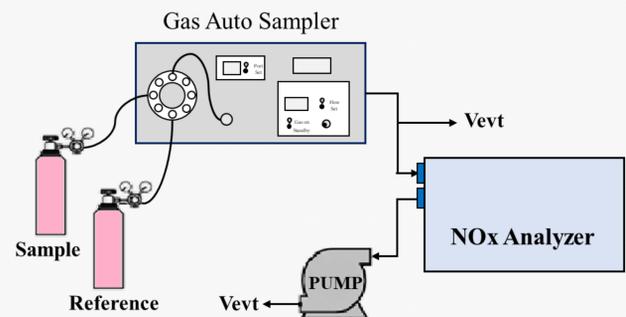
單位：nmol/mol代表ppb

### 氣體濃度驗證程序

為進一步確認市售標準氣體的實際濃度是否與原廠提供的成份濃度報告(certificate of analysis, COA)之標示值相符合，技術團隊使用可追溯至國家度量衡標準實驗室所維持之氣體量測標準，且通過ISO 17034認證之驗證參考物質(Certified Reference Material, CRM)作為參考標準件，進行市售校正用氣體之濃度驗證(verification)。驗證混合氣體濃度的程序是依照ISO 12963:2017進行。



### 濃度驗證執行方法



使用氮氧化物分析儀搭配氣體自動進樣裝置，以單點濃度比例分析法（single-point through origin calibration, SPO）進行氣瓶濃度驗證。本次濃度驗證中，樣品為市售標準氣體，參考供應商提供之COA，標示此標準氣體中NO濃度為11.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、擴充不確定度0.2  $\mu\text{mol/mol}$ ；參考標準件為NML製備之鄰近濃度驗證參考物質，驗證濃度為10.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、擴充不確定度0.2  $\mu\text{mol/mol}$ 。

### 驗證結果

(一) 依據濃度驗證結果，該市售之混合氣體驗證值與原廠所提供的成份濃度差異百分比高達40%。

市售標準氣體中 NO成分含量	濃度 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	擴充不確定度 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
COA標示資訊	11.0	0.2
驗證結果	15.4	0.3
濃度差異百分比 (校正 - COA標示)	-40%	

單位： $\mu\text{mol/mol}$ 代表ppm

(二) 以濃度驗證所得到的標準氣體濃度值，再次執行氮氧化物分析儀之查核，各廠牌的儀器讀值與預設理論讀值的差異百分比小於10%，此時再對分析儀器進行校正與調整，才能有效提升監測濃度準確度。

氮氧化物分析儀 全幅查核 (濃度驗證後)	查核濃度 (nmol/mol)	A廠牌		B廠牌	
		器示值 (nmol/mol)	差異百分比 (%)	器示值 (nmol/mol)	差異百分比 (%)
監測儀器測定範圍 全幅濃度80%	400	366	9	383	4.5
空氣品質標準 上限濃度120%	120	109	9	113	4.1

單位：nmol/mol代表ppb

### 結論

本次濃度驗證結果顯示，購買標準氣體執行監測設備校正或查核時，應有適當的機制進行允收判定，除了須符合環保署所規範的計量追溯要求外，建議透過抽驗比對的實測方式確保校正標準氣體的品質。以美國環保署於2017年公告之品保手冊為例，各空氣品質監測站維護商應每年提報所使用之標準氣體的供應商及相關技術品質資料，而權責主管機構則至少以每五年一次的頻率執行該供應商所供應標準氣體的濃度確證(validation)。頻率執行該供應商所供應標準氣體的濃度確證(validation)。