

空氣中揮發性化合物篩檢方法

— 開徑式傅立葉轉換紅外光光譜分析法

中華民國 94 年 11 月 09 日環署檢字第 0940090233 號公告

自公告日起實施

NIEA A002.10C

一、方法概要

以開徑式傅立葉轉換紅外光 (Open-path Fourier transform infrared, 簡稱 OP-FTIR) 監測設備掃描空氣中揮發性污染物，經光譜分析求得在量測路徑內氣體樣品的平均濃度。由於紅外光譜儀之操作步驟須視儀器本身及量測性質而定，本方法僅提供光譜之定量分析原則而不詳述檢測細節。

二、適用範圍

- (一) 本方法可針對多種化合物於長距離內作篩檢量測，且所有揮發性化合物項目之檢測，實驗室必須提供數據驗證其可行。
- (二) 本方法適用於兩種不同型式之 OP-FTIR: 單靜態註(1)(Monostatic) 及雙靜態註(2)(Bistatic)，其儀器組態分別如圖一、圖二所示。
- (三) 本方法係以古典最小平方法(Classical least squares)為分析依據，亦可選用其他功能相當之數據處理方法(如 Partial least squares 等)。
- (四) 執行檢測之人員在 OP-FTIR 儀器操作與光譜分析上，應已具相當之經驗，且使用傅立葉轉換紅外光 (Fourier transform infrared, 簡稱 FTIR) FTIR 標準光譜之定量範圍應與氣體樣品濃度-光徑長度乘積接近。

三、干擾

- (一) 影響反射光強度^{註(3)}的因素包括光徑長度、大氣中水氣含量及其氣象條件、陰雨、起霧、花粉、微塵等均會影響反射光強度。此外，單靜態系統的反射鏡^{註(4)}表面若沾污或有水氣凝結，亦會嚴重影響反射光強度。當反射光強度降至可接受程度以下時，即須調整光徑長度。
- (二) FTIR 光譜如有平移現象應予修正。

(三) 紅外光吸收光譜重疊的現象會影響化合物之定量分析，分析人員可選取多段吸光範圍並運用多變數最小平方法 (Multivariable least squares method) 等數值分析方法，得到重疊化合物較正確濃度值，常用多變數最小平方法如古典最小平方法 (Classical least squares, CLS) 及部分最小平方法 (Partial least squares, PLS) 等。

(四) 如果化合物光譜分析區間與水、二氧化碳、一氧化碳的吸收帶有重疊皆會對分析造成干擾。

(五) 氣溫變化會改變 IR 吸光度，致影響 FTIR 現場監測結果。

四、設備

(一) FTIR 儀器

1. 須能在偵測路徑上量測光譜吸收。
2. FTIR 系統可為單靜態或雙靜態型式。
3. 須可製作並儲存干涉光譜註 (5) 及單光束光譜。
4. FTIR 系統在中紅外光範圍(700~4500 cm^{-1})的解析度註 (7) 介於 1 cm^{-1} 以內。
5. FTIR 系統須具備多次掃瞄疊加功能。具體而言，須可獲得單次掃瞄之干涉光譜，或連續掃瞄五分鐘獲得一疊加之干涉光譜。
6. FTIR 系統須可進行干涉光譜的霍氏轉換以獲得單光束光譜。
7. 在偵測路徑上最好能具備一氣體吸收槽，以填充標準氣體進行精密度及精確度測試。

(二) 電腦處理系統

1. 須具備足夠速度以便驅動 FTIR 進行即時量測，並能完成本方法所述之光譜運算。
2. 須具備足夠的資料儲存設備，最少須足以存取 24 小時的量測結果。
3. 電腦規格須能符合 FTIR 操作軟體之需求。

(三) 其他配件

儀器之特殊零組件須購自儀器製造商或代理商，若使用 MCT (Mercury cadmium telluride) 偵檢器則須準備液態氮 (或氫)。

五、試劑

- (一) 標準氣體：用以評估系統的精密度及準確度，其濃度須視現場氣體濃度、光徑長度、氣體吸收槽長度等因素而定。標準氣體雖可自高純度氣體稀釋產生，但由於氣體稀釋為專門技術，且稀釋過程容易產生誤差，故建議直接訂購濃度可追溯至 NIST (National Institute of Standards and Technology) 之混合標準氣體。
- (二) 氮氣或零級空氣 (Zero air)：總碳氫化合物含量 1 ppm 以下且不影響分析結果之氣體。

六、採樣及保存

本方法為現場監測^{註(8)}，氣體樣品無須保存及運送。但採集所得之紅外光譜檔案需妥善留存以供後續分析使用。

七、步驟

- (一) 以可攜式氣象量測設備記錄現場之風向、風速、氣溫及濕度，不可僅以鄰近地區之氣象資料代替，以作為數據檢驗之參考。
- (二) 在進行現場量測之前，應先行測試 FTIR 系統的特性，包括：偵測器達飽和之光徑長度、光強度與光徑長度間之關係、單靜態系統之散射光或雙靜態系統之黑體輻射等。相關做法說明如下：

1. 偵測器達飽和之光徑長度、光強度與光徑長度間之關係

- (1) 針對所使用之 FTIR 系統進行一次測試，其後僅須於更動光源或偵測器時再進行測試即可。
- (2) 將反射鏡或光源置於離偵檢器一段距離處(如 25 m)。
- (3) 調整儀器架設位置，直到訊號強度達到最高值。
- (4) 蒐集一光譜，將之以單光束光譜之型式儲存。
- (5) 於 987、2520 或 4400 cm^{-1} 波數波數位置附近，尋找光強度

較強之波數，記錄該點之光強度值。

- (6) 檢查偵測器 500~700 cm^{-1} 波數範圍是否已達飽和(若 500~700 cm^{-1} 附近出現凹陷或基線上升，即表示偵檢器已飽和)。
- (7) 若偵檢器尚未飽和，則縮短反射鏡與光源之距離，並重覆上述步驟。
- (8) 若偵檢器仍未飽和，則縮短反射鏡與光源之距離為二分之一，重覆上述步驟，直到偵檢器 500~700 cm^{-1} 波數範圍飽和，記錄此距離。該值代表此一系統可接受的最小光徑長度。
- (9) 將反射鏡移至離光源約 100 m 處。
- (10) 調整儀器架設位置，直到計號強度達到最高值。
- (11) 蒐集一光譜，將之以單光束光譜之型式儲存。
- (12) 於 987、2520 或 4400 cm^{-1} 波數位置附近，尋找光強度較強之波數，記錄該點之光強度值。
- (13) 拉長反射鏡與光源之距離，每次增加 50 m，直至光強度不再發生變化。
- (14) 以光強度相對於光徑長度作圖。

2. 單靜態系統之散射光

- (1) 散射光量測須於每次實際量測或更動儀器位置時進行一次。
- (2) 儀器須先暖機完畢，且儀器設定須與實際量測一致。
- (3) 調整儀器之方向，使經反射鏡折回之光線無法直接到達偵檢器。
- (4) 蒐集儀一單光束光譜，掃瞄時間至少應為實際量測的四倍（或採用器可接受的最長時間）。
- (5) 所有樣品光譜應先扣除此單光束光譜，再轉換為吸收光譜。
- (6) 散射光量測亦可採用遮蔽反射鏡的方式進行，但由於遮蔽物的材質須完全不反射、不透光，否則可能導致誤差，故不建

議使用此法。

3.雙靜態系統之黑體輻射

- (1) 儀器須先暖機完畢，且儀器設定須與實際量測一致。
- (2) 關閉光源，蒐集一單光束光譜。
- (3) 應適度延長掃瞄時間以減少雜訊，建議設定為 15 min。
- (4) 所有樣品光譜應先扣除此單光束光譜，再轉換為吸收光譜。
- (5) 黑體輻射量測須每日進行一次。

(三) 光譜分析之建議程序如圖三所示(以下步驟係針對 CLS 而制定)。

1.選擇適當的定量波數範圍

- (1) 檢視分析物的參數光譜，選擇主要吸收峰作為定量依據，但須避開水分子及二氧化碳的吸收。
- (2) 定量波數範圍應儘量涵蓋分析物的主要吸收。原則上，可先選取整個吸收區域，再調整選取範圍，以最大吸收強度之 1 %，作為起點及終點。定量波數範圍不宜過窄，以免影響分析結果。
- (3) 若吸收強度小於雜訊三倍，則該波數範圍應不予採用。
- (4) 在定量波數範圍若有其他干擾物之吸收，且吸收強度足以干擾分析結果時，則須另行選擇其他波數範圍作為定量依據。若所有波數範圍均有強烈干擾，則此化合物不宜以 FTIR 量測。

2.製作背景光譜

- (1) FTIR 分析原理係依據紅外光通過吸收介質之後，光強度的衰減程度而定，為求得分析物濃度，樣品光譜須與一不含分析物吸收的光譜相比，方能得知樣品中之分析物吸收強度，用以比對的基準，即為背景光譜。若背景光譜中含有任何分析物的吸收，則無法知分析物的絕對濃度。
- (2) 基本上，背景光譜有四種形式：a、上風背景光譜(Upwind

background)；b、交叉背景光譜 (Cross-path background)；c、無測物背景光譜(Zero target gas background)；d、合成背景光譜(Synthetic background)。前三種背景可直接取得，但合成背景光譜須經過電腦處理。可依實際狀況自行選擇符合所需的背景光譜型式。相關背景光譜之使用說明如下：

- a. 上風背景光譜：適用於小區域量測。若現場風向及污染來源已可確定，則將系統移至污染源之上風處，即可蒐集上風背景光譜，通常每日早晚各進行一次。若風向、濕度突然改變，或上風處仍含有分析物，則使用此種背景光譜可能無法得到準確的結果。
- b. 交叉背景光譜：蒐集交叉背景光譜所採取之偵測路徑與風向相互平行。使用此種背景光譜應先瞭解現場是否有足夠空間架設儀器，且偵測路徑上無分析物存在。特別注意在風速微弱的狀況下，分析物可能經由大氣擴散而飄移至交叉背景光譜偵測路徑上，進而影響量測結果。
- c. 無測物背景光譜：係於極長時間連續掃瞄，等待分析物濃度降低接近零值。此種背景光譜不適合應用於經常存在大氣中之氣體，如甲烷及一氧化碳，且平均背景光譜無法長期使用，每隔數日即須更新。
- d. 合成背景光譜：若量測目的僅在於確認現場否有分析物存在，則以上三種背景光譜均可使用；但若欲求出分析物的絕對濃度，且無法找出不含任何分析物吸收的光譜時，則須使用合成背景光譜。合成背景光譜係挑選一現場蒐場之單光束光譜，以平滑曲線取代定量波數範圍內之吸收特性所製作出之背景光譜(圖 四)。相對於所蒐集之樣品光譜而言，用以製作合成背景光譜之單光束光譜須符合下列原則：(a) 分析物濃度極低；(b) 干擾氣體濃度極低；(c) 水氣含量居中；(d) 波數於 987、2520 及 4400 cm^{-1} 時其光強度適中。一但選定光譜，以合適軟體製作合成背景光譜。

3. 製作水分子參考光譜

- (1) 選擇一單光束光譜，此光譜須具備水氣含量居中、光強度適

中(於 2520 cm^{-1})等條件，切勿選擇水分子吸收已達飽和之光譜，亦應避免選擇起霧或陰雨時蒐集之光譜。

- (2) 選擇一適當之背景光譜，製作上述單光束光譜之吸收光譜。
- (3) 分析此吸收光譜之分析物濃度。
- (4) 若分析結果顯示含有分析物的吸收，則須將此吸收光譜經過電腦運算處理，扣除分析物的吸收。
- (5) 重新分析此吸收光譜之分析物濃度。
- (6) 重覆上述步驟七、(三) 3、(2) 至七、(三) 3、(5) 直至吸收光譜之分析物濃度為零。

4. 扣除散射光或黑體輻射

- (1) 若採用單靜態系統，將 FTIR 主機轉移方向，使其不直接面對反射鏡，待儀器暖機之後，連續進行多次掃瞄(最好能持續 30 min，以提高 S/N 比)，蒐集一單光束光譜。
- (2) 將上述光譜自所有樣品之單光束光譜中扣除，再進行樣品光譜之分析工作。
- (3) 若採用雙靜態系統，則將光源關閉，蒐集一黑體輻射之單光束光譜。由於此項量測極易受大氣中其他氣體散射影響，故測試時儀器應儘量避免朝向天空。
- (4) 將上述光譜自所有樣品之單光束光譜中扣除，再進行樣品光譜之分析工作。

5. 製作吸收光譜

- (1) 選擇一適當之背景光譜。
- (2) 確認現場蒐集之樣品光譜已轉換為單光束光譜型式。
- (3) 視實際情況決定是否須扣除散射光、黑體輻射或進行其他修正。
- (4) 以電腦應用軟體製作吸收光譜。

6.修正光譜平移

- (1) 進行光譜平移修正之前須先確認，a、蒐集之樣品光譜已轉換為單光束光譜；b、已製作背景光譜；c、已製作水分子參考光譜；d、已製作樣品吸收光譜。
- (2) 檢查下列光譜間是否出現平移；a、樣品吸收光譜與水分子參考光譜；b、樣品吸收光譜與分析物參考光譜；c、若所使用之背景光譜並非合成背景光譜；則須檢查品光譜與背景光譜間是否出現平移(若使用合成背景光譜，則可略去c項)。
- (3) 若所使用之電腦軟體附有自動修正光譜平移之功能，則應用該項功能，略去下列步驟。
- (4) 若以人為方式進行，則先將樣品光譜與背景光譜相減(二者應為單光束光譜型式)，檢查殘餘光譜是否出現S形曲線。
- (5) 比較吸收峰之波數位置，求出平移程度。
- (6) 平移程度若大於一倍相鄰數據點之間距，則須加以修正。修正平移須對每一定量波數範圍分別進行，且可能須重覆數次。
- (7) 以修正後之光譜製作樣品吸收光譜，並重覆上述步驟七、(三) 6、(4) 至七、(三) 6、(6)。
- (8) 依上述程序分別檢查樣品吸收光譜相對於水分子參考光譜、分析物參考光譜之平移，必要時對水分子參考光譜、分析物參考光譜以及背景光譜予以修正。

(四) 分析吸收光譜

將修正後之樣品光譜轉換為吸收光譜，並準備分析物參考光譜、干擾氣體參考光譜及水分子參考光譜，以及適當之光譜分析運算軟體(如 Classical least squares、Partial least squares、Iterative least squares、Principal component analysis 等)。每種運算軟體之操作方式不盡相同，自行根據軟體操作程序所述，計算樣品吸收光譜之濃度。

(五) 數據檢驗

- 1.以分析物濃度相對於時間作圖，觀察量測期間之濃度變化是否合

理，並檢查氣體濃度是否曾出現負值。若氣體濃度為負值，可能係由於背景光譜中並未完全扣除分析物的吸收。若氣體濃度較預期高出許多，則問題可能來自水分子參考光譜，應檢討製作水分子參考光譜時，是否扣除過量的分析物吸收，再重新進行分析。

2. 檢查相關性氣體(如來自同一排放源)的濃度變化是否具一致性，若否，須審慎探討其原因。可能原因之一為儀器對某些氣體的感度不呈線性，此時應加強品保工作。
3. 若使用最小平方法(Least squares analysis)分析氣體濃度，且在其他條件(如水分子濃度)無明顯變化之下誤差突然增大，則可能表示出現新的干擾物，須重新檢查是否已將所有吸收峰列入考慮。
4. 確認數據品質符合既定之品保/品管目標。

八、結果處理

檢測樣品每張吸收光譜之吸光度 (A) 是由背景單光束光譜之強度 (B) 及檢測樣品單光束光譜之強度 (S) 計算求得的。其計算式為

$$A = -\text{Log}_{10}(S/B)$$

一般而言，特定濃度範圍內，化合物濃度與其吸光度遵循比爾定律(Beer's law)呈線性關係。對於多成分氣體樣品之同一光譜波數下，吸光度與成分濃度之關係式可以寫為

$$A_i = \sum_{j=1}^M L_S a_{ij} C_j$$

其中

i = 用於標明某一光譜波數之索引。

A_i = 於第 i 個光譜波數所觀察樣品之吸收度。

L_S = 樣品的吸收光徑長度(m)。

j = 樣品中具吸收光的化合物索引。

a_{ij} = 第 j 化合物於 i 波數的吸收係數 (abs/ppm/m)。

C_j = 第 j 化合物的濃度 (ppm)。

M = 具吸收光的化合物總數。

當一個待分析化合物其設定之分析區間內中只有單一化合物的吸收峰出現時，則此化合物之樣品中濃度可以依下式估算而得。

$$C = (CS_R A P_R) / (A_R P L)$$

其中

C : 樣品中此種化合物的濃度 (ppm)

CS_R : 此化合物標準吸收光譜之濃度與吸收光徑長度乘積值 (ppm-m)

A : 樣品光譜在此分析區間之積分吸收面積 ($\text{abs}\cdot\text{cm}^{-1}$)

A_R : 標準光譜在此分析區間之積分吸收面積 ($\text{abs}\cdot\text{cm}^{-1}$)

L : 吸收光徑長度 (m)

P : 樣品光譜量測時壓力 (mmHg 或 bar)

P_R : 標準光譜量測時壓力 (mmHg 或 bar)

九、品質管制

(一) 雜訊之管制

1. 原則上雜訊量測須每日進行一次，亦可於每次移機或改變參數時進行一次，以確定儀器運作正常。
2. 連續不間斷地蒐集兩個光譜，操作參數(如掃瞄次數、解析度等)之設定須與實際量測一致。
3. 以其中一筆光譜作為背景光譜，製作吸收光譜。
4. 避開水分子的吸收峰，取一個波數範圍計算均方根雜訊註 (9) (RMS noise)，範圍內應包含 80 個數據點，亦即若解析度為 1 cm^{-1} ，則可選取 $968\sim 1008\text{ cm}^{-1}$ 、 $2480\sim 2520\text{ cm}^{-1}$ 或 $4380\sim 4420\text{ cm}^{-1}$ 波數範圍內之圖譜求出均方根雜訊。
5. 記錄均方根雜訊值，並將其入管制圖中

(二) 最低使用吸光光度之限制

- 1.每日至少進行一次，同時尚須記錄當時之氣象條件。
- 2.於 2500 cm^{-1} 波數位置附近，尋找光強度較強之波數，記錄該點之光強度值。
- 3.根據 FTIR 系統狀況，設定可接受之光強度值，若光強度小於此值，則在該量測期間內所蒐集之數據應予排除。

(三) 解析度之做法

- 1.儀器參數設定(尤其是變跡函數 Apodization^{註(10)}及光徑長度)須如同實際量測狀態，蒐集一干涉光譜。
- 2.對此干涉光譜進行霍氏轉換。
- 3.以一合成背景光譜製作此光譜之吸收光譜。
- 4.找出適當吸收峰，量取波峰高度。所選取之吸收峰須為單吸收峰 (Single line)且尚未飽和，建議選取水分子之 1014.2、1149.46、1187.02 或 2911.88 cm^{-1} 等單吸收峰。
- 5.扣除底線以下部份，計算此單吸收峰的半高寬(Full width at half maximum, FWHM)，此即為儀器的解析度。

(四) 非線性之檢查

每日須檢查單光束光譜在訊號較平滑的波數範圍(若使用 MCT 偵檢器，則為 500~700 cm^{-1})是否出現凹陷或基線上升，若有此現象，則 OP-FTIR 分析系統可能已不呈線性。一般分析系統不呈線性之問題可能來自偵測器單元或分析系統整體。偵測器單元部分不呈線性之主要原因包括：a、偵檢器輸出的訊號須經過類比/數位轉換器(A/D converter)處理，若電子放大器之增益(Gain)設定過高，則類比/數位轉換器可能因飽和而導致訊號失真；b、若到達偵檢器的光線過強亦可能導致非線性；c、偵檢器本身對紅外光之感應不呈線性，如 MCT 偵檢器。分析系統整體之部分不呈現性，則可以篩網 (Screen) 削落光強度法評估，其作法如下：

- 1.取一金屬絲篩網(大小需能夠涵蓋 FTIR 紅外光束之截面積)，放置於光束的路徑上，並記錄光強度訊號衰減的比例。

- 2.取第二個金屬絲篩網（前後二個的網格密度最好不同），同樣放置於光束的路徑上，記錄光強度訊號衰減的比例。
- 3.若兩個金屬絲篩網之網格密度相同，則光強度訊號衰減的比例應相同，若測試結果並非如此，則表示儀器之反應呈現非線性。若兩個金屬絲篩網之網格密度不同，則光強度訊號衰減的比例應不同，網格密度高者之光強度，應低於網格密度低者，且若金屬絲篩網之穿透面積為已知，則可依不同網格穿透面積大小之不同，評估光強度衰減之比例是否一致。

一旦 OP-FTIR 分析系統不呈線性，須採行適當的補救措施如延長光徑度或調整光圈等。

十、精密度與準確度

（略）。

十一、參考資料

- （一）行政院環保署，"運用紅外光遙測技術執行石化工業區污染監測"計畫期末報告，編號:EPA-88-FA32-03-1001，八十九年六月。
- （二）Compendium Method TO-16: Long-Path Open-Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases, 2nd ed., Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268, U.S.A., EPA/625/R-96/010b, January, 1999.
- （三）Russwurm, G., and Childers, J.W., FTIR Open-Path monitoring Guidance Document, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, U.S.A., EPA/600/R-96/040, April 1996.
- （四）Calvet, J.G., Glossary of Atmospheric Chemistry Terms (Recommendations 1990), Pure Appl. Chem., vol. 62(11), p.2167-2219, 1990.
- （五）Quality Assurance Handbook for air Pollution Measure, Volume IV., Meteorological Measurements, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/R-94-038b, Research Triangle Park, NC, U.S.A., May, 1994.

- 註(1) 單靜態系統(Monostatic system)：光源與接收器設置於偵測路徑的同一端。對開放光 FTIR 而言，光線通常經反射鏡反射後折回。
- 註(2) 雙靜態系統(Bistatic system)：光源與接收器分置於偵測路徑的兩端。
- 註(3) 光強度(Intensity)：用以表達平行光的能量。
- 註(4) 反射鏡(Retroreflector)：可將光線以接近於入射方向反射回去的鏡片。OP-FTIR 使用的反射鏡係由許多小單元組成，每個小單元由三面相互垂直的鏡片構成，通稱為角立方(Corner cube)反射鏡。
- 註(5) 干涉光譜(Interferogram)：由干涉儀^{註(6)}產生的干涉現象，干涉光譜為 FTIR 的輸出結果，且為 FTIR 主要蒐集及保存的資料。
- 註(6) 干涉儀(Interferometer)：用以造成干涉現象的儀器。FTIR 最常使用者為邁克生干涉儀，其原理為將單一光束分成兩個或兩個以上不同路徑，使其產生光徑差，再將其合併以造成相互干涉。
- 註(7) 解析度(Resolution)：兩個光譜吸收特性之間，能被明顯區分的最小間隔。對 FTIR 而言，係指干涉儀的兩個最大光徑差(單位為 cm)的倒數。
- 註(8) 採樣監測使用之液態氮桶和高壓氣體鋼瓶應設有安全洩壓裝置及安全操作程序。
- 註(9) 均方根雜訊(RMS noise)：即為統計學上的均方根偏差(RMS deviation)，在本方法中係根據基線的最小平方逼近(線性迴歸)求出。
- 註(10) 變跡函數(Apodization)：為數據之數學轉換處理函數，可將干涉儀信號化為一般儀器反應函數，最常用變跡函數如方形、三角形、Happ-Genzel 及 Beer-Norton 函數。

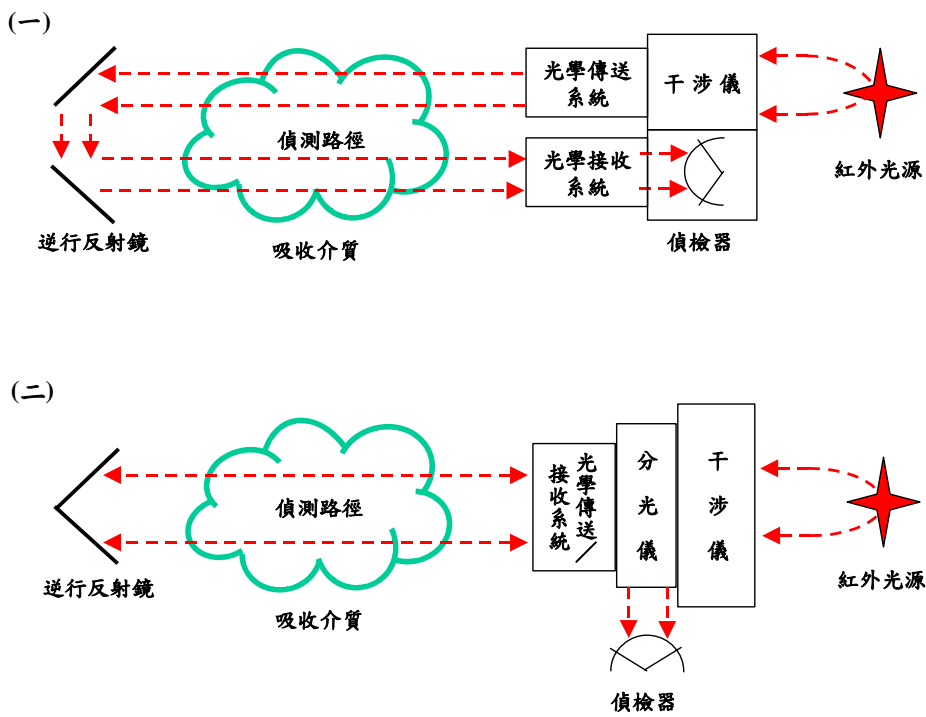


圖 一、單靜態 FTIR 系統

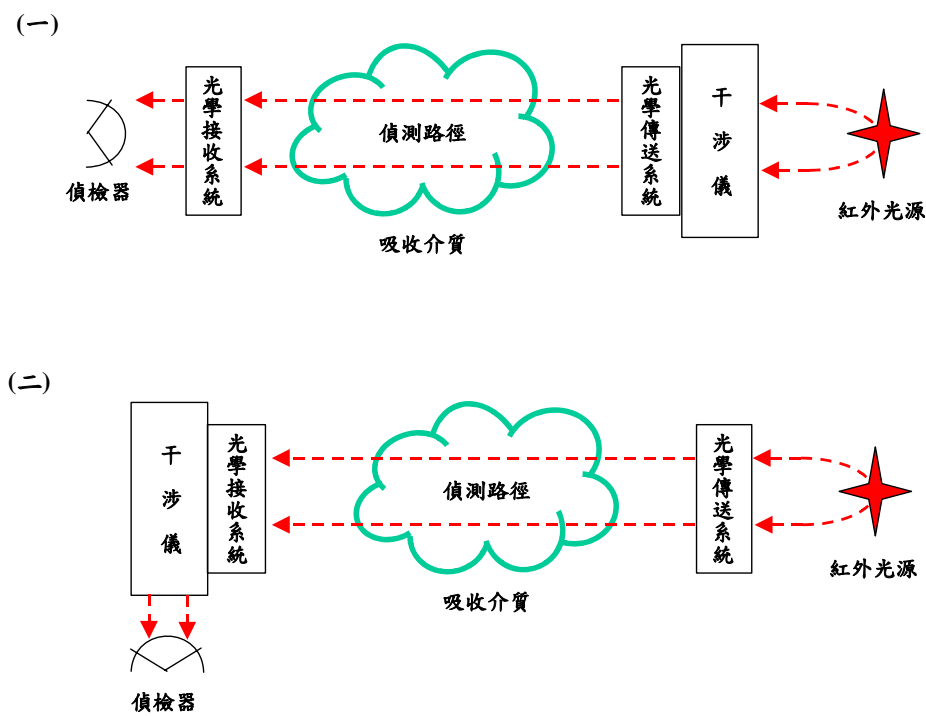


圖 二、雙靜態 FTIR 系統

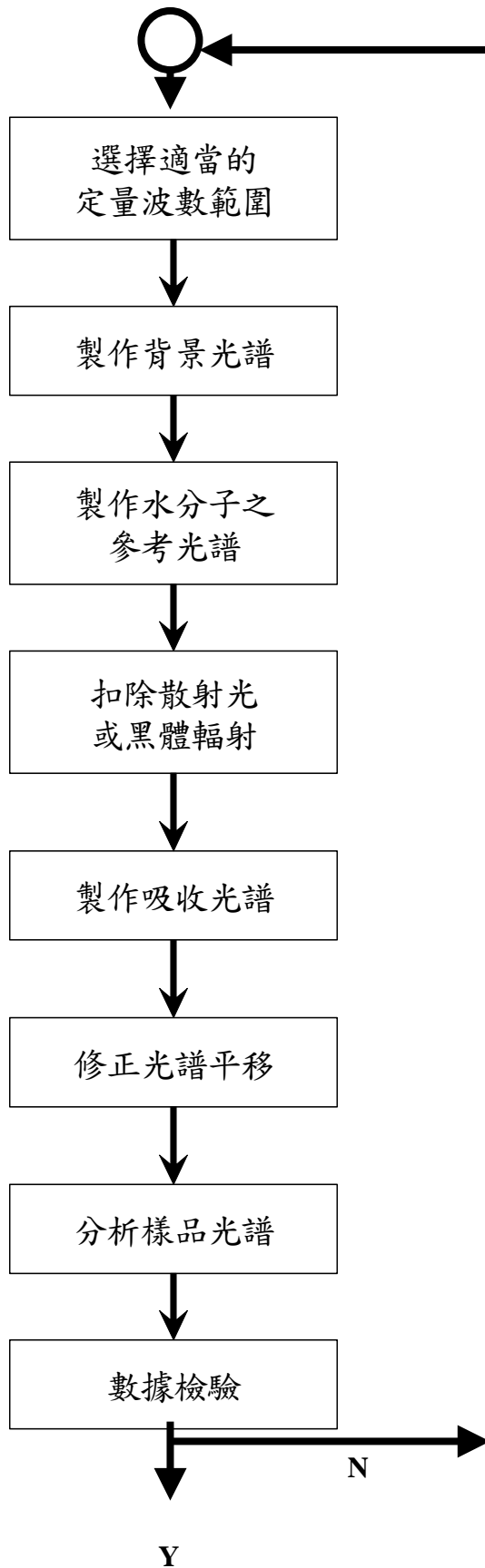


圖 三、FTIR 光譜分析程序

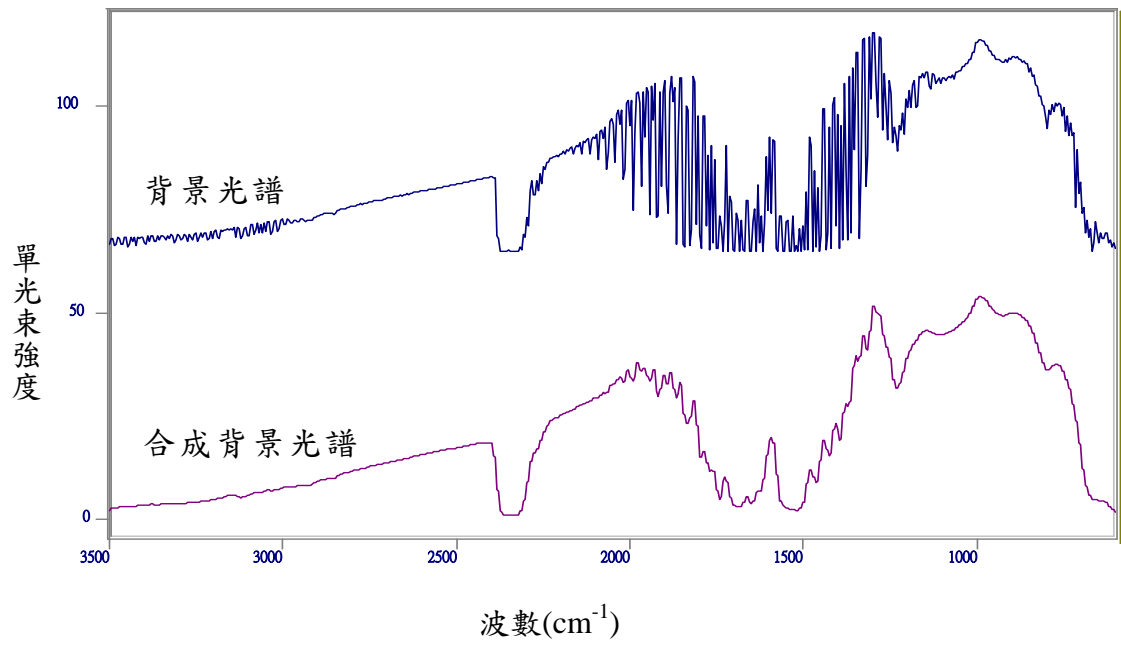


圖 四、FTIR 合成光譜之一例