

臭氧一級標準紫外線光度計之應用

The application of UV photometer as a primary standard for ozone monitoring

陳瑞琴¹, 黃欣俊² 魏筠蓁³ 高明哲⁴

摘要

利用紫外線光度計來進行臭氧計量量測為目前國際上所認可最為準確的一種量測方法。量測原理主要以汞燈源產生波長253.7 nm的紫外光對臭氧吸收情形進行臭氧濃度換算。環保署自2002年引進美國國家標準技術協會（NIST）與美國環保署共同發展的臭氧參考標準光度計SRP#30（Standard Reference Photometer；全球編號第30），作為國家空氣品質監測站網之臭氧量測儀器的一級標準。近年來由於國際相關研究發現，SRP系統的量測不確定度仍有諸多改善空間。因此，在2008年4月，環保署與NIST合作，針對SRP#30進行系統調整更新作業，重新修正溫度及光徑等參數，以提升系統穩定性及準確度。SRP#30在參與該系統升級作業前與SRP#0比對結果準確度誤差為+0.55%，經相關硬體升級後，對臭氧量測之準確度誤差降為-0.1%，淨準確度誤差提升值約為-0.55%。

Abstract

Ultraviolet photometry currently appears to be adopted worldwide as the most accurate technique for assaying ozone concentration in the atmosphere. The basic measurement principle of the UV photometry is the determination of the amount of UV radiation at a specific wavelength (253.7 nm mercury line) absorbed by a sample of ozonized air. In 2002, Taiwan EPA built a Standard Reference Photometer

¹ 行政院環境保護署 環境監測及資訊處 簡任技正
高雄縣鳳山市八德路323號 (email: rcchen@epa.gov.tw)

² 行政院環境保護署 環境監測及資訊處 技正
高雄縣鳳山市八德路323號 (email: schuang@epa.gov.tw)

³ 行政院環境保護署 環境監測及資訊處 環境監測技術師
高雄縣鳳山市八德路323號 (email: yuncwei@epa.gov.tw)

⁴ 工業技術研究院量測技術發展中心實驗室主任
新竹市光復路二段321號 (email: MingJeKao@itri.org.tw)

(SRP#30) developed in joint USEPA-NIST program in 1981 served as a primary standard for ozone monitoring networks in the National Taiwan Air monitoring System. To ensure the proper comparability of SRP networks exist globally, the Bureau International des Poids et mesures (BIPM) in collaboration with NIST started a programme to establish an international network for ozone reference standard comparisons and calibrations. In this study, biases have been identified and attributed to non-uniformity of gas temperature and undervaluation of the UV path length in the gas cell. However, biases have been eliminated in the later system upgrade project. A +0.55% slope calibration bias was noted for SRP#30 compared to SRP#0 before electronics upgrades, and then dropt to -0.1% after adjustment and change. Eventually, the upgrade program has lead to an overall net-changed of about-0.55% in the SRP#30.

1. 緒論

臭氧為國內主要污染指標之一，由於臭氧為高活性物質，不能使用鋼瓶標準氣體提供監測儀器校驗。因此國內早期之儀器校驗方式需定期將儀器送至國外與原級標準光度計進行比對追溯，再送回國內進行標準傳遞。考量國外送校作業程序繁雜及成本負荷，環保署自2002年引進美國的參考標準光度計；簡稱SRP (Standard Reference Photometer) (全球編號第30號SRP#30)，作為我國空氣品質監測站網之臭氧量測儀器的一級追溯標準。SRP最初於1981年由美國環保署 (Environment Protection Agency, EPA)與NIST共同開發，以建立美國臭氧監測追溯體系的最高標準。國內臭氧標準光度計的建立，除了可以提供相關空氣品質的臭氧環保法定監測作業儀器量測追溯之外，同時對國內其他臭氧量測之應用產業，可以有效的讓臭氧產品更為安全的使用於各個領域(空氣處理、淨水處、廢水處理、食物處理、工業製程應用)，減低使用時對人體的傷害；對於一些需要長期監控臭氧濃度的系統(如空污，殺菌等)，或需要有穩定臭氧濃度的實驗，更可以使用臭氧量測的追溯性，傳遞量測作業之不確定度(徐、王, 2003)，確保良好的數據品質。

2000年國際度量衡量測機構BIPM (Bureau International des Poids et Mesures) 著手建置化學標準領域實驗室，並對臭氧量測的國際標準與追溯比對逐漸重視，於2005年開始，建構臭氧量測相關標準比對與校正追溯之國際平台，進行一連串的比對研究。由於此一連串比對發現SRP出現系統上的偏差，因此在2006年至2007年期間，BIPM與NIST研擬合作計畫，期望針對這些系統偏差，尋求改善方式。藉由合作計畫，NIST研發出可以改善溫度與光學量測所產生偏差之升級套件，以提供NIST、BIPM、與SRP監測網使用者，操作性更為友善且準確的驗證標準。由於我國環保署的標準光度計(NIST SRP#30)自建置以來，曾利用傳遞二級標準件 (Eco-Tech臭氧

分析儀)參與國際比對,且獲得良好之準確性驗證結果(圖1顯示Eco-Tech VS.韓國之TEI49CPS比對結果 $R^2: 0.999995$)。惟一級標準之SRP # 30尚缺乏適當管道直接參與國際比對平台。因此,為進一步瞭解SRP#30運轉迄今與全球其他SRP監測網之儀器及SRP#2原級標準之線性關係,同時評估進行系統升級,以提升系統精密度,強化校驗追溯效能,環保署特於2008年邀請NIST專業技師攜帶SRP#2來台,進行相關比對及系統升級作業。

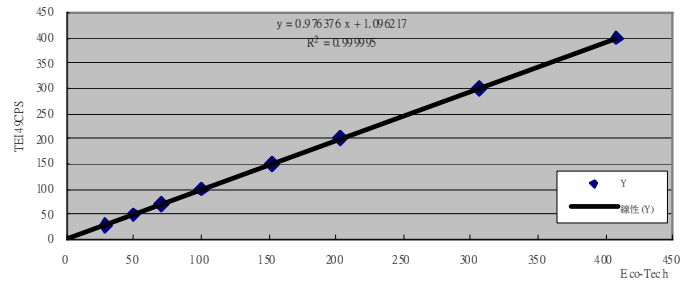


圖1 TEPA Eco-Tech VS. GOSAN TEI49CPS

2. 臭氧量測技術發展

臭氧濃度分析原理與校正流程最初是利用臭氧與過量之乙烯氣體反應的化學分析法所建立(利用化學反應過程中所減少乙烯氣體之量,換算臭氧濃度)。此一臭氧濃度分析流程在1971年公開發表後,一直到1979年才又進行方法修正。由於這個方法一直有許多問題存在(如介質不穩定且易燃等),直到1977年第一台紫外線光度計研發問世,並被認可為化學分析法之等同方法之後,即快速的被大家所接受引用。迄今,已有許多紫外線光度計之商業化產品廣泛被應用在臭氧的量測(McElroy et al., 1997)。

利用紫外線光度計進行臭氧量測的系統,一般可依系統核心之光學結構,分為(1)單光束(徑)和(2)雙光束(徑)等兩種主要類型。量測系統主要包括紫外光臭氧分析儀(含燈管、偵測器等光學系統以及氣體流動系統)、儀器遮蔽罩(主要用來防止儀器撞毀或摔損,並保持系統恆溫)、訊號處理器以及其他附屬配備(如臭氧產生機、零級氣體產生機及校正用標準件)等。量測原理主要係利用臭氧對紫外光在 253.7 nm 頻譜具有最大吸收度之特性(Daumont et al.,1992)(如下圖2所示為3種不同臭氧濃度對紫外光吸收度測試情形),進行臭氧濃度分析。

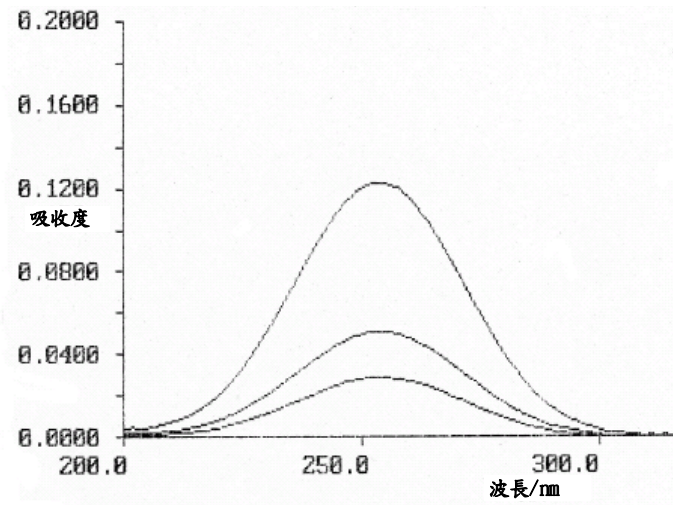


圖2 臭氧 UV 吸收圖譜「11」

由於臭氧濃度的計算，依其結構之單、雙光束系統而有所不同。茲就此兩種類型系統之計算方式逐一說明與比較：

(a) 單光束

一般單光束系統係將所獲得的光強度的資料依據 Beer-Lambert 定律，來得到臭氧濃度，其定義為

$$\frac{I}{I_0} = e^{-abc}$$

式中

a = molecular absorption coefficient, 308 cm⁻¹ (at 0°C and 1 atmosphere)

b = length of cell, 37.84 (~ 38) cm

c = ozone concentration in parts per million (ppm)

I = UV light intensity of sample with ozone (sample gas)

I₀ = UV light intensity of sample without ozone (reference gas)

依據參考文獻6中提到，標準單光束光度計校正後的臭氧濃度值(於T_{ref}°C和101.325 kpa條件下)，依Beer-Lambert 展開得到

$$I = I_0 e^{-abc} \longrightarrow \frac{-1}{ab} \ln \frac{I}{I_0} = C \dots\dots\dots(1)$$

當 abc 值遠小於1時，整個式子展開後可以只寫到2次方即可，如下(因為太微小的差值所造成的誤差可以被乎略)

$$I = I_0 \left\langle 1 - abc + \frac{(abc)^2}{2} \right\rangle$$

又按理想氣體方程式得知，壓力跟濃度成正比，且與溫度成反比(C_{atm} 為空氣中臭氧的莫耳分率，其單位為 mole/mole)

$$PV = nRT \rightarrow P \times C_{atm} = CRT \rightarrow \frac{PC_{atm}}{RT} = C \dots\dots\dots(2)$$

將式(1)與(2)合併

$$\frac{-RT}{abP} \ln \frac{I}{I_0} = C_{atm} \dots\dots\dots(3)$$

又從式子(2) 可以知道 $P \propto CT$ ，所以得

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2} \times \frac{C_1}{C_2}$$

故一大氣壓標準測試狀態可以寫成

$$C_{STD} = \frac{101.325}{p} \times \frac{(T + 273.15)}{(T_{STD} + 273.15)} \times C \dots\dots\dots(4)$$

將式(1)與(4)合併可以得到

$$C_{STD} = \frac{-1}{ab} \times \frac{101.325}{p} \times \frac{(T + 273.15)}{(T_{STD} + 273.15)} \ln \frac{I}{I_0} \dots\dots\dots(5)$$

I : 檢測含臭氧時紫外光強度

I_0 : 完全沒有臭氧時檢測出來的紫外光強度

a : 臭氧在253.7nm的吸收度 308 cm^{-1} (at 0°C 、1atm)

b : 檢驗與校正時的光徑

C : 儀器上臭氧濃度值

C_{STD} : 標準狀態的臭氧濃度值

P : 校正後的當時壓力(k pa)

T_{STD} : 標準狀態的溫度($^\circ\text{C}$)

T : 校正後的當時溫度($^\circ\text{C}$)

R ：為氣體常數，($R = 62.4 \text{ mmHg} \cdot \text{L}/\text{mole} \cdot \text{K} = 8.314 \text{ J}/\text{mole} \cdot \text{K}$)

V ：為當時氣體體積

C_{atm} ：為空氣中臭氧的莫耳分率

C_{STD} ：為標準測試狀態濃度

而當濃度值非常微量時(約 10^{-9})，氣體的體積分率相當於莫耳分率，所以此時

$$C_{atm} \cong C_{STD}$$

故式(5)可以寫成

$$C_{atm} = \frac{-1}{ab} \times \frac{101.325}{p} \times \frac{(T + 273.15)}{(T_{STD} + 273.15)} \ln \frac{I}{I_0}$$

(b) 雙光束

一般雙光束系統係將所獲得的光強度的資料也是依據 Beer-Lambert 定律，但由於具雙光束的光學結構，故整體的濃度為：

$$C_{atm} = \frac{C_{atm1} + C_{atm2}}{2} \dots\dots\dots(6)$$

式中 C_{atm1} 和 C_{atm2} 分別為雙管徑的濃度；

同時將上述單光束臭氧檢測式子內的 $\frac{I}{I_0}$ 置換成 $\frac{I}{I_0} = \frac{I_2 \times I'_1}{I'_2 \times I_1}$

使整個臭氧檢測式子(5)變成如下

$$C_{atm} = \frac{-1}{2ab} \times \frac{101.325}{p} \times \frac{(T^{\circ}C + 273.15)}{(T_{Std} + 273.15)} \ln \frac{I_2 \times I'_1}{I'_2 \times I_1} \dots(7)$$

比較式(5) 和式 (7)可以發現，利用雙光束的設計，由於互抵作用，可以降低零點漂移 (Zero draft)，系統較為穩定，且反應更為快速 (Zucco et al.,2003；ISO 1998)。故利用雙光束設計的光學方式，對氣相臭氧分析而言，為目前普遍被採納為最精確的光學分析系統之一。

3. SRP之應用

全球目前共有41部SRP儀器，佈設在17個國家，提供臭氧標準追溯校驗使用。SRP最早是於1975年，NIST在前國家標準局NBS（National Bureau of Standard）時期，由Arnold Bass、Albert Ledford和Julian Whittaker等人，基於臭氧分子於UV光（253.7nm）下的吸收特性，以及參考Beer-Lambert和Ideal gas laws等定律，所發展出來，並特別使用雙管徑設計，以克服光源的不穩定性。精確性為0.05 umol/mol濃度下為10%，其他為1%（與GPT方法比對）和2%（與UV方法比對）（EPA-625/R99/007, 1979）；其主要光學結構（如圖3）特徵如下：

- (1) 3 meter path-length
- (2) Rotating chopper
- (3) Single photomultiplier
- (4) NIM bin counting electronics
- (5) Teletype control



圖3 臭氧光度計光學結構（本圖片由NIST提供）

由於臭氧層嚴重破壞的問題，不僅高空臭氧層臭氧監測為全球所關注，甚而都會區臭氧之量測等，亦逐漸引起世界各國的重視。有鑒於早期之光學系統較不易維護等問題，NIST與美國環保署於1980年開始合作，將系統重新設計，建立較為完整的SRP臭氧量測校驗架構，同時作為美國臭氧量測追溯體系的最高參考標準。SRP設計初期主要目的僅在提供美國環保署設置之臭氧測量設備，進行臭氧濃度之校正及追溯比對使用。然而由於世界各國對臭氧量測的關注俱增，漸漸的有更多的國家亦規劃建置SRP校驗室。為協助全球越來越多的SRP監測網使用者，提

升校驗的品質，NIST自1983年以來，陸續針對原有的SRP系統結構，進行相關研究改善，以求量測系統發揮更精準的效能。歷年來相關的改善內容主要如下所示：

- 1983 -Single external sample manifold for comparison of 2 SRPs, A. Bass - NBS/NIST
- 1990 -HP85 replaced with PC, ver. 2 software (QuickBASIC), J. Norris - NIST
- 1994 -Improved temperature and pressure zero adjustment, D. Zickert - METAS
- 1995 -Automated control system, ver. 3 software (DOS-based C), J. Norris, E. Eijgenhuijsen - NIST
- 1999 -Electronics upgrade, J. Norris, A. Band, R. Biss - NIST
- 1999 -Electro-magnetic shielding of Detectors, P. Chu - NIST
- 2000 -Windows based auto. control system, ver. 4 software (VisualBASIC), F. Guenther, J. Norris - NIST
- 2001 -Dual external manifold, J. Norris - NIST
- 2002 -Optical bench stand - temperature manifold heating, J. Viallon, P. Moussay, R. Wielgosz - BIPM
- 2005 -Temperature gradient and optical path-length bias discovery, J. Viallon, P. Moussay, R. Wielgosz - BIPM
- 2007 -Temp. gradient and optical path-length bias upgrade, J. Norris, J. Anderson, J. Fuller, B. Zarr - NIST

2000年之後，由於國際度量衡機構(BIPM)在化學標準領域建置臭氧實驗室，並與美國NIST合作，利用SRP建立臭氧相關標準比對與校正追溯之國際平台。迄今，SRP之臭氧標準量測校驗系統，除持續為美國環保署及全世界所遵從及追溯使用外，近年來，ISO等標準規範組織，也參考SRP量測校驗系統，制訂ISO 13964規範，作為臭氧分析儀與相關儀器驗證的參考方法。目前美國對臭氧光度計量測校正比對之相關作業規定，包括光度計校正線性測試標準(<5%)、傳輸標準精密度檢查頻率(每季一次)、零點及全幅之儀器功能檢查頻率(二週一次)，以及多點校正頻率(每半年一次)與各項標準等，詳如表1。

表1 臭氧儀器之校正需求 (McElroy et al., 1997)

Requirement	Frequency	Acceptance Criteria	Reference	Information/Action
Calibration Photometer linearity test	?	Linearity error <5%	40CFR 50 App. D, S.5.2.3 ^L EPA-600/4-79-057	Check verify accuracy of flow dilution. Redo analysis. If failure persists corrective action required. See 2nd reference.
Transfer standard Qualification -Precision	1/3 mo.	4% ±4ppb (whichever greater) RSD of slope ≤ 3.7%	EPA-600/4-79-056 S.4 EPA-600/4-79-056 S.6.5	6 comparison runs that include, at minimum, 6 concentrations including 0 and 90 ± 5% of upper range.
Certification to reference standard	1/year	Quantity of intercept ≤1.5% new slope = ±0.05 of previous	EPA-600/4-79-056 S.4 EPA-600/4-79-056 S.6.5	6 comparison runs that include, at minimum, 6 concentrations including 0 and 90 ± 5% of upper range.
Reference Photometer Certification		slope=1±0.01, intercept < 3ppb	Ref 9 of this method.	9 replicate analysis over 12 conc. ranges. Disagreement must be resolved. EPA SRP rechecked with NIST. If OK, network SRP must be repaired.
Zero/Span Check -Level I	1/2 weeks	Zero ± 20 ppb Span ± 20 % Zero ± 10 ppb Span ± 15%	Vol II-S.12.6 " Vol II-S.12.6 "	If calibration updated at each zero/span- Invalidate data to last acceptable check, adjust analyzer, perform multi-point calibration. If fixed calibration used to calculate data. Invalidate data to last acceptable check, adjust analyzer, perform multi-point calibration.
Multipoint	upon receipt upon zero/span adjustment. 1/ 6 mo.		40CFR 50 App. D, S.5.2.3 EPA-600/4-79-057 S.5 Vol II-S.12.2	5 or more upscale calibration points.
Performance Evaluation NPAP	1/year- selected sites	Mean absolute % difference ≤ 15%	Vol II-S.16.3	Use information to inform reporting agency for corrective action and technical systems audits.
State Audits	1/Yr	State requirements	No ref.	

^L - reference refers to the QA Handbook for Air Pollution Measurement Systems, Volume II. The use of "S" refers to sections within Part I of the Handbook. The use of "MS" refers to sections of the method for the particular pollutant.

4. 臭氧量測之國際比對 (Viallon et al., 2006)

由於SRP最早是為美國境內所有的臭氧量測設備提供臭氧濃度檢驗比對而設置，因此美國在大氣臭氧量測儀器之追溯校正，已建立完整的校驗追溯制度。由NIST所發展之SRP#2目前為全球臭氧光度計量測普遍使用之最高級標準。美國環保署另設置之SRP部分經直接追溯至SRP#2之標準，並依序傳遞其他SRP後，分別提供美國環保署境內臭氧監測站儀器進行精密及準確度之比對追溯；比對流程如圖4 (Norris, 2008) 所示(國內SRP#30追溯作業則為直接與NIST之SRP#0

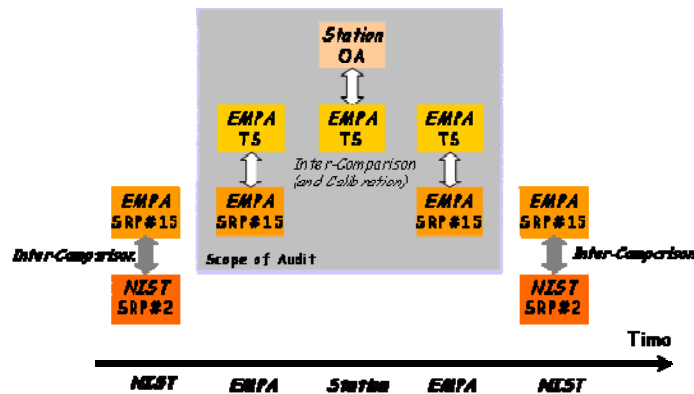


圖4、美國境內臭氧 SRP 比對流程關係圖

傳輸標準比對後，再追溯至SRP#2；如圖5)。由於地表大氣中臭氧監測，已經成為全球環境保護監測網路中的重要一環，因此為了確保全球臭氧監測的一致性與追溯性，國際度量衡機構BIPM終於在2003年的化學計量諮詢委員會中，發起全球的臭氧比對研究專案CCQM-P28。比對結果之相關性分析大多採用最小平方方法做線性迴歸，而且大多採用ISO 6143:2001 (Bremser et al., 2007) 所推薦一套叫OzonE的軟體。這套軟體可以將相同儀器在不同濃度下的比對相關性納入計算，提供進一步分析。

Taiwan EPA - SRP Network Traceability

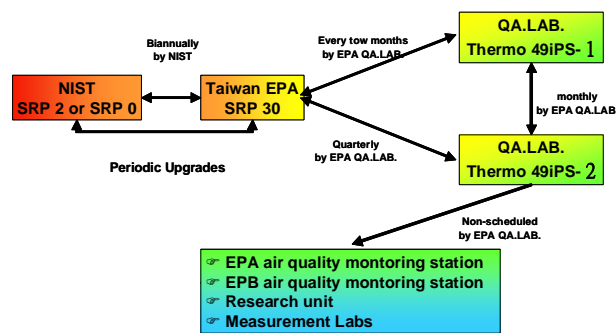


圖5 TEPA SRP#30 追溯作業流程

在該次的比對研究中，BIPM為主辦的核心實驗室。參與的成員，依照使用的參考標準光度計的種類不同，共分為兩組。參與的國家實驗室與單位，使用UV臭氧國家標準光度計者，為可以直接比對的A組；而採用傳遞標準件之一般商業用光度計及GPT方法者，則屬於間接比對的B組 (Paur et al., 2003 ; Viallon et al., 2007) 。比對結果如表2、3及圖6、7。

表2 CCQM-P28 臭氧國際筆對研究組群A「8」

Institute	a	u(a)	U(a) (k=2)	b (nmol/mol)	u(b) (nmol/mol)	U(b) (k=2) (nmol/mol)	Covariance (nmol/mol)
CHMI	1.0040	0.0008	0.0016	-0.12	0.19	0.38	-1.0×10 ⁻⁴
CSIR-NML (1)	1.0064			-2.23			
CSIR-NML (2)	1.0071	0.0032	0.0064	-0.63	0.38	0.76	-7.0×10 ⁻⁴
WMO/WCC - EMPA	1.0033	0.0013	0.0026	-0.17	0.22	0.44	-2.0×10 ⁻⁴
Env Canada	1.0028	0.0008	0.0016	-0.16	0.19	0.38	-1.1×10 ⁻⁴
FMI	0.9960	0.0020	0.0040	-0.63	0.27	0.53	-8.0×10 ⁻⁴
INRIM (1)	0.9931	0.0007	0.0014	-0.28	0.16	0.32	-8.5×10 ⁻⁵
INRIM (2)	0.9970	0.0020	0.0040	-0.28	0.36	0.72	-4.9×10 ⁻⁴
KRISS	0.9952	0.0009	0.0018	-0.12	0.16	0.32	-9.2×10 ⁻⁵
METAS (SRP18)	1.0034	0.0008	0.0016	0.11	0.19	0.38	-1.1×10 ⁻⁴
NIES (SRP35)	1.0000	0.0008	0.0016	-0.13	0.19	0.38	-1.0×10 ⁻⁴
NILU	1.0015	0.0022	0.0044	-0.24	0.22	0.44	-2.0×10 ⁻⁴
NMI-VSL	1.0007	0.0013	0.0026	-0.26	0.22	0.44	-2.0×10 ⁻⁴
NPL	1.0023	0.0008	0.0016	-0.05	0.16	0.32	-1.0×10 ⁻⁴
SP	0.9976	0.0012	0.0024	0.04	0.24	0.48	-2.0×10 ⁻⁴
UBA (A)	1.0005	0.0008	0.0016	-0.06	0.19	0.38	-1.0×10 ⁻⁴
UBA (D)	0.9977	0.0008	0.0016	-0.08	0.19	0.38	-1.0×10 ⁻⁴
VNIIM	0.9944	0.0032	0.0064	-5.27	0.50	1.00	-1.0×10 ⁻³

表3 CCQM-P28 臭氧國際筆對研究組群B

Institute	a	u(a)	U(a) (k=2)	b (nmol/mol)	u(b) (nmol/mol)	U(b) (k=2) (nmol/mol)	Covariance (nmol/mol)
ERLAP (1)	0.9959	0.0032	0.0064	0.34	0.69	1.38	-9.3×10 ⁻³
ERLAP (1b)	0.9958	0.0027	0.0054	0.35	0.56	1.12	-1.1×10 ⁻³
ERLAP (2)	0.9944	0.0032	0.0064	0.49	0.69	1.38	-9.2×10 ⁻³
ERLAP (2b)	0.9938	0.0025	0.0050	0.63	0.57	1.14	-1.1×10 ⁻³
ISCI (1)	1.0080	0.0008	0.0016	-0.58	0.13	0.26	-1.0×10 ⁻⁴
ISCI (2)	1.0016	0.0007	0.0014	-0.31	0.13	0.26	-1.0×10 ⁻⁴
LNE (1)	0.9973	0.0010	0.0020	0.19	0.20	0.40	-1.3×10 ⁻⁴
LNE (2)	0.9980	0.0009	0.0018	-0.14	0.20	0.40	-1.3×10 ⁻⁴
METAS SRP14 (1)	1.0009	0.0008	0.0015	0.34	0.27	0.53	-1.5×10 ⁻⁴
METAS SRP14 (2)	1.0015	0.0010	0.0019	0.55	0.24	0.48	-1.8×10 ⁻⁴
NDENW (1)	1.0004	0.0066	0.0132	-1.55	0.65	1.30	-2.4×10 ⁻³
NDENW (2)	0.9962	0.0065	0.0130	-1.11	0.65	1.30	-2.4×10 ⁻³
NERI (1)	0.9836	0.0059	0.0118	1.18	0.86	1.72	-3.2×10 ⁻³
NERI (2)	0.9738	0.0059	0.0118	1.97	0.80	1.60	-2.8×10 ⁻³
NIST (1)	0.9999	0.0009	0.0018	0.25	0.21	0.42	-1.0×10 ⁻⁴
NIST (2)	0.9987	0.0009	0.0018	0.21	0.21	0.42	-1.0×10 ⁻⁴
NIES GPT	1.0214	0.0086	0.0172	0.20	0.54	1.08	-2.0×10 ⁻³
BIPM GPT	1.0285	0.0082	0.0164	0.26	1.20	2.40	-2.9×10 ⁻³

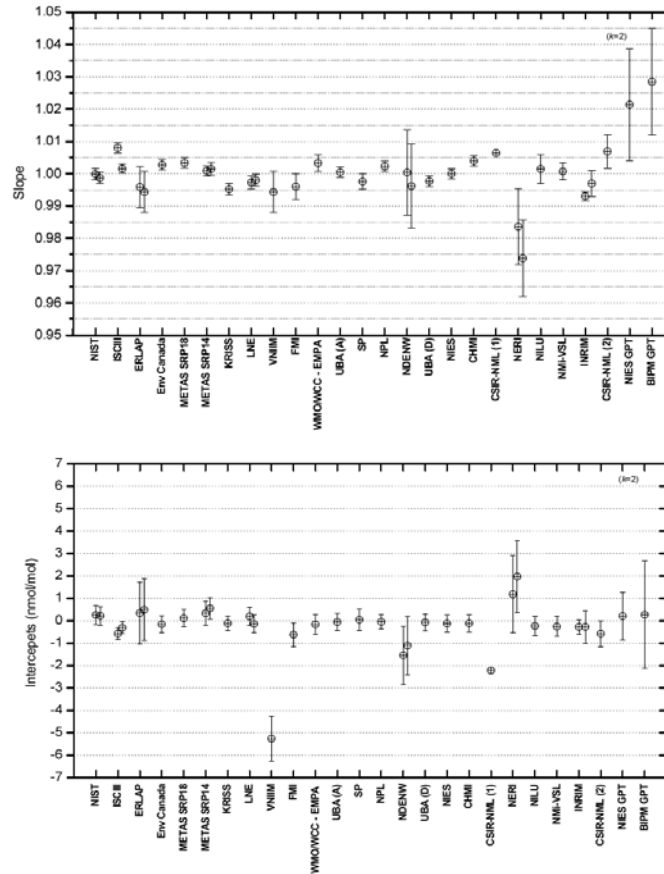


圖7 CCQM-P28 SRP27比對截距統計圖

經過CCQM-P28專案計畫接近兩年的比對測試研究，發現以下的結論：

1. 與SRP#27比對所得的27個線性迴歸斜率值，其Birge比率值等於3.77，遠大於1。即使以14台NIST之SRP與BIPM SRP27所作之比對也發現其Birge比率值等於3.51，也仍遠大於1。顯示NIST之SRP不確定度有被低估之虞。經過後續2006年發表的研究顯示，影響參考標準光度

計準確度最大的因素為吸收係數。BIPM評估應有高達2.12%的相對擴充不確定度（Viallon et al., 2006）。

2. NIST SRP與韓國國家實驗室KRISS自行開發之SRP，有0.5%的偏差；發現韓國光度計以3°石英玻璃視窗封住石英管，可避免重覆反射對於氣體反應吸收槽的影響。經過後續BIPM與NIST的研究發現，原先的設計的確會造成重覆反射，而低估其光徑，因此造成+0.5%的偏差。這項研究發現，促成2006年開始，針對全球NIST SRP的升級通知。
3. 另有兩家實驗室使用GPT方法參與比對。兩者之間僅有0.7%的線性偏差，惟卻與NIST SRP#27有2-3%的偏差。由於SRP本身不確定度被低估，因此SRP與GPT之間的差異，將待後續進行研究。
4. 大致上無論是多點比對的斜率或是截距，大都具有±1%或±1ppb的差異之內。

NIST與BIPM所共同發起的比對研究期間，由於SRP的準確度相關問題陸續被發現，因此，一連串的后續改善作業亦隨即展開（如表4）。之後，在2007年，BIPM與捷克共和國國家實驗室的另一項正式國際關鍵比對報告中提及，經過SRP的升級之後，SRP由之前2004年的0.6%差異，變成0.12%（如圖8）（Viallon et al., 2007）。

表4 國際臭氧標準比對改善作業

BIPM	<ol style="list-style-type: none"> 1. SRP皆裝上熱電冷卻裝置（Thermoelectric Cooler），以維持偵測槽內氣體溫度，再搭配一個經常送校的溫度偵測器，以便降低偵測槽內溫度不確定度。 2. SRP27 跟 SRP28內的真實偵測光徑，經實際計算，發現是吸收槽的長度1.005倍，此一結果剛好與光徑遞增的不確定度是符合的。 3. 爲了考慮光束分散所造成的不確定度，SRP31換上與NIST新的光學組件，並將吸收槽底其原本垂直的石英玻璃窗稍稍傾斜3°。
CHMI (Czech Hydrometeorological Institute)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 爲了考慮光束分散所造成的不確定度，SRP17 換上與NIST新的光學組件，並將吸收槽底其原本垂直的石英玻璃窗稍稍傾斜3°。 2. SRP17 換上與NIST新的光學組件，以防偵測時因爲溫度梯度所造成的溫度不確定度。
NIST	<ol style="list-style-type: none"> 1. 將所有的SRP皆換上新的光學組件，以防止溫度梯度與光束擴散所造成的不確定度。

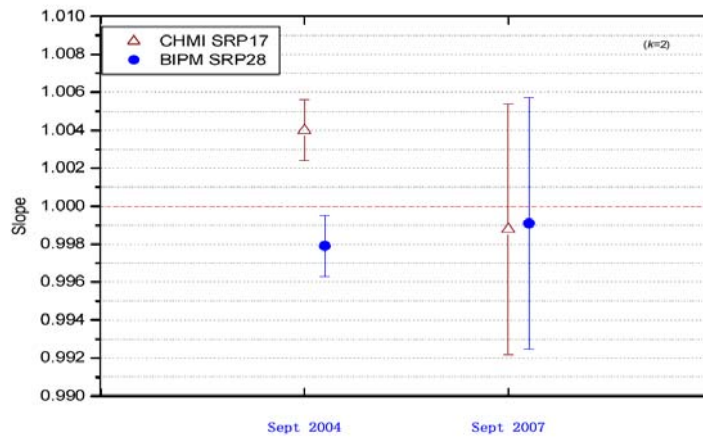


圖8 BIPM.QM-K1 BIPM SRP27與捷克共和國SRP17關鍵比對斜率統計圖

5. SRP#30之升級

SRP # 30 為全亞洲地區首座臭氧一級標準儀器。由環保署監資處品保室負責建置及維護，提供國內臭氧量測追溯之最高標準。自 2005 年至2008年4月，SRP # 30共提供國內包括檢測機構、學術研究單位、環保局及環保署空氣品質監測站儀器約74件次之追溯校驗。SRP#30與 Thermo 49C (傳遞標準件) 歷次比對結果斜率平均介於1.03~1.04之間。經傳遞標準件分別與其他臭氧監測設備比對校驗結果斜率範圍在1.0~1.02之間；如圖9。有鑑於臭氧為國內主要指標污染物之一，臭氧量測數據品質攸關空氣品質改善策略成效，為提升臭氧量測之準確性，環保署爰參考NIST 與BIPM 2006年的研究發表內容 (Viallon et al., 2006)，在2008年4月進行一連串參考標準光度計之現狀評估與升級作業。

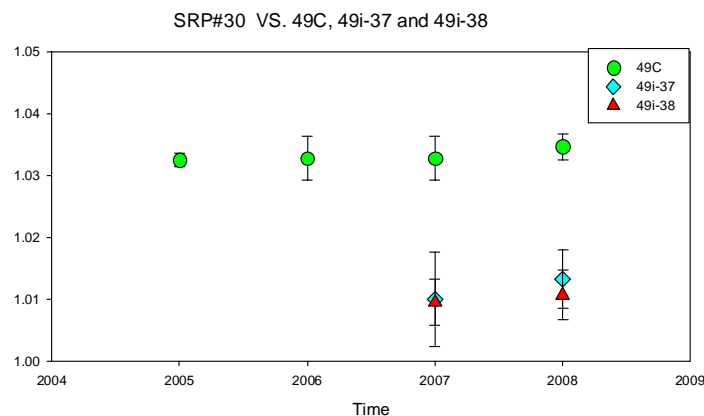


圖9 歷年SRP30與Thermo系列臭氧傳輸標準比對結果

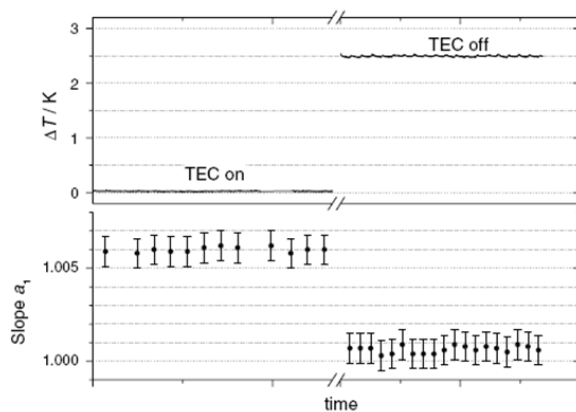
SRP#30主要升級項目分析說明如下：

(一) 石英吸收槽(quartz absorption cells)：

由於原有系統吸收槽兩端皆有平行之石英玻璃視窗及濾光片，使得光徑長度因為多重反射而被高估，因此造成量測濃度達1%之準確度誤差。為減低此一誤差來源，SRP # 30 更換石英管長為89.66 cm（原為**89.30 cm**），直徑約13.5 mm，兩端並使用1.59 mm厚石英玻璃窗做光學密封，且將原本垂直的石英玻璃窗稍稍傾斜3°。調整結果經測試後可以降低約0.6 %以上的不確定度量測。

(二)光學組件：

NIST研究發現，光源所產生的光線會有63.9 mrad的分散角度，由於光形狀的不均勻，以致產生偵測的不確定度。且燈源之熱溢散情形會造成溫度的不準度，使得臭氧量測產生-0.5 %的相對誤差（如圖10）。經由進一步測試發現，藉由光源孔徑與聚焦距離之修正、濾光片位置調整，及擴大栓墊(Cork gaskets)與快門遮片(shutter cover)，可以改善聚焦及溫度等所造成之比對偏差（Viallon et al., 2006）。因此，SRP#30更換NIST重新設計之升級套件，將出口孔徑的徑長從原本的0.5 mm變成3.2 mm，且孔徑到聚焦鏡的距離由原本固定不變的36.4 mm，修正為可變動的32 ~50 mm間距的聚焦距離（經測試後以50mm為最佳），同時將原本擺放在吸收槽出口的兩片濾光片，改為僅在聚光鏡與分光鏡之間，置放一個濾光片，以確保光束更集中（Viallon et al., 2006）。另外加大栓墊及快門遮片體積，貼附在分光鏡的旁邊（如圖12），以提升絕緣效率，使系統維持在50 ~ 60 度的穩定加熱狀態。（圖11為未執行升級前之系統架構圖）



Effect of the TEC device on the temperature difference between SRP31 cells ends (upper figure) and the slope (a_1) from the linear regression analysis of ozone mole fractions measured by SRP31 and SRP27 over the range (0–1000) nmol mol⁻¹ (lower figure).

圖10 冷卻系統打開前與關掉後溫度比較圖

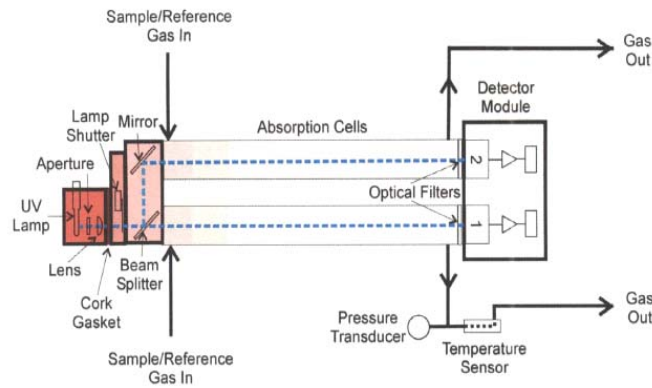


圖11 SRP未升級前之光學模組架構

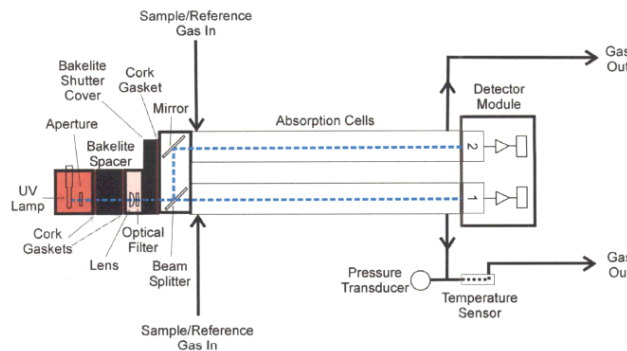


圖12 SRP升級後之光學模組架構

6. SRP#30與SRP#0比對結果

6.1 SRP30升級前後，SRP 0 與SRP 30臭氧濃度比對結果討論

安裝升級前SRP 30與SRP 0測試比對結果，各濃度重複性查核皆小於1 ppb【誤差約為+0.55%； $(1-0.99454) \times 100\%$ 】，且比對驗證結果符合 $S_m \leq 3.7\%$ ， $S_f \leq 1.5$ ， s_m 的重複性小於5%。（如表5、6）。顯示未升級前的SRP 30準確度與穩定度皆符合美國環保署比對要求規定（Mcelroy et al., 1979），可作為一級標準使用。

圖13與表7顯示，SRP#30完全升級後與SRP#0比對之斜率達1.00145，結果說明如下：升級前經過溫度與壓力的調校後，SRP30仍比SRP0偏高約0.4%。

1. 安裝完新的氣體吸收槽後，SRP30比SRP0偏低約0.44%。此即為透過密封石英視窗並傾斜3°所得的結果。主要是修正多重反射所造成的光徑低估（即濃度高估）現象。因此次氣體吸收槽石英玻璃管的安裝升級，而使SRP30臭氧濃度修正約-0.84%。

表5 SRP 0與SRP 30第一次查核

Standard Reference Photometer Calibration Report						
Calibrating Institute: EPA LAB		Date: 13-Apr-08				
Operator: 行政院環境保護署		Start Time: 16:59				
Instrument: SRP30 Cell Length=89.68		End Time: 20:58				
Comment: SRP30 vs SRP0 no changes to SRP 30 yet		Filename: c0413001.xls				
1st set of overnight runs, using SRP 0 gen and extMFC for ref						
Calibrated Instrument: SRP0 Cell Length=90.12	Calibration Results	Value	Standard Uncertainty			
Owner: NIST	Slope	0.98454	0.00027			
Contact: Jim Norris	Intercept	0.04776	0.08945			
Make: SRP0	Covariance		-2.4755E-08			
Model:	Res Std Dev		0.18890			
Serial Number: 0	Calibration Parameters: Zero Start&End Randomized Raw Saved Dark Count On (1)					
Air Flow Rate: 5.0 l/min						
Lamp Intensity Range: 0.0 to 450 %						
Number Conc. Points: 12 Points/Concentration: 10						
Conditioning: 70.0 % for 120 minutes						
Calibration Data Points	SRP30 Result	SRP30 Std. Dev	SRP0 Result	SRP0 Std. Dev	Predicted	SRP0 Residual
Dark Count 1	12		9			
Dark Count 2	11		14			
1	0.0	0.3	0.2	0.2	0.01	0.16
2	266.8	0.3	265.6	0.2	265.42	-0.20
3	473.3	0.2	475.6	0.1	475.71	-0.16
4	22.9	0.3	22.9	0.1	22.87	0.02
5	114.1	0.2	113.3	0.3	113.55	-0.30
6	175.0	0.2	174.2	0.2	174.12	0.07
7	619.3	0.8	616.2	0.6	615.97	0.27
8	349.9	0.2	349.2	0.1	349.02	0.22
9	547.1	0.3	544.0	0.3	544.19	-0.22
10	81.2	0.9	80.7	0.6	80.81	-0.10
11	420.5	0.2	418.1	0.3	418.25	-0.16
12	-0.1	0.2	0.0	0.3	0.00	0.01

表6 SRP 0與SRP 30第一次查核

Standard Reference Photometer Calibration Report						
Calibrating Institute: EPA LAB		Date: 14-Apr-08				
Operator: 行政院環境保護署		Start Time: 12:24				
Instrument: SRP30 Cell Length=89.68		End Time: 14:30				
Comment: SRP30 vs SRP0 no changes to SRP 30 yet		Filename: c0414001-1.xls				
1st daytime run, using SRP 0 gen and extMFC for ref						
Calibrated Instrument: SRP0 Cell Length=90.12	Calibration Results	Value	Standard Uncertainty			
Owner: NIST	Slope	0.98598	0.00012			
Contact: Jim Norris	Intercept	-0.08491	0.03657			
Make: SRP0	Covariance		-4.7295E-09			
Model:	Res Std Dev		0.08344			
Serial Number: 0	Calibration Parameters: Zero Start&End Randomized Raw Saved Dark Count On (1)					
Air Flow Rate: 5.0 l/min						
Lamp Intensity Range: 0.0 to 45.0 %						
Number Conc. Points: 12 Points/Concentration: 10						
Conditioning: 70.0 % for 5 minutes						
Calibration Data Points	SRP30 Result	SRP30 Std. Dev	SRP0 Result	SRP0 Std. Dev	Predicted	SRP0 Residual
Dark Count 1	12		10			
Dark Count 2	9		11			
1	0.0	0.2	-0.1	0.2	-0.10	0.01
2	45.39	0.5	45.21	0.5	452.00	0.06
3	521.8	0.6	519.7	0.5	519.59	0.12
4	168.8	0.3	168.1	0.2	168.11	0.02
5	258.0	0.3	257.0	0.3	256.85	0.14
6	322.3	0.4	340.7	0.4	340.80	-0.08
7	412.9	0.2	411.1	0.2	411.17	-0.11
8	112.2	0.2	111.7	0.2	111.69	0.02
9	604.3	0.5	601.7	0.5	601.75	-0.08
10	79.7	0.3	79.2	0.2	79.32	-0.08
11	21.8	0.1	21.6	0.2	21.61	-0.05
12	0.0	0.2	-0.1	0.2	-0.11	0.05

SRP30vsSRP0升級比對測試斜率變化圖

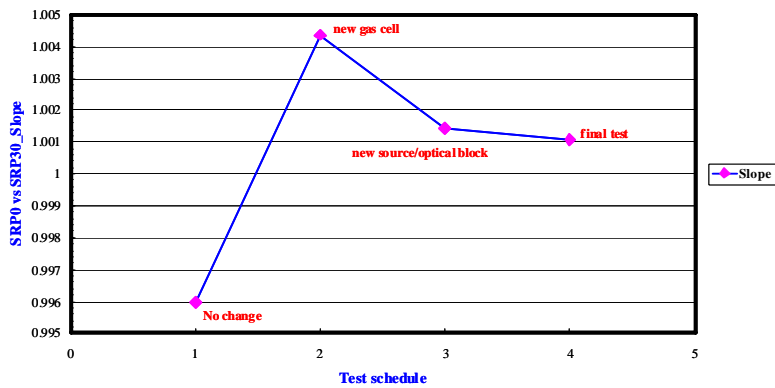


圖13 升級改善前後，斜率變化圖

- 安裝完新的光學組與加熱隔離裝置後，SRP30比SRP0偏低約0.15%，最後再一次的穩定性測試，SRP30仍比SRP0偏低約0.11%。此次安裝新的光學組，使的UV光源更聚焦也更穩定，同時安裝新的濾光片，也使的UV感測器的干擾減少，而新的加熱隔離裝置，則使的感測光源氣體槽的溫度更加穩定，也修正了溫度不均勻問題。凡此種種的改善措施，使的SRP30的臭氧濃度量測修正約+0.32%。
- 整體而言，SRP30在本次的升級安裝過程中，透過與SRP0的比對測試，可以得到其升級前後，總共淨修正量約為-0.55% $[(0.99598 - 1.00145) \times 100\% = -0.547\%]$

表7 SRP 30升級前後與 SRP 0 比對結果整理表

升級進度	斜率平均值	斜率標準偏差	截距平均值	截距標準偏差
升級前	0.99598	0.00012	-0.08491	0.03957
安裝New Source/ Optical Black	1.00436	0.00016	0.06941	0.07214
完全升級後	1.00145	0.00012	-0.02810	0.05524
升級後再測試	1.00108	0.00011	-0.06416	0.05101

4. 本次的淨修正量可追溯提供國內臭氧監測計量後續修正評估參考。
5. 根據NIST近一年半各國升級比對的數據得知，國內臭氧標準與目前全球的臭氧標準光度計，差異在0-0.2%之間（如表8）；顯示國內的臭氧計量標準，與全球臭氧監測網站具高度之一致性，且量測技術與數據品質已達國際水平以上。

表8 SRP 0, 2, 21升級結果數據整理表^[13]

In the upgrade of the NIST maintained SRP 0 and SRP 2, and a recent upgrade of SRP 21 owned by the Department of Environment and Conservation, New South Wales, Australia, the following changes of slope were found:

SRP #	New Cells	New Source/Optics Block	Net Change
0	- 0.73 %	+ 0.18 %	- 0.55 %
2	- 0.55 %	+ 0.31 %	- 0.24 %
21	- 0.52 %	+ 0.46 %	- 0.08 %

6.2 SRP#30升級後穩定性討論

通常SRP臭氧光度計之穩定性查核，是檢視其吸收槽內，無臭氧環境下UV光感測強度計數值的比值。若該比值小於0.00003，表式SRP處於穩定狀態，可以進行後續比對驗證（Norris et al., 2001）。

從表9、10與圖14顯示，經過多日的熱機與環境、氣源穩定下，單一石英管氣體吸收槽的UV光強度計數值，都能顯示很好的穩定性；而雙管的比值穩定性標準差，在升級後其平均穩定性標準差甚至都遠小於0.00003，顯然在系統昇及改善後，其穩定性表現達更佳的狀態。

表9 SRP#30升級前與NIST SRP#0比對結果顯示SRP#30準確度誤差

Comparison in the Temperature Stability Check

Reference Instrument	SRP#0	SRP#30	Temp. (°C)	Pressure (kPa)	Humidity (g/m³)	SRP#0 Value	SRP#30 Value	% Error
1 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
2 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
3 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
4 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
5 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
6 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
7 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
8 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
9 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
10 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						

表10 SRP#30升級後與NIST SRP#0比對結果顯示SRP#30準確度

Comparison in the Temperature Stability Check

Reference Instrument	SRP#0	SRP#30	Temp. (°C)	Pressure (kPa)	Humidity (g/m³)	SRP#0 Value	SRP#30 Value	% Error
1 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
2 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
3 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
4 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
5 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
6 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
7 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
8 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
9 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						
10 Average	0.00000	0.00000	25.0	101.3	11.8	1.00000	1.00000	0.00000
Std Dev	0.00000	0.00000						

Standard deviation for the single-ratio of the two gas cell in the stability check procedure

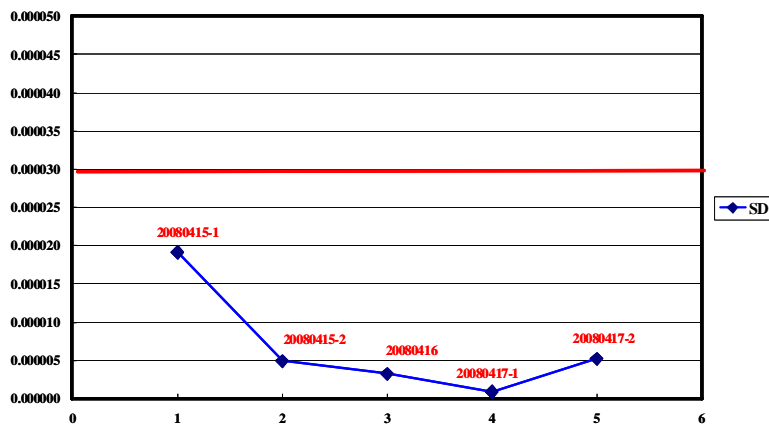


圖14 升級改善前後，臭氧雙管吸收槽UV光感測器計數比值整理圖

7. 結論

系統升級前SRP#30與NIST SRP#0比對結果顯示SRP#30準確度誤差約為+0.55%，且線性皆符合美國環保署對SRP要求標準，顯示儀器在未升級前，仍具有高數據品質。整體升級作業共獲得約-0.55%之改善淨值；系統升級後準確度誤差值降為-0.1%，顯示溫度、壓力及光徑改善後，儀器準確度明顯提升。由於臭氧為高活性不穩定物質，作業環境包括溫溼度及壓力、電壓值等皆會影響儀器之穩定性能，因此目前雖然SRP已完成升級並提升臭氧量測校驗之精密度，惟為持續維持其操作狀況之高穩定性能，確保精確校驗品質，整體作業環境仍應逐步強化，並建立

各廠牌比對儀器數位化連結功能，以減少訊號之損失。未來並可規劃定期參與國際標準比對，以建立數據之高可信度。

參考文獻

1. Bremser, W., Viallon, J., Wielgosz, R.I. Influence of correlation on the assessment of measurements with the NIST Standard Reference Photometer. *Metrologia* 43, 441-450 (2007).
2. Daumont, D., Brion, J., Charbonnier, J., MALICET, J. Ozone UV Spectroscopy I : Absorption Cross-Sections at Room Temperature. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 145-155 (1992).
3. McElroy, F.F., Mikel, D., Nees, M. Determination of Ozone by Ultraviolet Analysis: A New Method for Volume II, Ambient Air Specific Methods. *Quality Assurance Handbook for Pollution Measurement Systems*. Final Draft prepared by EPA/NERL & Venture Country APCD (1997).
4. McElroy, F.F. Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone. *EPA Technical Assistance Document*. EPA-600/4-79-056 (1979).
5. Norris, J.E. Handout of the Presentation in Workshop (2008).
6. Norris, J.E., Chu, P.M., Gueuther, F.R., Wielgosz, R.I., Viallon, J., Moussay, P., Braganza, E., Klamser-Williams, T. NIST Standard Reference Photometer. Operation Manual (2001).
7. Paur, R.J., Bass, A.M., Norris, J.E., Buckley, T.J. Standard Reference Photometer for the Assay of Ozone in Calibration Atmospheres. NIST, 6963 (2003).
8. The Internal Organization for Standardization. Air Quality-Determination of Ozone in Ambient Air-Ultraviolet Photometric Method. ISO, 13964 (1998).
9. United States Department of Commerce National Institute of Standards and Technology, Announced Letter For SRP Upgrade (2006).
10. United States Environmental Protection Agency, National Risk Management Laboratory Office of Research and Development Cincinnati. Transfer standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone. U.S. Environmental Protection Agency Research Report. EPA-625/R99/007 (1979).
11. Viallon, J., Moussay, P., Wielgosz, R.I., Novak, J., and Vokoun, M. Comparison of Ozone Reference Standards of the CHMI and the BIPM. Rapport BIPM (2007).
12. Viallon, J., Moussay, P., Norris, J.E., Guenther, F.R., Wielgosz, R.I. A study of systematic biases and measurement uncertainties in ozone mole fraction measurements with the NIST Standard Reference Photometer. Institute of Physics Publishing. *Metrologia* 43, 441-450 (2006a).
13. Viallon, J., Moussay, P., Esler, M., Wielgosz, R.I., Bremser, W., International Comparison CCQM-P28, Ozone ambient Level (Pilot Study), Final report CCQM -p28 (2006b).
14. Zucco, M., Curci, S., Castrofino, G., Sassi, M.P. A comprehensive analysis of the uncertainty of a commercial ozone. *Meas.Sci.Technol* 14, 1683-1689 (2003).
15. 王敏昭、王明光，“實用儀器分析”，合記圖書出版社，台北（2003）。
16. 徐章，“量測不確定度評估理論與實務”，財團法人工業技術研究院量測技術發展中心，新竹，（2003）。