

快速即時污染偵測技術：質子轉移反應質譜儀介紹

王振興

壹、國人面臨異味污染的危害

空氣、水及營養貴為生命三大要素，人可以數小時不喝水、不進食，但卻不能數分鐘不呼吸，所以相對的對空氣潔淨度需求更為嚴格。舉例來說，臭味可說是人們最能直接感受到的空氣污染物，由於人的嗅覺對硫化物、胺、醛、酸...等一些臭味相當靈敏，以專業術語來說，就是人的嗅覺的偵測極限已達數 ppb(1 ppb 等於十億分之一) 甚至數十 ppt (1 ppt 等於兆分之一)，可惜這個生物感測器當遇到瞬間較高的濃度或低濃度長期暴露時，便會瞬間或長期功能失靈，若說「久居鮑市不聞其臭」，其實就是說明這些低濃度惡臭污染物造成人體長時間累積毒害，但如果是瞬間高濃度來襲，可能就像 2008 年高雄潮寮空污事件一樣，首當其衝，第一線中毒的，多為碰到高濃度污染物後嗅出失靈致不及防範之人，事件發生不久後，空氣中污染物濃度經稀釋，方為人們嗅覺察覺，此時若能即時啟動一些線上空氣污染監測，雖是亡羊補牢，但至少對於後續污染源鑑識及防災工作有所幫助。

貳、傳統檢測方法的窘境

綜觀國內外環境分析技術上，不外乎分成批次採樣-儀器分析法、自動監測法二大類，傳統自動監測法係利用化合物官能基在特定波長範圍之光譜特性(例如 NDIR、FTIR 及 UV/Vis)，作為化合物定性與定量基礎，具有線上偵測快速掌握污染源資訊之優點，惟不同於批次採樣可大體積捕集與濃縮樣品，典型自動監測法進樣體積少，故其分析偵測極限較批次採樣-儀器分析法高，又傳統自動監測法僅侷限於偵測特定官能基之化合物種，且亦受環境複雜基質干擾為其缺點。雖然傳統自動監測法有高偵測極限、干擾性之限制；相反的，批次採樣-儀器分析法則無法及時反應污染物動態特性且會隨著採集介質、儀器分析條件之特性，而檢測低估或誤判，這對於近年來國內一些工業區發生不明異味事件之污染源追蹤，可能無法達到立即解決問題之成效。

參、移動實驗室建置雛型

2009 年行政院環保署環境檢驗所鑑於國內空氣污染事件頻繁，為符合機動快速監測需求，規劃設置移動實驗室，引進國外先進之即時質譜偵測技術，將質子轉移反應質譜儀（Proton transfer reaction mass，PTR-MS）設置在一具氣象監測與大氣採氣設備的載運移動平台上。嚴格來說，PTR-MS 為化學離子化質譜儀（CI-MS）之一種，目前環境檢驗所所購置之 PTR-MS 為奧地利 IONIC 公司製，分析系統解說如圖一，主要分成產生水合氫離子（ H_3O^+ ）之離子源（Ion source）、質子轉移反應之反應室（Reaction chamber）、四極柱質子過濾器（Quadrupole mass filter）及離子偵測器（Detector）等四單元。這裡所說的質子就是帶一正電荷的氫離子，轉移反應就是水合氫離子將質子移價到某氣體分子的過程，由於空氣樣品中主成分氣體（如氮、氧、氫、二氧化碳及甲烷等）質子親和力（Proton affinity，PA）較水低，進入反應室後無法透過水合離子轉移取得與質子結合，故無法在離子偵測器偵測到，如此可大大降低質譜偵測受背景干擾，意謂著可得到較一般質譜低的偵測極限，甚至可到達數十 ppt 程度。理論上，不分是有機或無機物，只要氣狀污染物其 PA 值高於水（水之 PA 值為 165 kcal/mol），皆可在 PTR-MS 系統中測得，又質子轉移反應（PTR）遠較於一般電子撞擊離子化（EI）緩和（按標準 EI 撞擊能量為 70 eV，PTR 僅需 7.8 eV），故一般氣態分子質子轉移反應後幾乎可保留單一離子（質量數 $M+1$ ），如此可準確分辨出不同分子量之物種。但現階段 PTR-MS 並無法分辨同分異構之氣狀污染物，而對於不同原子構成相近分子量之化合物，則需透過高解析質譜儀（例如 TOF-MS）來區分。實用上 PTR-MS 定性部份已不再仰賴所謂標準質譜圖庫，而其定量基礎係建立在半實驗與理論之推算上，即在相同儀器操作條件下，僅需測得水合離子與化合物質子化離子之計數，結合已知質量數對應穿透率（Mass transmission）及質子轉移反應速率（Reaction rate constant）預估值（一般介於 $1.4 - 3.2 \text{ cm}^3/\text{s}$ ，儀器預設為 $2.0 \text{ cm}^3/\text{s}$ ），即推算出污染物濃度。

肆、目前質子轉移反應質譜技術的應用

國內、外質子轉移反應質譜 (PTR-MS) 技術應用於空氣監測的案例有很多，其中不少與人們生活息息相關之應用，例如，咖啡豆沖泡技術與香味釋放之關係、芬多精與植物的屬性、食物保存方式之探討等；環境污染監測的案例，包括如大氣中光化物乙醛濃度調查、堆肥場臭味排放特性與臭度之關係、以及最近環境檢驗所應用 PTR-MS 於室內停車場汽車排放污染物監測等。歸納 PTR-MS 優勢監測能力可包括：

- 大範圍空氣污染物種偵測

依照 PTR-MS 原理，質子親和力大於水的氣態化合物種均可被 PTR-MS 檢出，文獻中可被 PTR-MS 檢測之有機與無機氣態化合物種可達數百種，就化合物特性大致可分成 (1) 異味物質之各種醛、胺、酮、醇、酯、硫醇、有機酸 (2) 致癌風險高之氣態多環芳香烴 (PAHs) 如萘、芴烯、芴、芴、菲、蔥、苯駢卮、芘、英 (3) 石油產品包括二烯類、炔、環烷、芳香烴 (4) 其他危害性高之特殊氣體包括環氧乙烷、三氯化磷、砷化氫等四大類，比對除環保署列舉高風險污染物種共硫化氫等 54 項可定性外，尚可包括其他石化工業原料、產物及中間半成品之定性。

- 極低濃度空氣污染物種偵測

由 PTR-MS 分析系統文獻得知儀器對空氣污染物的偵測極限可降至數百 ppt 甚至達數十 ppt 的程度，這對嗅覺閾值僅數 ppb 甚至 ppb 以下的胺、醛、酯、酸及硫醇等異味污染物，及低周界管制標準之極毒性污染物 (例如丙烯醛及過氧化物等管制標準約為數 ppb) 等的偵測特別有用，相關化合物種多為六輕工業區工廠使用原物料，可預期 PTR-MS 分析系統為六輕工業區周界異味污染物之有效監測利器。

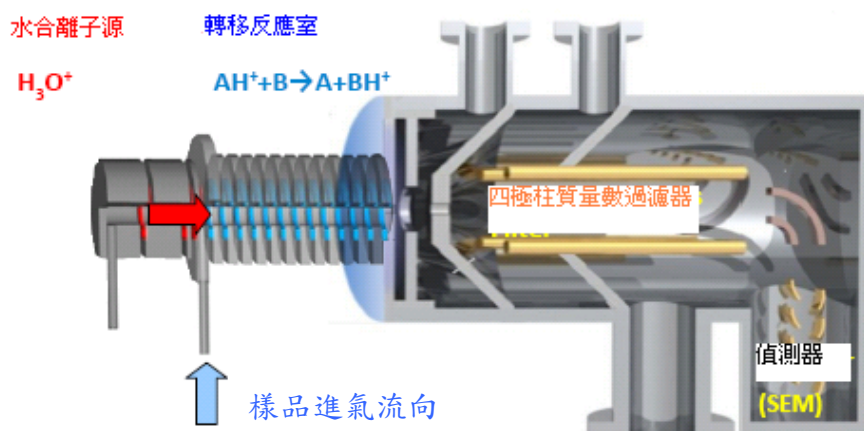
- 機動線上即時偵測分析

在空氣污染事件中污染源溢散或不當排放維持時間，短則可能幾分鐘，長者可能數小時或幾天，有些空氣污染物種因其化學性質不穩定，例如六輕工業

區工廠使用原物料中環氧乙烷、三氯化磷、醛類、酚類或一些製程半成品等，一經排放，可能受到環境因素（例如光或熱）之影響，產生新的化學反應生成其他污染物，要準確掌握可能污染物種，最有效的監測方法就是在稍縱即逝間，以機動高功能之線上即時監測污染物之動態濃度。PTR-MS 分析系統使用上無需氮氣、氬氣等載流氣體，可隨載具移至現場作定點監測，偵測每一化合物不超過 1 秒，全質譜掃描所有氣態污染物所需監測時間僅需數分鐘，能即時真實反應污染物濃度動態，提供監測資訊以降低暴露風險，PTR-MS 分析系統其質譜分析準確度亦接近傳統 GC/MS 標準方法水準，卻較傳統 GC/MS 標準方法更能適用於一些極性與不穩定污染物監測。

伍、未來移動實驗室可擴充性

就目前環境檢驗所初步完成以 PTR-MS 為主分析系統而言，幾乎可分析大部分石化污染物，特別適用於污染事件中有害物質機動性監測需求，惟不容否認的是 PTR-MS 分析系統除了無法質子親和力小於水的氣體分子（例如天然氣成分、單烯類、鹵化烷類等）外，仍有其他先天的缺陷，例如 PTR-MS 在定性分析上僅能提供化合物的質量數資訊，對於同質量數不同原子構造混合氣體之定性與定量則須結合飛行式時間質譜（TOF-MS）鑑識技術補強，但 PTR-TOF-MS 相對的儀器設置成本增加，為未來環境檢驗所移動實驗室擴充能量上必須面對的課題。



圖一 質子轉移反應質譜儀 4 個主要結構單元之配置示意圖(資料來源: Ionic 公司 PTR-MS 使用手冊)

科學小辭典

NDIR 是什麼?	NDIR 為 Non-dispersion infrared ray (非分散式紅外光) 的縮寫, 其測量方法是基於氣體對紅外線進行選擇性吸收的原理, 當被測氣體通過測量管道時吸收紅外光源發出的特定頻率光 (與被測氣體成分有關) 使光強衰減, 測出光強的衰減程度即確定了被測氣體的濃度。
FTIR 是什麼?	FTIR 為 Fourier transform infrared ray (富立葉轉換紅外光) 的縮寫, 其測量方法為利用紅外線照射待測物, 產生波的干涉, 得到干涉光譜, 再利用傅立葉轉換得到波長光譜, 測出光強的衰減程度即確定了被測氣體的濃度。
UV/Vis 是什麼?	UV/Vis 為 Ultra visible/visible ray (紫外光/可見光) 的縮寫, UV/Vis 波長較 IR 為短, 同樣是量測樣品對不同波長的光吸收, 測出光強的衰減程度即確定了被測氣體的濃度。
eV 是什麼	eV 為 electron voltage (電子伏特) 的縮寫, 1 單位電子伏特等於一個電子在 1 伏特電位差下運動的能量變化, $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$