

報告單位：二組/(曹國田、程惠生、薛威震、巫月春)

報告事項：「空氣中污染物之檢測技術趨勢」期刊論文摘要 3  
則

說明：

### 一、都會區大氣氣膠之分析測量<sup>(1)</sup>

都會區大氣之氣膠概分兩種，原生性氣膠（Primary aerosols, PA）指天然或人為直接排放的氣膠。在都會中，原生性氣膠主來自石化燃料的不完全燃燒、工業或交通污染的傳輸，尤其道路揚塵和黑炭煤煙是最常見的貢獻源。二次有機氣膠（Secondary organic aerosols, SOA），則來自大氣氣體轉換、既存氣膠中低揮發性物種凝結或不同成分間相互反應而來。透過下述幾種氣膠量測分析技術，尤其是氣膠質譜儀（Aerosol mass spectrometer, AMS），可以了解都會區大氣氣膠複雜的組成：

#### （一）即時線上化學分析

相較於氣體採樣或過濾器採樣樣品後，再以氣/液相層析分析的技術，氣膠質譜儀具有在現地即時觀測，提供大量氣膠物化性質信息的重大優勢。且其時間解析度高，若連結風向和風速與顆粒組成之相關性，可進一步確定主要排放源。

代表性氣膠質譜儀有兩種，一是單一氣膠質譜儀，使用雷射汽化/電離方式，再結合飛行時間（time-of-flight, TOF）的質量分析儀，此類儀器包括快速單微粒質譜儀（rapid single-particle mass spectrometry, RSMS）、雷射微粒分析質譜儀（particle analysis by laser mass spectrometry, PALMS）、氣膠飛行時間質譜儀（aerosol time-of-flight mass spectrometry, ATOFMS）、即時質譜儀（real time mass spectrometry, RTMS）、單微粒雷射剝離飛行時間質譜儀（single particle laser ablation

time-of-flight mass spectrometry, SPLAT) 及單微粒分析與篩分系統 (single particle analysis and sizing system, SPASS) 等。第二種是採用熱脫附與電子碰撞或化學電離，結合四極柱、TOF或離子阱 (ion trap) 之質譜分析儀。這類儀器包括Aerodyne公司的氣膠質量分析儀，熱脫附質譜儀 (thermal desorption mass spectrometry, TDMS)，大氣壓化學電離質譜儀 (atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, AP-CIMS)，氣膠的化學電離質譜儀 (aerosol chemical ionization mass spectrometry, Aerosol-CIMS)，熱脫附化學電離質譜儀 (thermal desorption chemical ionization mass spectrometry, TD-CIMS) 等等。

## (二) 其他連續或半連續線上化學分析

都區會氣膠分析技術除質譜儀外，亦有各種線上的化學方法。這些技術往往會結合氣膠質譜儀，以相互補充或比較其化學信息，這些技術包括：

1. 以液體採集顆粒結合離子層析法 (Particle-into-liquid-sampler with ion chromatography, PILS-IC) 可線上連續測量氣膠水溶性陰陽離子或甲酸等多種離子和有機酸與有機氮等成分。
2. 可測定現地測定總元素碳/有機碳 (elemental/organic carbon, EC/OC) 量測儀，用來測量氣膠的 EC 和 OC (包括氣相與固相) 之總質量濃度。
3. 放射性碳( $^{14}\text{C}$ )偵測，也稱為現代碳測量法，此方法可以區別有機氣膠是否來自石化燃料燃燒或生物源之排放，亦可提供都會氣膠轉移至郊區和全球大氣化學之資訊。
4. 單微粒煙塵光度計 (soot photometer, SP2) 測量黑碳 (black carbon, BC) 吸光，此種儀器亦可鑑定氣膠內黑

碳的混合狀態。

5. 雷射激發螢光 (Laser induced fluorescence, LIF)，用以偵測大氣中濃度很低的 OH 自由基，也用於檢測單一微粒之有機碳含量。

### (三) 離線化學分析：

掃描室與穿透式電子顯微鏡 (Scanning and transmission electron microscopies, SEM and TEM) 是有效的離線分析技術，它可提供氣膠化學物種、形態與相的狀態等資訊；能量分散式X射線光譜儀 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 則可進行個別氣膠之元素分析。另外，應用質子核磁共振儀 (proton nuclear magnetic resonance,  $^1\text{H}$  NMR) 可以鑑定氣膠有機物官能基、來源及污染程度，這種獨特的技術，還可應用污染源指紋的鑑定。Russell等人，則利用傅立葉轉換紅外光譜 (Fourier transform-infrared, FT - IR) 進行有機和無機化合物官能基之研究；亦有將FT-IR結合AMS，進行環境大氣中有機氣膠的化學鍵結和分子碎片 (fragments) 之相關研究。

### (四) 粒徑分析

凝結核微粒計數器 (condensation particle counters, CPC<sub>S</sub>) 用來量測顆粒數目濃度 (particle number concentrations)，差分電移動度分析儀 (differential mobility analyzers, DMA<sub>S</sub>) 用來測量氣膠粒徑；亦有將兩者結合，稱為”掃描式電移動微粒分析儀” (scanning mobility particle spectrometer, SMP<sub>S</sub>)。其他粒徑量測儀器，包括光學微粒計數器 (optical particle counters, OPC)、氣動粒徑分析儀 (aerodynamic particle sizers, APS)，電移動度分析儀 (electrical mobility analyzers) 與脈衝幅度分析儀 (pulse height analyzers, PHA) 等。

## 二、從戶外到室內的大氣光敏異相與多相反應<sup>(2)</sup>

本文探討光敏反應對大氣反應性的影響並評估其重要性，同時探討導致室內與室外·OH 自由基形成的光致異相與多相反應。光敏程序係一種光激化的過程，光敏劑（光吸收分子）吸收光線並將多餘能量轉移到另一個分子，而導致非吸收基質分子的物化反應。空氣中的光敏降解作用對於不易直接光解的分子是重要的機制，·OH 在戶外化學反應機制早已確認，而類似的過程同樣發生在室內，從二氧化氮和水的多相反應形成亞硝酸，亞硝酸光解並迅速產生·OH，而室內之光解係數約為戶外的十分之一，而光線穿透到室內的比​​例會因建築與窗口的設計而有不小的差異。在家中、辦公室、醫院及學校等室內環境，相對具有較高量之有機物，且其反應之表面是多樣化的（如氣膠粒子、灰塵、衣料、天花板、地毯、牆壁、油漆等），其發生光致異相化學反應將對人體暴露的主要反應物或二次反應產物有重大影響。相關研究推測·OH 濃度約為每立方公分 1 至  $7 \times 10^5$  個分子，而對於室內·OH 自由基的線上連續監測，本文認為可考慮雷射激發螢光（LIF）原理之監測設備。

### 三、使用質子轉移反應-飛行時間質譜儀測定揮發性有機化合物的濃度<sup>(3)</sup>

質子轉移反應質譜儀（PTR-MS）對揮發性有機化合物（VOCs）具低偵測極限的監測能力，使得它成為環境科學的參考技術。最近推出的飛行時間質譜儀（PTR-ToF-MS），在質量解析度、擷取時間及量測的質量範圍等方面更打開新視野。若要以 PTR-ToF-MS 同時監測數種化合物，且當標準品不容易獲得時，利用標準氣體來執行揮發性有機化合物定量的校正程序，可能變得不切實際。本研究顯示，在特定條件下，揮發性有機

化合物的濃度只要以理論預測，在定量上就具有良好的準確性。本研究亦發現，在某特定的濕度範圍和操作條件下，水合錯離子（water cluster ions）的干擾將很小，以理論推估之揮發性有機化合物濃度，具有相當之準確性。研究亦顯示，PTR-ToF-MS 在此特定條件下，可成功推估出  $\text{H}_3\text{O}^+$  和 VOCs 間的反應速率常數。另外，本研究也提供甲醇等 VOCs 在不同活化能條件下的反應速率常數之理論與實驗結果之比較數據資料（文獻之表 1），並以  $\alpha$ -pinene 的氧化為例進行實驗室驗證，驗證結果顯示，理論預測與實驗結果之差異在 10% 內，足以證實 PTR-ToF-MS 之可用性。

### 參考資料

1. Shan-Hu Lee and Heather C. Allen., Analytical Measurements of Atmospheric Urban Aerosol. Analytical Chemistry, 2012, 84 (3), pp 1196–1201.
2. Elena Gomez Alvarez, et. al., Atmospheric Photosensitized Heterogeneous and Multiphase Reactions: From Outdoors to Indoors, Environ. Sci. Technol., 2012, 46 (4), pp 1955–1963.
3. Luca Cappellin, et. al., On Quantitative Determination of Volatile Organic Compound Concentrations Using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 2012, 46 (4), pp 2283-2290.