

# 空氣中有機光化前驅物自動檢測之原理與應用

王振興

## 壹、何謂有機光化前驅物

空氣中揮發性有機物除本身原有毒性外，大部分亦扮演有機光化前驅物的角色，一般而言，由烷類有機光化前驅物可透過光化反應，氧化成有機過氧化物再與一氧化氮（NO）反應成酮類，惟因反應性低，故可以傳輸相當遠之距離；烯類則氧化成有機過氧化物，再與NO反應成醛類，再遇水形成有機酸，由於其反應性高，不論是生物源或人為排放皆嚴重影響混合層中大氣之總反應性。如將烯類依反應性歸類則二烯及環烯類約為C<sub>3</sub><sup>+</sup>烯類二倍，而C<sub>3</sub><sup>+</sup>烯類之反應性則大於乙炔。在典型受污染之都市大氣中，芳香烴之光化反應就顯得相當重要。大氣光化學上發現，幾乎三分之一 NO轉變成NO<sub>2</sub>是由於芳香族之光氧化產生的，在此芳香族可分成原生性及衍生性芳香族，原生性芳香族中包括苯、甲苯及其他鹵苯低反應性芳香族（其反應性遠低於二甲苯、二烷基苯及聚烷基苯），且後者與OH基反應皆為甲苯三倍以上；衍生性芳香族，如甲酚或烷基酚係為芳香族與OH基反應產物，曾有學者以最大增加反應性MIR(Maximum incremental reactivity) 列舉包括苯等 118 種有機光化前驅物作為臭氧反應性指標，並應用於交通污染源及清淨燃料規範之探討。

## 貳、分析方法有哪些

美國環保署及國內光化測站則選定 54 種非極性有機物包括烷、烯及芳香烴類為光化前驅物之監測對象，有機光化前驅物之採樣技術有吸附管（Adsorbent tube）吸附及不鏽鋼採樣筒（Canister）收集冷凍捕集二類，而樣品分析則有 GC/FID 及 GC/MSD 二種，曾有些學者就檢測方法差異性作比較，發現在總有機光化前驅物濃度中 adsorbent tube-GC/MSD 與 canister-GC/MSD 分析差異可達 54.1%，adsorbent tube-GC/FID 與 canister-GC/FID 間分析差異可達 51.1%，而 canister-GC/FID 與 Canister-GC/MSD 間分析差異為 16.3%，並認為採樣系統之不

同將是造成分析結果差異最大之主因。

### 參、監測系統之原理

目前環境檢驗所建置之有機光化前驅物監測系統（如圖一所示），可分成抽取進樣、吸附濃縮/脫附、氣相層析偵測及氣體供應單元，各單元分述如下：

- (1) 抽取進樣單元：Markes Air server 進樣系統，依樣品型態可分為空氣或氮氣填充樣品共三進樣口，質量流量控制設定流量 15 mL/min，進樣時間 15 min，使用 Naffion 乾燥管除水。
- (2) 吸附濃縮-熱脫附單元：Markes Unity 熱脫附儀，四段填充吸附劑，電子冷卻降溫至-15°C，每秒可升溫 80°C，脫附溫度 320°C，分流流量 25 mL/min。
- (3) 氣相層析偵測儀：Agilent 6890 雙 FID、AL/S PLOT (50 m x 0.28 mm x 0.8 μm) 與 DB1 (60 m x 0.32 mm x 1.4 μm) 層析管，雙 EPC 流量控制，具 Dean Switch 功能（切換設定時間為 14.3min），烘箱初始溫度為 45°C，最終溫度 195°C，層析週期 50 min，載流氣體為氮氣。
- (4) 氣體供應單元：Dominhunter 空氣產生器（出口壓力 5 Bar，最大流量 3 L/min）、氮氣產生器（出口壓力 5 Bar，最大流量 3 L/min，出口壓力 5 Bar，露點-50°C），零級氣體純化器（純度 99.999%），氫氣產生器（最大流量 2 L/min）。

方法在層析部分是採雙層析管柱（Dual column）及雙火焰離子偵檢器（Dual FID），透過Dean Switch設計，在同一分析程序中以一管柱分離低碳數物種（C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub>），另一管柱分離高碳數物種（C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>），可分析揮發性有機化合物物種及偵測極限如表一所列，基本上偵測極限均可達 1 ppb或更低濃度。

### 肆、監測案例分析

環境檢驗所曾以有機光化前驅物監測系統於高屏地區進行監測，監測位置

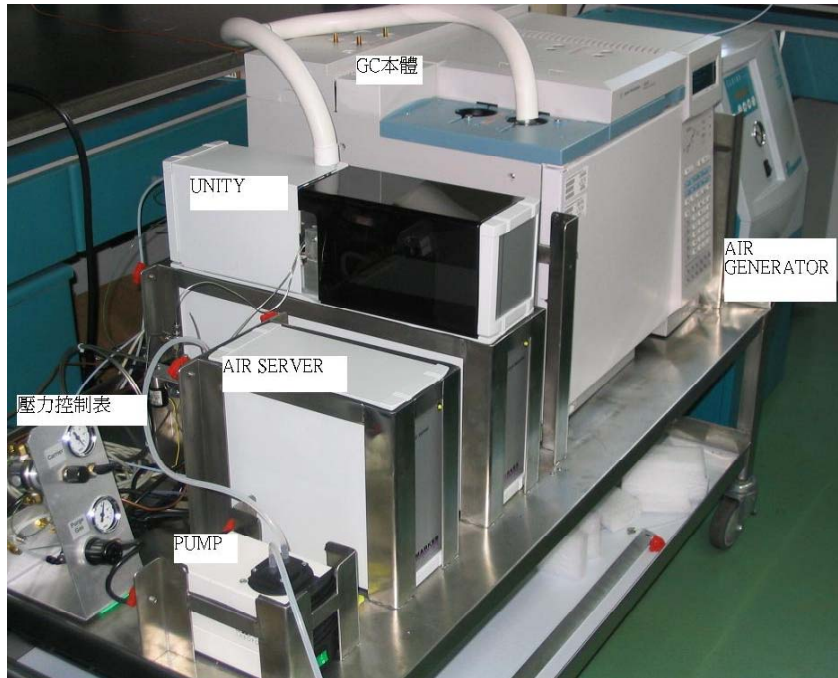
(如圖二)分成 A 站為鄉村背景東北方鄰近省道、B 站為石化工業區東北邊緣、C 站為環保署南部超級測站、D 站為都會交通測站，E 站為主要光化污染受體，為透測了解光化污染特性，部分測點並同時搭配其他儀器監測臭氧 (O<sub>3</sub>)、一氧化碳 (CO) 或過氧硝酸乙醯酯 (PAN) 濃度。經由研究發現在主要光化污染受體地區，冬季空氣中苯與 CO 濃度比小於夏季，說明冬季該地區易受長程傳輸污染行為，夏季則因人為活動頻繁，汽機車污染較嚴重；來自東北與西北方向石化廠 (仁武、大社及後勁地區) 排放，可能造成冬季 D 區西北方向乙烯 (Ethylene) 濃度飆高 (>100 ppb) 機率大於甲苯 (Toluene)，都會 D 區大部分呈現甲苯濃度 30 – 100 ppb 之交通污染，偶爾東北風向石化工業區排放污染帶來甲苯濃度高於 100ppb；受原生性污染最嚴重石化污染區 B 站空氣中 Ethylene 濃度可從數 ppb 增加至數 ppm，丙烯濃度可從數 ppb 增加至數百 ppb，且二化合物濃度變動有一致性，甲苯亦偶而會出現濃度高於 100ppb 之機會。

## 伍、結語

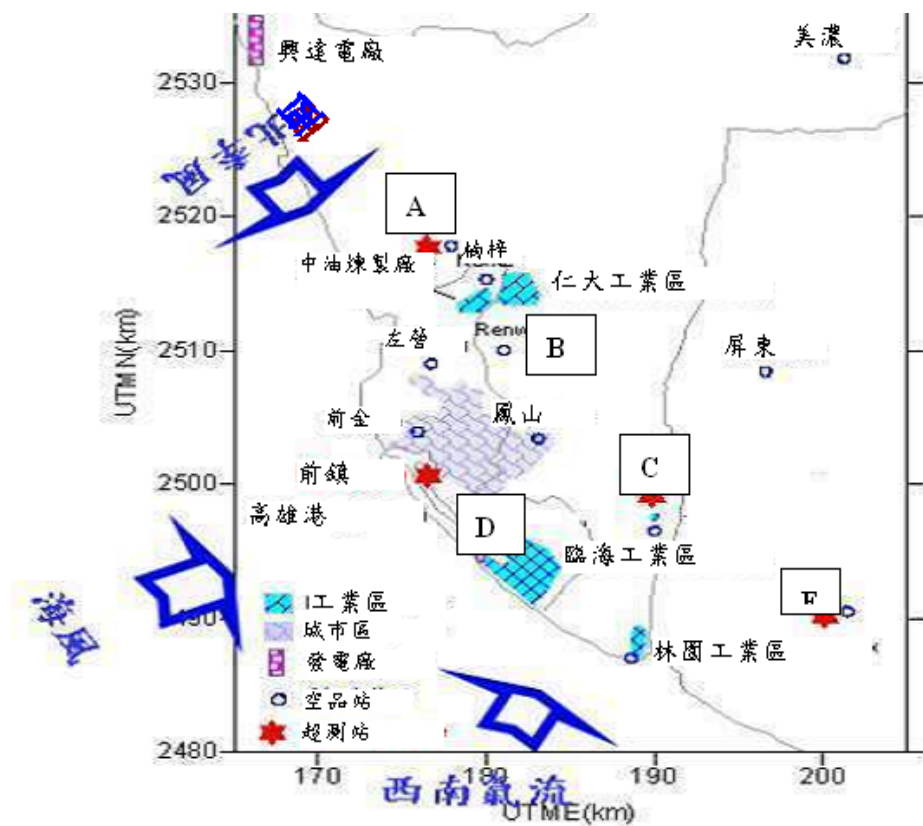
空氣中有機光化前驅物監測技術在國內已漸成熟，其檢測週期約 1 小時，檢測項目為主要石化中上游排放污染，可預期未來可廣泛設於大型石化廠周界空氣監測。

**表一 有機光化前驅物自動監測儀器性能測試結果**

化合物類別	Compound Name	R	Accuracy(%)	Precession(%)	MDL(ppb)
烷類	Ethane	0.99957	97.22	1.30	0.26
	Propane	0.99995	99.40	0.88	1.05
	Isobutane	0.99977	99.73	0.93	0.22
			:		
			:		
烯類	Propylene	0.99999	98.81	0.71	0.13
	Trans-2-Butene	0.99978	98.18	0.57	0.08
	1-Butene	0.99979	99.90	0.65	0.29
			:		
			:		
芳香烴類	Benzene	0.99993	99.33	0.92	1.63
	Toluene	0.99991	99.25	0.72	0.11
	Ethylbenzene	0.99997	99.13	0.68	0.10
			:		
			:		
乙炔	Acetylene	0.99958	99.52	1.38	0.18



圖一 有機光化前驅物監測系統（為可移動設計，搭配自給自足氣體供應及免液態氮冷卻功能，以1小時為週期做定點自動監測，主體包括 Air server 氣體進樣單元、Unity 濃縮脫附單元、GC 層析偵測儀及 Generator 氣體產生器）



圖二 高屏地區有機光化前驅物採樣監測佈點示意圖（A 站為鄉村背景、B 站為

石化區東北邊緣、C 站為超級測站、D 站為都會測站，E 站為光化污染受體)

### 科學小辭典

C3 <sup>+</sup>	指分子結構 3 個碳數以上有機化合物
MIR	為 Maximum incremental reactivity (最大增量反應性) 的縮寫，用以評估化合物可能因光化反應產生臭氧量的指標
GC/FID	指搭具有火焰離子偵測器的氣相層析儀
GC/MS	指搭具有質譜偵測器的氣相層析儀
Naffion	為四氟乙烯與超氟硫酸酯類共聚合體之材料，據半透膜特性用以分離水分子
ppb	為空氣污染濃度單位，1 ppb 表示十億分之一