

環境中揮發性有機物質監測儀器

The Environmental Monitoring Instrument of VOCs

王介亨、王家麟

Chieh-Heng Wang, Jia-Lin Wang

揮發性有機物質為臭氧生成之前驅物，其主要來源為機動車輛、石化工業、塗料、電子廠及民生工業溶劑使用與生物源排放，直接或間接對於人類健康有相當的影響，以往普遍使用不鏽鋼罐或採樣袋作為採樣與分析的方式，但仍存在價格昂貴與時間解析不夠的缺點，因此近年來陸續出現新的自動化監測儀器，以滿足若干研究空氣污染問題上的需求。本文將因此針對現今 VOCs 在量測時所使用的主流分析儀器各部分的原理進行介紹。

Volatile organic compounds (VOCs) are pervasively present in the air and affect air quality in two aspects. The sources of VOCs are numerous and can be categorized into biogenic or anthropogenic with the latter being dominant and also posing greater hazards in terms of direct toxicity. Because the abundance of individual VOC is often low with several pptv to several tens of ppbv being the common levels, measurement of each individual VOC species with optimal precision and accuracy demands sample treatment and separation prior to detection. Direct measurement with absorption spectrometry although is fast and can obtain average abundance over a long distance, the accuracy, precision, sensitivity and compound coverage are often inadequate. Recently, the environmental monitoring of VOCs has been more relying on gas chromatographic (GC) based techniques owing to its high sensitivity, species resolution and time resolution in the range of minutes to an hour. Both flask sampling (off-line technique) and continuous automated GC measurement (on-line technique) are the two basic operation modes that account for the majority of the VOC measurement applications. In particular the on-line GC for continuous monitoring ambient VOCs is emerging as the more effective solution than the off-line usage. In this review article the basic principles of VOC analysis is reviewed; and also the basic designs or configurations of on-line systems developed in our laboratory and also found in commercial instruments are illustrated and compared.

一、前言

工業革命開啟了人類世界的近代文明，科技日進千里帶來了豐裕的生活，相對的，對於人類所生存的環境也帶來了嚴重的衝擊，而遭受污染的環境

則直接影響人類的生活品質與健康。污染物的種類眾多，但可區分為有機與無機兩大類，個別又有氣態與粒狀物的區別，對於環境的污染程度也都不盡相同，而本文的重點即在於氣態的有機污染物分析方法與使用儀器的原理介紹。

表 1. 污染物濃度與污染附指標值對照表。

PSI 值	PM10	SO ₂	CO	O ₃	NO ₂
平均值	24 小時平均值	24 小時平均值	8 小時平均之最大值	每小時之最大值	每小時之最大值
單位	μg/m ³	ppb	ppm	ppb	ppb
50	50	30	4.5	60	-
100	150	140	9	120	-
200	350	300	15	200	600
300	420	600	30	400	1200
400	500	800	40	500	1600
500	600	1000	50	600	2000

台灣地區近年來由於經濟快速成長，人口密集，商業活動頻繁，汽機車量也大幅上升，使得國內空氣品質有漸趨惡化的現象，導致近幾年來空氣品質不良，PSI (空氣污染指標，pollutant standard index) 大於 100 的頻率則有升高的趨勢，如表 1。PSI 為依據當天量測物種的監測資料，以其對於人體健康的影響程度換算出各物種的副指標值，再以當天各副指標值中最大值當作當天之空氣污染指標⁽¹⁾，量測物種包括了氮氧化物 (NO_x)、一氧化碳 (CO)、二氧化硫 (SO₂)、懸浮微粒 (PM10) 及臭氧 (O₃) 等，尤其以懸浮微粒 (PM10) 及臭氧 (O₃) 污染程度最為嚴重，往往主導了 PSI 值的嚴重程度。然而 PM10 在過去已被有效控制，從台灣地區民國 82-93 年的月平均濃度質比較圖中可發現 PM10 的濃度有逐漸下降的趨勢，如圖 1 所示⁽¹⁾。

但台灣地區從民國 82 年起，臭氧在逐年中每個月平均值卻有著上升的趨勢，如圖 2，這代表著我們必須要對於台灣地區臭氧生成的機制更深入的了解。

大氣中約有 90% 的臭氧存在於離地面 15-50 公里之間的區域，也就是所謂的平流層 (stratosphere)，在平流層的較低層，即離地面 20-30 公里處，則是臭氧濃度最高之區域，稱之為臭氧層 (ozone layer)，臭氧層具有吸收太陽光中大部分的紫外線，以屏蔽地球表面生物不受紫外線侵害之功能。因此平流層中的臭氧對於地球能形成有效的保護罩，使地球上的生態免於直接接收高能紫外線的照射，避免造成基因突變、輻射傷害及曬傷⁽²⁾，過去數十年間人為氟氯碳化物的排放造成了平流層臭氧的破壞已得到充分的了解，並導致蒙特婁

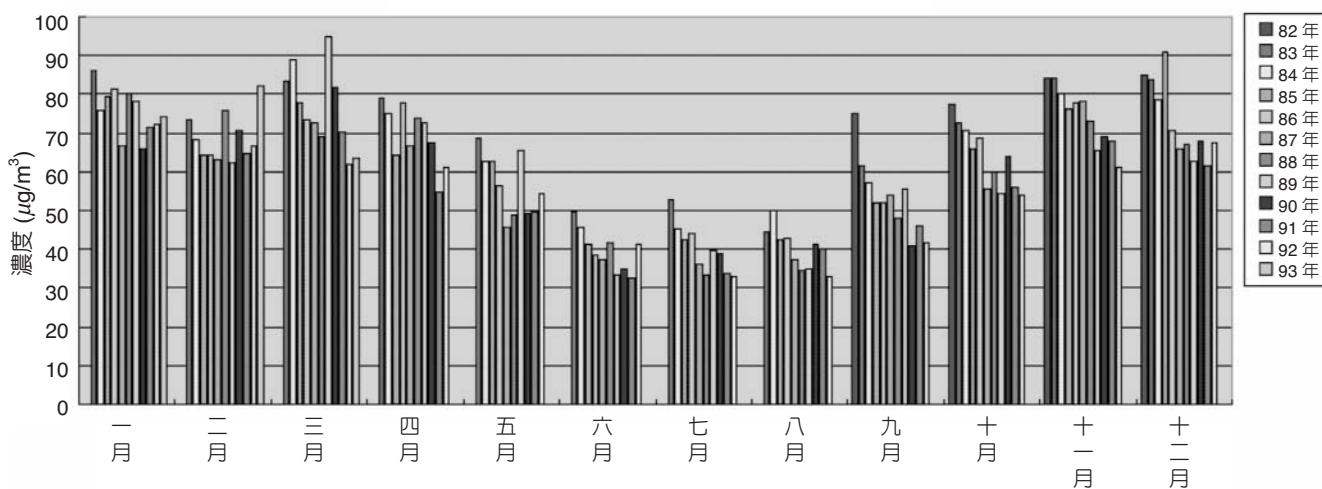


圖 1. 台灣地區懸浮微粒月平均濃度值比較圖。懸浮微粒 (PM10) 的濃度，近年來在各方努力之下，已呈現逐漸下降的趨勢⁽¹⁾。

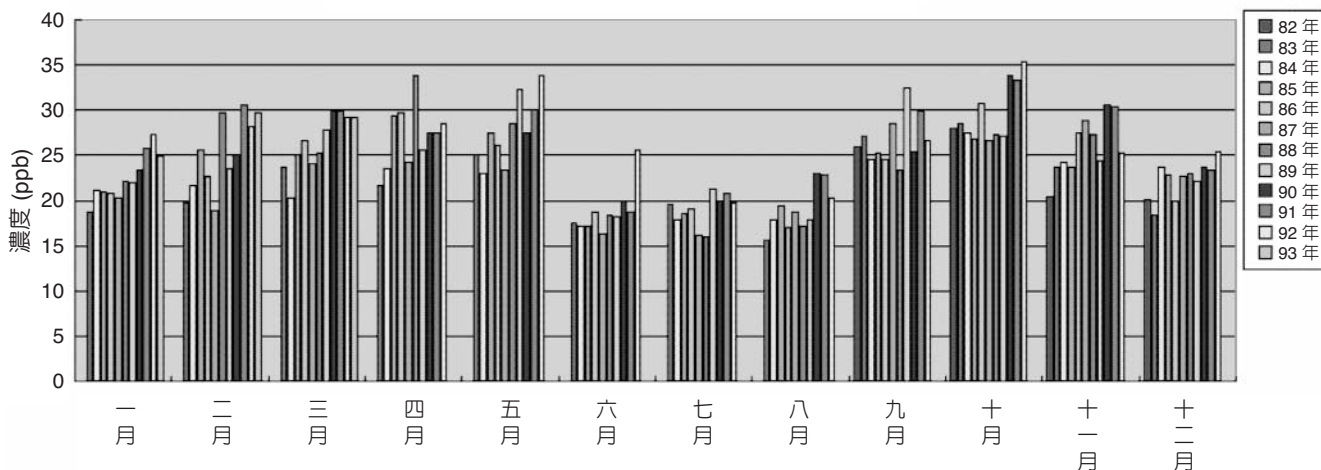


圖 2. 台灣地區民國 82—93 年臭氧月平均濃度趨勢圖，仍呈現逐漸攀升的現象⁽¹⁾。

協議的成功訂定與實施⁽³⁾，使平流層臭氧問題終將獲得解決。

有別於平流層中的臭氧生成與影響，近地表的臭氧則是由許多一次污染物，如揮發性有機物質 (volatile organic compounds, VOCs) 與氮氧化物，合稱為臭氧前驅物 (ozone precursors)，經由一連串的光化學反應所形成，許多有關臭氧健康效應的研究結果顯示，近地表高臭氧濃度的暴露會導致肺功能明顯降低及呼吸道症狀的產生等⁽⁴⁾，顯示較長時間的暴露會引起不良的健康效應。若干 VOCs 如苯、甲苯、對二甲苯等物質則因致癌風險頗高，直接會對人體造成健康危害，各國法規都訂有嚴格的排放標準，是故對於空氣中 VOC 的分析量測有絕對的必要性。

二、VOCs 的簡介

VOCs 的定義為在 1 大氣壓 25 °C 時具有蒸氣壓大於 0.1 torr (mmHg) 特質的有機物質，溫度愈高則飽和蒸氣壓愈大⁽⁵⁾。主要來源為自然界的排放及人為排放^(6,7)，而在一般環境中約存在數百種以上的不同 VOCs 種類，而且各具有不同的物理性質及化學反應，其中主要包含烯類、烷類、芳香族類、醛、酯、酮類等。一般而言，VOCs 的主要排放可分為機動車輛、石化工業、塗料、電子廠及民生工業溶劑使用與生物源排放，且各物種對於生成臭氧

的潛勢與個別毒性不一，再加上都市中大量排放的關係，使量測 VOCs 的工作成了勢在必行的工作。全球每年人為排放量為 60—140 百萬噸，而由自然界所排放的量為 1150 百萬噸^(6,9)。除了人為排放的 VOCs 外，也包括一些植物的自然排放，如俗稱之「芬多精」^(8,9)，經太陽輻射而與氮氧化物進行光化學反應所產生^(10,11)。參與反應的 VOCs 濃度與生成物濃度 (O₃) 為非線性關係，不同種類的碳氫化合物具有不同的反應性 (reactivity)，因此具有不同的臭氧生成潛勢 (ozone forming potential)⁽¹²⁾，對於生成臭氧的貢獻度大小不一⁽¹³⁾。雖然 VOCs 在大氣中的濃度很低 (10 ppt—100 ppb)，但長時間直接暴露於存在 VOCs 的環境中 (如工廠作業環境)，也可能造成皮膚、中樞神經系統、眼睛、呼吸道、內臟的傷害；而 VOCs 經由光化反應所間接產生的臭氧對於人體也會造成立即的傷害，主要會影響呼吸系統，產生的反應包括影響黏膜分泌黏液、肺泡清除功能等，當人體暴露於高劑量臭氧的環境下，對肺結構及功能造成不可逆的損害。

三、VOCs 的量測方法

在大氣中 VOCs 的量測技術分為兩類方法，一、光學式偵測法，使用開放式傅立葉紅外線光譜儀 (open-path FTIR)、封閉式傅立葉紅外線光譜儀 (close-cell FTIR)、差異式光學吸收光譜法偵測儀

(IR-DOAS) 進行量測，這類方法優點為監測的反應時間快速，缺點為易受到水氣與二氧化碳的干擾，且 VOCs 在大氣中濃度相當低，不容易使用這類型方法做全面的檢測；二、層析偵測法：通常使用氣相層析儀如 GC-ECD (氣相層析－電子捕獲偵測器)、GC-FID (氣相層析－火焰離子偵測器)、GC-MS (氣相層析－質譜儀) 等，其中 GC-ECD 可對大氣中鹵碳化合物做定量分析，GC-FID 則可針對碳氫化合物做定量偵測，而 GC-MS 則可對所有 VOCs 做定量與定性的分析。

四、VOCs 分析原理及分析系統之架構

大氣中揮發性有機物質 (VOCs) 各物種的濃度相當低，大約介於數 ppt 至數十 ppb 左右；在海邊、小島等背景地區的濃度甚至會低於 1 ppb，且愈接近人口密集地區存在的物種群愈複雜，因此在直接進樣至氣相層析儀器上通常是無法被有效偵測量化的。必須經過濃縮、分離與偵測三個步驟後，才可得到能夠定性與定量的分析結果，見圖 3 之示意圖說明，圖 4 則為 VOCs 標準品之實際量測圖譜。首先必須先對於 VOCs 各物種群利用物理或化學的方式濃縮與前處理，使各物種的濃度達到可偵測的範圍，再經由適當氣相層析管柱選擇，將成分複雜的 VOCs 運用各物種與各式管柱間作用力的不同而產生分離的效果。在本章節中將會對於濃縮、分離與偵測的原理及其應用分別進行介紹。針對濃縮部分著重於吸附劑的探討，分離部分著重於管柱的性質探討，而偵測部分則著重於偵測器的原理的介紹。

1. 濃縮

當分析大氣中 VOCs 前必須要先進行採樣步驟，再將樣品經由濃縮、分離、偵測的步驟進行檢測。空氣樣品收集方法相當多樣，但大致可分為主動式 (active sampling) 與被動式 (passive sampling) 採樣，主動式採樣需要利用幫浦或真空所產生之壓力落差，引導空氣樣品進入收集容器或介質；而被動式採樣則完全依賴氣體的擴散運動將物質吸收或吸附至採樣介質。

主動式採樣法大致可分為三類：(1) 採樣罐、(2) 吸附管及 (3) 即時監測。(1) 採樣罐作為樣品收集法，以美國環保署公告的 TO-14⁽¹⁴⁾、TO-15⁽¹⁵⁾ 與我國環保署公告的 NIEA A715.11B⁽¹⁶⁾ (空氣中有機化合物檢測方法－不鏽鋼採樣筒／氣相層析質譜儀法) 為代表。(2) 吸附管方式則以美國環保署公告的 TO-17⁽¹⁷⁾ 方法作為基礎的樣品收集方式。(3) 即時採樣方式是以國內環檢所公告的 NIEA A505.10B⁽¹⁸⁾ (空氣中有機光化前驅污染物自動連續監測方法－氣相層析法) 作為樣品採樣的方法，此方法為本實驗室所開發，亦是現今唯一的自動化 VOC 監測標準方法 (註：美國目前尚無類似方法)，能對於空氣中數十種碳氫化合物進行即時且自動化連續的監測，而本研究即是採用與本實驗所發展的 NIEA A505.10B 方法作為樣品收集與濃縮的方法。

在 TO-14、TO-15、TO-17、NIEA A505.10B 與 NIEA A715.11B 方法中，樣品在收集的過程中也一定包括了濃縮步驟。而濃縮的方法大致可分為三類，分別為：(1) 物理吸附法，(2) 化學吸附方法，(3) 物理及化學混合吸附法。

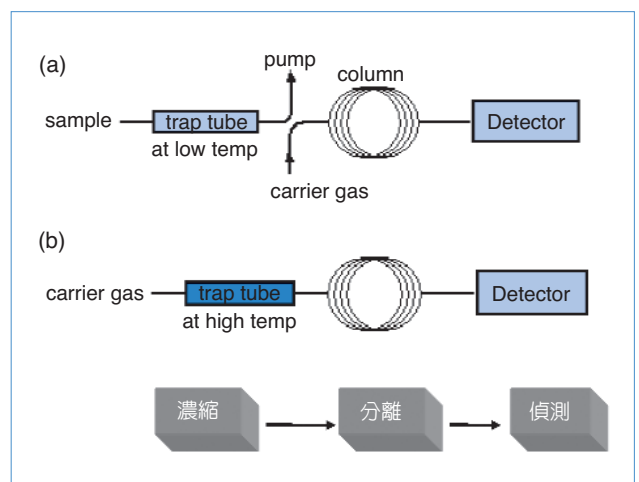


圖 3. VOCs 分析系統之基本概念圖。(a) 為空氣樣品進樣濃縮，此時濃縮管處於室溫或低溫狀態，分離管柱由載流氣體持續調理中，且溫度處於低溫；(b) 為樣品進樣，此時濃縮管處於高溫狀態，載流氣體此時通過濃縮管，將分析樣品吹入分離管柱後逐漸升溫，而所有的分析樣品最後則經由偵測器檢測。

(1) 物理吸附法

將樣品在低溫下冷凝，冷凝管中只需填充一些石英棉或細玻璃珠等鈍性物質，目的在於增加接觸面積，在管外以冷劑 (cryogen) 如液態氮、液態氫或高壓 CO₂ 進行冷卻，將溫度降至低於分析物種之沸點數十度以下，此時主要空氣成分如氮氣 (b.p. = -195.8 °C) 與氧氣 (b.p. = -185.9 °C) 等，由於在負壓下尚未達到冷凝的溫度，因此在幫浦抽氣時則會被帶離濃縮點，並不會被冷凝，而 VOC 分子因沸點高可被冷凝於濃縮管內，如此即可達到濃縮的目的。然而使用冷凝濃縮樣品時，往往會導致大量水氣吸附，在熱脫附進入層析儀時，造成大量

水氣干擾^(19,20)，甚至水分會在濃縮管內結冰而完全堵塞了空氣進樣，造成進樣的困擾，進而影響層析的效果。因此若需大量進樣濃縮，則此方法必須先經過除水的步驟，才能夠將樣品導入濃縮元件，再進入氣相層析儀內分析。除水裝置一般為除水劑 (drying agents) 或親水薄膜 (hygroscopic membranes)⁽²¹⁾，如 nafion tubing 為半滲透性材質，由幾種惰性物質如 copolymer of tetrafluoroethylene and fluorosulfonyl monomer (perfluoro 3,6-dioxo-4-methyl-7-octenesulphonic acid) 所組成，其原理是利用雙層管柱外層為乾燥氣體管柱，內層為 nafion 管，當分析樣品經過 nafion 管時，水氣會被滲透至

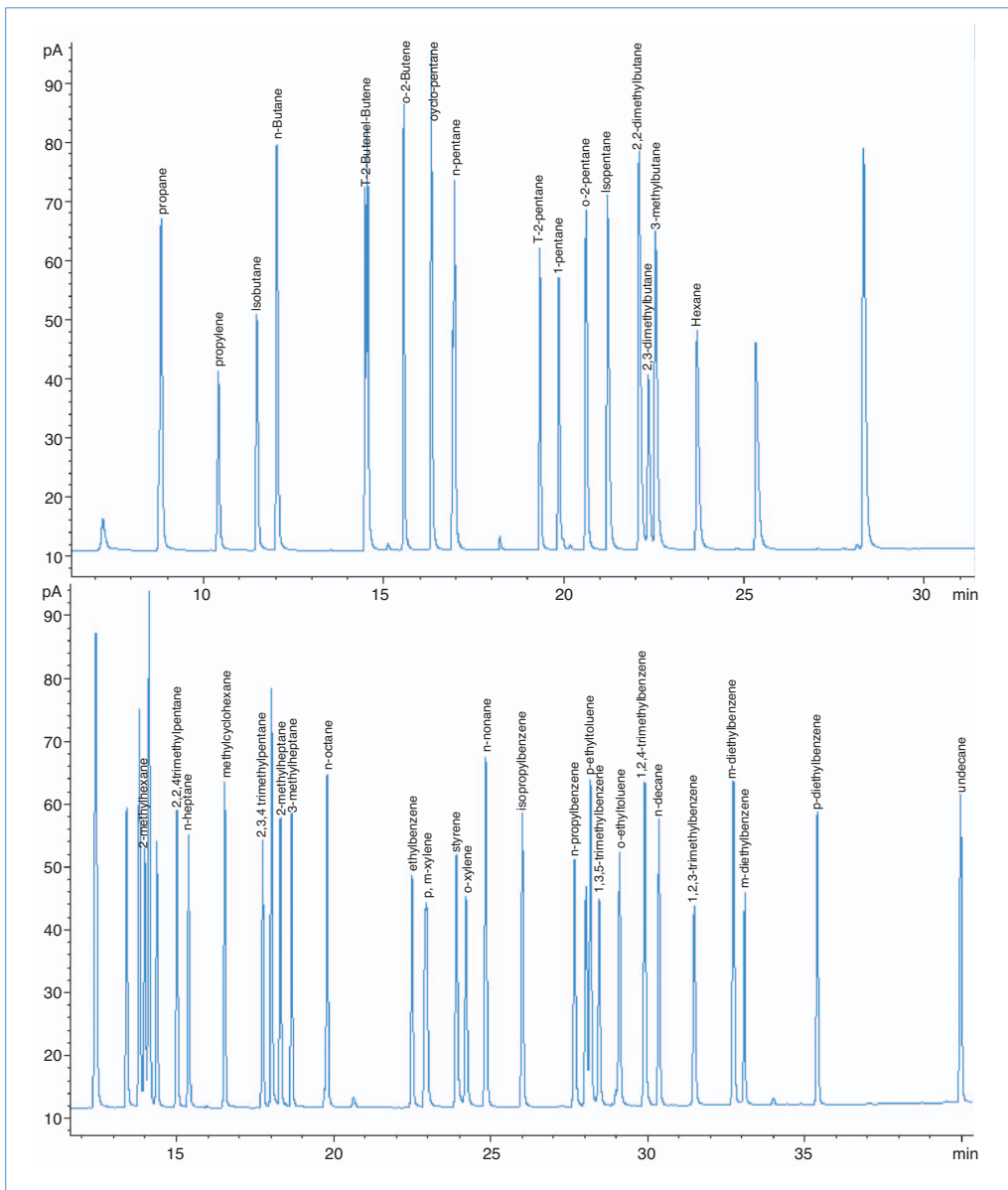


圖 4. VOCs 標準品之實際量測圖譜。

表 2. 含碳化合物類與多孔聚合物之吸附劑類型及其物理性質，包含孔徑大小、表面積大小、耐熱溫度與吸附物種之碳數範圍。

Adsorbent Mesh size		Surface area (m ² /g)	Density (g/mL)	Maximum Temp (°C)	Application
activated carbon		1070		> 400	
Carbon molecular sieves					
Carbonsieve	60/80	820	0.61	> 400	C ₂ -C ₅
Carboxen 563	20/45	510	0.53	> 400	C ₂ -C ₅
Carboxen 564	20/45	400	0.60	> 400	C ₂ -C ₅
Carboxen 569	20/45	485	0.58	> 400	C ₂ -C ₅
Carbonxen	45/60	1200	0.44	> 400	C ₂ -C ₅
Carbonxen	60/80	1200	0.44	> 400	C ₂ -C ₅
Carbonxen	60/80	500	0.61	> 400	C ₂ -C ₅
Carbonxen	40/60	1100	0.43	> 400	C ₂ -C ₅
Carbonxen	40/60	1000	0.46	> 400	C ₂ -C ₅
Graphitized Carbon					
Carbotrap	20/40	100	0.36	> 400	C ₅ -C ₁₂
Carbotrap C	20/40	10	0.72	> 400	C ₁₂ -C ₂₀
Carbotrap F	20/40	5	0.66	> 400	> C ₂₀
Carbotrap X	20/40	250	0.41	> 400	C ₃ -C ₅
Carbotrap Y	20/40	25	0.42	> 400	C ₁₂ -C ₂₀
Carbopack B	60/80	100	0.36	> 400	C ₅ -C ₂₀
Carbopack C	60/80	10	0.72	> 400	C ₁₂ -C ₂₀
Carbopack F	60/80	5	0.66	> 400	> C ₂₀
Carbopack X	40/60	250	0.41	> 400	C ₃ -C ₅
Carbopack X	60/80	250	0.41	> 400	C ₃ -C ₅
Carbopack Y	40/60	25	0.42	> 400	C ₁₂ -C ₂₀
Carbopack Y	60/80	25	0.42	> 400	C ₁₂ -C ₂₀
Porous Polymers					
Supelak-2	20/60	300	1.02	200	> C ₁₂
Supelak-2B	20/60	300	1.02	200	> C ₁₂
Supelak-2B	20/60	300	1.02	200	> C ₁₂
Supelak-2B	20/60	300	1.02	200	> C ₁₂
Tenax TA	60/80	35	0.25	350	C ₅ -C ₂₆

外層管柱，而被乾燥氣體帶走，達到除水的效果。絕大部分的分析樣品則繼續流動，然而極性較高的 VOCs，如 chlorobenzene、MTBE、acetone 及 isoprene 等，在流經 nafion 管過程因為這類分子的極性較高，容易跟隨水氣被帶離，而導致分析時回收率的降低，因此常以氮氣乾吹吸附管的方式代替此方式。

(2) 化學吸附方法

以化學吸附劑 (chemical sorbents) 填入不鏽鋼管或玻璃管中，當分析樣品經由幫浦抽入管中時，會與吸附劑表面產生凡得瓦爾作用力 (Van der

Waals forces)，利用吸附劑之微孔洞與分子間作用力固定 VOCs 分子，能夠在室溫或略低於室溫的條件下進行分析樣品的濃縮，因此可達到分析樣品濃縮的效果。常使用的吸附劑可分為含碳物質與多孔聚合物 (porous polymers) 兩大類，如表 2，利用化學吸附劑的採樣方式可對於採樣的體積大大的提升，不必侷限於傳統採樣罐的的體積，採樣的體積可達數百升，端看各種化學吸附劑對各物種間的破出體積 (breakthrough volume) 而定^(22,23)，破出體積為吸附劑吸附分析物的最大容量，而破出體積的大小則與吸附劑表面積 (specific area) 和孔徑 (pore size) 有關，吸附劑的表面積愈大，吸附能力就愈

強，對於小分子而言就必須選擇表面積大的吸附劑，而孔徑愈多時，吸附劑所能吸附的量也就愈多。

含碳化合物可區分為：活性碳 (activated carbon)、石墨化碳黑 (graphitized carbon blacks) 及碳分子篩 (carbon molecular sieves)，各類吸附劑性質見表 4。活性碳 (activated carbon) 有極高的吸附表面積 (300–2000 m²/g) 與一些活化官能基，且具極高的耐熱溫度，可高達 700 °C 以上。其缺點為部分吸附劑會吸附水氣與不可逆之脫附，且極強的吸附能力使其在熱脫附時，無法將所有被吸附的物質完全脫附，直接影響回收率與層析再現性的表現。石墨化碳黑在製造上去除了一些官能基，使得一些極性的物質 (如水氣) 無法吸附在此類吸附劑上，此類的產品有 carbotrap、carbopack 等系列⁽²⁴⁾，較大的石墨化碳黑產生較小的表面積，表面積範圍在 5–100 m²/g 之間，不同的吸附表面可使其有廣範圍的吸附能力，利用本身與分析物質之間的凡得瓦爾作用力作為吸力，常用於吸附 C₅–C₁₂ 的分析物質。碳分子篩類吸附劑由於表面積普遍較大，對於小分子甚至極性分子都能有效的吸附在其表面上，可吸附 C₂–C₁₂ 的碳氫化合物與一些氣體如二氧化碳等，缺點為易吸附水氣，因此在使用時必須利用除水裝置或用氮氣乾吹的方式減低水氣對於層析結果的影響⁽²⁵⁾。

多孔性聚合物 (porous polymers) 包含一系列各種不同吸附表面的聚合物，如表 2。Tenax 系列因其對於熱穩定性 (可達 400 °C) 與其疏水性，適合用於大氣採樣及熱脫附法上。此一系列包括 GC、TA、GR。GC 在一些含有高氧化劑的環境中，如臭氧、二氧化氮等，會產生 benzaldehyde 及其他氧化物，造成分析時的誤差⁽²⁶⁾。TA 在製造時利用高溫以減少聚合物中所懸浮的溶劑，故比 GC 有較低的背景空白值，較適合低濃度環境採樣用。GR 為 Tenax 與 23% 石墨化碳黑相混合，保有 Tenax 疏水特性與較大的破出體積以及能吸附較低分子量的特性⁽²⁷⁾。多孔性聚合物除 Tenax 系列外尚有 Chromosorb、Porapak、HayeSep 與 XAD 等系列，同樣有著相當不錯的吸附效果。然而在高溫下聚合物吸附劑釋出苯或其他 VOCs 的問題會造成分析時

的干擾⁽²⁸⁾，因此目前 VOCs 的分析愈來愈趨向使用碳分子篩吸附劑。

近年來多孔性物質如 MCM-41、MCM-48 陸續被開發⁽²⁹⁾，通常為以矽或鋁為結構之骨幹的中孔徑分子篩 (pore size 15 Å–100 Å)，與先前討論之碳分子篩相比有更好的熱穩定性，孔徑也非常規則，非常適合為污染物的濃縮與氣體物質的分離。惟其孔徑較商業化碳分子篩大 (註：碳分子篩之孔徑一般小於 15 Å，稱之為微孔徑物質 (microporous molecular sieves))，因此在分子吸附的選擇上偏向較大的 VOC 分子，例如在本實驗室先前的研究中顯示，MCM-41、MCM-48 在針對 C₂–C₁₂ 的混合標準氣體中只對 C₈ 以上的 VOC 分子有極佳的吸脫附能力，在這一分子區間的吸脫附效能要遠比商業化碳分子篩為佳^(30,31)。

由於各種碳吸附劑的吸附範圍有限，碳吸附劑在單獨使用時對於廣範圍 VOCs (C₂–C₁₂) 吸附效果並不佳，必須以多重組合所謂的「多重床 (multi-sorbent bed)」以利吸附，利用此方法不僅可以免除使用物理吸附方式下使用冷劑的多餘花費，更可以利用吸附劑的調配控制欲捕捉的分析物質，例如針對低碳數的物種 C₂–C₅ 之組合，此種多重床包括兩種吸附劑，分別是針對 C₂ 與 C₃ 的 VOCs 其沸點較低的特性，因此選用孔徑較小的吸附劑如 Carbosieve S III，與對於碳數在 C₃–C₅ 之間有良好吸附性的 Carboxen1000 吸附劑依序填充而成，空氣樣品在採樣時應先接觸 Carboxen1000，再接觸 Carbosieve S III，使得高碳數的物種停滯在吸力較弱的吸附劑上，而低碳數的物種則透過吸力較弱的吸附劑後，而停滯在較強吸附劑。當分析系統進行進樣步驟時，則熱脫附反向吹出，Sacks 等人⁽³²⁾ 與本實驗室⁽³³⁾ 均發現若未反相吹出分析樣品，會導致波峰變寬分裂或是圖譜脫尾的現象，顯示熱脫附時的不連續性，同時也避免高碳數的物種被強吸附劑捕捉後，未能完全脫附而造成記憶效應 (memory effect)⁽³⁴⁾ 的問題，導致分析結果再現性不佳的現象。針對高碳數的物種 C₆–C₁₂ 則可選用孔徑較大的吸附劑，組合方式依序分別為 carboxen1000、carboxen1003 與 carbotrap，與之前相同的是為了避免記憶效應的發生，吸附劑排列順序同樣為由弱至強。

(3) 物理及化學混合吸附法使用

對於 VOCs 中的極小分子而言，如 C_2 分子，由於使用化學吸附劑填充於吸附管柱內，在室溫下所產生的凡得瓦爾力中的分散力 (dispersive force) 微弱，對於極小分子的吸附力不足，故無法將之固定。此時可用降溫方式降低分子的動能，使之能被分散力固定，因此可利用「電子式降溫方法」將吸附劑降至負溫，提高極小分子物種如乙烷 (ethane, b.p. = -88.5°C)、乙烯 (ethene, b.p. = -103.62°C) 及乙炔 (acetylene, b.p. = -84.57°C) 的捕捉效率，達到濃縮的步驟⁽³⁵⁾，值得一提的是此三種 C_2 物質若完全使用物理冷凍吸附法，則冷凍溫度需降至 -160°C 以下，而以化學吸附劑輔助吸附的情形下，只需將溫度降至 -20°C — -30°C 即可有效捕捉此三種 C_2 物質。降溫方式一般有四種，分別為冷劑、壓縮機冷卻、渦漩管 (vortex tube) 與電子式降溫，由於冷劑並不經濟且有後勤補給問題，而壓縮機體積重量又太大，因此近年來普遍使用渦漩管或電子式降溫。又渦漩管降溫必須要有空壓機的配合，且降溫極限不若其他方法，因此電子式降溫法搭配吸附劑吸附方式就成為近年來較受歡迎的作法。其主要是利用皮爾特晶片降溫原理 (Peltier effect, Peltier, Jean Charles 1785—1845)⁽³⁶⁾，利用 *P*-type 與 *N*-type 半導體間的金屬差異性，在串聯的半導體晶片上加一定電壓之直流電，當電流通過二種不同的半導體的界面時，在接點一邊放熱，另一邊吸熱，會產生溫度差的現象，如此便在晶片的兩面產生 $50-70^\circ\text{C}$ 的溫差。利用此原理可將較冷面降溫至 -30°C 以下的低溫，將原本不易吸附的低沸點物種，如乙烷、乙烯有效的吸附，如此便可將 C_2-C_{12} 的物種進行全物種的吸附，倘若不使用降溫的機制，在室溫下碳分子篩就只能從 C_3 (propane 和 propene) 開始有定量的吸附效果。

2. 分離—管柱層析原理

在 1950 年代早期所有氣相層析管柱的使用均以填充式管柱 (packed column) 進行層析，填充式管柱內部填入 $0.1-0.6\text{ mm}$ 的粒狀或粉狀的材料，動相則附著在細小且鈍性固體支撐表面，呈現薄膜狀態。然而此類管柱的理論板數無法負擔成分複雜

的分析物，於是在 1950 年代末期開始發展毛細管式管柱，此類管柱在當時已被證實具有 30 萬以上的理論板數，但由於樣品容量很小、管柱脆弱、樣品注射與管柱連接至偵檢器等技術上的發展限制，直到 1970 年末期才克服了這些問題，同時也因為毛細管發明專利過期，而開始被大規模發展，因而逐漸製造出合乎使用的高解析毛細管管柱。

現今所使用的毛細管管柱有三種基本的類型：

(1) WCOT (wall-coated open tubular)，(2) SCOT (support-coated open tubular)，(3) PLOT (porous layer open tubular)。WCOT 管柱為毛細管管柱內層塗附一層薄膜靜相，而 SCOT 管柱則在毛細管管柱內融入固體支撐物而以液相薄膜塗附。早期 WCOT 管柱由不鏽鋼、鋁、銅或塑膠製成，後來改用玻璃材質，此時利用強鹽酸水溶液或氣態鹽酸或氫氟化鉀「蝕刻」管柱內層，使填入之靜相物質與之更緊密的鍵結，1979 年之後新式的 WCOT 管柱問世，被稱為 FSOT 管柱 (fused-silica open tubular column)，此類管柱是將含有微量金屬氧化物經特別純化的矽化合物所製成，這些毛細管管柱較玻璃材質有更薄的管壁，材質容易形變，可纏繞成直徑只有幾十公分的圓圈，且其物理強度極強，與樣品成分有更低的反應性，因此已成為近年來應用最為廣泛的層析管柱。

運用管柱層析，除了針對分析物種性質，選擇適當類型的管柱外，還必須考慮所選擇的管柱膜厚、內徑與長度。在描述內徑與膜厚之間的相互關係可以「相比值 (phase ratio, β)」解釋，

$$\beta = \frac{r}{2d_f}$$

式中 r 為管柱內半徑； d_f 為膜厚

膜厚主要影響分析物質在管柱中的滯留性，對於相同內徑、長度的管柱而言，管膜厚愈厚，則 β 愈低。又因為 $K = \beta \cdot k$ 式中 K 為分配係數 (partition coefficient)； k 為承載係數 (capacity factor)，當使用長度、內徑、靜相且溫度相同下的管柱時，則 K 值相同，若薄膜增加則相對比就會降低，且 k 值會增大，因此層析峰會因此延遲出現⁽³⁷⁾。對於相同內

徑、長度的兩支管柱，例如同樣為 0.53 mm 內徑，膜厚各為 1.0 μm 與 5.0 μm ，則分離兩支層析峰 ($\alpha = 1.05$ ，代表非常靠近的層析峰)，則膜厚 5.0 μm 的管柱所需的理論板數較薄膜管柱為低，依公式：

$$n = 16R^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{k + 1}{k} \right)^2$$

若 1.0 μm 的管柱需 27,120 個理論板數，則 5.0 μm 的管柱需 19,256 個理論板數，意為增加膜厚會使 β 下降 k 上升，因此只需較少的板數就能分開兩個物質。但此一效应在低 k 值下比較顯著。換言之，對揮發度高的物種 (k 值小)，增加膜厚則解析的優點愈能夠被彰顯。相反的，對於沸點較高的物質，增加膜厚所造成的上述優點 (在固定 k 值下所需的板數較少) 較不易看到，同時又因為增加膜厚會使得相同內徑、長度的管柱顯著降低其總板數 (根據 Van Deemter eq.)，使得此一效應更甚於之前的優點，反而不利分離。對於 VOC 物質若沸點範圍較大，則對於膜厚的選擇就必須同時兼顧高沸點與中低沸點的物質。

管徑則是指管柱的內徑，商業化的管內徑通常為 0.1 mm、0.25 mm、0.32 mm 及 0.53 mm，管徑愈粗，分析物在管柱中的解析度愈差；而管徑愈細，則解析度愈佳，但對樣品的承載量愈低，解析度大致與管內徑的平方成反比關係。而管柱的長度也是影響層析的主要原因之一，管柱愈長分析物在管柱中流析的時間也較長，此為正比的關係，在本研究中使用 50–60 m 的管柱，而通常標準的管柱長度約為 30 m。在適當的管柱膜厚、管徑與長度搭配下，能將每一種管柱的運用發揮到其應有的水平。

3. 偵測原理

分析樣品經由濃縮與分離的步驟最後就是經由偵檢器偵測。氣相層析中理想的偵檢器應具有下列的特性：具有適當的靈敏度，現今偵檢器靈敏度範圍已可達到 $10^{-9} - 10^{-15}$ g/s、必須具備良好的穩定性、溫度範圍必須能達到 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上、偵測時間必須要很短、對於樣品不具破壞性，且偵測原理具選擇性或針對性，然而沒有任何偵檢器具備以上所

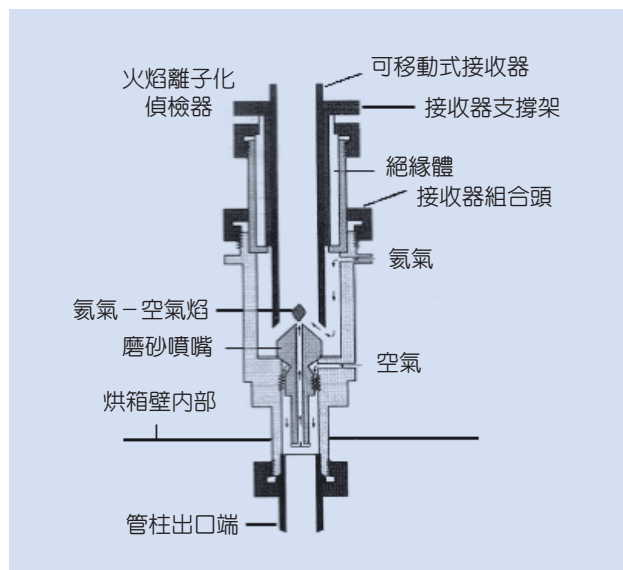


圖 5. FID 的簡圖，利用氬氣與空氣的燃燒使分析物在此過程中產生離子與電子，經由位於火焰上的接收器可接收其電流變化而測量物種，各種氣體 (空氣，氬氣與輔助氣體) 的流量均由電子式壓力流量控制器 (proportional valve and pressure sensor) 所控制。

有的條件，但是仍有一些偵檢器是合乎大部分特性的。

火焰離子化偵檢器 (flame ionization detector, FID) 為氣相層析儀最為廣泛使用的偵檢器之一，幾乎可滿足上述所有的條件。來自管柱的流出物與氬氣、空氣混合後點火，大部分有機化合物在氬-空氣焰的溫度下熱解，產生離子與電子，如此能使火焰導電，在燃燒頭的兩端加數百伏特的電壓，接收極置於火焰上，產生電流 (10^{-12} 安培) 後導入高阻抗放大器以便量測，如圖 5 所示。

有機化合物在 FID 中所產生的離子數目或電流值與火焰中碳原子被氧化的數目成正比，所以 FID 所偵測到的訊號與進入 FID 所產生碳離子碎片大小會成正比關係^(38,39)，故可利用 FID 之感度除以各物種之間碳數與濃度，而得到一感應因子，來表示樣品進入偵測器的實際數量，以下為單位碳感度 (percarbon response, PR) 之計算公式⁽⁴⁰⁾。

$$\text{PR} = \frac{A_i}{C_n \times C_i}$$

PR：化合物之感應因子
 A_i ：物種 i 之積分面積
 C_i ：物種 i 之絕對濃度
 C_n ：物種 i 之所含碳數

由於 FID 偵測極限低 (10 ppb)、偵測範圍極廣 (線性範圍 10^6)、體積輕巧、耐用度高、容易維修，唯一的缺點是 FID 只可做定量分析而無法做嚴格的定性分析，一般的定性工作只能依賴滯留時間，因此對於嚴謹的定性工作往往需依靠 MS，但倘若對空氣中的主要 VOCs 成分，在 PLOT 或 DB-1 管柱下的物質在預先以 MS 定性後，即可以 FID 進行例行性大規模的分析工作。

五、VOCs 監測裝置技術現況

現今的 VOCs 監測可大致分為兩類，第一類為非即時監測系統如採樣罐、吸附管方式。採樣罐作為樣品收集法，即 TO-14、TO-15 與我國環保署公告的 NIEA A715.11B (空氣中有機化合物檢測方法—不鏽鋼採樣筒／氣相層析質譜儀法) 為代表；TO-14 使用採樣罐採樣，利用物理冷凍吸附法作為濃縮方法，配合 GC/FID/ECD 對於 VOCs 中非極性的 39 種物質做分析。TO-15 同樣使用採樣罐採樣，利用物理吸附法作為濃縮方式，配合 GC/MS 對於 VOCs 中極性與非極性的 97 物質做分析，包括碳氫化合物、鹵碳化合物等。而台灣環保署所制定的 NIEA A715.11B 則是使用採樣罐採樣，利用物理吸附方式作為濃縮方式，配合 GC/MS 對於 VOCs 中 61 種物質，包括碳氫化合物與鹵碳化合物進行分析。吸附管方式則以美國環保署公告的 TO-17 方法作為基礎的樣品收集方式，此方法利用採樣管內填入化學吸附劑做樣品收集與濃縮的動作，再脫附至聚焦為目的之濃縮管，同樣使用 GC/MS 對於 43 種碳氫化合物與鹵碳化合物做分析，利用採樣罐採樣再經由分析系統檢測的方法，可以在同一時間進行多點式的採樣，有助於通盤了解 VOCs 濃度的空間分布。

第二類為即時採樣方式，如國內環檢所公告的 NIEA A505.10B (空氣中有機光化前驅污染物自動

連續監測方法—氣相層析法) 為即時樣品採樣的方法，此方法為本實驗室所開發，亦是現今唯一的自動化 VOCs 監測標準方法 (註：美國目前尚無類似方法)，能對於空氣中數十種碳氫化合物進行即時且自動化連續的監測，而本研究即是採用與本實驗所發展的 NIEA A505.10B 方法作為樣品收集與濃縮的方法。先對於 VOCs 各物種群利用物理或化學的方式濃縮與前處理，使各物種的濃度達到可偵測的範圍，再經由適當氣相層析管柱選擇，將成分複雜的 VOCs 運用各物種與各式管柱間作用力的不同而產生分離的效果，利用雙管柱進行分離， C_2-C_5 的 VOCs 使用 PLOT 管柱、 C_6-C_{12} 的 VOCs 則使用 DB-1 管柱，最後將分離過後的 VOCs 導入偵檢器進行偵測，如圖 6 所示。此系統已多次用於實際監測工作，例如與中興大學合作的探空氣球實驗的研究，利用 16 連續進樣裝置，搭配整套雙吸附管雙管柱 VOC 分析系統連續監測中興新村的 VOC，所得的層析結果如圖 7 與圖 8。

此自動分析系統在實際運用上，由於使用化學吸附劑填充吸附管去除液態氮降溫的麻煩與後勤的補給，省去不少的麻煩，而吸附管控溫裝置

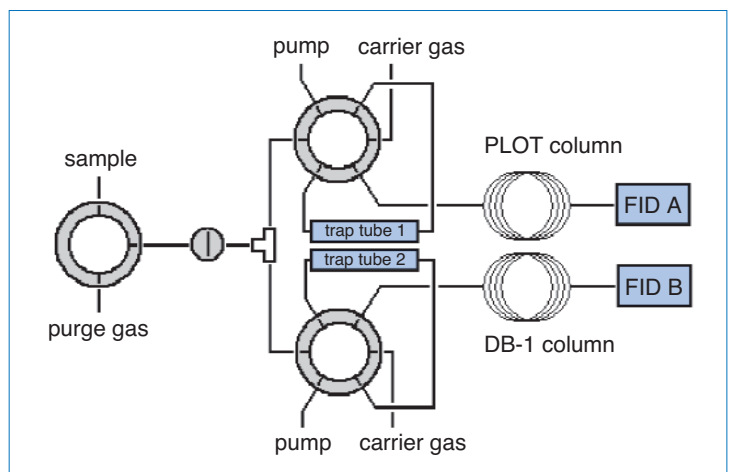


圖 6. 針對 C_2-C_{12} 的 VOCs 物種分析所開發之雙吸附管，雙管柱 VOC 自動分析系統裝置圖，配合 PLOT 管柱與 DB-1 管柱性質設計適合的多重床吸附管，各自分析 C_3-C_5 與 C_6-C_{12} 的 VOCs，若在 trap tube 1 以皮爾特致冷晶片降溫至 -30°C ，則可分析 C_2 物種。

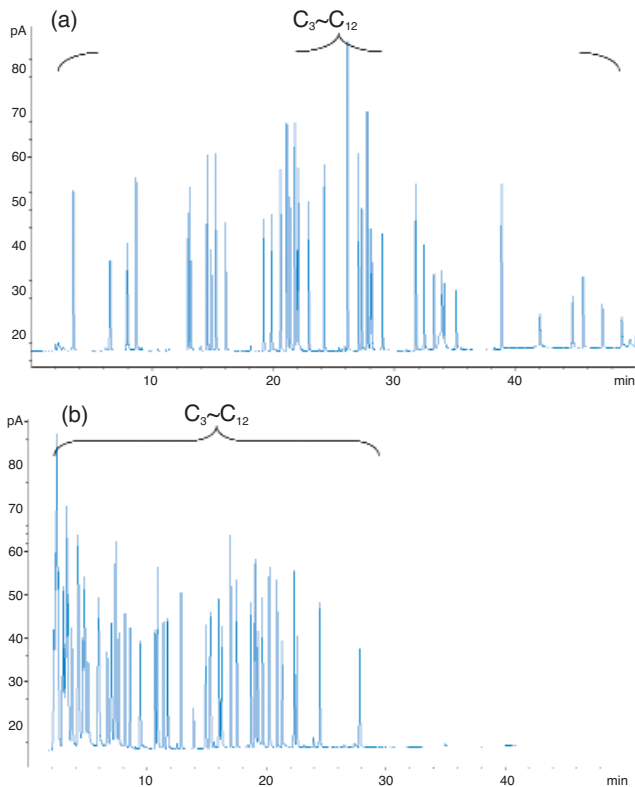


圖 7. 運用雙吸附管，雙管柱 VOC 自動分析系統所得到的標準品圖譜，(a) 為 PLOT 的層析結果，(b) 為 DB-1 的層析結果。

(Power 535, Power Process Controls, Skokie, IL, USA) 更是提高了吸附管在低溫吸附與高溫脫附穩定的溫度控制，使溫度誤差範圍小於 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，使濃縮進樣的步驟得以精確的控制，且雙管柱在分離 VOC 能依照各自的雙吸附管濃縮進樣而得到 C_2-C_5 與 C_6-C_{12} 兩相互補的 VOC 全物種層析結果，更是此系統一大優點，在實際使用時證明遠較大部分商業化類似系統仍然使用液態氮的方法更加便利，也使得無人連續量測變得方便許多。然而在實際運用上，此裝置由於使用的元件如閥門、溫控器與管線較多，系統複雜度較高，在架設與維修時較不易，並且由於閥體頗多，在閥體長時間使用下會有無可避免的磨耗，長時間使用可能導致系統故障而無法得到穩定的層析結果。而使用雙 FID 偵測更是耗費頗多氣體，如 FID 燃燒所需要的氫氣、空氣與輔助氣體氮氣等。就層析結果而言，雖然已有不錯的結果，但有許多層析峰仍有些微脫尾的現象，而此脫尾的

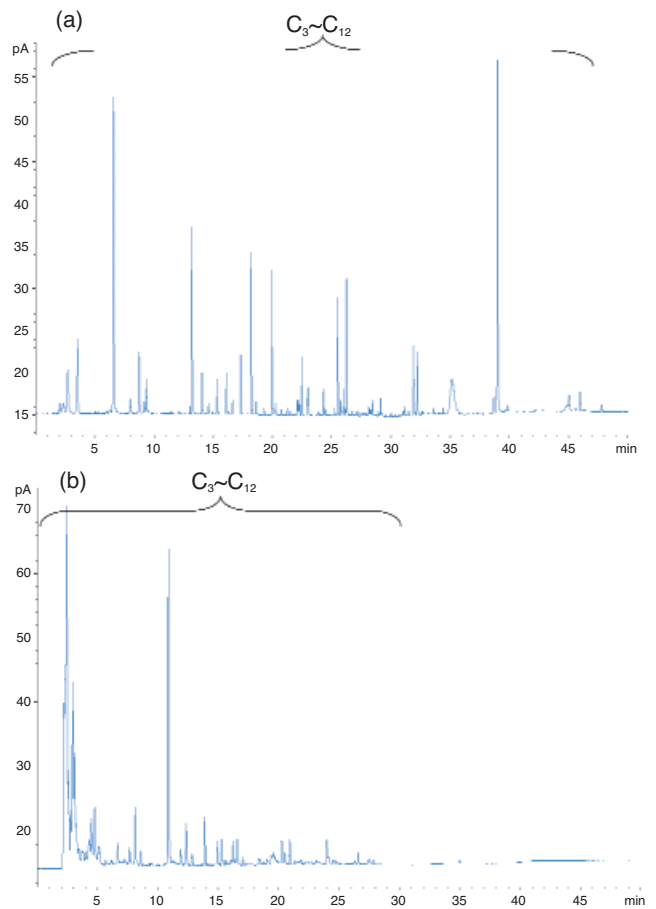


圖 8. 運用雙吸附管、雙管柱 VOC 自動分析系統所得到的實際空氣檢測的圖譜，(a) 為 C_3-C_{12} 經 PLOT 管柱的層析結果，(b) 為 C_3-C_{12} 經 DB-1 管柱的層析結果。

現象導致部分層析峰未能完全分開，這更是此系統可再改善的部分。針對這些部分，一套以 Heart-cut 技術應用，搭配氣相層析儀加上火燄離子偵測器的開發，則保留原有優點且克服了上述缺點。

Heart-cut 技術可比喻為一種「層析手術」，能將某一沸點或極性範圍的分析物切下，再「移植」至可提供適當層析條件之管柱進行精細的分離。對於成分或化性複雜的樣品而言，往往單一層析管柱不足以完全分離 VOCs 所有物種，必須要使用 PLOT 與 DB-1 兩種不同性質的管柱進行分離，因此經過 Heart-cut 的層析手術後，將各段分析物送至合適的分析管柱，每一管柱只需負責分離各自部分的物質，不適合在此一管柱分離的物質就不會在

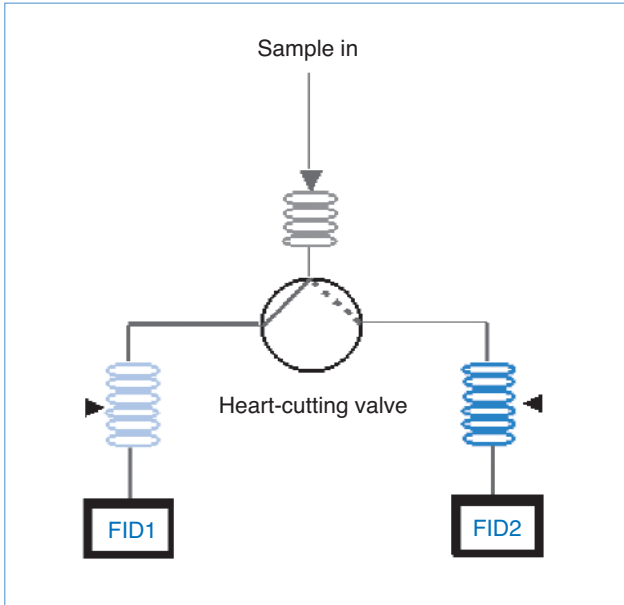


圖 9. Heart-cut 技術的概念圖，由三支管柱與一流路切換裝置 (heart-cutting valve) 所構成，分析物進入第一支管柱後可利用流路切換裝置將分析物隨心所欲導入任一管柱中進行分離。

最後的層析圖譜上出現，如圖 9 與圖 10 所示。由於同時使用兩支不同性質的管柱完成單管進樣的樣品分析，因此稱之為二維層析 (2D-GC)，為了有別於近年來所發展的廣泛二維層析 (comprehensive GC × GC) 技術^(41,42)，我們稱此 Heart-cut 技術為基

本二維層析 (basic 2D GC)^(43,44)。

在實際應用實例上，環保署於 2001 年起在臺灣地區陸續架設了 8 座測站，企圖了解部分地區之高臭氧成因，使用 Heart-cut 裝置搭配 GC-FID 對於空氣中數十種 VOC 每天進行自動連續監測。此外，針對毒性物質如苯、甲苯、對二甲苯等致癌風險較高的 VOC，則又於 2003 年起在臺灣地區架設了 10 座自動連續測站，評估這類物質所造成的健康風險。

而 Heart-cut 自動分析系統，使用單一 FID 即可在短時間內偵測 C₃-C₁₂ 的 VOCs 更是層析技術上的一大突破，如圖 11 所示。而單一 FID 的使用不僅可減少雙 FID 多餘元件的使用與額外氣體的耗費，如此一來便節省多餘儀器裝置與氣體的費用，且可將雙層析圖譜的輸出簡化為單一層析圖譜。利用 GC 溫度、載流氣體的壓力與電磁閥切換時機確實掌握，系統即可在一小時之內從樣品進樣到層析完全，滿足真實環境中即時監測之需求，為目前類似研究中最具挑戰性的設計。

六、結論

VOCs 的分析儀器在近幾年陸續出現新的自動化監測儀器，以滿足若干研究空氣污染問題上的需求。利用採樣罐採樣再經由分析系統檢測的方法，

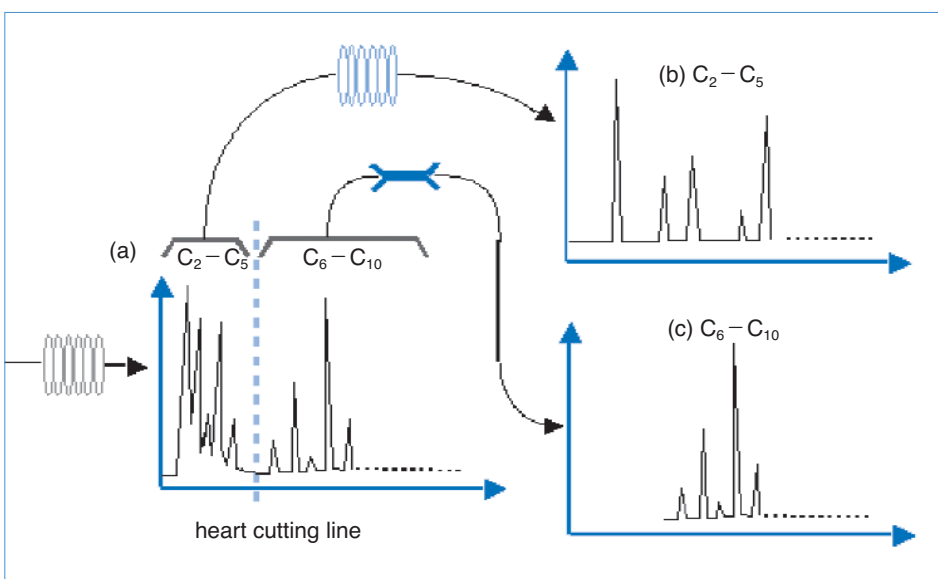


圖 10.

(a) 為分析物只經過第一支管柱層析之圖譜，層析結果不佳，僅具備初步分離的效果。(b) 與 (c) 為 C₂-C₅ 與 C₆-C₁₂ 分析物再經由適當的管柱層析後所得圖譜，層析結果明顯提升。

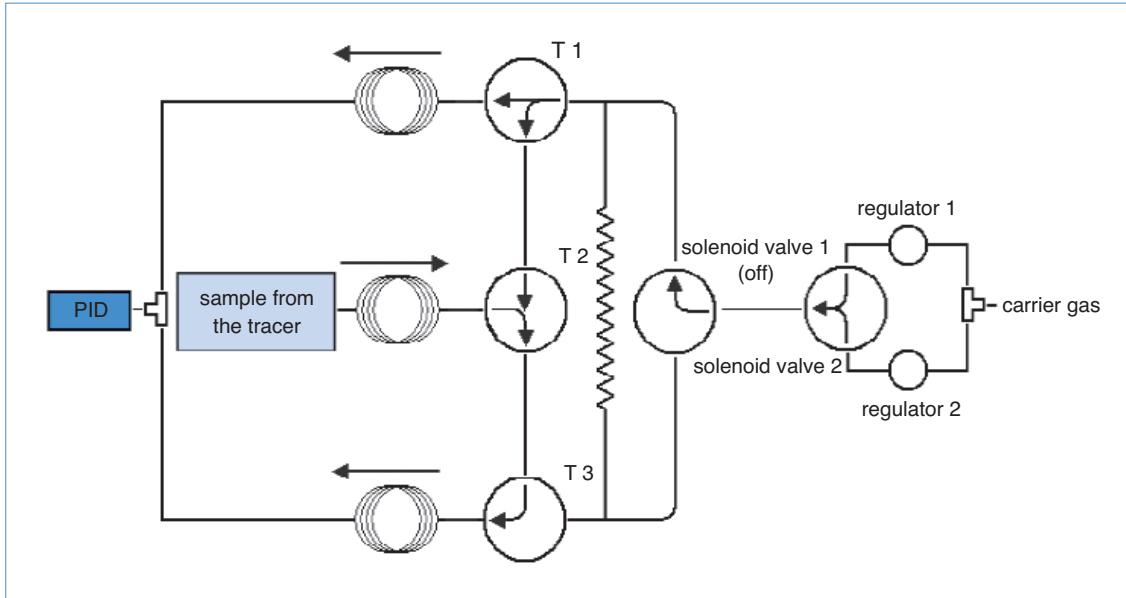


圖 11. Heart-cut 自動分析系統使用單一 FID 的裝置圖，包含單多重床吸附管前濃縮裝置，heart-cut 裝置、PLOT 與 DB-1 雙管柱、自動化氣流切換裝置與單一 FID。

可以在同一時間進行多點式的採樣，有助於通盤了解 VOCs 濃度的空間分布。雙管柱自動分析系統與 Heart-cut 自動分析系統在實際運用上，由於使用化學吸附劑填充吸附管去除液態氮降溫的麻煩與後勤的補給省去不少的麻煩，管柱在分離 VOC 時能依照各自的雙吸附管濃縮進樣而得到 C_2-C_5 與 C_6-C_{12} 兩相互補的 VOC 全物種層析結果，也使得無人連續量測變得方便許多。而 Heart-cut 自動分析系統，使用單一 FID 即可在短時間內偵測 C_3-C_{12} 的 VOCs 更是層析技術上的一大突破，系統在一小時之內即可從樣品進樣到層析完全，滿足真實環境中即時監測之需求，為目前類似研究中最具挑戰性的設計。

參考文獻

1. 行政院環境保護署: <http://www.epa.gov.tw/>
2. John, H. Seinfeld, *Science*, 243 (1989).
3. *United Nations Environmental Programme (UNEP)*, September 16, Montreal (1987).
4. D. B. David, *EPA Journal*, 172 (1991).
5. World Meteorological Organization, 1995. Scientific assessment of ozone depletion: 1994. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 37, Geneva, Switzerland, February.
6. R. F. Sawyer, R. A. Harley, S. H. Cadle, J. M. Norbeck, R. Slott, and H. A. Bravo, *Atmos. Environ.*, **34**, 2161 (2000).
7. M. Placet, C. Mann, R. O. Gilbert, M. Niefer, Emissions from Stationary Sources., *Atmos. Environ.*, in press (2000).
8. J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, **21**, 2275 (1987).
9. A. Finizio, D. Mackay, and T. Bidleman, *Atmos. Environ.*, **31**, 2289 (1997).
10. W. L. Ghameides, F. Fehsenfeld, M. O. Rodgers, C. Caedelino, J. Martinez, D. Parrish, W. Lonneman, D. R. Awson, R. A. Rasmussen, P. Immermam, J. Reeberg, P. Iddleton, and T. Ang, *J. Geophy. Res.*, **97**, 6037 (1992).
11. F. M. Bowman and J. H. Seinfeld, *J. Geophy. Res.*, **99**, 5309 (1994).
12. R. Atkinson, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1 (1990).
13. T. F. Bidleman, *Environmental Science and Technology.*, **22**, 361 (1988).
14. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/ord/00161.txt>
15. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-15r.pdf>
16. <http://www.niea.gov.tw/niea/AIR/A71511B.htm>
17. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>
18. <http://www.niea.gov.tw/niea/AIR/A50510B.htm>
19. R. Simo, J. O. Grimalt, and J. Albaiges, *Journal of Chromatography A.*, **655**, 301 (1993).
20. J. Y. Lai, D. He. Matisova, E. Singer, and H. Niki, *J. of Chromatography.*, **643**, 77 (1993).
21. J. Dewulf and H. Van Langenhove, *J. of Chromatogr. A.*, **843**, 163 (1999).
22. R. H. Brown and C. J. Pumell, *J. of Chromatography.*, **178**, 79 (1979).

23. F. J. Reinecke and K. Bachmann, *J. of Chromatography*, **323**, 323 (1985).
 24. F. Bruner, G. Crescentini, and F. Mangani, *Chromatographia*., **33**, 565 (1990).
 25. A. J. Nunez, L. F. Gonzalez, and J. Lanak, *J. of Chromatograph*., **300**, 127 (1984).
 26. H. L. Crist and W. J. Mitchell, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 1260 (1986).
 27. X. L. Cao and C. N. Hewitt, *Atmospheric Environment*., **27A**, 1865 (1993).
 28. K. K. Unger, *Anal. Chem.*, **55**, 361A (1983).
 29. W. Engewald, J. Porschmann, and T. Welsh, *Chromatographia*., **30**, 537 (1990).
 30. J. W. Lee, J. W. Lee, G. S. Wang, S. H. Suh, and H. Moon, *J. Chem. Eng. Data*., **48**, 381 (2003).
 31. 吳季融, 王家麟, 空氣中有機污染物自動分析技術之開發研究, 國立中央大學化學研究所碩士論文 (2003).
 32. J. M. Sanchez and R. D. Sacks, *Anal. Chem.*, **75**, 978 (2003).
 33. J. L. Wang and W. L. Chen, *J. Chromatography A*., **927**, 143 (2001).
 34. USEPA; *Compendium Method TO-2: Method for the Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air by Carbon Molecular Sieve Adsorption Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*.
 35. M. Holdren, S. Danhof, M. Grassi, J. Stets, B. Keigley, and V. Woodruff, *Anal. Chem.*, **70**, 4836 (1998).
 36. Peltier Coolers by Victor Rudometov, Eugene Rudometov <http://www.digit-life.com/articles/peltiercoolers/>
 37. L. Michael, *Advantages and Applications of Wide-bore, Thick-film Capillary Columns in GC*, Duffy (1985).
 38. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Hanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
 39. M. E. Davis, S. Saldarriaga, C. Montes, J. Graces, and C. Crowder, *Nature*., **311**, 698 (1988).
 40. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*., **359**, 710 (1992).
 41. J. V. Seeley and P. A. Bueno, *Galveston Island, TX*, September. 10 (2002).
 42. J. V. Seeley, R. LaClair, and P. Bueno, *A. Comprehensive Two-Dimensional GC Symposium Differential Flow GCxGC without Diaphragm Valves: A Simple and Robust Way to Produce Two-Dimensional Separations*.
 43. D. R. Deans, *Chromatographia*, **1**, 18 (1968).
 44. D. R. Deans, *J. Chromatogr*, **203**, 19 (1981).
-
- 王介亨先生為國立中央大學化學系博士班學生。
 - 王家麟先生為美國加州大學歐文校區化學博士，現任國立中央大學化學系教授。
 - Chieh-Heng Wang is a Ph.D. student in the Department of Chemistry at National Central University.
 - Jia-Lin Wang received his Ph.D. in chemistry from the University of California, Irvine, USA. He is currently a professor in the Department of Chemistry at National Central University.