

環境大氣中污染物微量指紋圖譜研究一(子計畫六)

環境大氣中含硫污染物微量指紋圖譜研究

Study of finger prints of trace sulfur pollutants in the environment

計畫編號：NSC 87-2113-M-032-014

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：薛文發 淡江大學化學系

一、中文摘要

本研究的目的在探討環境大氣中含硫污染物微量指紋圖譜的分析，研究計畫分三年完成。本計畫主要分二部分，第一、使用吸附劑或採樣袋採樣，配合變溫熱脫附法(PTD)和 GC/FPD 的分離及偵測系統來分析污染地區含硫污染物的指紋圖譜。第二、使用無火燄(flawless)的硫化學發光偵測器(SCD)來研究污染地區的指紋圖譜。本計畫的研究地區將包括高雄地區的石化廠，桃園地區的石化廠，竹南養豬實驗所。

關鍵詞：含硫污染物；指紋圖譜；變溫熱脫附法；火燄光度偵檢器；硫化學發光偵檢器；氣體層析法

Abstract

The aims of this research program has two. First, using programmed-temperature vaporizing(PTV) injection and programmed-temperature thermal desorption(PTD) method with gas chromatograph and flame photometric detector(FPD) to study the fingerprints of the trace level sulfur pollutants in the environment. The analysis of the trace sulfur pollutants will be preformed by fused silica capillary column. Secondly, based on PTV and PTD methods, we will also use gas chromatograph with flameless sulfur chemiluminescence detection(SCD) to study the finger prints of sulfur pollutants. In this research program, the trace sulfur pollutants from the environment will be adsorbed by adsorbents and desorbed according to the programmed

temperature desorption method. The PTV method can improve the quantitative results for the analysis of pollutants.

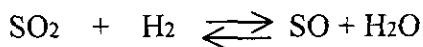
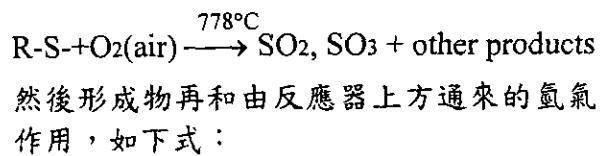
Keywords:Fingerprint; PTV; FPD; SCD;
Sulfur pullutants; gas chromatography

二、計畫緣由與目的

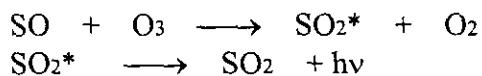
空氣污染中會產生惡臭者通常稱之為惡臭物質。惡臭物質一般多為複合性氣體，以化學成份區分時，可分為硫化合物、氮化合物、氯化合物、脂肪族化合物和碳氫化合物等五類，其中又以硫化物為主要物質。惡臭物質在極低之濃度(ppb)時即可經由人類之嗅覺而引起厭惡感或不適，所以造成之受害與申訴事件較其他污染公害為多。在惡臭物質的主要發生源中，石油煉製工廠為最普遍且複雜的發生源之一。因為石油煉製過程中之原油與產品大都帶有產生惡臭之物質（主要為石油中不純物之化合物，如硫化物）。根據國外的研究報告，石油煉製工廠所排放的惡臭物質，屬硫化物類的有 H_2S (硫化氫)、 COS 、 CS_2 、 CH_3SH (甲硫醇)、 CH_3SCH_3 (二甲硫)和 CH_3SSCH_3 (二甲二硫)為代表性的惡臭物質。研究空氣中的惡臭物質，有些方法尚在發展改進中。本研究的目的即在研究石化區之有關工廠及廢水處理廠和其他污染地區所排放含硫污染物之氣體層析法的指紋圖譜，並利用此指紋圖譜作為其各有關工廠和污染地區之排放特性的認定。

一般在測定硫化物時，常用的偵測器為火焰光度偵測器(FPD)。近幾年來也有新的偵測器出品，如硫化學發光偵測器(SCD)。SCD的感應線性關係和靈敏度比

FPD好，但操作的穩定度卻沒有FPD好。另外，H₂和O₂比率變化時也影響到感應的大小。所以在使用SCD時，尋求最佳的H₂/O₂比是很重要的課題。直到最近，SCD也有了改進，即發展無火燄的SCD。在無火焰的SCD中，SO自由基的形成是經由反應形成而非由燃燒形成，所以就要有一個反應器，此反應器要能耐高溫(800°C)，以利反應的進行。下式的反應首先在反應器中進行：



所形成的SO自由基再和SCD的reaction cell之中的O₃作用，如下式：



無火燄的SCD，因為整個系統是在封閉中，因此所有的反應物皆會全部收集到SCD的reaction cell，而火燄式的SCD則不同，硫化物在GC的火燄中燃燒是取開放式的，本研究也將使用無火燄SCD來偵測含硫化物的指紋圖譜。

一般說來，測定大氣中含硫污染物的微量分析並不容易，中外皆然，本實驗室從事硫化物的研究也有一段時間，研究的方法包括採樣，分析方法和偵測器的使用，因此這有助於我們對微量指紋圖譜的研究。

三、研究方法

(一) 使用PTD的方法配合FPD和無火燄SCD來測定大氣中含硫微量污染物指紋圖譜

首先使用適當的吸附劑(包括Tenax TA, GR)和採樣袋到特定的地區採集空氣中的樣品(如果使用採樣袋採樣，可把採樣袋中的空氣樣品抽至吸附劑中濃縮)。再把吸附管置於注射系統內(室溫或更低的溫度)，以進行變溫熱脫附法(PTD)的步驟，

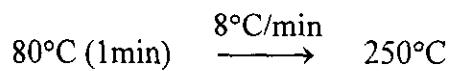
把污染物帶至毛細分離管柱的前端(置於含有液態氮的Dewar flask之中)，然後進行GC的分析工作。今年採樣的地區將包括以下幾個地點：(1)化學工業區。(2)各地大型養豬場。(3)其他地區。由分析的結果，比較其排放物，指紋圖譜的特性和對大氣的影響。

(二) 使用"PTV"注射法對污染檢量線之建立及大氣中含硫污染物之定量

所謂變溫氣化注射法(PTV)是我們把樣品注射到注入系統時，溫度是保持在冷的狀態，待樣品注入後再以變溫的加熱方式，使樣品氣化並進入前置管。這樣PTV注射法所做的檢量線就很正確不會產生固定誤差(constant error)。PTV的注射法有好幾個優點。建立污染檢量線時，標準物的氣體(0.1 ppm)分別以0.1, 0.3, 0.5, 0.7或1L的體積，經吸附劑吸附後而導入注射系統，再以PTV的方式進行分析。每一點做三次實驗，而求得以log(amount of sulfide, ng)為X座標，log(area)為Y座標的檢量線。硫化物的揮發性高，如果不使用PTV注射法，而用傳統注射法則所得的結果誤差很大。

(三) 分析硫化物指紋圖譜的層析管柱選擇

硫化物的分析，除了一般常用的GS-Q的PLOT分離管柱外，我們發現新出品的Gas Pro GSC column的柱效更好，而且GS-Q一般使用溫度不能高於240°C，而Gas Pro GSC則可達到250°C，分析條件如下：



(四) 我們採樣的地區要具有代表性，偵測時分別以FPD和無火燄SCD來探討污染地區的含硫指紋圖譜。

四、結果與討論

(一)十一種硫化污染物之分析條件

圖一為十一種硫化污染物的氣體層析圖(GC/flameless SCD)，波峰1到11依序分別為Hydrogen sulfide(1), Dimethyl sulfide(2), 1-Propanethiol(3), Isobutanethiol

(4), 2-Butanethiol(5), 1-Butanethiol(6), Dimethyl disulfide(7), 1-Pentanthiol(8), 1-Hexanethiol (9), Dipropyl sulfide(10), 和 1-Heptanethiol (11)。分離管柱為 30 m x 0.32 mm i.d. Gas ProGSC-column, 氣體層析儀是使用 HP 5890 Series II, 分析條件如下：Oven 由 80°C(1 min)上升到 250°C, 每分鐘上升 8°C, carrier gas 是使用 He, 流速的壓力為 50 psi。由分析的結果來看，這十一種硫化物的分離狀況良好。我們尋找到的 Gas ProGSC-column 屬 PLOT 管柱，管柱中的吸附劑顆粒較不易脫落，而且柱效也高。如果使用 30 m x 0.53 mm I.D.(J&W Scientific, USA)的 GS-Q column 來分離以上的硫化物也可以，但柱效沒有那麼好，Gas ProGSC 管柱和 GS-Q 管柱同屬 PLOT，但前者，使用最高溫度為 260°C，後者則為 250°C。

(二) 吸附管的製備

吸附管是使用 pyrex glass, 長 7.8 cm, 內徑 4 mm 和外徑 6 mm, 裝填有 0.13 g 的吸附劑(60/80 mesh)。吸附劑可使用 Tenax TA 或 Tenax GR, Tenax GR 這種吸附劑含有 Tenax matrix, 但含有 23% 的 graphitized carbon。根據我們實驗的結果，對於硫化物而言，Tenax GR 的吸附性較 Tenax TA 好。每一吸附管上下各填有 silanized 玻璃棉，以防吸附劑掉落。每一吸附管要進行前處理，如下：在 300°C 加熱 10 小時，使用氮氣通過，流速每分鐘 5 mL。前處理完畢後，用 aluminum foil 包著備用。

(三) 空氣樣品之採樣

空氣採樣可分為使用採樣袋或吸附劑採樣。使用吸附劑採樣，採樣的流速一般為每分鐘 120 mL, 時間 12.5 分鐘，共採取 1.5 L，然後放於試管中，並置於乾冰中帶回實驗室。採樣袋的體積一般有 3 L 或 5 L。如果用採樣袋採取樣品，回實驗室再用吸附劑管抽取空氣樣品。

(四) 硫化物的熱脫附條件

把經過採樣的吸附劑管置於氣體層析儀的注入口，注入口維持在室溫的溫度，然後進行熱脫附的工作如下：通入 carrier gas 氮氣，每分鐘 5 mL，然後注入口加熱至 40°C，然後至 100°C(每分鐘加熱 29°C)，

再至 220°C(每分鐘 25°C)。以上時間共 12 分鐘。熱脫附的硫化物流至毛細分離管柱的前一小段(前置管)，此段置於液態氮中，然後移去液態氮，開始進行氣體層析儀的分析。前置管之所以要置於液態氮中有二個作用，第一、凝聚硫化物。第二、改善分離效果。

(五) 硫化物檢量線的建立

圖二為 Dimethyl disulfide(DMDS), Dimethyl sulfide(DMS)和 CS₂ 三種硫化物的檢量線，測量時，是以這三種氣體的標準樣品作分析。至於其他硫化物的氣體樣品有的買不到。以這三種硫化物的檢量線則可求得石化廠，養豬廠空氣中此三種硫化物的濃度。

(六) 石化廠區和養豬廠之空氣樣品分析

我們採樣的地點包括有高雄和桃園地區的中油煉油廠以及台南養豬場，養豬場的規模有幾百頭豬。各地點空氣樣品的含硫化物如表一所示，例如圖三為中油高雄大林廠廢水處理場的空氣樣品分析，吸附劑是 Tenax GR。使用的分離管柱是 30 m x 0.32 mm i.d. 的 Gas ProGSC-column，偵檢器則為無火燄 SCD。波峰 1 到 11 分別為 Hydrogen sulfide, Sulfide dioxide, Methanethiol, Dimethyl sulfide, 1-Propanethiol, 2-Butanethiol, 1-Butanethiol, Dimethyl disulfide, 1-Pentanthiol, 1-Hexanethiol, Dipropyl sulfide。圖四為臺南養豬場的空氣樣品分析，使用的分離管柱也是 Gas ProGSC-column，偵檢器為 FPD，我們偵測的硫化物有 Sulfur dioxide, Dimethyl sulfide 和 Dimethyl disulfide。另外，根據硫化物的檢量線，我們測得桃園中油煉油廠的廢水處理場空氣樣品的 Dimethyl sulfide(DMS)，濃度為 0.019 ppm, Dimethyl disulfide(DMDS)為 0.119 ppm。而高雄中油大林煉油廠的廢水處理場空氣樣品的 Dimethyl sulfide(DMS)，濃度小於 0.008 ppm, Dimethyl disulfide(DMDS)小於 0.006 ppm。

五、成果自評

本研究計畫建立起一套採樣及分析石

油煉製廠及養豬場空氣中的含硫污染物。
分析方法包括了定性及定量研究。一般說來，測定大氣中微量的污染硫化物很不容易，硫化物分析過程中很容易分解，本實驗室所建立起的這套分析方法很適用。

六、參考文獻

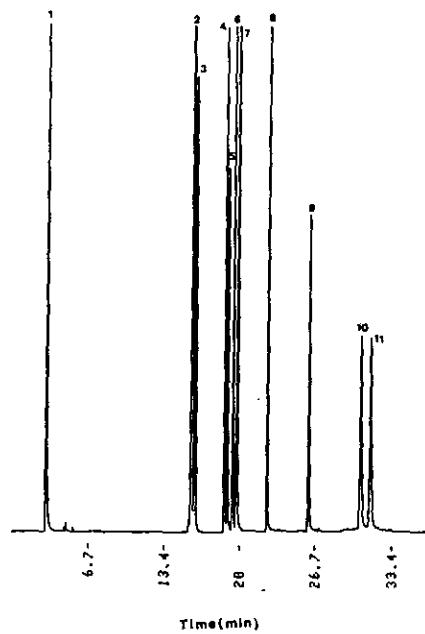
- 1.H.P. Tuan, H.G. Janssen, E.M.K. Loo and H.Vlap. *J. High Resol. Chromatogr.* Vol. 18, September(1995), 525-534.
- 2.R.L. Shearer, *Anal. Lab.* (1994), 26, No6, 34P-34V.
- 3.R.L. Shearer, *Anal. Chem.* (1992), 64, 2192-2196.
- 4.R.L. Shearer, E.B. Poole and J.B. Nowalk. *J. of Chromatogr. Sci.* Vol.31, March(1993), 82-87.
- 5.W.F.Sye, Z.X.Zhao, M.L.Lee, *Chromatographia*, (1992),33, No11/12, 507-513.
- 6.L.A.Pekay, S.V.Olesik, *J. Microcol. Sep.* (1990), 2,270.
- 7.K.Grob. *J. of High Resolution Chromatogr.* Vol 13, August(1990), 540-546.
- 8.J. Vill'en, F.J.Senorans, M.Herraiz, G.Reglero and J.Tabera. *J. of Chromatogr. Sci.* Vol 30, July(1992), 261-266.
- 9.J.Staniewski and J.A.Rijks. *J. of High Resolution Chromatogr.* Vol.16, March (1993), 182-187.

七、圖表

表一.採樣地點空氣含硫污染物之比較

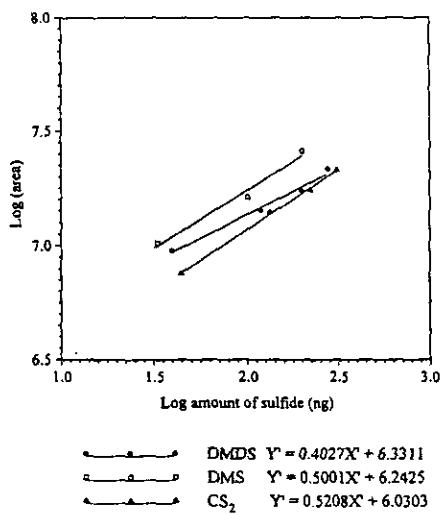
來源 硫化物	*中油 桃園煉油廠 廢水處理場	*中油 桃園煉油廠 玻璃工場	高 雄 石化廠區 廢水處理場	高 雄 石化廠區 玻璃工場	*中油 高雄大林廠 廢水處理場	台 南 養豬場
Hydrogen sulfide	○	○	○	○	○	×
Sulfide dioxide	×	×	○	○	○	○
Methanethiol	○	×	○	×	○	×
Dimethyl sulfide	○	○	○	○	○	○
1-Propanethiol	×	×	○	×	○	×
2-Butanethiol	×	×	○	○	○	×
Iso-butanethiol	×	×	○	×	×	×
1-Butanethiol	×	×	○	○	○	×
Dimethyl disulfide	○	○	○	○	○	○
1-Pentanethiol	○	○	○	○	○	×
Dipropyl sulfide	○	○	○	○	○	×
1-Hexanethiol	○	○	○	○	○	×
1-Heptanethiol	○	○	○	×	×	×

○：表示偵測到
×：表示沒偵測到

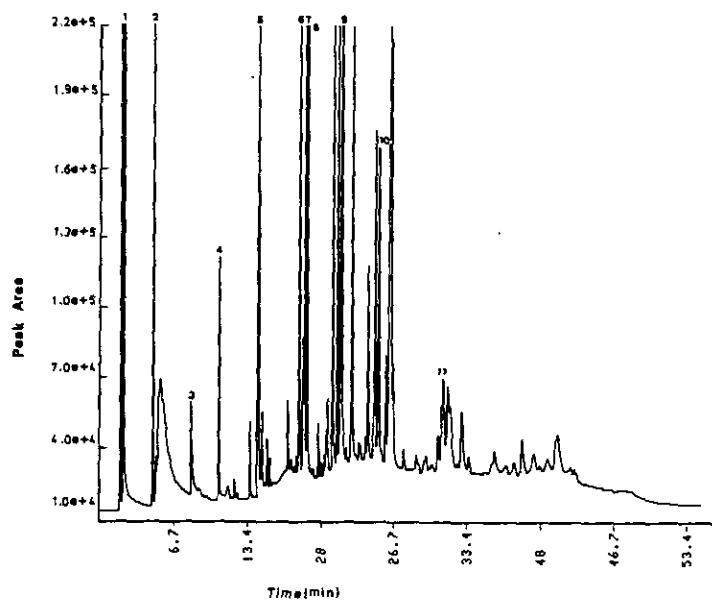


圖一.十一種硫化污染物之毛細管氣體層析圖譜

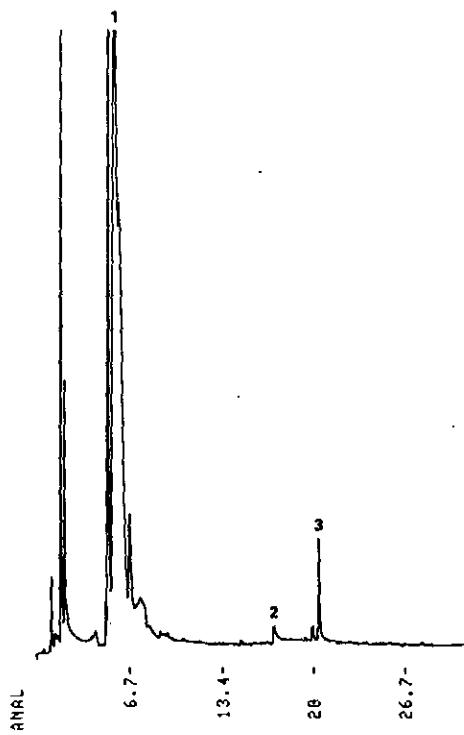
圖譜



圖二.Dimethyl disulfide, Dimethyl sulfide 和 CS₂ log-log 值的檢量線圖



圖三. 中油高雄大林廠廢水處理場空氣樣品
的氣體層析圖譜



四. 台南養豬場空氣樣品的氣體層析圖譜