

傅立葉轉換紅外光譜儀石化工業區 空氣污染監控

陳雄文* 楊慶熙** 黃奕孝*** 張世易***

摘要

本文介紹傅立葉紅外光偵測技術的特性，在工業區運用此類儀器對空氣污染物之監測及改善可以達成的功效。

長光徑紅外光遙測法(OP-FTIR)及抽引空氣式紅外光遙測法(Extractive FTIR)已分別經美國環保署製定為標準方法(TO-16及Method 320)除了與一般傳統的採樣方法相同，取得污染物定性、定量資料外，利用此類方法可以在污染較複雜的工業區中判斷污染的確實來源，標定洩漏地點。在工業區周界推估排放量(有SF₆同步釋放)並可以取代多組定點式直讀式儀器，更靈敏的偵測工廠的異常排放。

掌握廠內、廠外的排放特性後，將資料透過工廠協調，共同研擬改善計畫，逐步改善工廠的空氣污染現象。

【關鍵字】

- 1.傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier transform infrared spectrometry)
- 2.空氣污染(air pollution)
- 3.揮發性有機物(volatile organic compounds, VOCs)

*行政院環保署空保處處長

**行政院環保署空保處簡任技正

***行政院工業安全衛生技術發展中心研究員

一、前　　言

我國自施行空污法以來，對於空氣污染的管制均著重於一般空氣污染物，然而近幾年，隨著工業發達，有機溶劑的使用也日益增多，揮發性有機污染物(VOCs)的光化學產物(臭氧)對空氣品質惡化的影響有逐年增加的趨勢，有機污染物的影響將是繼空氣指標污染物後之最重要管制的項目。

針對空氣中有機污染物的分析方法有採樣檢測(TO-1~TO-14)，直讀式儀器分析及紅外光遙測分析數種。其中採樣檢測適用的化合物總類眾多，可信度高，但只能測知固定時間點或固定週期的污染物濃度，無法及時連續判斷污染狀況，針對工業製程中不定期的逸散或人為大量排放無法提供詳細的數據；相對的，直讀式儀器具有方便、迅速等特點，但只能針對某特定物質(如氯氣、氯氣……)或一般性物質(如總碳氫化合物)提供量測資訊，儀器容易遭受非測定物的干擾，無法正確判斷污染的種類，推論污染的來源。一般污染監測計畫皆綜合使用兩種檢測方法，利用採樣檢測判定空氣污染物成份及平均濃度，規範工廠正常狀況下的污染行為，再輔以直讀式儀器連續監測特定地點，蒐集可能的異常排放資料，以避免事故發生。

針對污染狀況單純的工廠，上述檢測方法可大致掌握固定污染源空氣污染特性，瞭解污染物的來源、成份、濃度、範圍及排放週期。但對於複雜的工業區或工商集中區利用定點採樣及直讀式儀器測定的監測策略卻不易清楚的規範各別污染源的污染特性。

近年來大型工業區的設立，台灣地區工商業蓬勃發展，為利工業整合分工，工業區內各工廠存在著相互依存的關係。以石化工業區為例，上游工廠煉製原油產製石化原料供應工業區內之中下游工廠使用，因此某一工廠的產品可能即為其他工廠之原料，再加上多家同類型的生產工廠分佈於同一區域，因此可能潛在的洩漏源眾多，一旦發生污染事件，現場之直讀式儀器往往無法即時掌握污染的真正來源，待負責的環保人員趕抵現場又往往錯失污染的狀況，因此造成多次不明污染及環保抗爭事件。

紅外光遙測技術是最有效的多化合物即時偵測法，利用此類儀器可即時(5分鐘一次測定)量測大區域範圍(100~400公尺)內200種揮發性有機物濃度，對建立工廠污染特性指紋，鑑別工害糾紛具有很大的功效，若能普遍設置於各大工業區，不但可彌補工業區內已有的空氣監測系統之不足，提供毒氣逸散之預警，更可

用來建立完整的VOCs背景資料、追蹤工廠排放狀況，尋找排放來源。對國內之污染問題的解決有正面的幫助。

二、紅外光遙測技術簡介

2.1 基本原理

開放式紅外光光譜儀是以紅外光為工作光源，通過一開放的空間，當紅外光與氣體接觸時，透過對能量的傳遞與交換，原入射之寬頻紅外光內所包含之特定頻率即因氣體吸收而造成能量減損，此一能量減損相對於其它未被吸收的頻率，即產生一強度與相對位置（頻率）固定之吸收譜線。理論上，除了同核的雙原子分子外，幾乎所有的化合物在紅外光區域內皆有其獨特的吸收峰存在；量測時，藉由對吸收譜線(吸收光譜)的辨識即可反推待測區間內所包含之氣體的種類(吸收光譜形狀)，與存在濃度(吸收光譜強度)。依此可作為分析的定性定量依據。建立於此基本原理下之紅外光分析法，光束直接導入待測區間內，所面對為一開放空間，故將此法稱之為開放路徑式紅外光分析法。

在定性方面，相較於其它頻率區間的光譜形狀，化合物在紅外光區結合振動與轉換能階，吸收光譜往往擁有較細微而專一的吸收帶，此點有助於強化該分析法在定性方面的能力，並降低誤判的發生機率。而定量方面，則是根據比耳定律(Beer's Law)來換算氣體濃度。理論上，吸收譜線的強度正比於氣體濃度與光所行徑之總路徑長；在光徑長與吸收係數已知的前提下，化合物濃度可以依 $C = A_i / (\alpha_i \cdot l)$ 等式求出。在此， A_i 為光束在*i*頻率的吸收強度， α_i 為吸收係數， l 為光徑長。實際分析時，通常會由資料庫中取出單一化合物參考光譜(reference spectrum)，此參考光譜為在實驗室中利用校正系統所建立的光譜，該光譜只包含某一特定化合物之吸收譜線，且該吸收譜線之吸收強度、濃度、與光路徑長皆已知。由參考光譜與測得待分析光譜比對，找出待測化合物種類，由於參考光譜所對應之濃度路徑乘積值($C_r \cdot l_r$)已知，在吸收係數 α_{ui} 與 α_{ri} 不變的假設下，未知物濃度便可依等式 $C_u = (A_{ui}/A_{ri}) \times (C_r \cdot l_r) / l_u$ 求出，在此下標u代表待測物，*r*代表參考光譜。使用該式所求得的化合物濃度為一路徑平均濃度值(path-averaged concentration)，意即單趟(one-way)的光行走距離即是該分析法所能達到的最小空間解析，從數據上無法得知小於該距離的任何濃度分佈資訊。

開放路徑的量測模式意味著儀器採用現場量測的方式，由於不需採樣，該量測法在降低取樣誤差和分析高吸附性氣體方面有其獨特的優點，除此之外，即時量測更可對應出較為接近現場情況的氣體種類與濃度分佈。

2.2 儀器架構

主動式紅外光譜法在操作上主要是利用一外加的紅外光源來提供接收體的接收訊號。當射出的光束通過空氣時與分子作用而吸收部分頻率的光，最後由偵檢器檢測入射光的頻譜。由於外加紅外光能量高於背景輻射，因此能有效鑑別輻射來源，降低雜訊。光譜方面，主要以吸收光譜為主，較被動式光譜單純，有利分析。該法目前已是美國環保署(US EPA)所認可的標準方法(TO-16)。

在光譜計算方面，古典最小平方法(classical least square methods)能夠提供較精確且可靠的分析數據。所謂古典最小平方法主要是利用每一個化合物在光譜上的特有吸收形狀來執行同時多點分析，累積多點所得的分析值除了可以判斷圖譜之間的相似度之外，更可藉此評估誤差大小，決定數據之可靠度。目前已有許多商品化，且依此法所發展出的一系列分析軟體可為使用者提供接近全自動的分析功能，解決使用者必須處理龐大數據的困擾。

結構示意圖：

簡單的儀器示意圖(以主動式，單態紅外光譜儀為主)如圖1所示。

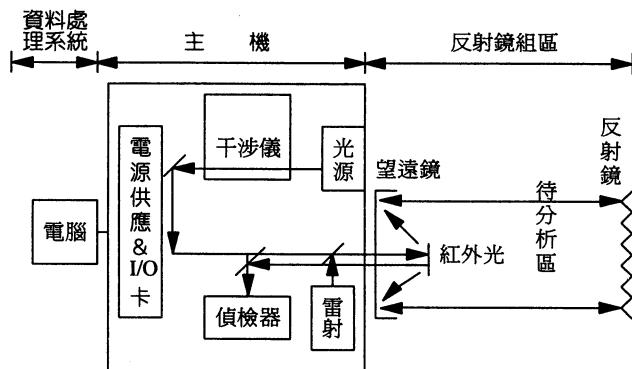


圖1 霍式紅外光遙測儀示意圖

此儀器分成三大主體，包括儀器主機、反射鏡組、和資料處理系統等等。幾乎所有的霍氏轉換紅外光譜儀主機內部皆包含幾個主要零件，包括紅外光源、干涉

儀、偵檢器、電路控制系統等。從紅外光源所發射出的紅外光直接入射干涉儀，由干涉儀負責將入射寬頻紅外光調變為干涉光。干涉光經由幾面反射鏡反射後直接導入待測區間，進行吸收能量交換。干涉光最後經由反射鏡，回射原射出主機，回射過程與待測區間再次反應。入射主機的干涉光直接導入偵檢器，由偵檢器將干涉光的訊號轉換為電壓(或電流)的訊號，經放大器放大並過濾雜訊後，送至電腦做光譜與數據分析。開放式紅外光譜分析儀在操作上極為簡便，一旦架設完主機與反射鏡後，即可進行光束校整(alignment)，確定主機已能接收從反射鏡回射之光束。所有校整的步驟皆可從電腦上隨時監控與回饋，確定硬體架設完成後，即可設定操作參數，執行連續監測。

三、工業區污染監控應用實例

3.1 污染物來源鑑別

石化工業區污染物監測分析的重點除了清楚的判定污染物的種類、濃度之外還必須鑑別污染物的來源才能據以改善污染。污染來源的鑑別工作在相鄰工廠皆具排放同一污染潛勢時無法用傳統的單點取樣或直讀式儀器監測圓滿的完成(由單點取樣法數值干擾嚴重及直讀式儀器誤警報的次數頻繁，可以判斷石化工業區同類污染物具有高度的相干擾現象)。FTIR因具備良好的污染物種類、濃度及時間解析的功能，因此較上述兩種方法更適合用以鑑別污染物的來源。以某石化工業區A、B、C、D工廠為例，三家工廠不但位置緊臨，可能排放的污染物也大致類似，傳統的監測方法極易誤判污染物的來源，但使用上、下風二部OP-FTIR配合風向資料卻可清楚的標示各種污染成份的確實洩漏方位(圖2)。偵測結果顯示受測A工廠雖然有使用丙烯、苯、丁二烯等十幾種原料但測得的空氣污染物成份卻有絕大多數是由隔鄰之B、C、D工廠逸散而來，本廠的主要污染物為苯、正己烷二種污染物(圖3、圖4)。

鑑別各污染成份的確實來源不但可避免公害糾紛的產生，在平時可藉以協助受測工廠針對逸散物資料正確的規劃空污改善方案，利用FTIR可判斷較複雜的氣體逸散或洩漏現象、鑑別污染源，但若洩漏點過多(超過三個)且缺少其他現象佐證，仍無法清楚的鑑別洩漏來源。

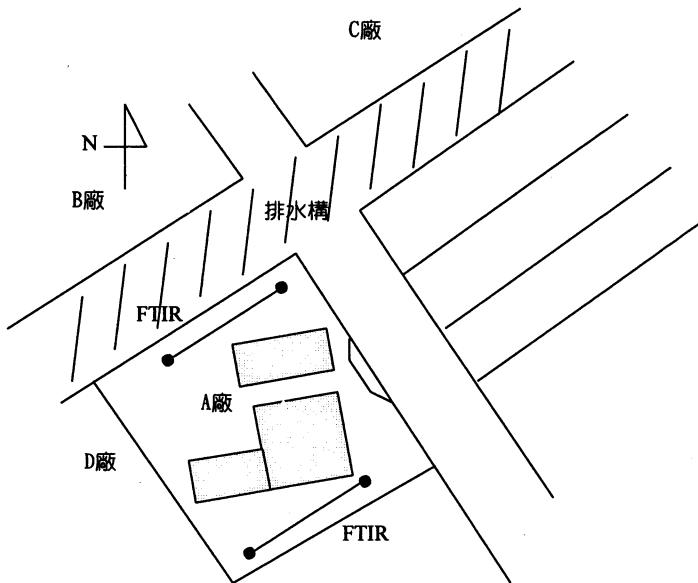


圖2 利用FTIR鑑別石化工業區污染物各成分來源

3.2 污染源標定

由於光學遙測法之低偵測下限，可同時偵測多種洩漏物，量測距離長，可作即時分析等優點，能快速測出洩漏物濃度分佈。利用紅外光遙測儀之多項優點可發展兼顧時效、成本、安全及精確度之洩漏源搜尋技術，實際應用之FTIR洩漏源標定之主要原理係以二分搜尋邏輯結合濃度趨勢判斷而建立，並將監測光徑分成X軸及Y軸兩組互相垂直的方向，各量測二次則可得到4個交叉點，此時即以4個交叉點為中心，將搜尋區域切割為4等分(XY軸各取1/2切割)，運用交叉點濃度計算，標示出4個區域中最高濃度之區域，再以此區域為搜尋範圍，重覆前述之二分法，此時在X軸(Y軸)上已取得4次量測數據，若此4次數據可找出濃度遞增趨勢，則取最高濃度位置，向濃度增加之方向作等距移動，若無法看出濃度上升的趨勢，則再選取現有濃度的最高點，再重覆二分法，依此原則移動量測光徑，直到光徑平移距離等於所需求之精度。

依上述標定法並根據FTIR的顯示值為濃度乘距離定義光徑交叉點之濃度計算公式為：

130 傅立葉轉換紅外光譜儀石化工業區空氣污染監控

$$C = Cx \frac{Ly}{Lx + Ly} \times Cy \frac{Ly}{Lx + Ly}$$

其中C：交叉點濃度指標

Cx : x方向光徑平均濃度

Cy : y方向光徑平均濃度

Lx : x方向光徑長

Ly : y方向光徑長

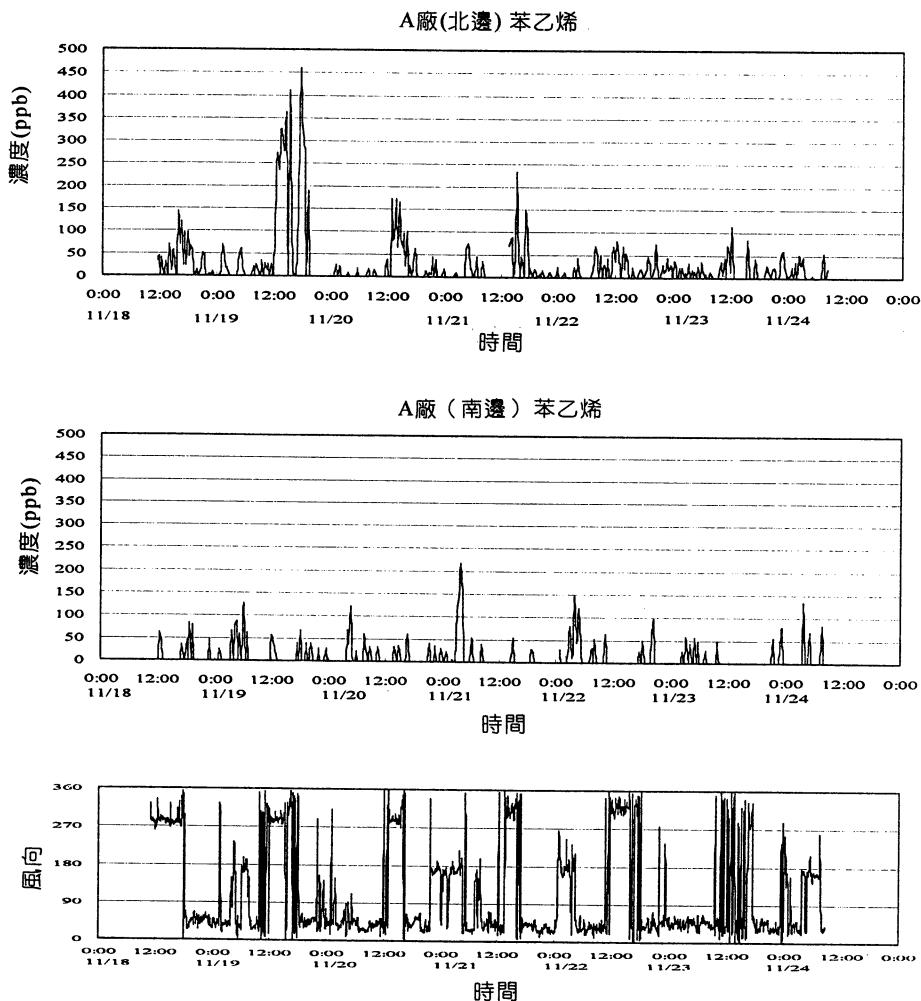


圖3 A廠莘乙烯濃度於吹西北風時北方濃度高於南方，顯示污染來源為西北邊之B廠

根據推估的污染物濃度分佈特性(等高線圖)判斷濃度高點並依高斯擴散模式回推風向偏差，實際測試此推估法能清楚的標定洩漏源、精度在五公尺之內(圖5)。

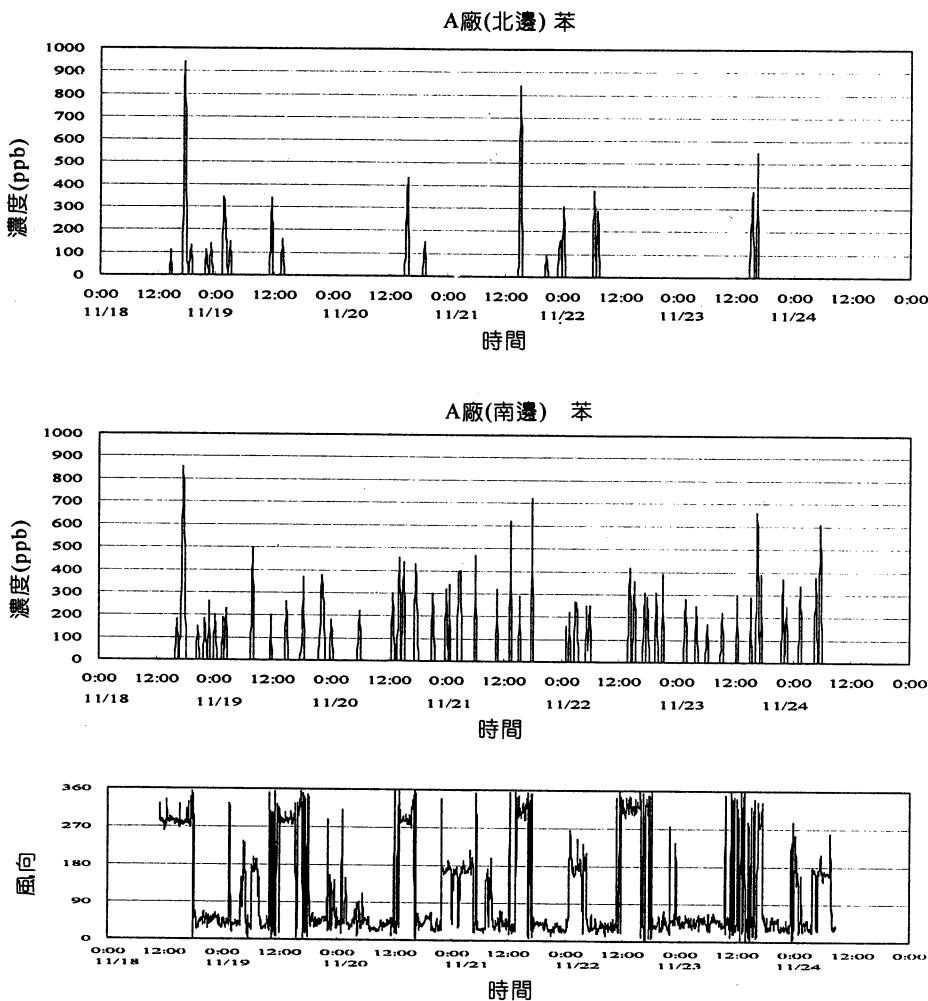


圖4 A廠於吹北風時南方測點苯濃度增高，顯示苯主要由A廠洩漏

3.3 異常排放追蹤

除了平時正常的狀況之外，因外力(電力系統故障)，工廠製程失控(跳機)或管線破裂，常會導致工廠原料成品或半成品大量的洩漏，產生污染。一般而言，除非現場監測器維護狀況良好，且洩漏源正好位於監測點附近，以目前石化工業區工安環

保監測系統(IPCC)所設置的工安直讀式監測器(感度多在數十ppm以上的測爆器或毒性氣體偵測器)不易對工廠的洩漏產生感應。

OP-FTIR 由於光徑長，可同時偵測多種污染物，偵測感度低，可彌補工安監測系統佈點不足及感度不佳等缺點。配置於工廠週界的OP-FTIR可取代多組直讀式儀器，擔負偵測工廠異常洩漏的責任。異常排放的監控除了牽涉洩漏地點不定之外，洩漏發生時間更無法預估，較工廠正常逸散量測更為複雜，只有針對特定工廠進行長時間連續監測才能捕獲異常狀況發生。圖6為測得的異常洩漏的典型狀況，當佈置於廠週界的FTIR發現洩漏狀況時同步比較廠內的氣體監測器系統卻大多未感應出明顯異常的訊息。

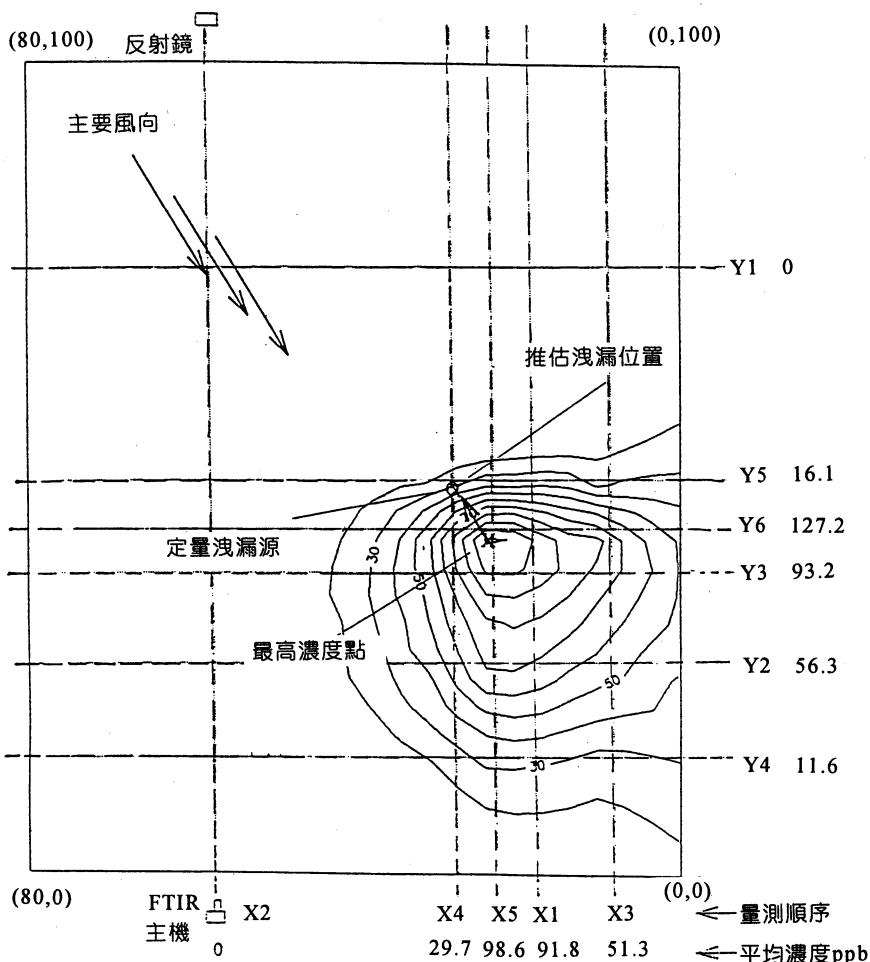


圖5 以二分趨近法配合擴散模式標定污染源與真實測漏偏差為5公尺以內

無論是多化合物同時洩漏或單一化合物大量外洩，因FTIR掌握的狀況明確，若能在現場或數日內解讀IR圖譜，獲得污染物種濃度一時間分佈資料，配合廠方當時製程資料，往往較易尋求洩漏的來源，並加以改善。

3.4 排放量推估

利用FTIR計算面排放源排放總量的過程是在該面排放源每一個小單位的排放速率相同，沒有不均勻的排放點存在的前提下執行。實測時，先利用點排放源SF₆作為示蹤劑，在排放速率Q已知下，求得六種不同穩定度下的下風SF₆路徑積分濃度值，然後與FTIR的實測值作比對，便可決定最接近的大氣大穩定度。有了不穩定度之後， σ_y , σ_z 變成已知。在假設所面對的工廠面排放源為1的前提下，求得在下風處的各個化合物預測路徑積分濃度值。與FTIR測值作比對之後即可決定真正的面排放源排放率Q。

其中在輸入參數作高斯擴散模式計算上，目前借助由美國EPA所提供的PAL(Point, Area, Line)模式作計算；該模式可以被同時輸入99個受體點，和24小時氣象資料。雖然PAL model比ISC Model粗略，但是其擁有較簡單的輸入參數，對於一些有較長半生期，不易沈降的氣體化合物而言，不失為一個可用的擴散模式。特別是PAL model有針對Area source的部份，可以提供來計算工廠的平面排放。該PAL模式也是目前被大部份文獻引用來作為計算開放式光譜法測得數據回推排放源排放率的擴散模式。

圖7是一個化合物排放量定量的例子，先經過分析來決定物種的排放源以及時序濃度，圖中所示是在A工業區的某廠所作的量測結果，這些化合物的排放基本上呈現兩個排放峰。所測得的化合物包括苯，環己烷，1,3丁二烯，正己烷，環氧乙烷。

化合物苯，環己烷，1,3丁二烯，正己烷皆是屬於該工廠所有。至於環氧乙烷則是屬於在該廠北方的他廠所有。在測點B所得的日間最接近不穩定度為D，而夜間則以E級穩定度為主。經過排放源模式的推導，可以將化合物排放濃度時序換算成排放率時序圖。從圖7中可以發現環己烷的最大排放率在每年150噸左右。苯的每年排放率則在52噸左右，1,3丁二烯的年最大排放率為31噸。正己烷和1,3丁二烯則分別是1.8g/s和4g/s。之所以不換算成每年幾噸的原因是因為此二化合物排放的圖像，不似前三個化合物一般穩定，可能是因為意外洩漏所造成的瞬間排放，故若將排放換算成每年的排放率並不合理。

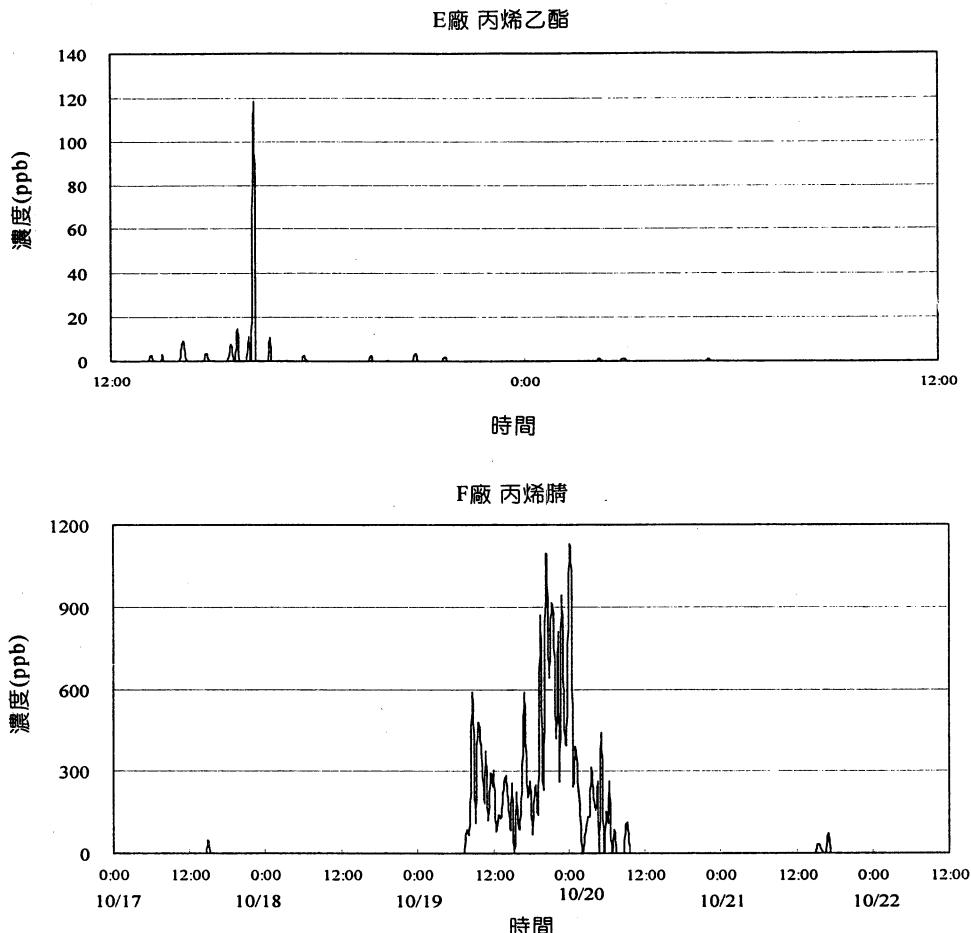


圖6 E廠及F廠之異常排放現象

另外一個關於排放率推導的重要應用是假使排放源對某一化合物的排放是呈現一穩定的趨勢，則理論上，只要一切參數應用正確，不管在任何測點所測得的排放率值應該都會是接近單一。圖8中的上圖部份是量測一家石化工廠所排放的丙烯量測結果。測點A對該廠所測得的丙烯最高濃度約為 0.58ppmv ，而測點B對該廠所測得的結果最高濃度則在 0.23ppmv 左右，兩者差異大於兩倍。但是經由模式推導後，所得的工廠排放丙烯排放率，由B測點測得的值為 22g/sec ，而A測點測得的值則在 18g/sec 之間，兩者之間的差異遠較只利用濃度的方法為小。因為若不經排放率推導則測值將隨測點位置，氣象條件等因素而每次有不同結果，無法對工廠本身的真正

排放狀況作一解釋。反觀排放率推導，基本上已經將這些消去，故可獲得一較客觀的評估值。此一評估值一方面可以作為工廠的排放依據，此外，如果同時測到屬於同一家工廠的好幾種化合物的排放，可以藉由推導出的排放率之間的比例來回推當初廠商在使用這些化合物時的使用量。

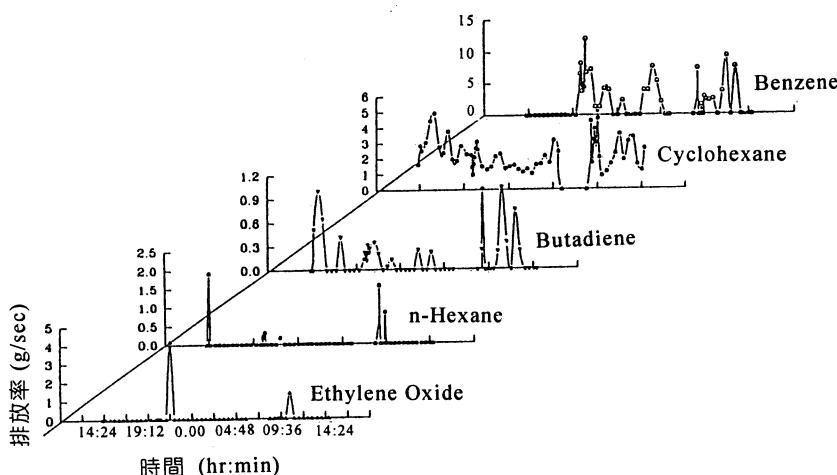


圖7 A工業區某測點濃度量測結果經由模式算後所得的排放源排放率時序圖

3.5 污染工廠督導改善

利用監測數據，掌控工廠的排放物成份及排放頻率，直接與工廠洽談，提供工廠相關資料，促使工廠針對洩漏或逸散物種找出原因，提出改善計畫。

上述工作模式已應用於南部石化工業區四年，協助十六家工廠改善 VOC 洩漏狀況。一般而言工廠之 VOC 洩漏可區分為經常性洩漏及突發性洩漏兩大類，如圖9顯示G工廠存在著經常而恆定的氯乙烯外洩，當風向由西轉東北或西北(朝FTIR方向)時氯乙烯濃度即穩定的升高，相對的H工廠的監測狀況顯示乙烯平時排放量低於偵測低限，但偶爾有高濃度的洩漏發生，每次洩漏時間在30分鐘以內，若再針對洩漏特徵加以分析可發現突發洩漏多發生於每日04：00～06：00且經常有較小的洩漏於大量洩漏之前1小時發生。

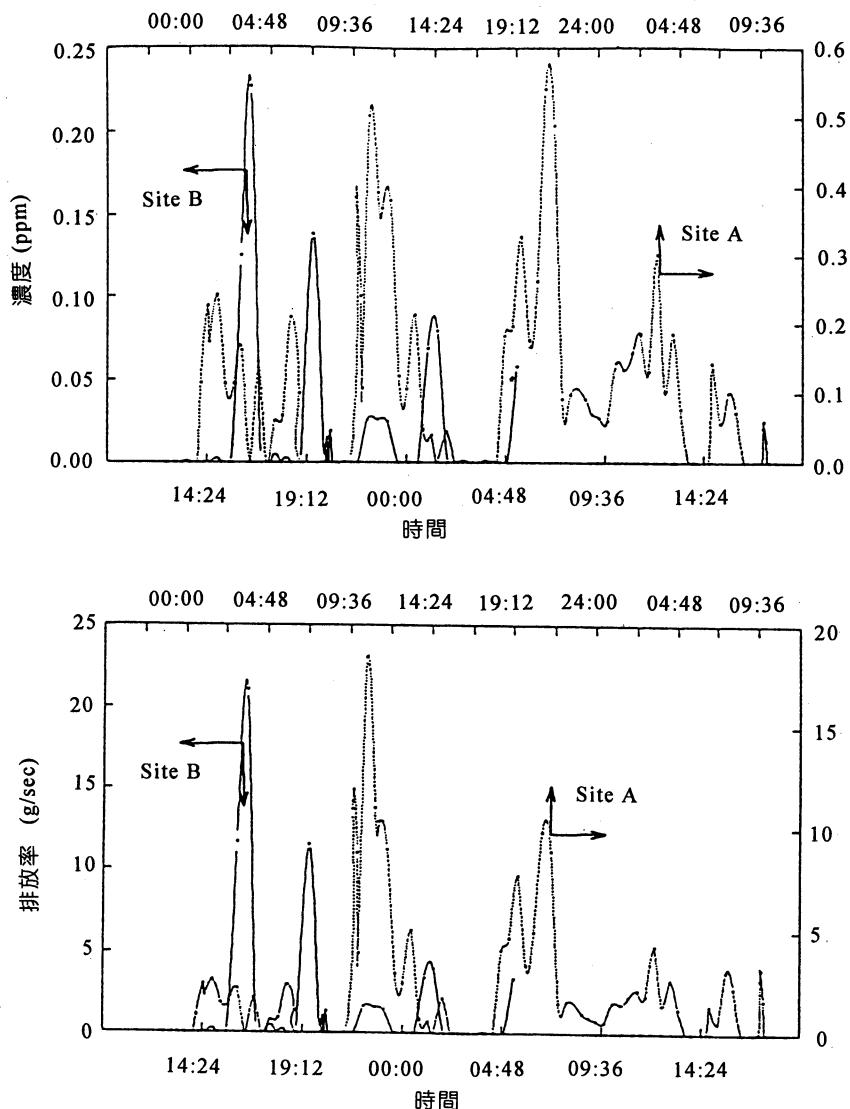


圖8 在穩定的排放狀況下，不同的點測點所測得的不同濃度經過推導後有接近相同排放率例圖，該圖證明模式在去除測點不同及氣相條件干擾的能力

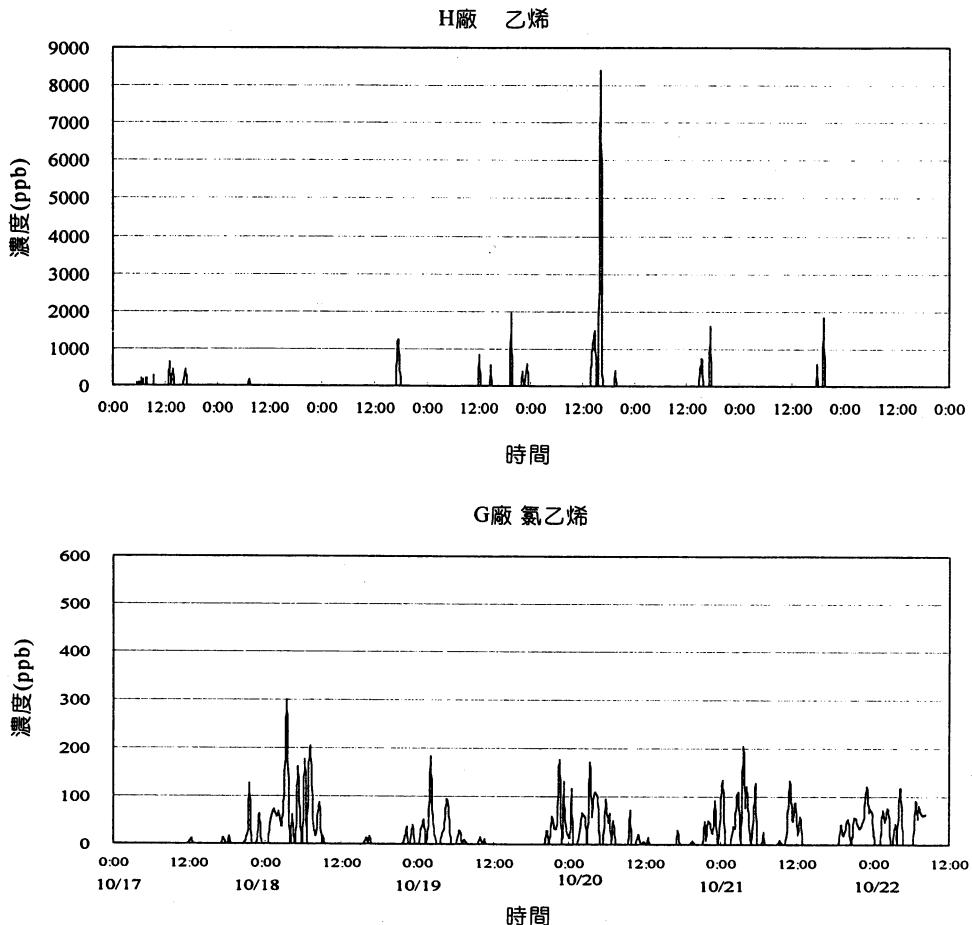


圖9 工廠逸散型式，G廠氯乙烯經常逸散污染物隨每日固定之風向傳輸，H廠乙烯不定期排放排放量大但規律性較少

類似資料提供受測工廠除了證明工廠有VOC洩漏的事實之外亦可幫助工廠依污染物的特徵確實找出洩漏的原因，尋求改善的方法。

四、結果與討論

污染源改善是減少污染的唯一方法，監測技術由於能鑑別污染來源，判斷改善成效，是污染源改善前後不可或缺的工具，傅立葉轉換紅外光遙測技術由於能更精

準的掌握污染物時間及空間分佈趨勢，能提供污染來源複雜地區的污染物流佈資訊，因此比傳統式點採樣或直讀式儀器法更能協助工廠改善空污。

利用FTIR快速(5分鐘一次)、多化合物同步，長距離、低濃度的特性，應用於廠內污染物量測可以協助工廠排除外廠干擾，鑑別廠內污染物的種類及嚴重程度，標定各別污染物確實洩漏地點。工廠可以依FTIR提供的資料擬定確實的污染改善計畫。應用於廠外可以推估排放總量、判定污染改善的程度或偵測異常排放避免公害糾紛發生。

環保署引進FTIR四年以來，針對石化工業區污染之監督及改善已產生具體的成效，利用上述偵測結果配合偵測—協談—改善—複查的工作模式相信能給工業區周圍居民最佳之保障，並提供工廠充份的污染改善資訊。使工廠及社區民眾通力合作。共同維護環境品質。

參考文獻

- 1.Broek van den, W., D. Wienke, W.J. Melssen, C.W. A. de Crom, and L. Buydens: Identification of Plastics among Nonplastics in Mixed Waste by Remote Sensing Nearinfrared Imaging Spectroscopy. 1. Image Improvement and Analysis by Singular Value Decomposition. *Anal. Chem.* 67:3753-3759, 1995.
- 2.Malachowski, M.S., S.P. Levine, and G. Herrin: Workplace and Environmental Air Contaminant Concentrations Measured by Open Path Fourier Transform Infrared Spectroscopy: A Statistical Process Control Technique to Detect Changes from Normal Operating Conditions *J. air & Waste Manage.* 44:673-682, 1994.
- 3.Kroutil, R.T., R.J. Combs, R.B. Knapp, and G.W. Small: Antomated Detection of Acetone, Methyl Ethyl Ketone, and Sulfur Hexafluoride by Direct Analysis of Fourier Transform Infrared Interferograms *Appl. Spectroscopy* 48:724-732, 1994.
- 4.Marshall, T.L., C.T. Chaffin, R.M. Hammaker, and W.G. Fateley: Open-path FT-IR Atmospheric Monitoring. *Environ. Sci. Technol.* 28: 224A-232A, 1994.
- 5.Piccot, S.D., S.S. Masemore, E.S. Ringler, and S. Srinivasan: Validation of a Method for Estimating Pollution Emission Rates from Area Sources Using Open-path FTIR Spectroscopy and Dispersion Modeling Techniques *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 44:271-279, 1994.

- 6.Ying, L.S., and S.P. Levine,: Fourier Transform Infrared(FTIR) Spectroscopy for Monitoring Airborne Gases and Vapors of Industrial Hygiene Concern Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 50(7):354-359, 1989.
- 7.Hammaker, R.M., W.G. Fateley, et. al. : FT-IR Remote Sensing of Industrial Atmospherics for Spatial Characterization. Appl. Spec., 47(9) 1471-1475, 1993.
- 8.Denies, M., P.J. Medvecz, et. al.,: Application of FT-IR Absorption Spectroscopy for in Situ gas Concentration and Temperature Measurements in Laboratory-and Pilot-Scale Combustion Environments Appl. Spec., 47(11) 1898-1906, 1993.
- 9.Brandon, R.W., and J. Trautwein: Application of Fourier Transform Infrared Remote Sensing to air Quality Monitoring in the Workplace. Clean Air at Work.:77-79 MDA Scientific, Inc.
- 10.Grant, W.B., R.H. Kagann, et. al: Optical Remote Measurement of Toxic Gases. J. Air & Waste Manage. Assoc. 42(1):18-30, 1992.