以 GC/MS 偵測高科技工業區內空氣中揮發性有機物濃度之研究

學生:宋宗信 指導教授:白曛綾

國立交通大學工學院永續環境科技學程

摘 要

隨著工商業快速發展,有機溶劑的使用將日益增加而大量的揮發性有機物經由 工廠運作過程中排放至大氣中,將對人類健康產生不良的影響。所以對於揮發性有 機物的監測與污染排放管制是重要的環保課題。

從過去國內外文獻整理,得知揮發性有機物排放來源與種類複雜,所以在制定控制管理策略時需充分考量。本研究在新竹科學園區工廠周界(3 點)及鄰近人口聚集處(1 點),進行空氣中揮發性有機物之採樣,以瞭解揮發性有機物排放源的分析。本研究利用採樣泵與吸附管進行採樣,選用 Tenax-TA 吸附劑(60-80mesh)作為採樣介質進行周界採樣,採樣分析方法則使用熱脫附儀與氣相層析質譜儀來分析空氣中的揮發性有機物。由結果的分析得知此種方法可定性定量的追蹤動態行為,更充分瞭解揮發性有機物逸散的狀況。

根據研究結果顯示,在規劃的區域中,共量測到 20 餘種化合物,在本研究主要分析項目中,最常分析到的前 3 種揮發性有機物分別為丙酮(Acetone,平均濃度 11.76ppbv)、乙苯(Ethylbenzene,平均濃度 12.90ppbv)、間/對-二甲苯(m/p-xylene,平均濃度 9.12ppbv)等。經比對產業特性後,可發現所測結果與產業特性具有正相關性。另就採樣期間揮發性有機物濃度在夜間場所普遍高於白天;以及經由苯、甲苯、乙苯、二甲苯(BTEX)之比值顯示,在高樓層平台採樣點處所採集之 VOCs 為工廠本身排放所產生影響因素較大。

關鍵字:揮發性有機物、氣相層析質譜儀、Tenax-TA、BTEX、高科技產業、空氣污染

Measurements of Ambient Volatile Organic Compounds in an High-Technology Industrial Park using the GC/MS

Student: Tsunghsin Sung Advisor: Hsunling Bai

Degree program of Environmental Technology for Sustainability

College of Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

As high tech industry develops fast, most volatile organic compounds (VOCs) are emitted to the air from the processes operating in the plants. If we use more organic solvents, the pollutant emissions will be continuously increased and affect human health. Therefore, The VOCs emission control is one of the most important studies of environmental protection.

From the literature data, we know that the sources of VOCs are very complex. In this study, it is intended to monitor the ambient VOCs concentrations in the Hsinchu Science Park and correlate them to possible sources. Three sites around the boundary of the factories and one site at nearby residential area were selected as the VOCs sampling sites. The VOCs samples were collected at different periods of time with 60-80mesh Tenax-TA absorbent and then analyzed by the GC/MS method. From the results, it is known that this method can trace the emission dynamics qualitatively and quantitatively.

The results show that more than 20 VOCs could be detected in different areas of Hsinchu Science Park. Acetone (average concentration=11.76ppbv), Ethylbenzene (average concentration=12.90ppbv) and m/p-xylene (average concentration=9.12ppbv) are the top three VOCs in these sampling areas. The results show an obvious linkage between analytical results and materials used in these factories. For instance, the concentrations of VOCs during the night were generally higher than those during the day. The analyses of BTEX ratio also reveals that the measured concentrations of VOCs were majorly come from the industrial emissions.

Keywords: VOCs, GC/MS, Tenax-TA, BTEX, High technology industry, Air pollution.

誌 謝

在工研院永續環境科技組的學習過程,隨著論文的付梓,即將劃上句點,這段時間以來的點點滴滴,有回憶,有不捨;回憶之情將在我的懷中 日漸晶瑩光耀,不捨之心將使我的人生成就勇氣。

本論文能順利完成,幸蒙白曛綾老師的指導與教誨,對於研究的方向、觀念的啟迪、架構的匡正、資料的提供與求學的態度逐一斧正與細細關懷,於此獻上最深的敬意與謝意。論文口試期間,承蒙口試委員黃思蓴教授和官文惠教授的鼓勵與疏漏處之指正,使得本論文更臻完備,在此謹深致謝忱。

在研究所修業期間,感謝同窗好友張翼書、吳旭峰、蔡珮芬、李儼輝常在實驗及採樣工作上的鼎力相助。博精公司黃大哥和蔡大哥在GC/MS觀念、軟體之教授使用,獲益良多,永難忘懷。對於所有幫助過我、關懷過我的人,致上由衷感謝。

最後,特將本文獻給我最敬愛的母親,感謝無怨無悔的養育與無時無刻的關懷照顧,還有任職公司同仁們在經濟上與精神上的支持,讓我能專注於課業研究中,願以此篇論文的榮耀與喜悅與他們共同分享。

宗信 謹誌於 交通大學工研院碩士在職專班永續環境科技組 中華民國九十九年八月

目 錄

中文摘要		i
英文摘要		ii
誌謝		iii
目錄		iv
表目錄		vi
圖目錄		vii
附錄		ix
- 、	前言	1
1.1	研究緣起	1
1.2	研究目的	2
二、	文獻回顧ES	4
2.1	揮發性有機物	4
2.1.1	揮發性有機物定義與特性	4
2.1.2	大氣條件影響揮發性有機物之濃度變化	6
2.1.3	揮發性有機物之危害性	7
2.2	高科技產業製程概述及 VOCs 廢氣來源	10
2.2.1	半導體產業	10
2.2.2	光電產業	13
2.2.3	廢(污)水廠處理廠	16
2.3	高科技產業揮發性有機物相關法規概述	21
2.4	新竹科學園區空氣品質相關執行成果	24
2.5	空氣中揮發性有機物採樣及分析方法	26
2.5.1	VOCs 採樣方法	27
2.5.2	VOCs 分析方法	30

	2.6	固體吸附劑的種類	33
	2.6.1	高分子吸附劑	33
	2.6.2	碳系列吸附劑	33
三、	•	研究方法	36
	3.1	研究流程	36
	3.2	分析項目	37
	3.3	分析程序	38
	3.3.1	採樣步驟	38
	3.3.2	採樣地點之選定	39
	3.3.3	採樣頻率與數量	40
	3.3.4	樣品保存	39
	3.3.5	樣品保存	42
	3.4	分析實驗設備IEIS	51
四、	•	结果與討論 1896	54
	4.1	園區不同區域同時段周界採樣分析結果	54
	4.2	園區日夜間周界採樣分析結果	59
	4.3	園區同區域 24 小時逐時周界採樣分析結果	64
	4.4	園區四個區域(A、B、C、D區)周界採樣分析結果	69
五、	•	結論與建議	73
	5.1	結論	73
	5.2	建議	74
參考	子文獻		75
附銀	条		80

表目錄

表 2-1	有機物揮發特性分類表	5
表 2-2	環保署建議優先管制之揮發性有機污染物	8
表 2-3	美國環保署公告優先管制有害空氣污染物名單	9
表 2-4	半導體製造使用有機溶劑之相關特性	12
表 2-5	光電製造業使用有機溶劑之相關特性	15
表 2-6	廢(污)水廠中可能測出之 VOCs 種類及可能的來源	17
表 2-7	半導體製造業產生之空氣污染物排放標準	22
表 2-8	光電製造業產生之空氣污染物排放標準	23
表 2-9	新竹科學園區某積體電路廠周界空氣污染物分析結果	24
表 2-10	新竹科學園區某積體電路廠建廠背景調查分析結果	25
表 2-11	揮發性有機化合物採樣與分析方法之比較	32
表 2-12	各種吸附劑之物理性質	35
表 3-1	化合物之產業用途特性	37
表 3-2	採樣區域地點及周邊產業特性	
表 3-3	採樣區域樣品規劃	41
表 3-4	周界空氣樣品保存方法	42
表 3-5	揮發性有機化合物之回收率	50
表 3-6	自動熱脫附儀分析參數	52
表 3-7	氣相層析儀分析參數	53
表 3-8	質譜儀分析參數	53
表 4-1	不同區域同時段採樣各項分析結果	56
表 4-2	日夜間採樣各項分析結果	61
表 4-3	同區域 24 小時逐時採樣各項分析結果	66
表 4-4	A、B、C、D 區域採樣各項分析平均濃度結果	71

圖目錄

圖 2-1	半導體晶圓製造之流程與廢氣產生源示意圖.	11
圖 2-2	TFT-LCD 製造程序及廢氣產生源示意圖	14
圖 2-3	新竹科學園區廢(污)水處理廠處理流程圖	20
圖 3-1	研究流程	36
圖 3-2	採樣管示意圖	38
圖 3-3	採樣器示意圖	38
圖 3-4	竹科採樣地點全區域配置圖	39
圖 3-5	Acetone 標準品檢量線圖	44
圖 3-6	Heptane 標準品檢量線圖	44
圖 3-7	Benzene 標準品檢量線圖	48
圖 3-8	Cis-1,2-Dichloroethene 標準品檢量線圖	48
圖 3-9	Trichloroethylene 標準品檢量線圖	46
圖 3-10	0 Toluene 標準品檢量線圖 1896	46
圖 3-11	l Ethylbenzene標準品檢量線圖	47
圖 3-12	2 m/p-xylene標準品檢量線圖	47
圖 3-1.	3 Styrene 標準品檢量線圖	48
圖 3-14	4 1,2,4-Trimethylbenzene 標準品檢量線圖	48
圖 3-1:	5 空白樣品分析層析圖	49
圖 3-1	6 分析系統裝置圖	51
圖 3-1	7 實驗室精密儀器現場配置圖	51
圖 4-1	C02 測點 GC-MS 之分析圖譜	57
圖 4-2	在不同區域同時段周界採樣物種出現百分率.	58
圖 4-3	在不同區域同時段周界採樣總 VOCs 濃度值.	58
圖 4-4	日間周界採樣物種出現百分率	62

圖 4-5	夜間周界採樣總 VOCs 濃度值	. 62
圖 4-6	日夜間周界採樣總 VOCs 濃度值	. 63
圖 4-7	24 小時逐時周界採樣總 VOCs 濃度值	. 67
圖 4-8	24小時逐時周界採樣化合物趨勢圖	. 67
圖 4-9	24 小時逐時周界採樣總 VOCs 濃度值	. 68
圖 4-10	A、B、C、D 區域周界採樣化合物濃度比例圖	. 72



附錄

圖 A-1	A01 GC-MS 之分析圖譜	80
圖 A-2	A02 GC-MS 之分析圖譜	81
圖 A-3	A03 GC-MS 之分析圖譜	82
圖 A-4	A04 GC-MS 之分析圖譜	83
圖 A-5	A05 GC-MS 之分析圖譜	84
圖 A-6	A06 GC-MS 之分析圖譜	85
圖 A-7	A07 GC-MS 之分析圖譜	86
圖 A-8	A08 GC-MS 之分析圖譜	87
圖 A-9	A09 GC-MS 之分析圖譜	88
圖 A-10	A10 GC-MS 之分析圖譜	89
圖 A-11	A11 GC-MS 之分析圖譜	90
圖 A-12	A12 GC-MS 之分析圖譜s	91
圖 A-13	A13 GC-MS 之分析圖譜	92
圖 A-14	B01 GC-MS之分析圖譜ssc	93
圖 A-15	B02 GC-MS 之分析圖譜	94
圖 A-16	B03 GC-MS 之分析圖譜	95
圖 A-17	B04 GC-MS 之分析圖譜	96
圖 A-18	B05 GC-MS 之分析圖譜	97
圖 A-19	C01 GC-MS 之分析圖譜	98
圖 A-20	C02 GC-MS 之分析圖譜	99
圖 A-21	C03 GC-MS 之分析圖譜	100
圖 A-22	C04 GC-MS 之分析圖譜	101
圖 A-23	C05 GC-MS 之分析圖譜	102
圖 A-24	D01 GC-MS 之分析圖譜	103
圖 A-25	D02 GC-MS 之分析圖譜	104
圖 A-26	D03 GC-MS 之分析圖譜	105

1.1 研究緣起

高科技產業為現階段國家工業發展的重心,再加上高科技產業之群 聚現象,對於環境造成相當大之區域負荷,有別於傳統產業。高科技 產業在製造過程中為確保產品品質,經常使用大量易揮發性的有機溶 劑清洗,其衍生的揮發性有機物(VOCs, Volatile Organic Compounds), 可能經由逸散或排放管道進入大氣環境中。其中新竹科學園區開發已 逾 1/4 世紀,至 2010 年 4 月總開發面積約 625 公頃,廠商數共 443 家。 其中主要產業為半導體、電腦及周邊設備、通訊、光電、精密機械和 生物技術等六項,又以積體電路和光電產業廠商約佔整體 65% (行政 院國家科學委員會,2010)。這兩大產業所造成的空氣污染物種類多樣 又繁雜,其中主要以揮發性有機物和無機酸鹼為主。根據新竹科學園 區歷年工廠採樣檢測結果,以半導體產業之污染問題最為嚴重,其次 為光電產業。雖然,行政院環保署在民國 88 年 1 月 6 日正式施行「半 導體製造業空氣污染管制及排放標準」,嚴格管制晶圓製造等相關半 導體產業所排放之空氣污染物。又隨著光電廠的快速發展及建造,光 電業排氣中揮發性有機物之處理,亦引起了廣泛之討論,另行在 95 年 1月5日制定了「光電製造業空氣污染管制及排放標準」,以減少空氣 污染,但是新竹科學園區產業之群聚現象,使得整個新竹科學園區空 氣污染物排放總量偏高,對於園區的從業人員或附近住家均產生不良 影響。且歐美等主要先進國家,已將多數的 VOCs 列為有害空氣污染 物(HAPs, Hazardous Air Pollutants), 訂有排放標準及環境中容許濃 度值,以管制其排放並確保國民的健康。

1.2 研究目的

由於揮發性有機物容易散布於空氣中,除了不但會衍生成臭氧問題,其本身之異味常造成惡臭污染,久為民眾所詬病,也容易經由呼吸或接觸引起呼吸系統疾病與皮膚刺激等健康危害,已成為各級環保機關首要管制對象。根據文獻指出許多揮發性有機物,如苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙苯(Ethylbenzene)、正己烷(n-Hexane)、苯乙烯(Styrene)、2,3,4-三甲基戊烷(2,3,4-Trimethylpentane)已被證實具有致癌性、致突變性、致畸胎性及可能對人體的呼吸器官、中樞神經系統產生危害,若長期暴露於此環境中,人體心肺功能將會發生異常(US EPA, 1999; Atkinson, 1990; Lahre, 1998; Levaggi and Sia, 1991; De, 2000)。此外,揮發性有機物排放至大氣後,經由日照、風力及降雨等各種作用,可能對於環境產生極大的負面影響。其中在日光照射下,揮發性有機物會與氫氧化物進行光化學反應產生煙霧,進而降低能見度及空氣品質(如產生臭氧等)。

此外,氣象條件亦會影響大氣中空氣污染物濃度之分佈。一般而言,影響揮發性有機物濃度變化的可能原因包括:當地污染源的排放量、長程傳輸的影響、在大氣中污染物生成的物理化學過程、風速、風向、溫度、濕度、日照等氣象因素、地表構造、建築物高度等地理因素。這些影響因子往往可藉由數學或統計方式,區隔其對污染物濃度變化的影響。

由於 VOCs 普遍性對人體具有危害,又普遍存在於高科技產業環境中,因此本研究以新竹科學園區為研究對象,針對園區內產業環境大氣中 VOCs 進行採樣與分析。

本研究主要目的條列如下:

1.瞭解新竹科學園區環境大氣中揮發性有機物濃度之時空分佈情形。

2.探討新竹科學園區內的揮發性有機物變化,並與周遭工廠所使用的揮發性有機物種類進行比較,察看其污染物濃度分布的關連性,以瞭解工廠是否有污染逸散問題。



二、 文獻回顧

2.1 揮發性有機物

2.1.1 揮發性有機物定義與特性

所謂有機物即至少含有一個碳和氫的化合物,依其蒸汽壓大小 分為三類彙整如表 2-1:

1.揮發性有機物(Volatile Organic Compounds):

以 US EPA 在 1978 年所提出的定義在標準狀態下 (25℃,760 mmHg),其蒸汽壓大於 0.1mmHg,此外根據國內環保署所公告空氣污染防制法中,「揮發性有機物污染管制及排放標準」之定義如下:「揮發性有機物係指有機化合物成分之總稱,但不包含一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳化物、碳酸鹽、碳酸銨等化合物」。例如甲苯、二甲苯、苯等有機溶劑。

2.半揮發性有機物 (SVOC, Semi-Volatile Organic Compounds):

蒸氣壓在常溫 25°C下介於 10⁻⁷至 10⁻¹毫米汞柱 (mmHg) 之間,例如 部分的 多環芳香族碳氫化合物 Naphthalene、 Acenaphylene、 Acenaphthene、 fluorene、 Phenanthrene、 Anthracene 等。

3.持久性有機污染物(POPs, Persistent Organic Pollutants):

此類污染物都具有高脂溶、不易被分解、微揮發等特性,它們能進入生物體,且有生物濃縮性與生物蓄積性,依照聯合國「斯德哥爾摩持久性有機污染物公約」,目前管制的12種持久性有機污染物包括:阿特靈、地特靈、安特靈、滴滴涕、可氣丹、飛佈達、六氯苯、滅蟻樂、毒殺芬、多氯聯苯、戴奥辛、呋喃等(李及徐,2004)。

表2-1 有機物揮發特性分類表

分類	蒸汽壓(mmHg)	種類
揮發性有機物 (VOCs)	>10 ⁻¹	苯、甲苯、二甲苯
半揮發性有機物(SVOC)	10 ⁻⁷ 至10 ⁻¹	多環芳香族碳氫化合物
		阿特靈、地特靈、安特靈、
持久性有機污染物	<10 ⁻⁷	滴滴涕、可氯丹、飛佈達、
(POPs)	\10	六氯苯、滅蟻樂、毒殺芬、
		多氯聯苯、戴奧辛、呋喃等

資料來源:李及徐,2004

許多工業製程所排放的揮發性有機物,由於具有高度的光化學反應特性,受到陽光照射後,會形成游離基,再與車輛或其他固定源所排放之氮氧化物發生化學性反應,產生對人體有害之煙霧或過氧硝酸乙醯酯 (PAN) (Sexton and Westberg, 1983) 造成空氣品質惡化。如下列反應式。

二氧化氮循環
$$NO_{2} \xrightarrow{UV} O + NO$$

$$O + O_{2} \longrightarrow O_{3}$$

$$NO + O_{3} \longrightarrow NO_{2} + O_{2}$$

VOCs 生成PAN

依據 Kao (1994) 及 Atkinson (1990) 研究指出,主要之揮發性有機物反應過程包括臭氧、OH 自由基之光解反應及化學反應發生在白天,但 NO3 自由基產生之光解反應則發生在晚上。另在美國環保署所

管制之 HAPs 物種中,約有 40%的物種在大氣中生存時間不超過一天,而且在大氣環境中,有 85%的甲醛與 95%乙醛,來自於揮發性有機物之光化學反應,此兩者皆為致癌性物質。

2.1.2 大氣條件影響揮發性有機物之濃度變化

空氣品質的劣化除了與污染物排放量有直接關係外,當地的氣象條件亦為重要的影響因素。就個別氣象條件而言,影響大氣中揮發性有機物濃度變化的主要機制為擴散 (Diffusion)、傳輸 (Transportation)、轉化 (Transformation)及移除 (Removal)。李 (1990)研究指出,大氣條件中以風速、風向及大氣穩定度為影響污染物濃度變化之主要因素。大氣穩定度是影響空氣品質之首要因素,其次為風速及風向,且風向與污染物濃度之累積有關。大氣中揮發性有機物之濃度分佈易受通風量、環境溫度、溼度、風向、風速等氣象條件之影響,分別說明如下:

- 1.溫度升高導致揮發性有機物逸散量增加,溫度會影響其蒸氣壓、脫附 效率及有機物的擴散效率,因此若提高溫度,則使得逸散至空氣中 的有機物量增加。
- 2.當通風量增大時,空氣中污染物濃度與揮發性有機物之表面濃度差增 大,導致有機物的蒸發速率增快,導致空氣中的濃度下降。
- 3.風向對於揮發性有機物的逸散並沒有直接的影響,但對於週遭環境中揮發性有機物的濃度分佈則有顯著的關係。一般而言,由於揮發性有機物會受到風的擾動而發生傳輸作用,對於位於下風處地區之揮發性有機物濃度雖然不至於高於排放源所在的上風處,但其光化產物如臭氧則往往在下風處達到最高值,且隨著風向發生變化,揮發性有機物的濃度分佈也隨之改變。Rappengluck等人(1998)之研究指出,位於下風處的鄉村地區所量測到的高濃度揮發性有機物,是

受到盛行風將上風處都會地區所產生的人為排放傳輸而來,若風向發生變化則揮發性有機物的濃度也隨之改變,風速在介於 2-5m/sec 之間有最佳的傳輸效果。

4.揮發性有機物的濃度變化,與其所能分佈的空間大小有直接的關係, 以台灣都會地區而言,揮發性有機物的濃度峰值往往出現在上午的 交通尖峰時刻,由於大量的汽機車排放而使得濃度迅速累積,除此 之外,夜間也常常出現另一高峰值,通常是因為夜間的逆溫現象發 生,使得靠近地表的大氣不易擴散至上層,因此揮發性有機物的濃 度在夜間往往出現另一高峰值(McElroy and Smith, 1986)。

2.1.3 揮發性有機物之危害性

行政院環保署明訂空氣污染物之定義為「指空氣中足以直接或間接妨害國民健康或生活環境之物質」。隨著二次空氣污染物的生成及其危害,國內對於空氣污染物質的管制重點,由原先的一般法規所訂定之污染物或無機污染物擴大為有機污染物為主的有害空氣污染物,依行政院環保署(1994)資料中篩選出國內需優先調查之二十八種有害空氣污染物作為管制目標,其中揮發性有機物質佔有二十一種列為優先管制對象,如表 2-2 所示,其評分越高對人體的傷害也越大,C級以上為國內需優先調查之空氣污染物。而對照美國環保署之公告資料來看,也將有機污染物列為優先管制的31種揮發性有機物,如表 2-3 所示,顯示有機氣狀污染物之排放必須即時控制的重要性。

表2-2 環保署建議優先管制之發性有機污染物

類別	國內可能需要特別管制之有機空氣污染物	總分	排序	級別
	苯	85.0	1	A
	苯乙烯	65.0	2	
	1,2-氯乙烯	63.7	3	В
	三氯乙烯	60.0	4	
	乙苯	46.7	5	
	氯仿	45.0	6	
揮	甲苯	45.0	7	
發	二甲苯	44.7	8	
性	四氯乙烯	44.3	9	
有	二氯甲烷	43.7	10	C
	二甲基甲醯胺	40.7	11	
機	1,1-氯乙烯	39.0	12	
化	酚	37.7	13	
合	四氯甲烷	25.0	14	
物	1,1,1三氯乙烷	25.0	15	
	甲醇	21.0	16	
	呋喃 【 8 】	19.0	17	
	甲酚 1896	19.0	18	D
	甲基異丙酮	18.7	19	ט
	醋酸丁脂	18.0	20	
-b- 1.1 -l	二硫化碳	18.0	21	

資料來源:行政院環保署,1994

表2-3 美國環保署公告優先管制有害空氣污染物名單

	,		
1	Acrolein	17	1,2-Dischloropropane
2	Acrylonitrile	18	1,3-Dichloropropylene
3	Benzene	19	Ethylbenzene
4	Bis (Chloromthyl) Ether	20	Methyl Bromide
5	Bromoform	21	Methyl Chloride
6	Carbon Tetrachloride	22	Methylene Chloride
7	Chlorobenzene	23	1,1,2,2-Tetrachloroethaane
8	Chloroibromomethane	24	Tetrachloroethane
9	Chloroethane	25	Toluene
10	2-chloroethyl Viny Ether	26	1,2-Trans-Dichloroethylene
11	Chloroform	27	1,1,1-Trichloroethane
12	Dichlorodifluoromethane	28	1,1,2-Trichloroethane
13	Dichlorodifluoromethane	29	Trichloroethylene
14	1,1-Dichloroethane	30	Trichlorofluoromethane
15	1,2-Dichloroethane	31	Vinyl Chloride
16	1,1-Dichloroethylene		

資料來源: US EPA, 1990

2.2 高科技產業製程概述及VOCs廢氣來源

2.2.1 半導體產業

在高科技產業中,以半導體產業產生之污染問題最為嚴重,其次為 光電產業。而半導體製程中以黃光製程、封裝製程為主要揮發性有機 污染物來源。其揮發性有機物廢氣的來源除製程使用的光阻劑、去光 阻劑、顯影劑外,主要為清洗過程使用的異丙醇、丙酮、乙酸丁脂、 甲苯、二甲苯、含氣有機物等(吳及林,2003)。半導體製造業,指從 事積體電路晶圓製造、晶圓封裝、磊晶、光罩製造、導線架製造等作 業者。半導體製程是由原料晶圓片,經由不斷的重覆光學顯影(黃光 製程)、蝕刻、薄膜沉積等步驟,最後經由封裝製造而成。蝕刻便是用 化學方式(強酸、電漿或強氧化劑)將晶圓上的某一部份物質去除, 保留下有作用的線路。

封裝是製程的最後一道手續,包含切割和打線的過程,屬於 IC 製程中用電量較少的作業。切割是晶圓經過所有的製程處理及測試後,切割成壹顆顆的 IC,然後經由焊線、封膠、電鍍等製程,如圖 2-1 半導體晶圓製造之流程與廢氣產生源示意圖(蘇,2003)。

依工研院 90 年度執行環保署「電子產業及特定行業空氣污染改善輔導示範推廣及管制標準研訂計畫」之調查結果顯示(行政院環境保護署,2001),國內半導體製造業揮發性有機物主要包括苯、甲苯、甲醇、異丙醇、丙酮、二氯乙烯、三氟乙烯等化學物質年使用量約 25,000公噸,且自「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」實施後,大部分業者已加裝防制設備並有效處理揮發性有機物,致每年排放量從3,000公噸下降至 600公噸,佔使用量 5.2%。半導體製造業所使用之有機溶劑以及可能排放之主要揮發性有機物,如表 2-4 所示(Calabrese and Kenyon, 1991)。

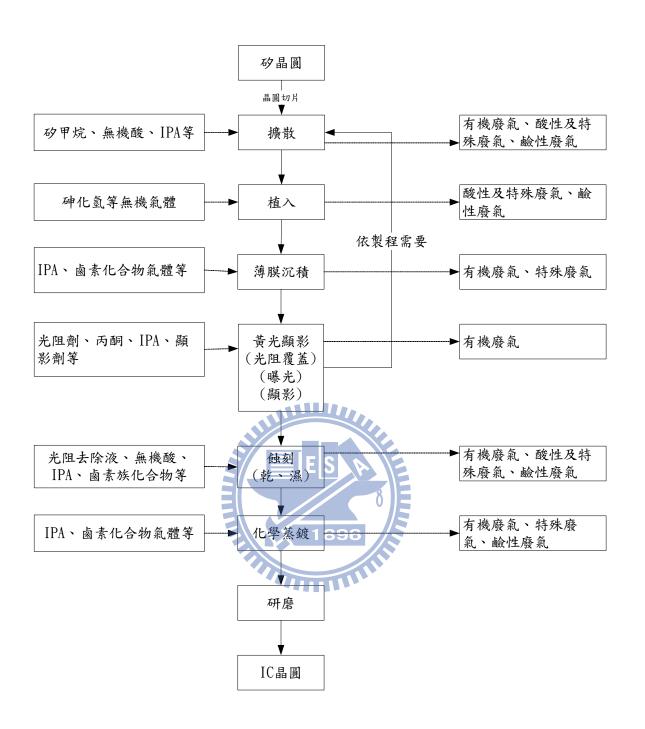


圖2-1 半導體晶圓製造之流程與廢氣產生源示意圖(資料來源:蘇,2003)

表2-4 半導體製造使用有機溶劑之相關特性

溶劑品名	化學式	物態	沸點 (℃)	密度 (g/mL)	作業環 境容許 濃度	AALG (g/m³)	備註
苯	C ₆ H ₆	液	80	0.877	5 ppm	0.096	F、T、 C、H
甲苯	C ₆ H ₅ CH ₃	液	110.7	0.866	100ppm	1420	F · T
二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	液	160	0.86	100ppm	5900	F · T
Ethyl lactate	C ₂ H ₄ OHCO ₂ C ₂ H ₅	液	154	1.03	-	-	F
甲醇	CH ₃ OH	液	64.5	0.792	200ppm	3010	F · T
異丙醇	(CH ₃)CHOH	液	82.4	0.786	400ppm	19600	F · T · C
PGMEA	$C_6H_{12}O_3$	液	146	0.97	200ppm	3300*	F · T
2-EEA	$C_6H_{12}O_3$	液	156	0.97	5 ppm	90*	F、T
乙酸丁酯	CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉	液	126 E	0.883	150ppm	2400*	F、T
二氯乙烯	CHCIHCI	液	118 1	391.265	200ppm	2600	F、T
三氯乙烯	CCl ₂ CHCl	液	86.7	1.465	50ppm	0.38	F · T · C · H
HMDS	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	液	126	0.78	-	-	F
MEA	C ₂ H ₇ NO	液	170	1.02	-		
DMSO	C ₂ H ₆ OS	液	189	1.10	-		-
PGME	$C_4H_{10}O_2$	液	118	0.92	-	-	F
二氯甲烷	CHCICHCI	液	39.8	1.326	50 ppm	0.12	F、T、 C、H

F:可燃性;T:毒性;C:疑似致癌物;H:列管毒性化學物質

*作業環境容許濃度三百分之一;

 $AALG: ambient \ air \ level \ goal$

資料來源: Calabrese and Kenyon, 1991

2.2.2 光電產業

環保署於95年1月5日發布「光電材料及元件製造業空氣污染管制及排放標準」,其定義光電材料及元件製造業(以下簡稱光電業),指從事液晶面板製造及其相關材料、元件或產品製造者。但僅從事二極體元件製造者不在此限。光電製造業乃指從事液晶顯示器(LCD, Liquid Crystal Display)之製造及封裝業者,包含液晶顯示器面板製造、彩色濾光片製造、液晶顯示器組裝、光罩製造等工廠。

TFT-LCD 製造過程玻璃基板需經多次「清洗→薄膜→光阻塗佈→曝光→顯影→蝕刻→光阻剝離→洗淨」,步驟(與半導體製程中沉積→光罩→曝光→顯影→蝕刻須多次重複極為相似),始完成陣列基板製造,所得之陣列基板再與彩色濾光片結合,進行後段面板組裝、裝填液晶、測試等步驟後,方能完成 TFT-LCD 成品。如圖 2-2 TFT-LCD 製造程序及廢氣產生源示意圖(蘇, 2003)。

光電業 LCD 製造業與半導體製造業製造程序類似,因此排放之污染物包括有機廢氣、無機酸氣及毒性或爆炸性氣體。製程中之揮發性有機物廢氣主要產生源有顯影製程與基板清洗製程,顯影製程與基板清洗使用有機溶劑(如異丙醇、丙酮等),且顯影製程使用之光阻劑及去光阻劑亦含有機溶劑,除了產生有機廢液,亦排放有機廢氣。

這些空氣污染物種類繁多,且對人體健康及空氣品質皆有害。為了解光電業排放廢氣對環境之影響,將該行業所使用以及可能排放之主要化學物質整理,如表 2-5,其中去光阻劑之主成分 DMSO (Dimethyl Sulfuroxide)、MEA (Methyl Ethyl Amide)和 NMP 是屬於硫類和銨類之有機物,其沸點高、在高溫下較不穩定之有機溶劑,且這些物質具有惡臭。

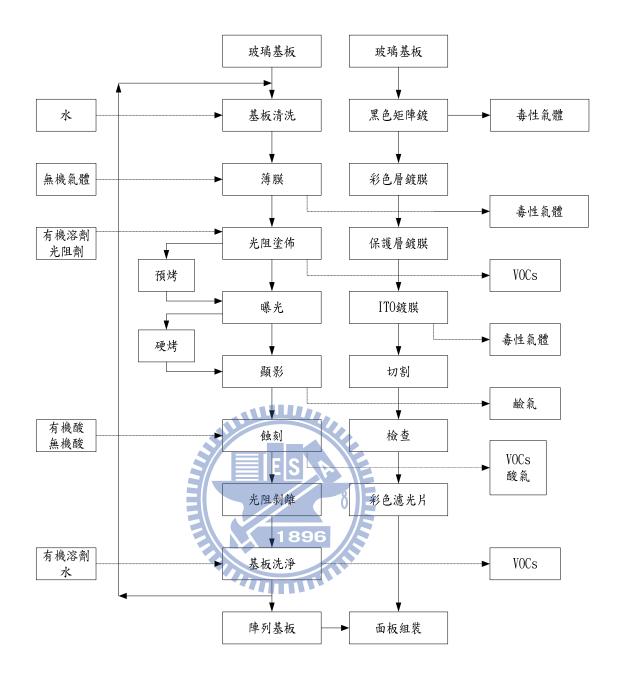


圖2-2 TFT-LCD製造程序及廢氣產生源示意圖(資料來源:蘇,2003)

表 2-5 光電製造業使用有機溶劑之相關特性

溶劑名稱	化學式	物態	密度 (g/mL)	沸點 (°C)	作業環境 容許濃度 (PPM)	AALG (g/m³)	備註
異丙醇	(CH ₃) ₂ CHOH	液	0.786	82.4	400	19,600	F · T
丙酮	(CH ₃) ₂ CO	液	0.791	56.2	750		
PGMEA	$C_6H_{12}O_3$	液	0.957	146	200	3,300*	F · T
PGME	$C_4H_{10}O_2$	液	0.915	120	100	1,500*	F · T
HMDS	C ₄ H ₁₉ NSi ₂	液	0.772	399.2			
環己酮	C ₆ H ₁₀ O	液	0.95	157	25	I	ſŦ.
甲醇	CH₃OH	液	0.792	64.5	200	3,010	F · T
乙酸丁酯	CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉	液	0.833	126	150	2,400*	F · T
DMSO	(CH ₃) ₂ SO	液	1.095	189			
MEA	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	液	1.018	172	3	25*	F · T
BDG	C ₈ H ₁₈ O ₃	//液	0.904	231	_	_	F · T

F:可燃性;T:毒性;C:疑似致癌物;H:列管毒性化學物質

*作業環境容許濃度三百分之一;

1996

AALG: ambient air level goal

資料來源: Calabrese and Kenyon, 1991

2.2.3 廢 (污) 水廠處理廠

揮發性有機物在廢(污)水廠中來源及種類,以一般處理程序而言,揮發性有機物通常發生在生物轉化(Biotranformation)及化學添加(Chemical Addition)程序中,而工業廢(污)水及商業廢(污)水又是造成廢(污)水廠中揮發性有機物產生的主要貢獻者。根據美國環保署在1989年所進行的一項調查報告指出,1671家廢(污)水處理廠(約佔全美總數 81%)一年所排放的揮發性有機物總量大約為 11,000噸,在這些總排放量中,有 82%被測出成分為以下數種:Trichloroethylene、Perchloroethylene、Methylene chloride、Ethylene dichloride、Chloroform、Acrylonitrile、Carbon tetrachloride。當然依據不同的地域與廢(污)水組成,所含的揮發性有機物也會有顯著的不同。表 2-6 列出廢(污)水組成,所含的揮發性有機物也會有顯著的不同。表 2-6 列出廢(污)水廠中可能測出之揮發性有機物種類及可能的來源。

文獻中指出,在廢(污)水處理廠裡、加氣消毒及厭氧處理程序是比較可能產生揮發性有機物的地方。氯可以和廢(污)水中的某些有機物反應生成氯仿、四氯化碳、二氯甲烷,這些物種一般統稱為三鹵甲烷(THMs)。而厭氧消化處理單元所排放的氯化烯、二氯乙烷更是名列 CAA(Clean Air Act)所公告的 189 種有害性物質榜上,由此可見,若不對排放源加以控制,這些特定處理單元對於操作人員的健康將會造成非常嚴重的影響。

表 2-6 廢(污)水廠中可能測出之 VOCs 種類及可能的來源

D 11	U.S. EPA	list VOC	Likely Source	Of VOCs	
Pollutants	Harzadous	VOC	Industrial	Household	Commercial
Benzene	\circ		\circ	\circ	
Chlorobenzene	\bigcirc	\bigcirc	\circ		
1, 1, 1-Trichloroethane	\bigcirc	\bigcirc	\circ		
Ethylbenzene	\bigcirc	\bigcirc			
1,1-Dichloronethane	\bigcirc	\bigcirc	\circ		
1, 1, 2-Trichloroethane	\bigcirc	\bigcirc	\circ		
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\circ	
1,1-Dichloroethylene	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	\circ	
1,2-trans-Dichloroethylene	\bigcirc	\bigcirc			
Tetrachloroethylene		\circ	\circ	\circ	
Trichloroethylene	\bigcirc		0	\circ	
Vinyl Chloride	0		0		
1,2-Dichlorocthane					
1,2-Dichlorobenzene			0 6	\circ	\bigcirc
1,2-Dichloropropane		0	8 =		
1,3-Dichloropropane	0	18	96		
Carbon Tetrachloride	0		0		
Chloroform	0		0	\circ	
Methylene Chloride	\bigcirc	0	\circ	\bigcirc	
Methyl Chloride	\bigcirc	\bigcirc			
Methyl Bromide	\bigcirc	\circ			
Acrylonitrile		\circ			
Toluene	\bigcirc			\circ	
Acetone	\bigcirc			\circ	\bigcirc

資料來源: US EPA, 1989

大多數的廢(污)水處理廠的第一個處理單元便是攔污柵,目的在去除較大的固體物,以保護機件及後續的處理。早期廢(污)水廠中採用人工清除,不過現在均改成機械式清理設備,提升處理效能。第二個便是磨碎機,用來將通過攔污柵、粒徑較小的固體物粉碎成更小的碎片。接下來的沈砂池用來去除比重較大的無機懸浮物,沈澱池利用重力沈澱的方式把固體懸浮物與原水分離,而沈降於池底的固體物即為生污泥,生污泥通常具有臭味且含水量高,因此需進一步消化處理以免其繼續分解,一般採用污泥消化程序去除其有機性物質,加以脫水穩定。一個典型的污水廠在初級沈澱池之後,會緊接著二級處理程序:滴濾池、活性污泥系統、生物旋轉膜盤等等。這些處理單元並不一定會完全出現在一個廢(污)水廠中,依各廠處理的廢(污)水性質、處理效率的要求、成本考量會有不同的組合情況出現。

滴濾池濾床由許多岩石顆粒平鋪組成,操作時將廢水灑在濾床上,這時有一些生物便會在濾床上生長,從流入的廢水中有機物獲取能量。濾床的空氣來源可以是強制式灌入,也可以採用自發性的空氣循環(導因於空氣溫差)。曝氣槽則是經由滴濾池改良而來,由於滴濾池岩石顆粒中的空間非常浪費,因此改良成一個充滿廢水的儲槽,內含有微生物,空氣則由強制方式以氣泡打入槽中,提供好氧性微生物所需的氧氣,當微生物分解有機物的同時,也會繁衍新的微生物,事實上曝氣槽的設置是為了提供氧氣以及供微生物反應有機污染物所用。

活性污泥系統是連續式的操作,即用抽泥機將二級沈澱池的微生物 打至曝氣槽前端,循環此操作步驟。有些處理廠在曝氣池及活性污泥 系統之外,還會設置生物旋轉膜盤的程序來處理廢水,這種處理程序 原理與滴濾池相同,只是把生物膜的形式加以變換,將原本處於靜態 的生物膜變成旋轉狀態,而動態的懸臂灑水變成廢水池。以上的一級 及二級處理單元之後,放流水中仍含有不少污染物,包括懸浮固體、 氮磷營養物或有毒物質。懸浮固體除了沈降於河床形成淤積,還會降 低河川溶氧,對水中生物造成危害;氮磷營養物則會造成水體優養化, 使藻類過度生長,減低水中生物生存空間;至於有毒物質的危害就更 是眾所皆知,除了水體中生物直接的影響外,經由生物蓄積的作用, 間接對人體健康造成衝擊。常見的三級處理單元有:砂濾床、活性碳 吸附、逆渗透以及化學膠羽沈澱去除,這些單元對於以上所述的污染 物都有較好的去除效率,但是實際上的應用則需視情況而定,傳統的 廢水處理廠大多具有一級、二級處理設備,至於三級處理程序,因為 操作及維護成本增加,在國內並不常見(林,1999)。

目前新竹科學園區廢(污)水處理廠處理流程,事業廢水及生活污水經污水下水道進入園區廢(污)水處理廠後,先經過欄污柵、沈砂池等物理處理設施去除水中較大懸浮微粒、砂礫、雜物等,即進入調勻池調勻污水水質並調節水量,以提高處理效率。調勻池泵出之污水引入生物處理單元,於生物旋轉盤或接觸氧化池中曝氣,輸氧進入水中以供微生物繁殖生長,並附著於接觸濾材形成生物膜,藉微生物吸收分解廢水中有機物質,有效去除污水中之生化需氧量(BODs, Biochemical Oxygen Demand)及化學需氧量(COD, Chemical Oxygen Demand)。經生物處理後的污水,進入化學處理單元中利用混凝劑、助凝劑等,進行混凝、膠凝,使污水中懸浮微粒(SS, Suspended Solid)形成較大膠羽增加沈澱效率,藉沈澱方式去除之。經妥善處理後符合國家放流水標準之放流水經園區專管排放至承受水體。各處理單元產生之污泥,經污泥濃縮池濃縮、脫水機脫水後之污泥餅運送衛生掩埋場掩埋或再利用製磚原料,其處理流程如圖 2-3 (新竹科學工業園區管理局污水處理廠網站)。

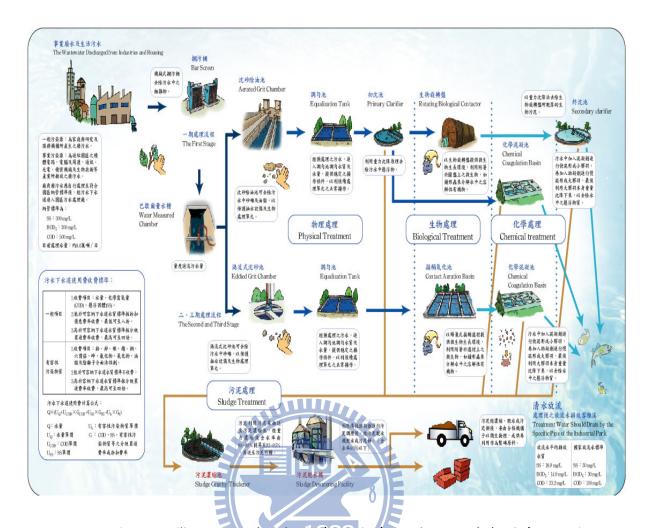


圖2-3 新竹科學園區廢(污)水處理廠處理流程圖(資料來源:新竹科 學工業園區管理局污水處理廠網站)

2.3 高科技產業揮發性有機物相關法規概述

目前環保署公告之揮發性有機物相關法規包含「空氣污染防制法」、「空氣污染防制法施行細則」、「固定污染源空氣污染物排放標準」、「揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」、「汽車製造業表面塗裝作業空氣污染物排放標準」、「車用汽柴油成分及性能管制標準」、「乾洗作業空氣污染防制設施管制標準」、「聚氨基甲酸脂合成皮業揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」、「膠帶製造業揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」、「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」、「光電材料及元件製造業空氣污染及排放標準」等計及排放標準」等法規。

環保署調查資料顯示 (環保署空保處網站),台灣於民國 86 年「空氣污染防制法」施行後,人為污染源非甲烷碳氫化合物 (NMHC)排放總量中,固定源佔 33%,其次為移動源佔 31%,建築施工佔 15%,商業消費佔 13%,其他污染源佔 8%。行政院環保署更在 86 年 2 月 5 日發布「揮發性有機物空氣污染管制及排放標準」,且於民國 89 年 7 月 1 日正式實施,對於工廠固定污染源之排放管制,主要是依照「固定污染源空氣污染物排放標準」執行,另環保署配合「揮發性有機物空氣污染管制標準」之發布施行,同時採行多項措施,更有效督促污染源進行改善。在 88 年 8 月 6 日環保署發布「半導體製造業空氣污染管制及排放標準」概要整理如表 2-7,針對所有從事半導體製造業工廠所排放的揮發性有機物、硫酸、硝酸、鹽酸、磷酸、氫氟酸及三氯乙烯等空氣污染物進行管制。而環保署有鑑於光電製造業所排放出之空氣污染物,可能對大氣環境及人體健康造成影響,也於 95 年 1 月 5 日

公佈了「光電材料及元件製造業空氣污染及排放標準」,如表 2-8 所示,該法規主要針對所有從事液晶顯示器面板及其相關材料、元件或產品製造業,例如製造液晶顯示器面板及其附屬的彩色濾光片、偏光板或背光模組等工廠所排放的揮發性有機物、氫氟酸及鹽酸等空氣污染物進行管制。

此外對於原物料申報、記錄及保存、空氣污染防制設備之操作、記錄,以及監測設施之校正、空氣污染物排放管道之檢測及監測作業等 一併納入規範,以落實污染管制工作。

表 2-7 半導體製造業產生之空氣污染物排放標準

空氣污染物		排	放	標	準
揮發性有機物	11			-	(總排放量應 內計算基準)。
三氯乙烯	小於 0.02		Ŏ E	亥工 廠	た總排放量應
硝酸、鹽酸、磷酸及氫氟	各污染物	排放削	減率應	大於 95	5%或各污染
酸	物工廠總	排放量	應小於	0.6 公	斤/小時。
硫酸	排放削減 小於 0.1			(或工廠	z總排放量應

資料來源:行政院環境保護署-環保法規

表 2-8 光電製造業產生之空氣污染物排放標準

空氣污染物	適用對象	排放標準
揮發性	新設製程	處理效率應達百分之 85 或管道排放量 0.4 公斤/小時以下(以甲烷為計算基準)。
有機物	既存製程	處理效率應達百分之 75 或管道排放量 0.4 公斤/小時以下(以甲烷為計算基準)。
氫氟酸	污染防制設備前端廢 氣濃度 3ppm 以上者	處理效率應達百分之 85 或管道排放量 0.1 公斤/小時以下
19779	污染防制設備前端廢 氣濃度小於 3ppm 者	處理效率應達百分之 75 或管道排放量 O·一公斤/小時以下
鹽酸	污染防制設備前端廢 氣濃度 3ppm 以上者	處理效率應達百分之 85 或管道排放量 0.2 公斤/小時以下
<u> </u>	污染防制設備前端廢 氣濃度小於 3ppm 者	處理效率應達百分之 75 或管道排放量 0.2 公斤/小時以下

資料來源:行政院環境保護署環保法規

2.4 新竹科學園區空氣品質相關執行成果

新竹科學園區空氣品質相關計畫,主要大都是由科學園區管理局及 新竹縣市環保局所委辦,而交由代檢驗業或學術研究單位來執行。

在 86 年底,新竹市環保局為了調查科學園區三期積體電路廠所排放的空氣污染物,針對園區內某一工廠進行週界檢測,以每 6 小時採集一次的方式,連續四次共計 24 小時,其結果整理如表 2-9 所示。由表得知,異丙醇 (IPA, Isopropyl alcohol) 為積體電路廠主要的空氣污染物,而且大氣空氣品質檢測常測得之丙酮卻不在其中。為了進一步瞭解其它形成的原因,調出該工廠建廠時的檢測資料作為背景值,如表 2-10 所示。由表中發現,丙酮及異丙醇的量皆達到數佰 ppbv,而甲苯、乙苯及二甲苯也皆可以檢測得到。由此背景值可見交通運輸車輛的排氣,對園區空氣品質會有少許的貢獻 (吳, 2002)。

表2-9 新竹科學園區某積體電路廠周界空氣污染物分析結果

物種	測點1	測點2	測點3	測點4	測點5
Dichloromethane	3.9	2.0	1.1	5.5	-
Benzene	1.0	0.76	0.92	0.84	1.0
Trichloroethene	0.22	-	0.16	0.23	0.22
Toluene	18.3	8.5	9.2	16.7	9.1
Tetrachloroethene	3.9	3.3	2.6	3.3	2.5
Chlorobenzene	0.49	-	-	0.28	-
Ethylbenzene	4.0	3.2	2.9	3.2	2.8
M,P-Xylene	14.5	3.9	3.6	3.7	34
O-Xylene	9.5	1.8	1.9	1.9	1.8
1,2,4-Trimethylbenzene	2.1	0.34	1.3	0.48	1.0
IPA	8850	680	4378	-	2073
2-Heptanone	315.0	-	-	77.5	-
1,3,5-Trimethylbenzene	0.34	-	0.33	0.19	0.17

單位:ppbv

資料來源:吳,2002

表2-10 新竹科學園區某積體電路廠建廠背景調查分析結果

物種	測點1	測點2
Dichloromethane	0.2	0.4
Chloroform	0.4	-
Toluene	6.4	7.8
Tetrachloroethylene	0.5	0.2
Ethylbenzene	1.1	0.9
M,P-Xylene	2.2	1.8
O-Xylene	0.7	0.7
Acetone	131.3	398.3
Isopropyl alcohol (IPA)	178.0	84.5
1,3,5- trimethylbenzene	0.6	

單位:ppbv

資料來源:吳,2002

ES

在88年行政院國家科學委員會委託清華大學,進行擴散式空氣採樣器採集分析科學園區的揮發性有機污染物計劃,旨在建立一種簡單、方便、經濟而且準確的採樣方法,來監測廠區周界空氣中揮發性有機化合物。由計劃結論指出風速風向為影響濃度分布的因素。從濃度分布圖中高濃度分布的點皆累積在可能污染源的下風處,風速風向改變時其濃度相對高點也隨之而異。大體而言Acetone與IPA有相似的排放特性。BTEX中Toluene和Xylenes因為污染源的多元,使得其和Ethylbenzene及Benzene不盡相同。Acetone與IPA有相似的污染源其來自工廠製程中排放所致,BTEX中Toluene和Xylene受到工廠排放以及交通污染源影響,而Ethylbenzene以及Benzene受到汽機車排放的影響。(洪,2000)

在 92 年環檢所委託清華大學,進行了四次的佈點採樣中,連同住 宅區的部分共採了 101 個點次,在四次周界量測結果顯示所分析到的 揮發性有機化合物的種類雖多,但濃度值多低於 1 ppbv,所量測到濃度較高的化合物分為丙酮(Acetone)、乙醇(Ethanol)、異丙醇(IPA)、甲苯(Toluene)及丁酮(MEK),文獻中指出科學園區半導體廠之現場量測,A 廠量測結果以異丙醇之平均濃度 182.3ppb 為最高,丙酮之平均濃度 117.9ppb 次之,甲苯之平均濃度 29.1ppb 為最低。B 廠量測結果以異丙醇之平均濃度 405.9ppb 為最高,丙酮之平均濃度 204.8ppb 次之,甲苯之平均濃度 33.4ppb 為最低。(羅和吳, 2003)

在95年「環保署/國科會空污防制科研合作計畫」中,偵測中部科學工業園區週邊居民暴露空氣污染物揮發性有機物、無機酸及懸浮微粒之濃度,在中部科學工業園區的四條聯外道路在園區外圍與其他道路之交接點作為揮發性有機物交通來源的採樣點,使用不銹鋼筒採樣氣相層析質譜儀偵測之分析方法(TO-14, EPA-600/4-84-04),以不銹鋼筒(Canister)在園區外圍進行24小時之揮發性有機物採樣,並且以氣相層析質譜儀進行定性與定量之分析。在初步兩季的分析結果中,於中科園區下風處採樣點平均濃度高於上風處採樣點平均濃度,以及與交通排放有關揮發性有機物之甲苯平均濃度為最高,其次為問/對二甲苯及乙苯,與工業排放有關揮發性有機物之乙醇為最高,其次為丙酮及丁酮。(郭,2007)

2.5 空氣中揮發性有機物採樣及分析方法

環境中的汙染物濃度大部份介於數百個 pptv 至數十個 ppbv 之間,無法直接注入分析儀器進行量測,必須透過樣品的前處理或者是前濃縮的技術,提高待測物的濃度,以增進分析數據的精確度及準確度,同時環境樣品中常含有大量的基質及其他干擾物質,也需要以前處理的技術將待測物分離出來。

2.5.1 VOCs 採樣方法

現今針對環境樣品中的低濃度氣體污染物採樣方法,根據文獻資料 顯示大致可分為下列方法:不鏽鋼採樣罐採樣法、固體化學吸附劑採 樣法、冷凍吸附法、低溫化學吸附劑採樣法、正壓擴散採樣法。以下 針對各種採樣方法作一簡單介紹。

1.不鏽鋼採樣罐採樣法:

不鏽鋼採樣罐採樣法(Laurila and Hakola, 1996; Dann and Wang, 1995; Ding and Wang, 1998)是利用一表面去活化的不鏽鋼罐,將罐內壓力降低至 10-2torr 左右後,將採樣罐運送至採樣地點,利用罐內負壓將空氣吸入採樣罐內,再送回實驗室進行分析。因為可以採集所有的空氣樣品,除了 VOCs 之外其他的物種(如 CO、CO₂、CH₄ 等穩定氣體)也可以利用同一樣品來源進行同步分析。缺點則是採樣罐的成本昂貴,且因為需要送回實驗室內進行分析,因此不適用於現場即時量測。例如美國 EPA 標準方法 TO-14、TO-15(US EPA, 1988)即利用真空的採樣罐將空氣樣品吸入採樣罐內,再將採樣罐送回實驗室後進行分析。

2.化學吸附劑吸附法:

化學吸附劑吸附法其原理為利用化學吸附劑的層狀或孔洞結構來增加表面積,並利用化學吸附劑與氣體分子間的凡得瓦力 (van der Waal's forces)、π-π 作用力、孔徑大小等作用力將樣品吸附於化學吸附劑上 (Helmig and Greenberg, 1994),使待分析物滯留於吸附劑上,將吸附管封口後送回實驗室中進行分析。目前市售化學吸附劑種類大致上可分為 Active Charcoal、Carbon Molecular Sieve、Silica Gel、Tenax-TA 等,而化學吸附劑吸附法其優點為,化學吸附劑其本身具有選擇性可利用結構等特別的物性、化性來篩選目標物種,減低非目標

物種的干擾(Harper, 2000),除此之外,因化學吸附劑,單價低、體積小、運送方便,且可以採集大量樣品,因此在使用上可彌補不鏽鋼罐採樣法,兩種方法可發揮互補的效果。化學吸附劑吸附法其缺點則是部份的 VOCs 並不能完全捕捉,且若脫附不完全則會造成殘留並發生記憶效應(Memory Effect)影響之後的分析結果(Helmig and Greenberg, 1994)。美國 EPA 標準方法 TO-1 利用 Tenax TA 採集非極性之有機揮發物、TO-2、TO-17 利用碳分子篩(Carbon molecular sieve)採集高揮發性之有機污染物。若使用吸附管捕捉 VOCs 樣品,則可選擇不同的化學吸附劑達到選擇目標物種的目的,若能夠選擇適當的化學吸附劑,則可降低其他非目標物種之干擾。其次是配合可控制流量之採樣幫浦,將空氣樣品吸至吸附管上,控制採樣時間,即可得到一段時間內的 VOCs 平均濃度,並避免瞬間的濃度變化影響分析結果,使分析結果更接近真實狀況。

3.冷凍物理吸附法:

1896

冷凍物理吸附法採用冷凍劑,如液態氮(-195.8°C)、液態氦(-268.8°C)等,可將氣體樣品降溫至沸點以下,並利用細小玻璃珠(Glass Beads)等鈍性物質,使氣體樣品凝結於其表面上(Dewulf and Van Langenhove, 1997)達到捕捉的目的。冷凍物理吸附法其優點是可將所有的物種皆降溫至沸點以下,因此所有的物種皆為完全捕捉,而其缺點是使用冷凍劑降溫消耗經費上極大且必須補充冷凍劑,因此對線上測量的補給負擔非常龐大。

4.冷凍吸附劑吸附法:

冷凍吸附劑吸附法整合了化學吸附劑吸附法與冷凍物理吸附法之優點並改進其的缺點。由於化學吸附劑對於 VOCs 有較佳的吸附性,

同時也利用冷凍劑或冷凍裝置來降溫,改善化學吸附劑捕捉效率有限的缺點,具有低成本與優良捕捉效率的優點。

5.正壓擴散採樣法:

正壓擴散採樣法是利用一活性碳片進行長時間吸附採樣後,利用溶液將有機物萃取出來,之後注入氣相層析儀中進行分析。此法主要是著重數於長時間的總量監測,通常採樣時間長達數個星期,但正壓擴散採樣法在採樣進行中容易受到風速的影響。



2.5.2 VOCs 分析方法

目前針對環境中的 VOCs 檢測方法相當多,其中大都是利用採樣,再結合氣相層析儀或氣相層析儀結合質譜儀進行分析,如美國環保署所公布的 TO-14、TO-15 標準方法或我國環保署公告的 NIEAA715.11B;或者利用幫浦的抽氣,固定樣品空氣的流速,通過裝填吸附劑的捕捉管收集其中的 VOCs,以此為架構所設計的自動連續監測方法,再配合氣相層析/火焰離子偵測器進行分析,如美國環保署所公布的 TO-17,而這些標準方法皆以線上前濃縮技術為其重心。表 2-11為目前揮發性有機化合物採樣分析方法之比較,目前對於 VOCs 採樣與分析方法有 TO-1、TO-14、 TO-14A、TO-15、NIEA A715.11B、NIEAA505.10B、TO-16 and TO-17等,其中以 TO-14A、TO-15 與 NIEA A715.11B 是使用 Canister 採樣及 GC/MS 分析(葉, 2004)。

一般分析 VOC 的量測方法有諸多方法。僅對以下較常見分析方法 作一簡單介紹。

1. 傅氏紅外光譜法 (FTIR)

為非接觸式的遠距量測,以Open-Path FTIR 的應用較為廣泛,量測範圍大,可同時監測多種污染物及其濃度隨時間的趨勢變化等優點, 儀器昂貴、無法得知污染來源、水氣與二氧化碳會影響分析結果及較高的偵測極限等為其缺點。

2.UV 吸收光譜法:

以UV-DOAS 為代表是基於比爾定律的一種光學量測技術,由於吸收系數在紫外光區為於紅外光區的數量級倍率,因此加強偵測的靈敏度,使得UV-DOAS 成為量測低濃度 VOCs 的方法之一。

3.層析偵測法:

使用 GC-FID (Flame Ionization Detection) 針對碳氫化合物做定量 偵測,而 GC-ECD (Electron Capture Detection) 適合偵測大氣中的鹵碳 化合物做定量分析,GC-MS (Mass Spectrometry)則可對所有 VOCs 做 定量與定性的分析。



表2-11 揮發性有機化合物採樣與分析方法之比較

方法	採樣方式/分析方法	偵測對象	靈敏度	選擇性及限制
TO-1 (1984.4)	吸附劑 (Tenax-TA adsorption)/GC/MS	中度揮發性、非極性化合物	約ppb level	佳,但若破出則可能低 估揮發性物質濃度
TO-14(1988.5) \ TO-14A (1997.5)	全樣品採樣(採樣罐) /GC/MS	高度或中度揮發 性之非極性化合 物(41種)	約1ppb	佳,但易受水氣影響 (除水易除去極性化 合物)
TO-15 (1997.5)	全樣品採樣(採樣罐) /GC/MS	高度或中度揮發 性之極性或非極 性化合物 (97種)	約0.5ppb	極佳,但易受水氣影響 (除水易除去極性化 合物)
NIEA A715.11B	全樣品採樣(採樣罐) /GC/MS	高度或中度揮發 性之極性或非極 性化合物(61種)	約0.5ppb	極佳,但易受水氣影響
NIEA A505.10B (自動連續監 測)	吸 附 管 - 熱 脫 附 /GC/FID	高度或中度揮發 性之極性或非極 性化合物(52種)	約0.5ppb	佳,連續進樣過程中若 引入強氧化性物質可 能會影響其破出體積
TO-16	直接分析/FTIR	有機物及無機物,但僅能進行少數物質之測定	約sub-ppm	佳,但樣品若含有過多 水氣則可能影響分析 結果
TO-17(1997.1) NIOSH & OSHA Methods	吸附管(多重床)/熱脫 附:GC或GC/MS 分析	以非極性化合物為主	約 lppb	佳,但若破出則可能低 估揮發性物質濃度
US-EPA Method 0030 (VOST) \ 0031 (SMVOC)	吸附管/溶劑脫附:GC 或GC/MS 分析	低度揮發性之極 性或非極性化合 物	約1ppb	佳,但若破出則可能低 估揮發性物質濃度
US-EPA Method 25A	直接採樣分析/FID	總碳氫化合物	約2~3ppm	選擇性差,僅能量測總 碳氫化合物

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health

OSHA: The United States Department of Labor-Occupational Safety and Health Administration

VOST: Volatile Organic Sampling Train

SMVOC: Sampling Method for Volatile Organic Compounds

SVOC: Semi-volatile organic compound

資料來源:葉,2004

2.6 固體吸附劑的種類

固體吸附劑包括無機類和有機高分子聚合物;無機類吸附劑包括活性碳(Activated carbon)、石墨(Graphitized carbon)、矽膠(Silica gel)和鋁膠(Alumina)類等。有機高分子類則包括 Tenax GC、Tenax TA、XAD、Chromosorb 103 和 Poropak 系統等類;其中 Tenax 是空氣污染物分析時最常用的吸附劑,屬於多孔性高分子材質。

最常被使用的 Tenax 吸附劑有 Tenax GC、Tenax TA 與 Tenax GR,由文獻得知 Tenax TA 較不會產生溢流(Bleeding),且對許多的揮發性有機化合物有很高的吸附效率,對水氣具有較小的滯留能力,使水氣對分析的影響較小,再者 Tenax TA 亦具有良好的高溫穩定性,使用溫度可高達約 $400\,^{\circ}$ C,方便應用於高溫脫附或高溫再生。因此,本實驗使用 Tenax TA 為吸附劑。

2.6.1 高分子吸附劑

在 Tenax-TA、Tenax-GC、Tenax-GR 等吸附劑中,其中以 Tenax-TA 1896 是較常被選用的一種吸附劑(葉寶華,2004),主要原因是其具有熱安 定性、疏水性、吸附與脫附效率高、可重覆使用、較不受濕度影響、 低濃度環境及應用吸附範圍大(吸附範圍為 n-C7~n-C26)等優點,但 其缺點是對低碳數(C7以下)化合物吸附能力差。一般濕度對回收率 會造成影響,其對於碳數較低的影響較大,在濕度 20%與 80%回收率 差異比較發現,在碳數越高其回收率的標準偏差越低(汪,1995),因 此碳數愈高受溼度的影響會愈小(Hallama,1998)。

2.6.2 碳系列吸附劑

活性碳(Activated Carbon)早在古埃及時代就已經開始被使用,在 18世紀末活性碳被用來吸附氣體分子和移除溶液中之有色物質,後來 在工業界上,也被應用於做為防制化學毒物之口罩,活性碳現今廣泛 地應用於不同領域,如廢水的處理、防毒面具、溶劑的純化、空氣或 氣體的純化、汽機車排放廢氣的處理等,還有應用於一些特別的領域, 如:觸媒、醫藥、金的回收等(林,2006)。

碳分子篩(Carbon Molecular Sieves)例如 Carbosive S-III、Carboxen-1000 及 Carboxen-1001等,碳分子篩吸附劑為石油瀝青或高分子物質如 poly-vinychloride 在高溫 400℃碳化過程中的熱裂解產物。碳分子篩擁有很均勻的孔隙結構與極大的表面積及微細孔洞,可以讓有機化合物容易被吸附於微細孔洞中。由於起始聚合物的純度及碳化的技術決定於最後產物孔隙的大小及分佈,因此聚合物之不純物質會降低均勻的孔隙結構導致吸附能力的下降(Harper Martin, 2000)。

石墨化碳黑(Graphitized Carbon Black)吸附劑例如 Carbopack B、Carbopack C等,為一種表面均匀且沒有微孔隙之物質(Harper Martin,2000)。石墨化碳黑利用物理吸附方式,將污染物吸附於吸附劑表面。其耐熱脫附溫度可達 330° C,且不會產生熱裂解物質。上述各種吸附劑之物理性質如表 2-12。如使用碳分子篩吸附劑採樣時需注意到其填充量和需要多少乾吹體積才能去除採集到的水氣以便後續的分析,有研究指出可以減少碳分子篩吸附劑的填充量,以減少採樣時所採集到的水氣量(Patrycja, 2005),而在 20° C條件下進行分析前乾吹除水程序,能有效保留吸附劑所吸附的揮發性有機化合物,而不至於因乾吹除水程序將吸附於吸附劑上的物質吹出(許, 2005)。

表2-12 各種吸附劑之物理性質

名稱	類別	Mesh Size	調理溫度℃	脫附溫度℃	表面積 m²/g
Carbosive S-III	C.M.S	60/80	350	330	820
Carboxen-563	C.M.S	20/45	350	330	510
Carboxen-564	C.M.S	20/45	350	330	400
Carboxen-569	C.M.S	20/45	350	330	485
Carboxen-1000	C.M.S	60/80	350	330	1200
Carboxen-1001	C.M.S	60/80	350	330	500
Carboxen-1002	C.M.S	40/60	350	330	1100
Carboxen-1003	C.M.S	40/60	350	330	1000
Carboxen-1016	C.M.S	60/80	350	330	75
Carboxen-1018	C.M.S	60/80	350	330	700
Carbopack F	G.C.	60/80	350	330	5
Carbopack C	G.C.	60/80	350	330	10
Carbopack Y	G.C.	60/80	350	330	24
Carbopack B	G.C.	60/80	350	330	100
Carbopack X	G.C.	60/80	18350	330	240
Tenax TA	P.P.	60/80	320	300	35
Tenax GR	P.P.	60/80	320	300	24
Porapak N	P.P.	50/80	190	180	250-350
Chromosorb 106	P.P.	60/80	190	180	750
Hayesep D	P.P.	60/80	190	180	795
Glass Beads	Other	60/80	350	330	<5
Silica Gel Grade 15	Other	40/60	190	180	750
Coconut Charcoal	Other	20/40	190	180	1070
Petroleum	Other	20/40	190	180	1050
Charcoal					

註: C.M.S.: Carbon Molecular Sieves

G.C.: Graphitized Carbon

P.P.: Porous Polymer

資料來源:許,2005

三、研究方法

3.1 研究流程

在確定研究目的後,著手進行文獻回顧與資料蒐集,並規劃採樣區域、採樣方式和條件以及建立實驗分析方法。其後針對研究區域所採得樣品透過熱脫附儀和 GC/MS 分析,並由量測所得數據,來探討區域、日夜間、逐時(24小時)以及產業間之 VOCs 特性。

為達成上述研究目的之需求,本研究工作流程如下圖 3-1 所示。

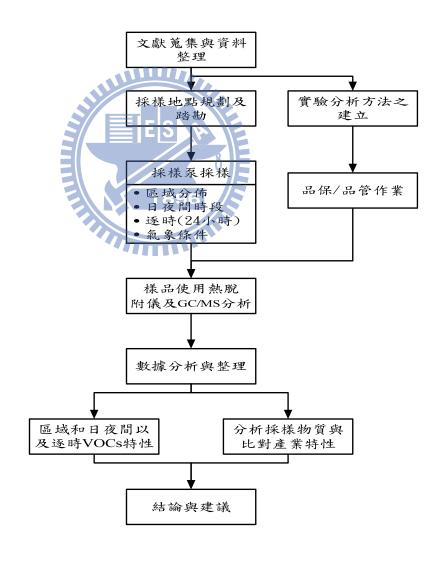


圖 3-1 研究流程

3.2 分析項目

本研究主要分析項目為 VOCs (對於實驗中之十種化合物 Acetone、Heptane、 Benzene、 Toluene、 Trichloroethylene、 Ethylbenzene、 m/p-xylene、 Cis-1,2-Dichloroethene、 Styrene、 1,2,4-Trimethylbenzene等) 及氣象參數 (大氣溫度、相對濕度及風速風向)。表 3-1 為本次實驗所挑選化合物中產業相關特性。並其中有些化合物屬 HAPs 優先管制之發性有機污染物。

表3-1 化合物之產業用途特性

化合物	分子式	產業用途
丙酮 (Acetone)	C ₃ H ₆ O	IC製程之剝離液及零件清洗清潔用。
庚烷 (Heptane)	C ₇ H ₁₆	用作辛烷值測定的標準、溶劑,以及用 於有機合成,實驗試劑的製備。
苯 (Benzene)	C.H.S	在工業上最重要的用途是做化工原料; 苯也有減輕爆震的作用而能作為汽油添加劑。
甲苯 (Toluene)	189 C ₇ H ₈	在現今實際應用中常常替代有相當毒性的苯作為有機溶劑使用,還是一種常用的化工原料,可用於製造炸藥、農藥、苯甲酸、染料、合成樹脂及滌綸等。同時它也是汽油的組分之一。
三氯乙烯 (Trichloroethylene)	C ₂ HC ₁₃	在工業上用於金屬清洗(脫脂徹底)和纖維脫除油脂。利用其溶解力強的特性,常用於清除難於清除的汙垢。也用於萃取劑、溶劑和低溫導熱油介質。
乙苯 (Ethylbenzene)	C ₈ H ₁₀	用於有機合成和用作溶劑。
間/對二甲苯(m/p-xylene)	C ₁₀ H ₈	多元醇酸、美臘明、酚甲醛、尿素、甲醛 等各類樹脂之溶劑,洋乾漆、油漆、凡立 水、黏著劑、油墨、殺蟲劑等之溶劑及石 油化學品原料。
順式-1,2二氯乙烯 (Cis-1,2-Dichloroethene)	C ₂ H ₂ Cl ₂	用作萃取劑、冷凍劑,也用作溶劑。
苯乙烯 (Styrene)	C ₈ H ₈	工業上是合成樹脂、離子交換樹脂及合成 橡膠等的重要單體。
1,2,4-三甲苯 (1,2,4-Trimethylbenzene)	C ₉ H ₁₂	主要用於生產染料、環氧樹脂固化劑、表 面活性劑等的原料。

3.3 分析程序

3.3.1 採樣步驟

本次研究選用 Perkin Elmer 填充 Tenax TA 吸附劑的不銹鋼採樣管,作為採樣吸附管,如圖 3-2。於採樣區域的流速設定為 170cc/min、採樣時間連續三小時,來進行採樣,如圖 3-3。為了確保採樣吸附管的乾淨度,於分析時不會出現雜訊,所選用的吸附材料均裝填於不鏽鋼採樣管(5mm i.d.; 90 mm length)中,採樣前需先調理(Condition)採樣管,經過 300℃高溫及流量 90 ml/min 的高純度氦氣加以吹洗(Purge),直到吸附劑表面的雜質完全清除乾淨(大約 3-4 次的 30 分鐘)方可開始使用,每次使用前亦需再經 20 分鐘的清除步驟,以減少可能的自然擴散吸附和確保每支採樣管使用前的絕對乾淨。由於 Tenax TA 型吸附劑可耐溫至 350℃,因此在 300℃的溫度下均可維持極安定的性質,不會產生裂解或釋放不明物質的現象,這可由空白採樣管的直接分析獲得印證。使用採樣泵連接吸附管時,採樣前泵須先經流量計校正,紅外線皂泡流量計校正。

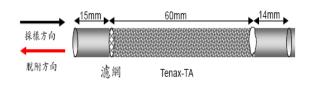


圖3-2 採樣管示意圖



圖3-3 採樣器示意圖

3.3.2 採樣地點之選定

新竹縣市為我國科技重鎮其中又以竹科特有之群聚效應,有鑑於此,本研究將選取竹科做為調查研究對象,設定於區內之四個採樣地點,如表 3-2 和圖 3-4 所示。

表	3-2	採樣	區域	地點	及居	漫	產	業特性
\sim		3/1/12/		プロボロ	/ ~ / '	1 22	泩	ボリル

測點編號	測點位置	測點高度	周邊產業特性
A	研發二路和創新一路交叉口 建物頂樓平台	18 公尺	精密機械業、光電業
В	展業一路建物頂樓平台	15 公尺	半導體業
С	園區一路廢(污)水處理廠	2公尺	廢(污)水處理業
D	金山街民宅頂樓平台	12 公尺	住宅區

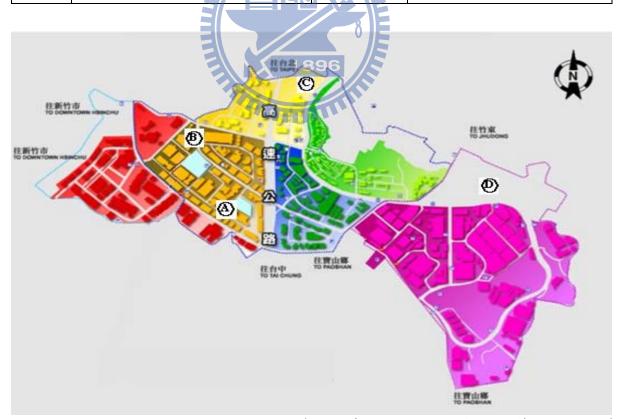


圖 3-4 竹科採樣地點全區域配置圖 (地圖來源:新竹科學園區管理局網站)

3.3.3 採樣頻率與數量

本研究主要針對竹科進行採樣分析,探討 VOCs 之特性。先於採樣前依該園區的廠區配置圖劃分成四個採樣區域,每個區域同時段各放置 1 組採樣器,高度以建築物頂樓平台為主,採樣頻率每月一次為期三個月,其間並由四個區域中挑選三處進行日夜間採樣以及一處進行24 小時逐時採樣,以同時段不同區域研究該區域空氣中所含的有機物特性,並探討周邊產業 VOCs 逸散情形,以比較不同產業間差異。其樣品編號以測點採樣次數依序編碼 01、02、03...,例如 A 測點共採二個樣品和 B 測點採一個樣品,就以 A01、A02 以及 B01 方式來編碼。本次實驗採樣區域樣品規劃如表 3-3 所示。



表 3-3 採樣區域樣品規劃

測點編號		採樣時段	天候狀況
	01	98/10/12 13:00~16:00	晴
	02	98/11/25 13:00~16:00	陰
	03	98/12/07 13:00~16:00	晴
	04	98/12/27 09:00~12:00	晴
	05	98/12/27 18:00~21:00	晴
	06	99/01/28 06:00~09:00	陰
A 區	07	99/01/28 09:00~12:00	陰
	08	99/01/28 12:00~15:00	陰
	09	99/01/28 15:00~18:00	陰
	10	99/01/28 18:00~21:00	雨
	11	99/01/28 21:00~24:00	雨
	12	99/01/29 24:00~03:00	陰
	13	99/01/29 03:00~06:00	雨
	01	98/10/12 13:00~16:00	晴
	02	98/11/25 13:00~16:00	陰
B 區	03	98/12/07 13:00~16:00	晴
	04	98/12/08 09:00~12:00	晴
	05	98/12/08 18:00~21:00	晴
	01	98/10/12 13:00~16:00	晴
	02	98/11/25 13:00~16:00	陰
C 區	03	98/12/07 13:00~16:00	晴
	04	99/01/14 09:00~12:00	晴
	05	99/01/14 18:00~21:00	晴
	01	98/10/12 13:00~16:00	晴
D 區	02	98/11/25 13:00~16:00	陰
	03	98/12/07 13:00~16:00	晴

3.3.4 樣品保存

採樣完成後採樣管立刻以不銹鋼螺帽(材質為鐵氟龍製)封住,儘 速帶回實驗室。樣品運送過程避免 45℃以上高溫日照,採樣管攜回後 貯存於 4℃以下冰箱中,所有樣品貯存不超過 7 天。如表 3-4 所示。

表3-4 周界空氣樣品保存方法

檢測項目	採樣介質	樣品保存容器	保存方法	保存期限
揮發性含鹵	Tenax TA吸附	不銹鋼吸附管(密		
素碳氫化合	劑	閉含鐵氟龍之螺	4℃冷藏	7天
物	角1	帽)		

資料來源:環保署環境檢驗所 NIEA PA102

3.3.5 分析作業之品保與品管

在分析作業中為了使樣品在分析過程中之誤差降至最低,其品質保證與品質管制程序是不可或缺的,依循 NIEA PA 101 環境檢驗室品質管制指引通則(行政院環保署,2005)相關要求。本實驗之分析過程品保/品管工作敘述如下:

1.檢量線建立 (Calibration curve):

或稱校正曲線,又稱標準曲線(Standard curve),指以一系列已知 濃度待測物標準品與其相對應之儀器訊號值(在內標準品校正時為對 內標準品之濃度比值與相對應訊號比值)所繪製而成的迴歸曲線。

本研究使用動態稀釋系統(Dynamic Dilution System 4600)進行標準品配置,將乾淨的採樣袋與動態稀釋系統連結,再使用標準氣體與高純度氮氣混合稀釋至欲配製的濃度(ppbv)後,注入採樣袋中,在此使用 2 個 10L 的採樣袋,待採樣袋裝滿後,將泵、吸附管與採樣袋連結,利用泵控制採樣氣體流速,以每分鐘 170mL/min 進行採樣,分別以不同採樣時間,將氣體樣品採集至吸附管後,再加以分析測定,

即可製作成定量用的檢量線。而檢量線製作所需標準品的含量,至少五個不同梯度的質量,並利用直線最小平方方程式,求得一迴歸曲線的方程式(y=a+bx),進而可由相關係數 r 判斷此直線之相關性,至於品管標準的要求,則是 r 值必須大於或等於 0.995 以上,圖 3-5 至圖 3-14 為本研究中標準品檢量線圖。



Compound 1 name: Acetone
Correlation coefficient: r = 0.999581, r/2 = 0.999162
Calibration curve: 6.72814 *x+-3.01626
Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

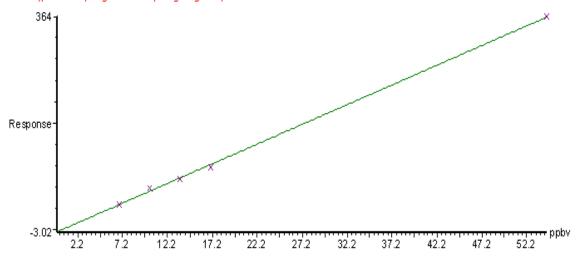


圖3-5 Acetone 標準品檢量線圖

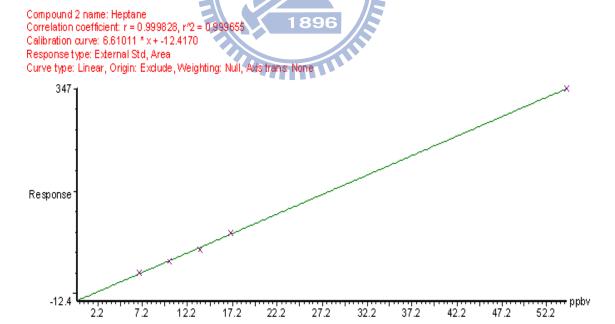


圖3-6 Heptane 標準品檢量線圖

Compound 3 name: Benzene Correlation coefficient: r = 0.999603, r'2 = 0.999206Calibration curve: $1.47339 \times x + .4.88778$ Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

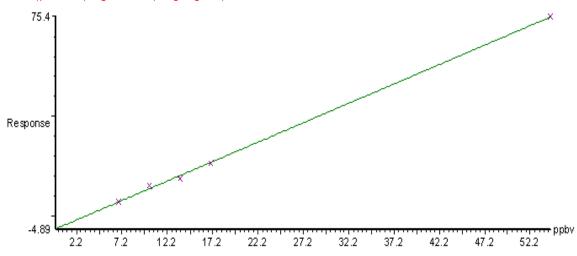


圖3-7 Benzene 標準品檢量線圖

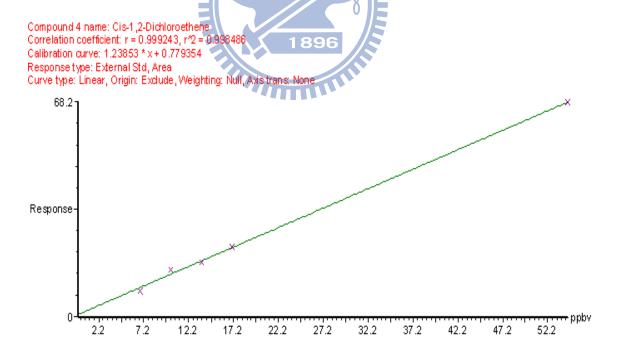


圖3-8 Cis-1,2-Dichloroethene 標準品檢量線圖

Compound 5 name: Trichloroethylene Correlation coefficient: r = 0.999592, r/2 = 0.999184

Calibration curve: 1.48970 * x + -6.34522 Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

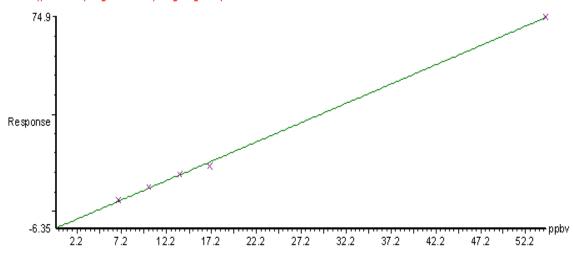


圖3-9 Trichloroethylene 標準品檢量線圖

Compound 6 name: Toluene Correlation coefficient: r = 0.999869, r'2 = 0.999 Calibration curve: 2.16445 * x + -6.88908 Response type: External Std, Area Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: Non

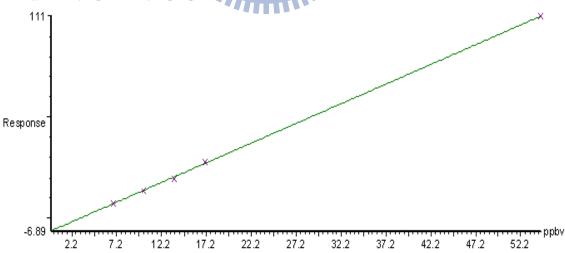


圖3-10 Toluene 標準品檢量線圖

Compound 7 name: Ethylbenzene Correlation coefficient: r = 0.996701, r'2 = 0.993412Calibration curve: $1.07396 \times x + -8.15806$ Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

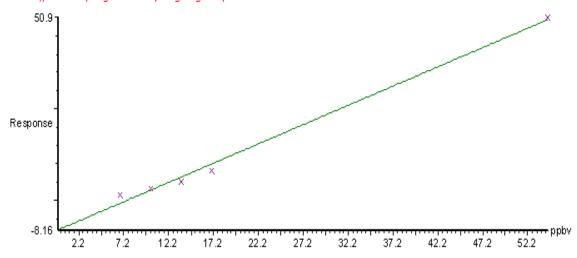


圖3-11 Ethylbenzene 標準品檢量線圖

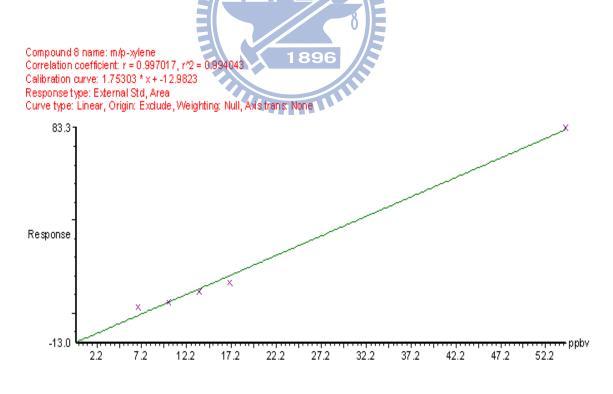
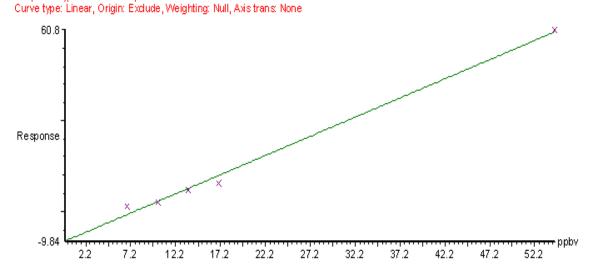


圖3-12 m/p-xylene 標準品檢量線圖

Compound 9 name: Styrene Correlation coefficient: r = 0.997054, r/2 = 0.994116 Calibration curve: 1.28738 * x + -9.84180 Response type: External Std, Area

2.2

7.2



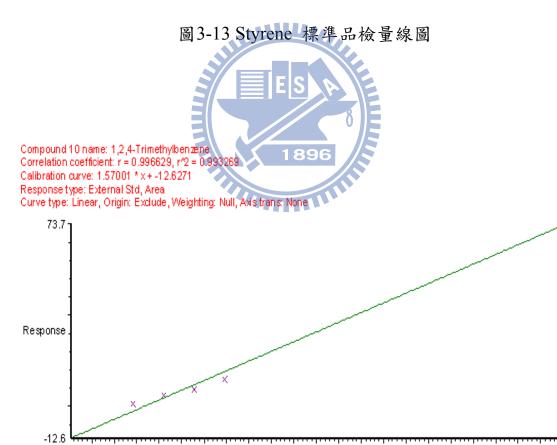


圖3-14 1,2,4-Trimethylbenzene 標準品檢量線圖

27.2

32.2

37.2

42.2

47.2

22.2

17.2

12.2

-ppb∨

52.2

2.運送空白樣品 (Trip blank sample):

又稱旅運空白樣品(Travel blank sample),在檢驗室中將不含待測物之吸附劑置入與盛裝待測樣品相同之採樣容器內,將瓶蓋旋緊攜至採樣地點,但在現場不開封。於採樣完畢後,與待測樣品同時攜回檢驗室,視同樣品進行檢測,由運送空白樣品之分析結果,可判知樣品在運送過程是否遭受污染,由層析圖可知在時間 3.48 左右為水份,其他時段化合物檢測值極小,可忽略不計,空白樣品分析層析圖如圖 3-15 所示。

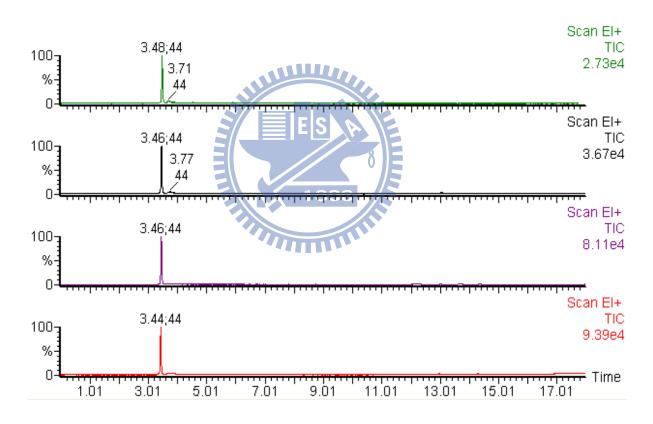


圖3-15 空白樣品分析層析圖

3.回收率測試:

添加已知量的樣品於採樣管中,並以乾淨的氮氣吹拂,之後將採樣管置於冷凍濃縮熱脫附儀中進行脫附,進行分析。

實驗結果如表 3-5 所示,所配製的揮發性有機化合物 Acetone、Heptane、Benzene、Toluene、Trichloroethylene、Ethylbenzene、Cis-1,2-Dichloroethene、Styrene 的回收率均在 90%以上,而 m/p-xylene、1,2,4-Trimethylbenzene 的回收率均小於 90%,回收率不好的原因可能是Tenax TA 本身對其低碳數有機化合物吸附能力較差,但 Benzene 的破出體積則較高(顧,1993),所以回收率較高。由此可驗證本實驗方法所配製之混合氣體及吸附管採樣搭配熱脫附系統與氣相層析/質譜分析方法的可信度。

表3-5 揮發性有機化合物之回收率

有機化合物	回收率(%)
Acetone	115.56
Heptane	94.56
Benzene	101.56
Cis-1,2-Dichloroethe	ne 127.40
Trichloroethylene	107.08
Toluene	99.40
Ethylbenzene	91.84
m/p-xylene	88.44
Styrene	95.08
1,2,4-Trimethylbenze	ne 79.76

3.4 分析實驗設備

本研究所使用的分析方式為以固體吸附劑吸附法採樣後,利用Perkin Elmer ATD 400 自動熱脫附儀配合 Perkin Elmer Autosystem Turbo-Mass 型氣相層析/質譜儀(GC/MS),來分析欲分析之化合物。實驗室精密儀器的分析系統裝置圖和現場配置圖,如圖 3-16 與圖 3-17 所示。

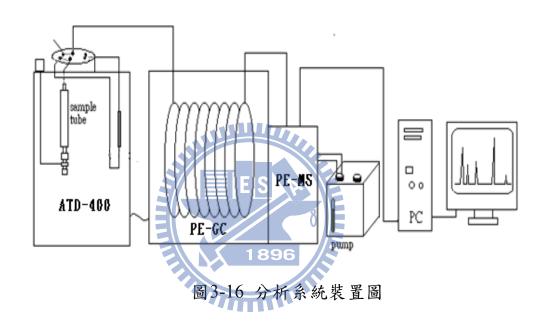




圖 3-17 實驗室精密儀器現場配置圖

自動熱脫附儀的脫附系統分為二段,前段系統具有電子式冷凝補集管,最低溫可達零下 30℃,可將吸附管脫附出來的化合物冷凝濃縮,以利後續的分析;後段系統具加熱裝置,將冷凝補集管冷凝濃縮的化合物,加熱脫附後進入分析儀器分析。本研究的操作溫度設定控制在零下 30℃(不需使用任何冷凍介質下),藉此再次濃縮全部的樣品進行分析。濃縮於冷卻阱中的樣品,最後是以 40℃/sec 的速度瞬間升溫至 300℃,以使樣品能完全從冷卻阱中脫附,並在出口分流閥(Outlet splitter)上以八分之一的分流比例將樣品送進氣相層析/質譜儀中加以分離並偵測。

本研究使用思必可(Supelco)出產長度 30m、直徑 0.25mm、薄膜厚度 0.25μm Simplicity-1 之毛細管柱來完成,其升溫條件起始溫度為 40℃維持 1 分鐘、升溫速率 15/min℃升溫至 200℃維持 8min,在以升溫速率 20/min℃升溫至 250℃維持 8min,在此條件下可以得到良好的分離效果。載氣(Carrier gas)則是採用高純度的氦氣,將樣品送入至質譜儀分析,以 70 個電子伏特能量撞擊樣品並且以每次 0.3 秒的掃瞄方式進行數據的收集。

為了確保吸附於採樣管中的樣品能完全被脫附乾淨,每次分析均需作系統乾淨度的測試。表 3-6 至表 3-8 為本研究中所使用儀器的各項參數。

表 3-6 自動熱脫附儀分析參數

ATD Parameter			
Oven Temperature	250°C	Outlet Split	Yes
Desorption Time	20min	Trap Low	-30°C
Valve Temperature	2 00°℃	Trap High	300℃
Cycle Time	60 min	Trap Hold	1min
Inlet Split	No	Line Temperature	200℃

表 3-7 氣相層析儀分析參數

_	GC Parameter					
	Initial Temp	Initial Hold	Rate1	Final Temp	Final Hold	
	40°C	1min	15°C/min	200°C	8min	
			Rate2	Final Temp	Final Hold	
			20°C/min	2 50°C	8min	

表 3-8 質譜儀分析參數

Mass Parameter			
E Energy	70	Multiplier	420
Emission	200	Source Temp	160
Repeller	0.8	Filament Current	7.68
Len1	\$\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	Source Current	637
Len2	97	LM Res	10.9
HM Res	12.0	IE Ramp	1.0
Solvent Delay	2.3	GC Interface	200
Scan HM	350	Scan LM	35

四、結果與討論

4.1 園區不同區域同時段周界採樣分析結果

表 4-1 為新竹科學園區四個測點,展現不同區域同時段採樣所測得之污染物濃度,這次採樣量測到的揮發性有機化合物,以園區工廠所使用之化學品為主,包括製程原物料與溶劑,此外亦有部分化合物來自交通污染源,不同區域同時段周界採樣分析所出現最大濃度之化合物分別為乙苯(Ethylbenzene),濃度值為 54.33ppbv,出現在 C 區第 2 次採樣點(C02),其 GC-MS 之分析圖譜,如圖 4-1 所示,其餘各測點分析圖譜置於附錄中;濃度第二高的化合物為丙酮(Acetone),濃度值為 50.27 ppbv,出現在 C 區第 1 次採樣點(C01);濃度第三高的化合物為間/對-二甲苯(m/p-xylene),濃度值為 27.04ppbv,所出現位置亦在 C 區第 1 次採樣點(C01);而濃度第四高的化合物為 1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethylbenzene),濃度值為 15.25ppbv,所出現位置在 A 區第 1 次採樣點(A01),至於其他化合物在周界環境中濃度則均偏低。

圖 4-2 為各化合物在園區各採樣位置出現率,本次量測中丙酮(Acetone)出現率為 100%,為各化合物中出現率最高,其為目前園區各產業使用最頻繁之有機溶劑,主要是用來擦拭工作機台或作為清洗溶劑之用,接著出現率較頻繁(超過 50%)的物種有苯(Benzene)、三氯乙烯(Trichloroethylene)、甲苯(Toluene)、乙苯(Ethylbenzene)、間/對-二甲苯(m/p-xylene)、苯乙烯(Styrene)及 1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethylbenzene),一般來說來源主要為油品逸散與汽機車的排放,另外也有部分芳香族的化合物(如 Toluene)來自於半導體廠微影製程中的光阻劑。

圖 4-3 為各採樣點所量測到的 VOCs 濃度加總圖,其中(C01)的總 VOCs 測值最大為 128.08ppbv,主要貢獻的化合物為丙酮(Acetone)、間/對-二甲苯(m/p-xylene)及 1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethylbenzene),濃度值分別為 50.27ppbv、27.04 ppbv 及 15.25ppbv,因此推測此處當時有小規模揮發性有機污染物閒歇性排放的情形。而測點(D03)總 VOCs 測值最小為 13.48ppbv,主要的貢獻的化合物為三氯乙烯(Trichloroethylene),濃度值 4.43 ppbv,其餘多數化合物低於偵測極限,因此推測此處非為受揮發性有機污染物排放影響,符合實際現況為住宅區。



表 4-1 不同區域同時段採樣各項分析結果

日期/測站	98/	10/12 13	3:00~16:	:00	98/	11/25 1	3:00~16	:00	98/	12/07 13	3:00~16	:00
分析項目	A01	B01	C01	D01	A02	B02	C02	D02	A03	В03	C03	D03
天候狀況	晴	晴	晴	晴	陰	陰	陰	陰	晴	晴	晴	晴
採樣前氣溫(℃)	24.4	24.6	24.3	24.6	21.1	22.1	21.6	21.8	16.6	16.5	16.7	17.1
採樣前濕度(%)	74	78	77	73	79	77	76	72	77	77	74	74
採樣前風速 (m/s)	0.3	0.4	< 0.1	0.3	<0.1	1.2	2.1	< 0.1	0.8	0.3	< 0.1	< 0.1
採樣前風向	北	東北	無	南	無	北	北	無	西	東北	無	無
Acetone	9.30	31.65	50.27	3.70	8.20	26.10	19.19	4.71	5.69	25.22	26.75	0.45
Heptane	3.10	ND	ND	2.69	ND	ND	ND	2.61	11.17	ND	2.18	1.94
Benzene	ND	8.23	6.25	ND	ND	7.07	6.75	ND	ND	9.71	3.74	3.37
Cis-1,2-Dichloroethene	0.12	ND	0.18	ND	0.23	0.35	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Trichloroethylene	4.48	4.36	4.54	4.35	4.92	5.51	5.52	ND	5.40	5.24	5.00	4.43
Toluene	4.40	4.33	3.43	ND	3.36	3.28	3.25	3.22	3.55	3.92	3.69	3.29
Ethylbenzene	15.6	11.68	11.22	ND	20.45	8.54	54.33	ND	32.46	23.54	8.33	ND
m/p-xylene	8.25	12.20	27.04	ND	9.62	7.85	15.82	ND	12.06	9.25	7.70	ND
Styrene	8.04	9.85	9.90	ND	12.10	10.10	9.45	ND	9.54	9.08	8.57	ND
1,2,4-Trimethylbenzene	8.35	10.88	15.25	11.69	8.92	ND	8.24	12.59	9.32	8.92	8.06	ND
Total VOCs	61.64	93.18	128.00	22.43	67.80	68.80	122.55	23.13	89.19	94.88	74.02	13.00

化合物單位:ppbv

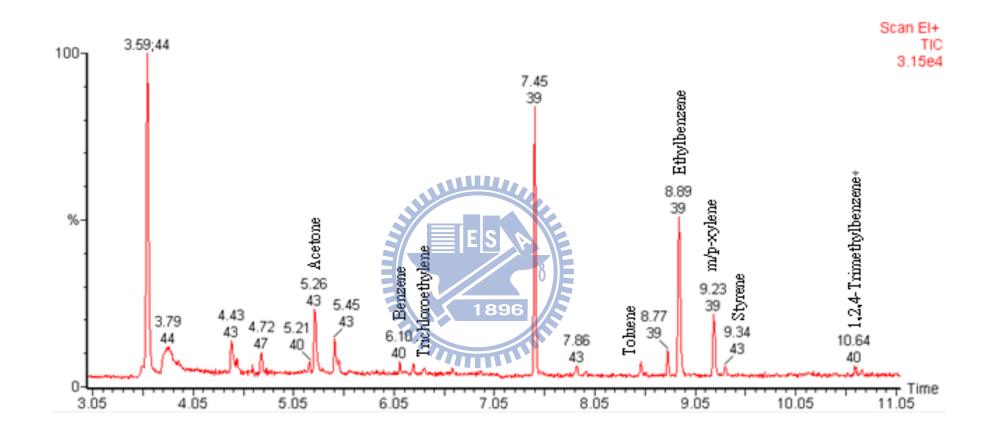


圖 4-1 C02 測點 GC-MS 之分析圖譜

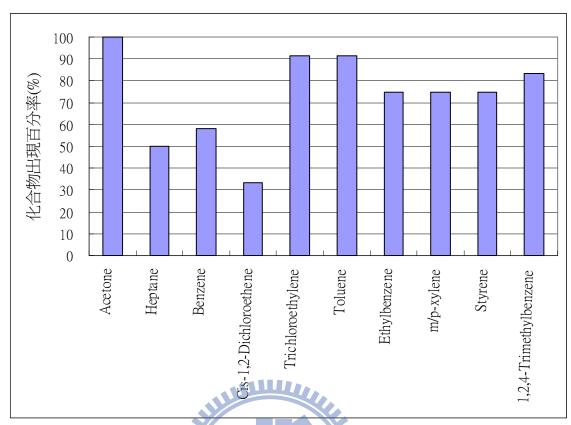


圖 4-2 在不同區域同時段周界採樣化合物出現百分率

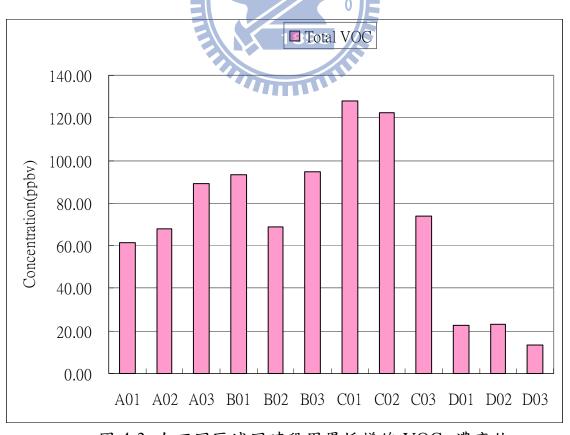


圖 4-3 在不同區域同時段周界採樣總 VOCs 濃度值

4.2 園區日夜間周界採樣分析結果

表 4-2 為新竹科學園區三個測點,展現日夜間採樣所測得之污染物 濃度,本次採樣分為日間 (09-12 時)和夜間 (18-21 時)兩個時段,日夜間周界採樣分析所出現最大濃度之化合物分別為丙酮(Acetone),濃度值為 28.11ppbv,出現在採樣點(B05);濃度第二高的化合物為1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethylbenzene),濃度值為 27.68ppbv,出現在採樣點(C05);濃度第三高的化合物為乙苯(Ethylbenzene),濃度值為 21.44ppbv,所出現位置亦在採樣點(C05)。

圖 4-4 為各化合物在日間採樣位置出現率,本次量測中丙酮 (Acetone)、順式-1,2 二氯乙烯 (Cis-1,2-Dichloroethene)、乙苯 (Ethylbenzene)、間/對二甲苯 (m/p-xylene)、1,2,4-三甲苯 (1,2,4-Trimethylbenzene) 出現率為 100%,接著出現率較頻繁 (超過 50%)的物種有三氯乙烯(Trichloroethylene)、甲苯(Toluene)以及 苯乙烯(Styrene); 圖 4-5 為各化合物在夜間採樣位置出現率,本次量 測中丙酮(Acetone)、三氯乙烯(Trichloroethylene)、乙苯 (Ethylbenzene)、間/對-二甲苯 (m/p-xylene)、苯乙烯 (Styrene)、 1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethylbenzene) 出現率為 100%,接著出現率較 頻繁(超過 50 %)的物種有庚烷(Heptane)、苯(Benzene)以及甲 苯(Toluene)。大部份化合物在夜間採樣位置出現率均較高,但其中 順式-1,2 二氯乙烯 (Cis-1,2-Dichloroethene) 在夜間量測不到,此化合 物主要用途可作為脂肪、酚、樟腦、天然橡膠的溶劑以及可用於粹取 染料、香水、瓷漆、耐熱塑膠及有機合成,比較是傳產工業才會使用, 故研判夜間所量測不到應是工廠營運時間或園區內會運用此物料機率 的相關工廠比較少等因素。

圖 4-6 為各採樣點所量測到的 VOCs 濃度加總圖,其中(C05)的總測值約為 94.55ppbv,主要的貢獻的化合物為乙苯(Ethylbenzene)、間/對-二甲苯(m/p-xylene)、1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethylbenzene),濃度值分別為 21.44ppbv、22.42ppbv 及 27.68ppbv,結果顯示絕大部份均在夜間採樣化合物濃度較高,依據文獻資料研判,主要是因為夜間大氣混合層降低且對流擴散能力減弱,但如果採樣的風速若是過大,則會有明顯大氣稀釋的作用,造成周界 VOCs 濃度值的降低。



表 4-2 日夜間採樣各項分析結果

日期/測站	98/11/27 A 區		98/12/08 B 區		99/01/14 C 區	
	A04(09~12 時)	A05 (18-21 時)	B04(09~12 時)	B05 (18-21 時)	C04(09~12 時)	C05 (18-21 時)
分析項目	日間	夜間	日間	夜間	日間	夜間
天候狀況	晴	晴	晴	晴	晴	晴
採樣前氣溫(℃)	21.1	22.3	16.6	17.2	15.9	15.7
採樣前濕度(%)	79	76	77	73	72	78
採樣前風速 (m/s)	0.4	0.2	1.3	0.3	< 0.1	0.6
採樣前風向	東北		FC東北	南	無	北
Acetone	21.68	22.42	28.11	13.51	5.82	3.03
Heptane	2.29	2.93	ND ⁰	12.64	ND	ND
Benzene	ND	3.82	189 ND	14.33	10.88	ND
Cis-1,2-Dichloroethene	0.37	ND	ND	ND	5.08	ND
Trichloroethylene	7.41	4.36	4.35	4.66	ND	4.30
Toluene	3.42	3.27	8.45	ND	ND	3.53
Ethylbenzene	7.79	17.82	8.24	19.85	9.37	21.44
m/p-xylene	7.76	8.48	7.55	8.43	7.54	22.42
Styrene	7.81	8.39	7.88	8.88	ND	12.15
1,2,4-Trimethylbenzene	8.13	8.15	8.06	8.37	8.10	27.68
Total VOCs	66.66	79.64	72.64	90.67	46.79	94.55

化合物單位:ppbv

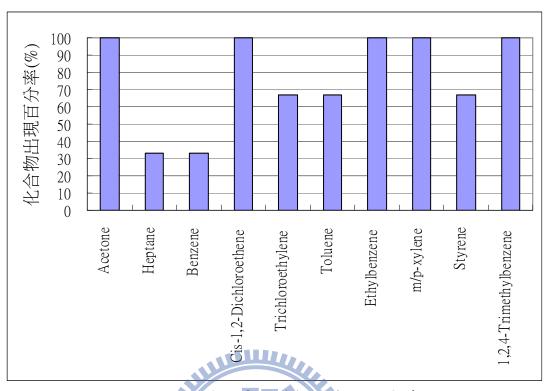


圖 4-4 日間周界採樣物種出現百分率

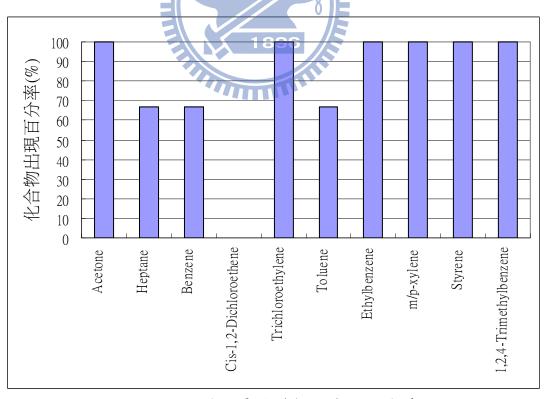


圖 4-5 夜間周界採樣物種出現百分率



圖 4-6 日夜間周界採樣總 VOCs 濃度值

4.3 園區同區域24小時逐時周界採樣分析結果

表 4-3 為新竹科學園區一個測點 24 小時逐時採樣所測得之污染物濃度,本次採樣方式為連續 24 小時採樣,因採樣時天氣時雨時陰數據呈現明顯的差異,24 小時逐時採樣分析所出現最大濃度之化合物分別為苯乙烯(Styrene),濃度值為 15.3ppbv,出現在採樣點 A12 (24:00~03:00);濃度第二高的化合物為三氯乙烯(Trichloroethylene),濃度值為 14.42ppbv,出現在採樣點 A13 (03:00~06:00);濃度第三高的化合物為苯(Benzene),濃度值為 11.02ppbv,所出現位置在採樣點 A10 (18:00~21:00)。

圖 4-7 和圖 4-8 為 24 小時逐時周界採樣化合物趨勢圖,由圖 4-7 可以發現苯(Benzene)、三氯乙烯(Trichloroethylene)、苯乙烯(Styrene) 化合物濃度的趨勢雷同,研判為同一污染源所排放出。圖 4-8 中乙苯(Ethylbenzene)、間/對-二甲苯(m/p-xylene)之各時段濃度變化不大其趨勢雷同,所以採樣當時應是持續平穩的汙染源。在竹科製程中排放的多重性污染源,使的化合物的污染源又不盡相同,且交通源的一般特徵比值 BTEX=1:2.4:0.5:1.9(劉巧蓮,2004)而逐時採樣點所測的特徵比值 BTEX=6.1:0:8.1:8.1,研判採樣此區域平台位於 18公尺高的因素,較不易受交通工具影響,以及當天天候又是陰雨天,採樣數據易受干擾起伏很大,所以採樣結果污染源較不易明顯的判斷是否來自工廠製程中排放所致。

圖 4-9 為各採樣點所量測到的 VOCs 濃度加總圖,其中 A12 (24:00~03:00)的總測值約為 60.44 ppbv,主要的貢獻的化合物為苯乙烯(Styrene)和苯(Benzene),濃度值分別為 15.3ppbv、10.26 ppbv。而測點 A07 (09:00~12:00)的測值約為 39.51ppbv,主要的貢獻的化合物苯乙烯(Styrene)、三氯乙烯(Trichloroethylene),濃度值 9.6ppbv、

8.73 ppbv;結果顯示在夜間(18:00~03:00)採樣化合物濃度有逐步增大的趨勢。

比較值得一提的現象是丙酮(Acetone)、庚烷(Heptane)、甲苯 (Toluene)數值各時段皆為 ND,研判可能因採樣當日為陰雨天,有 可能因採樣管受氣候影響以及其他化合物所有的測值皆偏低。



表 4-3 同區域 24 小時逐時採樣各項分析結果

日期	99/01/28~99/01/29							
測 站	06:00~09:00	09:00~12:00	12:00~15:00	15:00~18:00	18:00~21:00	21:00~24:00	24:00~03:00	03:00~06:00
分析項目	A06	A07	A08	A09	A10	A11	A12	A13
天候狀況	陰	陰	陰	陰	雨	雨	陰	雨
採樣前氣溫(℃)	16.5	17.1	19.2	19.6	16.9	15.3	14.1	15.4
採樣前濕度(%)	74	72.3	65.9	66.8	75.6	84.0	86.1	89.2
採樣前風速 (m/s)	1.8	0.8	0.5	1.3	< 0.1	0.2	2.1	< 0.1
採樣前風向	北	西	東北「	南	無	北	北	無
Acetone	ND	ND	ND	ND-	ND	ND	ND	ND
Heptane	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzene	6.56	5.00	4.07	4.48	11.02	ND	10.26	7.30
Cis-1,2-Dichloroethe	0.06	0.20	4.30	0.18	1.71	4.69	2.83	3.14
Trichloroethylene	6.44	8.73	4.58	4.73	11.48	5.01	6.92	14.42
Toluene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ethylbenzene	7.84	8.2	7.87	7.98	7.90	9.52	7.73	7.74
m/p-xylene	7.56	7.78	9.07	7.98	9.01	7.61	8.61	7.49
Styrene	14.86	9.60	10.12	7.94	9.59	8.13	15.30	8.49
1,2,4-Trimethylbenz	ND	ND	8.87	9.50	8.31	9.56	8.79	10.13
Total VOCs	43.32	39.51	48.88	42.79	59.02	44.52	60.44	58.71

化合物單位:ppbv

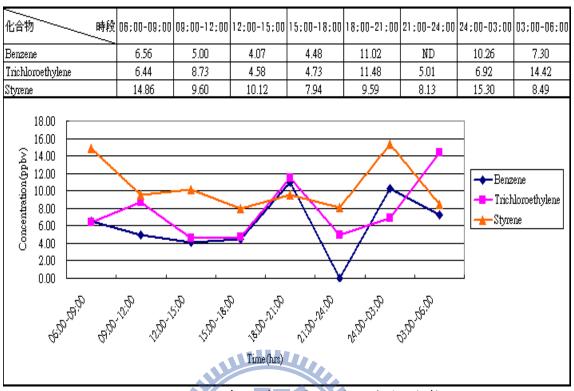


圖 4-7 24 小時逐時周界採樣化合物趨勢圖

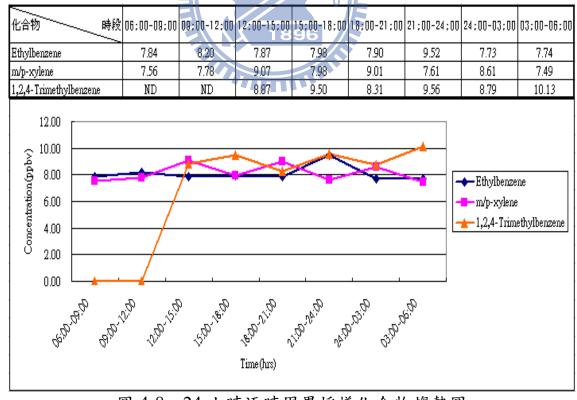


圖 4-8 24 小時逐時周界採樣化合物趨勢圖

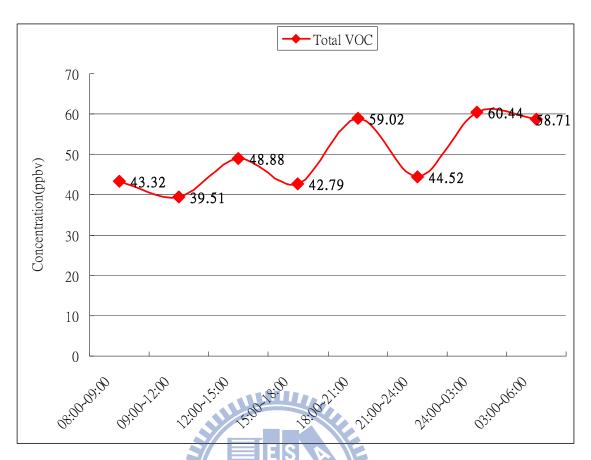


圖 4-9 24 小時逐時周界採樣總 VOCs 濃度值

4.4 園區四個區域 (A、B、C、D區) 周界採樣分析結果

本實驗針對科學園區中進行四個區域進行採樣,經實驗儀器判讀出 其質譜圖分析結果,如表 4-4 所示。每個採樣區域所測得的化合物種類 均不盡相同,其中共通分析到的前 3 種揮發性有機物的分別為丙酮 (Acetone)、乙苯(Ethylbenzene)、間/對-二甲苯(m/p-xylene)等。

根據新竹科學園區歷年工廠採樣檢測結果顯示,各工廠所排放之主 要污染物,大多以異丙醇(IPA)及丙酮(Acetone)為主,兩者對於排 放總量的貢獻程度大約在 50~80%左右。另外,再依各工廠製程及污 染防制設備之差異,而產生不同的污染物。如採樣點 A 區位於園區一 期的下風處,屬於精密機械業、光電業產業居多,現況分析結果我們 可以看出乙苯(Ethylbenzene) 1 間/對-二甲苯(m/p-xylene)為主要污 染物。採樣點 B 區位於園區一期的下風處,屬於半導體業相關產業居 多,現況分析結果我們可以看出乙苯(Ethylbenzene)、丙酮(Acetone) 為主要污染物。採樣點 C 區,其地理位置位於科學園區大門附近,緊 鄰著園區大門旁的污水處理廠,故其排放的來源可能是園區的工廠、 污水廠、以及交通污染來源,在採樣期間丙酮(Acetone)、乙苯 (Ethylbenzene)、間/對-二甲苯(m/p-xylene)、1,2,4-三甲苯 (1,2,4-Trimethylbenzene) 為主要污染物。採樣點 D 區位於第三期安遷 户住宅區,屬於餐飲、住宅區居多,現況分析結果我們可以看出1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethylbenzene)、庚烷(Heptane)、丙酮(Acetone)、 苯(Benzene)、甲苯(Toluene)和三氯乙烯(Trichloroethylene)為採 樣期間出現過的污染物,但 VOCs 濃度並不高。

綜合四個定點採樣化合物濃度比例圖,如圖 4-10 所示,其 A、B、C 區趨勢比較雷同只是濃度大小的差異,我們也可以發現丙酮 (Acetone) 濃度分布的情況,大致上都以位於科學園區下風處的地點 B 區附近以

及 C 區污水處理廠附近所得的濃度相對較高,從地理位置來看在採樣點附近為半導體產業,在其製程當中亦大量的使用到丙酮(Acetone),可能和其排放有關。再就採樣四區中苯(Benzene)及間/對-二甲苯(m/p-xylene)的平均濃度分布來看,也是以 B 區附近以及 C 區附近的平均濃度較高,此兩個地點一處位於下風處,一處位於污水處理廠,所以其污染來源和位於中間的園區無較大的關係,而此兩處採樣點位於交通要道附近,平時園區上下班交通流量非常大,所以推測其污染主要以交通工具排放為主。然而在園區鄰近住宅區 D 區量測方面顯示1,2,4-三甲苯(1,2,4-Trimethylbenzene)和丙酮(Acetone)以及庚烷(Heptane)為最主要量測到的化合物,且從這四區分析的結果可以看出濃度值較高之化合物,可能會影響周圍住宅區空氣的品質。

表 4-4 A、B、C、D 區域採樣各項分析平均濃度結果

	A 區	B E	C E	D E
別 站 分 析 項 目	光電產業	半導體產業	污水廠	住宅區
Acetone	7.73±2.28	27.66±8.1	32.07	2.95±3.30
Heptane	4.76±1.17	ND	0.73±1.06	2.41±0.11
Benzene	ND	8.34±1.17	5.58±1.73	1.12±2.52
Cis-1,2-Dichloroethe	0.12 ± 0.01	0.12 ± 0.03	0.06 ± 0.01	ND
Trichloroethylene	4.93±0.14	5.04±0.24 8	5.02±0.16	2.93±4.28
Toluene	3.77 ± 0.20	3.84±0.19	3.46 ± 0.03	2.17±2.36
Ethylbenzene	22.84	14.59	24.63	ND
m/p-xylene	9.98±2.48	9.77±3.29	16.85	ND
Styrene	9.89±2.81	9.68±0.19	9.31±0.31	ND
1,2,4-Trimethylbenz	8.86 ± 0.16	6.60	10.52	8.09

化合物單位:ppbv

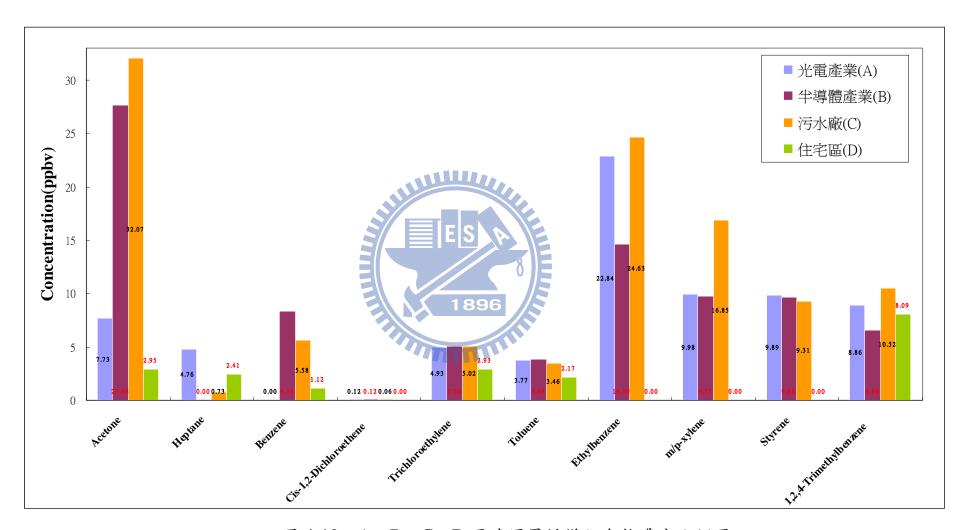


圖 4-10 A、B、C、D 區域周界採樣化合物濃度比例圖

五、 結論與建議

5.1 結論

本研究歷經文獻資料彙整及採樣分析調查,新竹科學園區是個豐富而多元產業聚集的地區,由於環保機關並未對環境大氣中 VOCs 進行常態性監測,因此本研究僅對特定區域某局部區間進行探討。然而分析的數據量不夠多,因此實際上無法嚴謹地代表新竹科學園區 VOCs 物質分佈狀態和氣象風向間的關聯性,僅能代表某一時段新竹科學園區 VOCs 物質的分佈情形。

依據本研究結果歸納以下結論:

- 1.不同區域同時段周界採樣分析數值中污水廠的總 VOCs 測值最大其化合物總類也較多樣,而住宅區的總 VOCs 測值最小其化合物總類也較少樣。
- 2.日夜間周界採樣分析結果,絕大部份均在夜間採樣化合物濃度較高,依據文獻資料研判,主要是因為夜間大氣混合層降低且對流擴散能力減弱。
- 3.24 小時逐時周界採樣分析結果,顯示揮發性有機物逸散濃度受氣候(晴天、陰天)因子影響。如在 A 區 24 小時逐時周界採樣(A06~A13) 與 A 區同時段周界採樣(A01~03)之間的差異,呈現陰雨天所採集到 的濃度比較低。
- 4.經分析園區四個區域中,最常分析到的揮發性有機物的前三種,分別為丙酮(Acetone 平均濃度 11.76ppbv)、乙苯(Ethylbenzene 平均濃度 12.90ppbv)、間/對-二甲苯(m/p-xylene 平均濃度 9.12ppbv)等。

5.2 建議

- 1.由研究結果發現,在四個採樣區中,於污水處理廠周邊所採集到 的揮發性有機物種類最多、濃度最高,故建議污水處理廠之產生源加 以改善,以降低逸散揮發性有機物。
- 2.本研究所使用的方法屬固體吸附劑採樣法,而目前較常使用的方法尚有不銹鋼罐採樣法及採樣袋採樣法,如能同時搭配上述其中一種方法同時採集與分析比較,互補採樣分析方法的不足,預期將能更確切掌握揮發性有機物的種類。
- 3.揮發性有機物逸散濃度受環境因子影響極大,其中包括採樣時間 (如季節、白天、晚上)、氣候(晴天、陰天)、風速風向、車流量 等因子,應避免於此時段進行採樣。

1896

参考文獻

Atkinson, R. (1990) "Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review" Atmos. Environ. 24A, pp.1-41.

De, L.F. (2000) "Trends in ground level ozone concentrations in the European Union" Environmental Science & Policy, vol. 3, pp.189-199.

Dann, T.F., Wang, D.K. (1995) "Ambient air benzene concentrations in Canada (1989-1993) seasonal and day of week variations, trends and source influences" J. Air Waste Manage. Assoc. 45, pp.695-702.

Dewulf, J.and Van Langenhove, H. (1997) "Chlorinated C1 hydrocarbons and C2 hydrocarbons and monocyclic aromatic-hydrocarbons in marine waters-An overview on fate processes, sampling, analysis and measurements" Water Res, vol. 31, pp.1825-1838.

Ding, W.H., Wang, J.L. (1998) "Spatial concentration profiles of C2-C6hydrocarbons in the atmosphere of Taipei metropolitan area" Chemosphere 37, pp.1187-1195.

Harper, Martin (July 2000) "Sorbent trapping of volatile organic compounds from air" Journal of Chromatography A. vol. 885, pp.129-151.

Helmig, D., Greenberg J.P. (1994) "Automated in-situ gas chromatographic-mass spectrometric analysis of ppt level volatile organic trace gases using multistage solid-adsorbent trapping" J. Chromatogr, vol. 677, pp.123-132.

Kao, A.S. (1994) "Formation and Removal Reactions of Hazardous Air Pollutants" J/Air & Waste Manage. Assoc., vol. 144, pp. 683-696.

Lahre, T. (1998) "Cancer Risks form air toxic in urban areas" 81st Annual Meeting of APCA, Dallas, Texas, pp.19-24.

Laurila, T., Hakola, H. (1996) "Seasonal cycle of C2-C5 hydrocarbons over the Baltic Sea and northern Finland" Atmos. Environ. 30, pp.1597-1607.

Levaggi, D.A., Sia, W. (1991) "Gaseous toxics monitoring in the San Francisco Bay Area: a Revies and Assessment of Four years of Data"84th Annual Meeting of A&WMA, Vancouver, B. C.

McElroy, J.L., Smith, T.B. (1986) "Vertical pollutant distributions and boundary layer structure observed by airborne lidar near the complex Southern California coastline" Atmos. Environ. 20, pp.1555-1566.

Patrycja, F., Wojciech, K., Tomasz, G., Janusz, G. (2005) "Adsorption of water vapor from humid air by selected carbon adsorbents", Journal of Chromatogrphy A., vol. 1078, pp.7-12.

Rainer, A., Rosenberg, Erwin (1998) "Grasserbauer, Manfred; Development and application of a thermal desorption method for the analysis of polar volatile organic compounds in workplace air", Journal of Chromatography A., vol. 809, pp.47-63.

Rappengluck, B., Fabian, P., Kalabokas, P., Viras, L.G.and Ziomas, I.C. (1998) "Quiasi-continuous measurements of non-methane hydrocarbons [NMHC] in the greater Athens area during MEDCAPHOT-TRACE", Atmos. Environ.32, pp.2103-2121.

Sexton, K, Westberg, H. (1983) "Photochemical Ozone formation from Petroleum Refinery Emission", Atmospheric environment, vol. 17, NO.3, pp.467-475.

US EPA, 1999 Download, A publication of the AIR NOW homepage of the US EPA, http://www.epa.gov/airnow/health/smog.pdf.

US EPA (1978) "Control techniques for volatile organic emissions from stationary source", Radian Corp, EPA-450/2-78-022.

US EPA (1984) "Compendium Method TO-1: Method for the Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Tenax-TA Adsorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)", Revision 1.0.

US EPA (1984) "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) ", Revision 1.0.

US EPA (1988) "Compendium Method TO-14: Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography", EPA/600/4-84-04.

US EPA (1997) "Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes", EPA/625/R-96/010b.

US EPA (1990), Clean Air Act Amendments of 1990[CAAA], http://www.epa.gov/air/caa/

行政院環境保護署(1994)"有害空氣污染物排放管制規範研定計劃", EPA-85-1104-09-33。

行政院環境保護署(2001)"電子產業及特定行業空氣污染改善輔導示範推 廣及管制標準研訂專案工作計畫", EPA-90-FA12-03-A024。

行政院環保署(2005)"環境檢驗品質管制指引通則"。

行政院環保署空保處網站,2010下載,http://www.epa.gov.tw/F/index.htm/。

行政院國家科學委員會網站,2010下載,http://www.nsc.gov.tw。

李青勝(1990)"即時氣象資訊應用再空氣品質分析與實驗",行政院環境保護署。

李貽華、徐慈鴻(2004/10)"多環芳香族碳氫化合物(PAHs)與植物",行政院農業委員會農業藥物毒物試驗所技術專刊,第132號。

汪禧年(1995)"熱脫附技術在作業環境採樣分析之應用現況",勞工安全衛生研究所,勞工安全衛生簡訊,第13期。

吳倍任(2002)"新竹科學工業園區周界空氣中揮發性有機物(VOCs)量測",中華大學土木工程學系碩士論文。

吳信賢、林樹榮(2003)"高級氧化洗滌技術",經濟部工業局,空氣污染防制處理技術講習會講義。

林正芳(1999)"污水處理廠臭味及揮發性有機物逸散特性之研究",國科會/環保署科技合作研究計畫成果報告,NSC-88-EPA-Z-002-002。

林巧燕(2006)"熱脫附氣相層析質譜儀對於高科技產業及室內空氣中半揮發性有機化合物之分析應用",國立清華大學生醫工程與環境科學系碩士論文。

洪益夫(2000) "擴散式空氣採樣器採集分析科學園區的揮發性有機污染物", 89 年行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告, NSC-89-2113-M-007-035

郭憲文(2007)"中部科學園區空氣品質對附近居民之環境暴露及健康風險評估",95年度環保署/國科會空污防制科研合作計畫成果報告,NSC-95-EPA-Z-039-003。

許立翰(2005) "Carbotrap300型吸附管乾吹除水程序對 VOCs 回收率的探討",明志科技大學工程技術研究所碩士論文。

葉寶華(2005)"利用不銹鋼罐採樣 GC/MS 分析檢測 VOC 方法之建立與應用",國立高雄第一科技大學環境與安全衛生工程所碩士論文。

新竹科學工業園區管理局污水處理廠網站,2009下載,http://pavo.sipa.gov.tw/wastewater/。

羅俊光、吳劍侯(2003)"工業園區特殊空氣污染物成分調查、分析技術研究",92年度行政院環保署環境檢驗所委辦清華大學計畫期末報告, EPA-92-E3S2-02-03。

蘇茂豐(2003)"國內半導體製造業及光電業之產業現況、製程廢氣污染來源與排放特性",環保技術 e 報,第 3 期。

顧家華(2003)"大氣中揮發性有機化合物(VOCs)以 Tenax-TA/Carbotrap 吸附採樣 GC/MS 分析方法之探討",國立臺灣大學職業醫學與工業衛生研究所碩士論文。



附錄

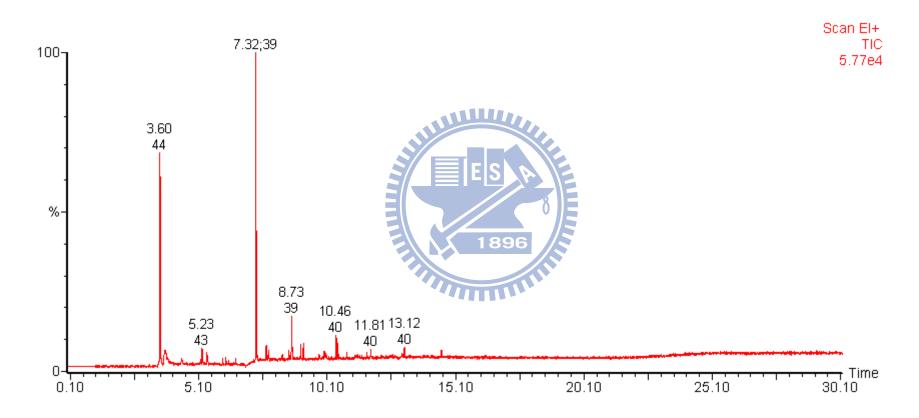


圖 A-1 A01 GC-MS 之分析圖譜

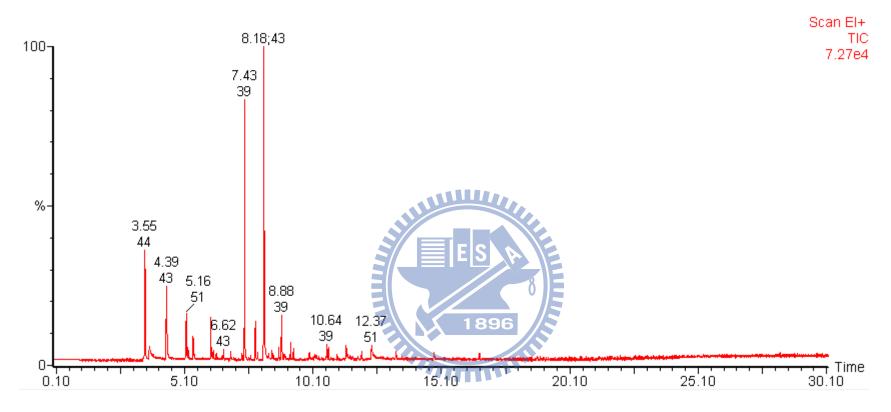


圖 A-2 A02 GC-MS 之分析圖譜

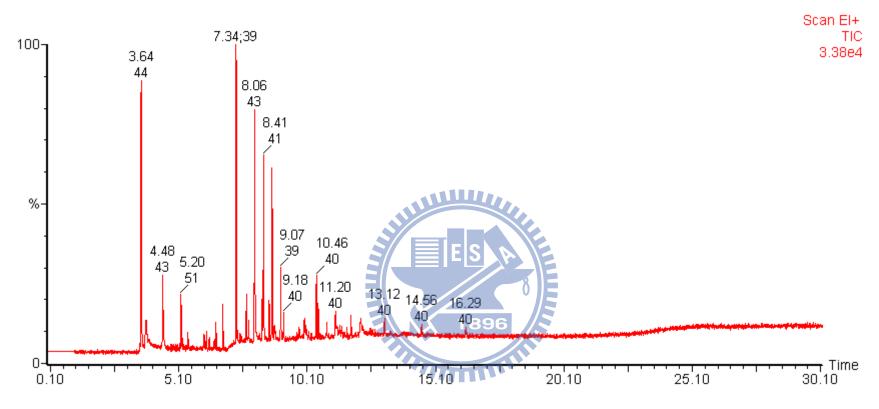


圖 A-3 A03 GC-MS 之分析圖譜

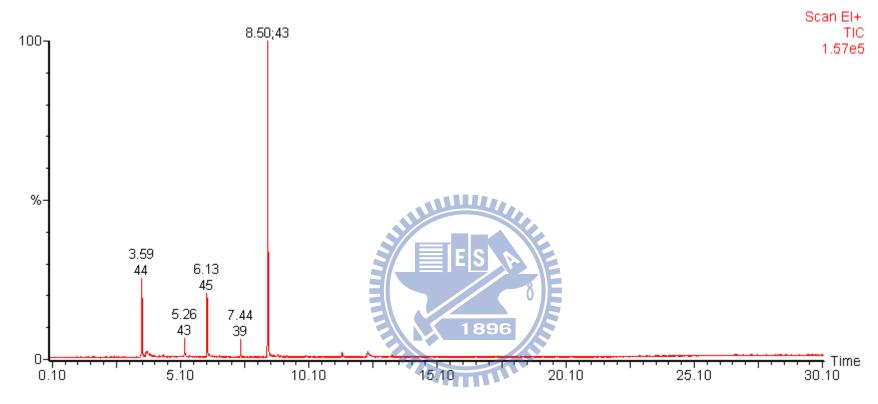


圖 A-4 A04 GC-MS 之分析圖譜

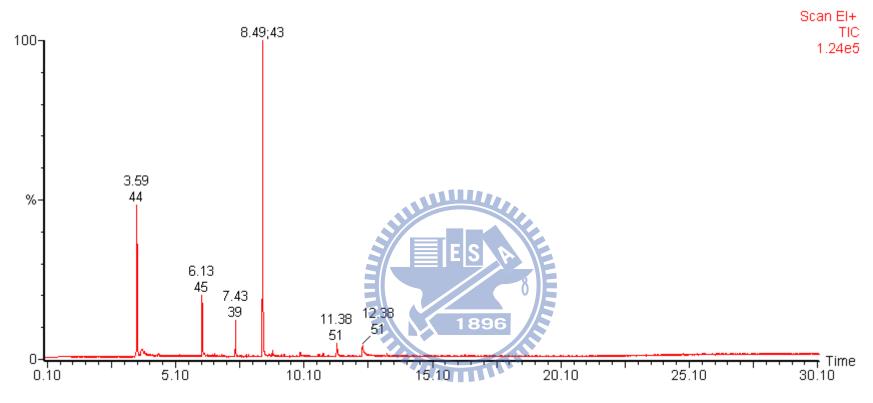


圖 A-5 A05 GC-MS 之分析圖譜

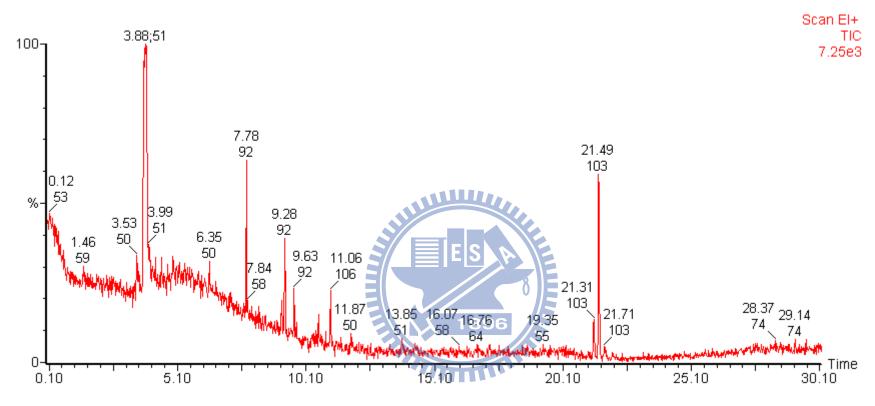


圖 A-6 A06 GC-MS 之分析圖譜

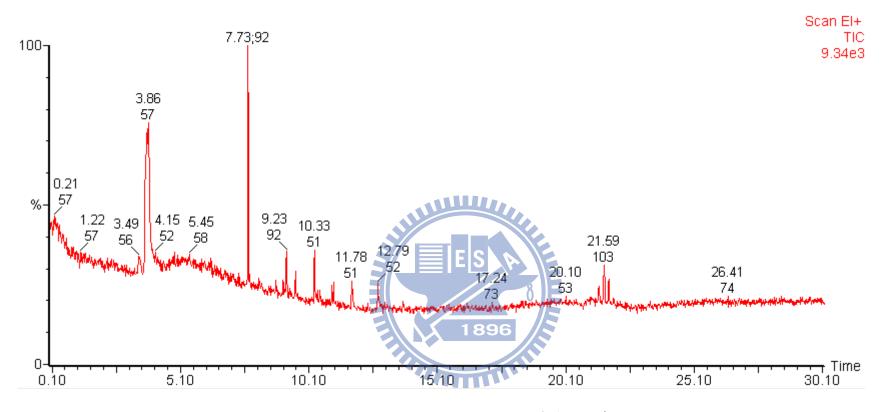


圖 A-7 A07 GC-MS 之分析圖譜

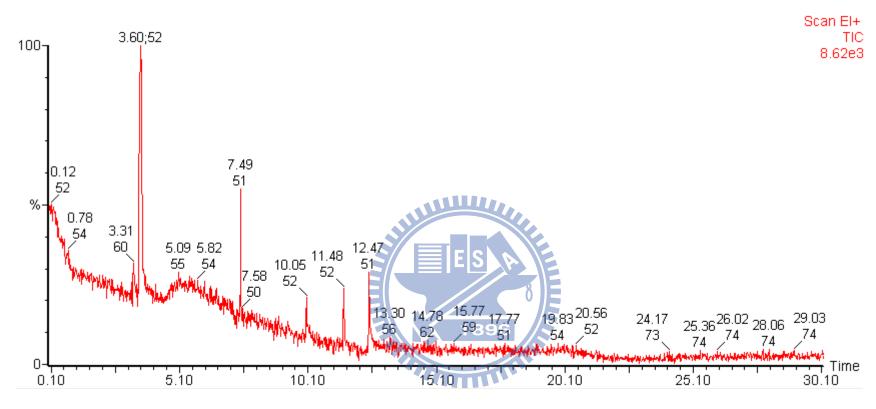


圖 A-8 A08 GC-MS 之分析圖譜

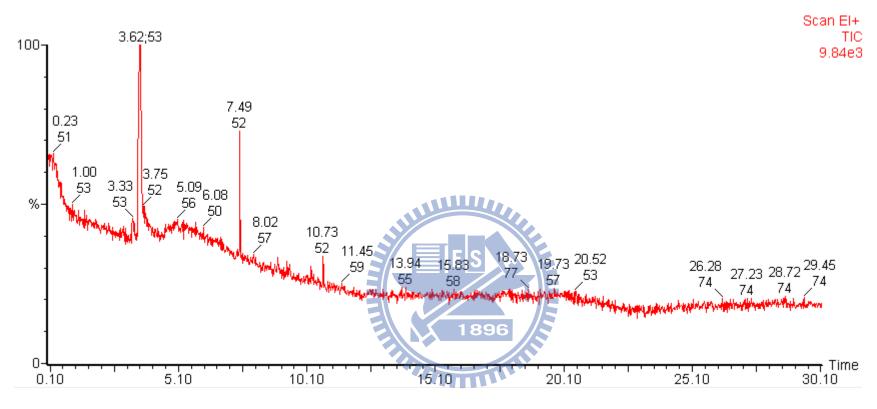


圖 A-9 A09 GC-MS 之分析圖譜

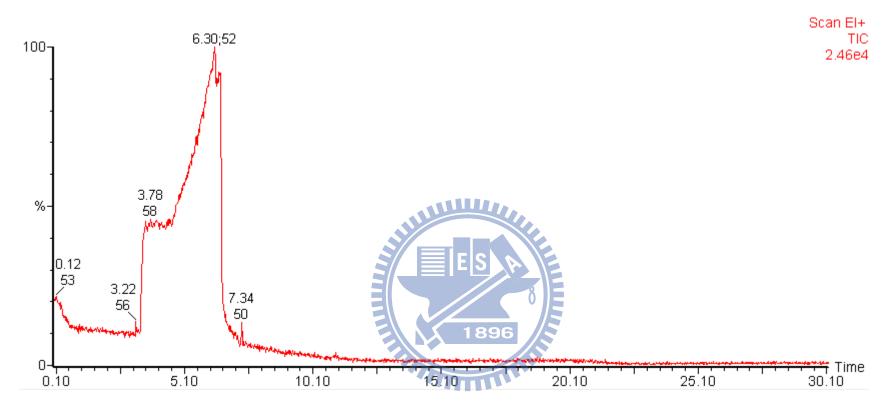


圖 A-10 A10 GC-MS 之分析圖譜

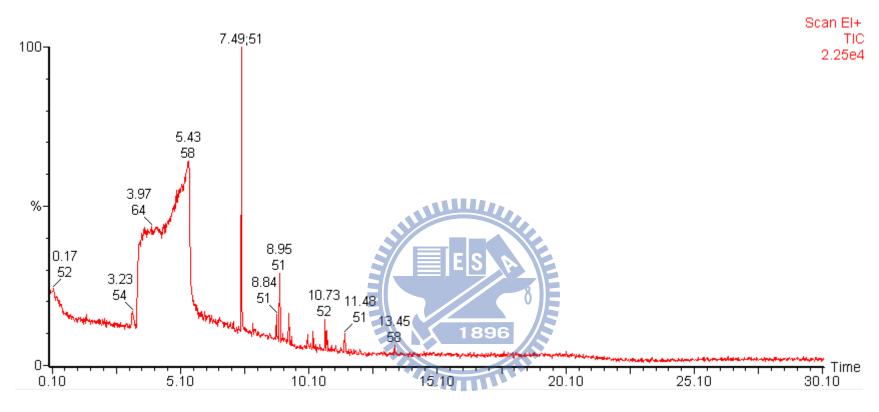


圖 A-11 A11 GC-MS 之分析圖譜

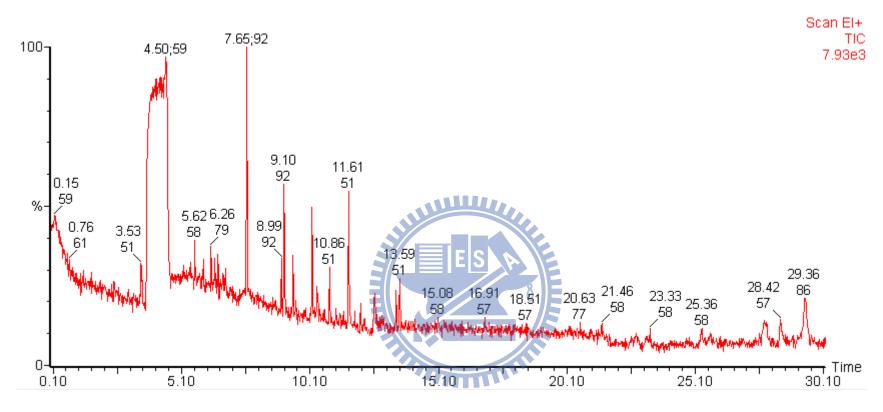


圖 A-12 A12 GC-MS 之分析圖譜

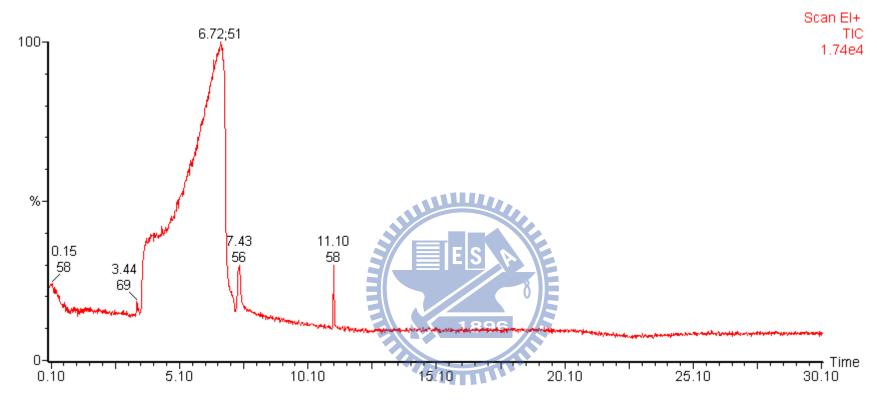


圖 A-13 A13 GC-MS 之分析圖譜

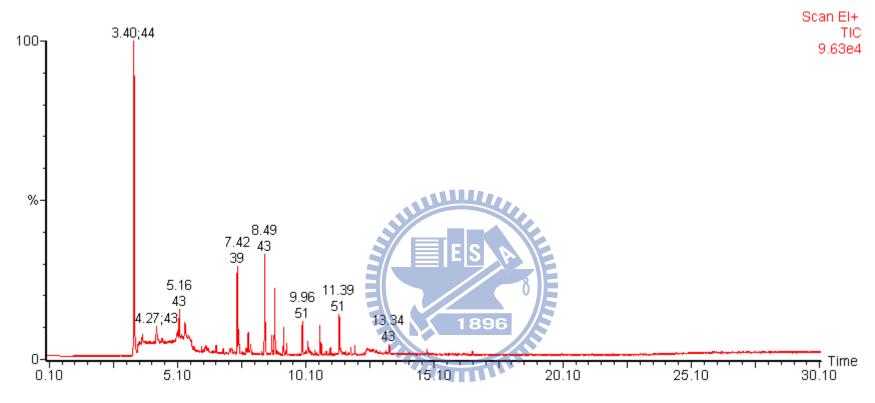


圖 A-14 B01 GC-MS 之分析圖譜

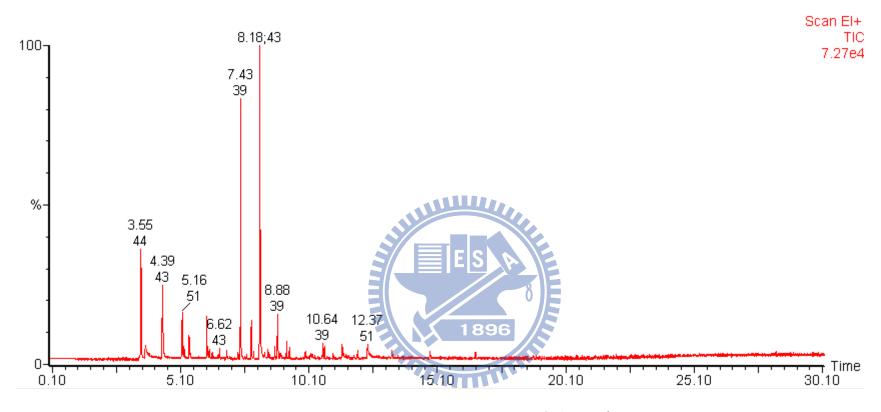


圖 A-15 B02 GC-MS 之分析圖譜

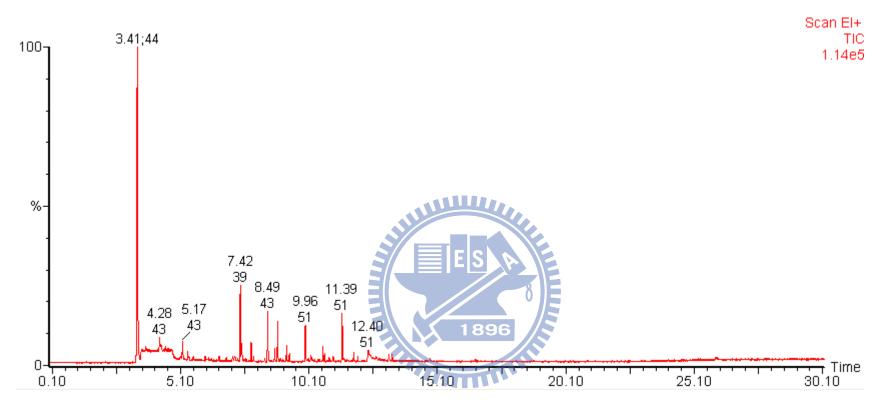


圖 A-16 B03 GC-MS 之分析圖譜

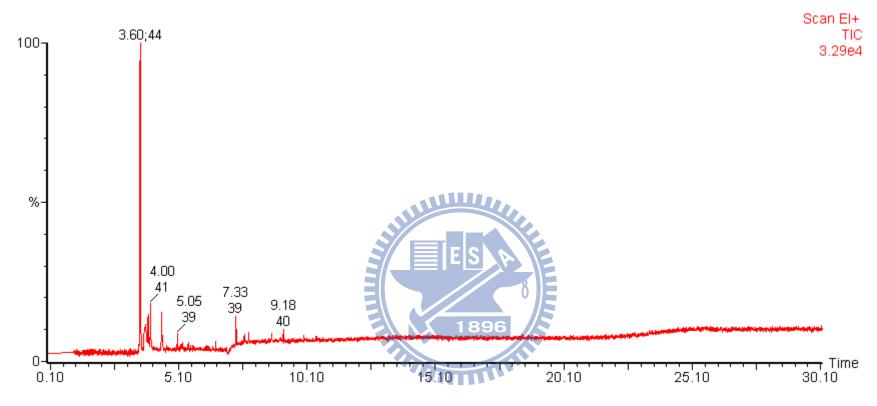


圖 A-17 B04 GC-MS 之分析圖譜

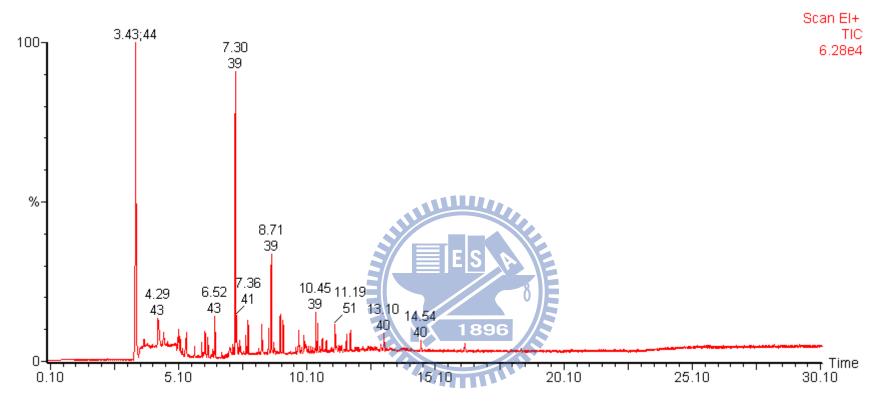


圖 A-18 B05 GC-MS 之分析圖譜

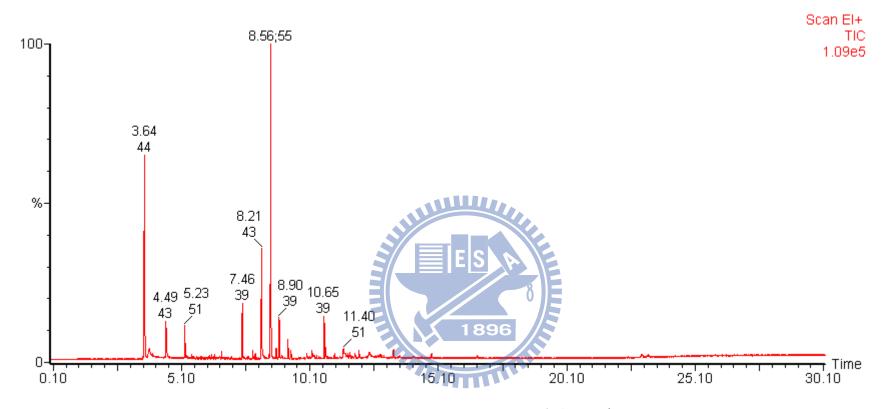


圖 A-19 C01 GC-MS 之分析圖譜

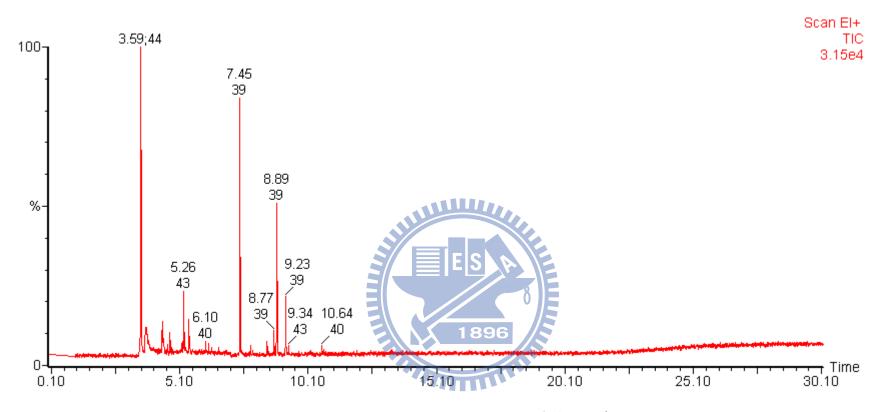


圖 A-20 C02 GC-MS 之分析圖譜

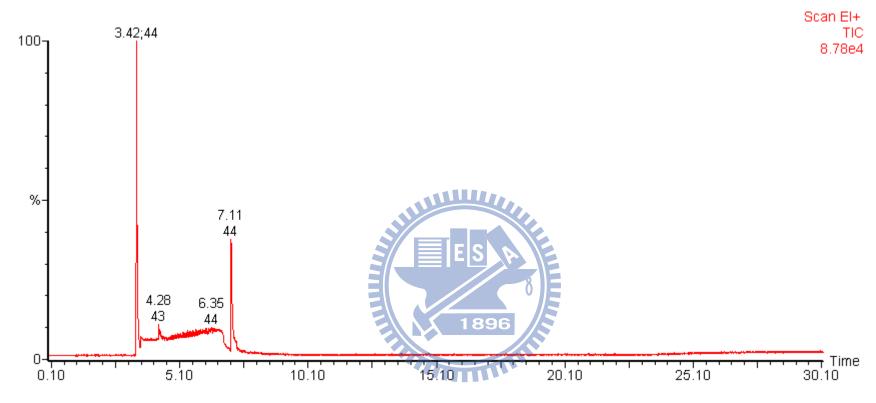


圖 A-21 C03 GC-MS 之分析圖譜

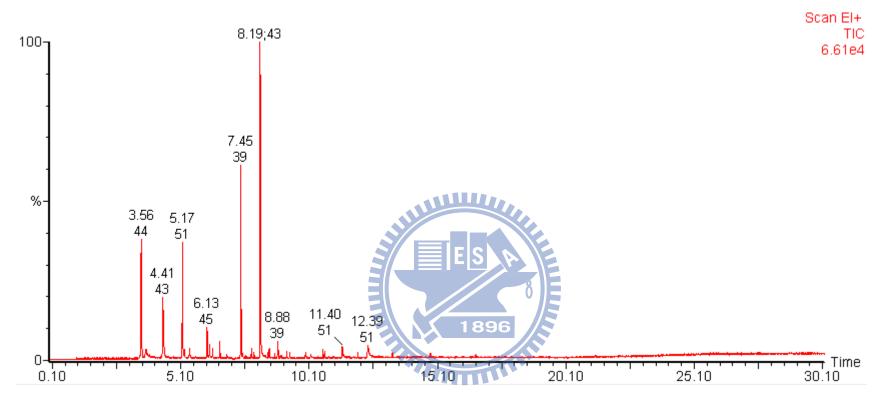


圖 A-22 C04 GC-MS 之分析圖譜

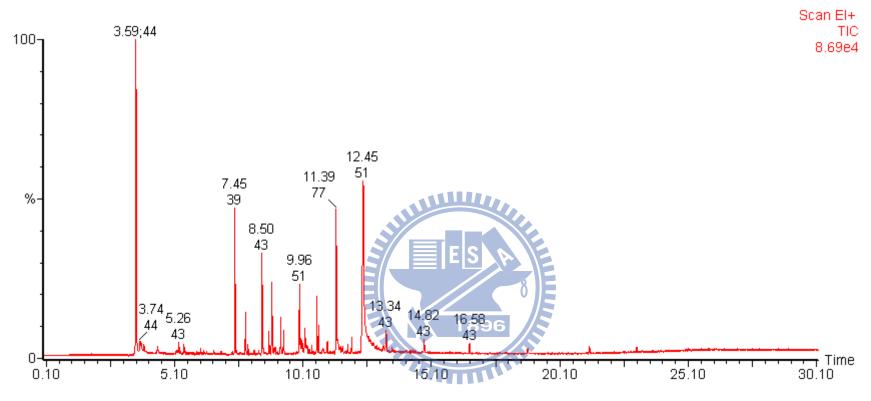


圖 A-23 C05 GC-MS 之分析圖譜

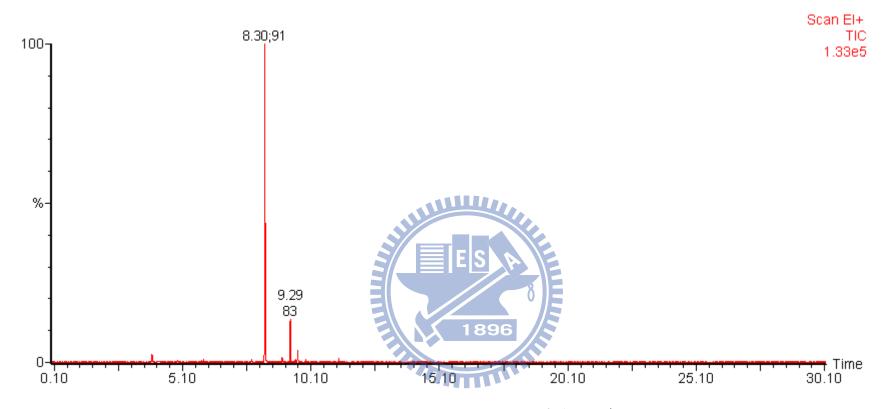


圖 A-24 D01 GC-MS 之分析圖譜

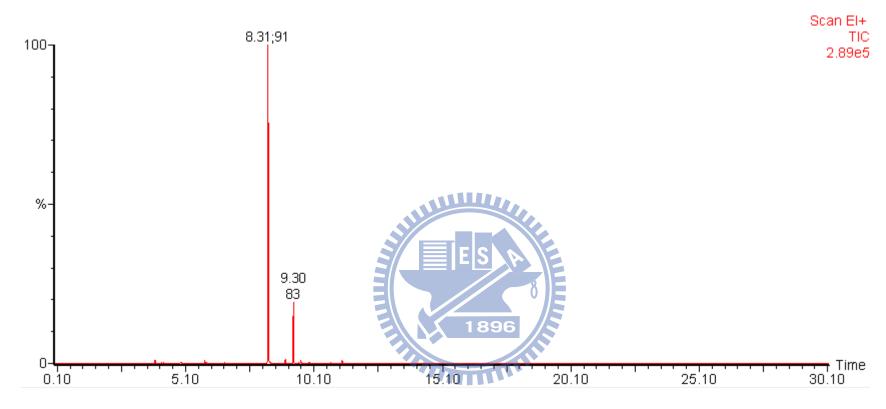


圖 A-25 D02 GC-MS 之分析圖譜

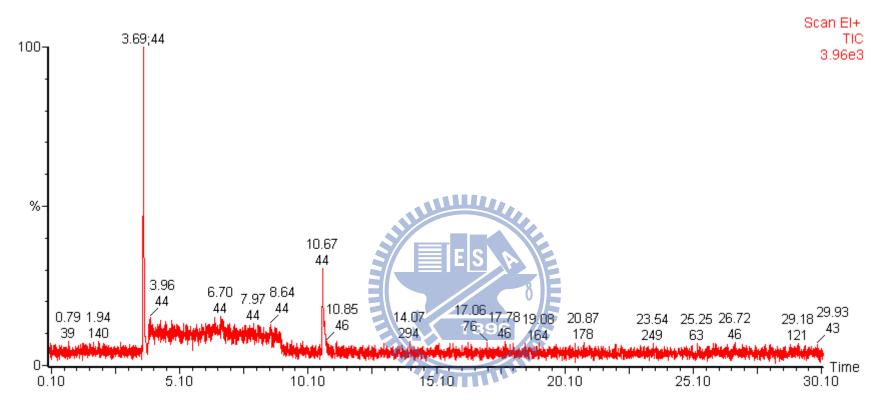


圖 A-26 D03 GC-MS 之分析圖譜