

甲烷自動化分析系統之建立 與大氣連續量測

馬世勳 郭秀如 王家麟

國立中央大學化學系

(中華民國八十八年十一月十五日收稿；中華民國八十八年十二月二十一日定稿)

摘 要

本研究針對大氣中甲烷開發一套自動化連續分析系統，利用個人電腦精確的控制進樣系統與分析流程，有效提高精確度與穩定度。此系統利用預先設計時間序列控制電驛卡上指定之電驛以驅動電磁閥門與轉動氣動閥門進行閥門的開關，完成清淨管路、進樣、分離、偵測等分析流程。同時為了使量測數據更為精確，在進樣體積上連通一電容氣壓計以反饋迴路精確控制進樣閥門開關，使進樣壓力能夠依照壓力設定點精確控制進樣壓力。在系統效能評估上我們利用此系統對校園大氣進行了大約三週的全天候連續量測，每次量測間隔為一小時，發現在系統穩定的情況下觀測到甲烷濃度隨時間呈現日夜週期性變化，並與氣象條件有密切關聯。

關鍵詞：自動化分析系統、火焰離子化偵測器、周期性變化、輻射逆溫

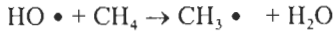
一、前 言

在大氣中造成溫室效應的氣體包括二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、水氣、臭氧、氧化亞氮(N₂O)、氟氯碳化物(CFC)...等氣體，其中以二氧化碳所貢獻的效應最強，其次是甲烷，其在7.66μm處有很強的紅外光吸收，且不受CO₂與H₂O吸收的干擾，使甲烷在大氣的輻射平衡上

扮演重要角色。但自從工業革命後大氣中甲烷量便迅速增加，目前在大氣中背景濃度大約為1.78ppm(v/v)，且每年大約以0.9%平均成長速率上升中[Dlugokencky et al., 1994]，較一世紀前已增加了一倍有餘[Mitchell, 1989]，使甲烷所造成的增溫效應較一世紀前增加了約30%；因此CO₂固然是因應全球增溫必須抑制的首要對

象，但人為造成的甲烷濃度成長若不加以抑制也將直接影響地球的氣候及人類永續發展。

在大氣中大約 85% 甲烷是在對流層中被與氫氧基所移除，其餘的甲烷可進入平流層而成爲水氣的重要來源



但由於太氣中 $\text{HO} \cdot$ 濃度極低(約 $1 \times 10^5 \#/\text{cm}^3$)，且上式之反應速率不高 [Blake and Rowland, 1988]，因而使得 CH_4 的移除緩慢，其平均大氣滯留時間或生命期(residence time or lifetime)可長達十年。上述以約 0.9% 速率的成主要是起因於人類經濟行爲，其主要包括稻植水稻、反芻動物之畜牧、天然氣洩漏與採礦、垃圾與廢水處理場等人爲的排放源。

因應甲烷大氣實驗長時間與大空間尺度的需要，必須依賴高效能的分析技術以了解經濟活動對大氣環境的衝擊及變遷速度，本研究因而開發出一套甲烷自動化量測系統，以提高精確度與分析效率爲設計重點，同時具備採樣或定點自動量測能力，在台灣地區建立長期可靠的變遷資料。

二、實驗設計

(一) 研究動機

分析空氣中之甲烷固然可以使用手動閥門控制進樣，但手動系統的閥門操作上既繁瑣且對時間的掌握不精準，操作人員在長時間例行性的分析工作下常因使疲倦而發生操作步驟失誤，因而著手開發自動系統。自動量測系統主要是利用電腦精確控制閥門轉動或開關，使每次分析流程保持高度的一致性，也因此保證樣

品分析的精確度，且有效縮短分析人員的工作時間，使操作者有更多時間從事數據分析與處理，提升整體分析的品質。

(二) 甲烷自動分析系統架構

完整的分析系統包括氣相層析儀、控制軟體、氣動閥門組與氣壓計等部份所組成，見圖 1。其所使用的層析管柱爲 1/8 英吋的不銹鋼管，內部充填分子篩 5A 之聚合物，顆粒大小爲 60/80 mesh，其長度爲 2.4m。此管柱分離性質主要是針對大氣中的甲烷、氧氣、二氧化碳及其他碳氫化合物分離。加熱烘箱以恆溫 90°C 作爲層析管柱最佳化分離條件。由於是恆溫操作，不需做程式升溫，固以簡單的 20cm^3 烘箱控溫即可。本自動量測系統在層析管柱分離時，以氮氣作爲載流氣體其鋼瓶出口端流速壓力設定爲 70 psi(層析管柱尾端流速大約 120 ml/min)。火燄離子化偵測器(中國層析所製)的溫度設定爲 250°C ，氫氣與零級空氣流量分別爲 30ml/min 比 300ml/min 燃燒。

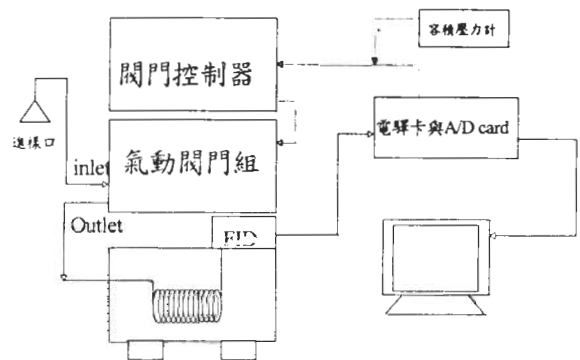


圖 1 自動化分析系統簡示圖。由積分控制軟體及時間序列控制電驛卡之電驛，並以串聯分式與容積壓力計同時控制。圖中 \triangleright 爲控制的方向， \rightarrow 爲電訊的方向。

實驗所使用層析積分軟硬體 (SRI Instrument 公司的 Peak Sample Chromatography System)，包括一內建 8 組電驛的 ADC 卡，在此系統中只使用其中 5 組電驛，分別控制 5 個閥門。經由預先設計的指令控制電驛與其對應的電磁閥，進而控制氣動閥門的轉向。樣品氣體藉由閥門的轉向或開關進行樣品進樣、進樣之後被載流氣體載至層析管柱及氣相層析儀進行樣品成份分離及偵測的動作。

在圖 2a、b 中系統閥門組成分別標記 A，B，C，D，E 等號碼以說明其組合後之功能。氣動閥門組部份包含 3 個單向閥(19PE，4Z-P4k-11AC-SSV-PP，Parker) 為圖中 A、D、E 號閥門、一個 2 位六孔閥(6-port & 2-position，UWT，VALCO) 為圖中 C 號閥門、一 2 位三孔

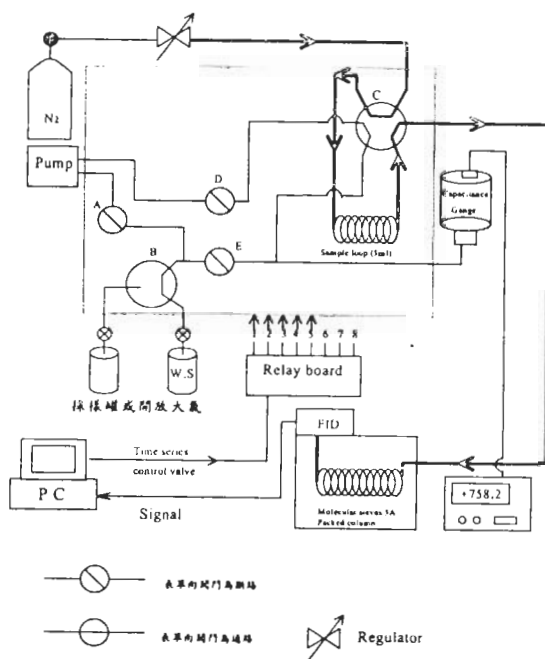


圖 2b 甲烷自動化系統注射分析圖示 (Injection)

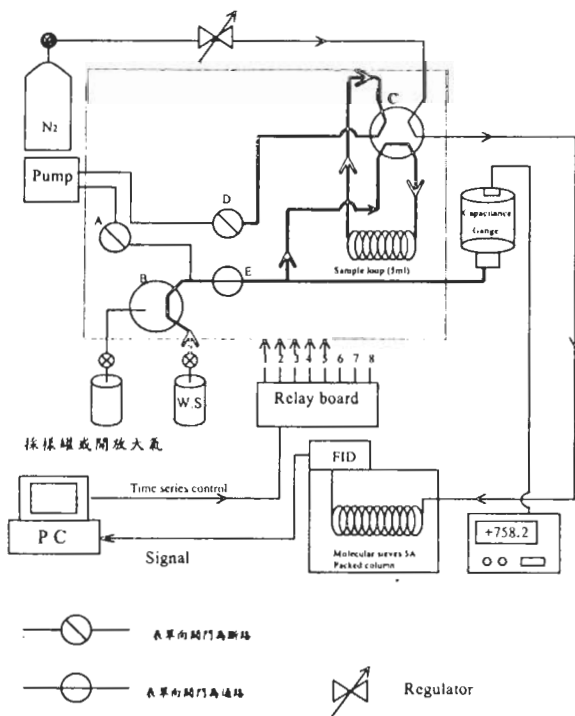


圖 2a 甲烷自動化系統進樣圖示 (Sample Loading)

閥(3-port & 2-position，UWE，VALCO)為圖中 B 號閥門、5 個高壓氣體電磁閥及傳輸管路。負責執行樣品與標準品的切換與導入、注入層析儀、及管路清淨等步驟。

(三) 進樣控制

進樣控制方面由先前預設之控制指令將開啓 E 號閥門(單向閥)，將系統抽真空再利用壓差原理將空氣樣品由外導入 5ml 固定容積 (sample loop)中，而進樣量主要取決壓力設定點，一旦到達壓力設定點時 E 號閥門立即關閉，停止樣品導入，達到每次進樣、分析具有高度的一致性。而對於整個電路設計方面其電路佈置圖見圖 3，將 E 號閥門之電驛(relay)與容積式電子壓力計本身電驛(在此稱為壓力電驛)串聯，而其串聯的主要目的是為了使兩個電驛同時為通路時(closed)，E 號閥門方為開啓狀態，若其

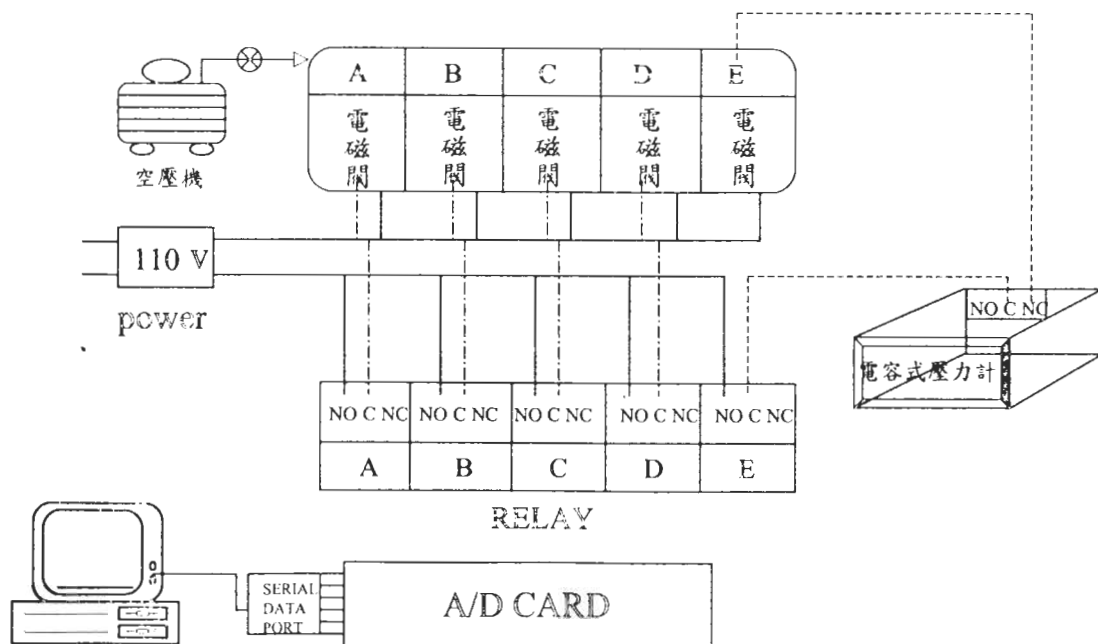


圖 3 控制五個閥門之電驛與電磁閥電路圖示。---- 為 E 號閥門與壓力計串聯路線，—— 為電源供應路線，··· 為電驛驅動之路線。

中之一個為斷路(open)時則 E 號閥門則呈現關閉狀態，因此閥門電驛使用的接點為常態斷路(Nomally open ; NO)而壓力電驛為常態通路(Normally closed ; NC)。一旦預設之控制指令進入進樣階段，E 閥門電驛便形成通路，且始終維持通路狀態直到進樣完畢即關閉。進樣量控制完全交由壓力電驛，在進樣開始時 E 閥被打開，此時壓力電驛為通路，系統壓力讀數由近真空緩慢增加；一旦進樣到達壓力設定點時，壓力計經由反饋線路輸出電流而將壓力電驛打開(斷路)，進而關閉 E 閥門，此時 E 閥門電驛雖為通路，整個控制迴路仍為斷路。以上之進樣量控制無論在採樣罐分析亦或是定點對開放大氣分析都非常方便，在壓力設定低一大氣壓時，例如 600torr，兩種操作模式下的數據可以直接檢量比較；而一般文獻上普遍的做法是將

固定容積與開放大氣或採樣罐連通平衡 [Dlugokencky et al., 1995]，此時開放大氣與採樣罐分析數據便無法直接比較，因為採樣的壓力略小於大氣連通平衡的壓力；尤有甚者，採樣罐採樣時理應與大氣平衡，但偶有失誤而將閥門過早關閉使採樣壓力略為不足，此時採樣罐連通平衡的進樣方式因壓力不足而導致分析誤差。此外，在不同海拔下的大氣壓差下，也因為使用相同的壓力設定點進樣而不致造成困擾。

(四) 樣品注入

當軟體計時器到達樣品填充時間，將 E 號閥門打開進行樣品填充(如圖 2a)，直到樣品填充到達壓力設定點時，E 號閥門立即關閉(停止樣品之填充)，等待注射分析之動作。此時六孔氣

動閘(C 號閘門)轉向, 進行注射分析的動作(如圖 2b), 以載流氣體將所填充的樣品送至層析儀作分離與偵測, 利用資料擷取卡接收訊號(A/D card)回傳電腦作數據處理。當每一次進樣分析完畢後便關閉 E 號閘門再利用單向閘門(D 號閘門)之切換使固定容積呈現真空狀態, 以避免上次殘留樣品而影響下次分析。

(五) 系統時間量測控制流程

此甲烷分析系統可針對大氣做直接連續進樣

分析或對採樣罐進行自動分析, 故在時間序列控制設計上, 可分為採樣罐及大氣連續分析兩種量測方式: 在進行採樣罐分析時須將採樣罐與量測系統連接, 但在採樣罐前端管線中會殘留一段非採樣罐內之空氣樣品, 利用單向閘門(圖 2 中 A 號閘門)的開啓經由幫浦將此端空氣抽出並在同一時間也將管路與樣品容積抽至真空狀態。閘門控制時間序列如圖四。量測大氣樣品與上述採樣罐不同之處在分析大氣真實樣品時不須考慮殘留空氣會影響分析過程。

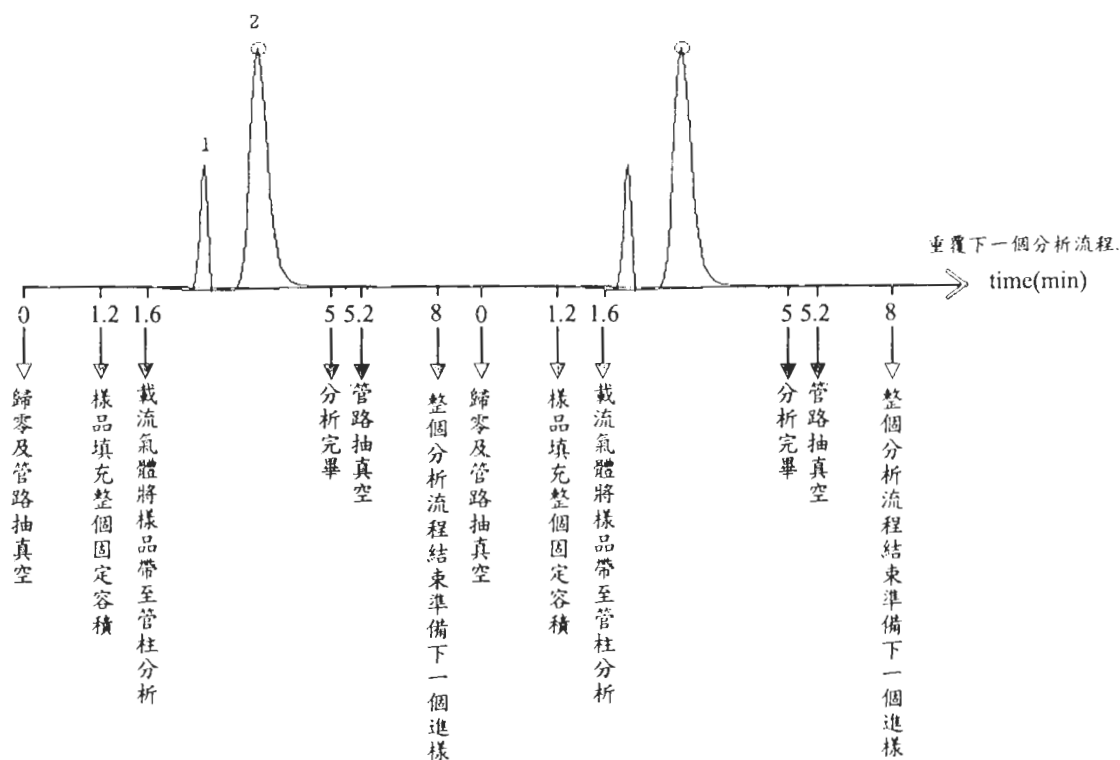


圖 4 閘門控制時間序列及所對應之層析峰。圖中只顯示連續二次的分析流程, 每次分析時間總長 8 分鐘, 層析峰物種分別為 1、空氣; 2、甲烷。

三、甲烷分析之檢量與再現性

在檢量上本研究利用容積稀釋系統以純甲烷(99.9%)配製成 7 個濃度在 1.6~10ppmv 工作

範圍的標準品, 並以濃度對峰高(peak height)作圖得到檢量線, 見圖 5, 其相關係數為 0.9991, 得以證明系統之準確度很好; 藉以此結果檢量 4 個夏季花東海岸空氣樣品的平均濃度約為

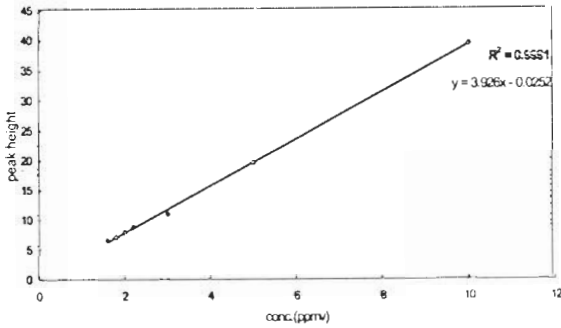


圖 5 濃度對波峰高作圖得到檢量線。以純甲烷濃度 (99.9%) 配製 7 個濃度在 1.6~10ppmv 工作範圍之標準品，一般市郊濃度約為 1.8~4ppmv 間。

1.77±0.01 ppmv，相當接近北半球甲烷之背景值。

為了避免將系統性誤差導入甲烷的長期量測中，必須優先評估系統的穩定度，於是將一 6 升裝滿空氣的採樣罐連接於系統上在 2 天內重覆進樣分析共 53 次，結果如圖 6；圖中最大變動不超過± 0.02%，其有極佳之再現性，也證明本系統具有良好精確度與沒有系統性的偏差。

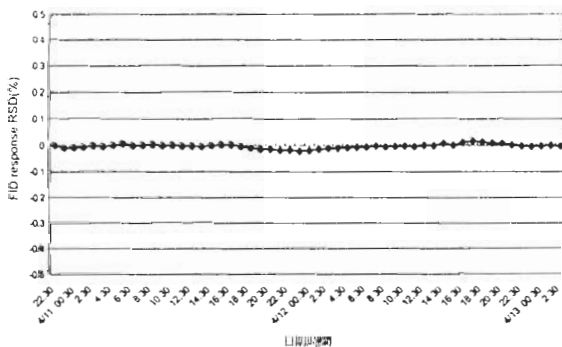


圖 6 連續進數同樣品之相對百分變動 (以第一次分析為基準)，以測試系統長期穩定性。

四、實測結果與討論

利用本系統在 5 月 2 日至 22 日間在校園內對甲烷進行全天候連續量測發現空氣中之甲烷濃度呈現白天低、午夜至清晨較高的日夜週期性變化(diurnal cycle)，見圖 7(a)。期間最低濃度約發生在午後，約為 1.9ppmv；而最高濃度則發生在午夜至清晨時段，可高達 3ppmv 以上。雖然觀測位置屬郊區，但距離可能的甲烷產生源如中壢高速公路旁之垃圾山和中壢市區不遠，因此圖 7(a)中測得濃度始終高於北半球背景值。雖然甲烷的主要移除路徑是與 HO 基反應，但因反應速率太低，無法在短時間(例如日夜間)造成如此巨幅的濃度變化，一般只在背景地區(如海岸邊或小島上)可觀察到因長時間累積效應而出現的季節性變化[Steele et al. 1992；Dlugokencky et al. 1994]，一旦排除由於氫氧基化學場造成甲烷濃度日夜變化的可能性之後，我們推測氣象因素與近排放源的雙重影響是造成甲烷濃度日夜變化的主因。

在氣象因素中由於輻射冷卻所造成的逆溫層(temperature inversion)現象最能夠解釋甲烷的日夜濃度變化。通常在對流層中大氣溫度是隨高度增加而溫度下降(平均每上 1km 溫度下降 6.5°C)，一旦在夜晚時近地表氣溫較高處低時則形成逆溫層，常常在都市或水份含量低的地形最為明顯；這些地形白天被加熱同時將熱以長波輻射散熱至空氣中，因此在中午或午後地面及緊臨的空氣溫度高於上高，空氣較易對流而使地面污染物能夠往上高消散；但在夜晚時，地面因導熱較空氣快，而使得在午夜時地面及緊臨的空氣溫度低於上層空氣，形成溫度轉折，稱之為輻射逆溫(radiation inversion)，而使污染

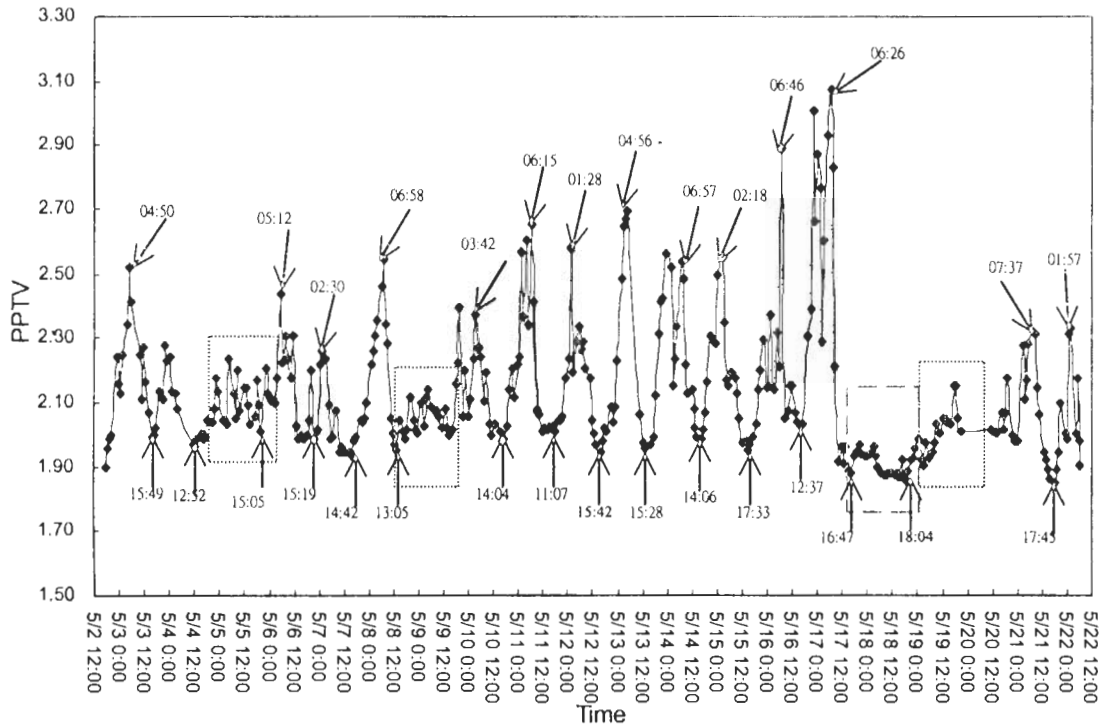


圖 7a 1999 年 5/2-5/22 日之甲烷連續量測資料。進樣間隔為一小時；每四次量測即穿插一次工作標準。圖中 為降雨時段； 為強風時段。

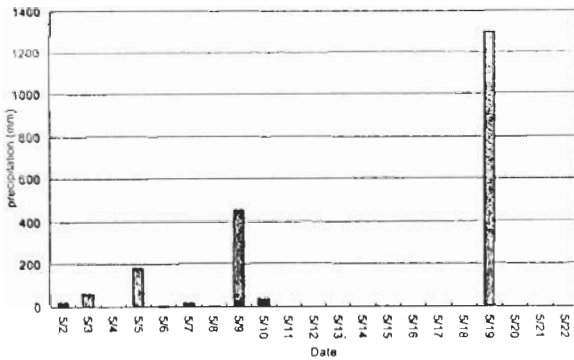


圖 7b 量測期間桃園新屋站之日總降雨量(單位: mm)。資料來源為中央氣象局。

物無法向上擴散而被集中在離地面只有幾百尺的高度，而本研究中甲烷濃度日間低夜晚高的周期變化便是起因於此氣象因素的調變。值得一提的是，倘若只有逆溫現象而無排放因素則

也不存在濃度日夜變化的條件，這就是一般背景測站無法觀測明顯日夜變化的主要原因。在此實驗中因為甲烷的化學活性不高所以其影響比不上氣象調變的影響，但當物質活性愈高時則其在大氣中的化學移除便愈形重要，甚至大於氣象調變。

從圖 7(a)與(b)的對照中可發現一旦有明顯降雨，如 5/5、5/9、5/19 三天，則當天甲烷濃度起伏較小，這是因為這三天深夜到清晨間空氣中的水份已接近飽合，使地面輻射出的能量被水分子吸收後再重新放出，使低層空氣被“保溫”而不致快速冷卻形成逆溫層，所以在下雨與晴天之間所形成逆溫層的強弱對比提供了解釋此一觀測資料有利証據。至於多雲的天氣也是影響輻射冷卻強弱之主要因素之一，但由於雲

量資料無法取得，故多雲方面影響輻射冷卻消失之痕跡，我們無法做比對及有利之佐證。

除了逆溫現象造成甲烷濃度變化外，風向與風速亦成爲影響濃度變化的因素，例如在 5/18 日雖無降雨，但當天的高風速破壞空氣的穩定性，使逆溫層無法形成，所以甲烷無法累積，當天午夜至清晨間便沒有甲烷峰的形成。

五、結 論

在此研究中我們針對大氣中的甲烷設計一自動分析系統，與文獻中其它甲烷系主要不同處在於進樣量能夠以設定的方式被精、準確地控制；其次是增加使用彈性，能夠視實驗需要而選擇採樣罐分析或連續對大氣分析模式，在同一進樣壓力設定下兩種分析模式的數據可以共同檢量，直接比較。

在 5 月 2 日至 5 日 22 日間的連續分析實驗中觀測到甲烷濃度呈現日夜週期性的變化，此一變化並非由化學移除機制所造成，而是由氣象條件的日夜變化而調變一相對穩定的甲烷排放，即由於輻射逆溫現象在深夜形成而導致甲烷的濃度在午夜上升。由此可見，在一特定的大氣環境中化學物質的濃度高低不全然是決定於排放強度，化學移除機制與氣象調變的影響往往更爲重要，環保單位在檢查工廠排放周

界濃度時不可不慎。

誌 謝

本研究由國科會計劃 NSC 89-2113-M-008-011 部份資助完成。也感謝中央氣象局給予提供研究期間所需之資料，方使本文得以順利完成。

參考文獻

- Blake, D.R., and F.S. Rowland, 1988: Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987, *Science* **239**, 1129-1131.
- Dlugokencky, E., J., L.P. Steele, P.M. Lang, and K.A. Masarie, 1994: The growth rate and distribution of atmospheric methane, *J. Geophys. Res.* **99**, 17021-17043.
- Dlugokencky, E. J., L. Paul Steele, Patricia M.Lang, and Kenneth A. Masarie, 1995: Atmospheric methane at Mauna Loa and Barrow observatories: Presentation and analysis of in situ measurement, *J. Geophys. Res.* **100**, 23103- 23113.
- Mitchell, J.F.B., 1989: The "greenhouse" effect and climate change, *Rev. Geophys.*, **27**, 115-139.
- Steele, L.P., E.J. Dlugokencky, P.M. Lang, P.P. Tans, R.C. Martin, and K.A. Masarie, 1992: Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980's, *Nature* **358**, 313-316.

Construction of an Automated Methane Measurement System for Continuous Monitoring of Atmospheric Methane Variability

Si-Shung Ma Show-Ru Kuo Jia-Lin Wang

Department of Chemistry, National Central University

(Manuscript received 15 November 1999 ; in final form 21 November 1999)

ABSTRACT

An automated gas chromatographic system was constructed for continuous measurements atmospheric methane. Analytical steps were controlled by a personal computer with prescribed commands to ensure highly reproducible measurements and long term stability. Those time series commands controlled 5 electrical relays on a relay board, which in turn triggered the solenoid valves and, subsequently two switching valves and three pneumatic shut-off valves for analytical steps involving sample loading, flushing, pumping, and sample injection, etc. A capacitance pressure gauge was installed with a build-in set point relay connected in series with one of the 5 relays to provide precise sample loading. The chromatography employed a packed column built in-house and a domestically made flame ionization detector. To evaluate the overall performance, we deployed this system on the NCU campus for three weeks of continuous hourly measurement of methane in May with time resolution of 1 hour. Distinct diurnal cycles of methane were observed with mixing ratios peaking in the late evening or at dawn, and becoming low or even close to the background values in the afternoon. The diurnal cycles were mainly caused by the radiative cooling plus stable air conditions normally observed in May. A sharp contrast of no apparent diurnal variations was noticed for the days with significant precipitation and strong wind.

Key words : Automated gas chromatographic system , Flame ionization detector , Diurnal cycle , Radiation inversion